

ТРУДЫ

II МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
« РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
И
СВОЙСТВА
АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ »

**ПЕТРОВСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК И ИСКУССТВ
АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОСКОМНЕДРА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

ТРУДЫ

**II МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
“РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ”**

**26 ИЮНЯ — 2 ИЮЛЯ 1995 ГОДА
г. АЛЕКСАНДРОВ, ВНИИСИМС**

**г. АЛЕКСАНДРОВ
1995**

Научный совет
“Физика сегнетоэлектриков и диэлектриков”, РАН

Физико—технический институт им. А. Ф. Иоффе, РАН
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, РАН
Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН
Всероссийский научно—исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС)

Научные редакторы:

Член—корр. АЕН и Петровской АНИ

А. И. Медовой

Заместитель Генерального директора
ВНИИСИМС по научной работе,
кандидат геол.—мин. наук

Е. В. Полянский



Г. Соколовский

ИНВЕРСИЯ ПРОСТРАНСТВА, ИНВЕРСИЯ ВРЕМЕНИ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

И. С. Желудев

1. Требования размерности

Описание макроскопических физических свойств ведется с помощью аналитических соотношений, каждое из которых может быть записано в тензорном виде* и, при желании, — геометризировано. В зависимости от того, как ведут себя те или иные величины, используются либо полярные, либо аксиальные тензоры. Особенность последних состоит в том, что их компоненты “чувствительны” по отношению к изменению знака энантиоморфизма (правизны—левизны). Наиболее просто эта “чувствительность” проверяется через инверсию системы координат в их начале. Геометрическим образом приписывается различная размерность по времени, пространству и массе. В простейшем случае, в системе CGS за единицу массы принимается грамм (г), длины — сантиметр (см), а времени — секунда (сек.).

Естественно, что все физически реальные явления должны удовлетворять правилу размерности: правые и левые части этих соотношений должны иметь одинаковую размерность. Это создает впечатление, что соотношения, описывающие физически реальные явления, удовлетворяют требованиям и “изменения знака пространства”, и “изменения знака времени” $t \rightarrow -t$, которое принято называть “обращением времени”. Вместе с тем, как известно, реальные явления нашей подреальности удовлетворяют требованиям изменения знака времени, операции $\bar{1} = C$, которая носит название “инверсии времени” T [1], и не удовлетворяют операции изменения знака пространства $P = \bar{1} = C$. Отсюда следует, что требований размерности недостаточно для того, чтобы установить, какие соотношения описывают явления нашей реальности.

Задача, таким образом, состоит в том, чтобы найти в дополнение к принципу равенства размерностей симметричный критерий

* Скалярные и векторные соотношения являются также тензорными нулевого и первого ранга, соответственно.

проверки тех или иных явлений на физическую реальность. Смысл этого критерия состоит в том, что для нашей реальности операция инверсии времени $\bar{I} = C = T$ должна одинаково менять правые и левые части соотношений, описывающих реальные явления, т. е. явления, согласующиеся по симметрии с симметрией пространства и времени.

2. Принцип симметрии кинетических коэффициентов (принцип Онсагера) и его обобщение.

Обращение времени и инверсия времени

В простейшем случае физические явления описываются скалярами (тензорами нулевого, четного, ранга) и векторами (тензорами первого, нечетного, ранга). Можно записать всего только шесть таких соотношений, в трех из которых векторы связываются через полярные тензоры (скаляр и аксиальный вектор)* и в трех — через аксиальные (псевдоскаляр и полярный вектор).

$$P = aQ \quad (1) \qquad P = AH \quad (4)$$

$$H = aS \quad (2) \qquad N = AF \quad (5)$$

$$H = [NS] \quad (3) \qquad H = [FP] \quad (6)$$

(a — скаляр, A — псевдоскаляр, P, Q, F — полярные векторы, H, N, S — аксиальные векторы; соотношения (3) и (6) представляют собой векторные произведения).

Проблему особенностей симметрии соотношений, описывающих реальные явления с помощью формул (1) — (6), частично решил Онсагер в работах по теории явлений переноса в термодинамике необратимых процессов. По существу им решался вопрос о том, какими симметричными особенностями должны обладать величины a и N в соотношениях (1), (2), (3), являющихся полярными тензорами, при операции обращения времени R ($t \rightarrow -t$), под которым понималось изменение движения на противоположное по предшествовавшей траектории. Эти величины (трактуемые как компоненты полярного тензора второго ранга a_{ij}) им были названы кинетическими коэффициентами.

Онсагер показал, что если в соотношениях связываются два таких одинаковых вектора, которые от времени оба зависят либо

* Антисимметричная часть полярного тензора второго ранга является аксиальным вектором и в этом смысле может быть названа полярным тензором. Антисимметричная часть аксиального тензора второго ранга дуальна полярному вектору, и в этом смысле он может быть назван аксиальным тензором. Аксиальный вектор центросимметричен, а полярный — антицентросимметричен.

линейно, либо квадратично*, то “связывающая” величина a_{ij} будет симметричной

$$a_{ij} = a_{ji}, \quad (7)$$

а если один из аксиальных векторов зависит от времени линейно (является “скоростью”), а другой квадратично (является “силой”), то величина a_{ij} будет антисимметричной

$$a_{ij} = -a_{ji}, \quad (8)$$

что соответствует тому, что кинетические коэффициенты будут аксиальными векторами. Таким образом, по Онсагеру, соотношения (1) и (2) должны отвечать условию (7), а соотношения (3) — условию (8). Только в этом случае они описывают реальные явления.

Онсагер также показал, что при наличии магнитных полей H и вращений с угловой скоростью Ω коэффициенты соотношения (7) должны удовлетворять условию

$$a_{ij}(H, \Omega) = a_{ji}(-H, -\Omega) \quad (9)$$

Условие (8) в свою очередь требует, чтобы аксиальный вектор N при операции R в соотношении (3) менял “знак” (ориентацию). Это требование вытекает из необходимости иметь после операции в левых и правых частях одинаковые знаки $(+) \times (-) = (-)$; $(-) \times (+) = (+)$

$$H = [NS] \quad (10)$$

$$R \begin{Bmatrix} - & - & + \\ + & - & - \end{Bmatrix}$$

Соотношения (4), (5) и (6), как описывающие взаимодействие между различными векторами, связываются через аксиальные тензоры. Требования принципа симметрии кинетических коэффициентов для них установлены сравнительно недавно автором этой статьи [2]. Для того, чтобы их установить, в конечном счете необходимо показать, в каких из указанных соотношений имеет место изменение знаков обоих “крайних” векторов, а в каких — только одного из них при операциях R . Другими словами, необходимо обобщить принцип Онсагера на аксиальные тензоры.

Рассмотрение показывает, что для аксиальных тензоров (4) и (5) симметричность кинетических коэффициентов

$$A_{ij} = A_{ji} \quad (11)$$

*Случай полной независимости того или иного вектора от времени приравнивается к квадратичной зависимости.

имеет место при условии, что один из векторов меняет знак при операции R , а другой — не меняет. В свою очередь, соотношение (6) справедливо при условии, что оба “крайние” векторы при операции R либо меняют, либо не меняют знак. Тензор A_{ij} в этом случае должен быть антисимметричным (описывать полярный вектор)

$$A_{ij} = -A_{ji} \quad (12)$$

Таким образом, обобщение принципа Онсагера на аксиальные тензоры отвечает следующим возможностям

$$P = AH,$$

$$R \begin{cases} - & - & + \\ + & - & - \end{cases}$$

$$H = [FP] \quad (13)$$

$$R \begin{cases} - & + & - \\ + & + & + \end{cases}$$

Наиболее существенным выводом из этого обобщения является необходимость для симметричного аксиального тензора (в простейшем случае — псевдоскаляра) менять знак при операции R — см. (13). Этот вывод, при тех условиях на поведение векторов при операции R , которые записаны в (13), геометрически следует из того факта, что смена направления одного из векторов (в комбинации “полярный вектор — аксиальный вектор”) всегда приводит к смене знака энантиоморфизма этой комбинации. Геометрическая интерпретация соотношений (1) — (6), удовлетворяющих требованиям обобщенного принципа Онсагера, приведена на рис. 1.

Таким образом, все соотношения, описывающие простейшие физические явления, полученные из “правил” тензорного исчисления*, совпадают с соотношениями, полученными из принципа симметрии кинетических коэффициентов. Другими словами, все возможные аналитические соотношения, с позиций “обращения времени” R , могут описывать реальные явления.

Итак, согласно обобщенному принципу Онсагера, обращение времени R в соотношениях, описываемых полярными тензорами нечетного ранга [см. (3)], меняет ориентацию аксиальных векторов (магнитное поле, вращение), а в соотношениях, описываемых аксиальными тензорами четного ранга [см. (4) и (5)] — ме-

* Это правило сводится к тому, что два полярных или два аксиальных вектора “связываются” через полярный тензор [соотношения (1), (2) и (3)], а полярный вектор с аксиальным “связывается” через аксиальный тензор [соотношения (4), (5) и (6)].

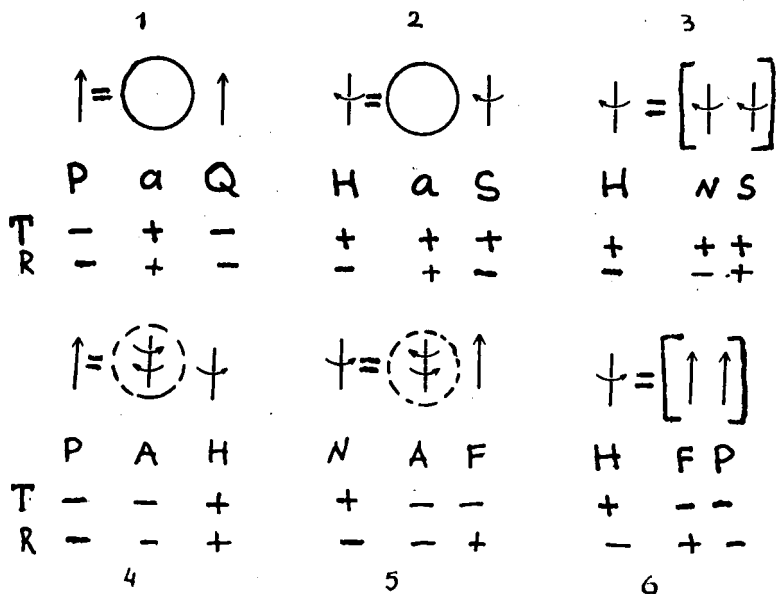


Рис. 1. Графическая интерпретация простейших соотношений, описываемых полярными и аксиальными тензорами.

няет знак симметричной части аксиального тензора (в частном случае — псевдоскаляра). Понять физический смысл этих требований можно, если учесть истинный смысл операции R и истинную симметрию пространства и времени нашей реальности.

Общепринятая трактовка обращения времени сводится к утверждению, что обращение времени соответствует “движению назад по предыдущей траектории”. Обычно используемая иллюстрация обращения времени сводится к описанию движения электрона в магнитном поле и утверждению, что его движение назад по старой траектории может иметь место в случае изменения направления магнитного поля (для сохранения направления силы Лоренца, зависящей от времени квадратично). Из такой трактовки обращения времени (понимаемого как преобразование $t \rightarrow -t$) следует, что эта операция меняет ориентацию не того образца, который описывает время (полярный вектор), а того, который описывает пространство (аксиальный вектор). Связано это с тем, что истинное “обращение времени”, изменение его знака,

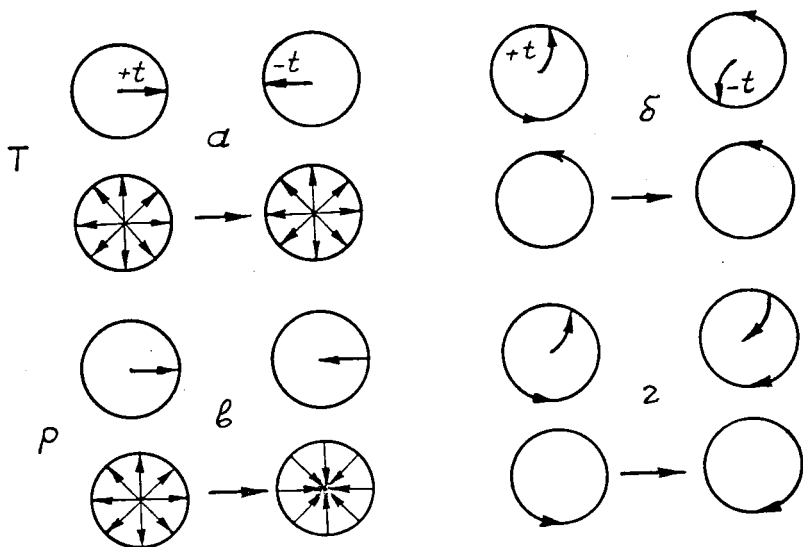


Рис. 2. “Обращение времени” как операция, согласуемая с центросимметричностью пространства (операция инверсии времени T): а — скалярное пространство, б — аксиально-векторное пространство. Части в и г рисунка отвечают операции R (в общепринятой трактовке), которая на самом деле меняет знак пространства (операция $P = \bar{1} = \underline{C}$). в — скалярное пространство, г — аксиально-векторное.

отвечает не “движению назад по предыдущей траектории”, а равноправности движения в противоположных направлениях, согласующимися с центросимметричностью пространства (рис. 2). Легко понять, в свою очередь, что “движение назад по предыдущей траектории” соответствует (по смыслу этих слов) изменению знака пространства и, в частности, — аксиального вектора, которым оно описывается. То же обстоятельство, что вывод принципа Онсагера о переориентации аксиального вектора при операции R согласуется с нашей реальностью, следует из уже упоминавшихся посылок теории симметрии кинетических коэффициентов: если из двух “крайних” векторов соотношения (3) при “обращении времени” меняет знак только один, то в этом соотношении оставшаяся единственная величина (аксиальный вектор) должна

менять знак (ориентацию). Только в этом случае соотношение (3) будет удовлетворять требованиям симметрии [см. (2) и рис.1]. Фактически на аналогичном основании в соотношении (6) “средний” полярный вектор не меняет знак при операции R несмотря на то, что описывает (по симметрии) время. В соотношениях же (4) и (5), при условиях, накладываемых принципом Онсагера на “крайние векторы”, симметричная часть аксиального тензора второго ранга (в частности — псевдоскаляр) при “обращении времени” с неизбежностью должна менять знак. Кстати, только в этом случае требуемое изменение знака согласуется с геометрическим образом времени.

Выводы теории Онсагера базируются не на симметрии пространства и времени, а на особенностях движения, учитывающих размерность (характер зависимости от времени) “потоков”, “скоростей”, “сил”. Фактически же для решения вопроса о том, какие соотношения могут описывать физически реальные явления, более просто пользоваться не косвенным путём (как в теории Онсагера), а непосредственным рассмотрением геометрических образов, описывающих пространство и время (их симметрию).

Эти образы нам хорошо известны: полярный вектор и псевдоскаляр для времени, аксиальный вектор и скаляр для пространства [1]. Для нахождения искомого соотношений для нашей реальности необходимо просто из аналитически возможных соотношений (1) — (6) оставить только те, которые удовлетворяют требованиям операции и н в е р с и и в р е м е н и $T = \bar{1} = C$. Результат такой проверки также представлен на рис. 1. Из рисунка видно, что требованию инверсии времени T удовлетворяют все простейшие соотношения (1) — (6). Другими словами: все физические явления, описываемые этими соотношениями, согласуются с симметрией нашей реальности (с симметрией его пространства и времени).

Этот результат на первый взгляд может показаться неожиданным, т. к. “исходное” состояние соотношений (1) — (6) не привязано ни к каким физическим величинам и не связано ни с какой системой координат. В этом, однако, состоит симметричная общность всех “сходных” явлений различной физической природы. Из этой общности следует, что все физические “объекты”, в конечном счете, порождены пространством и временем. Одинаковая пригодность такого симметричного подхода к различным физическим явлениям обусловлена, в частности, и тем, что установление симметрий пространства и времени (нахождение сим-

метрии, их геометрических образов) не обуславливалось какими бы то ни было конкретными физическими явлениями и, даже, в частности, движением или выбором какой-то системы координат для их описания. В основе такого установления лежали только фундаментальные законы сохранения: энергии, импульса, момента импульса и электрического заряда.

Представляется возможным подтвердить правильность выводов о симметрии физических явлений [соотношения (1) — (6)], получаемых из непосредственного рассмотрения только симметрии пространства и времени, и косвенным путем, в частности, рассматривая чисто кинематические соотношения. Для этого, наряду с образами пространства и времени, рассмотрим геометрические образы простейших сохраняющихся величин, зависящие только от пространства, только от времени, линейно от пространства и времени, квадратично от пространства и линейно от времени, квадратично от времени и линейно от пространства (рис. 3).

Образу полярного вектора скорости $\left[\frac{\text{сек}}{\text{см}} \right]^*$ здесь соответствует постоянство скорости света во всех системах, образу полярного вектора $\left[\frac{\text{см}}{\text{сек}^2} \right]$ — постоянство отношения силы к массе (свойство тяготения), образу аксиального вектора скорости $\left[\frac{\text{см}}{\text{сек}} \right]$ — кинематическая инерциальность вращательного движения, образу аксиального вектора “ускорения” $\left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}} \right]$ — кинематическая сохраняемость момента импульса.

Совокупность приведенных на рис. 3 образов с приписанными им характеристиками пространства и времени позволяет записать всего несколько простейших соотношений, удовлетворяющих требованиям размерности (рис. 4). Они полностью совпадают с соотношениями рис. 1**. Заметим далее, что размерности по времени величин, представленных на рис. 4, полностью соответствуют тем, которые обуславливались правилами Онсагера. Так, на-

* Для более наглядного сопоставления размерностей используется одна из систем, система CGS.

** Заметим, что эти соотношения соответствуют четным макроскопическим правилам симметрии. При этом, части 1, 2 этих рисунков представляют правило масштаба, часть 3 — правило гироскопа, части 4, 5 — правило буравчика, часть 6 — правило правой (левой руки).

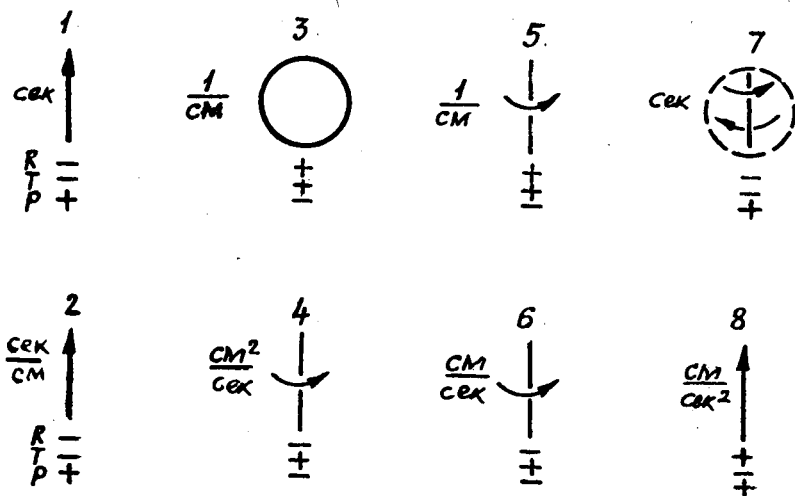


Рис. 3. Геометрические образы, представляющие симметрию пространства, времени и некоторых сохраняющихся физических величин и их размерность в системе CGS для нашей реальности.

пример, две одинаково зависящие от времени величины, описываемые полярными векторами (часть 1, рис. 4), связываются через скалярную величину, от времени не зависящую. Полярный и аксиальный вектор, одинаково зависящие от времени (часть 6, рис.4), связываются через полярный вектор, от времени зависящий квадратично и т. д.

Каждое из приведенных соотношений рис. 4 из трех “составляющих” имеет две, линейно зависящие от времени. Этим и обеспечивается удовлетворяемость этих соотношений обращению времени $R (t \rightarrow -t)$. Кроме того, каждое из них имеет две из трех “составляющих”, линейно зависящих от координаты. Это обеспечивает для них удовлетворяемость операции “замены знака координаты ($x \rightarrow -x$)”. Так, естественно, и должно быть с позиций размерности. Вместе с тем, отсюда не следует, что и пространство, и время такими операциями преобразуются одинаково. Дело в

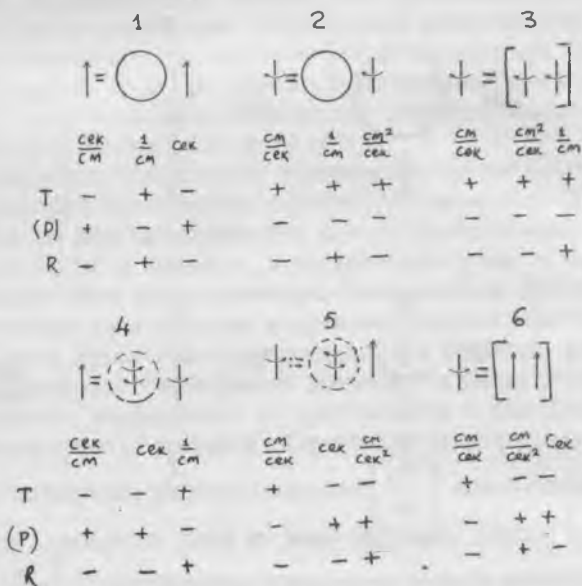


Рис. 4. Геометрические образы рис. 3 дают возможность записать только эти соотношения, отвечающие требованию размерности и операции $\bar{I} = C = T$.

том, что операция T ($t \rightarrow -t$) для времени не является операцией симметрии, меняет “знак времени”, тогда как операция ($x \rightarrow -x$) для пространства является операцией симметрии, пространство centrosymmetric. Принципиальная особенность соотношений рис. 4 и соотношений, получаемых на основе обобщенного принципа Онсагера, состоит в том, что для них всех (если ограничиться только геометрическими образами, не учитывая их размерности) удовлетворяются требования операции инверсии времени $T = \bar{I} = C$, в то время как не удовлетворяются требования операции “изменения знака пространства” $P = \bar{I} = C$, состоящего, скажем, в переходе пространства от расширяющегося к сжимающемуся. Последнее обстоятельство иллюстрируется тем, что операция P на рис. 4 записана в скобках.

Таким образом, конкретная привязка образов пространства и времени к “сохраняющимся величинам” (и их образам) нашей ре-

альности приводит к тем же результатам, которые получаются из аналитических соотношений и из самых общих представлений о симметрии пространства и времени и из рассмотрения термодинамики необратимых процессов. Все это свидетельствует о том, что образы пространства и времени и особенности их “компоновки” для нашей реальности (пространство имеет один знак, а время — два знака) выбраны правильно.

Проведенное рассмотрение реальности физических явлений в нашей реальности с позиций симметрии пространства и времени легко переносится на физические явления в кристаллах (в общем случае — в анизотропных средах). При этом, при заданных внешних воздействиях на кристалл (имеющих определенную симметрию) необходимо учитывать симметрию самого кристалла как “среды”, в которой осуществляется некоторое взаимодействие “сил”. Только сопоставление указанных симметрий “сил” и “среды” с учетом их поведения при операции инверсии позволяют сделать заключение о физической реальности (возможности) того или иного явления.

1. *Zheludev I. S.* Space and Time Symmetry // *Comput. Math. Applic.*, vol. 16, № 5 — 8, pp. 379 — 384 (1988).

2. *Желудев И. С.* Простейшая кристаллография. Сборник “Кристаллография и кристаллохимия”. М.: Наука, 1986, стр. 47—56.

3. *Желудев И. С.* Четыре правила симметрии. Сборник “Проблемы кристаллографии”, М.: Наука, 1987, стр. 56—69.

О РОЛИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ ТРОЙНЫХ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

М. А. Архипов, А. И. Медовой

В основе современных представлений о структурных фазовых переходах лежит гипотеза о разложении свободной энергии Гиббса по степеням поляризации [1]. При этом полагается, что спонтанно поляризованное состояние равновесно и описывается распределением Гиббса. Однако существует ряд противоречий в описании тепловых свойств при структурных фазовых переходах, рассмотрение которых ставит вопрос о термодинамическом равновесии поляризованных состояний.

Во-первых, существуют четко выраженные пики теплоемкости при температуре Кюри вопреки плавному изменению, предсказываемому моделью Девоншира [1]. При этом скачок теплоемкости оказывается в несколько раз больше по сравнению с предсказываемым по модели Девоншира [2]. Также имеются значительные расхождения между наблюдаемой теплотой структурных фазовых переходов и рассчитанной по этой модели [1].

Во-вторых, для ряда структурных переходов [3-5] имеются экспериментальные данные о линейной зависимости от температуры критической напряженности электрического поля E_c , при которой происходит структурный фазовый переход. Соотношение Максвелла определяет зависимость энтропии структурных фазовых переходов от поляризации

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial E_c}{\partial T}\right)_P, \quad (1)$$

где S — энтропия, P — поляризация, T — температура. Поскольку величина $\left(\frac{\partial E_c}{\partial T}\right)_P$ постоянна, то энтропия линейно зависит от поляризации, что свидетельствует о существовании линейных членов в разложении свободной энергии Гиббса по степеням поляризации, а, следовательно, термодинамическое состояние вещества неравновесно.

В-третьих, для объяснения экспериментальных данных о значительной теплоте структурных фазовых переходов в некоторых сегнетоэлектриках используется модель локальных минимумов [6]. Использование равновесного распределения Больцмана и разложение свободной энергии Гиббса по степеням поляризации приводит к квадратичной зависимости энтропии перехода от поляризации [6]. Вместе с тем, вклад в энтропию перехода от изменения числа потенциальных ям иона будет определяться следующим выражением [6]:

$$\Delta S = k_b \ln \frac{i}{j} , \quad (2)$$

где ΔS — вклад в энтропию перехода от изменения числа потенциальных ям иона, i, j — числа потенциальных ям иона в низкотемпературной и высокотемпературной фазах, соответственно, k_b — постоянная Больцмана. С другой стороны, процесс упорядочения иона в потенциальных ямах приводит к вкладу в поляризацию, который определяется выражением:

$$\Delta P = \frac{\mu}{V} , \quad (3)$$

где μ — дипольный момент иона, V — объем сегнетоэлектрика. Поскольку энтропию перехода определяют вклады в энтропию от упорядочения отдельных ионов, можно записать:

$$\frac{dS}{dP} = const , \quad (4)$$

что противоречит зависимости энтропии от поляризации, полученной из распределения Больцмана.

В-четвертых, существенные противоречия возникают при равновесном описании электрокалорического эффекта. Электрокалорический эффект представляет собой изменение температуры сегнетоэлектрика под действием внешнего электрического поля [1]. Поскольку процесс приложения электрического поля происходит практически мгновенно, теплота, отводимая от сегнетоэлектрика, равна нулю и справедливо следующее выражение [1]:

$$\Delta U = \int_0^{E_1} E dP , \quad (5)$$

где E_1 — напряженность приложенного поля, ΔU — изменение внутренней энергии. Однако экспериментальные данные [7] свидетельствуют, что изменение составляющей внутренней энергии, которая зависит от температуры, во много раз больше по сравне-

нию с работой внешних сил. Такое поведение сегнетоэлектрика возможно только в результате мгновенного перераспределения энергии между зависящей от температуры составляющей внутренней энергии и составляющей, которая не зависит от температуры. Пренебрегая работой внешних сил и учитывая мгновенность изменения составляющих внутренней энергии при поляризации сегнетоэлектрика, для каждого иона можно записать условие фазового перехода:

$$E_{ion} = const, \quad (6)$$

где E_{ion} — полная энергия иона. Таким образом, число ионов кристаллической решетки с полной энергией от E_{ion} до $E_{ion} + dE_{ion}$ при изменении потенциального рельефа, сопровождающего фазовый переход, не меняется. Ниже будет показано, что это условие соответствует неравновесной функции распределения в полярной фазе.

Рассмотрим происхождение неравновесности при структурных фазовых переходах. Будем считать, что процесс возникновения поляризации при приложении электрического поля или изменении температуры происходит так быстро, что функция распределения, соответствующая неполярному состоянию, не успевает релаксировать к равновесной функции распределения полярного состояния. Для определенности можно считать, что скорость релаксации к равновесному состоянию равна нулю. Иными словами, при структурных фазовых переходах объем фазового пространства ионов с энергиями от E_{ion} до $E_{ion} + dE_{ion}$ изменяется во много раз быстрее заселенности данного энергетического интервала. Поясним это на примере структурного фазового перехода типа “порядок—беспорядок”. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе потенциал иона с двумя прямоугольными потенциальными ямами (рис. 1а) превращается в потенциал иона с одной ямой (рис. 1б). Рассмотрим случай, когда высота пика H , разделяющего ямы, равна $k_b T_c$, где T_c — температура перехода. Определим долю частиц n , сохранивших полную энергию $E_{ion} < H$ в низкотемпературной фазе при равновесном и неравновесном состоянии полярной фазы.

При неравновесном структурном фазовом переходе заселенность энергетических интервалов не успевает релаксировать к равновесному состоянию (распределению Гиббса) и, ввиду (6), доля частиц n , сохранивших полную энергию $E_{ion} < H$ равна:

$$n = 1.$$

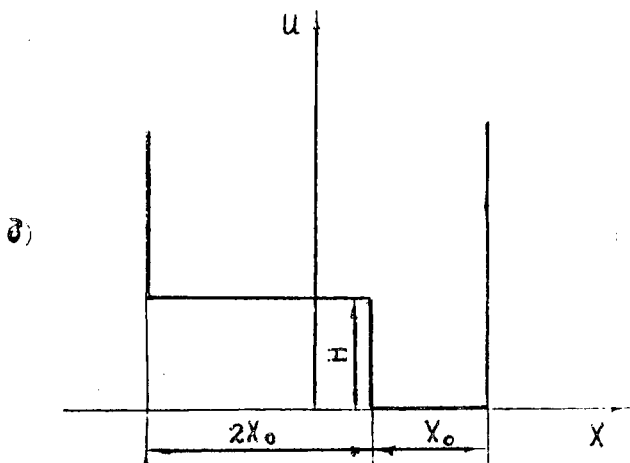
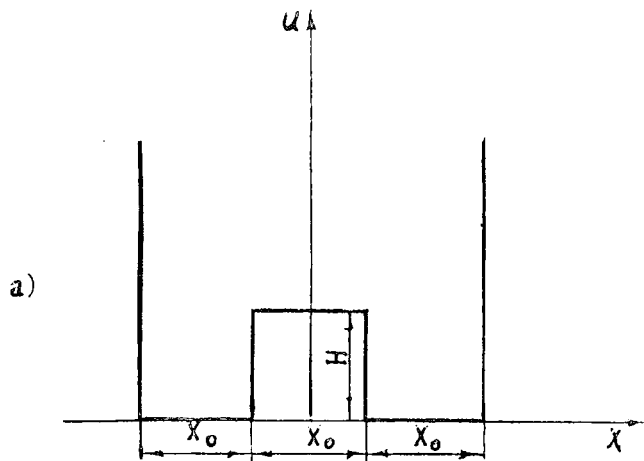


Рис. 1. Потенциальная функция $U(x)$: до фазового перехода (а), после фазового перехода (б).

Рассмотренному неравновесному фазовому переходу соответствует линейная зависимость энтропии перехода от поляризации. При равновесном структурном фазовом переходе заселенность энергетических интервалов соответствует распределению Гиббса. Тогда доля частиц n , сохранивших полную энергию $E_{ion} < H$, определяется выражением:

$$n = \frac{X_0 \cdot (X_0 \exp(-H/k_b T) + 2X_0)}{(X_0 + 2X_0 \exp(-H/k_b T)) \cdot 2X_0} = 0.68, \quad (7)$$

где X_0 — длины потенциальных ям и барьера, разделяющего потенциальные ямы (рис. 1). Таким образом, при равновесных структурных фазовых переходах число ионов, имеющих полную энергию от E_{ion} до $E_{ion} + dE_{ion}$, изменяется. Если время релаксации к равновесному состоянию много больше времени поляризации сегнетоэлектрика, то процесс происходит неравновесно. Для процессов поляризации, при которых заселенность энергетических интервалов не изменяется, можно определить энтропию неравновесного фазового перехода как однозначную функцию поляризации и температуры.

Время релаксации функции распределения к равновесной определяется потенциальным рельефом кристаллической решетки. Изменение функции распределения определяется уравнением Лиувилля при квазизамкнутости системы [8]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial E(x, p)}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \frac{\partial E(x, p)}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (8)$$

где ρ — функция распределения, t — время, p — импульс, $E(x, p)$ — функция Гамильтона. Поскольку потенциальная функция, представленная на рис. 1б, постоянна, то

$$\frac{\partial E(x, p)}{\partial x} = 0, \quad \rho = const. \text{ Следовательно, время релаксации к равновесному состоянию стремится к бесконечности.}$$

Рассмотрим прямоугольную потенциальную яму (рис. 2), ширина которой при фазовом переходе изменяется. Такое изменение потенциального рельефа возможно в результате смещения ближайших соседей иона навстречу друг другу (антисегнетоэлектрический фазовый переход). Пусть X_0 — ширина ямы до фазового перехода, а X_1 — ширина ямы после фазового перехода. Тогда функцию распределения после фазового перехода можно записать в виде:

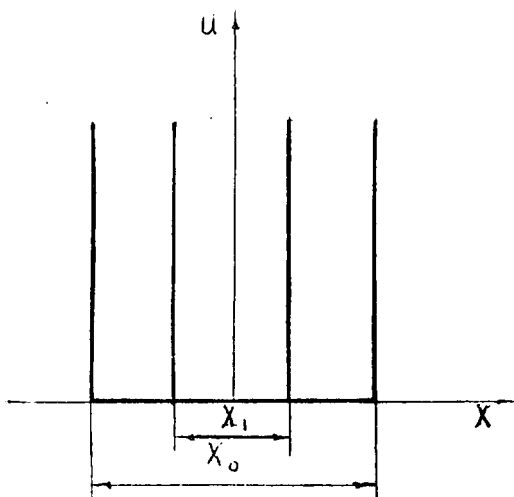


Рис. 2. Прямоугольная потенциальная яма: X_0 — ширина ямы до фазового перехода, X_1 — ширина ямы после фазового перехода.

$$\rho = \frac{\int_{-x_{0/2}}^{+x_{0/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-E(x,p)}{k_b T}\right) dp dx}{\int_{-x_{1/2}}^{+x_{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-E(x,p)}{k_b T}\right) dp dx} = \frac{\exp\left(\frac{-E(x,p)}{k_b T}\right) \frac{X_0}{X_1}}{\exp\left(\frac{-E(x,p)}{k_b T}\right)} \quad (9)$$

В этом случае функция распределения после фазового перехода, при котором заселенность энергетических интервалов ионами сохраняется, равна функции распределения Гиббса при потенциальном рельефе после фазового перехода. Это означает, что время релаксации к равновесному состоянию равно нулю.

Известно, что в окрестности тройных точек фазовых диаграмм производная критической напряженности электрического поля по температуре достигает экстремальных значений [9]. Поскольку энтропия перехода пропорциональна производной критической напряженности электрического поля по температуре, экстремаль-

ной будет и величина электрокалорического эффекта при фазовых переходах в окрестности тройных точек фазовых диаграмм.

Проанализируем возможный механизм, приводящий к экстремальности теплофизических свойств в окрестности тройных точек фазовых диаграмм. Сопоставляя теплоту перехода с работой внешних сил, получаем из экспериментальных данных [7], как уже отмечалось выше, что теплота структурных фазовых переходов на порядок больше работы внешних сил. Этот экспериментальный факт отражает следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial E_c}{\partial T}\right)_P \gg \frac{E_c}{T}, \quad (10)$$

где E_c — критическая напряженность электрического поля, P — поляризация, T — температура. Следовательно, при индуцированном внешним электрическим полем структурном фазовом переходе изменение составляющей внутренней энергии, которая зависит от температуры, на порядок больше работы внешних сил, при условии, что теплота не подводится. Это возможно только в том случае, если при структурных фазовых переходах происходит перераспределение энергии между зависящей от температуры составляющей внутренней энергии и составляющей внутренней энергии, которая не зависит от температуры. Внутреннюю энергию можно представить следующим образом:

$$U = U_{T=0} + U_T, \quad (11)$$

где U — внутренняя энергия, $U_{T=0}$ — составляющая внутренней энергии, которая не зависит от температуры, U_T — зависящая от температуры составляющая внутренней энергии. Вблизи тройной точки фазовой диаграммы U практически не зависит от размера элементарной ячейки d (на рис. 3 d_1, d_2, d_3 — размеры элементарных ячеек трех различных фаз). Не зависящую от температуры составляющую внутренней энергии $U_{T=0}$ можно интерпретировать как внутреннюю энергию при $T = 0$. Так как внутренняя энергия при абсолютном нуле должна иметь локальные минимумы при размерах элементарной ячейки d_1, d_2, d_3 , то в окрестности температуры существования тройной точки фазовой диаграммы зависящая от температуры составляющая внутренней энергии U_T должна иметь максимумы при размерах элементарной ячейки трех фаз. Как видно из рис. 3, индуцированный электрическим полем фазовый переход из фазы 1 в фазу 3, а также фазовый переход из фазы 2 в фазу 3 сопровождаются значительно меньшими

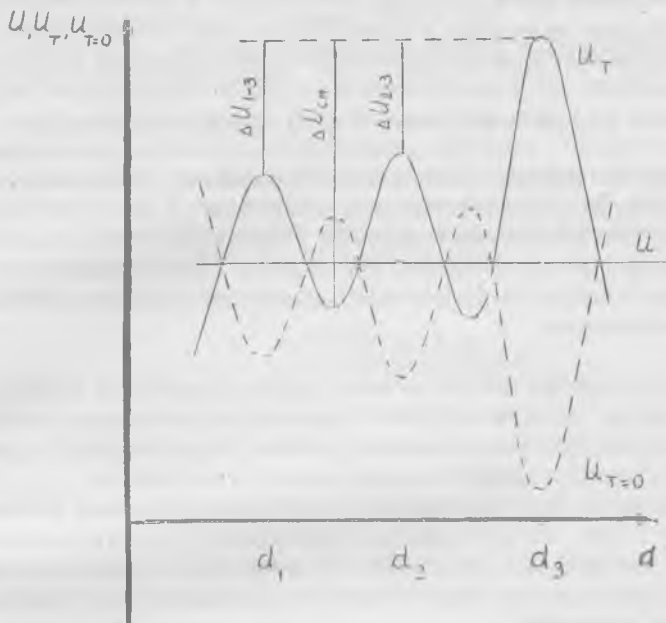


Рис. 3. Зависимости внутренней энергии U и ее составляющих U_T , $U_{T=0}$ от размера элементарной ячейки d вблизи тройной точки фазовой диаграммы.

изменениями зависящей от температуры составляющей внутренней энергии ΔU_{1-3} , ΔU_{2-3} по сравнению с изменением зависящей от температуры составляющей внутренней энергии ΔU_{cm} при переходе из смеси фаз 1 и 2 в фазу 3. То, что переход из смеси фаз в третью фазу характеризуется значительной величиной энтропии структурного фазового перехода, можно объяснить тем, что в смеси двух фаз существуют значительные механические напряжения на границах фаз вследствие несоответствия размеров элементарных ячеек различных фаз. При индуцированном электрическим полем структурном фазовом переходе в фазу 3 эти механические напряжения снимаются, что дает дополнительный вклад в энтропию фазового перехода. Вклад от смещения двух фаз в энтропию перехода может быть только в том случае, если размеры

элементарных ячеек трех фаз различны и электрокалорические эффекты при переходах из фаз 1 и 2 в фазу 3 имеют один знак. При положительных электрокалорических эффектах имеет смысл использовать для преобразования энергии структурные фазовые переходы из смеси двух неполярных фаз в полярную фазу. При отрицательных электрокалорических эффектах перспективны структурные фазовые переходы из неполярной фазы в смесь двух полярных фаз. Эти ограничения объясняются тем, что только в этих случаях изменение зависящей от температуры составляющей внутренней энергии значительно больше при переходе из смеси двух фаз в третью по сравнению с переходами между однофазными состояниями.

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Анализ экспериментальных данных по тепловым свойствам структурных фазовых переходов показал недостаточность равновесного термодинамического описания этих свойств.

2. Причина неравновесности структурных фазовых переходов состоит в том, что функция распределения по энергии ионов меняется значительно медленнее по сравнению с изменением потенциального рельефа кристаллической решетки при структурных фазовых переходах.

3. Время релаксации к равновесному состоянию определяется потенциальным рельефом кристаллической решетки после фазового перехода.

4. Экстремальные значения энтропии фазовых переходов вблизи тройных точек фазовых диаграмм объясняются различием размеров элементарных ячеек фаз.

1. *Лайнс М., Гласс А.*, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.— М.: Мир, 1981, с. 736.

2. *Струков Б. А., Тараскин С. А., Варикаш В. М.*, Тепловые и электрические свойства сегнетоэлектрического триглицинселената в окрестности точки Кюри // Ф. Т. Т., 1968, т. 10, №6, с. 1836-1842.

3. *Фесенко О. Е.*, Фазовые переходы в цирконате свинца, индуцированные электрическим полем // ДАН СССР, 1976, т. 229, №5, с. 1103-1112.

4. *Fesenko O. E., Balyunis L. E.* The temperature—electric field phase diagram of lead hafnate // Ferroelectrics, 1980, vol. 29, №1/4, p. 94-98.

5. *Ulinzhayev A. V., Fesenko O. E., Smotrakov V. G.* Super—high field—induced phase transitions in NaNbO_3 // Ferroelectrics Letters, 1990, vol.12, №1, p. 17-21.

6. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исаев В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.— Л.: Наука, 1971, с. 476.

7. Биркс Э. Х., Электрокалорический эффект в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Канд. дисс.— Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1986, с. 161.

8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964, с. 568.

9. *Ishchuk V. M., Ivashkova N. I., Sobolev V. L., Spiridonov N. A., Belichenko O. A., Gorishiy Yu. V.* Peculiarities of phase transitions near the triple point FE-AFE-PE. Effect of FE and AFE phase coexistence on dielectric constant. // *Ferroelectric Letters*, 1994, vol. 17, №3/4, p. 83-90.

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. Л. Ульянов, А. И. Медовой, И. П. Чернов

В конструкционных материалах, к которым относятся многие ацентричные кристаллы, в процессе их эксплуатации при различных внешних воздействиях происходят структурные изменения, приводящие к соответствующему изменению физических свойств этих материалов. Акустические исследования ацентричных кристаллов в области напряжений, меньших предела текучести ($\sigma < \sigma_m$), связаны с проблемами физической акустики кристаллов, динамического поведения дислокаций и взаимодействия их с различными барьерами. Современные методы физической акустики позволяют выявить и установить связь "свойство—структура" для каждого материала и осуществить контроль его структуры при широком спектре внешних воздействий. В докладе излагаются результаты экспериментальных исследований скоростей распространения ультразвуковых упругих волн и величин их затухания, сигналов акустической эмиссии и связанных с ними структурных изменений ацентричных кристаллов (модельных ионных диэлектриков, керамических диэлектриков, металлокерамики на основе монокарбида вольфрама, пьезокерамики на основе широконата и титаната свинца) вследствие теплового, радиационного (рентгеновского, электронного и реакторного — гамма—нейтронного) воздействий и наводороживания.

1. Ионные диэлектрики

Среди большого класса ионных диэлектриков особый интерес представляют галогениды щелочных металлов как модельные материалы для исследования структурных изменений ионных диэлектриков, обладающих низким барьером Пайерлса ($\sigma_p < 10^{-3} G$, σ_p — напряжение Пайерлса, G — модуль сдвига). Именно для таких кристаллов при малых амплитудах напряжений акустических волн микропроцессы при пластической деформации этих кристаллов можно связать только со смещением дислокаций в них, не принимая во внимание процесс размножения дислокаций, и с взаимодействием их с точечными (в частности, радиационными и примесными, например, водородными) дефектами. Ниже изложены результаты исследований затухания ультразвуко-

вых упругих волн (дислокационного внутреннего трения (ВТ), обусловленного взаимодействием упругих волн с дислокациями) и акустической эмиссии (АЭ), связанной с перестройкой их дислокационной структуры вследствие наводороживания и радиационного взаимодействия.

В качестве акустического метода измерения ВТ в ионных диэлектриках был использован резонансный метод двухсоставного пьезоэлектрического вибратора (система “кварцевый преобразователь—образец”), сущность которого заключается в определении логарифмического декремента затухающих ультразвуковых колебаний δ_0 образца из исследуемого кристалла по данным δ_k пьезокварца и δ_δ составного вибратора. При этом можно найти амплитуду относительной деформации образца ϵ_0 и зависимость $\delta_0(\epsilon_0)$ — амплитудную зависимость ВТ. Подробно методика измерения $\delta_0(\epsilon_0)$ (с погрешностью $\sim 10\%$ для δ_0 и $\sim 5\%$ для ϵ_0) и используемые при этом измерительные ячейки описаны в [1, 2].

Образцы в виде прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения размером 3×3 мм² (ориентированных по длине вдоль кристаллографического направления [100]) изготавливались из монокристаллических слитков, выращенных из расплава по методу Киропулоса из химически чистых солей: общее содержание примесей (кальция, магния, алюминия, меди, железа) было не более 10^{-2} мол. %. Перед измерением $\delta_0(\epsilon_0)$ и АЭ образцы пластически деформировались сжатием ($\sim 1\%$) для введения свежих дислокаций: плотность дислокаций, определяемая методом избирательного травления, до деформации была $\sim 10^5$ см⁻² и после деформации $\sim 10^7$ см⁻². Деформированные образцы в дальнейшем подвергались наводороживанию ($t_{\text{навод}} = 1$ ч при $T = 295$ К и $p = 0.1$ Тор) и (или) облучению (рентгеновскими лучами на установке УРС-70, $U_a = 50$ кВ, $I_a = 10$ мА, $t_{\text{обл}} = 3$ ч; электронами на линейном ускорителе У-10 с энергией электронов $E_{э1} = 2$ МэВ и поглощенной дозой $P_{\text{погл}} = 300$ Бмг/кг).

На рис. 1 и 2 приведены результаты измерений $\delta_0(\epsilon_0)$ для ионных монокристаллов с решеткой типа NaCl после рентгеновского и электронного облучений. Видно (рис. 1), что критическая амплитуда $\epsilon_{кр}$, после которой ВТ становится амплитудно-зависимым (или граничная амплитуда относительной деформации образца между областями амплитудно-независимого (АНВТ) δ_i и амплитудно-зависимого (АЗВТ) δ_h внутреннего трения), смеща-

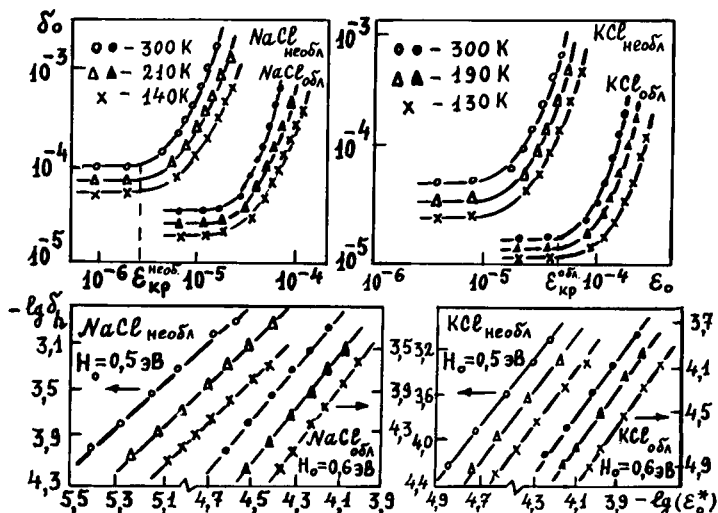


Рис. 1. Амплитудные зависимости дислокационного ВТ в необлученных и облученных рентгеновскими лучами ионных диэлектриках при разных температурах.

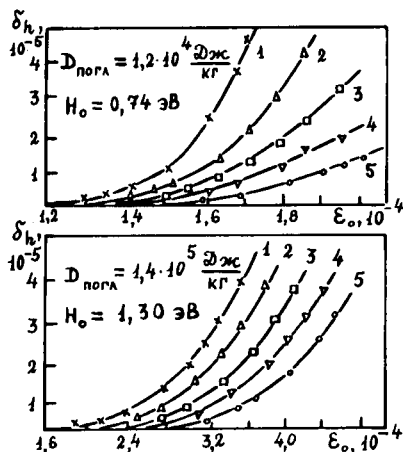


Рис. 2. Амплитудные зависимости дислокационного ВТ в пластически деформированных кристаллах КСl после электронного облучения ($D_{\text{погл}}$ — поглощенная доза) при разных температурах: 1 — 300 К; 2 — 260 К; 3 — 230 К; 4 — 190 К; 5 — 150 К.

ется в сторону больших амплитуд ϵ_0 при общем снижении ВТ. При этом изменение величины δ_0 при облучении ($\Delta = \delta_0^{\text{обл}} / \delta_0^{\text{необл}}$) в области АНВТ значительно меньше, чем в области АЗВТ. Поэтому необходимо всегда указывать при каких амплитудах деформации ϵ_0 проводилась оценка радиационных изменений декремента затухания. Установлено, что наблюдается совпадение кривых $\delta_0(\epsilon_0)$ при последовательных увеличении и уменьшении амплитуды ϵ_0 . Это говорит о том, что

- 1) имеет место постоянство дислокационной структуры (т. е. не появляются новые дислокации после радиационного и ультразвукового воздействий с амплитудой напряжения волны меньшей σ_m);
- 2) центры закрепления дислокаций неподвижны в течение времени измерения $\delta_0(\epsilon_0)$ или (в случае анизотропных центров торможения) не изменяют свою ориентацию относительно дислокаций. В области АЗВТ зависимости $\delta_h(\epsilon_0^*) = \delta_h(\epsilon_0 - \epsilon_{кр})$ являются линейными в координатах $\lg \delta_h - \lg \epsilon_0^*$ и, следовательно, зависимости $\delta_h(\epsilon_0^*) \sim (\epsilon_0^*)^n$ являются степенными как для необлученных, так и облученных диэлектриков. При этом параметр n увеличивается после радиационного воздействия: происходит возрастание концентрации стопоров на дислокациях. Делая сечение $\delta_h = const$ прямых $\delta_h(\epsilon_0^*)$ (в логарифмическом масштабе), можно найти зависимость $T(\epsilon_0^*)$ и по формуле $H_a = 9.86 \cdot 10^{-4} T(\epsilon_0^*)$ (эВ) определить $H_a(\epsilon_0^*)$ — энергию активации для различных амплитуд ϵ_0^* [3, 4]. Экстраполяция зависимости $H_a(\epsilon_0^*)$ на нулевое значение ϵ_0^* дает значение энергии связи H_0 дислокации с закрепляющими ее центрами. Показано, (рис. 1, 2), что H_0 увеличивается с ростом дозы (времени) облучения.

Известно, что в необлученных ионных кристаллах микропроцессы при их пластической деформации в области напряжений $\sigma_{упр} \leq \sigma \leq \sigma_m$ и интервале температур 80...300 К связаны с термоактивационными процессами движения дислокаций и взаимодействием их с примесно-вакансионными диполями (типа “примесный ион-катионная вакансия”), которые являются анизотропными центрами торможения и преодолеваются дислокациями с помощью термических флуктуаций [3–5]. Основываясь на основных механизмах создания радиационных дефектов в крист-

таллах с решеткой типа NaCl, связанных с распадом электронных возбуждений [6], были высказаны предположения о возможных центрах торможения дислокаций в облученных кристаллах. Так, при рентгеновском облучении стабилизация подвижных при $T=300$ К радиационных дефектов типа i_a^0 (H-центров), мигрирующих в область дислокационного ядра, может осуществляться по реакции: $V_c^- + i_a^0 + i_a^0 \rightarrow (X_3^-)_{aca} + \bar{i}_a$ с образованием $(X_3^-)_{aca}$ -центров (например, молекулярных ионов галоида Cl_3^- , расположенных в двух анионных и одном катионном узлах), где V_c^- и \bar{i}_a — соответственно катионная вакансия и междоузельный анион). При этом примесные двухвалентные ионы (присутствующие в выращенном из расплава кристалле), которые концентрируются в основном в дислокационной атмосфере, захватывают междоузельные ионы i_a^0 радиационного происхождения и стабилизируют $(X_3^-)_{aca}$ -центры. Поэтому можно считать, что эти центры являются стопорами дислокаций в облученных рентгеновскими лучами ионных кристаллах и именно эти дефекты являются более мощными стопорами для дислокаций по сравнению с до радиационными стопорами, приводящими к возрастанию H_0 после радиационной обработки кристаллов. При облучении электронами монокристаллов с решеткой типа NaCl стабилизация мигрирующих радиационных дефектов осуществляется за счет образования преимущественно шоттковских пар $V_c^- V_a^+$ (V_c^- и V_a^+ — соответственно катионная и анионная вакансии [6, 7]) при этом концентрация этих пар $\sim 10^{18} - 10^{19}$ см⁻³ превышает примерно на порядок концентрацию $(X_3^-)_{aca}$ -центров. Поэтому высказано предположение, что изменение $\delta_0(\epsilon_0)$ и возрастание H_0 с поглощенной дозой $D_{\text{погл}}$ электронного облучения обусловлены генерацией дивакансий и образованием дивакансионных комплексов.

Торможение дислокаций при колебательном их движении носит вязкий характер: $F_{\text{тор}} = B \cdot v_{\text{диск}}$ — сила торможения пропорциональна скорости движения дислокации. Вязкое торможение определяет скорость затухания колебательного движения дислокации между точками закрепления. Используя данные по ВТ, были определены коэффициенты динамического торможения дислокаций B в ионных кристаллах с решеткой типа NaCl. Так

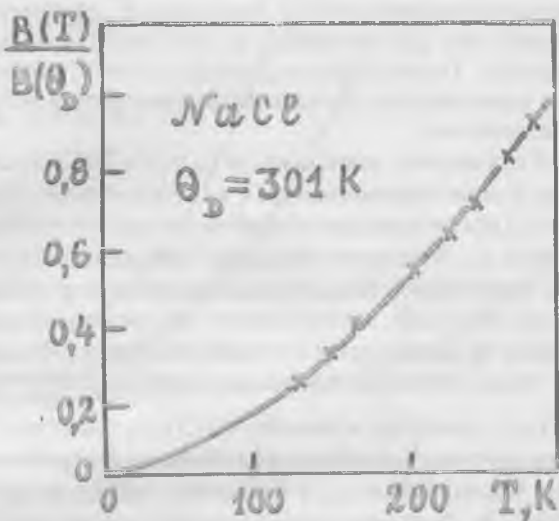


Рис. 3. Относительные изменения коэффициента динамического торможения дислокаций B с температурой для NaCl: сплошная кривая — теория (с учетом всех эффектов), \times — экспериментальные данные.

как в области частот $f \ll 10^{10}$ Гц $\delta_i \sim B \cdot L_c^4 f$ [4], то, считая, что длина дислокационного сегмента L_c слабо изменяется с температурой, можно считать $\frac{\delta_i(T)}{\delta_i(\Theta_D)} = \frac{B(T)}{B(\Theta_D)}$, где Θ_D — температура

Дебая. Вычитая из величины δ_i необлученного образца величину δ_i облученного (например, рентгеновскими лучами) для каждой температуры, получаем дислокационный вклад в ВТ и, следовательно, оцениваем зависимость $B(T)/B(\Theta_D)$ от температуры. На рис. 3 проведено сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей $B(T)/B(\Theta_D)$. При вычислении $B(T)$ учитывались все механизмы динамического торможения дислокаций в ионных

диэлектриках с низким барьером Пайерлса*. Видно, что теория динамического торможения дислокаций хорошо описывает экспериментальные значения $B(T)$. При этом B для краевых дислокаций больше, чем для винтовых во всем исследованном интервале температур. Таким образом, можно сказать, что определяющую роль в торможении дислокаций играют фононные ангармонические механизмы.

На рис. 4 приведены зависимости $\delta_0(\epsilon_0)$ в NaCl после наводороживания и наводороживания с последующим облучением. Видно, что $\epsilon_{кр}$ после наводороживания смещается в сторону больших амплитуд ϵ_0 . Введение водорода (как примеси) в кристалл приводит к увеличению концентрации дефектов в примесных атмосферах дислокаций, способствует их закреплению. Оценка энергии связи H_0 дислокаций с этими центрами дает $H_0 = 1.2 \text{ эВ}$. В качестве таких стопоров могут выступать водород-галогенные аналоги $(X_3)_{aca}$ -центров, а именно $(HCl_2)_{aca}$ -центры. После наводороживания и последующего радиационного (рентгеновского) воздействия уменьшается $\epsilon_{кр}$ и возрастает затухание ультразвуковых волн (рис. 4). Было высказано предположение, что излучение стимулирует выход водорода из атмосферы в область дислокационного ядра с последующей диффузией его вдоль дислокаций и выходом из кристалла. Для обоснования этой гипотезы были выполнены исследования содержания водорода в кристалле с помощью ядерно-физического метода ядер отдачи [9]. Метод основан на регистрации ядер примеси, выделяемых из анализируемого слоя образца в результате упругого взаимодействия с ускоренными тяжелыми ионами азота (источником ионов являлся циклотрон НИИ ЯФ при Томском политехническом университете). В исходном образце содержание водорода в объеме $c_H < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5). После пластической деформации содержание водорода

* Основными механизмами торможения дислокаций в таких диэлектриках являются: фононный ветер (обусловлен рассеянием фононов в упругом поле движущейся дислокации и оттоком энергии от дислокации к фононной подсистеме кристалла); релаксационный (обусловлен релаксацией медленных (имеющих малые групповые скорости) фононов в упругом поле движущейся дислокации); термоупругое затухание (обусловлено процессами теплопроводности) и флаттер-эффект (обусловлен индуцированным излучением дислокацией фононов) [8]. Например, расчет B (в 10^{-5} Па·с) при $T=300 \text{ К}$ дает: $B_{фон} = 1.53$; $B_{рел} = 1.52$; $B_{флат} = 1.81$ — для NaCl и $B_{фон} = 3.15$; $B_{рел} = 3.05$; $B_{флат} = 2.44$; $B_{терм} = 2.29$ — для KCl.

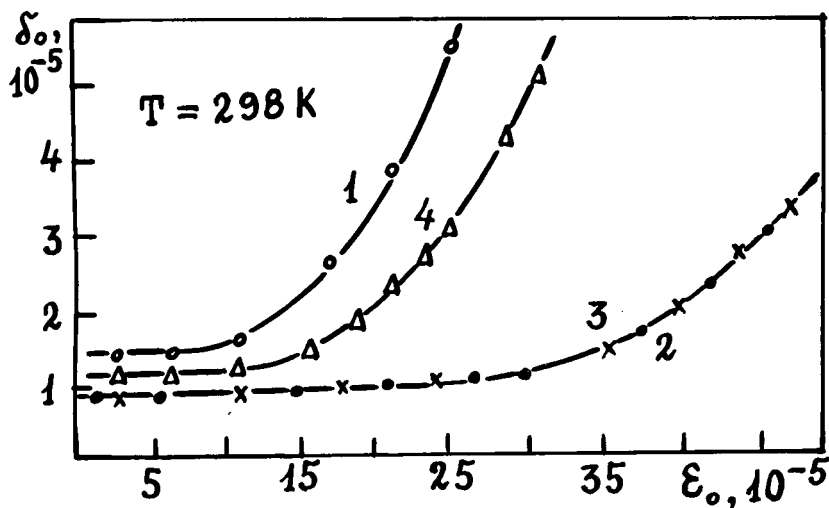


Рис. 4. Амплитудные зависимости ВТ в NaCl: 1 — пластически деформированный образец; 2 — после рентгеновского облучения; 3 — после наводороживания; 4 — после наводороживания и облучения.

резко возрастало (вследствие проникновения его по свежевведенным в кристалл дислокациям внутрь диэлектрика). После радиационного воздействия c_n уменьшалась практически до первоначальной.

Радиационно-стимулированная модификация структуры ионных диэлектриков приводит к появлению сигналов АЭ. Установка и методика измерения скорости счета N (основной измеряемой характеристики АЭ, представляющей отношение суммарного счета АЭ к интервалу времени наблюдения) описаны в [2]. На рис. 6 приведены зависимости $N = f(T)$ для пластически деформированного NaCl. Акустический пик связан с термоактивационным процессом движения дислокаций, преодолевающих упругие поля закрепляющих их дефектов (оценка энергии термофлуктуацион-

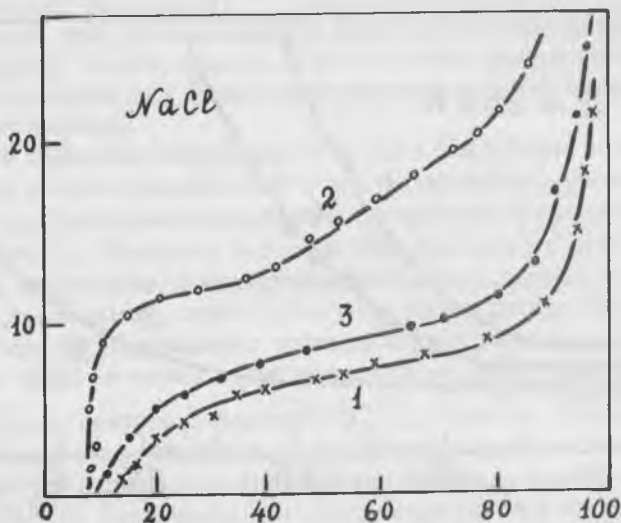


Рис. 5. Энергетические спектры ядер отдачи: 1 — исходный образец из NaCl; 2 — деформированный образец; 3 — облученный рентгеновскими лучами образец.

ного отрыва дислокации от стопоров по $H_0 = 9.86 \cdot 10^{-4} T$ (эВ) для $T_{\text{тика}} = 510 \text{ K}$ дает $H_0 = 0.51 \text{ эВ}$, соответствующей энергии связи дислокации с центрами закрепления). На рис. 7 приведены зависимости N от времени выдержки кристалла после облучения $t_{\text{выд}}$ для пластически деформированного наводороженного и облученного рентгеновскими лучами монокристалла NaCl. Так как облучение стимулирует выход водорода из кристалла, то через некоторое время после начала газовыделения начинаются процессы перестройки структуры, связанные с процессами микропластической деформации (в области $\sigma \leq \sigma_m$) вследствие перестройки дефектов в дислокационной атмосфере и самих дислокаций в плоскостях скольжения и сопровождаемых сигналами АЭ.

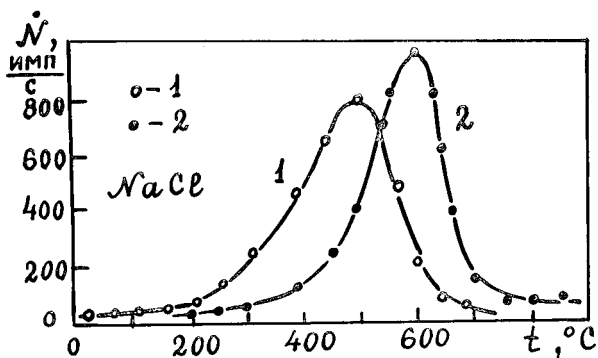


Рис. 6. Зависимости скорости счета импульсов АЭ \dot{N} от температуры для пластически деформированного (1) и деформированного и облученного (2) монокристалла хлористого натрия.

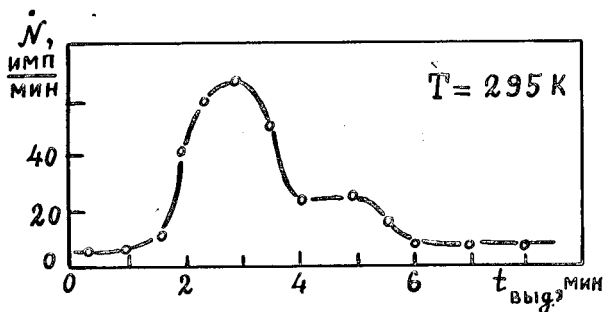


Рис. 7. Зависимость скорости счета импульсов АЭ \dot{N} от времени выдержки образца из NaCl после пластической деформации, наводороживания и облучения.

2. Керамические диэлектрики

В настоящее время большое внимание уделяется керамическим диэлектрикам (как многофазным соединениям), кристаллическая фаза которых состоит из соединений с преимущественно ионным типом связи. К таким диэлектрикам относятся высокоглиноземистая (корундовая), глиноземистая (муллито-корундовая) и стеатитовая (на основе силикатов магния) керамики, которые на-

ходят практическое применение в электротехнической, химической промышленности, приборостроении, атомной энергетике. Эти керамические диэлектрики представляют собой микронеоднородные многофазные материалы, состоящие преимущественно из кристаллической и стекловидной фаз.

Нами исследованы скорости распространения упругих волн продольного v_l и крутильного v_t типов в керамиках: высокоглиноземистой марки МК (кристаллофаза $\sim 99\%$ Al_2O_3 , стеклофаза — алюмосиликатная $\sim 1\%$) и ГБ-7 (кристаллофаза $\sim 91-92\%$ Al_2O_3 , стеклофаза — бороалюмосиликатная $\sim 8-9\%$), глиноземистой марки УФ-46 (кристаллофаза: корунд, муллит, цельзиан, анортит, кварц $\sim 66-70\%$, стеклофаза — алюмосиликатная $\sim 30-34\%$) и стеатитовой марок СК-1 и СНЦ (кристаллофаза — метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2 \sim 60-65\%$, стеклофаза — алюмосиликатная $\sim 35-40\%$) в интервале температур $100 \dots 300$ К (необлученных и облученных гамма-нейтронным потоком с флюенсом нейтронов $\Phi_1 = 1.20 \cdot 10^{19}$ и $\Phi_2 = 1.73 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$). В табл. 1 приведены значения v_l и v_t исследованных керамических диэлектриков, полученных с помощью резонансного метода двухсоставного вибратора. Образцы были изготовлены методом горячего литья под давлением на термопластичной связке.

Таблица 1. Температурные изменения скоростей распространения продольных v_l (м/с) и поперечных v_t (м/с) упругих волн в необлученных керамических диэлектриках

Т, К	МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t
300	9882	5880	9441	5516	7702	4488	6157	3570	6222	3596
100	9956	5947	9506	5575	7732	4545	6208	3618	6282	3651

Показано, что у всех керамических диэлектриков скорости упругих волн монотонно возрастают с понижением температуры. Отсутствие экстремумов на температурных зависимостях v_l и v_t свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений в данном температурном интервале. Уровень затухания ультразвуковых волн уменьшается с понижением температуры, а логарифмичес-

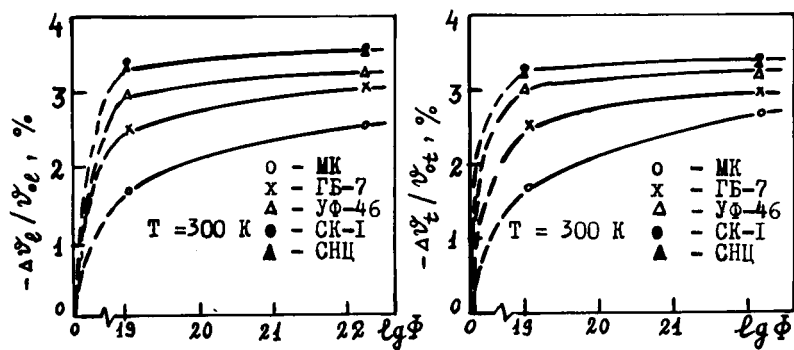


Рис. 8. Относительные изменения скоростей продольных $\Delta v_l/v_0$ и поперечных $\Delta v_t/v_0$ упругих волн после гамма-нейтронного облучения.

кий декремент затухания δ лежит в пределах $(2.0...4.5) \cdot 10^{-4}$ для керамики марки МК, $(3.0...4.5) \cdot 10^{-4}$ — ГБ-7, $(4.2...5.0) \cdot 10^{-4}$ — УФ-46 и $(2...5) \cdot 10^{-4}$ — СК-1 и СНЦ. Облучение гамма-нейтронным потоком приводит к уменьшению величин скоростей упругих волн (рис. 8). Радиация оказывает наименьшее воздействие на акустические характеристики керамики с наибольшим содержанием Al_2O_3 .

Для оценки относительного изменения скоростей упругих волн при нейтронном облучении была получена формула вида:

$$\begin{cases} \Delta v/v_0 = \frac{v(\Phi) - v(0)}{v(0)} = 1/3 x(\Phi), \\ x(\Phi) = a \left[\frac{\exp(b\Phi) - 1}{1 + (a/x_{\max}) \exp(b\Phi)} \right], \end{cases} \quad (1)$$

где $x_{\max} = (\Delta v/v_0)_{\max}$ — относительное изменение объема диэлектрика при радиационном воздействии; a и b — константы. Для керамики МК установлено $x(\Phi_1) = 0.072$, $x(\Phi_2) = 0.178$, для ГБ-7 $x(\Phi_1) = 0.179$, $x(\Phi_2) = 0.230$ и для УФ-46 $x(\Phi_1) = 0.200$, $x(\Phi_2) = 0.250$ при 300 К. При этом отношение между величинами относительных изменений скоростей упругих волн $(\Delta v/v_0)_{\Phi_2}/(\Delta v/v_0)_{\Phi_1}$ при флюенсах нейтронов Φ_1 и Φ_2 уменьшается с ростом стеклофазы в керамике. Облучение приводит к уменьшению δ в области 100...300 К как для высокоглиноземистой, так и стеатитовой керамики.

3. Металлокерамические материалы

Нами проведены исследования акустических характеристик (скоростей упругих волн и сигналов АЭ) металлокерамики на основе монокарбида вольфрама марок ВК 6, ВК 8, ВК 10, ВК 15 и ВК 20 (химический состав соответственно 94% WC — 6% Со, ..., 80% WC — 20% Со; фазовый состав: монокарбид вольфрама WC — твердый раствор WC в Со) в интервале температур 100...1100 К после наводороживания или радиационного воздействия. Размеры сечений зерен WC лежали в пределах 2.5 ... 5 мкм (найлены с помощью растрового микроскопа РЭМ-200). Наводороживание образцов проводилось электролитическим методом при $T=295$ К (плотность тока наводороживания $j = 100$ мА/см²; время наводороживания $t_{\text{навод}} = 1...6$ ч). Облучение образцов гамма-квантами осуществлялось с помощью источника ⁶⁰Со (мощность экспозиционной дозы $P_{\text{эсп}} = 278$ Р/с).

В табл. 2 приведены экспериментальные значения скоростей продольных v_l и поперечных v_t упругих волн в металлокерамике ВК.

Таблица 2. Значения скоростей v_l и v_t (в м/с) для металлокерамики на основе монокарбида вольфрама

Т, К	ВК 6		ВК 8		ВК 10		ВК 15		ВК 20	
	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t
295	6470	4159	6357	4099	6300	4059	6114	3937	5941	3866
100	6515	4199	6400	4137	6336	4090	6145	3966	5971	3894

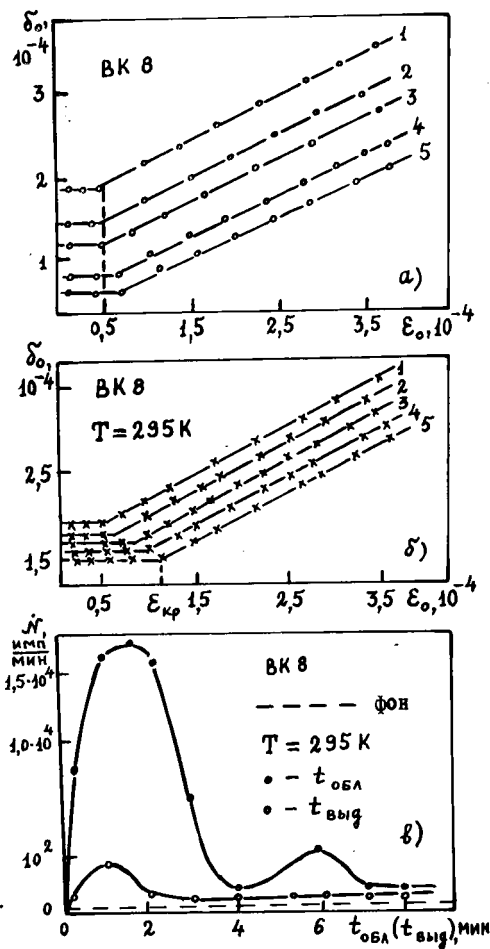


Рис. 9. Амплитудные зависимости декремента затухания ультразвуковых упругих волн в необлученной (а) и облученной (б) металлокерамике марки ВК 8 и зависимости интенсивности сигналов АЭ N от времени облучения $t_{обл}$ или от времени выдержки $t_{выг}$ после облучения металлокерамики ВК 8 (в): а) 1 — 295 К; 2 — 240 К; 3 — 200 К; 4 — 150 К; 5 — 120 К; б) 1 — необлученная керамика; 2 — облученная с поглощенной дозой $D_{погл} = 10^3$; 3 — $5 \cdot 10^3$; 4 — $5 \cdot 10^4$; 5 — 10^5 Дж/кг.

Установлено, что имеет место монотонное уменьшение скоростей упругих волн с повышением температуры и ростом содержания кобальта в керамике. Фазовых изменений в области температур 100...295 К не наблюдалось.

На рис. 9 приведены амплитудные зависимости ВТ в необлученной и облученной металлокерамике ВК 8, найденные с помощью резонансного метода составного вибратора. Видно, что критическая амплитуда деформации $\epsilon_{кр}$ с понижением температуры несколько возрастает, а уровень затухания ультразвука уменьшается. При этом критические напряжения $\sigma_{кр} = E\epsilon_{кр}$ ($\sigma_{кр} = 0.05$ ГПа для ВК 6 и 0.03 ГПа для ВК 8) значительно меньше пределов текучести $\sigma_m = 2.0$ ГПа для ВК 6 и 1.8 ГПа для ВК 8 [10]. Поэтому затухание ультразвуковых упругих волн и изменение $\delta_h(\epsilon_0)$ в области $\sigma < \sigma_m$ можно связать с микродеформацией фаз керамики вследствие движения в них индивидуальных дислокаций, плоскости скольжения которых благоприятно ориентированы по отношению к действующим на дислокации микронапряжениям. Воздействие ионизирующего излучения приводит к уменьшению уровня затухания в металлокерамике. При этом $\epsilon_{кр}$ изменяется незначительно до поглощенных доз $D_{погл} = 10^3$ Дж/кг, а в области $D_{погл} > 10^3$ Дж/кг $\epsilon_{кр}$ увеличивается. Установлено, что при $D_{погл} > 10^3$ Дж/кг в металлокерамике ВК появляются рефлексии новой фазы, соответствующей η_2 -фазе переменного состава типа Co_xW_yC . Поэтому изменение $\epsilon_{кр}$ можно связать с радиационно-стимулированной модификацией структуры керамики ВК. Воздействие гамма-излучения на керамику ВК не изменяет линейную зависимость $\delta_h(\epsilon_0)$. Радиационное воздействие приводит к появлению сигналов АЭ (рис. 9в). После прекращения облучения интенсивность сигналов АЭ уменьшается, оставаясь отличной от нуля некоторое время. Это говорит о том, что и после прекращения облучения процессы перестройки структуры материала, вызванные радиацией, продолжают определять некоторое время.

На рис. 10 приведены зависимости скорости счета N сигналов АЭ от температуры для керамики ВК 8. Видно, что в интервале температур 350...600°C отмечается акустический пик. Оценка термоупругого напряжения $\sigma_{терм}$ по температурному коэффициенту линейного расширения $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-6} (K^{-1})$ и модулю Юнга $E = 584$ ГПа для температуры пика показала, что $\sigma_{терм} \approx 1.0$ ГПа. Срав-

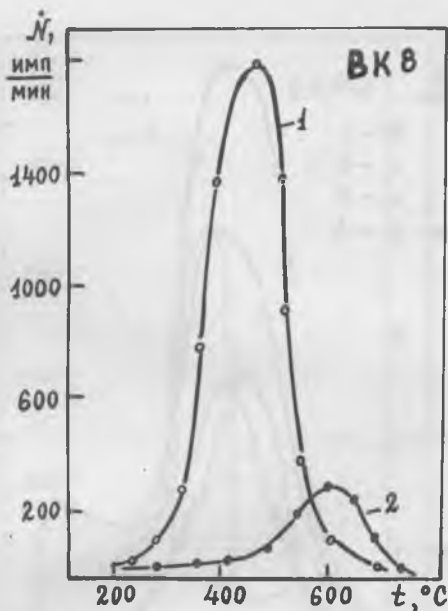


Рис. 10. Зависимости скорости счета импульсов АЭ \dot{N} от температуры для металлокерамики марки ВК 8: 1 — необлученная; 2 — облученная гамма-квантами ($D_{пол} = 1.5 \cdot 10^7$ Р).

нение с $\sigma_m = 0.394$ ГПа для Со и $\sigma_m = 2.60$ ГПа для WC дает основание связать появление акустического пика в области 400...500°C с микродеформацией кобальтовой фазы. Радиационное воздействие смещает пик в сторону более высоких температур.

Наводороживание керамики ВК приводит к резкому увеличению интенсивности сигналов АЭ (рис.11). При этом положение пика не меняется, а изменяется (увеличивается) только его высота. Известно, что границы зерен и дислокации внутри зерен являются ловушками водорода [11]. Поэтому при нагревании наводороженной керамики сигналы АЭ можно связать с выходом водорода из материала и соответствующей перестройкой дислокации внутри фаз и границ фаз (границ зерен). Действительно, исследования газовыделения из наводороженной металлокерамики ВК при нагревании (рис. 11) позволяют связать пики АЭ с выхо-

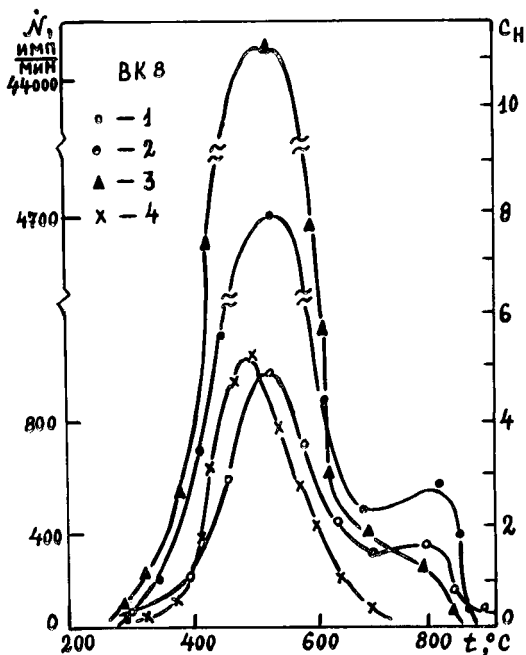


Рис. 11. Зависимости скорости счета импульсов АЭ N и газовыделения (водорода) c_H от температуры для металлокерамики марки ВК 8: 1 — исходный образец; 2 — наводороженный ($t_{\text{навод}} = 2$ ч); 3 — $t_{\text{навод}} = 12$ ч ($j = 100$ мА/см²); 4 — c_H (количество водорода в относительных единицах).

дом водорода и процессами микропластической деформации фаз керамики. Для наводороженной ($t_{\text{навод}} = 6$ ч) и облученной гамма-квантами ($D_{\text{экс}} = 2 \cdot 10^7$ Р) керамики ВК также наблюдается корреляция между сигналами АЭ и интенсивностью выделения водорода из керамики (рис. 12): облучение стимулирует диффузию водорода по границам зерен (коэффициент диффузии по границам зерен больше коэффициента диффузии внутри зерна по дислокациям) и их перестройку. Таким образом, термо- и радиационно-стимулированная модификация структуры металлокерамики ВК приводит к появлению сигналов акустической эмиссии.

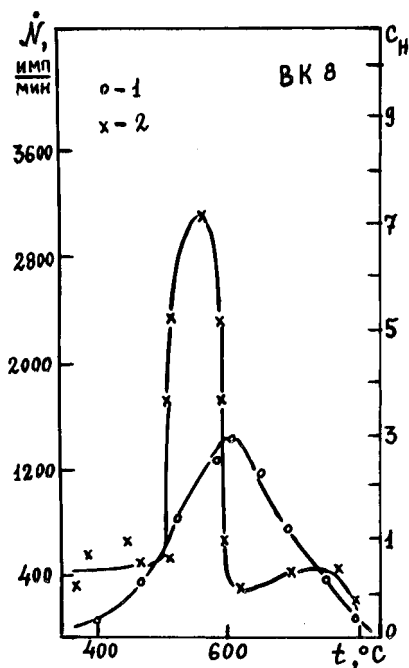


Рис. 12. Зависимости сигналов АЭ (1) и интенсивности выделения водорода (2) из металлокерамики ВК 8 после предварительного наводороживания ($t_{\text{навод}} = 6$ ч, $j = 100$ мА/см²) и облучения гамма-квантами ($D_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^7$ Р) от температуры.

4. Пьезокерамика на основе цирконата и титаната свинца

Один из перспективных путей поиска керамических материалов с необходимым сочетанием физических характеристик и свойств связан с изучением пьезотехнической керамики на основе оксидных твердых растворов цирконата и титаната свинца (ЦТС или PZT), обладающей стабильными и высокими пьезоэлектрическими свойствами. Целенаправленное изменение химического состава такого твердого раствора приводит к изменениям его кристаллической структуры и физических свойств. Особый интерес представляют те из них, которые соответствуют области

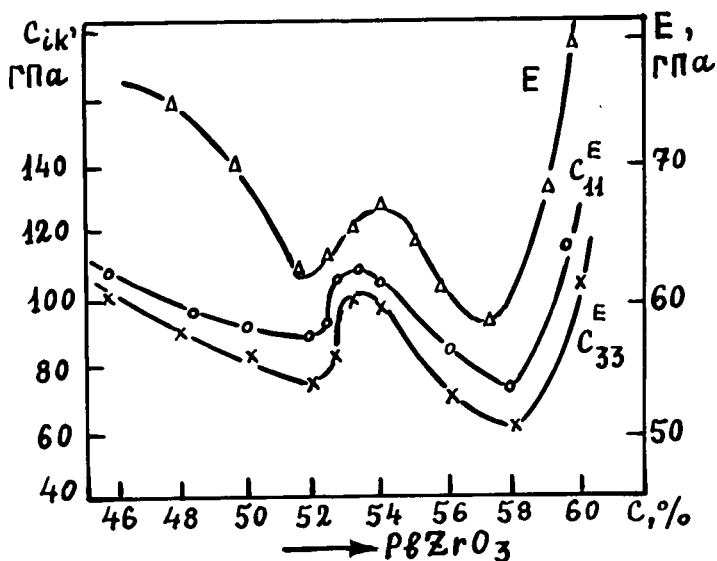


Рис. 13. Зависимости модулей упругости c_{ik}^E и Юнга E твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца (легированных 1% оксида ниобия) от содержания цирконата свинца.

морфотропного фазового перехода (МФП), когда при определенных концентрациях компонент твердого раствора наблюдается сосуществование двух фаз: Т (тетрагональной) и R (ромбоэдрической).

Нами проведены экспериментальные исследования концентрационных зависимостей модулей упругости c_{ik} , Юнга E , логарифмического декремента затухающих колебаний ультразвуковой волны δ неполяризованной пьезокерамики на основе ЦТС, легированной 1% оксида ниобия ($\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$; $46 \leq x \leq 60$), в R- и T-фазах, на границах и внутри области МФП с помощью резонансного метода двухсоставного вибратора на частоте 10^5 Гц. На рис. 13 и 14 приведены зависимости c_{ik}^E , E и δ

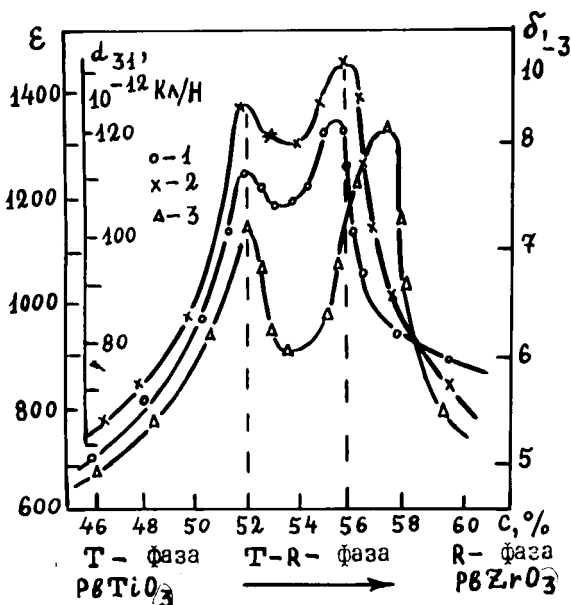


Рис. 14. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1), пьезоэлектрического модуля d_{31} (2) и логарифмического декремента δ (3) твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца (легированных 1% оксида ниобия) от содержания цирконата свинца.

твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца от содержания цирконата свинца. С помощью рентгенотструктурного и рентгенофазного анализов было доказано существование области двух (R- и T-) фаз, занимающей определенный интервал по концентрациям твердого раствора и имеющей две границы, разделяющие области T-, R- и (T-R)-фаз. Из рис. 13 и 14 видно, что на границах такой области наблюдаются по два экстремума ϵ_{ijk}^E , ϵ и δ , а внутри области — один, приходящийся приблизительно на середину области морфотропного фазового перехода. При этом абсолютные значения экстремумов (максимумов и минимумов) на границах МФП имеют разную величину: со стороны R-фазы большую величину, чем со стороны T-фазы. Наблюдается корреляция между концентрационными зависимостями упругих, акус-

тических (c_{ik} , E , δ) и диэлектрических (диэлектрической проницаемости ϵ и пьезомодуля d_{31}) характеристик (рис. 13 и 14).

Отмеченные закономерности могут быть объяснены с помощью доменной модели керамики, в основе которой лежит представление о движении доменных стенок разной ориентации. Известно, что в Т-фазе исследованных твердых растворов существуют 180° - и 90° -ные домены, а в R-фазе — 180° -, 109° - и 71° -ные домены [12–14]. Вдали от двухфазной (Т–R) области вклад в упругие и неупругие характеристики дают только 180° -ные домены. При приближении к двухфазной области со стороны Т-фазы увеличивается вклад 90° -ных доменов, а со стороны R-фазы — вклады 109° - и 71° -ных доменов (из-за увеличения их подвижности, о чем свидетельствует величина вектора спонтанной поляризации в области границ МФП) в модули упругости, затухание упругих волн, диэлектрическую проницаемость и пьезомодуль. Взаимодействие ультразвуковых волн с подвижными (“вибрирующими”) доменными стенками всех групп доменов приводит к резкому возрастанию δ (появлению пиков внутреннего трения) в районе границ двухфазной области и соответствующему уменьшению модулей упругости (или возрастанию дефекта модуля Юнга $\Delta E/E$). Причем экстремальные значения δ , c_{ik}^E , E , ϵ и d_{31} на границе области со стороны R-фазы больше, чем на границе области со стороны Т-фазы. Внутри МФП наличие областей разной кристаллографической симметрии приводит к ограничению подвижности доменных стенок разной ориентации и соответствующему уменьшению затухания волн в этой области (появлению минимума δ) и возрастанию модулей упругости (появлению максимумов c_{ik}^E на концентрационных зависимостях для твердых растворов).

Таким образом, в основе корреляционных зависимостей упругих и неупругих характеристик пьезокерамики на основе цирконата и титаната свинца в области МФП лежит единый доменный механизм, связанный с различными вкладами стенок разной ориентации в соответствующие свойства керамики. Сосуществование различных фаз в сочетании с образующимся непрерывным рядом твердых растворов создает хорошую возможность получения новых материалов с требуемыми свойствами для устройств пьезотехники.

Приведенные в докладе данные позволяют прогнозировать упругие и пластические свойства исследованных ацентричных кристаллов, находящихся в тепловых и радиационных полях.

1. *Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В.* Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов.— М.: Машиностроение, 1983, 80 с.

2. *Ботаки А. А., Мамонтов А. П., Ульянов В. Л., Чернов И. П.* Радиационно-стимулированная модификация структуры ионных диэлектриков и металлокерамики // Деп. в ВИНТИ, №511-В91 от 5.11.91, 46 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. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов / *Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др.*— М.: Наука, 1981, 496 с.

6. *Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах.— М.: Наука, 1989, 263 с.

7. *Арефьев К. П., Воробьев С. А., Прокопьев Е. П.* Позитроника в радиационном материальведении ионных структур и полупроводников.— М.: Энергоатомиздат, 1983, 88 с.

8. *Alshits V. I., Indenbom V. L.* Mechanism of dislocation drag // *Dislocations in Solids*, v. 7 / Ed. F. R. N. Nabarro.— Amsterdam et al.: N.-Holl, 1986, pp. 43-111.

9. *Чернов И. П., Шадрин В. Н.* Анализ содержания водорода и гелия методом ядерной отдачи.— М.: Энергоатомиздат, 1988, 128 с.

10. *Креймер Г. С.* Прочность твердых сплавов.— М.: Металлургия, 1971, 248 с.

11. *Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохначева Л. Н.* Водород и физические свойства металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1985, 230 с.

12. *Желудев И. С.* Физика кристаллических диэлектриков.— М.: Наука, 1968, 464 с.

13. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.— Л.: Наука, 1971, 476 с.

14. *Медовой А. И.* Рентгенографические и электрофизические исследования твердых растворов поликристаллических сегнетоэлектриков вблизи морфотропной фазовой границы.— Черногородка: Изд-е Ин-та физики твердого тела АН СССР, 1981, 16 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ПОМОЩЬЮ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ “НА ОТРАЖЕНИЕ”

С. Ю. Стефанович

Эффективность поиска новых сегнетоэлектриков (СЭ) в большой степени зависит от решения задачи надежного определения малых полярных искажений кристаллических структур в результате фазовых переходов с потерей центра инверсии. Задача особенно затруднена в тех случаях, когда исходная и полярная фазы принадлежат к одному лауэвскому классу симметрии, а их диэлектрические свойства маскируются повышенной электропроводностью. Определение основных параметров СЭ состояния — температуры Кюри (T_c) и спонтанной поляризации (P_S) — в этих условиях может быть эффективно проведено с помощью генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ). К настоящему времени различные способы изучения ГВГ в сегнето-, антисегнетоэлектриках и других веществах с дипольным упорядочением сложились в их материаловедении в физико-химический метод нелинейно-оптического фазового анализа. Наряду с поиском новых сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических кристаллов [1], методом ГВГ исследуются равновесия в твердофазных системах с сегнетоэлектрическими или другими нецентросимметричными фазами [2], взаимосвязь стрессовое-свойство в сегнетоэлектрических твердых растворах, кинетика образования нецентросимметричных структур в ходе химических реакций или кристаллизации в смесях, гелях и стеклах [3]. Для повышения надежности получаемых при этом данных и лучшей их сопоставимости при использовании объектов в различном физико-химическом состоянии (порошки, керамика, пленки) нами развит унифицированный подход к количественной оценке нелинейной активности поликристаллических или диспергированных веществ.

Физической основой метода выступает экспериментально установленная связь между величиной сигнала второй гармоники ($I_{2\omega}$) в мелкодисперсном поликристаллическом препарате (порошок, керамика), регистрируемым по схеме “на отражение” и сте-

пению ацентричного искажения кристаллической решетки [1, 2]. Количественной мерой искажения служит в неорганических диэлектриках векторная часть тензора нелинейной восприимчивости, пропорциональная величине P_3 .

Как известно, квадратичная оптическая поляризуемость вещества δ может быть разделена на векторную и септорную части $\delta = \delta^v + \delta^s$, первая из которых присуща только полярным структурам [1]. Для так называемых собственных сегнетоэлектриков $|\delta^v| \sim P_3$. Поскольку δ^s от температуры практически не зависит, изменение спонтанной поляризации (по закону $P_3 \sim \sqrt{T_c - T}$ в случае перехода второго рода) и определяет температурную зависимость сигнала ГВГ. Именно для сегнетоэлектрика с нецентросимметричной парафазой в сегнетофазе на некотором удалении от температуры Кюри T_c выполняется условие $I_{2\omega} = \text{const} + \alpha (P_3)^2 = \text{const} + \beta (T_c - T)$, а непосредственно ниже T_c : $I_{2\omega} = \text{const} + \gamma \sqrt{T_c - T}$. Выше T_c , когда $\delta^v = 0$, $I_{2\omega} = \text{const}$; если и $\delta^s = 0$ (центросимметричная парафаза), то $I_{2\omega} = 0$. Тем самым, постепенное исчезновение сигнала ГВГ при повышении температуры служит признаком сегнетоэлектрического перехода второго рода в центросимметричную парафазу, а сохранение ГВГ после перехода на постоянном уровне — признаком перехода в нецентросимметричную парафазу. Переходу первого рода должен отвечать скачок интенсивности сигнала второй гармоники.

Чтобы обеспечить стандартные условия для генерации второй гармоники в случае сегнетоэлектрических оксидов, получаемых различными методами (выращивание кристаллов, спекание керамики, твердофазные реакции или химический синтез в растворах) материалы должны быть приведены к одному состоянию дисперсности путем измельчения в тонкий порошок с размером зерна 3 мкм. Анализ показывает, если размер зерна (L) меньше максимального значения когерентной длины (l_{coh}), то интенсивность второй гармоники $I_{2\omega}$ выступает непосредственной мерой нелинейной активности. В большинстве оксидов это условие выполняется, если $L < 3$ мкм. При этом величина l_{coh} более не входит в выражение для интенсивности второй гармоники. Влияние толщины препарата на устраняется путем измерения излучения от образца по схеме "на отражение". Для усредненного по углам тензора нелинейной поляризуемости с хорошей точностью выполняется:

$$\langle d \rangle = Ad_{11}(\text{SiO}_2) \frac{(n+1)^3}{(n_{\text{SiO}_2} + 1)^3} \sqrt{I_{2\omega}/I_{\omega}}(\text{SiO}_2),$$

где n , n_{SiO_2} — показатели преломления материала и α -кварца, используемого как эталон, A — геометрический коэффициент, отражающий различия в угловом усреднении тензоров нелинейной поляризуемости для различных групп симметрии [4].

С помощью описанной методики нами выявлено и изучено около 130 новых сегнето-, антисегнето-, пьезо- и пьезоэлектрических соединений и фаз во многих классах оксидов и веществ оксидно-солевого характера, где до того они или не были известны, или были представлены единичными соединениями. Их основные характеристики приведены в табл. 1. Большую часть новых СЭ и родственных им веществ составляют оксиды со структурами, производными от ReO_3 и родственные перовскиту (гексагональные K-W -бронзы и слоистые перовскитоподобные структуры), а также оксиды со структурами, восходящими к CaF_2 и различным модификациям SiO_2 . Сегнетоэлектриком с высокой T_c оказался перспективный кристалл со структурой минерала стилвеллита LaVGeO_5 [5], с прикладной точки зрения интересны и некоторые другие бораты [6], фосфаты [7], и силикаты [8].

Таблица 1. Основные характеристики сегнетоэлектрических и родственных веществ с нецентросимметричной (нцс) структурой. СЭ — собственный сегнетоэлектрик, СЭнс — несобственный сегнетоэлектрик, СЭл — сегнетоэластик, ПьЭ — пьезоэлектрик, ПиЭ — пьезоэлектрик, СИП — суперионный проводник.

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}}(\text{SiO}_2)$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\frac{P_s, \text{мкКл}}{\text{см}^2}$
$\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	СлПС	$\text{Pna}2_1$	СЭ	2	1200	4 ± 2
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	СлПС	$\text{Pna}2_1$	СЭ	8	1200	8 ± 2
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	СлПС	$\text{P}2_1$	СЭ	1.7	1080	2.1
$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	СлПС	$\text{P}2_1$	СЭ	2.7	1250	2.5
SrLaTiTaO_7	СлПС	$\text{Pna}2_1$	СЭ	6.0	1100	8.7
SrPrTiTaO_7	СлПС	$\text{Pna}2_1$	СЭ	9.0	1100	10.7

Вещество	Структурный тип	Симметрия в низ-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(SiO_2)}$	T _c , °C	$\frac{P_s, \text{ мкКл}}{\text{см}^2}$
SrNdTiTaO ₇	СлПС	Rpa21	СЭ	2.4	1120	5.5
CaLaTiNbO ₇	СлПС	Rpa21	СЭ	7.2	1200	9.5
SrLaTiNbO ₇	СлПС	Rpa21	СЭ	7.0	1200	9.4
Ba ₄ Nb ₂ O ₉	гекс. BaTiO ₃	ромбич.	СЭ	3.0	250	4
Bi ₂ WO ₆	Bi-СлПС	Rba2	СЭнс	100	930	40
Bi ₂ MoO ₆	Bi-СлПС	Rca2 ₁	СЭнс.	60	640	25
Bi ₂ TeO ₅	Bi-СлПС	Abm2	СЭнс	30	780	14
Bi ₄ V ₂ O ₁₁	Bi-СлПС	ромбич.	СЭнс	0.4	720	1
Bi ₇ VO ₁₃	Bi-СлПС	?	СЭнс	1.0	450	1.5
Bi ₂ GeO ₅	Bi-СлПС	C2cm	СЭнс (?)	1.5	700	2
Bi ₂ SiO ₅	Bi-СлПС	C2cm	СЭнс	0.4	340	1
β-BiNbO ₄	Bi-СлПС	P1	СЭ (?)	2.0	1010	1
β-BiTaO ₄	Bi-СлПС	P1	СЭ (?)	1.7	730	1
KNbW ₂ O ₉	ГВБ	ромбич.	СЭнс	4	600	5
RbNbW ₂ O ₉	ГВБ	ромбич.	СЭнс	10	750	8
TlNbW ₂ O ₉	ГВБ	ромбич.	СЭнс	40	90	16
K ₂ ZrW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	1.8	680	3.4
K ₂ HfW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	2.6	700	4.2
Rb ₂ ZrW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	2.0	?	3.5
Rb ₂ HfW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	2.2	680	3.7
Cs ₂ TiW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	0.14	620	0.9
Cs ₂ ZrW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	0.10	?	0.8
Cs ₂ HfW ₅ O ₁₈	ГВБ	гекс.	СЭнс	0.12	600	0.85

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(SiO_2)}$	Tс, °С	$\frac{P_{Л1}}{см^2}$
Tl ₂ ZrW ₅ O ₁₈	ГВБ	гекс.	ПьЭ	0.1	нет	нет
Tl ₂ TiW ₅ O ₁₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	14	620	8.5
K ₂ Ti ₃ W ₇ O ₂₈	ГВБ	ромбич.	СЭнс	20	400	9
K ₅ LiW ₉ O ₃₀	ГВБ	ромбич.	СЭнс	0.4	?	1.6
K ₃ AlW ₈ O ₂₇	ГВБ	ромбич.	СЭнс	0.1	480	0.85
TiNbWO ₆	пироклор	тетраг. (?)	СЭ-СИП	100	60	20
RbNbWO ₆	пироклор	тетраг.	СЭ-СИП	40	110	12
Pb _{1.7} Ti _{0.8} Nb _{1.2} O _{6.3}	пироклор	псевдокуб.	СЭ	0.4	160	6.3
Pb _{1.5} Al _{0.3} Ti _{0.8} Nb _{1.2} O _{6.65}	пироклор	псевдокуб.	СЭ	0.7	140	8.4
Pb ₂ Sb ₂ O ₇	веберит	I2cm	СЭ	1.0	240	10
Sm ₃ NbO ₇	флоорит	Cmm2	СЭ?	0.1	60	1
Eu ₃ NbO ₇	флоорит	Cmm2	СЭ?		-60	
Gd ₃ NbO ₇	флоорит	Cmm2	СЭ?		-110	
In ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	R3m	СЭ	4.5	140	1
Sc ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	R3m	СЭ	1.2	120	0.5
La ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	I43m	ПьЭ	0.2	130	нет
Pr ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	I43m	ПьЭ	0.3	110	нет
Tb ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	I43m	ПьЭ	0.15	140	нет
Gd ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	I43m	ПьЭ	0.2		нет
Yb ₃ Sb ₅ O ₁₂	флоорит	I43m	ПьЭ	0.15		нет
LnSbO ₃ (Ln=La-Sm)	флоорит	P,mm2	СЭ	3-5	300-400	>1
Sb ₄ Ge ₃ O ₁₂	эвлитин	I43d	ПьЭ	0.2	140	нет

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(\text{SiO}_2)}$	Tс, °С	$\frac{P_s}{\text{мкКл}} \text{ см}^2$
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	эвлитин	I43d	ПьЭ	0.2	130	нет
BaGe_4O_9	бенитоит	P321	ПьЭ	0.1		нет
SrGe_4O_9	бенитоит	P321	ПьЭ	0.2		нет
$\alpha\text{-PbGe}_4\text{O}_9$	бенитоит	P321	ПьЭ	2.0		нет
$\gamma\text{-PbGe}_4\text{O}_9$	бенитоит	C2	СЭ	80	395 (?)	20
$\text{Pb}_3(\text{CeO}_4)\text{O}$	анти-перовскит	P2	СЭ (?)	0.1	360	0.2
$\beta\text{-PbTeO}_3$	KIO_3	I4 ₁	СЭ	1.5	260	1
Pb_3TeO_6	?	Pc	СЭ	0.2	220	0.3
$\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$?		ПьЭ (?)	3.5		
$\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$?	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	ПьЭ	2	220	нет
$\beta\text{-TeNb}_6\text{O}_{17}$	тетраг. К-W бронза	монокл.	СЭ (?)	0.5	240	>1
$\text{Te}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$?	ромбич.	СЭ(?)	2.0	215	>1
KAlGeO_4	тридимит	P6 ₃	ПиЭ	100	нет	
NaAlGeO_4	тридимит	P21	ПиЭ	0.2	нет	
BaGa_2O_4	тридимит	P6 ₃	СЭ	0.09	100	0.1
BaAl_2O_4	тридимит	P6 ₃	СЭ	0.07	130	0.1
SrAl_2O_4	тридимит	P21	СЭ-СИП	2.0	660	1
TlLiWO_4	кристобалит	монокл.	СЭ	200	200	10
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	1.1		нет
$\text{Cs}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	0.7		нет
$\text{Cs}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	1.0		нет

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(\text{SiO}_2)}$	Tс, °С	$\frac{P_1}{\text{мкКл}} \frac{\text{см}^2}{\text{см}^2}$
$\text{Cs}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	0.5		нет
$\text{Rb}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	7.0		нет
$\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P212 ₁ 2 ₁	СЭл	5.0	190	нет
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	1.0		нет
$\text{Tl}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	4.0		нет
$\text{Tl}_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	0.4		нет
$\text{Tl}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$	лангбейнит	P213	ПьЭ	0.2		нет
$\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$	$\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$	P63с	СЭнс	4.5	830	8
$\text{YTa}_7\text{O}_{19}$	то же	P63с	СЭнс	5.0		8.5
$\text{PrTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	10.5		13
$\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	1.5		5
$\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	12.7		14.2
$\text{GdTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	12.0		13.8
$\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	8.0		11.2
$\text{DyTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	5.0		8.5
$\text{ErTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с	СЭнс	1.3		4.4
$\text{TmTa}_7\text{O}_{19}$	---	P63с (?)	ПьЭ (?)	0.2		нет (?)
KTiOPO_4	КТР	Pna2 ₁	СЭ-СИП	420	950	64
RbTiOPO_4	---	Pna2 ₁	СЭ-СИП	355	790	59
TlTiOPO_4	---	Pna2 ₁	СЭ-СИП	325	580	49
$\text{YBa}_3(\text{VO}_3)_3$?	P63с	СЭ	6.0	640	5
$\text{Sm}_2\text{Ca}_9\text{O}_2(\text{VO}_3)_6$?	Ст	ПиЭ	24		

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(SiO_2)}$	T _c , °C	$\frac{P_s, \text{мкКл}}{\text{см}^2}$
Rb ₅ Sm(CrO ₄) ₄	пальмиерит	триг. (?)	СЭнс	0.1	265	1
Rb ₅ Eu(CrO ₄) ₄	пальмиерит	триг. (?)	СЭнс	0.3	300	1.5
Tl ₂ Pb(MoO ₄) ₂	пальмиерит	триг. (?)	СЭнс	70	375	20
Tl ₃ Li(MoO ₄) ₂	глазерит (?)	ромбич.	СЭнс	1.5	380	3
KNbSi ₂ O ₇	ажурные каркасные структуры	P4bm	СЭ (?)	360	>1000	?
K ₆ Nb ₆ Si ₄ O ₂₆		P6 ₂ m	ПиЭ-СИП	2.0	нет	нет
K ₄ Nb ₂ Si ₈ O ₂₃		P1	ПьЭ-СИП	22	?	?
Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	НАСИКОН	Сс	СЭ-СИП	0.3	60	1.5
Na ₃ Th ₂ (PO ₄) ₃	монацит	Сс	СЭ-СИП	0.6		2
(NH ₄) ₃ Nb ₃ F ₁₈ O	SrAlF ₅	I4cm	СЭ	1.5	235	3.7
Rb ₃ Nb ₃ F ₁₈ O	SrAlF ₅	I4cm	СЭ	10	320	9.5
K ₃ Nb ₃ F ₁₈ O	SrAlF ₅	I4cm	СЭ	6	315	2.3
Li ₄ NbO ₄ F	NaCl	иск. куб.	СЭ (?)	450		50
Li ₄ TaO ₄ F	NaCl	иск. куб.	СЭ	100	660	30
Bi ₃ O ₄ Br	слоистый	ромбич.	ПьЭ (?)	0.3		
LaTe ₂ O ₅ Br	то же	ромбич.	СЭ (?)	0.15		
NdTe ₂ O ₅ Br	---	ромбич.	СЭ (?)	0.20		
SmTe ₂ O ₅ Br	---	ромбич.	СЭ (?)	0.30	150	
GdTe ₂ O ₅ Br	---	ромбич.	СЭ (?)	5.0	280	
ErTe ₂ O ₅ Br	---	монокл.	СЭ (?)	0.15	30	
LuTe ₂ O ₅ Br	---	монокл.	СЭ (?)	0.12		

Вещество	Структурный тип	Симметрия в нцс-фазе	Свойства	$\frac{I_{2\omega}}{I_{2\omega}(\text{SiO}_2)}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\frac{P_3, \text{мкКл}}{\text{см}^2}$
$\text{Sm}_2\text{TeO}_4\text{I}$	----		?	0.15		
$\text{Gd}_2\text{TeO}_4\text{I}$	----		?	0.10		
LaSeI	FeOCl	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ (?)	1.0		3
GdSeI	то же	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	1.0	90	3
TbSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.7	115	2.4
DySeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.8	115	2.6
HoSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.8	120	2.6
ErSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	3.0	120	5
TmSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.5	125	2.2
YbSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	1.0	132	3
LuSeI	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	1.0	135	3
DySeBr	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.5	120	2.2
HoSeBr	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	1.0	120	3
ErSeBr	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.5	120	2.2
TmSeBr	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.4	125	2.0
LuSeBr	----	$\text{Pm}2_1\text{n}$	СЭ	0.5	125	2.2
KYF_4	флюорит	$\text{P}3_12$	Пьэ	0.04		нет
KErF_4	флюорит	$\text{P}3_12$	Пьэ	0.05		нет
KTmF_4	флюорит	$\text{P}3_12$	Пьэ	0.06		нет
KYbF_4	флюорит	$\text{P}3_12$	Пьэ	0.13		нет
NaYF_4	флюорит	$\text{P}6$	ПиЭ (?)	1.2		

Информация, получаемая методом ГВГ, не сводится только к указанным в табл. 1 параметрам. Вид температурной зависимости $I_{2\omega}$ определяет род фазового превращения. Для переходов I рода

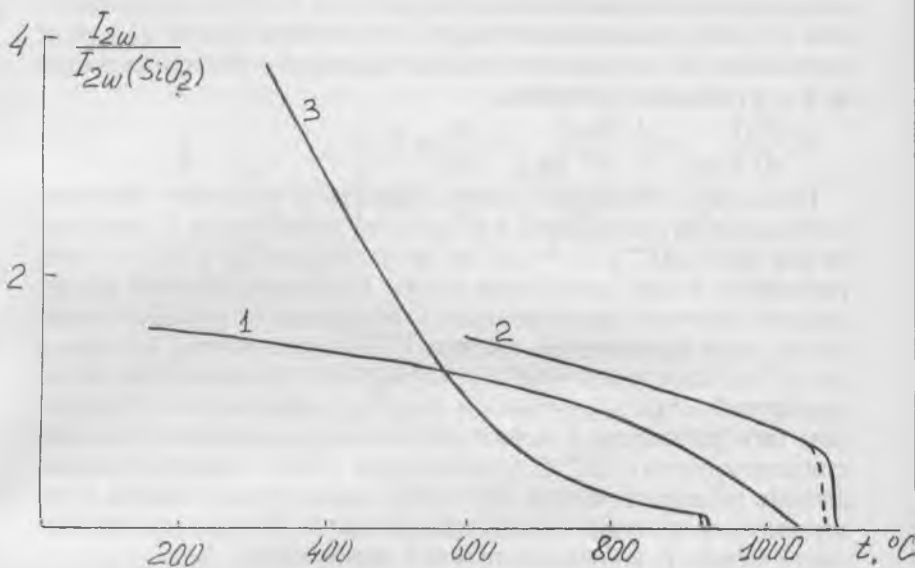


Рис. 1. Сигнал ГВГ для собственных сегнетоэлектриков $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1), SrNdTiTaO_7 (2) с переходами I и II рода, соответственно, и несобственного сегнетоэлектрика Bi_2TeO_5 (3) в режиме нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктир).

существует скачок P_s , что отражается в резком изменении интенсивности второй гармоники (рис. 1а и 1б). Соотношение $I_{2\omega} \sim P^2$ позволяет классифицировать СЭ переходы на собственные и несобственные.

Как уже отмечалось, для собственных сегнетоэлектриков выполняется условие $P_s \sim \sqrt{T_c - T}$. Отвечающий этому закону линейный спад $I_{2\omega}$ при $T \rightarrow T_c$ часто наблюдается экспериментально в достаточно широком интервале температур (рис. 1а и 1б). Квадратичная по температуре зависимость $I_{2\omega}$ при $T \rightarrow T_c$ характерна для несобственных сегнетоэлектриков (рис. 1в), для которых P_s линейно зависит от температуры, т. е. $P_s \sim T_c - T$.

Собственные сегнетоэлектрические переходы II рода или близкие ко II роду с $T_c \geq 1000^\circ\text{C}$ установлены, в частности, для СЭ со

слоистой перовскитоподобной структурой (СлПС). Представленные для них термодинамического потенциала вблизи T_c в виде разложения по четным степеням поляризации с коэффициентами α , β и γ позволяет получить:

$$P_s \frac{dP_s}{dT} \Big|_{T=T_c} = \frac{1}{2} \frac{dI_{2\omega}}{dT} \Big|_{T=T_c} = \frac{\alpha}{\beta \cdot \gamma} = \Gamma$$

Последнее отношение можно принять за обратную величину ангармонизма потенциала. Как видно из данных табл. 2, она близка для фаз СлПС с $L_n = La, Pr$, но падает для $L_n = Nd$, т. е. ангармонизм в ряду лантанидов растет. Поскольку высокий ангармонизм отвечает напряженным структурам, то неудивительно, что по мере продвижения по ряду РЗЭ их дититанаты, начиная с $L_n = Sm$, кристаллизуются в нормальных условиях уже не со структурой СлПС. Соединение $Sm_2Ti_2O_7$ образуется в структурном типе пирохлора и только под действием высокого давления стабилизируется с СлПС. Приведенные в табл. 2 количественные данные об ангармонизме СЭ СлПС согласуются в целом с утверждением критерия сегнетоэлектричества [9] о прямой зависимости между T_c и ангармонизмом в перовскитах.

Таблица 2. Термодинамические параметры сегнетоэлектрических переходов в оксидах со слоистой перовскитоподобной структурой

Сегнето- электрик	Фазы высокого давления			SrLaTiTaO ₇	SrPrTiTaO ₇	SrNdTiTaO ₇	La ₄ Ti ₁₁ Sc ₁ 2Ta ₁ 2O ₁₄
	Sm ₂ Ti ₂ O ₇	Eu ₂ Ti ₂ O ₇	CaLaTiTaO ₇				
T_c, C	1080	1250	1300	1100	1100	1120	1070
Род перехода	II	II	II	I	I	I	I
Ангармо- низм $\beta\gamma$, усл. α ед.	50	62	70	30	31	67	87

Использование метода ГВГ для определения параметров СЭ состояния особенно целесообразно в случае тех оксидов и солей, которые сочетают дипольное упорядочение с ионной проводимостью.

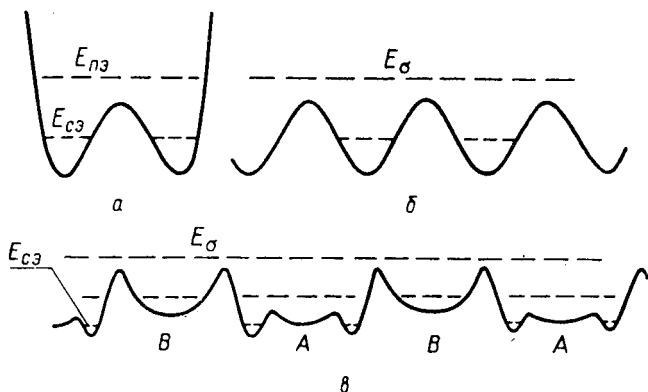


Рис. 2. Кристаллический потенциал подвижного иона а) в сегнетоэлектрике, б) в ионном проводнике, в) в ионном проводнике с возможностью сегнетоэлектрического упорядочения при низкой температуре. $E_{сэ}$, $E_{лэ}$, E_{σ} — энергия иона, отвечающая сегнетоэлектрическому, параэлектрическому и суперионному состояниям.

мостью (ИП). Сегнетоэлектрики—суперионные проводники (СЭ—СИП) являются новым видом активных диэлектриков. В последние годы их изучению уделяется значительное внимание. Множасьшие случаи обнаружения СЭ—ИП и СЭ—СИП в различных структурных типах (табл. 1) указывают на существование определенной общности в кристаллохимии СЭ и СИП. Действительно, обычное для критериев СЭ—состояния условие “рыхлости” кристаллической структуры в СИП дополняется требованием геометрической возможности перемещения мобильного иона из полости в полость через общие грани соприкасающихся полиэдров. При таком подходе различие между СЭ и СИП состояниями становится чисто энергетическим и определяется лишь степенью термического возбуждения мобильных ионов, которые в сегнетоэлектриках часто называют сегнетоактивными. Сказанное пояс-

няется на рис. 2. Форма потенциального рельефа на рис. 2в отвечает как случаю СЭ, так и СИП, причем в зависимости от параметров (глубины и крутизны) “глубокой” и “мелкой” потенциальных ям можно удовлетворить любому из трех вариантов сочетания СЭ и СИП:

- 1) состояния разнесены по температуре;
- 2) сменяют друг друга в точке T_c ;
- 3) сосуществуют в некотором интервале температур.

Экспериментально обнаружены все три варианта СЭ—СИП. Соответствующие примеры подробно рассмотрены в обзоре [10]. По-видимому, наибольший научный и практический интерес имеет вариант (2). Для него, как показывает термодинамический анализ, существует взаимосвязь СЭ и СИП свойств. Реально схеме на рис. 2 отвечают каркасные или слоистые структуры, построенные соединением общими гранями разнородных полиэдров так, что образуются пересекающиеся каналы проводимости. Такие гетеродесмичные структуры выделены в [11] как наилучшим образом приспособленные для быстрого ионного транспорта.

Яркие примеры сочетания сегнетоэлектричества и ионной проводимости обнаружены в последнее время среди соединений с ажурными кристаллическими каркасами типа титанил—фосфата калия (KTiOPO_4 , КТР). Определенная общность структурных предпосылок реализации в них катионной подвижности и полярных дисторсий проявилась в том, что все без исключения члены семейства КТР являются сегнетоэлектриками, а некоторые его представители (KTiOPO_4 , RbTiOPO_4 и некоторые другие) обладают к тому же рекордной нелинейно—оптической эффективностью. Исторически именно высокая оптическая нелинейность выдвинула кристаллы КТР в семидесятые годы в число наиболее интенсивно исследуемых объектов. Тем не менее, несмотря на большое внимание к КТР и его аналогам, выявление сегнетоэлектрической природы их оптической нелинейности было задержано на долгое время сочетанием большой ионной проводимости и высоких T_c . Обнаруженное нами в [12] для KTiOPO_4 исчезновение $I_{2\omega}(T)$ по линейному закону позволило впервые отнести этот важный нелинейно—оптический кристалл к числу сегнетоэлектриков и определить для него $T_c = 934^\circ\text{C}$. Впоследствии методом ГВГ обнаружены и классифицированы как сегнетоэлектрические фазовые переходы в наиболее многочисленной группе соедине-

ний со структурой КТР — силикатах и германатах $AMOXO_4$, где $A = Na, K, Ag$; $M = Sb$; $X = Si$ и $A = Na, K, Rb, Tl, Ag$; $M = Sb, Ta$; $X = Ge$ [13, 14].

В рядах сегнетоэлектриков одного структурного типа, а также в их твердых растворах, влияние химического состава и тонких деталей кристаллической структуры на устойчивость структуры и связанные с ней свойства может быть проанализировано на основе количественных данных по зависимостям $I_{2\omega}(T, x)$. Показано, что наиболее широкие возможности влияния на нелинейно-оптическую активность имеются для сегнетоэлектриков семейства титанил-фосфата калия. Вытекающая из вида зависимостей $I_{2\omega}(T, x)$ в твердых растворах со структурой титанал-фосфата калия меньшая скорость температурного изменения $I_{2\omega}$ при $T \rightarrow T_c$ для твердого раствора на основе $KNbOGeO_4$ по сравнению с $KTiOPO_4$ показывает увеличение ангармоничности термодинамического потенциала $1/\Gamma$. Последнее означает меньшую степень устойчивости фазы $KNbOGeO_4$, что делает невозможным ее получение в обычных условиях [15].

Основанный на методе ГВГ нелинейно-оптический фазовый анализ успешно применяется для построения фазовых диаграмм в субсолидусной области для систем твердых растворов на основе сегнето- и антисегнетоэлектриков, в том числе и с участием твердоэлектролитных фаз. Поскольку измерения $I_{2\omega}$ в рядах твердых растворов проводятся на порошках, то для надежного определения фазовых границ и установления закономерностей в концентрационных зависимостях нелинейной восприимчивости необходимо строго соблюдать постоянство размеров кристаллических зерен для всех составов (обычно $L \sim 3$ мкм). В этих условиях определены субсолидусные фазовые диаграммы систем с переходами первого и второго рода: Bi_2WO_6 - Bi_2MoO_6 [16], $SbNbO_4$ - $SbSbO_4$ [17], α - $PbGe_4O_9$ - $SrGe_4O_9$ [18], $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ - $Na_nM_2(PO_4)_3$, где $n = 1, 3$; $M = Fe, Cr, Ge, Ti, Ln$ [7] и $LaBXO_5$ - $PrBXO_5$ ($X = Si, Ge$) [19].

При построении x, T -диаграмм и классификации состояний согласно кристаллической симметрии и свойствам данные ГВГ анализируют как по величине сигнала $I_{2\omega}$, так и по его зависимости от размера кристаллитов и температуры. При этом совокупность данных ГВГ для широкого круга объектов подтверждает классификацию [2, 20], согласно которой значение $I_{2\omega} = 10^{-2} I_{2\omega}(SiO_2)$ выступает нижней границей ГВГ для оксидов

и солей с ацентричной структурой. В ряде centrosимметричных веществ $I_{2\omega}$ превышает указанное граничное значение на один или даже на два порядка. К ним относятся диполь-содержащие системы, включающие СЭ в их centrosимметричных парафазах и АСЭ, в которых энергия антипараллельного упорядочения диполей близка энергии их упорядочения по СЭ типу. В обоих случаях интенсивность второй гармоники спадает с температурой по экспоненциальному закону $I_{2\omega} \sim \exp(E_d/kT)$. Здесь k — постоянная Больцмана, а E_d имеет смысл энергии закрепления электрического диполя на дефекте в centrosимметричной в целом среде [21] и составляет в парафазах СЭ перовскитов десятки доли электрон-вольта. В фазах “смятия” E_d возрастает до 1 эВ и падает ниже 0.1 эВ в АСЭ-фазах. Последнее обстоятельство позволило выявить АСЭ-фазы при нелинейно-оптическом фазовом анализе систем $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ [22] в случае $x = 0.12$ при $y = 0.3$, $T \leq 220^\circ\text{C}$ и $y = 0.5$, $T \leq 90^\circ\text{C}$ (рис. 3). E_d порядка энергии активации электронной проводимости E_σ наблюдается в суперионных фазах СЭ-СИП. Близость E_d и E_σ здесь становится понятной с учетом схемы на рис. 2в, согласно которой термическое разрушение СЭ диполя, образованного смещенным ионом, одновременно служит актом перевода иона в высокоподвижное состояние.

Таким образом, с использованием метода ГВГ обнаружено и изучено большое число сегнетоэлектриков и родственных им веществ, в том числе с принципиально новым строением и новыми сочетаниями физических и физико-химических свойств. Среди таких веществ видное место занимают сегнетоэлектрики — ионные и суперионные проводники, образующие новый перспективный для исследования класс активных диэлектриков. На основе величины и температурной зависимости генерации второй оптической гармоники, измеренной по описанной методике (табл. 1), все диэлектрики могут быть эффективно разделены в соответствии с физической природой их нелинейности. Помимо линейных диэлектриков с незначительной ГВГ отчетливо различаются три основных группы:

— пьезоэлектрики и несегнетоэлектрические пьезоэлектрики с нелинейно-оптической активностью, слабо зависящей от температуры, $I_{2\omega} = \text{const}$. Эти вещества, как правило, обладают жесткой кристаллической структурой, что затрудняет их кристаллохимическое модифицирование с целью получения более высоких характеристик. Тем не менее, в этой группе обнаружены вещества с

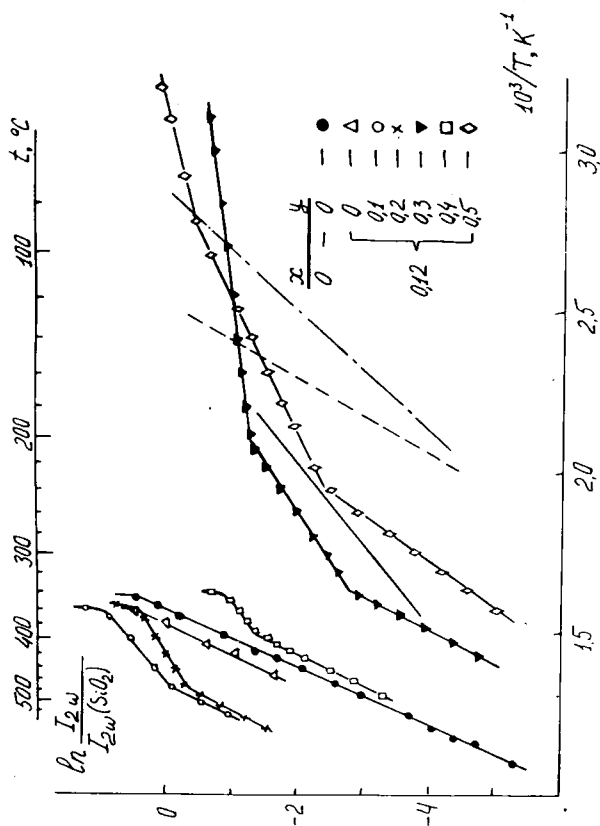


Рис. 3. ГВГ в центросимметричных фазах системы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$. Для сравнения приведены аналогичные данные для керамики BaTiO_3 (сплошная линия без точек) и измельченных монокристаллов RbNbWO_6 и PbNbWO_6 (пунктир и штрих-пунктир).

достаточно большой нелинейностью, преимущественно в классе боратов. Определенный практический интерес может иметь также стабильная в широком интервале температур высокая нелинейно-оптическая активность нового силиката-ниобата калия KNbSi_2O_7 ;

— сильная зависимость нелинейно-оптической активности от температуры и состава характерна для собственных сегнетоэлектриков, у которых спонтанная поляризация P_s является единственным параметром разложения в степенной ряд свободной энергии;

— вторая гармоника низкой интенсивности наблюдается в centrosymmetric параэлектриках и антисегнетоэлектриках, где ее происхождение связано с флуктуациями спонтанной поляризации. Интенсивность второй гармоники здесь быстро убывает с температурой по экспоненциальному закону, что позволяет уверенно выделять эту группу нелинейных диэлектриков.

1. Kurtz S. K., Dougherty J. P. // Syst. Mater. Anal, 1978, v.4, p.269.
2. Леонов А. П., Стефанович С. Ю. В сб.: Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве.— М.: МДНТП, 1984, с. 21.
3. Стефанович С. Ю., Сигаев В. Н. // Физика и химия стекла, 1995, т. 21 (в печати).
4. Kurtz S. K., Perry T. T. // J. Appl. Phys, 1968, v. 39, p. 3798.
5. Стефанович С. Ю., Милль Б. В., Буташиин А. В. // Кристаллография, 1992, т. 37, с. 965.
6. Стефанович С. Ю., Сигаев В. Н., Дечев А. В., Мосунов А. В., Самыгина В. Р., Саркисов П. Д. // Неорганические материалы, 1996, т.31 (в печати).
7. Калинин В. Б., Стефанович С. Ю. Катионная подвижность в ортофосфатах. М.: ВИНТИ, 1992. Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела, т. 8.
8. Mosunov A. V., Mill B. V., Dimitriva O.V., Stefanovich S.Yu. Int. Symp. Ferro-, piezoel. mater. and their applications. 1994. Moscow. Abstracts, P03—3—16.
9. Вевецев Ю. Н., Полнтова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария.— М.: Химия, 1985.
10. Стефанович С. Ю., Иванова Л. А., Астафьев А. В. Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках. М., НИИТЭХИМ, 1989
11. Филипенко О. С., Атовмян Л. О., Пономарев В. И., Литвин Б.Н., Дмитрирова О. В., Леонова А. С., Ткачева Н. С., Укше Е. А. // Докл. АН СССР, 1985, т. 31, с. 430.
12. Леонов А. П., Воронкова В. И., Стефанович С. Ю., Яновский В. К. // Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, с. 85.
13. Stefanovich S. Yu., Mill B. V., Butashin A. V. // Ferroelectrics, 1993, v. 144, p. 237.

14. Милль Б. В., Бутащин А. В., Стефанович С. Ю. // ЖНХ, т.38, с.947.
15. Бутащин А. В., Милль Б. В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. // ЖНХ, 1994, т. 39, с. 1443.
16. Леонов А. П., Воронкова В. И., Стефанович С. Ю., Яновский В.К. // ЖНХ, 1986, т. 31, с. 3110.
17. Леонов А. П., Стефанович С. Ю., Кукуева Л. Л., Вeneвцев Ю. Н. // Кристаллография, 1984, т. 29, с. 1027.
18. Герцен Н. П., Буш А. А., Стефанович О. Ю., Вeneвцев Ю. Н. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1982, т.18, с.283.
19. Стефанович С. Ю., Сигаев В. Н., Дечев А. В., Мосунов А. В. // ЖНХ, 1995, Т.40 (в печати).
20. Стефанович С. Ю., Вeneвцев Ю. Н. // Изв.АН СССР. Сер.физ, 1977, т. 41, с. 537.
21. Леонов А. П., Стефанович С. Ю., Струков Б. А., Вeneвцев Ю. Н. В сб.: Оптика анизотропных сред. М.: МФТИ, 1985, с.57.
22. Palatnikov M., Voloshina O., Serebryakov Yu., Kalinnikov V., Bormanis K., Stefanovich S. // Ferroelectrics. 1992. v. 131, p. 227.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОГНОЗ НОВЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Б. В. Безносиков, К. С. Александров

Приводятся результаты кристаллохимического анализа слоистых перовскитоподобных структур в составах $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$ (A , B — катионы, X — анион, m — количество слоев октаэдров в перовскитоподобном блоке структуры). Прогноз новых соединений. Данная публикация является журнальным вариантом нашего пре-принта [1].

Введение

Среди множества вариантов размещения атомов в кристаллической решетке, отвечающих минимуму свободной энергии, октаэдрические структуры занимают одно из ведущих положений. В перовскито- и эльпасолитоподобных структурах октаэдры соединены вершинами и образуют объемный каркас в идеальном случае с кубической симметрией [2, 3, 4]. В структурах типа ReO_3 при сохранении высокой симметрии не заполнены катионами кубо-октаэдрические анионные пустоты. Такая же ситуация наблюдается в структурах семейства $NaSbF_6$ [5,6], где в угоду высокой симметрии катионами заняты не все анионные октаэдры. Существование слоистых перовскитоподобных кристаллов можно считать следующей иерархической ступенью в борьбе за сохранение высокосимметричных структурных фрагментов в виде октаэдрических слоев.

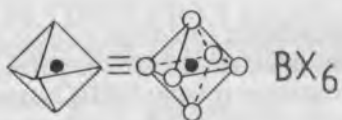
Анализ структур и прогноз новых слоистых соединений в составах $ABCX_6$ (A , B , C — катионы) выполнен нами ранее и приведен в публикациях [7, 8]. В слоистых кристаллах при изменении температуры возможны структурные фазовые переходы. Результаты кристаллографического анализа искажений правильной структуры кристаллов с исходными фазами $G_0 = I4/mmm$ и $G_0 = P4/mmm$ за счет малых поворотов октаэдров приведены в [9, 10]. Цель данной работы: прогноз новых многослойных октаэдрических кристаллов с общей формулой $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$.

Анализ структур

Среди слоистых перовскитоподобных структур (СЛПС) есть особая разновидность кристаллов, в большинстве составов которых присутствует висмут. Среди оксидов группу СЛПС выделяют общей формулой $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ [11], где А и В — катионы с координационными числами: $KЧ_B = 6$, $KЧ_A > 6$. Если допустить, что в образовании этих структур могут принимать участие и другие ионы, то общая формула принимает вид: $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$. На рис. 1 изображены три тетрагональных прафазы с $m = 1, 2, 3$. Структуры содержат перовскитоподобные октаэдрические блоки, разделенные промежуточными прослойками.

Прафазой многих однослойных СЛПС рассматриваемого типа является фаза, родственная структуре Bi_2NbO_5F (фаза Ауривиллиуса) [12]. Bi_2NbO_5F имеет тетрагональную решетку с пространственной группой $D_{4h}^{17} - I4/mmm$. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы ($Z=2$), см. рис. 1. Анионы в структуре разупорядочены. Ниобий находится в центре анионного октаэдра. Координация висмута 8+5: $4 \times 2.288 \text{ \AA}$; $4 \times 2.862 \text{ \AA}$; $4 \times 3.409 \text{ \AA}$; $4 \times 3.485 \text{ \AA}$. Подобное строение имеют кристаллы Ba_2MF_6 ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg$). Они тоже тетрагональные с вероятными пространственными группами $I4/mmm$, $I422$ [13], $I4$, $I4/m$ [14] (тип Ba_2MF_6). Координация бария — искаженный кубооктаэдр с расстояниями катион—анион: $4 \times 2.616 \text{ \AA}$; $4 \times 2.900 \text{ \AA}$; $4 \times 3.171 \text{ \AA}$. Расстояние до тринадцатого аниона 3.749 \AA .

Поскольку катион А в структурах смещен из центра анионного кубооктаэдра вдоль главной оси ячейки, то в интерпретации строения прослойки возможны несколько вариантов. В Ba_2MnF_6 (или в Ba_2NiF_6 на рис. 2) барий имеет небольшое смещение и координацию его можно считать кубооктаэдрической. В Bi_2NbO_5F смещение больше и в окружении висмута восемь анионов — свернутый куб. Но в этих многогранниках ближайшими являются четыре аниона (верхние в многогранниках на рис. 2). Они образуют с катионами А квадратные пирамиды, вершины которых выходят из плоскости слоя поочередно на $\pm \Delta Z$. На рисунках структур эти прослойки принято изображать в виде пирамид, хотя окружение висмута или бария от восьми до двенадцати анионов (см. рис. 2). С другой стороны расположение атомов в прослойках фаз Ауривиллиуса можно представить искаженным фрагментом структуры типа BiF_3 [1].



- A
- B
- X

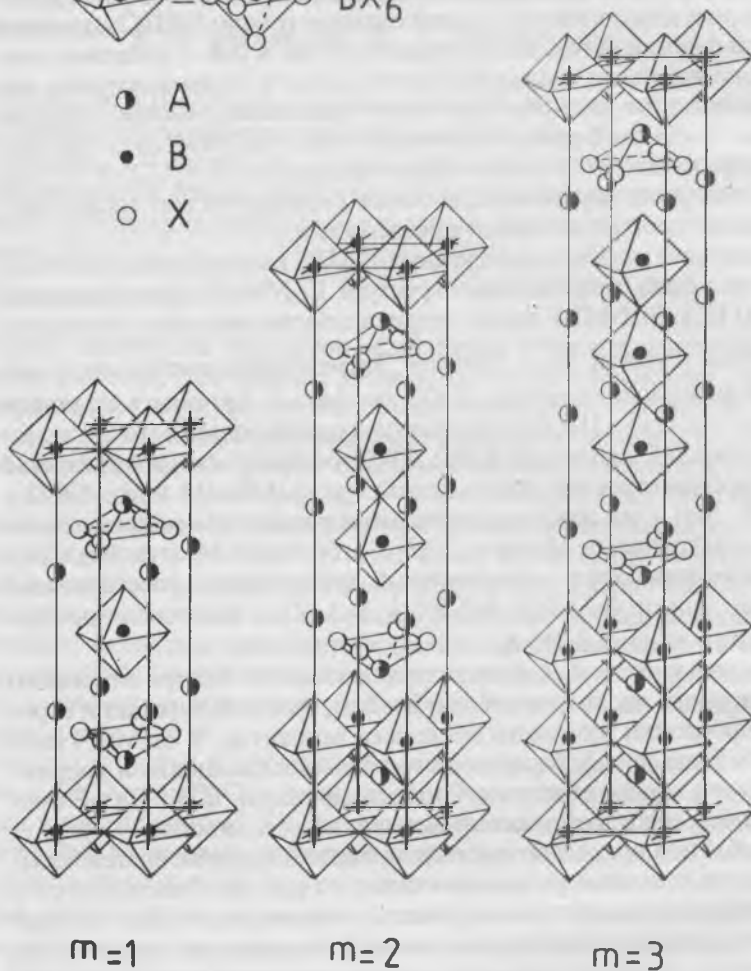


Рис. 1. Фазы Ауривиллиуса с $m = 1, 2, 3$.

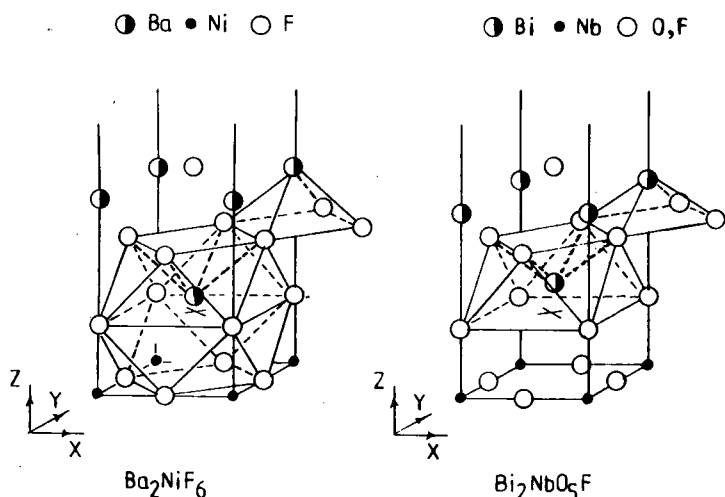


Рис. 2. Координационные многогранники вокруг Bi в Bi_2NbO_5F и вокруг Ba в Ba_2NiF_6 .

Соединений со слоистыми структурами в составах $A_{m+1}V_mX_{3m+3}$ известно порядка 60 [1, 10, 14], в основном это оксиды. Многие из них являются сегнето- и антисегнетоэлектриками [15]. Практически реализованы составы СЛПС с $m \leq 5$.

Известны так называемые фазы Силлена, которые построены чередованием таких же прослоек, как в фазах Ауривилиуса, и одинарных, двойных, тройных слоев анионов. Здесь эти структуры мы не рассматриваем, а интересующихся адресуем к обзору [16]. Силленские фазы наиболее простых составов принадлежат к структуре типа $PbFCI$ ($P4/nmm$, $Z=2$) и поэтому ряды этих соединений могут быть дополнены галогенидами и фторидхлоридами щелочноземельных металлов [2].

Синтезированы смешанно-слоистые перовскитоподобные соединения с висмутом, с общей формулой $Bi_2A_{2m-1}B_{2m+1}O_{6m+9}$ с разным числом перовскитоподобных слоев в пределах одной ячейки [17-19]. Их общую формулу можно представить в виде:

$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-} \cdot (\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}'_{n-1}\text{B}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, где m, n — число октаэдрических слоев в соседних блоках.

Есть соединения со слоистыми структурами, родственные как фазам $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, так и фазам Силлена. В них слои октаэдров упорядочены, перемежаются слоями квадратных пирамид BiO_4 и слоями хлоров. Кислороды образуют полиэдры, как в фазах Ауривиллиуса, а хлоры расположены слоями, как в фазах Силлена [20]. Структуры могут быть многослойными.

Устойчивость слоистых структур зависит от согласованности расстояний между атомами на границе прослойки и октаэдрического блока. Если представить прослойку фаз Ауривиллиуса в виде пирамид AX_4 , то можно предположить, что при такой конструкции она в определенных пределах может подстраиваться под размеры октаэдрического блока. Об этом говорит достаточно широкий разброс в расстояниях А-Х для кристаллов, структуры которых расшифрованы. На этом же принципе подстройки прослоек и октаэдрических блоков в структурах прорастания были найдены ряды высокотемпературных сверхпроводников. Многие слоистые кристаллы при комнатной температуре имеют искажения. Большинство окисных соединений имеют высокие температуры фазовых переходов в прафазы. Это говорит об устойчивости соединений и о том, что такое качество они унаследовали от окисных перовскитов.

Прогноз новых соединений

Формулы вероятных, наиболее простых соединений, относящихся к составам $\text{A}_{m+1}\text{B}_m\text{X}_{3m+3}$, в зависимости от валентности аниона и числа перовскитоподобных слоев в блоке, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Вероятные составы наиболее простых фаз Ауривиллиуса

m	Формула	Составы при анионах	
		X ⁻	X ²⁻
1	A_2BX_6	$\text{A}_2^{2+}\text{B}^{2+}\text{X}_6^-$	$\text{A}_2^{3+}\text{B}^{6+}\text{X}_6^{2-}$ ($\text{A}_2^{4+}\text{B}^{4+}\text{X}_6^{2-}$) ($\text{A}_2^{5+}\text{B}^{2+}\text{X}_6^{2-}$)

m	Формула	Составы при анионах	
		X ⁻	X ²⁻
2	A ₃ B ₂ X ₉	A ₃ ⁺ B ₂ ³⁺ X ₉ ⁻	(A ₃ ²⁺ B ₂ ⁶⁺ X ₉ ²⁻) (A ₃ ⁴⁺ B ₂ ³⁺ X ₉ ²⁻)
3	A ₄ B ₃ X ₁₂	---	A ₄ ³⁺ B ₃ ⁴⁺ X ₁₂ ²⁻
4	A ₅ B ₄ X ₁₅	---	A ₅ ²⁺ B ₄ ⁵⁺ X ₁₅ ²⁻
5	A ₆ B ₅ X ₁₈	---	A ₆ ⁺ B ₅ ⁶⁺ X ₁₈ ²⁻
6	A ₇ B ₆ X ₂₁	---	---
7	A ₈ B ₇ X ₂₄	---	---

Примечания:

1. Прочерк означает, что в данном составе невозможна электронейтральность ионов.
2. Круглыми скобками выделены наименее вероятные составы.

Анализ структурных данных показал, что слоистые перовскито-подобные структуры (СЛПС) с одновалентными анионами известны с $m = 1, 2$ в составах, где $A = A^+$ или A^{2+} и $B = B^{2+}$. В соединениях с более высокоразрядными катионами В образуются другие структуры. Например, в составах $ABCX_6$ кристаллы типов K_2PtCl_6 , K_2MnF_6 , K_2GeF_6 и др. [21, 22]. СЛПС с двухвалентными анионами содержат катионы: $A = A^{2+}$ или A^{3+} , $B = B^{4+}$ и B^{5+} или их комбинации. Катионы B^{6+} образуют октаэдры, если число анионов в формуле соединения кратно шести. Катион B^{3+} участвует только в сложных составах в комбинации с более высокоразрядными катионами. СЛПС с двухвалентными катионами В среди оксидов и с трехвалентными анионами нам не известны.

Поскольку позиции А в СЛПС характеризуются высоким координационным числом ($KЧ = 8-12$), то их могут занимать только крупные катионы, по размерам соизмеримые с анионами и с валентностями от $1+$ до $3+$ включительно. Среди четырехвалентных нет катионов достаточной величины. В позициях В могут быть катионы средней величины с валентностями от $2+$ до $6+$. Таким образом, практическая реализация составов может быть при валентностях анионов $1-$ и $2-$. При этом нужно иметь в виду, что не все структуры будут слоистыми.

В образовании многослойных структур в висмутовых оксидах участвует ограниченный ассортимент катионов В (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}). Параметры ячеек а и b у этих соединений различаются очень незначительно:

$$b_{\max} = 5.568 \text{ \AA} \text{ для } BaBi_2Ta_2O_9 [15, 23],$$

$$a_{\min} = 5.365 \text{ \AA} \text{ для } PrBi_3Ti_3O_{12} [15, 24].$$

Разность между этими значениями параметров составляет 0.203 Å или ~3.8% по отношению к a_{\min} . В окисных соединениях относительный размер катиона В (R_B/R_X) изменяется от 0.457 до 0.432. Идеальное октаэдрическое анионное окружение допускает уменьшение значения (R_B/R_X) до 0.414, что соответствует радиусу катиона В: $R_B = 0.414R_X = 0.414 \cdot 1.40 = 0.58 \text{ \AA}$. Таким образом, можно предположить, что фазы Ауривиллиуса для соединений с $A = Bi^{3+}$ в оксидах должны существовать при значениях $R_B = (0.58-0.64) \text{ \AA}$. Этим условиям удовлетворяют катионы (в скобках даны значения радиусов для КЧ=6 по системе Шеннона [25]):

$$B^{6+} = Mo (0.59), W (0.60);$$

$$B^{5+} = Sb (0.60), W (0.62), Nb (0.64), Ta (0.64);$$

$$B^{4+} = V (0.58), Fe (0.585), Ti (0.605);$$

$$B^{3+} = As (0.58), Ni (0.60), Co (0.61), Cr (0.615), Ga (0.62), V (0.64), Fe (0.645).$$

Среди двухвалентных нет катионов с нужными размерами.

В качестве катионов А, с обязательным наличием в составах Bi^{3+} , могут выступать крупные двух- и трехвалентные катионы:

$$A^{2+} = Ba, Sr, Ca, Pb, Cd;$$

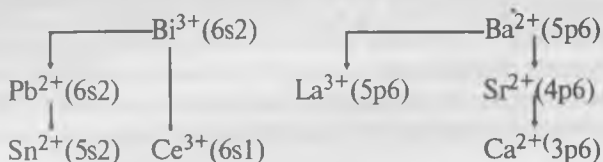
$$A^{3+} = La, Sm, Nd, Pr, Ce.$$

Но чем больше различие в размерах катионов A^{n+} с Bi^{3+} , тем большая молярная доля Bi^{3+} должна быть введена в состав для образования слоистой структуры. За счет вхождения избыточного висмута в перовскитоподобные слои облегчается геометрическое согласование расстояний между атомами на границе октаэдрического слоя и прослойки. С увеличением радиуса редкоземельного элемента область существования СЛПС расширяется. Значит, катионы крупнее висмута могут участвовать в образовании слоистых структур. Что и подтверждается структурами соединений Ba_2MF_6 .

Как же расширить в рассматриваемых СЛПС ассортимент катионов А? Нам известен единственный невисмутый кристалл $Pb_2Nb_3O_7F_5$ [26]. В нем перовскитоподобный блок содержит три слоя октаэдров. Кубооктаэдрические анионные пустоты в октаэдрических блоках не заняты катионами. По этому признаку струк-

тура родственна типу ReO_3 . Эта особенность в строении обеспечивается высокой валентностью ниобия. Анионы частично упорядочены. Формулу соединения нужно представлять в виде $\square_2\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}_5$, где \square — вакансия. Так что двухвалентный свинец в союзе с высокоразрядными катионами в оксифторидах может образовывать слоистые структуры.

В пользу этого говорит и то, что в тетрагональной фазе PbO ($P4/nmm$, [27]) образуются пирамиды PbO_4 или фазы Силлена. Кроме того Pb^{2+} имеет однотипную с Bi^{3+} внешнюю электронную оболочку (6s2) [26]. Если исходить из подобия внешних электронных оболочек наиболее крупных катионов, то ассортимент их в позициях А СЛПС можно расширить, считая прототипами соединения с висмутом и барием:



Но при этом нужно скорректировать размеры катионов B^{n+} под размер нового катиона А.

СЛПС с висмутом образуются в пределах $R_B/R_A = 0.44-0.47$; с барием — $R_B/R_A = 0.43-0.52$. Для $\square_2\text{Pb}_2\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}_5$ $R_B/R_A = 0.43$. Если ограничиться этими соотношениями R_B/R_A , то для приведенных выше катионов А геометрические пределы катионов В представлены в табл. 2.

Таблица 2. Предельные радиусы катионов В (R_B) в предполагаемых составах $A_{m+1}B_nX_{3m+3}$

Катион А	R_A^{XII} (А)	$R_B^{\min}-R_B^{\max}$ (А)
Bi^{3+} (6s2)	(1.35) [*]	0.59-0.64
Ba^{2+} (5p6)	1.61	0.69-0.83
Sr^{2+} (4p6)	1.44	0.62-0.74
Ca^{2+} (3p6)	1.34	0.57-0.69

Катион А	R_A^{XII} (Å)	$R_B^{\min}-R_B^{\max}$ (Å)
Pb^{2+} (6s2)	1.49	0.64-0.77
Sn^{2+} (5s2)	(1.42)*	0.60-0.73
La^{3+} (5p6)	1.36	0.59-0.64
Ce^{3+} (6s1)	1.34	0.58-0.64

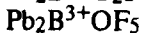
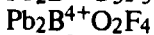
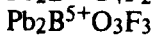
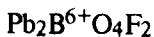
* В скобках — радиусы катионов, рассчитанные для $KЧ=12$.

Для фторидов и оксифторидов границы существования СЛПС будут примерно такими же, т. к. значения радиусов O^{2-} (1.40 Å) и F^- (1.33 Å) близки. Соблюдая условие электронейтральности, используя систему ионных радиусов [25], можно составить таблицу формул химических соединений, в которых вероятны СЛПС. Но она будет очень большой и нет возможности привести ее полностью.

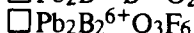
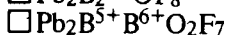
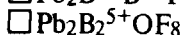
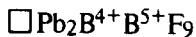
Выбор объектов для изучения должен быть подчинен конкретной задаче обнаружения нужных физических свойств, а это в первую очередь будет определяться катионами В. Поэтому мы приводим здесь только часть предполагаемых составов.

Вероятные составы СЛПС для $A = Pb^{2+}$:

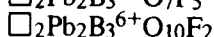
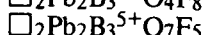
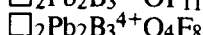
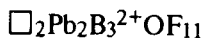
$m=1$ (A_2BX_6)



$m=2$ ($A_3B_2X_9$)



$m=3$ ($A_4B_3X_{12}$)



Число составов можно увеличить змещением Pb^{2+} на Sn^{2+} .

Ряд известных фторидов можно продолжать за счет Sr^{2+} , Ca^{2+} , но ассортимент их уменьшится и с участием кальция возможно получение только одного соединения Ca_2NiF_6 .

Набор кристаллов может быть существенно увеличен за счет усложнения составов и введения в позиции А и В комбинаций катионов. Учитывая приведенные выше закономерности и стремясь

излишне не расширять перечень новых соединений, наиболее вероятные составы новых СЛПС приведены в таблице 3.

Вскоре после опубликования препринта [1] нам стала известна структура Sb_2WO_6 ($P1$, $a=5.554$, $b=4.941$, $c=9.209$ Å; $\alpha=90.05^\circ$, $\beta=96.98^\circ$, $\gamma=90.20^\circ$ [28]). Она слоистая, вольфрам находится в шестикратном кислородном окружении — искаженный октаэдр. Атомы Sb и O занимают позиции с кратностью 1/2 и имеют смещения так, что родство с фазой Ауривилиуса угадывается с большим трудом. Но внешняя электронная оболочка катиона Sb^{3+} — $5s2$, что согласуется с типом оболочки Bi^{3+} ($6s2$). Таким образом, ассортимент слоистых кристаллов может быть расширен за счет Sb^{3+} и первым кандидатом в этом списке будет Sb_2MoO_6 .

Таблица 3. Комбинации наиболее вероятных составов слоистых структур с одно- и двухвалентными катионами в фазах $A_{m+1}B_mX_{3m+3}$.

A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}	A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}
m=1 (A_2BX_6)			m=4 ($A_5B_4X_{15}$)		
* A_2^+	B^{4+}	X_6^-	$A_4^+A^{3+}$	B_4^{2+}	X_{15}^-
* A^+A^{2+}	B^{3+}	X_6^-	A_5^{2+}	B_4^{5+}	X_{15}^{2-}
# A_2^{2+}	B^{2+}	X_6^-	$A^+A_3^{2+}A^{3+}$	B_4^{5+}	X_{15}^{2-}
# A_2^{3+}	B^{6+}	X_6^{2-}	$A_2^+A^{2+}A_2^{3+}$	B_4^{5+}	X_{15}^{2-}
m=2 ($A_3B_2X_9$)			# $A^{2+}A_4^{3+}$	B_4^{4+}	X_{15}^{2-}
* A_3^+	B_2^{3+}	X_9^-	$A^{2+}A_4^{3+}$	$B_3^+B_2^{4+}B^{5+}$	X_{15}^{2-}
A^+A^{2+}	B_2^{2+}	X_9^-	# A_3^{3+}	$B_3^+B_3^{4+}$	X_{15}^{2-}
# $A^{2+}A_2^{3+}$	B_2^{5+}	X_9^{2-}	A_5^{3+}	$B_2^+B^{4+}B^{5+}$	X_{15}^{2-}
# A_3^{3+}	$B^{4+}B^{5+}$	X_9^{2-}	m=5 ($A_6B_5X_{18}$)		
m=3 ($A_4B_3X_{12}$)			$A_4^+A_2^{2+}$	B_5^{2+}	X_{18}^-
$A_2^+A_2^{2+}$	B_3^{2+}	X_{12}^-	A_6^+	B_5^{6+}	X_{18}^{2-}
# $A_3^{2+}A^{3+}$	B_3^{5+}	X_{12}^{2-}	$A^+A_5^{2+}$	B_5^{3+}	X_{18}^{2-}

A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}	A_{m+1}	B_m	X_{3m+3}
$A^+A^{2+}A_2^{3+}$	B_3^{5+}	X_{12}^{2-}	$A_2^+A_3^{2+}A^{3+}$	B_5^{5+}	X_{18}^{2-}
$A_3^{2+}A^{3+}$	$B^4+B^5+B^{6+}$	X_{12}^{2-}	$A_3^+A^{2+}A_2^{3+}$	B_5^{5+}	X_{18}^{2-}
$\#A_4^{3+}$	B_3^{4+}	X_{12}^{2-}	$\#A_2^{2+}A_4^{3+}$	B_5^{4+}	X_{18}^{2-}
A_4^{3+}	$B^3+B^4+B^{5+}$	X_{12}^{2-}	A_6^{2+}	$B^4+B_4^{5+}$	X_{18}^{2-}
A_4^{2+}	$B_2^{5+}B^{6+}$	X_{12}^{2-}	A_6^{2+}	$B^4+B_2^{5+}B^{6+}$	X_{18}^{2-}
			A_6^{3+}	$B_3^3+B^4+B^{5+}$	X_{18}^{2-}
			$\#A_6^{3+}$	$B_2^3+B_3^{4+}$	X_{18}^{2-}
			$\#A^{2+}A_5^{3+}$	$B^3+B_4^{4+}$	X_{18}^{2-}

Обозначения: * химические соединения в данном составе известны.

слоистые структуры в данном составе известны.

Примечания:

1. В комбинациях рассматриваются варианты с количеством не более трех катионов.
2. Составы с участием одновалентных катионов в позициях В исключены.

Заключение

Результаты прогноза показывают, что слоистых перовскитоподобных кристаллов (фаз Ауривилиуса) можно синтезировать значительное количество. В рассмотренных структурах есть широкие возможности варьирования составами матриц кристаллов. При упорядочении анионов в смешанных галогенидах и оксихлоридах возможно увеличение слоистости кристаллов. Среди фаз Ауривилиуса есть практически необъятное поле деятельности для синтеза и исследования новых слоистых соединений с самыми разнообразными физико-химическими свойствами. Возможности синтеза еще более расширяются, если принять во внимание катион-дефицитные родственные структуры.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского научного центра СО РАН.

1. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Слоистые октаэдрические структуры. Фазы Ауривиллиуса: Препринт №750 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1994, 24 с.
2. *Narai-Sabo И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд. АН Венгрии, 1969, 504 с.
3. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972, 248 с.
4. *Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В.* Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃. Новосибирск: Наука, 1981, 264 с.
5. *Безносиков Б. В.* Кристаллохимия и прогноз новых соединений АВХ₆: Препринт № 550 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1989, 58 с.
6. *Безносиков Б. В.* // Журн. структур. химии, 1991, т. 32, с. 3.
7. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Слоистые октаэдрические структуры АВСХ₆: Препринт №738 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1993, 22 с.
8. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* // Кристаллография, 1994, т. 39, с. 1047.
9. *Александров К. С.* Структурные фазовые переходы в слоистых перовскитоподобных кристаллах: Препринт №748 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1994, 48 с.
10. *Aleksandrov K. S., Bartolome J.* // *Condens. Mater*, 1994, v. 6, p. 8219.
11. Физика сегнетоэлектрических явлений / *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* Л.: Наука, 1985, 396 с.
12. *Aurivillius B.* *Arkiv for Kemi*, 1953, Bd. 5, s. 39.
13. *Renaudin J., Panneter J., Pelaud S. et al.* // *Solid State Commun.*, 1983, v. 47, p. 445.
14. *Chenavas J., Capponi J. J., Joubert J. C., Marezio M.* // *Mater. Res. Bull.*, 1974, v. 9, p. 13.
15. *Венеццев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, 256 с.
16. *Исмаиляде И. Г., Нестеренко В. И., Миришли Ф. А. и др.* // Кристаллография, 1967, т. 12, с. 468.
17. *Kikuchi T., Watanabe A., Uchida K.* // *Mater. Res. Bull.*, 1977, v. 12, p. 299.
18. *Яновский В. К., Воронкова В. И., Руденкова И. А.* // Кристаллография, 1984, т. 29, с. 298.
19. *Voronkova V. I., Yanovskii V. K.* // *Phys. Status Solidi (a)*, 1987, v. 101, p. 457.
20. *Askerman J. F.* // *J. Solid State Chem.*, 1986, v. 62, p. 92.
21. *Безносиков Б. В.* Кристаллохимия и прогноз новых соединений АВСХ₆: Препринт №718 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1992, 46 с.
22. *Безносиков Б. В.* // Кристаллография, 1993, т. 38, с. 170.

23. *Исупов В. А.* // Журн. неорган. химии, 1994, т. 39, с. 731.
24. *Исмаилова И. Г., Миришвили Ф. А.* // Изв. АН СССР, сер. физ. 1969, т. 33, с. 1138.
25. *Shannon R. D.* // Acta Cryst., 1976, v. A32, p. 751.
26. *Savborg O.* // J. Solid State Chem., 1985, v. 57, p. 143.
27. *Бокий Г. Б.* Введение в кристаллохимию. М.: Изд. МГУ, 1954, 490 с.
28. *Castro A., Milan P., Enjalbert R.* // Mater. Res. Bull., 1994, v.29, p. 871.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОГНОЗА НОВЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОСНОВАННОГО НА ПРИНЦИПАХ КЛАССИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Б. В. Безносиков, К. С. Александров

Разработана методика, позволяющая делать прогноз кристаллов с заданным типом структуры, рассчитать параметры элементарных ячеек, выявить соединения, в которых возможны структурные фазовые переходы при изменении температуры. Возможности классической кристаллохимии далеко не исчерпаны и позволяют определить закономерности образования структуры, роль катионов в ее формировании, а, следовательно, делать предварительную оценку ожидаемых физических свойств. Подробнее результаты этого обобщения опубликованы в препринте [1].

Данная публикация преследует две цели:

1. Подвести итоги по результатам наших прогнозов, т. к. первый из них был выполнен достаточно давно, в 1977 году.

2. Привлечь внимание к новым кристаллам, т. к. в настоящее время наблюдается спад интереса к ним.

Началом активной материаловедческой деятельности в лаборатории кристаллофизики Института физики СО РАН следует считать 1972 год, когда на исследование оптических свойств были переданы три первых кристалла CsPbCl_3 . Этому предшествовал многолетний опыт выращивания монокристаллов, который показывал, что кроме извечного вопроса, как растить кристаллы, существует еще более важный — что растить? Сейчас трудно объяснить, в силу каких обстоятельств было начато коллекционирование структурных данных и перед нами раскрылись россыпи галоидных перовскитов. Разница в свойствах галоидных кристаллов, определяемых анионами F^- , Cl^- , Br^- , I^- , была настолько очевидна, что казалось и структуры этих соединений невозможно рассматривать с единых позиций. Преодолеть этот психологический барьер помогла простая идея.

Если в галоидных соединениях состава ABX_3 (А и В — катионы, X — анион) есть геометрические области существования структур, то представить их можно в трехмерном пространстве в координатах, пропорциональных радиусам трех ионов, образующих струк-

туру. В таком представлении каждой структуре соответствует точка с координатами R_A, R_B, R_X (R_A, R_B, R_X — радиусы ионов A, B, X). Рассматривая данные в таком виде, есть возможность определить границы существования и закономерности изменений структур. Это было простой, но очень важной отправной позицией. Потенциальные возможности кристаллов семейства перовскитов, по результатам исследования их в оксидах, были обнадеживающими. Но какие кристаллы из галоидных перовскитов растить? Начали с наиболее простого - $CsPbCl_3$. С этого момента и начался практический поиск новых кристаллов и отработка кристаллохимических принципов прогноза. Сейчас с учетом опыта и результатов все эти материалы можно изложить более последовательно по сравнению с тем, как они получались.

Отправными пунктами в нашей работе были: монография Е. Г. Фесенко, обобщившая опыт работ по поиску и синтезу окисных перовскитов [2]; система ионных радиусов Шеннона и Прюитта [3] и диссертация Брендвийка [4], посвященная теоретическому исследованию кристаллических структур соединений ABX_3 и A_2BX_6 . В результате знакомства с книгой Мюллера и Роя [5], содержащей много сведений по структурам соединений ABX_3 , ABX_4 , A_2BX_4 , наш банк данных удвоился. В результате в 1983 г. был опубликован первый наш препринт с прогнозом новых соединений в составах A_2BX_4 , при $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$ [6].

В процессе нашей деятельности была отработана методика анализа структурных данных, а результаты кристаллохимических обобщений явили к жизни массу новых кристаллов. В соответствии с планами работ лаборатории кристаллофизики основными объектами исследования были кристаллы типа перовскита и родственные им, или имеющие в своем составе элементы этой структуры. Кроме того, искались кристаллы, содержащие изолированные тетраэдры, кристаллические решетки которых можно отнести к семейству типа $\alpha - K_2SO_4$.

Закономерности образования структур

Кристаллы, рассматриваемые в данной работе, имеют преимущественно ионный характер связей. Для ионных кристаллов Полингом было сформулировано несколько правил [7], объясняющих закономерности формирования структур, которые в краткой форме можно свести к двум положениям:

1. Образование той или иной структуры зависит от относительного числа катионов, их размеров и сил, действующих между ними.

2. Структурный тип кристаллической решетки прежде всего зависит от ближайшего окружения ионов, от их координации и электронного строения.

Практика подтвердила эти правила. Ионные структуры принято изображать и описывать при помощи координационных полиэдров, в центрах которых находятся катионы, а в вершинах — анионы. Гольдшмидт ввел геометрический критерий — отношение ионных радиусов R_A/R_X , — который определяет координационное число (КЧА) и вид координационного полиэдра. Из геометрического строения полиэдров можно определить соотношение радиусов шарообразных ионов для каждого координационного числа (см. табл. 1).

Таблица 1. Соотношения радиусов в упаковках шаров

Координация	КЧА	R_A/R_X
Тетраэдр	4	$\sqrt{6}/2 - 1 \approx 0.225$
Октаэдр	6	$\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$
Куб	8	$\sqrt{3} - 1 \approx 0.732$
Кубооктаэдр	12	1.000

Известно более десяти систем ионных радиусов. Мы воспользовались значениями ионных радиусов из системы Шеннона [3, 8]. Эта система наиболее полная из имеющихся, содержит значения радиусов для ионов с разными координационными числами.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что образование структуры определяется, в основном, тремя условиями:

- а) составом химического соединения;
- б) размерами ионов;
- в) электронным строением ионов.

Опыт, накопленный в результате обобщения большого количества структурных данных, позволяет сформулировать несколько правил.

1. Области существования структур можно считать многомерными. Но поскольку многомерное пространство не имеет геометрического представления, то систему целесообразно свести к объемному (трехмерному) изображению в координатах, либо пропорциональных радиусам трех ионов в соединениях с тремя сортами ионов, таких как ABX_3 , ABX_4 , ABX_6 , либо пропорциональных отношениям R_A/R_X , R_B/R_X , R_C/R_X для составов с четырьмя сортами ионов: $ABCX_4$, $ABCX_6$. Таким образом, каждому составу и структуре в трехмерном пространстве соответствует точка. Это позволяет рассматривать структурные данные в виде сечений или линейных рядов, как элементов их трехмерного распределения. Геометрические границы существования структур можно представить в виде плоскостей, ограничивающих эти области в трехмерном пространстве $R_A-R_B-R_X$ или $R_A/R_X-R_B/R_X-R_C/R_X$.

2. Если в кристаллической решетке анионные полиэдры правильные или полуправильные (архимедовы), то границы существования структур зависят от координации катионов и в первом приближении могут быть близкими к пределам существования координационных многогранников (см. табл. 1). Мы полагаем, что катион стремится к тетраэдрическому окружению, если его радиус находится в пределах $(0.225-0.414)R_X$, к октаэдрическому — при $(0.414-0.732)R_X$ и т. д. [9]. Но границы стабильности полиэдров могут быть существенно смещены в область меньших значений R_A , R_B , R_C , и в структурах могут быть геометрические ограничения, определяемые составом.

3. При большом разнообразии структур, типы, имеющие подобные элементы строения, целесообразно объединять в семейства и на первом этапе рассматривать границы существования всего семейства. Можно анализ начинать с определения областей существования высокотемпературных наиболее симметричных фаз. А уж потом рассматривать условия и вероятность перехода их в низкотемпературные модификации. Такой способ был успешно применен при анализе структур соединений ABX_4 [10, 11].

4. В основу чередования катионов в формуле химического соединения $ABCX_n$ был положен их размер. В конкретном ансамбле катион А — самый крупный, В — средний, С — малый. Если позиции А и В заняты химическим элементом одного сорта, формула $ABCX_n$ принимает вид A_2CX_n (прежнее наше обозначение A_2BX_n), если $B = C$, то AC_2X_n . Если рассматривать структуру как плотную упаковку шаров, то координационные числа ионов должны меняться подобным же образом: $KЧ_A \geq KЧ_B \geq KЧ_C$. Но

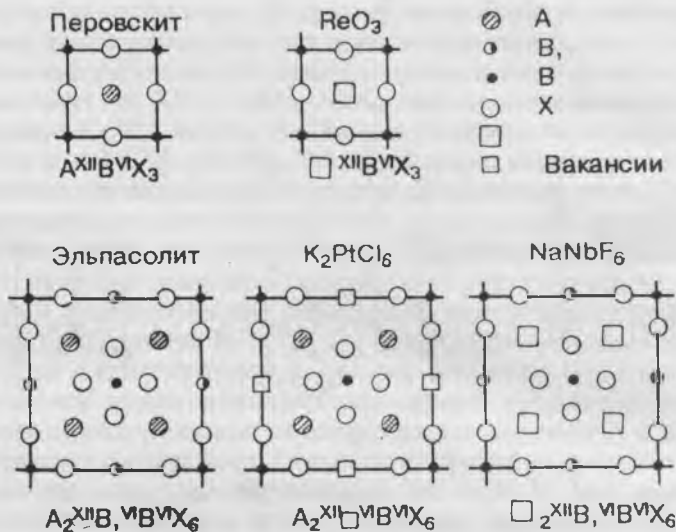


Рис. 2. Символьное представление кубических перовскитоподобных структур. В верхних индексах приведены координационные числа катионов.

где l_{A-X} — длина связи A-X, определяемая из значения параметра ячейки; R_A , R_X — радиусы ионов A и X; $\mu_{A-X} > 0$ — связь растянута, $\mu_{A-X} < 0$ — связь сжата.

Структуру типа перовскита ($CaTiO_3$) можно представить двумя способами (см. рис. 1).

1. Основанной на объемном каркасе из октаэдров BX_6 , соединенных вершинами, с катионами A в кубооктаэдрических анионных пустотах [2, 5, 12] (рис. 16). Подобное строение имеет структура ReO_3 , считающаяся родоначальницей структуры типа перовскита [12] (рис. 2). Таким структурам можно приписать состав $\square BX_3$ (\square — вакансия). Область существования их — узкая. Среди галогенидов BX_3 они известны только у фторидов.

2. В другом варианте описания структуру перовскита принято представлять как упаковку слоев состава AX_3 с катионами B, расположенными в октаэдрических анионных пустотах. В этом слу-

чае родственными можно считать структуры типов CsNiCl_3 ($P6_3/mmc$, $Z=2$); BaRuO_3 ($R\bar{3}m$, $Z=9$); CsMnF_3 ($P6_3/mmc$, $Z=6$). Решетки их различаются упаковкой слоев AX_3 по кубическому (с-упаковка, тип перовскита), гексагональному мотивам (h-упаковка, тип CsNiCl_3) или комбинацией их (hcc-упаковка, тип CsMnF_3 , hhc-упаковка, тип BaRuO_3 и др.). Разновидности таких структур принято называть политипами [4, 12].

Структуры большинства соединений $\text{A}_2\text{V}^+\text{V}^{3+}\text{X}_6$ (A_2V , VX_6) и $\text{A}_3\text{V}^{3+}\text{X}_6$ родственны перовскитным, различаются величиной искажений каркаса из октаэдров V^{3+}X_6 и V^+X_6 (или A^+X_6 , или упаковкой слоев AX_3 . Элементарную ячейку кубического кристалла $\text{A}_2\text{V}^+\text{V}^{3+}\text{X}_6$ ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$) можно представить как ячейку кубического перовскита с удвоенными параметрами (рис.2). Ионы V^{3+} и V^+ чередуются между собой вдоль всех трех осей. Октаэдры V^{3+}X_6 и V^+X_6 имеют разные размеры, поскольку анионы смещены в сторону высокозарядного катиона.

Частным случаем зльпасолитов являются кристаллы, в которых ионы А и В химически тождественны. При этом один и тот же тип ионов занимает все кубооктаэдры и половину октаэдрических пустот. Формулу такого соединения можно представить в виде $\text{A}_2[\text{AV}^{3+}]\text{X}_6$ (структурный тип β -криолита, $Fm\bar{3}m$, $Z=4$), в ней 24 иона X статистически размещены по 192 позициям (x, y, z) с вероятностью 1/8.

В составах ABCX_6 и ABX_6 большинство соединений образуют кубические структуры, содержат октаэдрические и кубооктаэдрические анионные пустоты, и могут считаться родственными как перовскитам, так и структурам типа ReO_3 . Родоначальными фазами являются типы K_2PtCl_6 и NaNbF_6 . Кристаллические решетки этих структур близки по размерам, имеют одинаковую пространственную группу $Fm\bar{3}m$, $Z=4$, и соответствующие атомы занимают однотипные позиции (рис. 2).

Соединения ABCX_4 , где $\text{X}=\text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , H^- , D^- , CN^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , N^{3-} насчитывают свыше 1200 представителей и более 170 типов структур. Нас интересовали в первую очередь кристаллы $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ ($P6_3/mmc$, $Z=2$) являющиеся высокотемпературными фазами. К семейству $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ можно отнести 24 структурных типа [13]. Почти все они обнаруживают наследственные признаки прафазы: псевдогексагональность и двухслойность в расположении тетраэдрических групп CX_4 . Наиболее богата представителями структура типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ($Pm\bar{3}n$, $Z=4$), которая при понижении температуры дает еще ряд фаз, в том числе полярных.

Структурные фазовые переходы

Результаты анализа структурных данных показывают, что в большинстве рассмотренных кристаллов, при изменении условий существования (температуры, давления) происходят структурные фазовые переходы (СФП). При фазовых переходах в высокосимметричных структурах октаэдрический анионный каркас искажается, но сохраняет самые важные фрагменты решетки — октаэдры VX_6 . В основу поиска кристаллохимических причин СФП мы положили два принципа:

1. Предпосылки к фазовому переходу в кристалле заложены в его исходной фазе.

2. Для предсказания фазовых переходов нужно определить атом и элемент структуры, ответственный за ее устойчивость. При относительной свободе для катионов В в политипах AVX_3 под повышенным давлением известны СФП в сторону увеличения в структуре доли кубически упакованных слоев AX_3 по схеме $h \rightarrow hhc \rightarrow hcc \rightarrow c$. Как правило, это переходы первого рода. Многие из фаз, образовавшиеся при высоких давлениях, могут длительное время существовать и при нормальных условиях.

Кристаллы галоидных перовскитов особенно удобны для изучения природы ротационных СФП, т.к. они происходят в широком интервале температур, практически от 0 до 550 К. Кристаллохимической причиной неустойчивости кубических фаз в галоидных перовскитах можно считать напряженности в наиболее сильных связях В—Х (μ_B) [12]. Ротационные СФП в кубических перовскитах наиболее вероятны при $\mu_B = (-7 \dots -3)\%$. Чем сильнее сжаты связи В—Х по сравнению с равновесными, определяемыми суммой ионных радиусов, тем выше температуры фазовых переходов. Тем менее устойчива кубическая фаза.

К моменту начала выращивания кристаллов-эльпасолитов (1975 г.) ротационных СФП в них нам не было известно. Но по аналогии с перовскитами их следовало ожидать. В структурах эльпасолитов и β -криолитов по мере возрастания напряженности в связях В—Х тоже есть тенденция к уменьшению устойчивости кубических фаз, но разброс параметров значительный. Анализ показал, что в галоидных эльпасолитах (в кубических фазах) анионы не соприкасаются, т. е. не образуют плотной упаковки. Это значит, что у них всегда есть возможность сместиться со своих положений, а октаэдрам повернуться. В кубических эльпасолитах октаэдры, как правило, разновелики. Анионный кубооктаэдр, в ко-

тором находится катион А, деформирован. Поэтому следовало ожидать сильного влияния состояния связей А—Х на устойчивость кубической фазы. Оказалось, что напряженности связей А—Х (μ_A) в кубических эльпасолитах, как правило, положительны (связь А—Х растянута) и значения μ_A возрастают с увеличением радиуса трехвалентного катиона. Были синтезированы кристаллы фтористых эльпасолитов с крупными катионами Bi^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , в которых обнаружены СФП и их последовательности [14]. Результаты наших исследований и данные других авторов подтверждают предсказанную тенденцию к повышению СФП (T_c) по мере возрастания значений μ_A .

Многие структуры семейства K_2PtCl_6 имеют искажения, появление которых связано с величиной и симметрией крупных комплексных ионов в позициях А, или со смещениями анионов. Под давлением выше 55 кбар структура типа K_2PtCl_6 в кристаллах Cs_2ZrCl_6 , Cs_2GeF_6 , Rb_2SiF_6 переходит в гексагональную типа K_2MnF_6 [15]. Поведение политипов A_2CX_6 под давлением противоположно изменению их в составах ABX_3 и эльпасолитах. В ABX_3 под давлением происходит смена политипов с возрастанием относительного количества кубически упакованных слоев AX_3 по схеме: $h \rightarrow hhc \rightarrow hsc \rightarrow c$.

В A_2CX_6 с ростом давления переходы происходят в сторону появления гексагонально упакованных слоев AX_3 : $c \rightarrow hsc$. Для ряда соединений известны три структурных фазы типов K_2PtCl_6 , K_2MnF_6 , K_2GeF_6 . Сопоставив плотности этих фаз и результаты работы [15], мы пришли к заключению, что по мере увеличения давления фазы должны чередоваться в следующем порядке (K_2PtCl_6) \rightarrow (K_2MnF_6) \rightarrow (K_2GeF_6).

Кристаллов с фазовыми переходами в составах ABX_6 известно мало. В гексагидратах при понижении температуры есть переходы в моноклинные фазы ($P2_1/c$, $Z=2$). В структурах типа $BaSiF_6$ и гексагидратах с пространственной группой $R\bar{3}m$ анионы в решетке не упорядочены. В них при охлаждении возможны структурные фазовые переходы с понижением симметрии.

Структуры α - K_2SO_4 [16] являются высокотемпературными фазами, устойчивы, пока возможно интенсивное тепловое движение анионов и реориентационная подвижность тетраэдрических групп. При понижении температуры гексагональная фаза $R\bar{6}_3/mmc$ становится неустойчивой и переходит в другой структурный тип.

Были рассмотрены геометрические условия упорядочения тетраэдра CX_4 в зависимости от соотношений параметров элементарных ячеек фаз типа α - K_2SO_4 [17, 18]. Возможны несколько вариантов взаимного расположения упорядочивающихся при понижении температуры тетраэдров, три (из рассмотренных нами семи) наиболее вероятны и соответствуют структурам типов β - K_2SO_4 ($Pm\bar{c}n$, $Z=4$), Na_2SO_4 III ($Cmcm$, $Z=4$), K_2MoO_4 ($C2/m$, $Z=4$). Эти три структурных типа можно геометрически преобразовать друг в друга поворотом тетраэдров на небольшой угол.

Устойчивость структур типа β - K_2SO_4 предопределяется соотношением размеров катионов А и В (R_B/R_A). Если вводить в позиции А и В атомы, разные по размерам, то можно сделать структуру типа β - K_2SO_4 либо более устойчивой, либо подготовить ее к фазовому переходу. Для прогноза низкотемпературных фаз в кристаллах типа β - K_2SO_4 ($Pm\bar{c}n$) были использованы отношения параметров ромбических ячеек c/a и выявлены, среди известных, соединения, в которых вероятны переходы в полярные фазы и в которых переходов не должно быть [19].

Расчет параметров элементарных ячеек

Для индентирования рентгенограмм новых соединений, выявления кристаллов с вероятными фазовыми переходами желательно знать параметры элементарных ячеек прогнозируемых соединений. В составах ABF_3 идеальной кубической упаковке шарообразных ионов соответствует только одна точка. Но среди фторидов известно 40 кубических перовскитов [12]. Следовательно, ионы можно считать шарами упругими. Удалось найти способ вывода формул для определения параметров элементарных ячеек. Значения параметров ячеек для известных структурно-родственных соединений, представленных в виде системы линейных уравнений в зависимости от радиусов ионов, были усреднены плоскостью вида $z = kx + ly + m$ по методике и программам, описанным в [20-22], (z — параметр ячейки, x и y — радиусы двух ионов).

Параметры плоскости определялись из уравнений:

$$\begin{cases} k\Sigma x^2 + l\Sigma xy + m\Sigma x = \Sigma xz \\ k\Sigma xy + l\Sigma y^2 + m\Sigma y = \Sigma yz \\ k\Sigma x + l\Sigma y + m \cdot n = \Sigma z \end{cases}$$

где n — число уравнений в исходной системе. После суммирования величин x , y , z и решения системы уравнений, были получе-

ны значения корней k , l , m и выражения для расчета параметров в виде:

$$a(b, c) = kx + ly + m.$$

Точность расчета параметров ячеек по таким формулам в структурах типов α - и β - K_2SO_4 , в галоидных перовскитах и эльпасолитах, структурах типа K_2MgF_4 порядка $\pm 2\%$.

Формулы для расчета параметров представляют собой уравнения плоскостей, усредняющих распределение точек (структур) в трехмерном пространстве. Коэффициенты и свободный член в каждом из них определяют положение усредняющей плоскости, а ортогональными осями являются радиусы двух ионов и определяемый параметр ячейки [22].

Оправдываемость прогнозов

Результаты прогноза новых кристаллов проверялись:

1. На основании прогнозных оценок проводились синтез веществ и выращивание кристаллов с целью получения новых объектов для исследования и проверки границ существования структур.

2. Для статистики использовались структурные данные других авторов, опубликованные после завершения наших прогнозов, а также результаты, которые в момент выполнения прогноза не были известны авторам и не учитывались при составлении его. Результаты анализа приведены в табл. 2. Во всех случаях, когда прогноз не подтвердился, составы находятся близко к границам существования структурных областей. И в большинстве их катионы имеют склонность к образованию неравноценных связей. Из 15 "неоправдавшихся" 5 соединений ($PIFeBr_3$, $PI MnBr_3$, $KFeBr_3$, $PIFeI_3$, $PI MnI_3$) имеют структуру типа NH_4CdCl_3 . По нашему прогнозу (1977 г.) они должны быть типа $CsNiCl_3$ (h -упаковка). Как недавно стало известно, структура типа NH_4CdCl_3 "соседняя" с типом $CsNiCl_3$. В $KGaF_4$ и $PI GdF_4$ вместо типа $PI AlF_4$ (по прогнозу) в первом случае получилась структура типа $KFeF_4$, родственная $PI AlF_4$, во втором — флюоритоподобная. В остальных случаях неподтверждения, заключение о вероятной структуре было сделано на основании геометрических границ существования, без выявления кристаллохимических особенностей строения. Если учесть, что в 115 случаях (табл. 2) прогноз подтвердился, то эффективность такого способа прогнозирования вполне очевидна.

Таблица 2. Количество известных и ожидаемых соединений

Состав	Соединений		Всего
	Известно	Прогноз	
Галогидные ABX_3	250	100	350
$A_2B'B''X_6$	367	1600	1967
ABX_6	260	540	800
$ABX_6 \cdot nH_2O$	40	170	210
Типа K_2PtCl_6	181	1169	1350
Типа K_2MgF_4	100	2400	2500
Типа $TlAlF_4$	25	70	95
Типа $\beta-K_2SO_4$	130	1800	1930
	1353	7849	9202

3. Эффективность прогнозных оценок на основе кристаллохимических принципов подтверждается и результатами синтеза эльпасолитоподобных кристаллов. Границы существования этих структур были определены нами в 1977 году [23] на основе данных по 193 соединениям. К настоящему времени нам их известно 367. Практически ни одно из них не вышло за пределы области существования.

Прогноз низкотемпературных фаз в составах $ABCX_4$ со структурами типа $\beta-K_2SO_4$, выполненный в 1985 году [17], подтвержден новыми данными по семи соединениям.

Заключение

Результаты прогноза новых соединений в рассмотренных семействах структур (см. табл. 3) показывают, что количество их может быть увеличено примерно в семь раз. На основании результатов анализа большого числа структурных данных можно отметить ряд общих закономерностей в формировании структур:

В ионных кристаллах связи катион-анион не могут быть деформированы (растянуты или сжаты) больше, чем на 7-10%.

Таблица 3. Оправдываемость прогнозов

Состав	Тип структуры	Прогноз		Оправдываемость прогноза, %
		оправдался	не оправдался	
ABX ₃	Перовскит	22	8	75
	NH ₄ CdCl ₄	2	0	
ABCX ₆	K ₂ PtCl ₆	2	0	100
	K ₂ GeF ₆	1	0	
	Пиррохлор	14	0	
ABX ₄	TlAlF ₄	14	2	92
	Рутил	5	0	
	BaMnF ₄	1	0	
	Шеелит	3	0	
ABCX ₄	K ₂ MgF ₄	5	0	90.6
	β-K ₂ SO ₄	26	0	
	Шпинель	5	2	
	Оливин	2	1	
	CaFe ₂ O ₄	5	2	
		115	15	88.5

Упорядочение катионов в структуре возможно не только при большой разности зарядов, но и тогда, когда для них в решетке имеются разные типы кристаллографических позиций при различной координации. Этот признак можно использовать для создания новых кристаллов.

Структуру и свойства кристаллов определяют катионы, которые находятся в малых анионных полиэдрах ($KЧ \leq 6$).

При структурных фазовых переходах в пределах одного семейства происходит перегруппировка атомов в полиэдрах с большими координационными числами ($KЧ > 6$).

В структурах, содержащих несколько сортов катионов, те из них, которые находятся в малых анионных полиэдрах ($KЧ \leq 6$) являются законодателями в формировании структуры и проявлении свойств, другие, более крупные, образуют матрицу кристалла.

Работы последних лет и ряд статей, находящихся в печати, выполнены нами при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-2-2425), Красноярского краевого фонда науки и Красноярского научного центра СО РАН.

1. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Эффективность прогноза новых кристаллов, основанного на принципах классической кристаллохимии: Препринт №753 Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1994. 48 с.

2. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972, 248 с.

3. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* // *Acta Cryst.*, 1969, v. B25, p. 925.

4. *Brandwijk V.* Derivation and discussion of crystal structures of compounds ABX_3 and A_2BX_6 . Dissertation. Leiden, 1972.

5. *Muller O., Roy R.* The major ternary structural families. Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1974, 488 p.

6. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Кристаллохимия и прогноз соединений A_2BX_4 : Препринт №243Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1983, 45 с.

7. *Поллинг Л.* Природа химической связи. Пер. с англ. М.—Л.: Изд. хим. лит., 1947, 440 с.

8. *Shannon R. D.* // *Acta Cryst.*, 1976, v. A32, p. 751.

9. *Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд. АН СССР, 1947, 237 с.

10. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Закономерности существования структур и прогноз соединений ABX_4 : Препринты №372Ф, часть 1; №373 Ф, часть 2.. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1986, 52 и 40 с.

11. *Безносиков Б. В.* // Кристаллография, 1993, т. 38, с. 170.

12. *Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В.* Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Новосибирск: Наука, 1981, 264 с.

13. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Закономерности образования структур $ABCX_4$. I. Границы существования основных структурных семейств: Препринт №463Ф. Красноярск. Институт физики СО РАН, 1987, 36 с.

14. *Beznosikov B. V., Flerov I. N., Gorev M. V. et al.* // *Ferroelectrics*, 1983, v. 1, p. 35.

15. *Brandwijk V., Jongedjan D. L.* // *Mater. Res. Bull.*, 1972, v. 7, p. 635.

16. Александров К. С., Безносиков Б. В. Структурные фазовые переходы в кристаллах. Новосибирск: Наука. 1983, 287 с.
17. Безносиков Б. В., Александров К. С. Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу α -K₂SO₄: Препринт №304 Ф, Красноярск. Институт физики СО РАН. 1985, 44 с.
18. Александров К. С., Безносиков Б. В. // Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука. 1986, с. 171.
19. Безносиков Б. В. Прогноз низкотемпературных фаз в кристаллах типа β -K₂SO₄: Препринт №678 Ф, Красноярск. Институт физики СО РАН. 1991, 24 с.
20. Дьяконов В. П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука. 1987, 240 с.
21. Цветков А. Н., Епанечников В. А. Прикладные программы для микроЭВМ. М.: "Финансы и статистика". 1984, 175 с.
22. Безносиков Б. В. Расчет параметров элементарных ячеек в структурах ионных кристаллов: Препринт №632 Ф, Красноярск. Институт физики СО РАН. 1990, 32 с. // Кристаллография. 1993. т. 38, с. 189.
23. Безносиков Б. В. Синтез кристаллов и исследование фазовых переходов в галоидных соединениях АВХ₃ со структурой типа перовскита: дисс. канд. физ.-мат. наук. Красноярск. Институт физики СО РАН. 1977, 150 с.

РАЗДЕЛЬНОЕ И СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА КРИСТАЛЛЫ И ПОРОШКИ КСІ И КVг

М. М. Михайлов, М. И. Дворецкий, С. А. Гринюк

Материалы внешних поверхностей космических аппаратов подвержены действию ионизирующих излучений космического пространства, которые в зависимости от орбиты, ориентации и места расположения на поверхности действуют раздельно, одновременно или последовательно. В большей степени изменяются свойства полупроводниковых и диэлектрических материалов, которые, как правило, являются сложными гетерогенными системами.

Ранее было установлено, что чаще всего изменения свойств материала при совместном действии излучений не равны сумме изменений при раздельном облучении. Коэффициент аддитивности (Кадд), характеризующий данный эффект, равен отношению изменения свойств при совместном облучении к сумме изменений при раздельном облучении. Кадд является функцией многих параметров излучений. Поскольку реальные материалы — сложные системы — слабо изучены, исследование эффектов аддитивности действия излучений целесообразно проводить на модельных кристаллах, к которым относятся щелочногалоидные кристаллы (ЩГК). Так как оптические свойства, энергетическое положение основных центров оптического поглощения, механизм и кинетика “окрашивания” ЩГК при облучении изучены достаточно подробно, эти модельные кристаллы представляют интерес при изучении общих закономерностей совместного действия излучений.

В данной работе представлены результаты исследований изменения оптических свойств кристаллов и порошков КСІ и КVг при раздельном и совместном облучении электронами и протонами при значениях их параметров, интересных с точки зрения различных условий космического пространства. Исследованы спектры наведенного поглощения в зависимости от вида излучений, энергии и плотности потока частиц при раздельном и одновременном облучении.

Исследования проводились на экспериментальной установке “Спектр” [1]. Пластинки кристаллов толщиной 1-1.5 мм с напы-

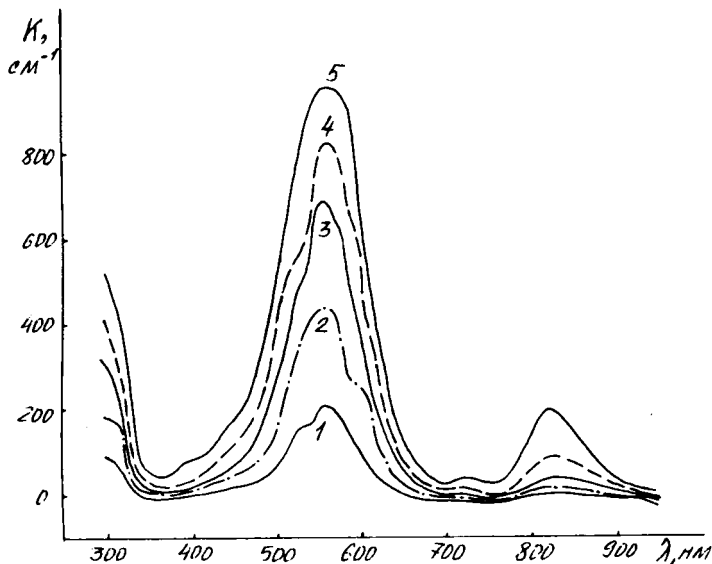


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла KCl после облучения электронами с энергией 30 кэВ при потоках электронов $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (1), $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (2), $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4), $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (5).

ленным с одной стороны непрозрачным для света слоем алюминия (с целью использования методики диффузного отражения) и таблетки спрессованного порошка толщиной около 1 мм облучались отдельно и одновременно электронами и протонами с энергией от 10 до 100 кэВ при плотности потоков частиц от $5 \cdot 10^{10}$ до $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в вакууме не хуже 10^{-5} Па при комнатной температуре. До и после облучения непосредственно в вакууме измерялась полусферическая спектральная отражательная способность образцов в области спектра 300-1000 нм.

Для анализа экспериментальных данных рассчитывались разностные спектры отражения и пропускания. Спектры качественно приравнивались в спектрам поглощения (K).

Анализировалось изменение интенсивности отражения и пропускания в максимуме F-полосы поглощения кристаллов и порошков.

В разностных спектрах отражения, пропускания и поглощения облученных кристаллов KCl хорошо регистрируются полосы ос-

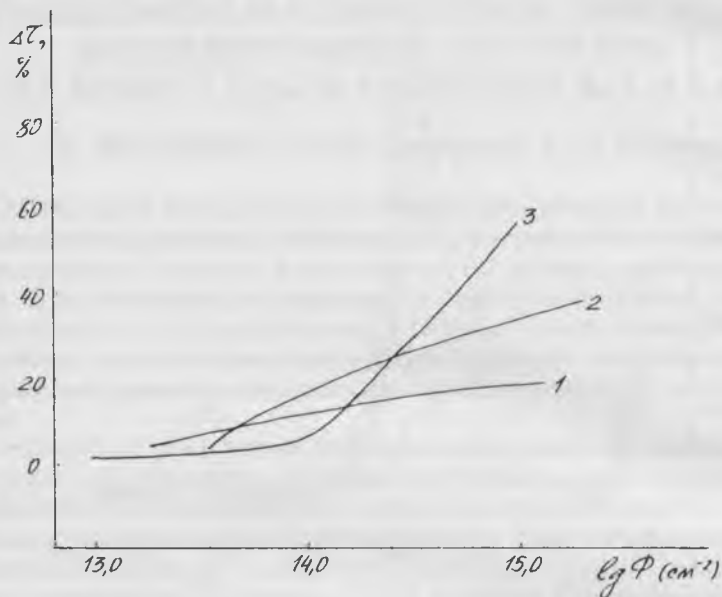


Рис. 2. Изменение пропускания кристалла KCl в зависимости от потоков электронов и протонов в F-полосе поглощения: протоны 100 кэВ (1), электроны 30 кэВ (2), электроны 100 кэВ (3).

новых известных центров оптического поглощения. Хорошо видна полоса поглощения в области 480–620 нм с максимумом на 550–560 нм, полоса на 820–830 нм, слабо выраженная полоса на 730–740 нм и полоса на 300–320 нм.

На основании литературных данных [2, 3] наблюдаемые полосы могут быть отнесены к оптическому поглощению F-, M-, R2- и V-центров окраски, соответственно (рис.1). Характер спектров наведенного поглощения слабо зависит от вида и способов облучения кристаллов.

Изменение отражения или пропускания кристаллов KCl в максимуме F-полосы поглощения с дозой облучения зависит от вида и энергии частиц (рис. 2). Так, при облучении электронами с энергией 30 кэВ — изменяется по кривой с постепенным уменьшением скорости, при облучении электронами с энергией 100 кэВ кривая имеет выраженный участок индукционного накопления скорости с дальнейшим быстрым ростом, а при облучении

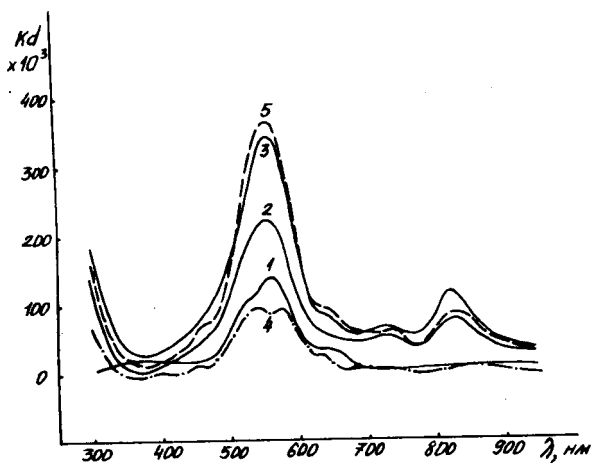


Рис. 3. Оптическая плотность кристалла KCl после раздельного облучения электронами (1) с энергией 30 кэВ (поток электронов $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), протонами (2) с энергией 100 кэВ (поток протонов $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), последовательного облучения электронами, а затем протонами (3), последовательного облучения в обратной последовательности (4) и суммарный эффект действия электронов и протонов (5).

протонами с энергией 100 кэВ имеет место двухстадийный процесс с уменьшением скорости.

При последовательном облучении электронами с энергией 30 кэВ и протонами с энергией 100 кэВ результат изменения зависит от последовательности действия излучений (рис. 3). При облучении электронами, а затем протонами изменение оптической плотности кристалла в максимуме F-полосы близко к аддитивному — $\text{Кадрд}=0.95$ (рис.3); а при обратной последовательности оно значительно меньше аддитивного значения — $\text{Кадрд}=0.26$ (рис. 3).

Одновременное облучение частицами одной энергии соответствует различным пробегаем электронам и протонам, а разной энергии — одинаковым пробегаем. Поэтому зависимость Кадрд от интегральных потоков частиц при совместном облучении электронами и протонами имеет сложный вид (рис. 4).

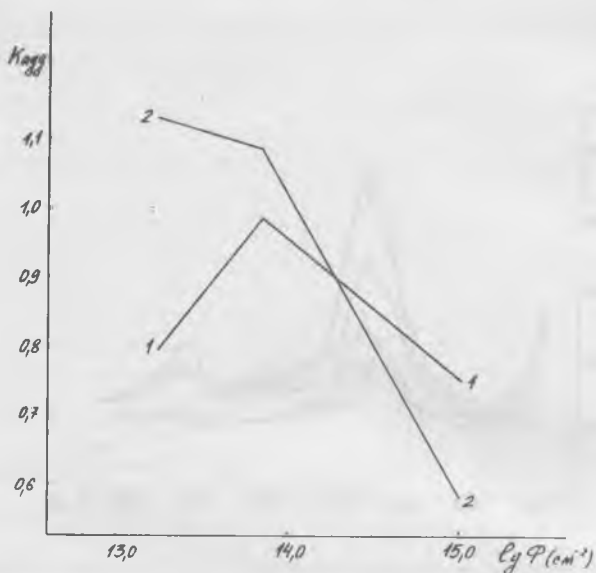


Рис. 4. Зависимость коэффициента аддитивности изменения отражения в максимуме F-полосы кристалла KCl от интегральных потоков частиц при одновременном облучении электронами и протонами: электроны 15 кэВ и протоны 100 кэВ (1), электроны 100 кэВ и протоны 100 кэВ (2).

На порошках KCl изучалась зависимость их окрашивания от энергии и плотности потоков электронов и протонов при раздельном и одновременном облучении. Было установлено, что степень окрашивания возрастает с увеличением энергии и плотности потоков электронов и протонов при более сильной зависимости от энергии. Причем с увеличением дозы облучения отношение в M-полосе поглощения к F-полосе в случае электронов возрастает настолько, что приводит к значительной деформации спектра (рис. 5), и выражен этот эффект тем сильнее, чем больше энергия электронов. В более слабой форме этот эффект имеет место и в случае протонов, что отличает порошки от кристаллов (рис.5).

Исследования кристаллов KBr показали, что их разностные спектры пропускания после облучения имеют гораздо более сложную структуру полос, чем кристалл KCl. Качественно спектры одинаковы при всех видах и способах облучения электронами и протонами. Во всех случаях регистрируются основные извест-

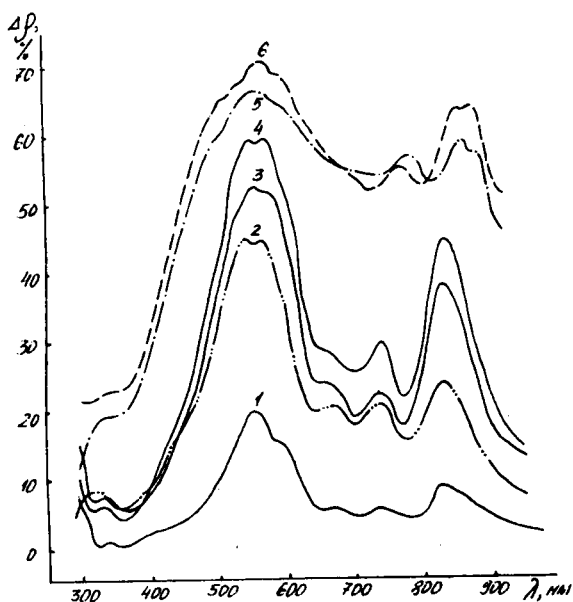


Рис. 5. Изменение отражения порошка КСl (2, 5, 6) и кристалла КСl (1, 3, 4) при раздельном и одновременном облучении электронами и протонами с энергией 100 кэВ и потоком частиц 10^{15} см $^{-2}$: электроны (4, 5), протоны (1, 2) и электроны и протоны (3, 6).

ные для КВг полосы оптического поглощения [4–5]: F–полоса поглощения с максимумом 630 нм, M2–полоса поглощения с максимумом 620 нм, R6–полоса поглощения с максимумом на 660–670 нм, V7–полоса на 320 нм, V1–полоса на 400 нм, M3–полоса на 540 нм, R4–полоса на 720–740 нм, R2–полоса на 800 нм и M1–полоса поглощения с максимумом на 900 нм. Полосы на 570–600 нм не идентифицированы (рис. 6).

На кристаллах КВг, так же как и на кристаллах КСl, изучалась дозовая зависимость окрашивания от вида частиц при одновременном облучении и от соотношения энергий частиц при одновременном облучении.

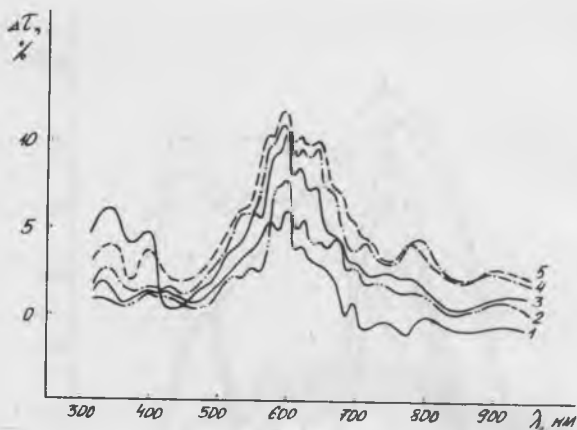


Рис. 6. Разностные спектры пропускания кристалла КВг после облучения электронами с энергией 10 кэВ и потоками электронов $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1), 10^{15} (2) $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (3), $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (4), $8,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (5).

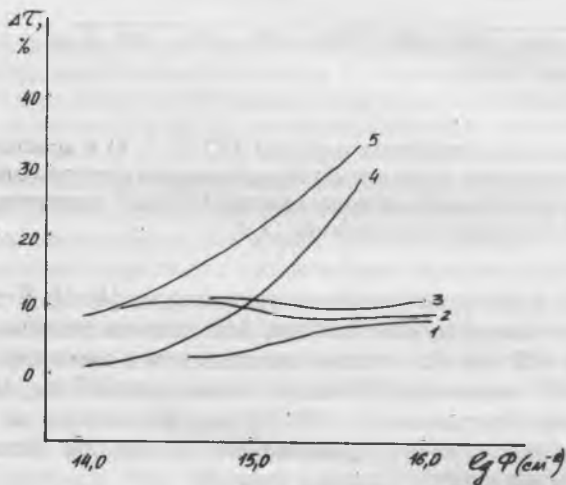


Рис. 7. Зависимость изменения пропускания кристалла КВг в максимуме F-полосы от интегральных потоков частиц при отдельном и одновременном облучении электронами и протонами: электроны 10 кэВ (1), протоны 100 кэВ (2), электроны 10 кэВ и протоны 100 кэВ (3), электроны 100 кэВ (4), электроны 100 кэВ и протоны 100 кэВ (5).

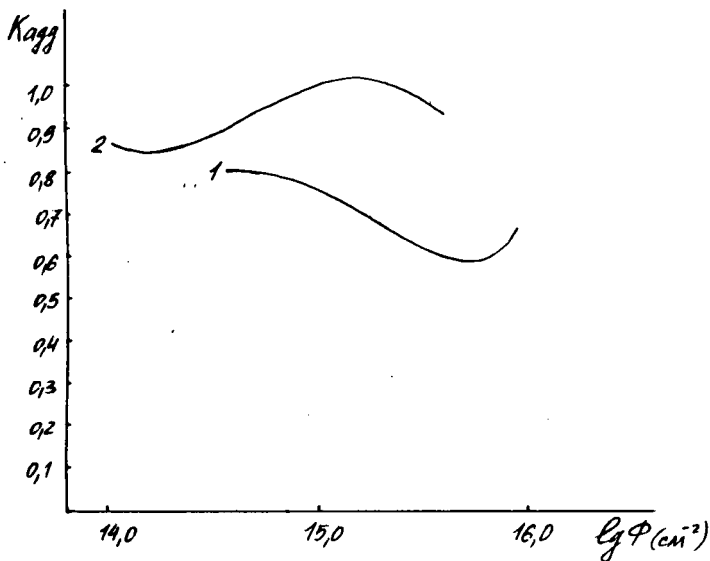


Рис. 8. Зависимость изменения коэффициента аддитивности от интегральных потоков частиц при раздельном и одновременном облучении электронами и протонами: электроны 10 кэВ и протоны 100 кэВ (1), электроны 100 кэВ и протоны 100 кэВ (2).

На рис. 7 показан характер изменения пропускания кристалла $K_{\text{Вг}}$, который зависит от вида и способа облучения. При облучении электронами с энергией 10 кэВ изменение происходит по одной кривой; при облучении электронами с энергией 100 кэВ — по кривой с начальным участком индукционного накопления скорости и с дальнейшим быстрым ростом; при облучении протонами с энергией 100 кэВ — по сложной кривой с максимумом и минимумом. При одновременном облучении электронами с энергией 10 кэВ и протонами с энергией 100 кэВ изменяется по кривой с минимумом, а при облучении электронами и протонами с энергиями 100 кэВ — по кривой с быстрым ростом скорости. При этом в начале облучения электронами уровень изменения пропускания практически не зависит от энергии частиц, а при обоих режимах одновременного облучения определяется протонами.

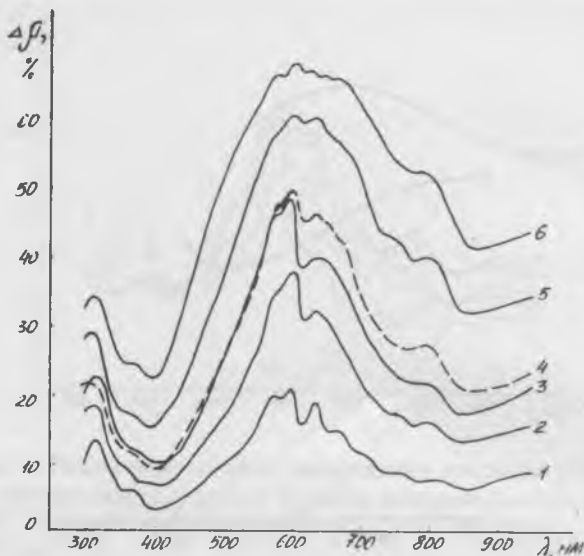


Рис. 9. Спектр изменения отражения порошка КВг при облучении электронами с энергией 100 кэВ и с потоком электронов $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (1), $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2), $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (3), 10^{14} см^{-2} (4), $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (5), $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (6).

На рис. 8 показано изменение коэффициента аддитивности при совместном облучении кристалла КВг электронами и протонами. В начале облучения электронами с энергией 10 кэВ и протонами с энергией 100 кэВ ($\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$), $\text{Кадд} = 0.82$, а затем ($\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$) уменьшается до 0.60 (рис. 8). При облучении протонами и электронами с энергиями 100 кэВ Кадд возрастает от 0.89 до 1.03, а затем уменьшается до 0.94 при $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Разностные спектры отражения порошков КВг качественно идентичны спектрам кристаллов КВг, но из-за более быстрого роста в области сложных электронных центров ($>700 \text{ нм}$), чем в F-полосе поглощения с увеличением дозы облучения претерпевает значительную деформацию (рис. 9). Этот эффект особенно выражен при облучении электронами.

Таким образом, в данной работе был выполнен большой объем экспериментальных исследований отдельного и совместного действия электронов и протонов с энергией до 100 кэВ на опти-

ческие свойства кристаллов и порошков КС1 и КВг. Получены новые результаты, которые обобщены и проанализированы.

1. Косицын Л. Г., Михайлов М. М., Кузнецов Н. Я. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме // ПТЭ, 1985, №4, с. 176.

2. Александров А. Б., Алукер Э. Д., Васильев И. А. Введение в радиационную фотохимию поверхности ШГК. Рига: Зинатне, 1989, 244 с.

3. Воробьев А. А. Центры окраски в ШГК. Томск: Издательство Томского университета, 1968, 386 с.

4. Стоунхем А. М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978, 360 с.

5. Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Кузьмина А. В. Запасенная энергия в ШГК. Томск: Издательство Томского университета, 1969, 322 с.

КРИТИКА СУЩЕСТВУЮЩЕЙ И ОСНОВЫ НОВОЙ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ ВНУТРЕННЕЙ И ВНЕШНЕЙ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

К. П. Семенов

В основе теоретической кристаллографии, описывающей расположение атомов в объеме и на поверхности идеальных граней кристаллов, лежит движение атомов и атомных плоскостей в тождественные, симметричные положения. Она базируется при этом на варианте [1] статичной аксиоматики геометрии Гильберта, аксиомы когруэнтности которой заменены аксиомами движения. Покажем ошибочность данного базиса.

Во-первых, согласно аксиомам Π_1, Π_2 [1] движение плоскости α , прямой a на ней и принадлежащей им точки A описывается одним движением H . Но, если точка A движется по прямой b , ортогональной α (прямолинейное движение H_A), прямая a вращается вокруг b (спиральное движение H_a), а плоскость α вращается вокруг a (спиральное относительно движения H_a движение H_{α}), мы имеем три разных движения, т. е. эти аксиомы не верны.

Во-вторых, аксиома Π_3 (движения образуют группу [1]) ошибочна, т. к. не существует **единственного** тождественного (не изменяющего результат остальных движений) движения H_0 (условие наличия группы). Любое движение по замкнутой траектории (а таких траекторий — бесконечное множество), возвращающее геометрические объекты в исходные положения, может считаться тождественным. Геометры и вслед за ними кристаллографы, проигнорировав наличие этих движений, объявили единственным тождественным движением... отсутствие оно, покой! Постулат о наличии трех элементарных независимых движений: переноса (трансляции), поворота и зеркального отражения [2] ошибочен.

Во-первых, поворот (вращение по окружности) атома является иерархией колебаний (переносов) этого атома относительно центра O_1 , который колеблется с той же амплитудой и частотой, но со сдвигом по фазе на угол $\pi/2$, относительно центра O_0 окружности в ортогональном первому колебанию направлении.

Во-вторых, зеркального отражения, как реально осуществимого движения, не существует. Способов его реализации никто ни-

когда не предлагал. Из факта существования зеркально-симметричных объектов совсем не следует, что их можно отождествить неким движением.

Теории симметрии структур идеальных граней кристаллов пока не существует. Есть две морфологические гипотезы [3, 4]:

1) эти грани представляют срезы атомных структур кристалла плоскостями, проходящими через центры одинаковых атомов (атомно-гладкие грани);

2) структуры граней одного индекса идентичны, т. е. связаны нетрансляционными преобразованиями симметрии — поворотами, зеркальными отражениями и их комбинациями.

Гипотеза 1) явно несостоятельна, т. к. начисто игнорирует: факт роста кристаллов строительными блоками (СБ), необходимость послойного воспроизведения в процессе роста блочных структур сотен граней разных индексов в таких кристаллах, как, например, кальцит [5]. Попытки наделения идеальных граней микрошероховатостью [6] упираются в незнание формы, размеров и ориентации СБ на поверхностях граней, симметрии их взаимного расположения. Гипотеза 2) для ряда кристаллов противоречит, как будет показано ниже, экспериментальным фактам.

Таким образом, назрела необходимость перестройки, на новом базисе, теории симметрии внутренних структур кристаллов и создание теории симметрии структур их идеальных граней, естественно объединяющихся в единую теорию симметрии идеальных кристаллов.

Атомы кристаллов имеют динамичные внутренние структуры и движутся относительно центров их тепловых колебаний (в дальнейшем — центры атомов). Теория симметрии, базирующаяся на правильной статичной аксиоматике геометрии, может описывать лишь систему неподвижных центров атомов, с учетом химического типа атомов. Естественными инвариантами этой статичной системы являются расстояния: 1) $t_j = const$ между центрами атомов одного типа по трем направлениям трехмерного пространства кристалла, заданных репером векторов \vec{t}_j , где $j = 1, 2, 3$; 2) $r_i = const$ от этих центров до элементов симметрии \mathcal{E}_i : точек (\mathcal{E}_0) — r_0 , осей (\mathcal{E}_1) — r_1 , плоскостей (\mathcal{E}_2) — r_2 . Выделив в пространстве кристалла элементы симметрии \mathcal{E}_i , проведем относительно них поверхности $r_i = const$, точки которых одинаково удалены от \mathcal{E}_i , охватив набором этих поверхностей все центры идентичных атомов кристалла. Поверхностями $r_0 = const$ являются сферы,

$r_1 = const$ — цилиндры, $r_2 = const$ — пары зеркально симметричных, параллельных \mathcal{E}_2 плоскостей. Набор поверхностей $r_i = const$, с разными значениями r_i , хотя и очень велик, но конечен, т. к. кристаллы имеют конечный объем. Определим алгоритм симметрии, как последовательность геометрических операций взаимно однозначного нахождения, начиная от любого центра атома А, положения на поверхности $r_i = const$, которой этот центр принадлежит, всех остальных принадлежащих ей центров атомов. Алгоритм симметрии должен давать одинаковое расположение центров идентичных атомов, независимо от величины r_i поверхности и выбора на ней исходного центра А, если величину r_i каждый раз принимать за единичную (расположения центров на всех поверхностях набора взаимоподобны). Единичным, тождественным алгоритмом симметрии t кристалла является операция нахождения на направлениях \vec{t}_j через отрезки $t_j = const$ от любого центра атома А положения всех остальных центров одинаковых атомов кристалла. Все остальные алгоритмы симметрии действуют в жестких рамках алгоритма t , не меняющего результат их действия. Это требование существенно ограничивает число возможных алгоритмов симметрии. Жесткое требование взаимной однозначности, единственности результата действия алгоритмов, независимо от выбора центра А, дополнительно существенно уменьшает это число. Этому центру взаимно однозначны:

1) относительно элемента \mathcal{E}_0 — лишь один центр на другом конце диаметра сферы $r_0 = const$ (инверсный алгоритм С);

2) относительно элемента \mathcal{E}_1 — $(n_0 - 1)$ -центров окружности $r_1 = const$, плоскость которой ортогональна оси цилиндра $r_1 = const$, разделенных дугами $2\pi/n_0$, где только значения $n_0 = 2, 3, 4, 6$ [3] совместимы с репером \vec{t}_j (осевые алгоритмы 2, 3, 4, 6);

3) относительно элемента \mathcal{E}_2 — один центр, зеркально симметричный центру А, т. е. равноудаленный от \mathcal{E}_2 (зеркальный алгоритм m).

Относительно комбинаций элементов \mathcal{E}_i центры атомов, в силу требования взаимной однозначности их расположения, могут находиться лишь на двух типах линий пересечения поверхностей $r_i = const$ разного типа — прямых и окружностях. Этому условию удовлетворяет комбинация $\mathcal{E}_1 \perp \mathcal{E}_2$ (точка их пересечения — \mathcal{E}_0). Пересечение поверхности цилиндра $r_1 = const$ двумя зеркально-

симметричными и параллельными элементу \mathcal{E}_2 плоскостями дает две окружности $r_1 = \text{const}$. Центру атома А на одной из окружностей взаимно однозначны $(\bar{n} - 1)$ -центров на этой окружности, где $\bar{n} = 2, 3, 4, 6$ [3]. Прямыми от этих \bar{n} центров, проходящими через точку \mathcal{E}_0 и пересекающими вторую окружность, взаимно однозначно определяем на ней положения еще \bar{n} центров (инверсно-осевые алгоритмы симметрии $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$). Эти алгоритмы не являются независимыми. Комбинации независимых алгоритмов C, m и осевых дают то же расположение центров атомов [3].

При определенных ориентациях \mathcal{E}_i относительно векторов \vec{t}_j реализуется еще несколько независимых алгоритмов симметрии. В случае $\mathcal{E}_1 \parallel \vec{t}_j$ на окружности $r_1 = \text{const}$ взаимно однозначно располагается k центров атомов ($k = 1, 2, 3$) через дуги $2\pi r/k$. Направо и налево от каждого центра (две левая и правая энантиоморфные структуры) откладываем дуги $2\pi r/m_k$, где $m_1 = 2, 3, 4, 6$; $m_2 = 4, 6$; $m_3 = 6$ и от их концов отмеряем отрезки $k \cdot r/m_k$, параллельные оси \mathcal{E}_1 , в конце которых расположены центры атомов, к которым применяется тот же алгоритм, и т. д. (независимые винтовые алгоритмы симметрии n_k^n и n_k^n ($2_1, 3_1^n, 3_1^n, 4_1^n, 4_2, 4_1^n, 6_1^n, 6_2^n, 6_3, 6_2^n, 6_1^n$)).

В случае $\mathcal{E}_2 \parallel \vec{t}_j$ и $\alpha = \gamma = 90^\circ$ (t_1), $\beta = \alpha = 90^\circ$ (t_2), $\gamma = \beta = 90^\circ$ (t_3), где α, β, γ — углы между векторами \vec{t}_j , центру атома А на одной из двух плоскостей, параллельных и зеркально-симметричных \mathcal{E}_2 , находим на второй плоскости зеркально-симметричную центру А точку А', от нее на этой плоскости откладываем отрезок $1/2 t_j$, в конце которого находим центр атома В, применив к которому тот же алгоритм, находим центр атома С на первой плоскости, отстоящий от центра А на период t_j , и т. д. (независимые зеркально-периодичные алгоритмы $a(t_1), b(t_2), c(t_3)$). При $\mathcal{E}_2 \perp \vec{t}_j$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ также находим сначала точку А' и от нее откладываем на второй плоскости (пусть $t_j = t_1$) отрезок $1/2 t_p$ ($\vec{t}_j \parallel \mathcal{E}_2$), где $p = 1, 2$, от его конца — отрезок $1/2 t_p$ ($\vec{t}_j \parallel \mathcal{E}_2$), в конце которого находится центр атома В, к которому применяем тот же алгоритм, и т. д. (независимые зеркально-периодичные алгоритмы симметрии n ($p = 1$) и d ($p = 2$)). Для $p = 1, 2$ расстояния $r_2 = \text{const}$ равны $1/2 t_p$. Независимые алгоритмы симметрии, выведенные исходя из требования взаимной однозначности расположения центров оди-

наковых атомов, инвариантных относительно расстояний $t_j = const$ и $r_i = const$, образуют 230 федоровских групп.

Следующим шагом построения статичной теории внутренней структуры кристаллов является принятие двух классификационных принципов.

Первый принцип гласит: кристаллические структуры относятся к разным сингониям, если при разных ограничениях на относительные величины t_1 , t_2 , t_3 и углы α , β , γ , полные наборы совместимых с этими ограничениями алгоритмов симметрии отличаются хотя бы на один независимый алгоритм.

Второй принцип однозначного выделения в системе центров атомов кристалла репера \vec{t}_j состоит из двух требований:

1) (расширительного) в параллелепипеде $t_1 \times t_2 \times t_3$ на центры атомов действует максимальное число алгоритмов симметрии, совместимых с сингонией кристалла;

2) (ограничительного) данный параллелепипед не должен содержать параллелепипед меньшего объема той же сингонии. От центров атомов в объеме и на поверхности такого параллелепипеда (ячейка Браве) действием одного алгоритма t определяется вся система центров атомов кристалла.

Первому принципу отвечает 6 сингоний (ромбоэдрическая сингония [3] ему не отвечает). Действуя на центр атома А в любой вершине параллелепипеда $t_1 \times t_2 \times t_3$ в пределах его объема всеми алгоритмами симметрии сингонии кристалла, с учетом второго принципа, получаем 14 ячеек Браве. До сих пор эти ячейки получают очень громоздкими [3] и доморощенными способами типа наложения плоских сеток [4]. Принятый базис теории позволяет выводить из него, как следствия, все более конкретные понятия, обеспечивая сквозную логику ее изложения.

Без теоретического определения структур СБ кристаллов на базе их атомных структур построение теории структур идеальных граней кристаллов невозможно. Обобщая опыт экспериментального изучения габитусов кристаллов [4, 5], сформулируем две аксиомы:

1) СБ послойно откладываются на плоских гранях кристаллов, обеспечивая постоянное воспроизводство блочных структур растущих граней всех индексов;

2) в природе действует универсальный, энерго--химический механизм отбора из ростовой среды стабильных в ней (имеющих большие времена жизни) СБ, обеспечивающий стабильную по-

садку на блочные грани их и только их лишь в совместимые с атомной структурой кристалла позиции. Исходя из этих аксиом, знания атомных структур и групп алгоритмов симметрии кристаллов, мы получили пять ограничительных условий, накладываемых на структуру, форму и размеры СБ и дающих в совокупности универсальный алгоритм однозначного выделения СБ в атомной структуре любого кристалла:

1) идентичности и стехиометрии всех СБ кристалла (в противном случае необходим механизм регулирования очередности посадки на грани СБ разной формы, структуры и размеров, который действующие в природе силы не обеспечивают);

2) минимума энергии (максимума длины) межблоковых связей атомов и максимума внутриблоковых (условие обеспечивает стабильность СБ в ростовой среде, отсутствие там массовой спонтанной кластеризации СБ);

3) получения атомной структуры кристалла действием на СБ периодичных алгоритмов симметрии его федоровской группы (t , винтовых, зеркально-периодичных) (условие обеспечивает одновременно: возможность неограниченного роста граней, упорядоченное расположение СБ на гранях и совпадение блочной и атомной структур);

4) симметрии структуры СБ относительно равных компонентов t_j алгоритма t , если в федоровской группе нет винтового алгоритма, задающего одинаковые ориентации СБ относительно этих компонентов t_j ;

5) однозначности выделения структуры СБ, обеспечиваемой минимальностью ансамбля его атомов, удовлетворяющего условиям 1)–4).

Таким образом СБ кристалла является минимальный стехиометричный ансамбль атомов кристаллической структуры, применение к которому подгруппы периодичных алгоритмов симметрии федоровской группы кристалла (см. таблицу) дает всю эту структуру. Условие 4) позволяет вписывать СБ в многогранники, подобные по форме ячейке Браве кристалла (см. таблицу).

Обозначим ненасыщенные межблоковые связи СБ векторами. Наложение противоположных векторов равной длины при контакте СБ означает насыщение связи. Зная распределение векторов межблоковых связей СБ и подгруппу периодичных алгоритмов симметрии кристалла (см. таблицу), легко моделировать блочные структуры граней кристаллов, беря в качестве универ-

Таблица. Строительные блоки (СБ) кристаллов.

Кристалл	Структура СБ	Многогранник СБ	Федоровская группа	Периодичная подгруппа СБ
	2	3	4	5
Алмаз C			Fd3m	dt
Галит NaCl			Fm3m	t
Шеелит CaWO ₄			I4 ₁ /a	4 ₁ t
кварц SiO ₂			P3 ₂ 2	3 ₂ t
Флюорит CaF ₂			Fm3m	t
Сфалерит ZnS			F43m	
Графит C			P6 ₃ /mmc	6 ₃ t ²
Тетраборат лития Li ₂ B ₄ O ₇			I4 ₁ cd	4 ₁ ct
Германо-эвлитин Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂			I43d	dt
Лед H ₂ O			C6 ₃ /mmc	6 ₃ ct ²

I	2	3	4	5
Цинкит стех. грани ZnO			$P6_3mc$	$6_3 t$
Цинкит нестехиом. грани ZnO				$6_3 c t^2$
Корунд Al_2O_3			$R\bar{3}c$	$c \frac{t^R}{3} t$
Кальцит $CaCO_3$				$\frac{t^R}{3} t$
Ниобат лития $LiNbO_3$			$R3c$	$\frac{t^R}{3} t$
Y-Вакупрат $YBa_2Cu_3O_7$			$Pmmm$	t^c

* Векторами в колонке 3 обозначены ненасыщенные межблоковые связи СБ, а цифрами у этих векторов — число этих связей в данном направлении. Алгоритм t^2 в колонке 5 имеет компоненты $t_1 = |\vec{t}_x + \vec{t}_y|$, $t_2 = |\vec{t}_x + \vec{t}_z|$, $t_3 = t_2$, а алгоритм $t^R = |\vec{t}_x + \vec{t}_y + \vec{t}_z|$.

сальной модели СБ спичечный коробок. Мы осуществили такое моделирование для 25 кристаллов разных сингоний, структурных типов, федоровских групп. Установлено, что, в общем случае, поверхность грани образуют несколько плоскостей СБ. При этом СБ внешней плоскости имеют максимальное число ненасыщенных связей, а внутренней плоскости — минимальное. В каждой плоскости грани (hkl) соседние СБ отстоят на целое число периодов t_j .

Установлено пять основных типов блочных рельефов идеальных граней: F — гладкий; S — ступенчатый, K — пирамидальный [6], S^k и K^k — еще более шероховатые с нависающими козырьками. Стабильность посадки на грань СБ обеспечивает насыщение им $1/2 = \sum_i (l/2)$ межблоковых связей, где l — полное число связей

всех i типов (длин) СБ.

Идеальная блочная структура кристалла представляет неразрывное единство локально-правильной системы СБ внутренней структуры, где каждый СБ имеет одинаковое окружение соседних, образующих с ним связи СБ, и локально-неправильной системы СБ внешней структуры граней, где у каждого СБ, как минимум, одна межблоковая связь не насыщена и один соседний СБ отсутствует. Представление о кристалле, как бесконечной правильной системе атомов [7], неверно. СБ является единственной естественной ячейкой внешней структуры кристалла. Число атомов в СБ может быть меньше, равно и больше, чем в ячейке Браве (см. таблицу).

Правильность алгоритма выделения СБ и результатов моделирования блочных структур идеальных граней кристаллов подтверждает отличное совпадение теоретических и экспериментальных оценок относительных скоростей роста (степеней важности) граней 5–8 основных индексов 14 кристаллов. К сожалению, нет возможности привести здесь табличные данные.

Нами учитывались: химический, рельефный (геометрический), зарядовый и температурный (фактор испарения) факторы граней [8]. Кроме того, моделирование показало, что для ряда кристаллов блочные грани одного индекса, одной простой геометрической формы имеют разные рельефы и физико-химические свойства, что противоречит морфологической гипотезе 2).

Изучение габитусов выращенных во ВНИИСИМС гидротермальным способом кристаллов ZnO (Е. В. КОРТУНОВОЙ) и

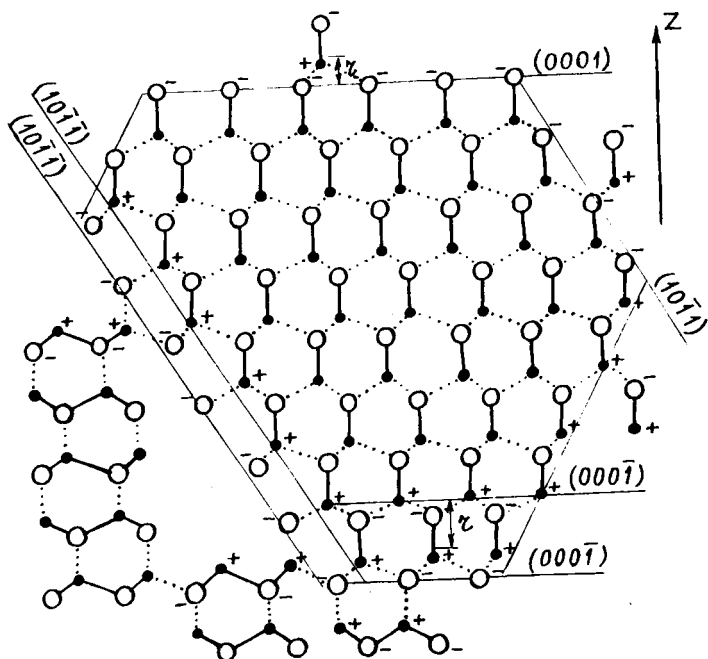


Рис. 1. Блочная структура кристалла ZnO (вид со стороны оси X).

$\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (Е. М. Кожбахтеевым) полностью подтвердило этот шокирующий для морфологической кристаллографии вывод теории.

Стехиометричные, т. е. образуемые сторонами СБ, грани верхнего анионного пояса: (0001), (8085) и т. д. и нижнего катионного пояса: (0001̄), (8085̄) и т. д. природных кристаллов цинкита ZnO растут с почти одинаковыми скоростями каждая пара: (0001) и (0001̄) и т. д. [5]. Чуть большую скорость (меньшую площадь) анионных граней мы объясняем меньшим расстоянием r до их поверхностей центров масс СБ — молекул ZnO (рис.1). С ростом r дестабилизирующее действие на СБ импульсов молекул ростовой среды растет. Искусственные кристаллы выращивались на затравках срезов (0001) и (1011̄), катионные стороны которых покрыты

слоем анионов O^- (рис. 1). На этих сторонах растут нестехиометричные анионные грани. Хотя нестехиометричные грани растут у многих кристаллов с заметно ионным типом связей, не нарушая при этом стехиометрии внутренних структур кристаллов, для кристалла ZnO молекулы ZnO не могут сесть на такие грани ($000\bar{1}$) и ($10\bar{1}$), не нарушив при этом правильность структуры кристалла. Поэтому СБ таких граней служат кластеры Zn_3O_3 (см. таблицу и рис. 1). Если стехиометричная катионная грань ($000\bar{1}$) природных кристаллов имеет самый быстрый нормальный механизм роста молекулами ZnO , то та же нестехиометричная анионная грань имеет очень медленный послойный механизм роста кластерами Zn_3O_3 . Действительно, грань ($000\bar{1}$) на искусственных кристаллах почти не растет, а на природных растет очень быстро. Стехиометричная грань (0001) быстро растет в обоих случаях. На нестехиометричную анионную грань ($10\bar{1}$) кластеры Zn_3O_3 могут сесть лишь в ограниченное число позиций под большим углом к плоскости грани, образуя пустоты в объеме кристалла (рис. 1). Такой сугубо дефектный быстрый механизм роста грани полностью соответствует реально наблюдаемому быстрому, исключительно дефектному росту этой грани. Те же, но стехиометричные катионные грани ($10\bar{1}$) растут молекулами ZnO медленным послойным бездефектным механизмом роста, что и наблюдается на природных кристаллах и пяти не затравочных гранях этого индекса искусственных кристаллов, если они имеются.

У кристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$, выращенного на сферической затравке, грани (211) и ($2\bar{1}\bar{1}$) тригонитетраэдров у одной из четырех осей 3 осевого алгоритма имеют в 1.5–2.0 раза большую площадь, чем у остальных трех осей. Ось подвеса затравки не совпадала с первой осью. Та же закономерность обнаружилась и у кристаллов, выращенных на стержневых затравках $[001]$ и $[111]$. Данная, явно закономерная асимметрия формы кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$, естественно объясняется ориентацией диполей СБ—молекул $Bi_3^+(BiGe_3O_9)O_3^-$ в блочной структуре кристалла вдоль одной из четырех осей 3 (направление $[111]$) (рис. 2). Во внутренней структуре кристалла выделенность этой оси никак не проявляется. Однако, на его поверхности заряды граней (211), ($2\bar{1}\bar{1}$), почти ортогональных данной оси, максимальны, а у остальных граней тех же индексов — близки к нулю. К тому же все наблюдаемые грани (211), (110), (310) имеют разные блочные рельефы каждая. Существенная разница зарядового и рельефного факторов граней у выделенной оси 3 и граней того же индекса у остальных осей 3 обу-

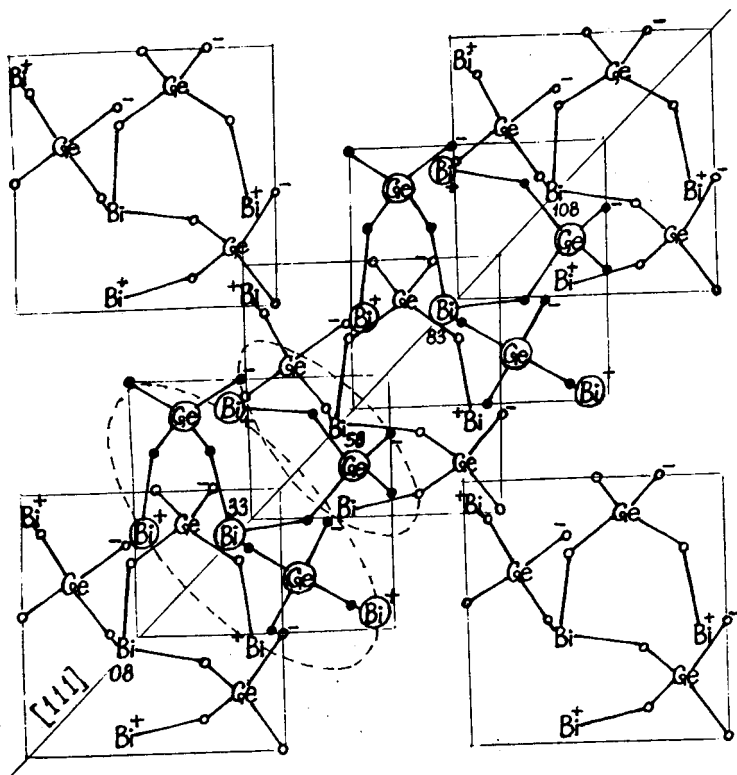


Рис. 2. Блочная структура кристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Цифры у центральных атомов Bi СБ, лежащих на оси $[111]$, означают высоту их относительно оси a , ортогональной плоскости (001) рисунка.

словливает заметную разницу их относительных скоростей роста (площадей).

Итак, хотя условные центры СБ внешних плоскостей граней одного индекса принадлежат одной простой форме, в общем случае СБ разных граней по-разному ориентированы относительно этих плоскостей и расположены относительно СБ следующих внутренних плоскостей. Для большинства изученных нами кристаллов блочные структуры граней одного индекса идентичны. Для специалистов по росту кристаллов будет несомненно полезен атлас блочных рельефов и относительных скоростей роста всех основных граней кристаллов.

1. *Погорелов А. В.* Основания геометрии.— М.: Наука, 1979, 152 с.
2. *Делоне Б., Падуров Н., Александров А.* Математические основы структурного анализа кристаллов.— М.—Л.: ОНТИ. ГТТИ, 1934, 328 с.
3. *Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография.— М.: Высшая школа, 1972, 352 с.
4. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия: теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы.— М.: Мир, 1987, 592 с.
5. Определитель кристаллов, т. 1, 2-я половина.— Л.—М.: ГОНТИ, 1939, 864 с.
6. *Hartman P., Perdoh W. G.* // *Acta Cryst.*, 1955, v. 8, p. 49.
7. *Галиулин Р. В.* Правильные системы // *Природа*, 1991, №12, с. 21.
8. *Семенов К. П.* Расширенные тезисы 8-й Всесоюзной конференции по росту кристаллов, т. III, ч. 1, Харьков, 1992, с. 97.

ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ МОДУЛЬНОГО ПОДХОДА

А. Л. Талис

1. Модули тетракоординированных структур

Если бы существовало разбиение трехмерного евклидова пространства E^3 на правильные тетраэдры, то тетраэдрические структуры можно было бы рассматривать как его подструктуры. Двугранный угол правильного тетраэдра 70.53° немного меньше $72^\circ = 360^\circ/5$ и поэтому такое разбиение E^3 не реализуется. Однако 600 правильных тетраэдров могут образовать политоп $\{3,3,5\}$ на трехмерной сфере S^3 , погруженной в E^4 , подобно тому как невозможное в E^2 разбиение на правильные пентагоны реализуется в пентагон-додекаэдре на сфере S^2 , погруженной в E^3 .

Политоп $\{3,3,5\}$ — четырехмерный икосаэдр, содержит 600 ячеек (правильных тетраэдров $\{3,3\}$), 720 ребер и 120 вершин. Если в икосаэдре $\{3,5\}$ в каждой вершине сходились 5 треугольников, то в $\{3,3,5\}$ вокруг каждого ребра сходится 5 тетраэдров, а в каждой вершине — 20 тетраэдров, образующих икосаэдр. Группой симметрии икосаэдра является группа Y_h порядка 120, группу симметрии $\{3,3,5\}$ определяют соотношения:

$$SO(4) \longleftrightarrow (SU(2) \times SU(2))/Z_2 \quad G = (Y' \times Y)/Z_2 \quad (1)$$

где $SO(4)$ - группа всех вращений в E^4 ; $SU(2)$ - группа всех двумерных унитарных вращений; O и Y - подгруппы вращений октаэдра и икосаэдра, порядков 24 и 60; O' и Y' - гомоморфное отображение O и Y в $SU(2)$: $Y' = \{U_i(n, w), i=1, 2, \dots, 60\}$, $U_i(n, w+360^\circ) = -U_i(n, w)$, n -единичный вектор оси, w - угол вращения вокруг нее; Z_2 - группа 2-го порядка. Как фактор-группа прямого произведения $Y' \times Y'$ на группу Z_2 , группа G имеет порядок $120 \cdot 120/2 = 7200$.

Если в каждом икосаэдре политопа $\{3,3,5\}$ зацентрировать 4 тетраэдра, центры которых образуют тетраэдр, то мы получим политоп (строго говоря, он не является политопом, т.е. платоновым телом в E^4), каждая вершина которого является центром 27-атомного T-узла (рис. 1). Политоп $\{240\}$ является хиральным, его полной группой симметрии является группа $G = (O' \times Y')/Z_2$ поряд-

ка $48 \cdot 120/2 = 2880$. (Группа политопа противоположной хиральности $G = (Y' \times O')/Z_2$) [1–3].

Подгруппы G определяют оси политопа $\{240\}$ (рис. 1):

$$\begin{aligned} (C_3' \times C_5')/Z_2 &\longrightarrow \{^{30}11\} = 10_1 \cup (^{30}11) 10_1 \cup (^{30}11)^2 10_1, \\ (C_4' \times C_5')/Z_2 &\longrightarrow \{^{40}9\} = 10_1 \cup (^{40}9) 10_1 \cup (^{40}9)^2 10_1 \cup (^{40}9)^3 10_1, \\ (C_3' \times C_3')/Z_2 &\longrightarrow C_3 \cdot 6_1, \\ (C_4' \times C_2')/Z_2 &\longrightarrow C_2 \cdot 8_1, \\ (C_1' \times C_5')/Z_2 &\longrightarrow 10_1, \end{aligned} \quad (2)$$

где $6_1, 8_1, 10_1$ — винтовые оси, геликоидальная структура $\{^{30}/11\}$ представляет собой объединение трех винтовых осей 10_1 , расположенных на общей оси и связанных между собой преобразованиями винтовой оси $^{30}/11$; $C_3 \cdot 6_1$ — объединение трех осей 6_1 осью C_3 , которое определяет стержень из Т-узлов с группой симметрии $P6_322$ [4].

В зависимости от угла скручивания (Θ) двух тетраэдрических атомов по линии связи среди гексациклов с равными связями и тетраэдрическими углами мы различаем конфигурации: кресло ($\Theta = 60^\circ$), ванна ($\Theta = 0^\circ, 60^\circ$), твист-ванна ($\Theta = 37.37^\circ$). Алмаз состоит только из кресел, лонсдейлит — из ванн и кресел, политоп $\{240\}$ — только из твист-ванн (18 твист-ванн в каждой вершине). В моделях [5, 6], содержащих и другие циклы, $0^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$.

Согласно локальному подходу [7–9], правильная тетракоординированная структура S однозначно генерируется минимальным кластером X ($\rho_1 + 2R$) с центром в точке $g_1 \in S$. Точка g_1 принадлежит I пустым шарам (имеющим g_1 лишь на своей поверхности) с центрами в точках $V_1(i)$, $i=1, 2, \dots, I$ системы Дирихле, дуальной S . Если центр минимального кластера, однозначно генерирующего S , выбрать в одной из точек $V_1(i)$, то такой кластер — модуль $M_1(i)$ — может содержать меньше атомов, чем X ($\rho_1 + 2R$) и отображать определенные структурные закономерности. Очевидно, что определение $M_1(i)$ требует переформулировки локальной теоремы (Приложение). Понятие модуля было введено Н. А. Бульёнковым в 1985 г. Наиболее полно модульный подход изложен в [4].

Если $V_1(i)$ совпадает с центром некоторого замкнутого цикла структуры (петли [4]), то $M_1(i)$ содержит этот “центральный” цикл, к которому добавляются “боковые циклы” (имеющие общие атомы с “центральным”) до тех пор, пока не будет получен минимальный кластер, однозначно генерирующий структуру. Если $V_1(i)$ — не центр замкнутого цикла, то $M_1(i)$ содержит “центральную пустоту”.

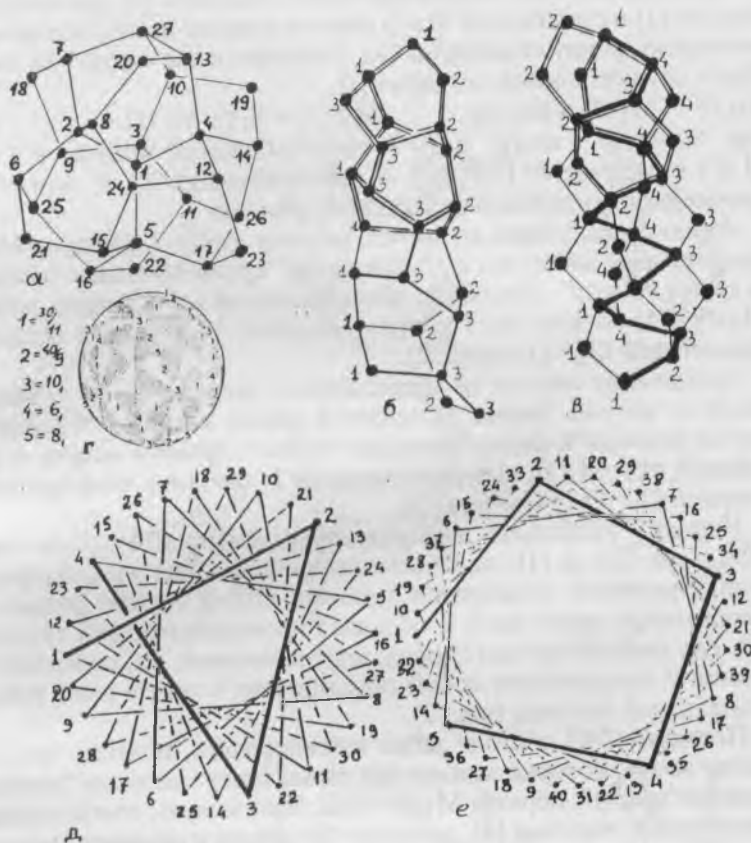


Рис. 1. Подструктуры и оси политопа $\{240\}$.

а) 27-атомный Γ -узел. 2-5, 24-27—тетраэдр; 6-17—икосаэдр, 18-23—октаэдр; б), в) геликоиды $\{30/11\}$, $\{40/9\}$ — объединение трех, четырех $\langle 110 \rangle$ -подобных цепочек; г) оси симметрии, проходящие через вершину политопа $\{240\}$; д), е) — полигоны 30/11 и 40/9, возникающие при ортогональной проекции $\{240\}$ вдоль осей 30/11 и 40/9.

При определении модуля мы будем следовать [7]: предстабильный $m_1(1)$ и стабильный $M_1(1)$ модули должны иметь одинаковую точечную группу симметрии G_0 . Генерирование структуры также будет осуществляться согласно [7]:

$$m_1(j) \in M_1(1) \ni m_{1i}(j), \quad M_{1i}(1) = S_i(j) M_1(1) \quad (3)$$

где $S_i(j)m_1(j) = m_{1i}(j)$, $m_1(j)$ — предстабильный модуль, $j = 1, 2, \dots, J$ ($J \geq 1$ в отличие от [7]), $S_i(j)$ — преобразование E^3 , S^3 или H^3 — трехмерного гиперболического пространства.

Алмаз состоит лишь из кресел, поэтому $m_1(1)$ — кресло, а $M_1(1)$ представляет собой $m_1(1)$, “замкнутый” тремя креслами “сверху” и тремя “снизу”. Подробно рассмотренный в [4] модуль алмаза $M_A = M_1(1)$ состоит из 7 кресел, содержит 14 атомов и обладает симметрией $G_0 = D_{3d}$ (рис. 2).

Лонсдейлит состоит из кресел и ванн, поэтому $m_1(1)$ — ванна, $m_1(2)$ — кресло. Ванна замыкается двумя ваннами “сверху” и двумя ваннами и двумя креслами “снизу”, образуя модуль лонсдейлита $M_L = M_1(1)$, который содержит 14 атомов и обладает симметрией $G_0 = D_{1h} = C_{2v}$ (рис. 2).

Наряду с кремнием, изоструктурным алмазу (SiI), существует SiIII, или ОЦ–8 [1], на объемоцентрированную элементарную ячейку которого приходится 8 атомов. ОЦ–8 состоит только из искаженных твист-ванн и обладает пространственной группой $Ia\bar{3}$. Его модуль $m_8 = m_1(1)$ обладает симметрией D_3 , содержит 14 атомов и представляет собой объединение 6 твист-ванн вокруг центральной пустоты (рис. 2).

Политоп {240} состоит лишь из твист-ванн, поэтому $m_1(1)$ — твист-ванна, которая замыкается двумя твист-ваннами “сверху” и двумя “снизу”, образуя $M_1(1) = Q_{240}$. Этот модуль, совпадающий с молекулой твистана [4], содержит 10 атомов и обладает симметрией $G_0 = D_2$. Если в центральной твист-ванне разорвать две связи, через которые проходит двойная ось, то получим замкнутый цикл из 10 атомов — одноконтурный квадруплет q_{240} — бирадикал твистанола. Если в качестве предстабильного модуля взять тройку твист-ванн, образующих маленькую бочку {1} с симметрией $G_0 = D_3$, то $M_1(1)$ представляет собой “пропеллер” [4] M_{240} (рис. 2), содержащий 14 атомов и представляющий собой объединение трех Q_{240} :

$$M_{240} = D_3 \cdot Q_{240} = \{g_i Q_{240} | g_i \in D_3, D_2 \cdot Q_{240} = Q_{240}, D_2 \cap D_3 = D_2\}. \quad (4)$$

Генерирование политопов {240} модулями Q_{240} или M_{240} происходит в пространстве S^3 , аналогично тому, как генерирование до-

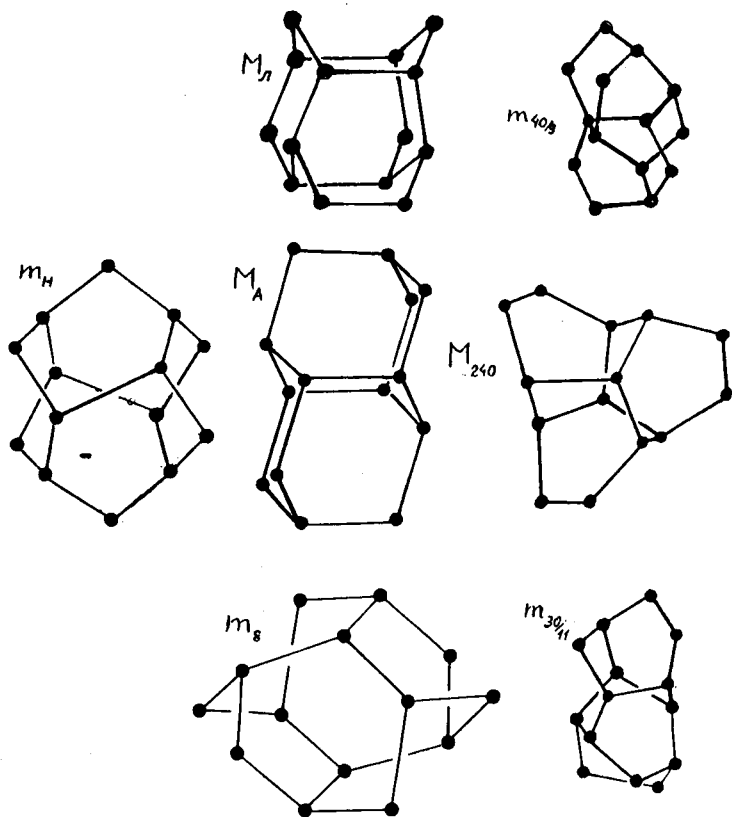


Рис. 2. Модули тетракоординированных структур. Каждый модуль состоит из 14 атомов и ограничен "снаружи" шестью гексациклами. Расположение модулей и возможные трансформации определяются схемой (II).

декаэдра модулем $M_1(1)$ (пятью пентагонами, имеющими общие ребра с центральным пентагоном) происходит на сфере S^2 .

Геликоид $\{^{30}/_{11}\}$ является отображением в E^3 подструктуры политопа $\{240\}$ (2), предстабильным модулем $m_{30/11}$ этой структуры является Q_{240} , “замкнутый” двумя твист-ваннами “сверху” и двумя “снизу” (рис.2). Этот модуль содержит 14 атомов и обладает симметрией D_1 :

$$m_{30/11} = (^{30}/_{11})^{-1} Q_{240} \cup Q_{240} \cup (^{30}/_{11}) Q_{240}, \quad (5)$$

где $(^{30}/_{11})$ — винтовой поворот на угол $132^\circ = 360^\circ/30 \cdot 11$, $D_1 m_{30/11} = m_{30/11}$.

В предстабильном модуле $m_{40/9}$ геликоида $\{^{40}/_9\}$ Q_{240} замыкается двумя твист-ваннами “сверху” и двумя “сбоку” (рис. 2). Этот модуль содержит 14 атомов и обладает симметрией D_1 :

$$m_{40/9} = (^{40}/_9)^{-1} Q_{240} \cup Q_{240} \cup (^{40}/_9) Q_{240}, \quad (6)$$

где $^{40}/_9$ — винтовой поворот на угол $81^\circ = 360^\circ/40 \cdot 9$, $D_1 m_{40/9} = m_{40/9}$.

Политоп представляет собой платоново тело в сферическом пространстве S^3 положительной кривизны ($\gamma > 0$), поэтому для распространения локального порядка необходимо “катить” политоп вдоль определенных направлений [2]. В гиперболическом пространстве H^3 отрицательной кривизны ($\gamma < 0$) возможны дискретные правильные системы (т.е. кристаллы). В [10] был определен предстабильный модуль тетракоординированного гиперболического кристалла m_4 , который состоит из 14 атомов и обладает симметрией D_2 . (рис.2)

2. Модульные фазовые переходы в тетракоординированных структурах

Симметрия тетракоординированных политопов: $\{5,3,3\}$, $\{240\}$, $\{3000\}$ и др. [1–3], намного богаче кристаллографической, поэтому политопы и гиперболические кристаллы можно использовать в качестве прафаз для тетракоординированных структур в E^3 . Двумерные кластеры могут рассматриваться как кусочки несостоявшихся идеальных структур S^2 и H^2 , которые могут быть без деформаций вложены в E^3 ; для трехмерных же кластеров идеальных структур S^3 или H^3 вложение в E^3 без деформаций уже невозможно [11]. Иными словами, “выпрямленные” в E^3 из S^3 (H^3) подструктуры являются напряженными в E^3 . Так, например, напряженный T-узел (рис.1) энергетически более выгоден при росте алмазоподобных структур, но дальнейший рост этого кластера по

закону политопа {240} возможен лишь до 50 атомов (из-за роста напряжений).

Если подструктуры {240} вблизи полюса S^3 могут быть непосредственно выпрямлены в E^3 , то для более удаленных от полюса подструктур выпрямление возможно лишь при введении определенных дефектов. Этими линейными дефектами являются (в общем случае) диспирации, т.е. дисклинации с винтовыми поворотами; их алгебра определяется первой группой гомотопии [2,3]:

$$\pi_1(SO(4)/G) = G', \quad (7)$$

где $G = (O' \times Y'YZ_2 < G' = O' \times Y'$.

Соотношение (7) позволяет характеризовать возможные линейные дефекты операциями симметрии идеального политопа, что определяет введение диспираций вдоль "осей" политопа. (Для других тетракоординированных политопов и кристаллов в H^3 группы G и G' в (7) будут иные). Соотношение (7) означает, что существуют диспирации, сохраняющие определенные топологические инварианты {240} при "выпрямлении" его подструктур в E^3 .

Подструктура политопа (п.п.) {240}, определяемая его подгруппой $(D_3' \times D_3')/Z_2$, состоит из пропеллеров M_{240} и триплетов, чередующихся вдоль тройной оси стержневой группы p_{6322} [4]. В структуре алмаза стержень с симметрией p_{32} состоит из модулей M_A и троек кресел. Если в этих стержневых структурах "разорвать" определенные связи, перпендикулярные двойным осям, то дефектная подструктура политопа (д.п.п.) будет состоять только из одноконтурных квадруплетов q_{240} , а "дефектная" подструктура алмаза (д.п.а.) из топологически эквивалентных им 10-атомных объединений двух "соседних" кресел (подобных циклодекану).

Трансформация д.п.п. в д.п.а. осуществляется раскручиванием д.п.п. по спирали противоположной хиральности; при этом происходит шарнирное прокручивание всех связей и "растягивание" д.п.п. вдоль тройной оси (рис.3). Таким образом, диспирация вдоль оси b_1 политопа {240} трансформирует друг в друга две топологически эквивалентные структуры, сохраняя при этом инвариантной стержневую группу p_{32} . Как линейный дефект, определяемый (7), диспирация характеризуется элементом $(1, \gamma)$ группы G' , а все топологически различные линейные дефекты в политопе {240} классифицируются по 72 классам сопряженных элементов группы G' [12]:

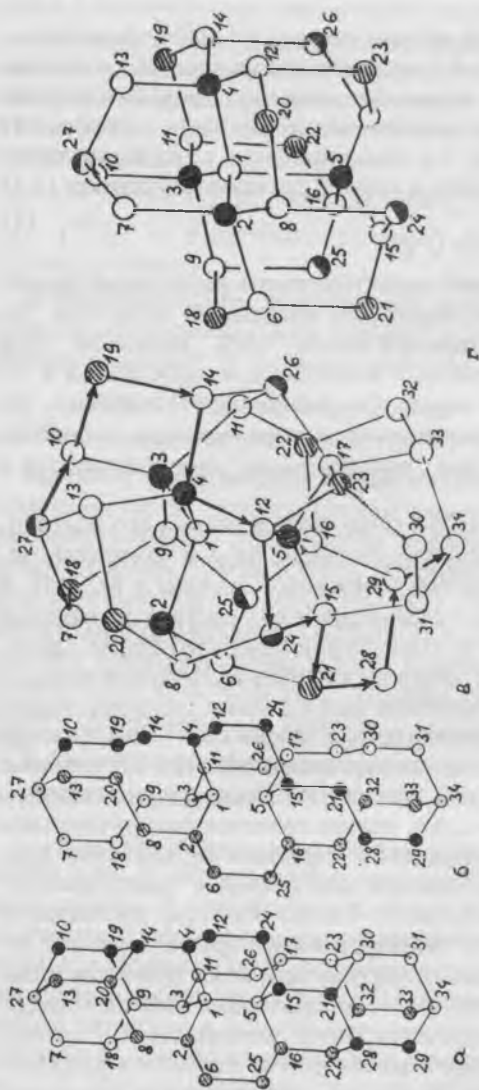
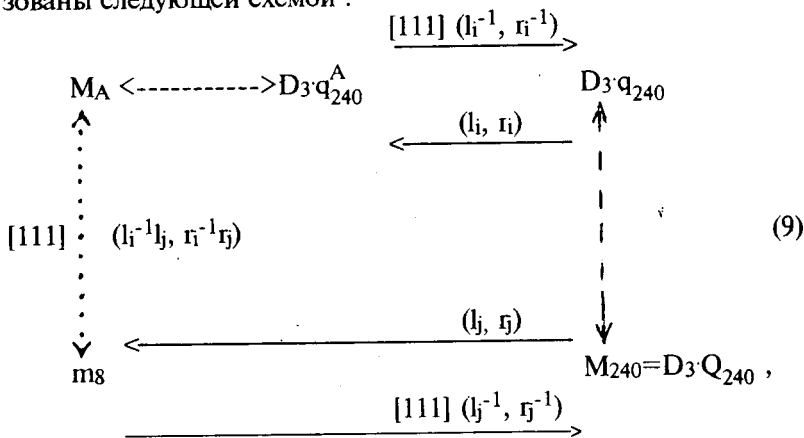


Рис. 3. Взаимные трансформации тетракоординированных стержневых подструктур.
 а) Подструктура алмаза, состоящая из чередующихся вдоль [111] модулей M_A и троек кресел.
 б) "Дефектная" подструктура алмаза, в которой выделены три спирали. Модули M_A и тройки кресел выделены в десятиатомные контуры Q_{240} (например, 1, 2, 8, 20, 13, 27, 10, 19, 14, 4, 1 и 1, 2, 6, 25, 16, 5, 17, 26, 11, 3, 1).
 в) Стержневая подструктура политопа $\{240\}$, состоящая из модулей Q_{240} . Одна из трех спиралей (27-10-...-29-34), соответствующая спирали в б), выделена стрелками.
 г) Звезда Делоне структуры лондейлита. Замена связей 18-6, 20-12, 19-11 на 18-7, 20-13, 19-10 приводит к трансформации в Г-узел.

$(l_i, r_i) p32 (l_i, r_i)^{-1} = p32, (l_i, r_i) = (p_i, 1)(r_i, r_i) \in C3' \times C3' \subset G',$ (8)
 где (l_i, r_i) принадлежит к нормализатору $p32$ в группе $T(1) \times SO(4), T(1)$ — группа всех одномерных трансляций, $(p, 1)$ — левое винтовое вращение, (r, r) — отрицательная дисклинация, уменьшающая положительную кривизну политопа $\{240\}$ до нулевой кривизны алмаза. Диспирация $(l, r)^{-1}$ характеризует трансформацию д.п.а. в д.п.п., которая осуществляется скручиванием д.п.а. по спирали противоположной хиральности. При этом происходит сжатие д.п.а. вдоль тройной оси.

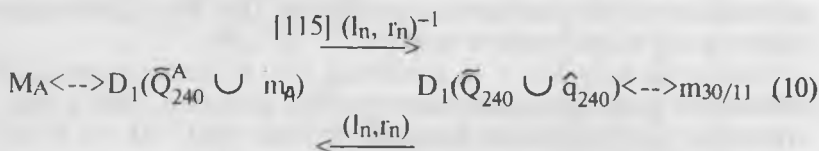
Если в (8) $C3' \times C3' \not\subset (l_j, r_j) \subset D3' \times D3'$, то диспирация (l_j, r_j) определяет трансформацию подструктуры политопа $\{240\}$ в подструктуру ОЦ-8. Прямой фазовый переход (ФП) $SiI \rightarrow Si III$ (или алмаз \rightarrow гипотетический алмаз ОЦ-8) [13] энергетически не выгоден, поэтому он может быть реализован через (стабильную или метастабильную) прафазу — подструктуру политопа $\{240\}$.

Трансформации модулей при этом ФП могут быть охарактеризованы следующей схемой :



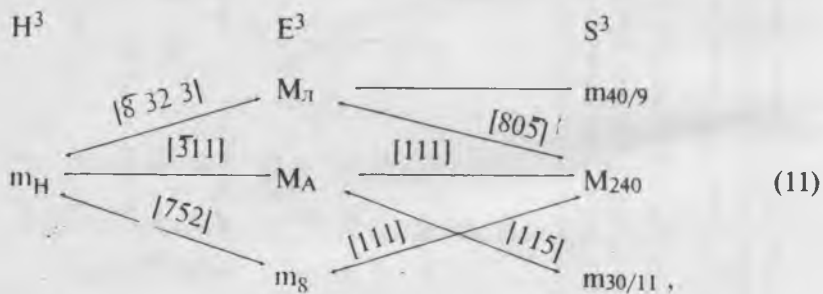
где $\langle \dots \rangle$ означает разрыв или восстановление связей в модуле, \rightarrow (.....) реальную (гипотетическую) диспирацию вдоль определенного кристаллографического направления, q_{240}^A — 10-атомный контур в M_A (два соседних кресла без общей связи), топологически эквивалентный q_{240} ; $(l_i, r_i), (l_j, r_j), (l_i^{-1} l_j^{-1}, r_i^{-1} r_j^{-1}) = (l_k, r_k) \subset D3' \times D3' \subset O' \times Y'$.

Если $C_3' \times C_5' \not\cong (I_n, r_n) \in D_3' \times D_5'$, то эта диспирация определяет трансформацию M_A в $m_{30/11}$. Для этого в M_A разрывается одна связь, через которую проходит двойная ось, и в образовавшемся \bar{Q}_{240}^A по направлению $[115]$ сдвигаются навстречу друг другу два атома. Этот сдвиг сохраняет двойную ось и продолжается до сближения атомов на расстояние связи:



где m_A — кресло, \hat{q}_{240} — твист-ванна; диспирация (I_n, r_n) производится вдоль оси $30'/11$.

Соотношения (8)-(10) представляют собой лишь часть возможных модульных ФП в тетракоординированных структурах, представленных на сокращенной схеме (как нам стало известно, большинство этих ФП было открыто Н. А. Бульёнковым в 1991 г.):



где \longleftrightarrow означает обратимое диспирационное (или иное) преобразование модуля кристалла (из E^3) в модуль некристаллической структуры (из H^3 или S^3) вдоль определенного кристаллографического направления.

Наряду с модульными ФП (11) возможны и иные пути трансформации модулей и подструктур. В [4], например, трансформация M_A в m_H осуществляется посредством диспирации вдоль $[110]$.

В S^3 каждая вершина политопа {240} принадлежит 18 твист-ваннам, причем каждая (в отличие от E^3) лежит на поверхности пустого шара и, следовательно, T -узел (рис.1) представляет собой звезду Делоне политопа {240}. Это позволяет нам определить политоп {240} как тетракоординированную структуру в S^3 , состоящую лишь из гексациклов, все звезды Делоне которой конгруэнтны и содержат по 27 атомов. Применение этого определения для кристаллической структуры в E^3 однозначно выделяет структуру лонсдейлита с федоровской группой P^6_3/mmc . Т.к. $P^6_3/mmc \cap T = C_3$, то при диспирации, определяемой подгруппой $C_3' \times C_3'$ группы G' , T -узел трансформируется в звезду Делоне структуры лонсдейлита, а стержневая подструктура политопа {240} - в стержневую подструктуру лонсдейлита (рис. 3). (Механизм этой трансформации подобен (8)).

Структура лонсдейлита изоструктурна льду 1Н, поэтому общность определений политопа {240} и кристаллической структуры льда 1Н является необходимым (симметричным) условием для ФП (под)структуры льда 1Н в некую (под)структуру с геометрией политопа {240}. Такой подструктурой является "связанная" вода - возможный интеграционный фактор в организации биосистем [4].

T -узел можно рассматривать и как объединение вокруг центра четырех кластеров d_{240} , каждый из которых представляет собой объединение трех Q_{240} и состоит из 20 атомов:

$$D_2 Q_{240} = Q_{240}, d_{240} = C_3 Q_{240}, D_2 \not\subset T \supset C_3, \quad (12)$$

где T — группа симметрии T -узла. Тетракоординированный политоп {5,3,3} определяется как 4 додекаэдра у каждой вершины, поэтому при диспирации, аналогичной (8), d_{240} трансформируется в додекаэдр, а подструктура {240} в подструктуру {5,3,3}. (Оба политопа определены в S_3 , но имеют различную положительную кривизну).

3. Модели структурных ФП в системе углерода

Несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ [13, 14] вопрос о механизме структурных переходов между различными фазами углерода до сих пор остается открытым.

В 1990 г. впервые (!) наблюдалось превращение кристаллического графита в аморфное состояние (при 230 кбар), регистрируемое по резкому изменению спектров КРС и спектров поглощения

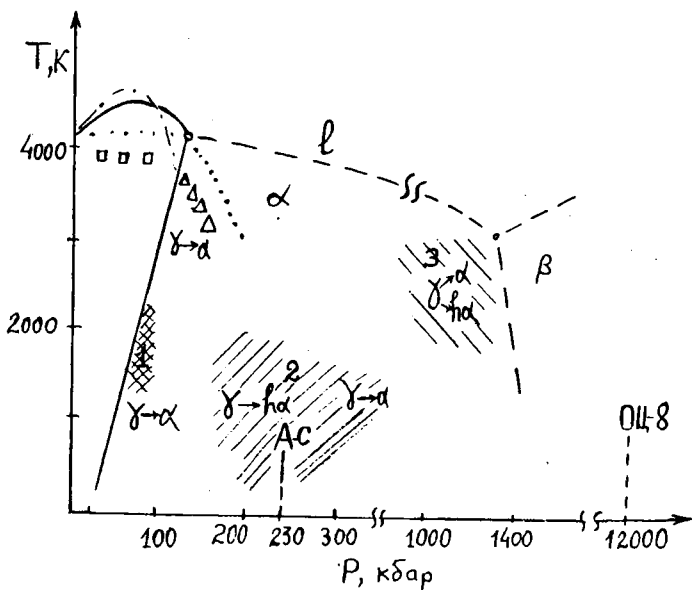


Рис. 4. Фазовая диаграмма атомарного углерода.

$\alpha, \gamma, \beta, l, OC-8$ — области алмазной, графитовой, металлической, жидкой фаз и $OC-8$.

- 1). Область промышленного синтеза алмаза из графита; \square, Δ — прямой переход из алмаза в графит, из графита в алмаз.
 - 2). Область фазовых переходов графита в аморфную фазу углерода $A-C$, в лонсдейлит ha и алмаз, которым соответствует (13).
 - 3). Область фазовых переходов из γ в α и ha в результате динамических экспериментов, которым соответствует (14).
- Обратите внимание на разрыв и смену масштаба по оси P .

в видимой и ближней ИК области спектра [14]. Этот же результат был подтвержден в работе [15], в которой прямой фазовый переход графит-алмаз проходил через фазу аморфного углерода. Известно, что лонсдейлит существует лишь совместно с алмазом (как вкрапление в нём), и, следовательно, образование алмаза явно "предпочтительнее", чем лонсдейлита. Первый раз область совместного образования алмаза и лонсдейлита встречается на фазовой диаграмме (рис. 4) в интервалах 200-250 кбар, во второй раз — около 1000 кбар.

Известно, что наиболее вероятными кандидатами для фазы, в которую должен трансформироваться алмаз при высоких давлениях, является объемноцентрированный кубический кристалл ОЦ-8 со слегка искаженной тетраэдрической координацией атомов. Фаза ОЦ-8 обладает многими замечательными свойствами (в частности, она наиболее близка к структурам аморфного С, Si и Ge [1, 12]), и, следовательно, адекватная модель структурных фазовых переходов в системе углерода должна учитывать ее существование.

Итак, эта модель должна объяснять:

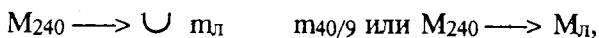
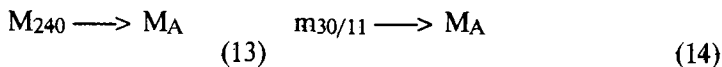
а) сосуществование лонсдейлита лишь совместно с алмазом и незначительную вероятность его образования по сравнению с алмазом;

б) структуру фазы аморфного углерода;

в) наличие двух схожих механизмов образования лонсдейлита;

г) существование ОЦ-8 и ее связь с другими фазами. Т-узел можно рассматривать и как 26-атомную оболочку (состоящую из гексациклов) вокруг центрального атома. Возможность объединения кусков гексагональных сеток из двух соседних слоев графита в поверхность Т-узла позволяет нам рассматривать в качестве фазы аморфного углерода подструктуры политопа {240}, "выпрямленные" в E^3 . Эти подструктуры обладают высокой нефедоровской симметрией и являются напряженными (т.е. термодинамически невыгодными при определенных условиях) в E^3 .

На фазовой диаграмме аморфного углерода (рис. 4) мы наблюдаем две области ФП графита в алмаз и лонсдейлит. При более низком давлении вероятнее ФП графита в фазу аморфного углерода в форме "стержневых" подструктур политопа {240}, а при более высоком — в фазу "ограниченных" подструктур, генерируемых $m_{30/11}$, $m_{40/9}$ и M_{240} . Для этих подструктур политопа {240} возможны ФП типа (11):



где ФП $M_{240} \longrightarrow \cup \quad m_L$ происходит аналогично ФП подструктуры {240} в подструктуру льда 1Н.

Можно показать, что возникновение фазы алмаза является энергетически более выгодным и, следовательно, из напряженной фазы аморфного углерода (представляющей собой определенные подструктуры политопа {240}), с гораздо большей степенью вероятности возможен ФП в алмаз, чем в лонсдейлит.

Если в рассмотренном ФП “релаксация” фазы {240} в алмаз или лонсдейлит происходила ограниченными или одномерными подструктурами, то образование ОЦ–8 требует сдавливания алмаза до трехмерной подструктуры фазы {240}. Очевидно, что такое передавливание алмаза в фазу {240} с последующим переходом по (9) в фазу ОЦ–8 требует сверхвысоких давлений.

4. Генерирование алмазоподобных структур “осевыми” подструктурами тетракоординированных политопов и кристаллов из H^3 .

Трехмерная сфера S^3 может быть представлена семейством торов [1], поэтому политоп может рассматриваться либо как объединение ячеек (модулей), либо как объединение точек на коаксиальных тороидальных поверхностях. “Оси” торов совпадают с “осями” политопа, поэтому точки политопа, декорирующие ближайшую к оси поверхность тора (и, возможно, ось), образуют стержневую подструктуру, которую мы будем называть осевой. В силу “модульно–тороидального” дуализма модуль генерирует осевую подструктуру (о.п.), а о.п. определяет модуль. О.п. кристаллов из H^3 могут быть определены аналогично о.п. кристаллов из E^3 . О.п. политопа обладает положительной кривизной γ , поэтому введение отрицательной диспирации вдоль оси позволяет уменьшить γ до γ^{dp_1} . Повторяя эту (или подобную ей) операцию N раз, мы получим о.п. с $\gamma^{dp_1} \approx 0$; если и далее будем уменьшать кривизну, то получим о.п. кристалла из H^3 , характеризуемую $\gamma^{dp_{N+1}}$:

$$\gamma > \dots > \gamma^{dp_n} > \dots > \gamma^{dp_N} \approx 0 > \gamma^{dp_{N+1}} > \dots > \gamma^{dp_M}, \quad (15)$$

где $\gamma^{dp_n} = \left(\gamma^{dp_{n-1}}\right)^{dp_n}$, $n = 1, 2, \dots, N, \dots, M$, $\gamma^{dp_0} = \gamma$, dp_1 — символ диспирации, определяемой (7). При выпрямлении в E^3 о.п., характеризуемой γ^{dp_n} , мы получаем “положительно” напряженную некристаллическую о.п.; при выпрямлении о.п. с γ^{dp_N} — ненапряженную кристаллическую о.п.; при выпрямлении о.п. с $\gamma^{dp_{N+1}}$ — “отрицательно” напряженную некристаллическую о.п. (для простоты

изложения в дальнейшем напряжения' будут характеризоваться γ^{dp_n}).

По определению, о.п. тетракоординированных политопов и кристаллов из H^3 должны представлять собой объединения $n \geq 3$ цепочек, подобных $\langle 110 \rangle$ -цепочке алмаза. В зависимости от соединения $\langle 110 \rangle$ -цепочек в о.п., каждый атом в цепочке может иметь от 2 до 4 связей. Если каждый атом имеет по 3 связи, будем называть эту цепочку "типа 1", если же в цепочке будут чередоваться атомы, имеющие по 2 и 4 связи — "типа 2". Так, например, подробно рассмотренные нами о.п. $\{30/11\}$ и $\{40/9\}$ представляют собой объединения трех цепочек типа 1 и четырех цепочек типа 2, соответственно (рис. 16, в). Введение -72° дисклинации вдоль оси $\{30/11\}$ приводит к "вставке" четвертой цепочки типа 2, а введение -90° диспирации вдоль оси $\{40/9\}$ — к смене типа одной из четырех цепочек; полученные $\{30/11\}^{dc_1}$ и $\{40/9\}^{dp_1}$ будут некристаллографическими о.п., для которых (15) конкретизируется в виде:

$$0 < \gamma_{30/11}^{dc_1} < \gamma_{240} > \gamma_{40/9}^{dp_1} > 0, \quad (16)$$

где γ_{240} — кривизна политопа $\{240\}$. dc_1 обозначает дисклинационную часть dp_1 .

Согласно (7), линейные дефекты, возможные в политопах, классифицируются по классам сопряженных элементов группы G' . Для группы $O' \times Y'$ политопа $\{240\}$ таких классов 72, следовательно, с этим политопом могут быть связаны не более 72 о.п. с кривизной $\gamma_{240}^{dp_1}$ (в [12] отмечено, что все пента- и гептациклы, должны быть ассоциированы с такими дефектами).

Таким образом, группа G политопа позволяет нам определить все исходные о.п. с кривизной γ , группа $\pi_n(SO(4)/G)$ — все о.п. с кривизной γ^{dp_n} , а в E^3 все о.п. представляют собой объединение не менее трех $\langle 110 \rangle$ -цепочек типа 1 или 2. Каждая о.п. генерируется модулем (рис. 2), поэтому подробно рассмотренные в 2-модульные ФП могут описывать и ФП между о.п.

Итак, мы можем априори определить все о.п. и возможные ФП между ними. Теперь для априорного определения возможных тетракоординированных структур нам необходимо сформулировать законы "состыковки" о.п. в структуры.

Соотношение (15) определяет две принципиальные возможности генерирования алмазоподобных структур исходной о.п. из S^3 (H^3), которые условно можно определить как генерирование

реальной структуры алмаза (рис. 7г) и максимально детерминированной некристаллической алмазной структуры (м.д.н.а.с.) (рис. 7д). В первом случае к исходной о.п. с кривизной γ (по радиусу от оси) присоединяются о.п. с кривизной γ^{dp_n} , к которым в свою очередь присоединяются о.п. с $\gamma^{dp_{n+1}}$ и т. д. до тех пор, пока к о.п. с $\gamma \neq 0$ не будет присоединена кристаллическая о.п. с $\gamma^{dp_n} = 0$. Далее только кристаллические о.п. (не обязательно одинаковые) присоединяются друг к другу, и, таким образом, дефект (дислокация, двойник, межзеренные границы и др. [16]) погружается в кристаллическую матрицу. В случае м.д.н.а.с. после достижения нулевой кривизны к кристаллической о.п. присоединяется некристаллическая о.п. с γ^{dp_n} , $n \neq N$, и так до тех пор, пока не будет присоединена исходная о.п., после чего процесс повторяется. Иными словами, если в первом случае кривизна падает (поднимается) до 0 и далее не изменяется, то во втором случае кривизна "осциллирует" от γ до 0 и от 0 до γ (рис. 7г, д).

Структура алмаза может рассматриваться и как орбита точек федоровской группы $Fd\bar{3}m$ и как орбита модулей M_A (рис. 2) ее трансляционной подгруппы F [10]. Группа F может быть факторизована в виде прямого произведения $F = P \times p$, что позволяет рассматривать алмаз и как орбиту о.п. алмаза (о.п. M_A) двумерной группы P :

$$Fd\bar{3}m \cdot r_1 = F \cdot M_A = (P \times p) \cdot M_A = P \cdot (pM_A) = P \cdot (\text{о.п.}M_A), \quad (17)$$

где $F = \left\{ \frac{a+b}{2}, \frac{a+c}{2}, \frac{b+c}{2} \right\}$, $P = \left\{ \frac{a+c}{2}, \frac{b+c}{2} \right\}$ — двумерная гексагональная решетка, $p = \left\{ \frac{a+b}{2} \right\}$; $p \cdot M_A = \text{о.п.}M_A$ — $\langle 110 \rangle$ —

канал, состоящий из двух $\langle 110 \rangle$ цепочек типа 1 и двух — типа 2. Соотношения (17) позволяют изоморфно отобразить структуру алмаза на плоское гексагональное разбиение с углами двух типов при вершине ромба. Каждой о.п. M_A соответствует ромб, в котором пустой угол при вершине соответствует $\langle 110 \rangle$ —цепочке типа 1, а зачерненный — типа 2. Каждая вершина является общей для четырех ромбов, и в ней, чередуясь, сходятся два пустых и два зачерненных угла (рис. 5г).

Если $m\bar{n}$ (рис. 2) размножить одномерной трансляционной группой [10], то мы получим о.п. $m\bar{n}$ кристалла из H^3 , которая отличается от о.п. M_A тем, что $\langle 110 \rangle$ —цепочки типа 1 антипараллельны (отображаются друг в друга двойной осью). Антипарал-

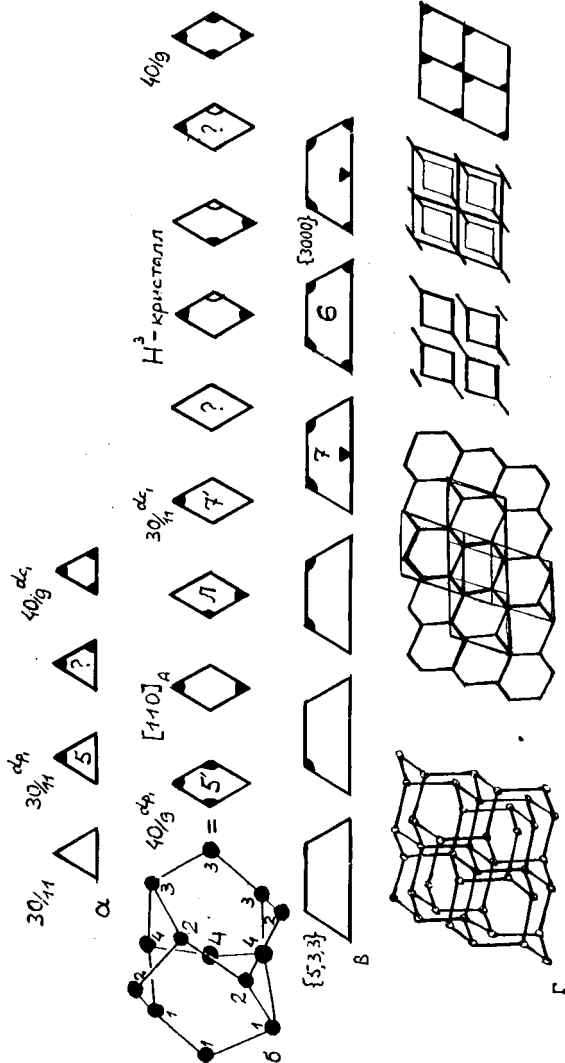


Рис. 5. Полигоны, представляющие о.п. составляющие о.п. полтопов и кристаллов из E^3 и H^3 . Каждая вершина обозначает $\langle 110 \rangle$ — цепочку алмаза, тип 1 или 2 которой в о.п. определяется пустым или затерненным углом при этой вершине. Дуга означает антипараллельность цепочки типа 1. Знак вопроса — нереализуемость в E^3 , цифры внутри — число атомов в “поперечном” цикле о.п.
 а, б, в — полигоны, представляющие объединение трех, четырех, пяти $\langle 110 \rangle$ — цепочек; буква Л обозначает о.п. лондейлита.
 г — “Эволюция” структуры алмаза в гексагональную сетку.

тельность одной цепочки типа 1 по отношению к другой, мы отметим дугой (рис. 5б).

Если о.п. $\{40/9\}$ представляет собой объединение четырех цепочек типа 2 и поэтому отображается в ромб, в котором все вершины зачернены, то о.п. $\{30/11\}$ — объединение трех цепочек типа 1 и поэтому отображается в правильный треугольник с пустыми вершинами (рис. 5а, б). Все тетракоординированные структуры в E^3 представляют собой объединения $\langle 110 \rangle$ -цепочек, поэтому мы можем сформулировать условия сборки структур, совместимых с алмазом (лонсдейлитом), на языке отображения (17):

1. Всякая тетракоординированная о.п., являющаяся объединением $\langle 110 \rangle$ -цепочек, представляется полигоном, вершинами которого являются N узлов гексагональной сетки.

2. Если $N = n + n' + m$, где n — число $\langle 110 \rangle$ -цепочек типа 1, n' — число антипараллельных им цепочек этого же типа, а m — число цепочек типа 2, то n вершин полигона являются пустыми, n' — отмечены дугами, а m — зачернены. Поперечный цикл о.п. содержит $2(n + n') + m$ атомов.

3. В каждой вершине сходятся четыре полигона, причем зачерненные, отмеченные дугами и пустые вершины чередуются.

4. По мере удаления от исходной о.п. кривизна структуры быстро стремится к 0.

Примеры отображения о.п. различных тетракоординированных политопов, кристаллических структур и кристаллов из H^3 в полигоны представлены на рис. 5. На рис. 6, 7 краевая дислокация, межзеренные и двойниковая границы в структуре алмаза представлены в традиционной форме [16] и на языке отображения (17). Для показа возможности комбинаторики различные в [16] дефекты "состыкованы" в алмазной матрице. Насколько нам известно, структуры, соответствующие на языке (17) рис. 7а и рис. 8а, не имеют аналогов в [16] и др. Сначала они были получены априори (на языке (17)) согласно изложенным выше правилам, а затем смоделированы. Винтовая дислокация (рис. 3 [16]) генерируется о.п. mH [10, 17] и также может быть представлена на языке (17).

Формально дислокационный геликоидальный рост алмаза по направлениям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ невозможен, т. к. в нем отсутствуют винтовые дислокации с такими параметрами [16]. Тем не менее нормальный геликоидальный рост по этим направлениям установлен экспериментально, и поэтому в [18] как основу для гели-

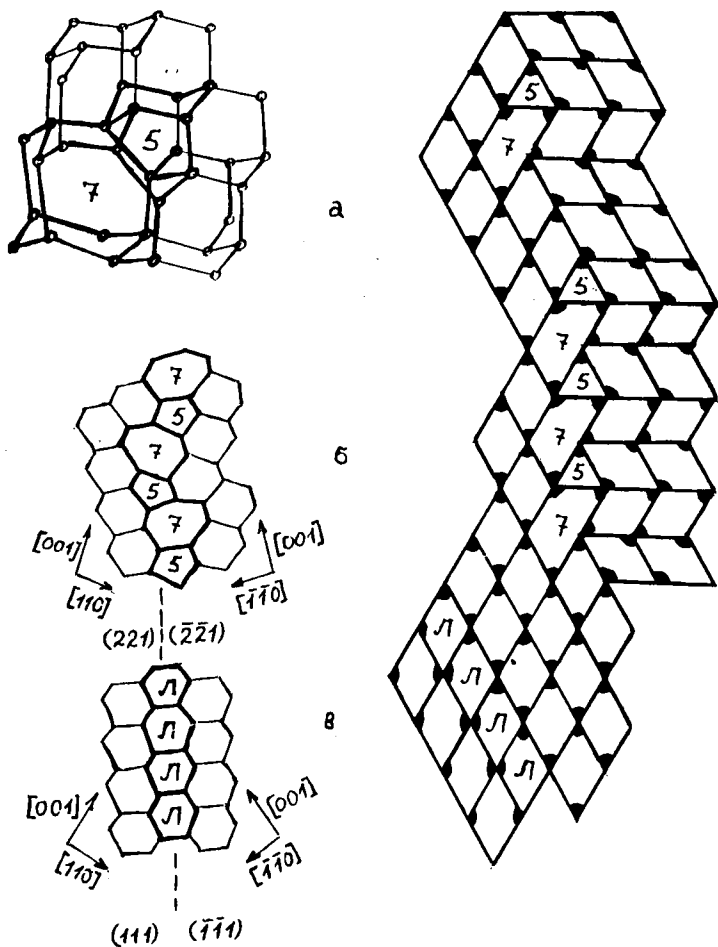


Рис. 6. Представление реальной структуры алмаза в традиционной форме [16] и на языке отображения (17).
 а). Краевая дислокация с плоскостью скольжения 100;
 б). Межзеренная граница с зигзагообразным расположением дислокаций;
 в). Двойниковая граница.

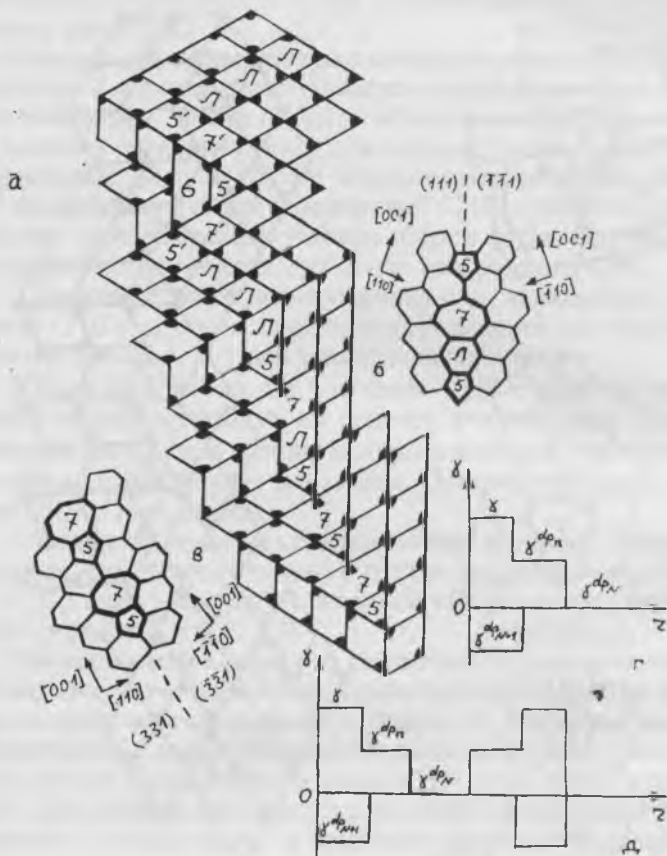


Рис. 7. Представление реальной структуры алмаза в традиционной форме [16] и на языке отображения (17). Возможные типы изменения γ . а). Генерирование лонсдейлитовых прослоек о.п. тетракоординированного политопа (аналог в [16] и др. неизвестен); б). Межзеренная граница со сдвоенными дислокациями; в). Симметричная межзеренная граница; г). Изменение кривизны γ в реальных тетракоординированных кристаллах; д). Изменение кривизны γ в м.д.н.а.с.

коидального роста по $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ было предложено использовать о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ и о.п. $\{^{40}/_{9}\}$. На языке отображения (17) соответствующие модели представлены на рис. 8а.

Итак, на языке отображения (17) по правилам 1)–4) могут быть построены как идеальные кристаллические структуры (алмаз, лонсдейлит), так и реальные кристаллические структуры, в которых дефекты совместимы с кристаллической матрицей. О.п., генерирующие эти структуры, определяются тетракоординированными политопами и кристаллами из H^3 , а возможность их возникновения и “стыковки” в кристаллической матрице — модульными ФП.

Если мы отбросим требование 4, то можем получить идеальную некристаллическую структуру — м.д.н.а.с. (рис. 8в). Действительно, структуры на рис. 8а и рис. 8в имеют одинаковые затравки рис. 8б, в которых кривизна уменьшается от γ_{240} до 0; но на рис. 8а эти затравки состыковываются с кристаллической матрицей, а на рис. 8в — продолжают генерирование структур посредством своего воспроизводства.

Рассмотрим для краткости лишь левую структуру на рис. 8в (правая генерируется по тем же принципам). Исходной является о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ с кривизной γ_{240} . Ее окружают 3 о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$ и 3 о.п. $\{^{40}/_{9}\}^{dp_1}$, содержащие $7=2 \cdot 3+1$ и $5=2 \cdot 1+3$ атомов в поперечных циклах (рис. 5). О.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$ содержит 4 $\langle 110 \rangle$ -цепочки, из которых три являются общими с исходной о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ и двумя соседними о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dp_1}$, а четвертая может принадлежать другой о.п. $\{^{30}/_{11}\}$. Считая эту о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ исходной, восстанавливаем исходную затравку (рис. 8б слева) и т. д. При этом внутри каждого замкнутого цикла из четырех о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ образуется о.п. MA , подобно тому, как при качении политопа вдоль замкнутого контура (в силу некоммутативности группы G), внутри этого контура возникает дефект [2, 3].

Полученная структура является максимально детерминированной, но некристаллической, т. к. ее характеризуют 6 углов Θ , среди которых $\Theta=60^\circ$, $\Theta=37.37^\circ$ и $\Theta=0^\circ$ (напоминаем, что кристалл характеризуется не более чем двумя углами Θ , а в моделях [5, 6] $0^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$). В этой структуре каждая о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ окружена тремя о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$ и тремя о.п. $\{^{40}/_{9}\}^{dp_1}$, каждая о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$ — четырьмя о.п. $\{^{40}/_{9}\}^{dp_1}$, двумя о.п. $\{^{30}/_{11}\}$ и двумя о.п. MA ; каждая о.п. $\{^{40}/_{9}\}^{dp_1}$ — четырьмя о.п. $\{^{40}/_{9}\}^{dp_1}$, двумя о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$, одной о.п.

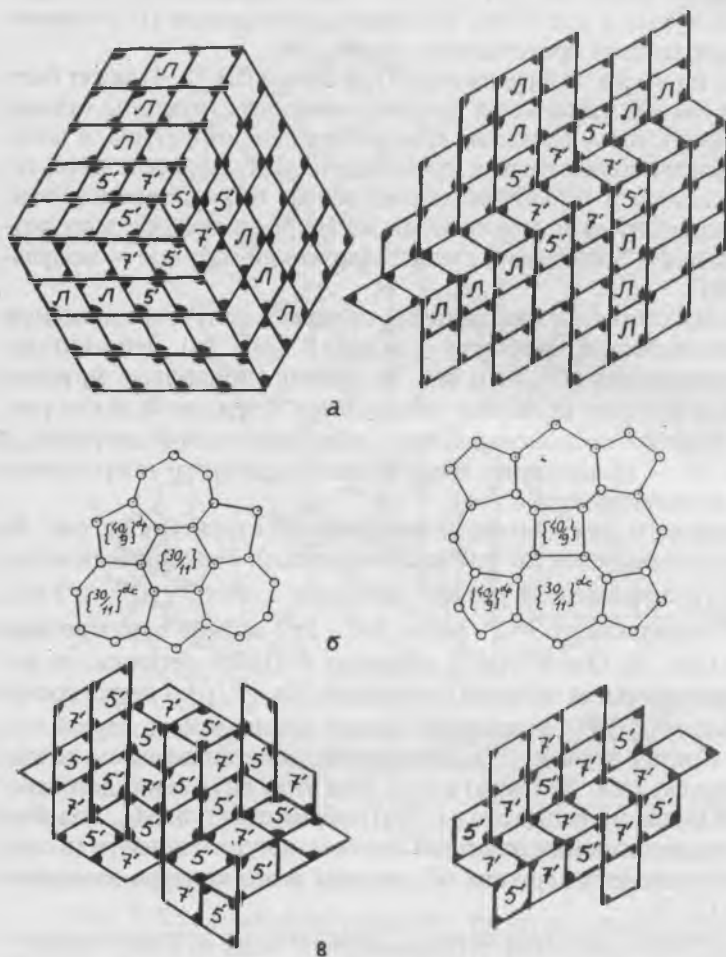


Рис. 8. Реальные тетракоординированные кристаллы (а) и м.д.н.а.с.(в), генерируемые одинаковыми исходными некристаллическими затравками (б). Разрывы между полигонами (в) указывают на некристалличность структуры.

$\{^{30}/_{11}\}$ и одной о.п. M_A ; каждая о.п. M_A — четыремя о.п. $\{^{40}/_9\}^{dp_1}$, и четыремя о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$. В силу этого каждая $\langle 110 \rangle$ -цепочка структуры принадлежит одной из о.п. $\{^{40}/_9\}^{dp_1}$, а каждый атом о.п. $\{^{40}/_9\}^{dp_1}$, принадлежит одному из поперечных пентациклов данной или соседней о.п. $\{^{40}/_9\}^{dp_1}$. Поперечный пентацикл о.п. $\{^{40}/_9\}^{dp_1}$ представляет собой пентагональный конверт (рис. 5б). Таким образом, вся м.д.н.а.с. (рис. 8в, слева) генерируется пентагональным конвертом, подобно тому, как алмаз генерируется креслом (м.д.н.а.с. рис. 8в, справа, генерируется гептациклом о.п. $\{^{30}/_{11}\}^{dc_1}$).

Итак, если на языке отображения (17) строить структуру по правилам 1–3, не уменьшая (увеличивая) кривизну γ до 0, то между полигонами возникнут разрывы. Это означает, что кривизна γ “осциллирует”, а полученная структура является м.д.н.а.с.

Выводы

1. Во всех пространствах (S^3 , H^3 , E^3) тетракоординированные высокосимметричные прафазы (политопы в S^3 , кристаллы в H^3) генерируются особыми кластерами—модулями, которые могут быть трансформированы друг в друга в результате модульных фазовых переходов. Модули генерируют и осевые подструктуры прафаз, которые для политопа определяются подгруппами его группы симметрии G .

2. “Выпрямление” осевых подструктур в E^3 требует введения (отрицательных для S^3 и положительных для H^3) диспираций вдоль оси. Все диспирации, определяемые данным политопом, классифицируются по классам сопряженных элементов его фундаментальной подгруппы $\pi_1(SO(4)/G)$.

3. Все осевые подструктуры в E^3 являются объединениями $\langle 110 \rangle$ -цепочек алмаза, поэтому они могут быть представлены полигонами, которые вкладываются в двумерную гексагональную сетку и имеют определенную структуру. Таким образом, для S^3 группы G и $\pi_1(SO(4)/G)$ априори определяют все возможные полигоны.

4. Стыковка полигонов происходит по определенным правилам и позволяет (в данном отображении) априори получать тетракоординированные идеальные кристаллы, реальные кристаллы и максимально детерминированные некристаллические структуры.

5. Предлагаемый подход позволяет рассматривать кристаллические и некристаллические тетракоординированные структуры с единых позиций и может быть использован для разрешения существующих затруднений: объяснения фазовых переходов в системе углерода, нормального недислокационного роста алмаза и т. п.

Автор благодарен Н. А. Бульёнку за постановку задачи, стимулирующие обсуждения и постоянный интерес к работе. Автор благодарен Л. И. Циноберу за постоянную помощь в работе и полезные замечания, а также Л. Данцеру, Н. П. Долбилину, В. А. Копцику, В. А. Муханову, С. С. Рышкову, М. И. Самойловичу за стимулирующие обсуждения различных аспектов работы.

Приложение. Переформулировка локальной теоремы

Пусть Z_i - звезда Делоне точки γ в (r, R) -системе S [7], Z_i^2 - объединение звезд Делоне всех точек Z_i, \dots, Z_i^n - объединение звезд Делоне всех точек $Z_i^{n-1}, Z_i^0 = \gamma$. Множество $U Z_i^n$, где I_w - число точек на поверхности шара Делоне [9] с центром $V_i(\omega)$, назовем n -ым ансамблем вершины $V_i(\omega)$ и обозначим $A_i^n(\omega), i=1 \dots I_w$. По определению: $Z_i^n = U A_i^{n-1}(\omega)$, где W - число вершин многогранника Дирихле D_i . Если $G(A_i^{n-1}(\omega)) = G(A_i^n(\omega)) = G_i(\omega)$, где $G(A_i^n(\omega))$ - точечная группа, сохраняющая $V_i(\omega)$ инвариантной и отображающей $A_i^n(\omega)$ на себя, то $A_i^{n-1}(\omega)$ - предстабильный, а $A_i^n(\omega)$ - стабильный ансамбли вершины $V_i(\omega)$ (рис. 9а). Множество отрезков, проведенных из $V_i(\omega)$ ко всем точкам $A_i^n(\omega)$, назовем соответственно n -ым паучком вершины $V_i(\omega)$ и обозначим $X_i^n(\omega)$. Если $A_i^n(\omega)$ - стабильный ансамбль, то $X_i^n(\omega)$ - стабильный, а $X_i^{n-1}(\omega)$ - предстабильный паучки.

Теорема. (r, R) -система S точек в E^3 является регулярной, если для каждой вершины многогранника Дирихле D_i каждой точки γ_i системы S n -ые паучки стабильны и для каждого существует конгруэнтный ему.

Повторяя ход доказательства [7], покажем, что если в S движение ϕ переводит $X_i^n(\omega)$ в $X_{\phi i}^n(\phi\omega)$ (а значит и γ в $\phi\gamma \in S$), то при этом движении паучок $X_i^n(v)$ произвольной вершины $V_i(v)$ перейдет в паучок $X_{\phi i}^n(\phi v)$ некой вершины $V_{\phi i}(\phi v)$ (а значит и произвольная точка γ_1 в некую точку $\phi \gamma_1 \in S$).

Соединим вершины $V_i(\omega)$ и $V_1(v)$ цепочкой из смежных вершин: $V_i(\omega), V_q(\mu), V_p(\rho) \dots V_1(v)$, в которой расстояние между сосед-

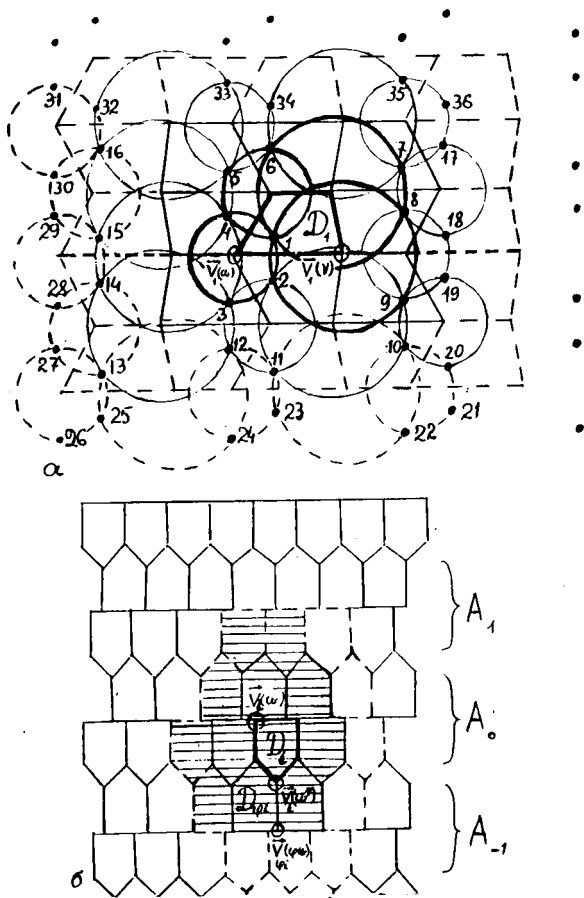


Рис. 9. Орбита федоровской группы $Pm2$ (а) и разбиение Дирихле, состоящее из двойных слоев A (б). Многогранник Дирихле D_1 , его первая и вторые короны показаны жирными, нормальными и прерывистыми линиями; центры шаров Делоне отмечены кружками. (а) точки на всех жирных кругах — Z_1 , на нормальных — Z_1^2 , все точки — Z_1^3 ; точки 1–14, 1–16, 1–20, 1–36 составляют ансамбли $A_1^0(u)$, $A_1^1(u)$, $A_1^1(v)$, $A_1^2(u)$; (б) многогранники Дирихле, определяемые $A_1^2(u)$, отмечены штриховкой.

ними не будет превышать $2R$. (Некоторые нижние индексы вершин в этой $2R$ -цепочке [7] могут совпадать). По определению $A_q^{n-1}(\mu) \subset A_i^n(\omega)$, поэтому $A_q^{n-1}(\varphi\mu) \subset A_i^n(\varphi\omega)$ и предстабильный паучок $X_q^{n-1}(\mu)$ при движении φ переходит в предстабильный паучок $X_q^{n-1}(\varphi\mu)$. Но в этом случае $X_q^n(\mu)$ должен перейти в $X_{\varphi_i^n}(\varphi\mu)$ при движении φ , т. к. существует паучок, конгруэнтный $X_q^n(\mu)$, и всякий поворот предстабильного паучка в себя совмещает с собой и стабильный паучок. Повторяя эти рассуждения для $V_q(\mu)$ и $V_p(\rho)$, получим, что движение φ переводит $X_p^n(\rho)$ в $X_p^n(\varphi\rho)$ и т. д. Поэтому движение φ переводит $X_i^n(v)$ в $X_i^n(\lambda v)$, $\tau_1 \in S$ в $\varphi\tau_1 \in S$, а в силу [7] это означает регулярность S .

Пусть $H(Z_i^{n+1})$ - группа, сохраняющая точку τ_1 инвариантной и отображающая Z_i^{n+1} на себя. В регулярной системе S движение $h \in H(Z_i^{n+1})$ отображает стабильный и предстабильный ансамбли $A_i^n(\omega)$ и $A_i^{n-1}(\omega)$ соответственно в $A_i^n(h\omega)$ и $A_i^{n-1}(h\omega)$, поэтому $Z_i^{n+1} = \cup A_i^n(\omega)$ и $Z_i^n = \cup A_i^{n-1}(\omega)$ являются системами, состоящими из Ω частей группы симметрии которых $G_i^n(\omega)$ и $G_i^{n-1}(\omega)$. Т.к. $A_i^{n-1}(\omega) \subset A_i^n(\omega)$, то группа $H(Z_i^n)$ может быть надгруппой $H(Z_i^{n+1})$ лишь при $G_i^{n-1}(\omega) > G_i^n(\omega)$, $\omega = 1, 2, \dots, \Omega$. В регулярной системе $G_i^{n-1}(\omega) = G_i^n(\omega)$, поэтому $H(Z_i^n) = H(Z_i^{n+1})$ и, следовательно, предстабильность Ω ансамблей $A_i^{n-1}(\omega)$ означает стабильность множества Z_i^{n+1} .

Ансамбль $A_i^0(\omega) = \cup \tau_1$, в регулярной системе S может не быть предстабильным (обладая, например, некристаллографической группой $G_i^0(\omega)$), но принадлежать предстабильному множеству Z_i . Как объединение нескольких орбит точечной группы, не принадлежащих одному шару Делоне, ансамбль $A_i^1(\omega) = \cup Z_i$ всегда предстабилен, и, следовательно, в регулярных системах в качестве неприводимых предстабильных множеств возможны лишь $A_i^0(\omega)$, Z_i , $A_i^1(\omega)$. Предстабильность $A_i^1(\omega)$ означает стабильность Z_i^3 , что совпадает с [9], где показано, что конгруэнтности стабильных множеств Z_i^3 достаточно для регулярности трехмерной (τ, R) -системы.

Условия [9] необходимы для регулярности системы S лишь при таком ее разбиении Дирихле, которое является объединением двойных слоев многогранников Дирихле D_i . Z_i однозначно определяет многогранник Дирихле D_i [9], поэтому Z_i^3 принадлежит множеству точек, определяющих три двойных слоя и содержит множество $Z_{\varphi_i}^2 = \varphi Z_i^2$, конгруэнтное предстабильному множеству

Z_i^2 , вершины D_i разделяются на внутренние $V_i(\omega)$ и внешние $V_i(\omega^*)$ по отношению к двойному слою (рис. 9б), который совпадает с 9.10 из [9]).

Стабильный ансамбль $A_i^2(\omega)$ также принадлежит множеству, определяющему три двойных слоя, но содержит лишь часть ансамбля $A_{V_i^1}^1(\omega)$, конгруэнтного предстабильному $A_i^1(\omega)$. Т.к. $A_i^2(\omega)$ — стабильный ансамбль регулярной системы S , то движение ϕ определяется как удовлетворяющее принадлежности ϕZ_1^2 к Z_1^3 и конгруэнтности $\phi X_i^2(\omega)$ с $X_i^2(\omega)$ (рис. 9б). $Z_1^3 \subset A_i^2(\omega) \cup \phi A_i^2(\omega)$, поэтому $A_i^2(\omega)$, находящийся в шаре с центром $V_i(\omega)$ и радиусом $5R$, однозначно определяет S .

Итак, регулярная (r, R) -система точек в E^3 однозначно задается своим подмножеством, находящемся в шаре радиуса $5R$ с центром в вершине многогранника Дирихле, общей для многогранников одного двойного слоя.

1. *Mosseri R., Vincenzo D. P., Sadoc J. F., Brodsky M. H.* Polytope model and the electronic and structural properties of semiconductors // *Phys. Rev.*, 1985, B32, №6, p. 3974-4000.

2. *Nelson D. R.* Order, frustration and defects in liquids and glasses // *Phys. Rev.*, 1983, B28, №10, p. 5515-5535.

3. *Nelson D. R., Widom M.* Symmetry, Landau theory and polytope models of glass // *Nucl. Phys.* 1984, B240, p. 113-139.

4. *Бульенков Н. А.* О возможной роли гидратации как ведущего интегративного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // *Биофизика*, 1991, 36, №2, с. 181-242.

5. *Polk D. E.* Structural model for amorphous silicon and germanium // *J. Non-Cryst. Solids*, 1971, 5, p. 365-376.

6. *Cornel G. A. N., Temkin R. J.* Modeling the structure of amorphous tetrahedrally coordinated semiconductors // *Phys. Rev.*, 1974, B9, №12, p. 5323-5326.

7. *Делоне Б. Н., Долбиллин Н. П., Штогрин М. И., Галиулин Р. В.* Локальный критерий правильности системы точек // *ДАН СССР*, 1976, 227, №1, с. 19-21.

8. *Долбиллин Н. П.* О локальных свойствах дискретных правильных систем // *ДАН СССР*, 1976, 230, №3, 516-519.

9. *Engel P.* Geometric Crystallography // Reidel, Dordrecht, Holland, 1986.

10. *Бульенков Н. А.* Модель дисперсионной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // *ДАН СССР*, 1985, 284, №6, с.1392-1396.

11. *Галиулин Р. В.* Идеальные кристаллы в пространствах постоянной кривизны // *Кристаллография*, 1994, 39, №4, с.581-585.

12. Brodsky M. H., Di Vincenzo D. P., Mosseri R., Sadoc J. F. A structural basis for electronic coherence in amorphous Si and Ge // Proc. XXVII Int. Conf. Phys. of Semiconductors. Springer, Berlin, 1985, p.803-806.

13. Гончаров А. Ф. Устойчивость алмаза при высоких давлениях // УФН, 1987, 152, №2, с.317-332.

14. Гончаров А. Ф. Наблюдение аморфной фазы углерода при давлениях выше 23 ГПа // Письма в ЖЭТФ, 1990, 51, №7, с.368-370.

15. Аксененков В. В., Бланк В. Д., Боровиков И. Ф., Данилов В. Г., Козорезов К. И. Получение монокристаллов алмаза в пластически деформируемом графите // ДАН РАН, 1994, 338, №4, с.472-476.

16. Хорнстра Дж. Дислокации в решетке алмаза // В кн. Дефекты в кристаллах полупроводников. М.: Мир, 1969, с. 15-37; Модели межзеренных границ в решетке алмаза, с.72-99.

17. Бульенков Н. А. Кооперативный (бимодульный) механизм образования различных преципитатов в бездислокационном кремнии // ДАН СССР, 1986, 290, №3, с. 605-610.

18. Бульенков Н. А., Талис А. Л. Недислокационная модель геликоидального нормального роста кристаллов алмаза / Тез. докл. кон. "Перспектива применения алмазов в технике и электронике" М., 1994, с.8.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

М. А. Архипов

1. Актуальность расчета калорических свойств по данным об их кристаллической структуре

Расчет калорических свойств сегнетоэлектриков по данным об их кристаллической структуре имеет большое практическое значение, в первую очередь, в связи с возможностью прогнозирования перспективных веществ для электрокалорических преобразователей энергии. Электрокалорический эффект представляет собой изменение температуры сегнетоэлектрика под действием внешнего электрического поля [1]:

$$\Delta T = \frac{-T_c \Delta S}{c_p} \quad (1)$$

где ΔT — величина электрокалорического эффекта, T_c — температура фазового перехода, ΔS — энтропия фазового перехода, индуцированного внешним электрическим полем, c_p — теплоемкость сегнетоэлектрика при поляризации P . Не всегда внешним электрическим полем удастся создать такое полярное состояние сегнетоэлектрика, которое возникает в сегнетоэлектрической фазе при температуре вырождения аномалии теплоемкости. Тем не менее величина энтропии фазового перехода, вызванного изменением температуры, может соответствовать величине энтропии фазового перехода, индуцированного внешним электрическим полем, в том случае, если близки величины поляризации при рассматриваемых фазовых переходах.

Поскольку отсутствуют данные о кристаллической структуре сегнетоэлектриков при ненулевых напряженностях электрического поля, в данной работе будет проведен расчет энтропии и теплоемкости сегнетоэлектрических фазовых переходов при нулевой напряженности электрического поля. Это позволит выявить физические факторы, определяющие электрокалорический эффект, и прогнозировать перспективные вещества для электрокалорических преобразователей энергии.

2. Потенциалы ионов кристаллической решетки и изменение жесткости осцилляторов при структурных фазовых переходах

Существенной трудностью при расчете характеристик фазовых переходов является неточность в определении потенциала взаимодействия между ионами. Здесь определение потенциала сил отталкивания производится по методике, изложенной Харрисоном [2]. Энергия диссоциации оксидов определяется по формуле:

$$E = \frac{|\alpha| Z^2 e^2}{d} - NU_2, \quad (2)$$

где E — энергия диссоциации, α — постоянная Маделунга, Z — валентность ионов, e — заряд электрона, d — расстояние между ионами, N — число ближайших соседей иона в оксиде, U_2 — эффективный потенциал отталкивания между ионами.

Согласно [3], запишем потенциал U_2 в виде:

$$U_2 = B \cdot \exp(-\rho r), \quad (3)$$

где B , ρ — параметры потенциала. Для определения параметров потенциала используем условие экстремальности энергии диссоциации:

$$\frac{\partial E}{\partial d} = 0. \quad (4)$$

Используя уравнения (2–4), получаем:

$$\rho = d - \frac{Ed^2}{|\alpha| Z^2 e^2}, \quad (5)$$

$$B = \frac{|\alpha| \cdot \rho \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot \exp(\rho d)}{Nd^2}. \quad (6)$$

Результаты расчета параметров B , ρ для различных связей представлены в табл. 1. Информация о числе ближайших соседей N и расстоянии d между ионами, а также кристаллической структуре оксидов взята из [4], данные по энергии диссоциации взяты из [5]. В случае отсутствия информации об энергии диссоциации или кристаллической структуре в последующих расчетах использовались средние значения параметров из табл. 1: $B = 25.75$ эВ, $\rho = 1.76$ Å.

Рассмотрим систему, состоящую из двух ионов кислорода, находящихся на расстоянии d_0 друг от друга, и катиона в поле сил отталкивания между ними. Тогда результирующий потенциал отталкивания для катиона можно записать в виде:

Таблица 1. Результаты расчета параметров B , ρ .

Связь с кислородом	Ti	Ba	Pb	Mn	V	Mg	Sr
B , эВ	23.04	17.48	28.41	21.15	23.41	22.38	18.65
ρ , Å	1.53	2.00	1.92	1.76	1.53	1.65	1.90

$$U = B \cdot \exp(-\varphi_{\rho}) + B \cdot \exp\left(\frac{d-d_0}{\rho}\right), \quad (7)$$

где d — расстояние между катионом и анионом. Потенциал можно представить в гармоническом приближении в виде:

$$U = U_0 + \frac{kx^2}{2}, \quad k = \frac{\partial^2 U}{\partial d^2}, \quad (8)$$

где x — величина смещения катиона от среднего положения. Отсюда получаем выражение для константы жесткости:

$$k = \frac{2B \cdot \exp(-\varphi_{\rho})}{\rho^2}. \quad (9)$$

При сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходах происходит смещение ионов из centrosymmetricных положений, сопровождающееся изменением величин констант жесткости осцилляторов. Вклад короткодействующих сил в величину константы жесткости осцилляторов описывается по формуле (9) в рамках предположения о симметричности потенциала короткодействующих сил относительно среднего положения иона, причем d — расстояние от катиона до ближайшего аниона. Поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия линейна по величине смещения иона [1], вклада диполь-дипольного взаимодействия в величину константы жесткости нет. Таким образом, при структурных фазовых переходах происходит изменение жесткости осцилляторов, связанное с изменением расстояний между ионами при фазовых переходах.

Результаты данного раздела будут использованы при расчете энтропии фазовых переходов и теплоемкости.

3. Расчет энтропии сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов

Энтропию сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов можно рассчитывать статистическим методом, который предполагает, что известны все составляющие взаимодействия между ионами кристаллической решетки. Здесь предлагается рассчитывать энтропию структурных фазовых переходов исходя из определения энтропии через объем фазового пространства, рассматривая влияние только короткодействующих сил.

Энтропию сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов можно определить по следующей формуле:

$$\Delta S = R \ln \frac{\Delta q_1 \Delta p_1}{\Delta q_2 \Delta p_2}, \quad (10)$$

где R — универсальная газовая постоянная, $\Delta q \Delta p$ характеризует размеры области фазового пространства, в которой система ионов кристаллической решетки проводит почти все время; индекс 1 относится к низкотемпературной фазе, индекс 2 — к высокотемпературной. Полагая, что величина Δp , характеризующая область возможных значений импульсов ионов зависит только от температуры и не зависит от смещения ионов при фазовых переходах, запишем:

$$\Delta S = R \ln \frac{\Delta q_1}{\Delta q_2}, \quad (11)$$

где Δq характеризует размеры области реального пространства, в которой находятся ионы в низкотемпературной фазе (Δq_1) и высокотемпературной фазе (Δq_2).

Поскольку при описании области возможных значений координат ионов имеет смысл рассматривать положения ионов относительно ближайших соседей, следует рассчитывать размеры области реального пространства, в котором находятся катионы, при фиксированном положении анионов. Так как энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее частей, суммируя по катионам в элементарной ячейке и по степеням свободы катионов, получаем:

$$\Delta S = R \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^{N_k} \ln \frac{\Delta q_i^k}{\Delta q_i^h}, \quad (12)$$

где N_k — число катионов в элементарной ячейке, Δq_i^l — неопределенность в расстоянии между катионом i и ближайшим анионом, ограничивающим свободу перемещения катиона i вдоль направления l .

Величина $\frac{k(\Delta q_i^l)^2}{2}$ характеризует потенциальную энергию взаимодействия катион-анион и является функцией температуры. Отсюда

$$\Delta q_i^l = \left(\frac{f(T)}{k_i^l} \right)^{0.5}, \quad (13)$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры, k_i^l — константа жесткости для связи между катионом i и ближайшим анионом вдоль направления l . Подставляя Δq_i^l в (12), получаем:

$$\Delta S = -0.5 R \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^{N_k} \ln \frac{k_{11}^i}{k_{12}^i}, \quad (14)$$

где индексы 1 и 2 относятся к низкотемпературной и высокотемпературной фазам, соответственно. Используя (9), запишем (14) в виде

$$\Delta S = 0.5 R \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^{N_k} \ln \frac{d_{11}^i - d_{12}^i}{\rho_{i-o}}, \quad (15)$$

где d_l^i — проекция на ось l вектора, соединяющего катион i и ближайший анион, ограничивающий свободу перемещения катиона i вдоль направления l , ρ_{i-o} — параметр потенциала отталкивания для связи аниона кислорода и катиона i .

Катионы Pb^{2+} склонны к образованию асимметричных электронных конфигураций, описываемых комбинацией s и p орбиталей [11]. При фазовом переходе может происходить гибридизация s и p орбиталей, что вызывает изменение жесткости потенциального рельефа. Это изменение жесткости потенциального рельефа можно рассчитать, рассматривая изменение межатомного матричного элемента между ионами свинца и кислорода. В результате гибридизации межатомный матричный элемент V_2 изменится на величину

$$\Delta V_2 = \frac{\Delta V_{sp\sigma} + \Delta V_{pp\sigma}}{2} - V_{pp\sigma}, \quad (16)$$

где $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ — матричные элементы, описывающие взаимодействие s и p , p и p орбиталей. Используя выражения для матричных элементов между орбиталями с ориентацией σ [2], получаем:

$$\Delta V_2 = \frac{-0.7h^2}{4\pi^2 m d^2}, \quad (17)$$

где h — постоянная Планка, m — масса электрона, d — расстояние между ионами [Å], h/m [$\text{эВ} \cdot \text{Å}^2$].

По аналогии с выводом формулы (9), при расчете изменения жесткости за счет гибридизации необходимо рассматривать систему из двух анионов и катиона между ними. Тогда Δk_1 — изменение константы жесткости фазы 1 по сравнению с фазой 2 за счет гибридизации определяется по формуле:

$$\Delta k_1 = -2 \frac{\partial^2(\Delta V_2)}{\partial d^2} = \frac{64}{d_1^4} [\text{эВ}/\text{Å}^2], \quad (18)$$

где знак минус показывает, что уменьшение межатомного матричного элемента V_2 приводит к увеличению жесткости связи. С учетом гибридизации вклад в энтропию перехода по связи свинца, имеющей направление l , определяется следующим выражением:

$$\Delta S_l^{Pb} = -0.5 R \ln \left(\exp \frac{d_{l2}^{Pb} - d_{l1}^{Pb}}{\rho_{Pb-0}} + 64 / \left(d_{l1}^{Pb} \right)^4 / \frac{2B}{(\rho_{Pb-0})^2} \times \exp \left(- \frac{d_{l2}^{Pb}}{\rho_{Pb-0}} \right) \right) \quad (19)$$

где d_l^{Pb} — проекция на ось l вектора, соединяющего катион Pb^{2+} и ближайший анион, ограничивающий свободу перемещения катиону свинца вдоль направления l . Индексы 1 и 2 относятся к низкотемпературной и высокотемпературной фазам, соответственно. При расчете вклада связей Pb^{2+} в энтропию перехода необходимо просуммировать вклады (19) по направлениям l .

Следует отметить, что гибридизация при фазовом переходе в свинцесодержащем соединении может и не происходить. Как отмечено в [11], гибридизация происходит тогда, когда выигрыш в энергии связи больше энергии гибридизации. В случае, если гибридизации не происходит, энтропию фазового перехода в свинцесодержащих соединениях можно рассчитать по формуле (15).

В табл. 2 приведены результаты расчетов и экспериментальные данные величины энтропии переходов в соединениях ABO_3 . На-

правления осей / были выбраны вдоль направлений связей катион—анион. Расчет величин d_i^j проводился с учетом изменения параметров элементарной ячейки и смещения ионов при фазовых переходах. Данные о кристаллической структуре соединений и энтропии фазовых переходов были взяты из [7–12]. Расчет энтропии фазовых переходов в PbZrO_3 , PbTiO_3 проводился с учетом гибридизации s и p орбиталей свинца при фазовых переходах.

Таблица 2. Результаты расчета энтропии фазовых переходов.

Соединение	T_c , К	Порядок полярной оси	Энтропия перехода		
			эксперимент, кал./моль К	расчет, кал./моль К	погрешность
BaTiO_3	393	4	-0.12	-0.13	0.08
BaTiO_3	273	2	-0.076	-0.09	0.18
KNbO_3	708	4	-0.19	-0.175	0.08
LiTaO_3	893	3	-0.23	-0.195	0.15
PbZrO_3	503	2	-0.875	-0.930	0.06
PbTiO_3	773	4	-1.588	-1.370	0.14
$\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	389	3	-0.267	-0.252	0.06

4. Расчет теплоемкости оксидов перовскита

Расчет теплоемкости сегнетоэлектриков имеет большое практическое значение, так как величина теплоемкости связана с величинами электрокалорического эффекта и теплоты фазового перехода. Здесь проводится расчет зависимости теплоемкости от температуры по формуле Эйнштейна [13]:

$$c_p = \frac{N_a}{k_b T^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{l=1}^3 \frac{\left(\frac{hw_l^i}{2\pi}\right)^2 \exp \frac{hw_l^i}{2\pi k_b T}}{\left(\exp \frac{hw_l^i}{2\pi k_b T} - 1\right)^2}, \quad (20)$$

где N_a — число Авогадро, k_b — постоянная Больцмана, i — номер иона в элементарной ячейке, N_{ion} — число ионов в элементарной ячейке, l — номер степени свободы иона, w_l^i — характерная частота колебаний иона i вдоль направления l . Характерные частоты осцилляторов связаны с константами жесткости k_l^i по известной формуле для гармонического осциллятора:

$$w_l^i = \left(\frac{k_l^i}{m^i} \right)^{0.5}, \quad (21)$$

где m^i — масса иона i , константа жесткости k_l^i рассчитывается по формуле (9).

При расчете величины теплоемкости можно не учитывать изменение величин констант жесткости осцилляторов при структурных фазовых переходах в твердом теле по причине небольших смещений ионов кристаллической решетки по сравнению с меж-ионными расстояниями. В связи с этим и влияние теплового расширения на жесткость осцилляторов несущественно. Это позволяет использовать одни и те же характерные частоты при различных температурах.

В элементарной ячейке титаната бария имеется пять ионов: три аниона кислорода, катионы бария и титана [1]. Для катионов титана и бария величины констант жесткости вдоль направлений связей в рамках изложенного приближения равны. Анионы кислорода имеют анизотропию жесткости осцилляторов, что связано с различным химическим составом и меж-ионными расстояниями для связей $O^{2-}-Ba^{2+}$, $O^{2-}-Ti^{4+}$. Таким образом, в рамках изложенного подхода были получены следующие характерные частоты: $w^{Ti} = 3.27 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $w^{Ba} = 1.31 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $w^{O-Ti} = 5.66 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$, $w^{O-Ba} = 3.57 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

Используя эти характерные частоты, был проведен расчет зависимости теплоемкости титаната бария от температуры по формуле (20). Результаты расчета теплоемкости и экспериментальные данные [8] представлены на рис. 1. Результаты расчета относятся к фоновой теплоемкости, не связанной с фазовыми переходами, отраженными пиками теплоемкости на рис. 1. Как видно из рис. 1, имеется удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными, учитывая ограниченность допущения, что ионы ис-

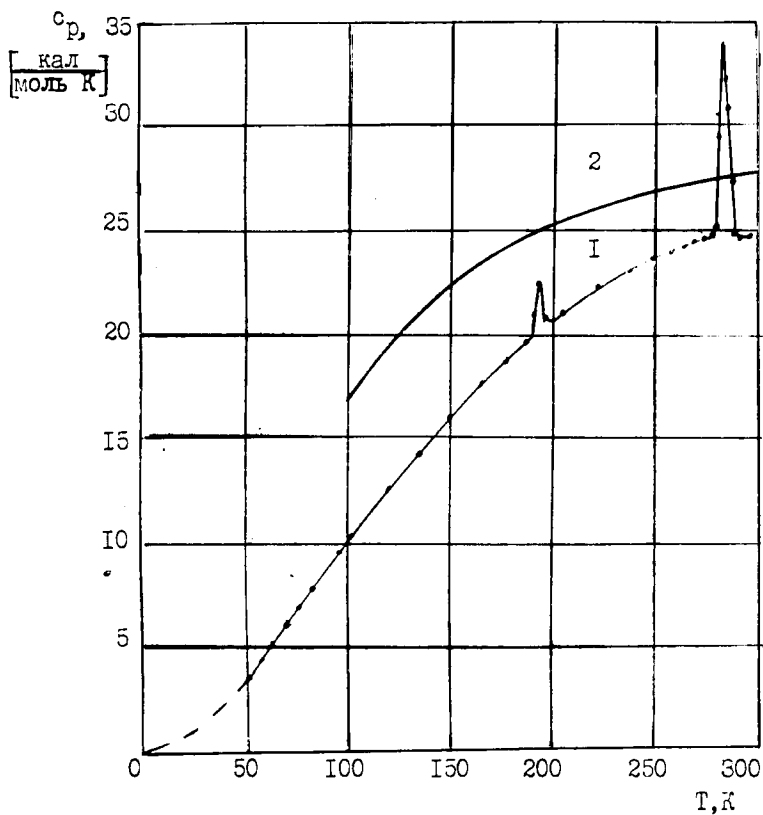


Рис. 1. Теплоемкость титаната бария. Кривая 1 — экспериментальные данные [8], кривая 2 — результаты расчета.

пытаются гармонические колебания с некоторыми фиксированными частотами.

Следует отметить, что и другие оксиды семейства перовскита должны обладать сходными зависимостями теплоемкости от температуры, что объясняется одинаковыми межионными расстояниями кристаллической решетки и близкими значениями параметров потенциала отталкивания из табл. 2.

5. Расчет предельных значений величины электрокалорического эффекта в перовскитах при переходах типа смещения

Для того, чтобы определить перспективы поиска высокоэффективных рабочих тел для электрокалорических преобразователей энергии, необходимо знать предельные значения величины электрокалорического эффекта среди наиболее обширных семейств сегнетоэлектриков. Здесь такой расчет проведен на примере оксидов перовскита.

Поскольку внешним электрическим полем не удастся, как правило, создать такие структурные изменения кристаллической решетки, которые происходят при снижении температуры, величина энтропии сегнетоэлектрического фазового перехода, вызванного снижением температуры, является верхним пределом для величины сегнетоэлектрического фазового перехода, индуцированного внешним электрическим полем. Таким образом, для расчета предельных значений величины электрокалорического эффекта необходимо знать смещения ионов кристаллической решетки при фазовых переходах, вызванных изменением температуры.

Здесь мы полагаем, что при фазовом переходе происходит смещение катиона в положение, соответствующее максимальной плотности вероятности в неполярной фазе:

$$\frac{kz^2}{2} = k_b T, \quad (22)$$

где $\frac{kz^2}{2}$ — потенциальная энергия осциллятора в точке поворота.

Отсюда получаем выражение для расчета величины смещения иона Δd при структурных фазовых переходах:

$$\Delta d = d_2 - d_1 = \left(\frac{2k_b T_c}{k} \right)^{0.5}. \quad (23)$$

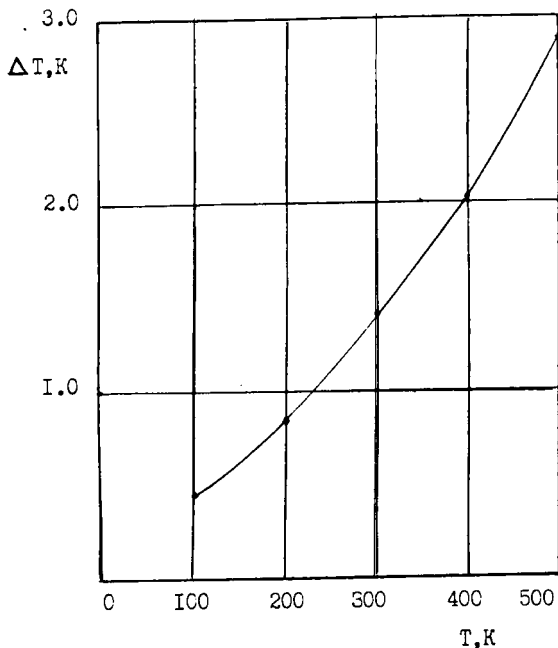


Рис. 2. Предельные значения величины электрокалорического эффекта в оксидах семейства перовскита при фазовых переходах типа смещения.

Так как различные оксиды семейства перовскита имеют близкие значения констант жесткости осцилляторов, можно использовать величину константы жесткости k для осциллятора катиона титана, чтобы получить общую зависимость температуры фазового перехода от величины смещения ионов для всех оксидов семейства перовскита:

$$T_c = K_D \Delta d^2, \quad (24)$$

где $K_D = 3.1 \times 10^4 \text{ K/\AA}^2$. Интересно отметить, что (24) соответствует эмпирической зависимости Абрахамса [14], где $K_D = 2.0 \times 10^4 \text{ K/\AA}^2$.

Поскольку величина энтропии определяется величиной смещений ионов при фазовых переходах (15), можно сделать вывод о том, что величина энтропии фазовых переходов в оксидах се-

мейства перовскита полностью определяется температурой фазовых переходов.

Для расчета предельных значений величины электрокалорического эффекта в оксидах семейства перовскита воспользуемся уравнениями (1), (15), (24), полагая, что при фазовых переходах наибольшие смещения испытывают катионы В в соединениях ABO_3 .

$$\Delta T = \frac{k_b^2 T_c^{3.5}}{2\rho K_D^{0.5} \sum_{i=1}^{N_{ion}} \sum_{l=1}^3 \frac{\left(\frac{hw_l^i}{2\pi}\right)^2 \exp \frac{hw_l^i}{2\pi k_b T}}{\left(\exp \frac{hw_l^i}{2\pi k_b T} - 1\right)^2}} \quad (25)$$

Результаты расчета зависимости предельных значений величины электрокалорического эффекта от температуры для оксидов семейства перовскита представлены на рис. 2. Следует отметить, что относительно небольшие значения величины электрокалорического эффекта не закрывают возможностей использования оксидов семейства перовскита в электрокалорических преобразователях энергии, так как остается перспектива их использования в случае существования ряда фазовых переходов с близкими температурами переходов. В этом случае, если внешним электрическим полем удастся перевести сегнетоэлектрик в наиболее низкотемпературную фазу, то величина энтропии такого перехода будет равна сумме величин энтропий отдельных фазовых переходов и ограничение на величину электрокалорического эффекта может быть преодолено.

Следует отметить, что рассмотренный механизм, определяющий энтропию фазового перехода, характерен только для фазовых переходов типа смещения.

Автор благодарен В. Х. Козловскому за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, с. 736.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 381; т. 2, с. 332.
3. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, с. 400.

4. *Pies W., Weiss A.* Crystall Structure Data of Inorganic Compounds. Part b, Key elements: O, S, Se, Te. Landolt–Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group 3: Crystal and Solid State Physics, vol. 7, Berlin, Springer–Verlag, 1975, p. 674.

5. Глушко В. П., Медведев В. А., Бергман Г. А. и др. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, вып. 4, 1970, с. 510, вып. 7, 1974, с. 344, вып. 9, 1979, с. 576.

6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1974, с. 568.

7. Фрицберг В. Я. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита // Учен. зап. Латв. ГУ им. П. Стучки, т. 189, Рига, 1974, с. 186.

8. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971, с. 476.

9. *Mitsui T., Nakamura E.* Ferroelectrics and Related Substances, subvolume a: Oxides. Landolt–Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group 3: Crystal and Solid State Physics, vol. 16, Revised Updated and Extended Edition of vols 3, 9, Berlin, Springer–Verlag, 1981, p. 683.

10. *Abrahams S. C., Buehler E., Hamilton W. C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids, vol. 34, 1973, p. 521.

11. Веницев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, с. 256.

12. *Stenger C. G. F., Burggraaf A. J.* // Phys. Stat. Sol. (a), vol. 61, 1981, p. 653.

13. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972, с. 616.

14. *Abrahams S. C., Kurtz S. K., Jamieson P. B.* // Phys. Rev., vol. 172, 1968, p. 551.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИТА ТЕКСТУРИРОВАННОГО КВАРЦА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОУПРУГОГО ПОЛЯ В ЕГО ОКРЕСТНОСТИ

Т. Д. Шермергор, В. Б. Яковлев

Особенности физико-механических характеристик поликристаллических пьезоэлектрических материалов во многом определяются текстурой формы и ориентацией кристаллографических осей кристаллитов. В качестве таких характеристик обычно рассматривают эффективные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические константы. Именно эти величины измеряются экспериментально, поскольку они осуществляют связь между осредненными полевыми величинами — напряжениями, деформациями, индукцией и напряженностью электрического поля. Наряду с эффективными материальными характеристиками поликристаллов практический интерес представляет и информация об особенностях локального поведения упругого и электрического поля в окрестности границ кристаллитов [1].

Локальные полевые характеристики обычно испытывают максимальные отклонения от своих средних значений в непосредственной окрестности границы раздела неоднородностей. В этом случае при анализе локальных полей удобно пользоваться тензорными операторами концентрации электроупругих полей $K_{ijkl}(\mathbf{n})$, которые определяются отношениями электрического локального поля или механического напряжения к приложенному внешнему электроупругому воздействию [2]:

$$T_{ij}^{loc}(\mathbf{n}) = K_{ijkl}(\mathbf{n}) T_{kl}^{ext}, \quad (1)$$

где $T_{ij}^{loc}(\mathbf{n})$, T_{kl}^{ext} — обобщенные локальные и внешние тензоры напряжений, компоненты которых состоят из компонент тензора напряжений и вектора индукции электрического поля. Так как локальные обобщенные напряжения зависят от их месторасположения на поверхности, то локальные характеристики будут функциями нормали \mathbf{n} к поверхности. При этом на распределение электроупругих полей на поверхности кристаллита оказывает существенное влияние ориентация его кристаллографических осей относительно осей текстуры.

Обобщенные тензоры текстуры удобно определить из уравнений, связывающих характеристики пьезоэлектрической среды (с заменой E_k на E_{-k}):

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} + e_{ijk} E_k \\ D_k = e_{kij} \epsilon_{ij} - \kappa_{ki} E_i \end{cases} \quad (2)$$

Здесь σ_{ij} , ϵ_{kl} — компоненты тензора механических напряжений и деформаций; E_k , D_k — компоненты векторов напряженности и индукции электрического поля; c_{ijkl} , e_{ijk} , κ_{ki} — компоненты тензора упругости, пьезомодулей и диэлектрической проницаемости соответственно. Обобщенные напряжения, деформации и модули упругости могут быть записаны в следующем матричном виде

$$T = \begin{bmatrix} \sigma_{ij} \\ D_k \end{bmatrix} \quad Z = \begin{bmatrix} \epsilon_{ij} \\ E_k \end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix} c_{ijkl} & e_{ijk} \\ e_{kij} & -\kappa_{ki} \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Для пьезоэлектрического поликристаллического материала основное соотношение для расчета оператора концентрации электроупругих полей в окрестности неоднородности, полученное в работе [2], имеет следующий вид:

$$K(\mathbf{n}) = (C^{(2)} + C^{(2)}A(\mathbf{n})C^{(3)})(C^{(2)} + C^{(2)}\langle A(\mathbf{n}) \rangle C^{(3)})^{-1} \quad (4)$$

Здесь $C^{(3)} \equiv C^{(1)} - C^{(2)}$, индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к отдельному кристаллиту и материалу в целом. Оператор $A(\mathbf{n})$ определяется второй производной сингулярной составляющей тензора Грина уравнения равновесия пьезоэлектрической среды в фурье-пространстве. Угловые скобки означают операцию усреднения по всем нормальям к поверхности кристаллита. В сферических координатах нормали определяются следующими соотношениями:

$$n_1 = \cos \varphi \sin \theta \quad n_2 = \sin \varphi \sin \theta \quad n_3 = \cos \theta \quad (5)$$

Решение задачи по определению тензорного оператора концентрации электроупругих полей возможно только для одиночного элемента неоднородности [1], окруженного однородной, изотропной или анизотропной средой. Если же рассматривать среду состоящей из отдельных кристаллитов и решать проблему концентрации полей непосредственно, то поскольку данная проблема сводится к известной задаче многих тел, она не может быть решена точно. Поэтому принимается модель, широко используемая в методе самосогласованного поля: реальное окружение одного выбранного зерна заменяется однородной средой, свойства которой определяются эффективными материальными параметрами текстурированного поликристалла. В общем случае физические и механические характеристики кристаллитов являются анизотроп-

ными, а поликристаллический материал в целом имеет текстуру. Эти факты определяют анизотропию эффективных материальных параметров поликристалла и оказывают существенное влияние на распределение локальных электроупругих полей.

Для вычисления эффективных характеристик пьезоэлектрических поликристаллов требуется знание функции распределения ориентаций кристаллографических осей кристаллитов (ФРО) [3]. С помощью полученной экспериментально ФРО, полученной путем пересчета полукосных фигур, измеренных с помощью рентгено- или нейтронографии, можно, например, методом обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей вычислить эффективные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики поликристалла [4].

Основной расчетной формулой обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей в предположении сферичности кристаллитов и их одинаковых размеров является [1]:

$$(C^* + B)^{-1} = (8\pi^2)^{-1} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \left(C(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) + B \right)^{-1} \sin \Phi \, d\Phi \, d\varphi_1 \, d\varphi_2 \quad (6)$$

Здесь тензор B — вспомогательный тензор, определенный в [1] и позволяющий рассчитывать эффективные характеристики (отмеченные звездочкой) в различных приближениях. Функция $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ — функция распределения ориентаций кристаллографических осей кристаллитов, определяет вероятность того, что данный кристаллит ориентирован в направлении, определяемом эйлеровыми координатами $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$. Нами использовалась ФРО $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$, полученная в работе [4]. Отметим, что эффективные характеристики поликристаллического материала в обобщенном сингулярном приближении определены относительно главных осей тензоров упругости, диэлектрической проницаемости и пьезомодулей.

Определим вид внешних механических воздействий. Наибольший интерес представляют три вида напряженного состояния: осевое, плоское и объемное. Ограничимся рассмотрением осевого напряженного состояния, когда напряжение приложено вдоль оси x . Пусть кристаллографическая ось третьего порядка сферического кристаллита кварца ориентирована в направлении оси z , а материальные эффективные тензоры текстуры в выбранных координатах отнесены к главным осям.

На рисунках 1 представлены зависимости операторов K_{1211} и K_{211} от углов Θ и φ сферической системы координат, определяю-

$$\varphi_1 = 0^\circ$$

$$\sigma_{12}^{\text{loc}} = K_{1211}(n) \sigma_{11}^{\text{ext}}$$

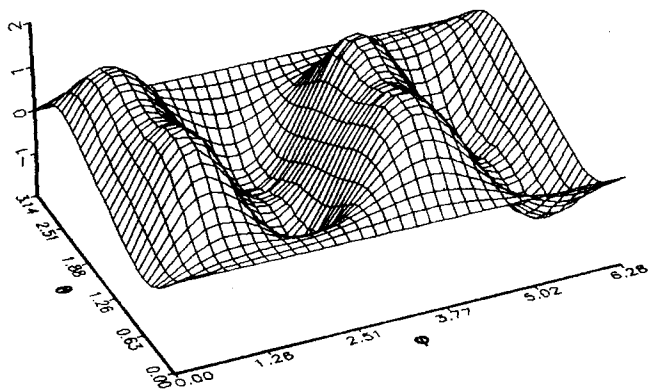


Рис. 1а.

$$\varphi_1 = 0^\circ$$

$$D_2^{\text{loc}} = K_{211}(n) \sigma_{11}^{\text{ext}}$$

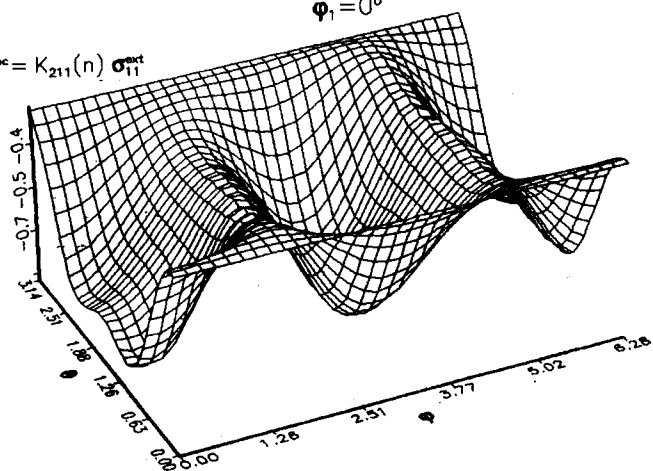


Рис. 1б.

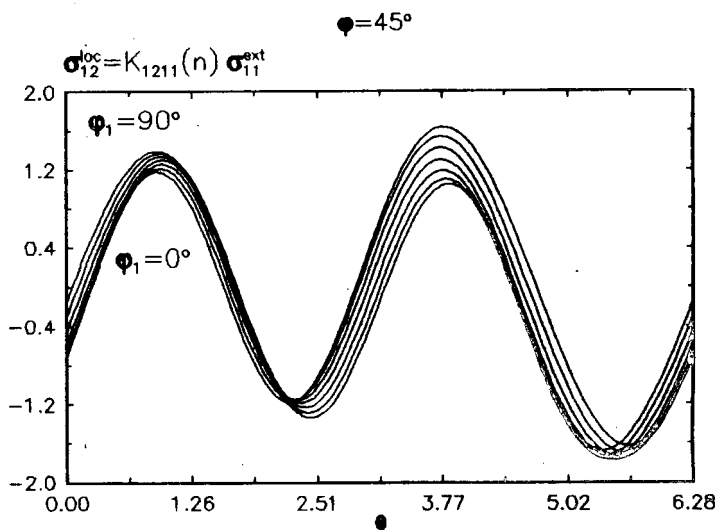


Рис. 2.

щих нормаль к поверхности кристаллита, в случае когда кристаллографические оси кристаллитов ориентированы в направлении оси z . При этом первая зависимость определяет оператор концентрации механических полей, а вторая относится к случаю, когда приложено внешнее механическое поле, а рассматривается распределение электрических полей. Оператор концентрации K_{1211} - безразмерная величина, а K_{211} имеет размерность $[B/(м \cdot Па)]$. Как и следовало ожидать, появляющиеся при растяжении-сжатии сдвиговые компоненты локального тензора механических напряжений в зависимости от ориентировки вектора нормали к поверхности кристаллита имеют разный знак. Поскольку сдвиговые компоненты тензора напряжений определяют прочность материала, следует подчеркнуть, что величина сдвиговых напряжений для рассматриваемого случая кристаллита сферической формы может превышать приложенное внешнее напряжение.

На рис. 2 показана зависимость оператора K_{1211} от угла Θ при фиксированном угле φ для разных углов поворота кристаллита относительно эйлерового угла φ_1 . Видно, что поворот относительно φ_1 несущественно влияет на ход кривой для рассматриваемой компоненты тензора концентрации напряжений, тогда как зависимость от угла Θ , определяющего ориентировку нормали к поверхности сферического кристаллита оказывается более существенной.

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Решена проблема расчета компонент тензора концентрации механических напряжений и электрического поля на поверхности эллипсоидального анизотропного включения в анизотропной матрице.

2. Получены числовые данные для тензора концентрации электромеханических полей для кварцевого включения шаровой формы, находящегося в матрице из поликристаллического кварца. При этом эффективные свойства поликристаллической матрицы рассчитывались методом обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей.

3. При растяжении—сжатии анизотропного включения в анизотропной матрице на поверхности включения возникают сдвиговые напряжения, величина которых зависит от направления нормали к поверхности включения и ориентировки его кристаллографических осей.

4. Анализ угловой зависимости тензора концентрации механических напряжений кварцевого включения в поликристаллической кварцевой матрице показывает, что при любой ориентировке вектора нормали имеет место зависимость этого параметра от угла поворота кристаллографических осей включения.

5. Наличие пьезоэлектрических свойств поликристаллического материала приводит к тому, что неоднородное поле механических напряжений в окрестности включения сопровождается появлением согласованного с ним неоднородного электрического поля.

Данная работа субсидировалась Российским фондом фундаментальных исследований.

1. *Шермергор Т. Д.* Теория упругости микронеоднородных сред.— М.: Наука, 1977, 399 с.

2. *Шермергор Т. Д., Яковлев В. Б.* Концентрация связанных электромеханических полей на поверхности кристаллита в текстурированном поликристаллическом кварце // Изв. РАН, Физика Земли, 1993, №6, с. 89-94.

3. *Bunge H. J.* Texture Analysis in Material Science. Butterworth, Pub. London, 1982, 400 p.

4. *Вальтер К., Никитин А. Н., Шермергор Т. Д., Яковлев В. Б.* Определение эффективных электроупругих постоянных поликристаллических текстурированных горных пород // Изв. РАН, Физика Земли, 1993, №6, с. 83-88.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИОННЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В. Л. Ульянов, А. А. Гурченко

Одна из проблем нелинейной теории упругости и физики кристаллов связана с построением уравнений состояния кристаллических твердых тел $\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ik}} \right)_T$. Здесь σ_{ik} и η_{ik} — тензоры напряжений и деформаций (в лагранжевом представлении); V и F — объем и свободная энергия упруго деформированного тела. При всестороннем сжатии $\sigma_{ik} = -p \delta_{ik}$ и, следовательно, $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$. Используя представление о кристаллическом теле как об упругой сплошной среде и теорию конечных деформаций, можно получить уравнения состояния Бриджмена (1), Берча (2) и Мурнагана (3), наиболее часто используемых при анализе физических свойств нагруженных (находящихся при всестороннем сжатии) кристаллов:

$$x = 1 - a \cdot p + b \cdot p^2, \quad (1)$$

$$p = \frac{3B_T}{2(x^{-7/3} - x^{-5/3})} \left\{ 1 - \frac{4}{3} \left[4 - \left(\frac{\partial B_T}{\partial p} \right)_T \right] (x^{-2/3} - 1) \right\}, \quad (2)$$

$$p = \frac{B_T}{B'_T} (x^{-B'_T} - 1). \quad (3)$$

Здесь $x = V/V_0$ — отношение объемов тела при давлениях p и p_0 — атмосферном ($p > p_0$); $a = -1/B_T$ и $b = 1/2B_T^2 (B'_T + 1)$; B_T — изотермический модуль всестороннего сжатия при p_0 и $B'_T = \left(\frac{\partial B_T}{\partial p} \right)_T$ — его производная по давлению.

Другой подход к нахождению уравнений состояния кристаллов связан с нахождением спектра частот нормальных колебаний кристалла, т. е. с учетом его реального строения. Используя

$$F = \Phi_0 + \sum_{\vec{k}ij} \frac{\hbar \omega_{ij}(\vec{k})}{2} + k_b T \sum_{\vec{k}ij} \ln \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\hbar \omega_{ij}(\vec{k})}{k_b T} \right] \right\},$$

можно получить уравнение состояния кристалла в виде:

$$p = p_V + p_1 + p_T, \quad (4)$$

где $p_V = \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial V} \right)_T$ — статическое (упругое) давление; p_1 и p_T — соответственно давления нулевых колебаний и тепловое [1]:

$$\begin{cases} p_1 = \frac{1}{V_0} \int_{\Omega} \sum_{\lambda=1}^6 \frac{\gamma_{\lambda}(\vec{k}) \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}{2} (d\vec{k}) \\ p_T = \frac{1}{V_0} \int_{\Omega} \sum_{\lambda=1}^6 \frac{\gamma_{\lambda}(\vec{k}) \hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}{\exp \left[\frac{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{k})}{k_b T} \right] - 1} (d\vec{k}) \end{cases} \quad (5)$$

Здесь Φ_0 — энергия статической решетки (при $T=0$ K); $\omega_{ij}(\vec{k})$ — частоты нормальных колебаний; $\lambda = (i, j)$ — номер ветви нормального колебания; $\gamma_{\lambda}(\vec{k}) = - \frac{d \ln \omega_{ij}(\vec{k})}{d \ln V}$ — пара-

метры Грюнайзена; k_b и \hbar — постоянные Больцмана и Планка. При этом суммирование по волновому вектору \vec{k} заменялось интегрированием по области Ω — положительному октанту первой зоны Бриллюэна пространства волновых чисел

$$\sum_{\vec{k}} f[\omega_{\lambda}(\vec{k})] = N \frac{\int_{\Omega} f[\omega_{\lambda}(\vec{k})] d\vec{k}}{\int_{\Omega} d\vec{k}},$$

где N — число элементарных ячеек в объеме кристалла.

1. Фононные спектры кристаллов

При построении уравнений состояния и нахождения фононных спектров ионных кристаллов с решеткой типа NaCl нами была использована модель решетки с деформируемыми ионами. При этом потенциальная энергия ионного кристалла Φ включает в себя энергии кулоновского, заряд-дипольного, диполь-дипольного взаимодействия ионов, поляризации ионов и обменно-

го взаимодействия при поляризации ионов (см. приложение 1 в [1]). Разлагая Φ в ряд по смещениям ионов из положения равновесия деформированной решетки и электронным дипольным моментам, можно получить систему уравнений для движения ионов в решетке и электронных дипольных моментов. Условие разрешимости этой системы приводит к секулярному уравнению для определения продольных ($j = 1$) или поперечных ($j = 2, 3$) акустических ($i = 1$) и оптических ($i = 2$) собственных частот колебаний ионов $\omega_{ij}(\vec{k})$. Для модели решетки с деформируемыми ионами решение секулярного уравнения для трех симметричных направлений [100], [110], и [111] волнового вектора приводит в следующем выражениям для частот нормальных колебаний ионов:

$$\omega_{ij}^2(\vec{k}) = \frac{2e^2}{MV_z^2} \{ R_{1j} + R_{2j} + (-1)^i [(R_{1j} - R_{2j})^2 + W_j^2]^{1/2} \}, \quad (6)$$

$$\begin{cases} R_{\bar{j}} = \frac{1}{2M_i} \left(G - g_i - (g_i - \frac{1}{A_i}) [1 + (g_i - \frac{1}{A_i}) A_{ij}(\vec{k}) + 2b_{3-i,j} B_j(\vec{k})] - b_{3-i,j} A_{3-i,j}(\vec{k}) \right) \\ W_j = \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \left(a_j - \sum_{i=1}^2 b_{ij} [1 + (g_i - \frac{1}{A_i}) A_{ij}(\vec{k})] - (g_1 - \frac{1}{A_1})(g_2 - \frac{1}{A_2}) + b_{1j} b_{2j} \right) B_j(\vec{k}) \\ A_{ij}(\vec{k}) = \frac{A_i [1 + A_{3-i} \Phi_j(\vec{k})]}{1 + A \cdot \Phi_j(\vec{k}) + A_1 A_2 [\Phi_j^2 - \Psi_j^2(\vec{k})]} \\ B_j(k) = \frac{A_1 A_2 \Psi_j(\vec{k})}{1 + A \cdot \Phi_j(\vec{k}) + A_1 A_2 [\Phi_j^2 - \Psi_j^2(\vec{k})]} \end{cases} \quad (7)$$

Здесь $\Phi_j(\vec{k})$ и $\Psi_j(\vec{k})$ являются комбинациями матричных элементов кулоновской матрицы с элементами $\phi_{ii'\alpha\beta}$ (безразмерные кулоновские суммы, значения которых приведены в таблице.

При этом для направления [100]:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= -\phi_{11xx}, \\ \Phi_2 &= \Phi_3 = -\phi_{11yy}, \\ \Psi_1 &= \phi_{12xx}, \\ \Psi_2 &= \Psi_3 = \phi_{12yy}, \\ a_1 &= (G + 4H) \cos q - 4H, \\ a_2 &= a_3 = G + 2H(1 - \cos q), \\ b_{11} &= (g_i + 4h_i) \cos q - 4h_i, \\ b_{12} &= b_{13} = g_i + 2h_i(1 - \cos q). \end{aligned}$$

Таблица. Значения кулоновских сумм $\Phi_{\pi'\alpha\beta}$

$\frac{k_x}{k_x^{\max}}$	направление [100]				направление [111]	
	$-\Phi_{11xx}$	Φ_{11yy}	$-\Phi_{12xx}$	Φ_{12yy}	$-\Phi_{11xy}$	$-\Phi_{12xy}$
0	4.18879	2.09440	4.18879	2.09440	2.09444	2.09440
0.2	4.00658	2.00329	4.49684	2.24841	2.06673	1.99750
0.4	3.51901	1.75950	5.31312	2.65655	1.99458	1.71168
0.6	2.89732	1.44731	6.34229	3.17113	1.90594	1.26488
0.8	2.37127	1.18563	7.19186	3.59592	1.83469	0.66454
1.0	2.16693	1.08347	7.52050	3.76025	1.80757	0

$\frac{k_x}{k_x^{\max}}$	направление [110]					
	$-\Phi_{11xx}$	Φ_{11zz}	$-\Phi_{12xx}$	Φ_{12zz}	$-\Phi_{11xy}$	$-\Phi_{12xy}$
0	1.04720	2.09440	1.04720	2.09440	3.14159	3.14159
0.2	0.99308	1.98616	1.13702	2.24401	3.04375	2.92837
0.4	0.81518	1.63036	1.41175	2.82350	2.83428	2.35311
0.6	0.48235	0.98470	1.87618	3.75236	2.35265	1.58726
0.8	-0.00744	-0.01487	2.50002	5.00003	1.61726	0.84878
1.0	-0.56601	-1.13201	3.16685	6.33368	0.71394	0.31493

для направления [110]:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= -(\Phi_{11xx} + \Phi_{11xy}), \\ \Phi_2 &= \Phi_{11xy} - \Phi_{11xx}, \quad \Phi_3 = -\Phi_{11zz}, \\ \Psi_1 &= \Phi_{12xx} + \Phi_{12xy}, \\ \Psi_2 &= \Phi_{12xx} - \Phi_{12xy}, \\ \Psi_3 &= \Phi_{12zz}, \\ a_1 &= a_2 = (G + 2H) \cos q - 2H, \\ a_3 &= G + 4H(1 - \cos q), \\ b_{11} &= b_{12} = (g_i + 2h_i) \cos q - 2h_i, \\ b_{13} &= g_i + 4h_i(1 - \cos q). \end{aligned}$$

для направления [111]:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= -2 \Phi_{11xy}, \\ \Phi_2 &= \Phi_3 = \Phi_{11xy}, \\ \Psi_1 &= 2 \Phi_{12xy}, \\ \Psi_2 &= \Psi_3 = -\Phi_{12xy}, \\ a_1 &= a_2 = a_3 = G \cos q, \\ b_{11} &= b_{12} = b_{13} = g_i \cos q.\end{aligned}$$

Здесь $q = \pi \left(\frac{k_x}{k_x^{\max}} \right)$; A_s — безразмерные поляризуемости катио-

на A_1 и аниона A_2 ; ($A_s = 2\alpha_s/V$; α_s — поляризуемости ионов [2]); M — приведенная масса ионов, а безразмерные параметры теории G, H, g и h при использовании экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил $w(r) = w(r_0) \exp[\gamma(1 - r/r_0)]$ записываются в виде:

$$\begin{cases} G = G_0 \frac{\gamma x^{1/3} - 2}{\gamma - 2} x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})] \\ H = H_0 x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})] \\ h = h_0 x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})] \\ g = g_0 \frac{\gamma x^{1/3} - 2}{\gamma - 2} x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})] \end{cases} \quad (8)$$

Параметры G_0, H_0, g_0, h_0 (при $x = 1$) можно найти через экспериментальные значения статической высокочастотной диэлектрической проницаемостей, инфракрасной дисперсионной частоты и постоянной кристаллической решетки (или расстояния между ближайшими ионами $r = r_0 x^{1/3}$); $\gamma = G_0/2H_0 + 2$.

Параметры Грюнайзена $\gamma_{ij}(\vec{k})$ в случае деформации всестороннего сжатия находятся из соотношения вида:

$$\begin{cases} \gamma_{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\Gamma_{ij}(\vec{k})}{\Omega_{ij}(\vec{k})} \right] \\ \Gamma_{ij}(\vec{k}) = \sum_{l=1}^2 \left[\frac{\partial R_{jl}}{\partial \ln x} + (-1)^l \frac{(R_{1j} - R_{2j}) \left(\frac{\partial R_{1j}}{\partial \ln x} - \frac{\partial R_{2j}}{\partial \ln x} \right) + W_j \frac{\partial W_j}{\partial \ln x}}{\sqrt{(R_{1j} - R_{2j})^2 + W_j^2}} \right] \end{cases} \quad (9)$$

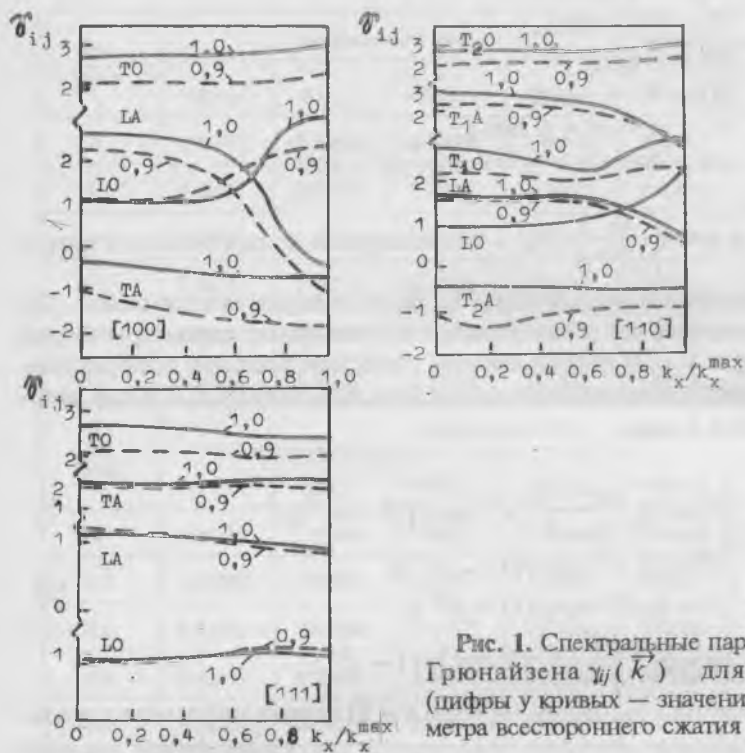


Рис. 1. Спектральные параметры Грюнайзена $\gamma_{ij}(\vec{k})$ для NaCl (цифры у кривых — значения параметра всестороннего сжатия x).

где производные $\partial R_{ij}/\partial \ln x$ и $\partial W_j/\partial \ln x$ можно выразить через параметры теории, а

$$\Omega_{ij}^2(\vec{k}) = \frac{MV_0 \omega_{ij}^2(\vec{k})}{2e^2}$$

На рис. 1 приведены результаты расчетов параметров Грюнайзена $\gamma_{ij}(\vec{k})$ от x -компоненты волнового вектора в симметричных направлениях [100], [110] и [111] для монокристалла NaCl. Видно, что величины γ_{ij} различны для продольных и поперечных ветвей колебаний, и их значения существенно зависят от направления распространения колебаний. При всестороннем сжатии в большинстве случаев наблюдается уменьшение величин $\gamma_{ij}(\vec{k})$.

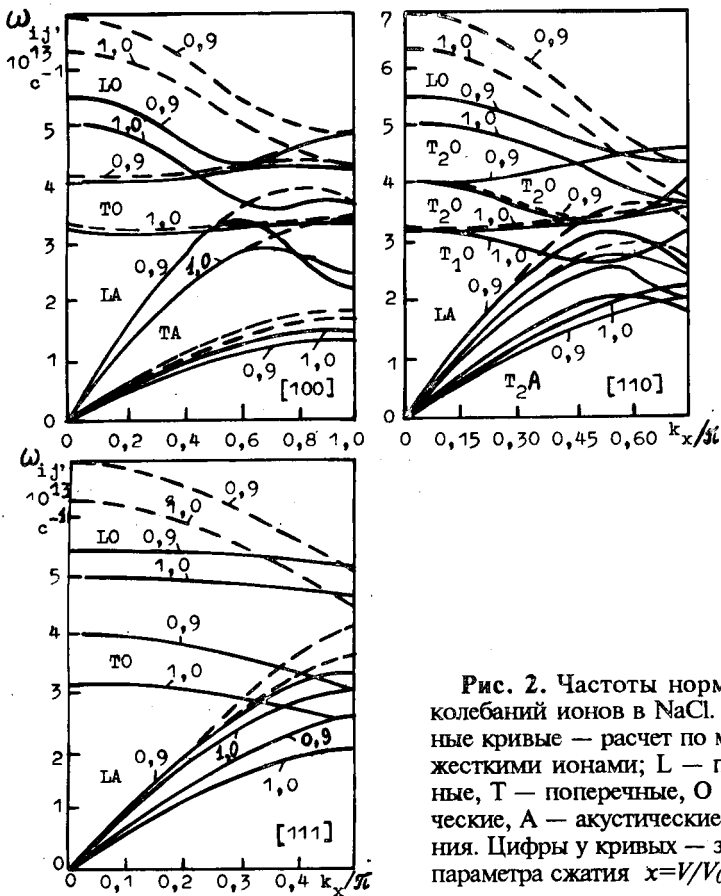


Рис. 2. Частоты нормальных колебаний ионов в NaCl. Сплошные кривые — расчет по модели с жесткими ионами; L — продольные, Т — поперечные, О — оптические, А — акустические колебания. Цифры у кривых — значения параметра сжатия $x=V/V_0$.

На рис. 2 приведены результаты расчетов частот нормальных колебаний ионов в NaCl для модели решетки с жесткими и деформируемыми ионами. Существенное расхождение между значениями частот, вычисленных по этим моделям, наблюдается для продольных оптических (LO) и акустических (LA), (TA) фононов в коротковолновой части спектра, тогда как для длинноволновых

акустических фононов имеет место их совпадение. По-видимому, при длинноволновых акустических колебаниях учет деформации электронных оболочек ионов не существен, и ионы при таком движении можно рассматривать как недеформируемые. Большинство частот увеличивается при сжатии. Наиболее сильно с деформацией меняются оптические частоты, а слабо — частоты, соответствующие поперечным акустическим колебаниям при прохождении волн в направлениях [100] и [110]. Частоты поперечных акустических фононов в [100] и [110] уменьшаются при сжатии. Таким образом, при сжатии различные ветви дисперсионных кривых кристаллов с решеткой типа NaCl изменяются различным образом, и фононные спектры содержат аномальные ветви, соответствующие которым частоты уменьшаются при сжатии.

Расхождение теоретических и экспериментальных данных* [3, 4] не превышает $\pm 5\%$. При этом, если воспользоваться результатами расчета фононного спектра по модели решетки с жесткими ионами, то получаются явно завышенные результаты по сравнению с экспериментальными данными, особенно для оптических и коротковолновых акустических ветвей.

Следовательно, учет деформации ионов при расчете фононных спектров кристаллов и их изменений с давлением (сжатием) необходим.

2. Уравнения состояния ионных кристаллов

Используя выражения (4)–(9), можно получить термические уравнения состояния ионных кристаллов с решеткой типа NaCl с учетом полного спектра частот нормальных колебаний. На рис. 3 изображены изотермы и изохоры термического уравнения состояния ионных кристаллов. Здесь V_0 — объем решетки с учетом нулевых и тепловых колебаний для данной температуры. Изотермы, найденные по модели решетки с деформируемыми ионами, идут ниже соответствующих изотерм, определенных по модели решетки с жесткими ионами. Это означает, что решетка из деформируемых ионов является более “мягкой” по сравнению с решеткой из жестких ионов. Результаты расчета уравнений состояния кристал-

* Основными экспериментальными методами исследований колебательных спектров кристаллов являются методы неупругого рассеяния медленных нейтронов, диффузного рассеяния рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии. Первые два метода позволяют экспериментально получать дисперсионные зависимости как для оптических, так и для акустических ветвей колебаний.

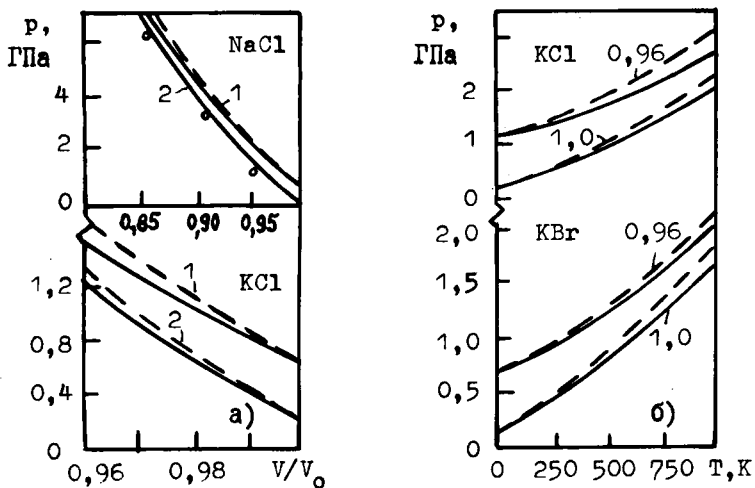


Рис. 3. Изотермы (а) (1 — 300 К, 2 — 0 К) и изохоры (б) (цифры у кривых обозначают величину параметра x) термического уравнения состояния ионных кристаллов (о — экспериментальные значения Гюгонио [4]). Остальные обозначения те же, что на рис. 2.

лов с решеткой типа NaCl по модели решетки с деформируемыми ионами с учетом полного спектра частот нормальных колебаний хорошо согласуются с экспериментальными данными по статическому сжатию, полученными при комнатной температуре [3, 4]. Выбор модели решетки преимущественно сказывается на термическом уравнении состояния в области больших деформаций сжатия.

3. Зависимость модулей упругости ионных кристаллов от давления

Приведенные выше термические уравнения состояния позволили получить в явном виде зависимости модулей упругости ионных кристаллов от давления. Используя изотерму термического уравнения состояния при $T=300$ К, можно зависимости $\sigma_{ik}(x)$

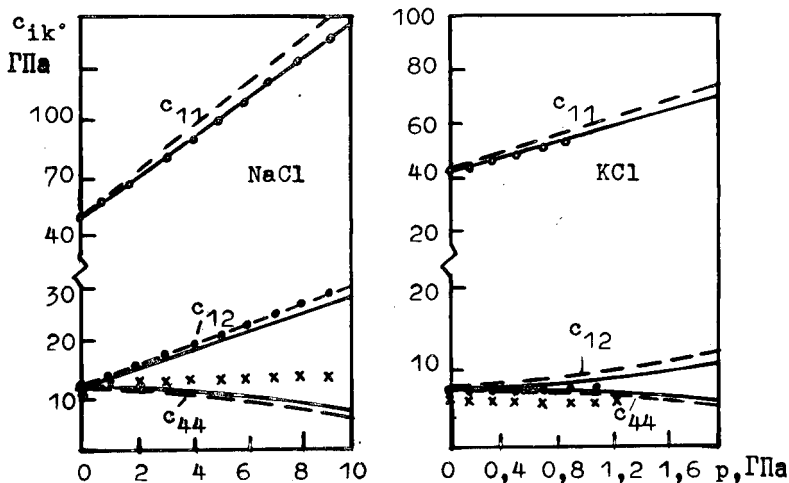


Рис. 4. Изменения модулей упругости c_{ik} кристаллов NaCl и KCl при всестороннем сжатии (o, o, x — экспериментальные данные [3, 5]).

перевести в зависимости $c_{ik}(p)$. На рис. 4 приведены изменения модулей упругости при всестороннем сжатии монокристаллов NaCl и KCl, полученные с учетом полного спектра частот колебаний ионов. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными (за исключением c_{44} для NaCl) во всем диапазоне давлений, соответствующих структуре решетки типа NaCl. Выбор модели решетки существен в области высоких давлений, где модель решетки с деформируемыми ионами позволяет лучше описать характер изменения c_{ik} с давлением. Применение уравнений состояния кристаллов с учетом их фоновых спектров для расчета зависимостей $c_{ik}(p)$ приводит к лучшему согласию с экспериментом (особенно в области больших давлений), чем использование уравнений состояния (1)–(3) без учета фоновых спектров кристаллов.

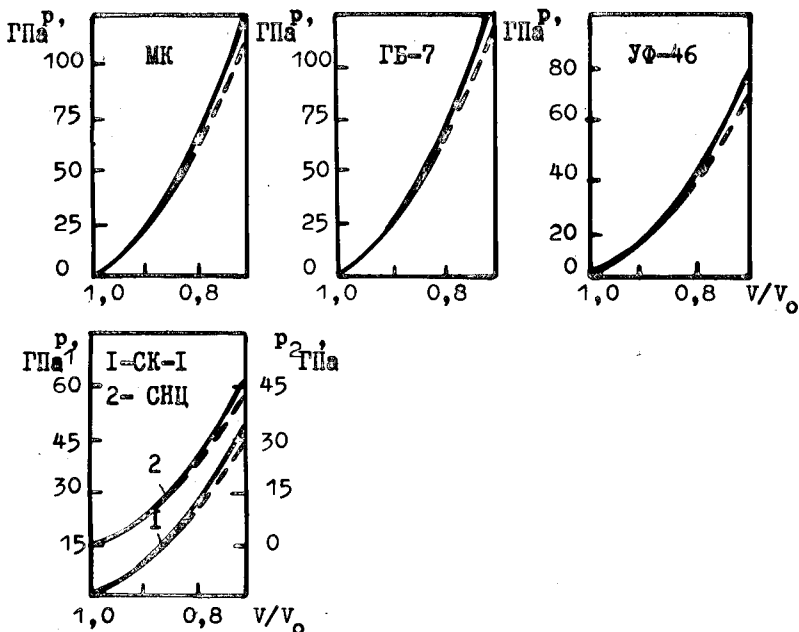


Рис. 5. Уравнения состояния керамических диэлектриков: сплошная линия — для необлученных, штриховая — для облученных гамма-нейтронным потоком с флюенсом нейтронов $\Phi = 1.73 \cdot 10^{22} \text{ (м}^{-2}\text{)}$.

4. Модули упругости и уравнения состояния керамических диэлектриков

Нами были проведены экспериментальные исследования модулей упругости (модулей Юнга E , сдвига G и всестороннего сжатия B) высокоглиноземистой марок МК, ГБ-7, глиноземистой марки УФ-46 и стеатитовой марок СК-1, СНЦ необлученных и облученных гамма-нейтронным потоком (с флюенсом нейтронов до $\Phi = 1.73 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$) керамик в области давлений до 10 кбар (0.1 ГПа) с помощью импульсного эхо-метода. Установлено, что модули Юнга E и сдвига G медленно возрастают с давлением и при гидростатическом сжатии модули Юнга и сдвига облученной керамики по величине остаются меньше модулей Юнга и сдвига необлученной керамики. Наименьшие изменения упругих характеристик при гидростатическом сжатии имеют место для высокоглиноземистой керамики. При этом для относительной скорос-

ти изменения модулей Юнга и сдвига с давлением установлены следующие соотношения: $\alpha_M(\text{МК}) < \alpha_M(\text{ГБ-7}) < \alpha_M(\text{УФ-46}) < \alpha_M(\text{СК-1}) \approx \alpha_M(\text{СНЦ})$, где $\alpha_M = dM / M_0 dp$ и $M = E, G$, а индекс "о" относится к модулю упругости при давлении $p = p_0$ (атмосферном давлении).

На рис. 5 приведены уравнения состояния керамических диэлектриков исследованных составов, построенные по уравнению (2) и экспериментальным данным V_T и V_T' . Видно, что при сжатии на один и тот же объем нужно в случае облученной керамики приложить к диэлектрику меньшее давление: подвергнутая радиационной обработке керамика становится более "мягкой" по сравнению с необлученной.

Полученные результаты могут быть использованы для оценки прочностных свойств керамических диэлектриков при конструировании устройств, работающих в условиях радиации и высоких давлений.

1. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. — М.: Энергоатомиздат, 1986, 136 с.
2. Полинг Л. Общая химия. — М.: Мир, 1974, 846 с.
3. Акустические кристаллы: справочник / под ред. Шаскольской М. П. — М.: Наука, 1987, 632 с.
4. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. — М.: Мир, 1980, 492 с.
5. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: справочник в 2 томах. — М.: Металлургия, 1988, т. 1 — 464 с.; т. 2 — 357 с.

ЗАРЯДОВАЯ АСИММЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, БИОЭЛЕКТРЕТЫ И БИОСЕГНЕТОЭЛЕКТРЕТЫ

Г. В. Ефашкин, В. Х. Козловский

Известно, что разделение электрических зарядов и создание электрического поля происходит при взаимодействии разнородных объектов — различных атомов или образцов различных веществ [1]. Это разделение зарядов приводит к появлению поляризации, которая может существовать стационарно и создавать стационарное электрическое поле [2]. Как установлено теоретически [3], энергетически выгодно поляризации быть неоднородной во всем объеме, создавая однородные участки — домены только сравнительно небольших размеров. Доменная структура присуща сегнетоэлектрикам, где поля доменов обнаруживаются декорированием порошками и рассеиванием электронов [4, 5]. Поляризация электретов также неоднородна, одной из причин чего может быть энергетика электрического поля [6, 7, 8]. Неоднородность поля электретов находит практическое применение в устройствах пьезоуправливания нейтральных частичек, а также в эффектах взаимодействия эритроцитов со стенками кровеносных сосудов [9].

Живые организмы состоят из весьма разнородных тканей, поэтому в них возникают электрические поля, играющие определенную роль в процессах жизнедеятельности. Электретный эффект, присущий тканям, явился предметом обширных исследований [10], специальными исследованиями доказано существование биоэлектретов [11], которые обнаруживаются на уровне коацерватов. В отличие от искусственных электретов поля биоэлектретов отражают степень биологической активности организма. Как для поляризованных систем вообще, поляризации биологических объектов присуща доменная структура, проявляющаяся уже на уровне клетки и отмечаемая для целостного организма как различный знак зарядов его частей, например, головы и хвоста (кранио-каудальный градиент). Однако роль зарядов разных знаков неодинакова — для жизнедеятельности организма существенно присутствие отрицательного заряда, что подтверждено обстоятельными исследованиями [12]. Теория тромбогеморрагического

синдрома общей патологии М. С. Мачабели исходит из того, что любой патологии предшествует потеря отрицательного заряда клетками и тканями организма.

Особая роль отрицательного заряда обусловлена его преобладанием на Земле и его переходом к контактирующим с ней живым объектам. Однако заряд Земли также неоднороден, и на Земле встречаются области с положительным зарядом, пребывание в которых может ухудшить жизнедеятельность (геопатогенные зоны). Но на вершинах гор происходит концентрация отрицательного заряда, который способствует излечиванию некоторых болезней, особенно туберкулеза. В горных районах Кавказа обычны противотуберкулезные санатории [14]. Благоприятно также влияние лесных массивов, которое в известной степени может быть обусловлено эффлювией заряда с вершин деревьев. Приводим цитаты из работы [15]:

“Уже давно было подмечено, что климат тех стран отличается самыми благоприятными для здоровья человека свойствами, в которых, согласно исследованиям Эльстера и Гейтеля, воздух содержит наибольшее число ионов, как например, стран горных, приморских и полярных. Давно известна та старая истина, что жители гор отличаются цветущим здоровьем и физической крепостью. Это обстоятельство привело к мысли о необходимости устройства курортов для лечения различных болезней на горах, высоко над уровнем моря. Не менее целебными свойствами обладает климат приморских стран, лучшие курорты расположены на морском берегу. Наконец, как это несомненно доказано, замечательными свойствами обладает климат стран полярных, куда ежегодно отправляются тысячи путешественников в поисках укрепления здоровья, как например, на Шпицберген” (стр. 46). “Так, ветры, дующие с мест, покрытых растительностью, дают большую ионизацию воздуха отрицательного знака” (стр. 47).

Одним из источников выпадения зарядов на Землю является дождь, однако заряды дождевых капель определяются как условиями их образования, так и последующего движения в атмосфере, где возможна перезарядка [16]. В. Томпсон (лорд Кельвин) разработал устройство, позволяющее посредством явления электростатической индукции придавать разбрызгиваемым каплям заряд определенного знака [17]. Следуя принципу этого устройства, были созданы электретные распылители воды, заряжающие капли отрицательным зарядом без использования внешних источников питания. Такие распылители, применяемые для по-

лива растений, приводили к повышению урожайности овощей, а сконструированные как душевые устройства улучшали самочувствие и излечивали некоторые заболевания. В природных условиях распыление струи воды с образованием отрицательно заряженных капелек происходит при действии гейзера в электрическом поле Земли и при ударе волн о скалы. Впрочем, каплям воды, в силу их строения, присущ отрицательный заряд [16], и, видимо, в еще большей мере снежинкам благодаря их развитой поверхности, засасывающей заряды. Техническими устройствами, использующими индукцию в поле Земли, являются фонтаны. Последние пользовались широкой популярностью как средства увеселений, но их роль могла этим не ограничиваться.

Важная роль электрических полей и электростатических взаимодействий в формировании функций живых организмов делает необходимой их количественную характеристику. Попытка расчета сил взаимодействия эритроцитов была предпринята для решения вопроса о структуре крови [18], однако исходила из весьма упрощенной модели, мало пригодной при тесном соприкосновении взаимодействующих объектов. Представление о взаимодействии однородно заряженных диэлектрических шаров как взаимодействии точечных зарядов в их центрах или о взаимодействии однородно заряженных цилиндров как взаимодействии их заряженных осей пригодно только для сравнительно больших расстояний между объектами, когда можно пренебречь действиями поляризованных диэлектриков. Кроме того, в отличие от представления крови как диэлектрика [18], таковая является электролитом. Представление крови как диэлектрика, видимо, понадобилось для того, чтобы избежать вывода об экранировании заряда эритроцитов. Однако последнее возможно только в большом объеме электролита или при наличии заземления. В узком изолированном кровеносном сосуде разделенные полем заряды остаются близко расположенными, поэтому поле эритроцита не экранируется, однако расчет взаимодействия становится сложным.

Трудности расчетов можно избежать, если использовать электретное моделирование. Из электретного материала могут быть изготовлены увеличенные копии эритроцитов, надлежащим образом заряжены, а их поля и взаимодействия исследованы экспериментально. Затем по правилам подобия могут быть определены силы взаимодействия между реальными объектами. Аналогичным образом могут быть исследованы силы взаимодействия эритроцита со стенками кровеносных сосудов, которые с внутренней сто-

роны несут отрицательные заряды, отталкивающие отрицательно заряженные эритроциты. Отсутствие где-либо на стенке отрицательного заряда ведет к прилипанию эритроцита и образованию тромба. Поскольку микроорганизмы также несут отрицательный заряд, то в этих местах возможна их адгезия с последующим их развитием и разрушением ткани (раковые клетки заряжены отрицательно и разносятся кровотоком). Таким образом, вопросы расчета электростатических взаимодействий между структурными элементами тканей представляются существенными.

Аналитический расчет может быть выполнен только для простой структуры системы зарядов. Например, потенциал плоской квадратной сетки точечных зарядов q в системе координат с началом в одном из зарядов и осями x, y , параллельными ребрам квадрата (длина ребра a), в положительном направлении оси z имеет вид [19]:

$$U = -\frac{qz}{2\epsilon_b a^2} + \frac{q}{4\pi\epsilon_b a^2} \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \frac{(2 - \delta_{n_1 0})(2 - \delta_{n_2 0})}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \exp\left[-\frac{2\pi z}{a} \sqrt{n_1^2 + n_2^2}\right] \cos \frac{2\pi n_1 x}{a} \cos \frac{2\pi n_2 y}{a}$$

Чтобы определить потенциал произвольного периодического распределения заряда с поверхностной плотностью $\sigma(x, y)$ следует перенести начало координат с сохранением направления осей в точку $(-\xi, -\eta)$, положить $q = \sigma(\xi, \eta) d\xi d\eta$ и интегрировать по квадрату. В результате получается выражение

$$U = -\frac{z}{2\epsilon_b a^2} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \sigma(\xi, \eta) d\xi d\eta + \frac{1}{4\pi\epsilon_b a} \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \frac{(2 - \delta_{n_1 0})(2 - \delta_{n_2 0})}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{2\pi z}{a} \sqrt{n_1^2 + n_2^2}\right] \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \sigma(\xi, \eta) \cos \frac{2\pi n_1}{a} (x - \xi) \cos \frac{2\pi n_2}{a} (y - \eta) d\xi d\eta$$

Для структуры заряженного состояния, когда σ не зависит от η , а как функция ξ имеет постоянное значение σ_0 , если $|\xi| < \frac{l}{2}$, где $l < a$, и равна нулю при других значениях ξ , потенциал представится формулой

$$U = -\frac{\sigma_0 l z}{2\epsilon_b a} + \frac{\sigma_0 a}{2\pi^2 \epsilon_b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin \frac{\pi n l}{a} \cos \frac{2\pi n x}{a} \exp\left(-\frac{2\pi n z}{a}\right)$$

Заряды противоположного знака на другой стороне пленки толщины h создадут потенциал, выражаемый аналогичной формулой, где σ_0 заменено на $-\sigma_0$ и z на $z + h$, так что результирующий потенциал

$$U_{\pm} = \frac{\sigma_0 l z}{2\epsilon_b a} + \frac{\sigma_0 a}{2\pi^2 \epsilon_b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin \frac{\pi n l}{a} \cos \frac{2\pi n x}{a} \exp\left(-\frac{2\pi n z}{a}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi n h}{a}\right)\right]$$

Составляющая компоненты напряженности по оси z при ее усреднении по всем значениям x равна нулю, однако среднее значение ее куба отлично от нуля. Поэтому если заряженная одноименно с ближайшей поверхностью частица входит в область пленки, двигаясь вдоль направления x , причем ее скорость определяется также кубом напряженности (неньютоновская среда), то будет происходить ее удаление от пленки. Если расположить две пленки параллельно друг другу так, чтобы полосы зарядов были параллельны, а вектора поляризации пленок направлены навстречу друг другу, то заряженная частица может, двигаясь между пленками перпендикулярно полосам, сохранять устойчивость. В этом можно усмотреть причину устойчивого движения эритроцита в кровяном русле.

Отметим, что здесь мы не касались магнитных взаимодействий, которые также играют роль в формировании структуры крови [18], и, возможно, таковая определяется еще какими-либо полями [20]. Однако основное значение имеют электрические действия, обусловленные разделенными зарядами тканей. Созданный в настоящее время электростатический пластырь "элпласт" проверен в плане эффективности при лечении ряда заболеваний и рекомендован к применению.

1. Френкель Я. И. Об электрическом двойном слое на поверхности твердых и жидких тел. // Собр. избр. трудов. 1958, т.11, с.28 — 53.
2. Козловский В. К. // Изв. высш. уч. зав. Физика. 1994, № 4, с.20 — 26.
3. Гинзбург В. Л. // УФН. 1949, т. 38, № 4, с. 490 — 525.
4. Желудев И. С. // Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука. 1968, гл. 4.
5. Физика диэлектриков. Труды второй всесоюзной конференции. М.: Изд. АН СССР. 1960, с. 169.

6. Плинер Ю. Г., Козловский В. Х. О структуре веществ, фиксирующих поляризацию // Известия ЛЭТИ. 1961. № 46, с. 303—307.
7. Ефашкин Г. В., Козловский В. Х. Структура адсорбированного заряда на поверхности диэлектрика и его релаксация // VI Всес. конф. по физике диэлектриков. Секц. диэлектрической релаксации. Тезисы. Томск. 1986, с. 36.
8. Козловский В. Х., Ефашкин Г. В. Об устойчивости однородного распределения адсорбированных ионов на поверхности диэлектрика. // ЖФХ. 1989, т. 63, № 10, с. 2687—2692.
9. Ефашкин Г. В., Ченуров А. К. Применение электретов в связи с проблемой создания искусственного сердца // Электретный эффект и электрическая релаксация. Межвузовский сборник под ред. проф. А. Н. Губкина. М. 1979, № 1, с. 226—237.
10. Сесслер Г. /ред./ Электреты.: М. Мир. 1983, гл. 6.
11. Кулин. Биоэлектретный эффект. Минск.: Наука и техника. 1989.
12. Чижевский А. Д. Аэроионификация в народном хозяйстве. М.: Госпланиздат. 1960.
13. Thomson W. Reprint of Papers on Electrostatics and Magnetism. L. Mac—Milan. 1872, §252.
14. Агаджанян Г. И. Курорты Армянской ССР. Ереван. Айпетрат. 1963.
15. Чижевский А. Л. Влияние ионизированного воздуха на моторную и половую деятельность животных // Труды практич. лаб. зоопсих. 1928, № 1, с. 42—56.
16. Френкель Я. И. Теория явлений атмосферного электричества. Л. — М. ГИТТЛ. 1949.
17. Thomson W. Reprint of Papers on Electrostatics and Magnetism. L. Mac—Milan. 1872, §285.
18. Чижевский А. Л. Электрические и магнитные свойства эритроцитов. Киев.: Наукова Думка. 1973.
19. Madelung E. Die Elektrostatische Gitterpotentiale // Phys. Zs. 1918, В. 19, s. 524.
20. Давиташвили Е. Ю. Физическая гомеопатия и загадочные поля // Московская правда, 29 сент. 1994, с. 4.

ЗАТУХАНИЕ УПРУГИХ ВОЛН В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов

При нормальных условиях в ряду одновалентных нитратов структура кристаллической решетки чувствительна к размерам катионов, и замена натрия калием приводит к смене типа их низкотемпературных упорядоченных структур: NaNO_3 — II (пространственная группа $R\bar{3}c$, параметры элементарной ячейки $a=6.33 \text{ \AA}$, $\alpha = 47^\circ 15'$, число молекул в элементарной ячейке равно 2) — тип кальцита, KNO_3 — II ($Pnma$, $a=5.44 \text{ \AA}$, $b=9.19 \text{ \AA}$, $c=6.46 \text{ \AA}$, $z=4$) — тип аргонита [1]. В фазах II нитратов плоские группы NO_3 в последовательных слоях имеют две кристаллографические ориентации, различающиеся поворотом на угол π по отношению друг к другу, и образуют упорядоченные подрешетки. Высокотемпературные разупорядоченные формы NaNO_3 — I и KNO_3 — I считаются подобными ($R\bar{3}m$ с одной молекулой в элементарной ячейке) и возникают с повышением температуры при атмосферном давлении соответственно при $T_c=549 \text{ K}$ и $T_c=402 \text{ K}$ [1]. Исчезновение дальнего порядка в подрешетках нитрат-ионов выше T_c (температуры фазового перехода типа “порядок—беспорядок”) понимается как отсутствие всякого различия между группами NO_3 — в любой из подрешеток каждая из групп может иметь одну из возможных ориентаций. При этом представляется, что в фазах I нитраты-ионы статистически разупорядочены по окружающим позициям как структуры типа аргонита, так и структуры типа кальцита.

Несмотря на подобие высокотемпературных форм нитратов натрия и калия, характер фазовых переходов (ФП) в них при указанных выше температурах установлен разный. Переход NaNO_3 —II \rightarrow NaNO_3 —I является постепенным и считается типичным примером λ -перехода. Переход KNO_3 —II \rightarrow KNO_3 —I в значительной мере изотермичный, относится к ФП первого рода, но сопровождается относительно малым увеличением объема ($\sim 0.7 \%$) и может происходить в монокристалле без его разрушения [1]. Предполагается существование в узком интервале температур третьей промежуточной модификации KNO_3 —III: метастабильную

фазу $\text{KNO}_3\text{—III}$ можно получить охлаждением $\text{KNO}_3\text{—I}$ в отсутствие влаги. Обычно она проявляется при $T \sim 396 \text{ K}$, а ФП $\text{KNO}_3\text{—III} \rightarrow \text{KNO}_3\text{—II}$ происходит при температурах $388\text{—}378 \text{ K}$. При охлаждении в вакууме $\text{KNO}_3\text{—III}$ сохраняется до комнатной температуры и выше. В связи с тем, что $\text{KNO}_3\text{—III}$ является сегнетоэлектриком и используется в качестве переключающих приборов, элементов памяти и датчиков теплового излучения, то проблема стабильности этой фазы является актуальной.

Несмотря на определенный прогресс в изучении полиморфных свойств кристаллов нитратов натрия и калия, многое в их фазовом поведении остается еще дискуссионным или противоречивым, в частности, сведения по эволюции переходов $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$ или $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III}$ при термоциклированиях в нитратах калия и натрия. Совершенно пока не решен вопрос в отношении полиморфизма и нелинейной акустики неорганических нитратов. Не исследованы акустические свойства этих материалов в широкой области температур, когда осуществляется переход от упорядоченных структур к разупорядоченным. В связи с этим цель настоящей работы состояла в получении экспериментальных данных по структурным и изоструктурным ФП в моно- и поликристаллах нитратов натрия и калия по акустическим спектрам в широком интервале температур.

1. Методика эксперимента. Образцы

При комнатной температуре скорости продольных и поперечных упругих волн измерялись импульсным методом на частоте 1.7 МГц и резонансным методом с использованием двухсоставного пьезокварцевого (пьезоэлектрического) вибратора на частоте $\sim 100 \text{ кГц}$. Температурные изменения скоростей ультразвуковых упругих волн и величин их затухания (внутреннего трения Q^{-1}) в интервале температур $77\text{—}525 \text{ K}$ исследовались только резонансным методом [2].

Эксперименты проводились как на монокристаллах, так и на поликристаллах. Монокристаллы нитратов натрия и калия выращивались методом испарения водного раствора промышленных препаратов соответственно NaNO_3 и KNO_3 марки "ч" при стандартных условиях. Монокристаллы имели квадратную или прямоугольную форму со средним размером $15 \times 10 \times 5 \text{ мм}$. Большинство монокристаллов были огранены, в основном, плоскостями $\{100\}$, но некоторые образцы обладали более сложным габитусом,

включающим грани $\langle 110 \rangle$, $\langle 120 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Для акустических исследований из более совершенных монокристаллов вырезались образцы в виде тонких стержней, ось которых совпадала с кристаллографическими направлениями $[100]$ и $[110]$. После механической обработки образцы отжигались в течение $\sim 2-5$ часов при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ и затем медленно (со скоростью ~ 3 К/ч) охлаждались вместе с печкой. Поликристаллы нитратов натрия и калия получали прессованием исходного препарата в вакуумной прессформе с подогревом под давлением $\sim 2 \cdot 10^8$ Па. Образцы имели плотность немного ниже ($\sim 3\%$) плотности монокристаллов данного вещества.

Подготовленные описанным выше способом образцы как моно-, так и поликристаллов имели поперечные размеры $\sim 2-3$ мм, а длина их подбиралась такой, чтобы она равнялась половине длины волны ультразвука на применяемой частоте.

В акустических экспериментах температура образцов контролировалась с точностью не хуже 0.1 К в области низких температур ($T < 300$ К) и ~ 1 К при повышенных температурах ($T > 300$ К). Измерения скоростей ультразвуковых волн (v) и их затухания (внутреннего трения Q^{-1}) выполнялись в области амплитудно-независимого внутреннего трения (при относительной амплитуде колебательной деформации $\epsilon \sim 10^{-6}-10^{-7}$). Рабочий режим измерения температуры образцов составлял ~ 1 К/мин. Относительные погрешности измерения величин скоростей продольных и поперечных упругих волн не превышали 0.1% , а для внутреннего трения — 5% .

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные данные по акустическим свойствам нитратов натрия и калия целесообразно обсудить отдельно для каждого из веществ.

2.1. Нитрат натрия

Средние значения модулей упругости нитрата натрия при комнатной температуре по результатам наших экспериментов составили (в ГПа): $c_{11}=56.81$; $c_{33}=32.84$; $c_{44}=11.97$; $c_{66}=17.90$; $c_{12}=21.01$; $c_{13}=17.96$; $c_{14}=-7.89$; а значения модулей Юнга $E=38.1$; сдвига $G=15.0$; всестороннего сжатия $V=26.1$ (все в ГПа) и коэффициен-

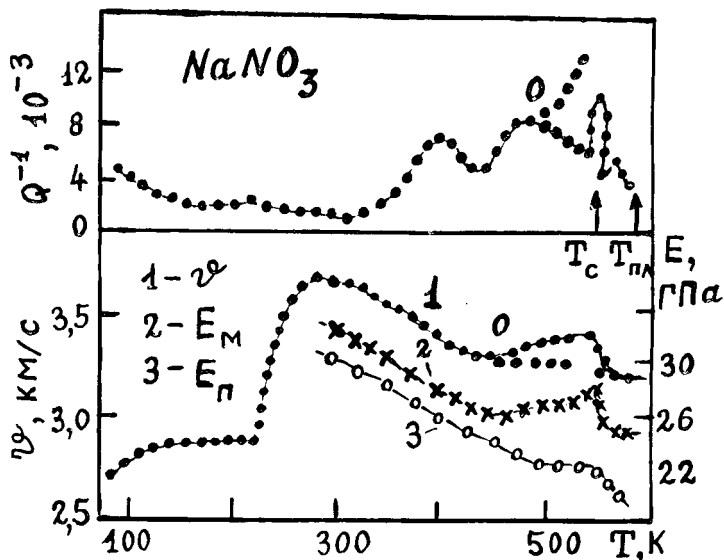


Рис. 1. Температурные изменения скорости ν и затухания Q^{-1} ультразвука и модуля Юнга E NaNO_3 (E_M — для монокристалла; E_P — для поликристалла).

та Пуассона $\nu=0.257$. Все эти величины близки к известным в литературе соответствующим упругим характеристикам NaNO_3 [3]. Эксперименты на двух частотах (1.7 МГц и 100 кГц) по разным методам измерения акустических параметров в пределах погрешностей измерения не выявили дисперсии скоростей распространения ультразвука как в моно-, так и в поликристаллах данного вещества.

Температурные изменения акустических параметров нитрата натрия (скоростей продольных упругих волн и внутреннего трения) приведены на рис. 1. Видно, что графики $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ содержат аномалии, характер которых сохраняет хорошую воспроизводимость от образца к образцу. При нагревании нитрата натрия на температурной зависимости скорости ультразвука последовательно регистрируются излом ($T=425$ K), минимум ($T=460$ K) и скачок ($T=550$ K), сопровождающиеся максимумами затухания

колебаний. Таким образом, переход к беспорядку в решетке исследуемого нитрата непрерывно растянут в интервале более 100 К. Используя данные наших измерений $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ и результаты исследований ИК-спектров, температурного коэффициента линейного расширения и диэлектрических параметров NaNO_3 [1, 4, 5], можно сделать вывод, что данные аномалии в температурных изменениях скорости и внутреннего трения связаны с разупорядочением катионной подрешетки, деформацией треугольных плоских ионов NO_3^- и разупорядочением анионной подрешетки в результате винтообразного движения NO_3^- -групп.

Кроме названных, в высокотемпературном поведении акустических параметров нитрата натрия наблюдалась еще одна особенность: в интервале температур 470–535 К регистрировались два близких по частоте резонанса при фиксированных температурах, расчет по которым приводит к разным значениям скорости распространения упругих волн в данном веществе в указанном температурном интервале (см. рис. 1 — “раздвоение” в точке 0). Раздвоение резонансной частоты вибратора в акустических экспериментах по изучению полиморфных свойств кристаллов связывается с гетероструктурным метастабильным состоянием вещества. В данном случае такое состояние решетки нитрата натрия может быть обусловлено сосуществованием твердых фаз со структурами типа кальцита и арагонита и, следовательно, динамикой переориентаций NO_3^- -групп между четырьмя неэквивалентными их положениями. Отметим, что указанная выше температура раздвоения частоты вибратора совпадает с началом нелинейной температурной зависимости интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса Γ_{23} (при $T=468$ К), найденным с помощью рентгеновской дифрактометрии NaNO_3 [6]. Согласно [6], поведение решетки нитрата натрия в интервале от $T=468$ К до T_c связано с разупорядочением групп NO_3^- и с деформацией несимметричной фазы $\text{NaNO}_3\text{-II}$.

При низких температурах ($T < 300$ К) наши данные также подтвердили наличие ФП в NaNO_3 . При охлаждении кристалла инверсия знака dv/dT происходит вблизи 280 К, и далее, вплоть до температуры жидкого азота, наблюдается смягчение решетки. При этом в окрестности $T \approx 140$ К регистрируется раздвоение резонансной частоты вибратора, близкое в начальный момент к удвоению. Возможная причина ФП в этом случае связана с вращением NO_3^- -групп вокруг оси a_2 [4], так что дополнительные атомы кислорода оказываются в плоскостях $\{104\}$. Метастабильное же

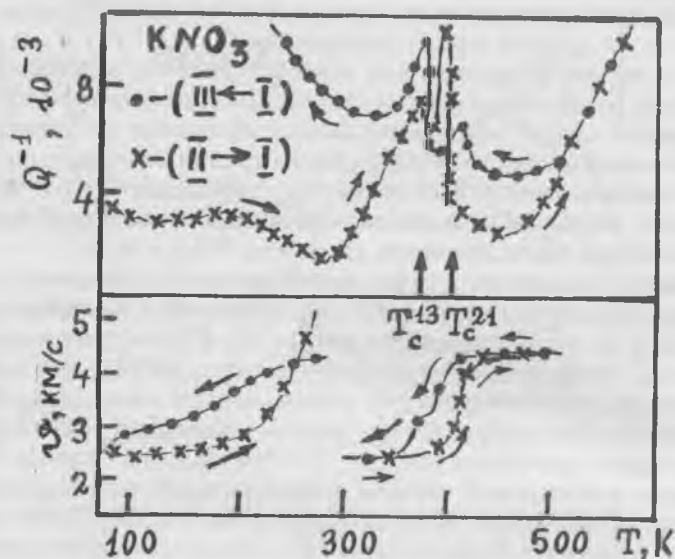


Рис. 2. Температурные изменения скорости v и затухания Q^{-1} в поликристалле KNO_3 : II \rightarrow I (KNO_3 -II \rightarrow KNO_3 -I); III \leftarrow I (KNO_3 -III \leftarrow KNO_3 -I).

состояние анионной подрешетки, вероятно, связано с замораживанием таких движений NO_3 -групп.

2.2. Нитрат калия

Поскольку при нагревании и охлаждении данного нитрата регистрируется разное число ФП, то термоциклирование играет принципиальную роль при изучении фазовой стабильности этого кристалла. На рис. 2 приведены изменения v и Q^{-1} поликристалла KNO_3 в режимах "нагрев-охлаждение" для $T > 300$ К и "охлаждение-нагрев" для $T < 300$ К. Высокотемпературные ФП II \rightarrow I (при $T_c \approx 400$ К, обозначенной на рис. 2 как T_c^{21}) и III \leftarrow I (при $T_c \approx 370$ К, обозначенной на рис. 2 как T_c^{13}) сопровождаются скачками на зависимостях $v(T)$ в виде "ступенек", а аномалии $Q^{-1}(T)$ при этом имеют характер раздвоенного максимума с меньшими по величине пиками со стороны предперехода. Как видно из рис. 2, упоря-

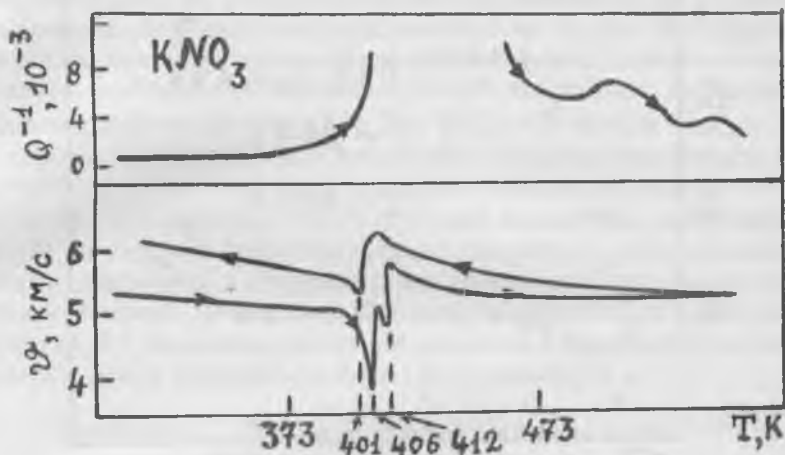


Рис. 3. Температурные изменения скорости v и затухания Q^{-1} ультразвуковых упругих волн в монокристалле KNO_3 .

доченная метастабильная фаза KNO_3 -II и частично упорядоченная метастабильная фаза KNO_3 -III отличаются не только самой величиной скорости звука, но и характером ее температурной зависимости.

Низкотемпературное термоциклирование KNO_3 -II ($T < 300$ K) обнаруживает более развитую по сравнению с $NaNO_3$ -II картину акустического расщепления, чего, в принципе, и следовало ожидать, так как именно на нитрат калия приходится смена типа решетки кальцит-арагонит в ряду нитратов щелочных металлов. При этом в режиме понижения температуры начало раздвоения резонансной частоты вибратора с нитратом калия в фазе II происходит при температуре $T = 260$ K, а в фазе III — при $T = 300$ K. Как видно из рис. 2, области аномальных изменений $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в целом совпадают.

На рис. 3 приведены температурные изменения скорости и затухания упругих ультразвуковых волн в монокристаллах KNO_3 для $T \geq 293$ K (с одинаковой скоростью изменения температуры

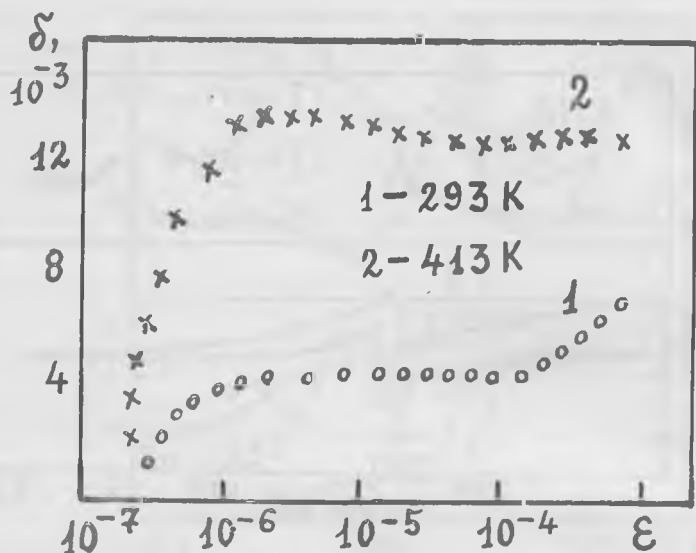


Рис. 4. Амплитудные зависимости декремента затухания δ в KNO_3 .

(0.5 К/мин) для всех исследованных образцов из KNO_3 в окрестностях ФП). Данные термоциклирования “нагревание—охлаждение” и “охлаждение—нагревание” исследованных образцов являются отражением разной степени беспорядка в анионной подрешетке KNO_3 . При прямом ходе (нагревании) на зависимости $\nu(T)$ регистрируются два близко расположенных минимума при температурах 406 и 412 К. При обратном ходе (охлаждении), наоборот, $\nu(T)$ имеет один минимум при 401 К. Обнаруженные нами два последовательных минимума $\nu(T)$ при относительно медленном нагреве этого кристалла указывают на возможность существования промежуточной фазы нитрата калия в интервале температур 406–412 К между общепринятыми фазами 1 и 2.

Таким образом, акустические эксперименты показали, что структурная перестройка в нитрате калия весьма чувствительна к внешним возмущениям, и решетка этого соединения склонна к метастабильным состояниям. Последнее обстоятельство должно приводить к широкому спектру времен релаксации уже при низких величинах деформации твердого нитрата калия и проявляться

в амплитудной зависимости внутреннего трения (зависимости Q^{-1} от амплитуды относительной деформации ϵ). Для выяснения этого положения нами выполнены эксперименты по влиянию амплитуды колебательной деформации ϵ на упругие и неупругие свойства трех структурных форм. На рис. 4 представлены амплитудные зависимости логарифмического декремента затухающих колебаний δ от ϵ ($\delta = \pi \cdot Q^{-1}$). Для KNO_3-II (кривая 1 на рис. 4) график $\delta(\epsilon)$ содержит одну амплитудно-независимую область (от $\epsilon=10^{-6}$ до $\epsilon=10^{-4}$) и две амплитудно-зависимые (при $\epsilon < 10^{-6}$ и $\epsilon > 10^{-4}$). Поведение δ в KNO_3-II при амплитудах деформации $\epsilon \geq 10^{-6}$ в целом согласуется с представлениями о микропластичности, связанной с протяженными дефектами (дислокациями и межзеренными границами). Природа неупругости при деформациях $\epsilon < 10^{-6}$ возможно связана с переходами дислокационных сегментов между метастабильными состояниями.

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах.— М.: Мир, 1982.

2. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов.— М.: Энергоатомиздат, 1986, 136 с.

3. Гуфан Ю. М., Ларин Е. С. // ФТТ, 1980, т. 22, №2, с. 463-471.

4. Johnson E. R., Frances A. Wu C. // J. Appl. Phys, 1976, v. 47, №5.

5. Карпов С. В., Шултин А. А. // ФТТ, 1975, т. 17, №10, с. 2868-2872.

6. Schmahe W. W., Salje E. // Phys. Chem. Miner., 1989, v. 16, №8.

УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов

Отсутствие данных по упругим и пластическим свойствам неорганических азидов сдерживает развитие исследований по динамике их кристаллической решетке и процессов, связанных с чувствительностью азидов к теплу, свету, удару и радиации. В настоящей работе получены количественные данные по модулям упругости, скоростям упругих волн и коэффициентам их затухания для 12 азидов лития, натрия, калия, рубидия, цезия, таллия, серебра, меди, кальция, стронция, бария, свинца и кадмия, найденные с помощью методов (импульсного и резонансного) физической акустики.

1. Упругие свойства неорганических азидов

Азиды одновалентных металлов состоят из сферических катионов и центрально-симметричных линейных анионов и характеризуются в основном ионной связью (за исключением AgN_3 , PIN_3 , и CuN_3 , химические связи которых частично ковалентны). В соединениях двухвалентных металлов азидные ионы либо нелинейны, либо несимметричны. Азиды легких металлов (лития, натрия) имеют искаженный тип структуры NaCl , азиды калия, рубидия, цезия, таллия — искаженный тип структуры CsCl . Катионы и анионы в азиде образуют слоистую структуру, при этом азидные группы упакованы так, что их оси либо перпендикулярны (для $\beta\text{-NaN}_3$), либо параллельны ($\alpha\text{-RbN}_3$, $\alpha\text{-CsN}_3$, $\beta\text{-PIN}_3$) слоям.

Экспериментальные установки, ячейки и методики измерения скоростей упругих волн продольного и поперечного типов с помощью импульсного (на частотах 1.67–1.7 МГц) и ультразвукового (на частотах 50–150 кГц) методов описаны в [1, 2]. Погрешность в определении скоростей распространения упругих волн не превышает 5%. В табл. 1 приведены данные по скоростям распространения ультразвуковых продольных v_{∞} и поперечных v_{∞} упругих волн в неограниченной упругой среде (с помощью импульсного метода) и продольных v_l и поперечных $v_t = v_{\infty}$ упругих волн

в стержневых образцах (пространственно ограниченных упругих средах — с помощью резонансного метода), модулей Юнга E , сдвига G и всестороннего сжатия K , коэффициентов Пуассона ν неорганических поликристаллических азидов (полученных прес-сованием порошков в вакууме под давлением с подогревом).

Таблица 1. Упругие, акустические и физико-химические характеристики неорганических азидов при $T=295$ К

Кристалл	$v_{l\infty}$	v_l	v_t	E	G	K	ν	$\Theta_D, \text{ К}$	$\frac{U, \text{ кДж}}{\text{моль}}$	$\alpha_0, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$\frac{e^*}{e}$
	10^3 м/с			ГПа							
LiN_3	5.61	4.83	3.00	39	15	33	0.30	541	881	—	—
NaN_3	3.46	2.08	1.35	28	3	18	0.41	182	235	3.23	1.06
KN_3	4.50	3.66	2.43	32	12	26	0.29	317	623	2.86	1.18
RbN_3	3.61	2.99	1.89	28	11	24	0.31	237	592	—	—
CsN_3	3.01	2.40	1.65	23	9	18	0.29	193	619	—	—
TlN_3	2.64	2.29	1.42	30	12	24	0.33	181	646	1.97	1.23
AgN_3	3.10	2.18	1.36	25	9	34	0.38	196	832	2.81	0.76
CuN_3	3.73	2.74	1.69	25	10	23	0.32	241	80	2.78	1.06
CaN_{36}	4.63	3.93	2.43	36	14	31	0.31	346	2189	—	—
SrN_6	3.79	3.34	1.97	32	11	26	0.30	254	1989	2.75	1.94
BaN_6	4.76	4.07	2.52	49	19	42	0.31	328	1838	3.14	2.59
PbN_6	2.81	2.13	1.29	21	8	27	0.37	177	1443	2.65	1.86

Из табл. 1 видно, что величины скоростей упругих волн уменьшаются с увеличением массы катиона и с уменьшением степени ионности связи. Для азидов щелочных металлов (кроме NaN_3) можно получить соотношения вида:

$$G = 24 \left(\frac{2M}{sp} \right)^{-1.0}, \quad K = 102 \left(\frac{2M}{sp} \right)^{-1.23},$$

где M — молярная масса; s — число атомов в химической формуле соединения; ρ — плотность кристалла. Аналогичные соотношения имели место для галогенидов щелочных металлов: например, для $K = \left(\frac{2M}{\rho s}\right)^{-1/3}$, если использовать потенциал взаимодействия между ионами в виде $\phi(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b}{r^n}$ (n — показатель степени сил отталкивания) [2]. Следовательно, можно предположить, что взаимодействие между ионами в азиды щелочных металлов будет описываться вышеприведенным потенциалом $\phi(r)$.

2. Физико-химические характеристики азидов

Полученные данные по акустическим и упругим характеристикам неорганических азидов использовались для расчета температуры Дебая Θ_D , энергии решетки U , инфракрасной дисперсионной частоты ω_0 (одной из частот фононного спектра кристалла — максимальной частоты поперечных оптических колебаний), эффективного заряда катиона e^* (в единицах заряда электрона) в бинарных соединениях (табл. 1). Соответствующие формулы приведены в [1–3]. В ряду азидов с решеткой типа KN_3 (KN_3 , RbN_3 , CsN_3 , и TlN_3), температура Дебая уменьшается с возрастанием массы катиона. Расчетные значения U (в пределах 10%) согласуются с соответствующими экспериментальными значениями [3]. Значения ω_0 уменьшаются в соединениях с одинаковым типом решетки с возрастанием массы катиона ($\text{K} \rightarrow \text{Tl}$, $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$). Отношение e^*/e близко к 1 для азидов одновалентных металлов и к 2 для азидов двухвалентных металлов. В изоструктурных азиды степень ионности связи возрастает при переходе к соединениям с меньшим потенциалом ионизации металла. Считается, что имеет место несферическое распределение заряда в азид-ионе (эллипсоидальный характер отталкивания заполненных оболочек ионов азидов N_3^- с осями 5.1, 3.5 и 3.5 Å). Так как характер изменений Θ_D , U , ω_0 в ряду азидов подчиняется таким же закономерностям, как и для галогенидов щелочных металлов [2], то можно считать, что несферическое распределение заряда в N_3^- не вносит существенных изменений в характер междучастичных взаимодействий в неорганических азиды по сравнению с взаимодействием в галогенидах щелочных металлов, где анионами являются Cl^- , Br^- , I^- .

3. Неупругие свойства и полиморфные превращения в неорганических азидах

В большинстве твердых неорганических азидов при изменении внешних условий происходят структурные превращения — фазовые переходы (ФП). Методы физической акустики позволяют изучать природу критических состояний в этих материалах. Температурные изменения скоростей распространения (v) и затухания (внутреннего трения, мерой которого выступала обратная добротность вибратора Q^{-1}) в азидах в области температур от 80 К до температур, соответствующих их точкам плавления или термического разложения, исследовались резонансным методом с использованием двухсоставного пьезоэлектрического вибратора (образец + пьезокварцевый преобразователь) на частоте ~ 100 кГц с относительными погрешностями $\sim 0.01\%$ для скоростей звука и $\sim 5\%$ для Q^{-1} . В табл. 2 приведены температуры ФП T_K , плавления $T_{пл}$, термического разложения $T_{разл}$ и взрыва $T_{взр}$ для неорганических азидов.

Таблица 2. Характеристики полиморфных превращений в азидах

Кристалл	Твердофазные переходы	T_K , К	$T_{пл}$, К	$T_{разл}$, К	$T_{взр}$, К
NaN_3	Монокл. \rightarrow тригон. C 2/m \rightarrow R 3m	284	683	548 600	603
KN_3	Тетрагон. I 4/mcm	—	618	593 633	—
RbN_3	Тетрагон. \rightarrow кубич. I 4/mcm \rightarrow P m3m	588	590	533 668	—
CsN_3	Тетрагон. \rightarrow кубич. I 4/mcm \rightarrow P m3m	424	599	503 663	—
TlN_3	Ромбич. \rightarrow тетрагон. I 4/mcm \rightarrow P m3m	248	609	613 623	703
AgN_3	Ромбич. \rightarrow кубич. I bam	458	582	433 533	485 500

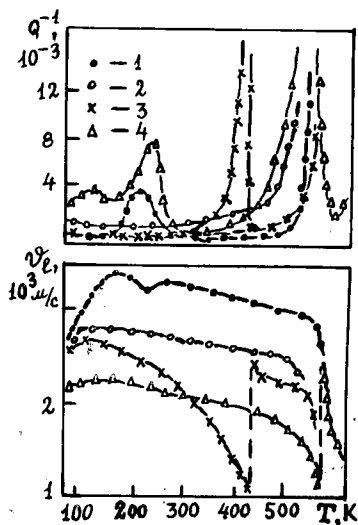


Рис. 1. Температурные изменения затухания звука Q^{-1} и скорости упругих волн v в азидах с решеткой типа KN_3 : 1 — KN_3 ; 2 — RbN_3 ; 3 — CsN_3 ; 4 — TiN_3 .

Для азидов с решеткой типа KN_3 (азиды KN_3 , RbN_3 , CsN_3 , TiN_3) изменения $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ показаны на рис. 1. Наблюдаются нелинейные изменения $v(T)$ и соответствующие им изменения $Q^{-1}(T)$. Особенно ярко это проявляется в области температур, близких к T_k . Разрывы на кривых $v(T)$ и “бесконечные” максимумы Q^{-1} при $T=425$ К для CsN_3 и $T=560$ К для TiN_3 соответствуют характерным видам аномалий акустических параметров для ФП 1 рода типа “порядок—беспорядок”. При высокотемпературном термоциклировании (нагревание \longleftrightarrow охлаждение) этих азидов температуры аномалий v и Q^{-1} не совпадают, что также характерно для ФП первого рода. В области низких температур ($T < 300$ К) для всех азидов с решеткой типа KN_3 наблюдается общая закономерность — “мягкая” акустическая мода. При этом инверсия знака $\frac{dv}{dT}$ происходит вблизи 175 К (KN_3 ; TiN_3), 150 К

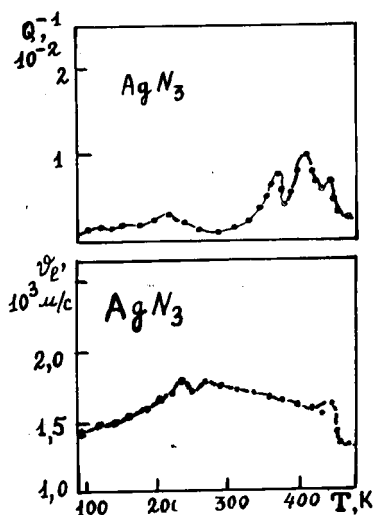


Рис. 2. Температурные изменения акустических характеристик азида серебра.

(RbN₃), 125 К (CsN₃). По-видимому, ФП при этих температурах связаны не с изменением симметрии кристаллов, а с более упорядоченными ориентациями N₃⁻. Для ПN₃ при T=250 К акустические аномалии обусловлены низкотемпературным структурным ФП. Вид и величина изменений v и Q^{-1} при T=240 К в KN₃ указывают на существование ФП второго рода и позволяют квалифицировать его как сегнетоупругий ФП.

Акустические свойства AgN₃ и NaN₃ приведены на рис. 2 и 3. Данные для азида серебра в области температур 450-470 К свидетельствуют об усложненном характере перехода к беспорядку в решетке AgN₃ при нагревании: ромбический-кубический ФП является структурно необратимым. Одновременно со структурной перестройкой происходит термическое разложение. Предполагается, что переход "порядок-беспорядок" в решетке AgN₃ с повышением температуры происходит через разупорядочение вначале катионной (связанное с термической активацией подвижных ионов Ag⁺ — диффузный ФП), а затем анионной (связанное с переориентацией групп N₃⁻ — ориентационный ФП) подрешеток.

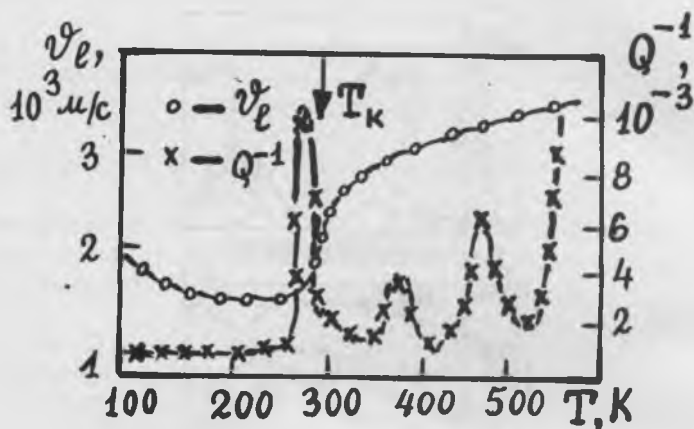


Рис. 3. Температурные изменения акустических характеристик азида натрия.

Осцилляции Q^{-1} в области 350-550 К связаны с нелинейными резонансными колебаниями образцов. Для NaN_3 в области $T=293$ К также наблюдаются изломы на зависимостях $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$. Отсутствует гистерезис при термоциклировании: ФП можно классифицировать как размытый ФП преимущественно второго рода сегнетоупругой природы.

Таким образом, на примере исследования скоростей и затуханий ультразвуковых упругих волн в неорганических азиде можно сказать, что акустические методы могут быть рекомендованы для изучения природы и процессов структурных превращений (включая химическое разложение) неорганических диэлектриков.

1. Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов.— М.: Машиностроение, 1983, 80 с.

2. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов.— М.: Энергоатомиздат, 1986, 136 с.

3. Беломестных В. Н. Расчет некоторых физико-химических параметров неорганических азидов на основе модулей упругости // Неорганические материалы, 1993, т. 29, №2, с. 216-220.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов

Аномалии скорости и затухания ультразвуковых волн в твердых телах связаны с их структурной нестабильностью. Для класса сверхпроводников нестабильность взаимосвязана со значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c . При этом эта важная проблема до сих пор не имеет однозначного решения. Поэтому вопрос о трактовке акустических эффектов в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) представляется весьма актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованиям с помощью методов физической акустики (импульсного на частоте 5 МГц и резонансного на частоте 0.1 МГц [1, 2]) температурных (в области 77–300 К) зависимостей скоростей ультразвуковых упругих волн v и затухания Q^{-1} (величина, обратная добротности колебательной системы “пьезокварцевый преобразователь — образец”) ВТСП — висмутовых купратов типа $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (несверхпроводящих с $n=1$ — фаза 2201; сверхпроводящих с $n=2$ — фаза 2212 и с $n=3$ — фаза 2223). Текстурированные образцы фаз 2201 ($Bi_{2.18}Sr_{1.82}CuO_y$) и 2212 ($Bi_{2.09}(Sr_{0.67}Ca_{0.33})_2Cu_2O_{8+y}$ с температурой перехода $T_c=84$ К) получали методом бестигельной зонной плавки. Выращенные таким способом были состояли из сросшихся преимущественно плоскостями (001) лентообразных кристалликов размерами $0.2 \times 1.0 \times 5$ мм и проявляли выраженную спайность вдоль плоскостей, параллельных оси роста. Образцы 2201 и 2212 имели плотность, близкую к рентгеновской (97%). Керамику 2223 (с $T_c=110$ К) получали по стандартной керамической технологии (плотность изотропной керамики 2223 составляла 3.79 г/см³). Химический состав керамик определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа с использованием спектрометра САМЕВАХ–301. Параметры элементарных ячеек измеряли методом порошка на дифрактометре ДРОН–3 и при комнатной температуре получили следующие значения: для орторомбической решетки фазы 2201 — $a=5.424$ Å; $b=24.46$ Å; $c=84.54$ Å; для псевдотетрагональной (без учета сверхструктур) решетки

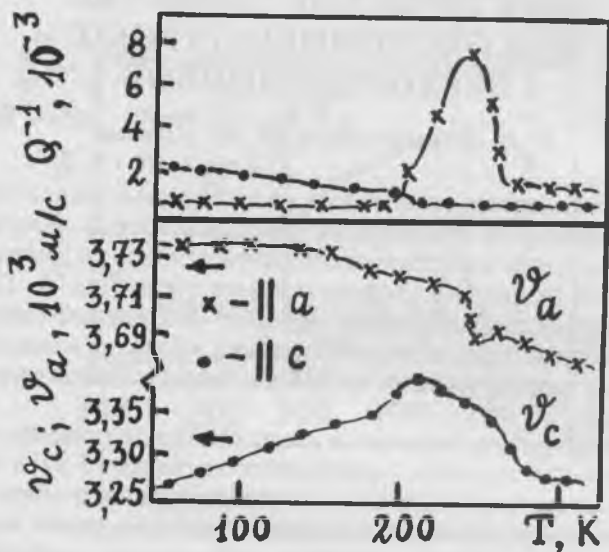


Рис. 1. Низкотемпературные зависимости скорости упругих волн и внутреннего трения от температуры для керамики 2201.

фазы 2212 — $a \approx b = 5.401 \text{ \AA}$; $c = 30.84 \text{ \AA}$; для псевдотетрагональной решетки фазы 2223 — $a \approx b = 5.411 \text{ \AA}$; $c = 37.07 \text{ \AA}$. Значения T_c определялись путем измерения удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом на постоянном токе. Методика измерения v и Q^{-1} и экспериментальные установки описаны в [1, 2]. Относительные погрешности измерений скорости звука $\sim 0.1\%$ и затухания $\sim 5\%$.

Для несверхпроводящей керамики 2201 данные по температурным зависимостям скоростей упругих волн и внутреннему трению (затуханию волн) в низкотемпературной области ($T \leq 300 \text{ K}$) приведены на рис. 1. Видно, что при $T = 235 \text{ K}$ наблюдаются характерные для фазовых переходов (ФП) 2 рода изломы на зависимостях $v(T)$ и пики на $Q^{-1}(T)$ (пики внутреннего трения). Предполагается, что ФП связаны с упорядочением в плоскости $\text{Cu}-\text{O}$ (точка Нееля для CuO $T_N = 225 \text{ K}$). Изменение знака dv_c/dT при $T = 185 \text{ K}$ свидетельствует о смягчении фононной моды вдоль оси c . Харак-

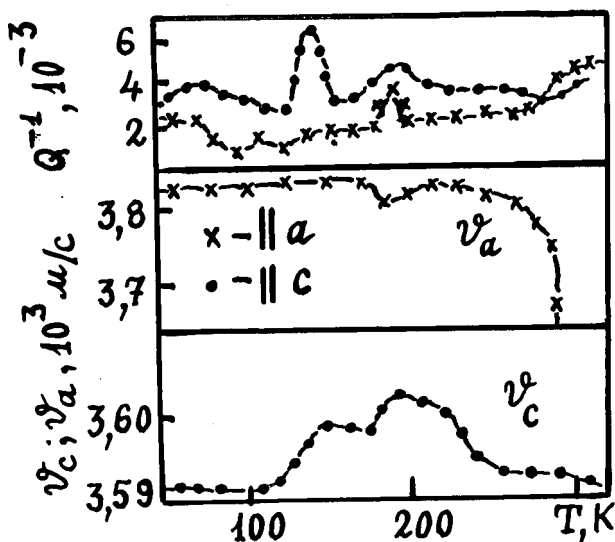


Рис. 2. Низкотемпературные зависимости скорости упругих волн и внутреннего трения от температуры для керамики 2212.

тер акустических спектров для сверхпроводящей керамики 2212 в области $T < 300$ К близок к спектрам керамики 2201 (рис. 2). Имеют место аномалии при $T = 105$ К. Изменение скорости v_a для керамики 2212 в области температур 80–300 К больше, чем для керамики 2201. Поэтому можно считать, что введение S_a в систему приводит к росту ангармонизма решетки вдоль оси a . Увеличение концентрации S_a уменьшает T_c . Для керамики 2223 наблюдалась слабо выраженная нелинейность в температурных зависимостях $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ вблизи комнатной температуры и в районе сверхперехода при $T_c = 110$ К (см. рис. 3). При этом аномалия $v(T)$ совпадает с началом сверхперехода.

Анализируя результаты проведенных исследований термического поведения смешанных висмутовых купратов в интервале температур 77–300 К, можно сделать следующие выводы. Как в сверхпроводящих, так и в несверхпроводящих керамиках акустическими методами регистрируется ряд температурных точек или

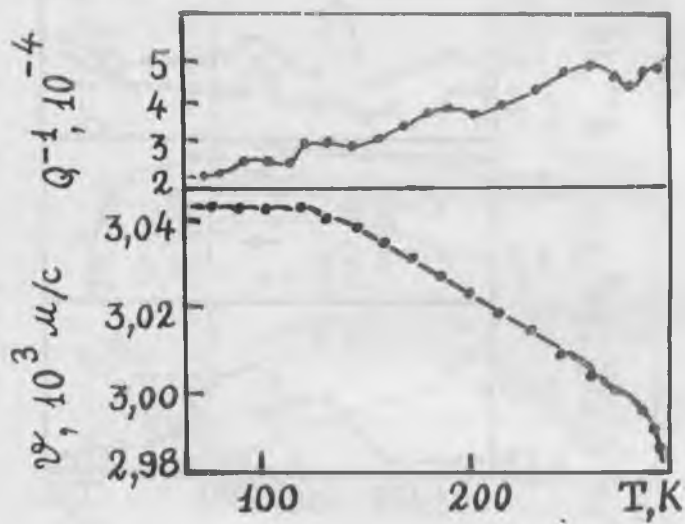


Рис. 3. Акустические характеристики высокотемпературного сверхпроводника 2223 в области низких температур.

интервалов, где акустические параметры изменяются экстремально или сингулярно. При этом особенности температурных спектров ν и Q^{-1} в ряде случаев совпадают с нелинейным характером изменения размеров элементарных ячеек фаз 2201, 2212 и 2223 по данным рентгеноструктурного анализа. Аналогии в акустических спектрах для разных фаз объясняются проявлением фазы 2201, являющейся (по данным работы [3]) субструктурой в фазах 2212 и 2223. Некоторые из отмеченных нами аномалий согласуются с результатами других авторов. Так, например, в работе [4] предполагается структурный ФП в фазах 2212 и 2223 при 190–210 К. При этом ФП связывается со смещением атомов Bi и O в плоскости Bi—O в направлении [100], который приводит к локальному ромбическому упорядочению. Неустойчивость свойств висмутовых ВТСП и образование метастабильных состояний предполагают в [5] за счет перераспределения и упорядочения кислородных атомов в слоях с тяжелыми катионами (Bi, Sr). Наблюдаемое раздвоение частоты в образцах интерпретировано в [6] как акусти-

ческое расщепление в псевдопластических слоистых кристаллах, испытывающих ФП типа частичного упорядочения в отдельных подрешетках. В случае ВТСП такое упорядочение может быть связано с переориентацией Cu-O группировок относительно некоторых осей кристалла. Псевдопластические метастабильные состояния висмутовых ВТСП-купратов могут иметь стеклокристаллическую природу [7].

Таким образом, механика решетки висмутовых купратов с изменением температуры носит неустойчивый характер и особенно это ярко проявляется вблизи точек фазовых превращений. Методами физической акустики можно диагностировать возникновение и эволюцию структурной нестабильности высокотемпературных сверхпроводников.

1. *Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В.* Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов.— М.: Машиностроение, 1983, 80 с.

2. *Кучин В. А., Ульянов В. Л.* Упругие и неупругие свойства кристаллов.— М.: Энергоатомиздат, 1986, 136 с.

3. *Horyn R., Filatov I., Zaja J. et al.* // Superconductivity: Phys. Chem. Tech., 1989, v. 2, №5; 1990, v. 3, p. 1969.

4. *Yusheng He* // Phys. C., 1989, v. 161, p. 226.

5. *Dikin D. A.* // Fiz. Niz. Temperature, 1990, v. 16, p. 635.

6. *Belomestnykh V. N.* // Pisma v ZETF, 1990, v. 51, p. 526; Термостимулированное акустическое расщепление в ионных молекулярных кристаллах // Письма в ЖЭТФ, 1990, т. 51, №10, с. 526–529.

7. *Verma K. B. R., Subbanna G. N. et al.* // Appl. Phys. Let., 1989, v. 55, №1, p. 75–79.

МОДИФИКАЦИЯ УПРУГИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ВСЛЕДСТВИЕ ГАММА-НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки, Э. В. Поздеева

Керамические диэлектрики в процессе своей эксплуатации несут определенные механические нагрузки. Поэтому исследованию их механических (в том числе, упругих) свойств и изменению их при внешних воздействиях всегда уделялось и уделяется в настоящее время большое внимание. Современные теоретические и экспериментальные исследования упругих свойств кристаллических диэлектриков определяются проблемами физики анизотропных и микронеоднородных материалов, проблемами физической акустики кристаллов. В связи с этим актуальность исследований упругих свойств используемых на практике в различных областях науки и техники керамических диэлектриков при широком спектре внешних воздействий (тепловом, радиационном и других) связана с установлением и обоснованием справедливости моделей микронеоднородных диэлектриков, характера междучастичных сил связи при этих воздействиях, используя современные методы физической акустики. Такие исследования большой группы родственных соединений также позволяют выявить общие закономерности изменения их упругих и акустических характеристик, которые служат основой для прогнозирования поведения диэлектриков в экстремальных условиях (например, в области низких температур, при радиационных воздействиях).

Цель настоящей работы состояла в установлении общих для родственных керамических диэлектриков (высокоглиноземистых (или корундовых), глиноземистых (или муллито-корундовых) и стеатитовых групп 700, 600 и 200 по ГОСТ 20419-83) закономерностей изменения упругих и тепловых свойств при тепловом, радиационном воздействиях и в зависимости от химического состава диэлектрика.

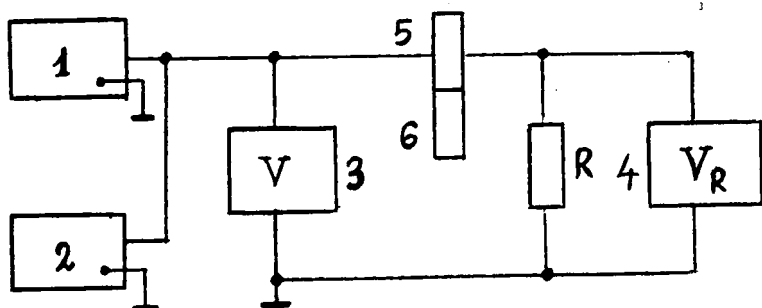


Рис. 1. Структурная схема установки для измерения скоростей распространения упругих ультразвуковых волн и модулей упругости твердых тел резонансным методом: 1 — генератор; 2 — частотомер; 3, 4 — вольтметры; 5 — пьезокварцевый преобразователь; 6 — образец.

1. Методики измерения и экспериментальные установки

Современными методами неразрушающего контроля упругих характеристик твердых тел (модулей Юнга E , сдвига G , всестороннего сжатия B и коэффициентов Пуассона ν) являются акустические методы и прежде всего широко используемые в материаловедении и научных исследованиях их разновидности — импульсный и резонансный [1, 2]. В настоящей работе для измерения скоростей распространения упругих волн (продольных v_l и поперечных v_t), модулей Юнга и сдвига была сконструирована установка (рис. 1), принцип работы которой основан на резонанс-

ном методе с использованием двухсоставного пьезоэлектрического вибратора.

Сущность метода состоит в следующем. Для возбуждения в стержневом образце (в виде прямоугольного параллелепипеда квадратного или круглого сечения) колебаний к нему приклеивают полуволновой пьезоэлектрический вибратор (пьезокварцевый стержень—преобразователь: X—среза для продольных и Y—среза для крутильных колебаний), который закрепляется в узле упругих смещений. Механические колебания в таком вибраторе (пьезокварц+образец) можно возбудить, подавая на расположенные на боковых гранях пьезокварцевого преобразователя электроды переменное электрическое напряжение от генератора 1. При определенных частотах (резонансных) в образце образуется стоячая упругая волна. При этом вдоль его длины l_0 укладывается целое число полуволн. Измерив собственную частоту образца f_0 с помощью частотомера 2, можно найти его упругие характеристики по следующим соотношениям:

$$\begin{cases} E = \rho \cdot v_l^2 = \frac{4 l_0^2 (f_0)_l^2 \rho}{n^2} \\ G = \rho \cdot v_t^2 = \frac{4 l_0^2 (f_0)_t^2 \rho}{n^2} \\ f_0 = f_2 + \frac{m_1}{m_0} (f_2 - f_1) \end{cases} \quad (1)$$

где ρ — плотность диэлектрика, n — номер гармоники, m_0 и m_1 — массы образца и пьезокварцевого преобразователя, f_1 и f_2 — собственные частоты преобразователя и составного вибратора. Используя данные показаний вольтметров (3, 4), можно оценить коэффициенты затухания ультразвуковых упругих волн в образце [1]. Относительные погрешности определения модулей Юнга и сдвига — не более 0.5%, а коэффициентов затухания — 10% при доверительной вероятности 0.95.

Для измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) α керамических диэлектриков (в области 80–1000 К) была сконструирована установка (рис. 2), принцип работы которой основан на емкостном методе измерения ТКЛР с использованием кварцевого дилатометра.

Основными элементами дилатометрической ячейки 1 являются кварцевая цилиндрическая трубка и кварцевый стержень (толкатель), который помещается внутри трубки. Кварцевый толкатель

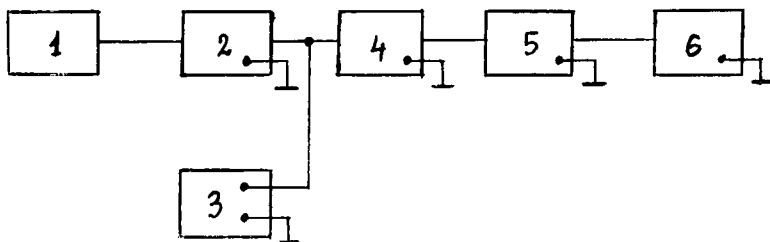


Рис. 2. Структурная схема установки для измерения ТКЛР твердых тел: 1 — дилатометрическая ячейка; 2 — генератор переменной частоты; 3 — опорный генератор; 4 — смеситель; 5 — частотомер; 6 — двухкоординатный самописец.

связан с одной из пластин переменного конденсатора, подключенного к катушке индуктивности генератора переменной частоты 2. Опорным генератором 3 является генератор электрических колебаний, стабилизированный кварцем. Частоты генераторов переменной частоты $f_{изм}$ и опорного кварцевого $f_{эт}$ подаются на смеситель 4, на выходе которого получается результирующая частота (частота биений $f_b = f_{изм} - f_{эт}$). Частота f_b до начала измерений фиксируется частотомером 5. Образец помещается между толкателем и опорной площадкой кварцевой трубки. Изменение длины образца в процессе нагревания (охлаждения) приводит к перемещению пластины конденсатора и изменению его емкости и частоты генератора 2. Соответствующее изменение частоты биения фиксируется частотомером 5 и регистрируется (вместе с сигналом

от термопары) двухкоординатным самописцем 6. Относительная погрешность измерения ТКЛР — не более 2% при доверительной вероятности 0.95.

2. Температурный коэффициент линейного расширения керамики при тепловом и радиационном воздействиях

В связи с изучением механических свойств керамических диэлектриков возникает необходимость в экспериментальном исследовании ТКЛР, который используется не только при конструировании герметичных узлов, расчете прочности и термостойкости соединений [3–5], но и для оценки изменений линейных размеров, плотностей образцов при тепловых и радиационных испытаниях. Нами проведены экспериментальные исследования ТКЛР необлученных и подвергнутых γ -нейтронному (реакторному) облучению (флюенсы нейтронов $\Phi_1=1.20 \cdot 10^{19}$ и $\Phi_2=1.73 \cdot 10^{22}$ нейтрон \cdot м⁻²; плотность потока нейтронов $2.0 \cdot 10^{17}$ нейтрон/м² \cdot с; соотношение между быстрыми и тепловыми нейтронами 1.6 : 20) керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7 (высокоглиноземистая керамика), УФ-46 (глиноземистая), СК-1 и СНЦ (стеатитовая) в области температур 80–300 К. Результаты измерений $\alpha = \alpha(T)$ приведены на рис. 3. Монотонный характер изменения $\alpha = \alpha(T)$, а также прямой (нагревание 80 \rightarrow 300 К) и обратный (охлаждение 300 \rightarrow 80 К) процессы теплового воздействия на керамические диэлектрики указывает на отсутствие в диэлектриках полиморфных превращений для данного температурного интервала. При этом $\alpha_{МК} > \alpha_{ГБ-7} > \alpha_{УФ-46}$, тогда как значения α для стеатитовой керамики близки. Относительное удлинение образцов Δl в интервале ΔT можно определить по формуле

$$\Delta l = l \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (\alpha_i + \alpha_{i+1}) (T_{i+1} - T_i),$$

где l — длина образца при $T=273$ К, а значения α_i берутся при T_i . Такая методика расчета Δl дает более точное значение Δl , чем значение Δl , рассчитанное с использованием среднего значения ТКЛР $\bar{\alpha}$ для широкого интервала температур.

С увеличением флюенса нейтронов Φ значения α всех марок керамических диэлектриков монотонно возрастают. Монотонное изменение $\alpha = \alpha(\Phi)$ для всех исследованных керамик свидетель-

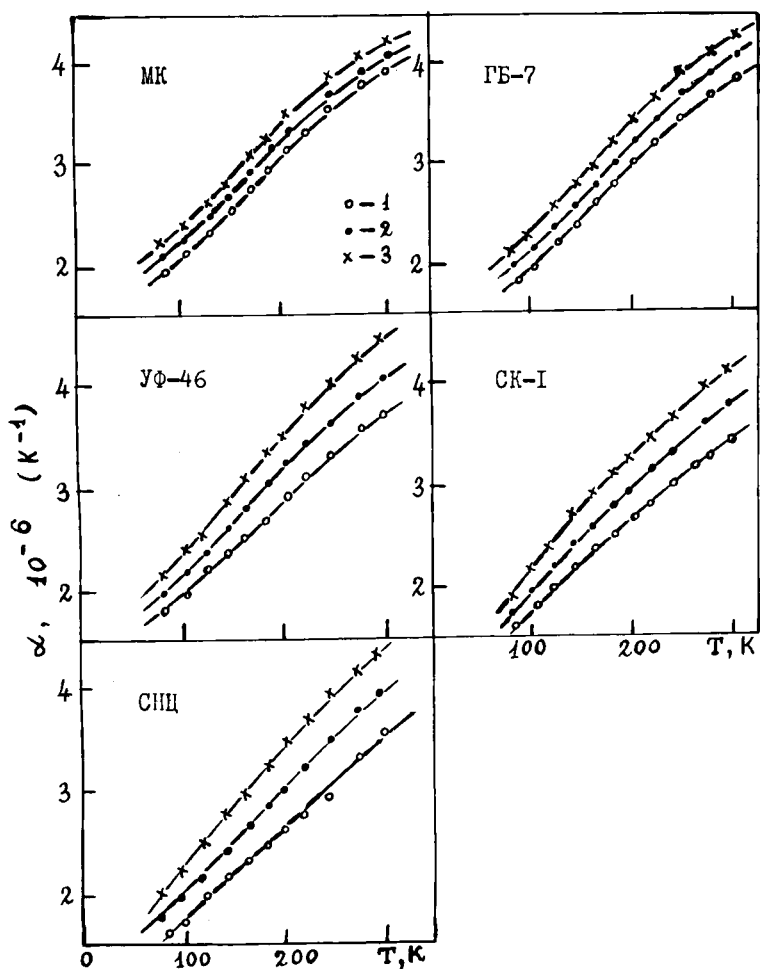


Рис. 3. Температурные коэффициенты линейного расширения высокоглиноземистой (МК, ГБ-7), глиноземистой (УФ-46) и стеатитовой (СК-1, СНЦ) керамик: 1 — необлученная; 2 — облученная до флюенсов нейтронов $\Phi_1=1.20 \cdot 10^{19}$ нейтрон/м²; 3 — до $\Phi_2=1.73 \cdot 10^{22}$ нейтрон/м².

стует об отсутствии полиморфных превращений в них вплоть до флюенсов нейтронов $\Phi \approx 10^{22}$ нейтрон \cdot м⁻², что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии [6, 7]. Наименьшие изменения наблюдались у высокоглиноземистой керамики. Облучение до максимального флюенса нейтронов приводит к соотношению $\alpha_{\text{МК}} < \alpha_{\text{ГБ-7}} < \alpha_{\text{УФ-46}}$ и $\alpha_{\text{СК-1}} < \alpha_{\text{СНЦ}}$. В керамиках СК-1 и СНЦ после радиационного воздействия изменяется соотношение между протоэнстатитом и клиноэнстатитом в сторону увеличения содержания второго в СНЦ. Так как α клиноэнстатита больше α протоэнстатита, то это и приводит к соотношению $\alpha_{\text{СНЦ}} > \alpha_{\text{СК-1}}$ для данных керамик.

Воздействие реакторного (гамма-нейтронного) облучения на керамические диэлектрики приводит к изменению их объема [7]. Вклад радиационных дефектов в ТКЛР определяется выражением $\Delta V/V_0 = n/N_0$ — отношением концентрации радиационных дефектов к концентрации точечных дефектов в диэлектрике объема V_0 до облучения [8]. Используя уравнение, описывающее изменение концентрации радиационных дефектов в кристаллофазе при нейтронном облучении [9], можно получить соотношение вида:

$$\frac{n}{N_0} = a \left[\frac{\exp(b\Phi) - 1}{1 + \frac{a}{x_{\text{max}}} \exp(b\Phi)} \right] = X(\Phi), \quad (2)$$

где $x_{\text{max}} = (\Delta V/V_0)_{\text{max}}$ и a, b — константы. Нами было установлено (при $T = 300$ К): $a \approx 0.01$; $b = (3 - 5) \cdot \Phi^{-1}$ (м²/нейтрон) и рассчитано: для керамики марки МК $x(\Phi_1) = 0.072$; $x(\Phi_2) = 0.178$; для керамики марки ГБ-7 $x(\Phi_1) = 0.179$; $x(\Phi_2) = 0.230$; для керамики марки УФ-46 $x(\Phi_1) = 0.200$; $x(\Phi_2) = 0.250$. Сравнение полученных данных с изменением α при гамма-нейтронном облучении позволило установить пропорциональную зависимость между относительным изменением ТКЛР $\Delta\alpha/\alpha_0$ и концентрацией радиационных дефектов. Поскольку $\alpha \sim 1/f$ [8], то образование радиационных дефектов приводит к ослаблению сил связи f между структурными частицами диэлектрика. Для более точной количественной оценки вклада радиационных дефектов в ТКЛР необходимо учитывать и дефекты в стеклофазе. Такой расчет затруднителен ввиду отсутствия четких представлений о дефектооб-

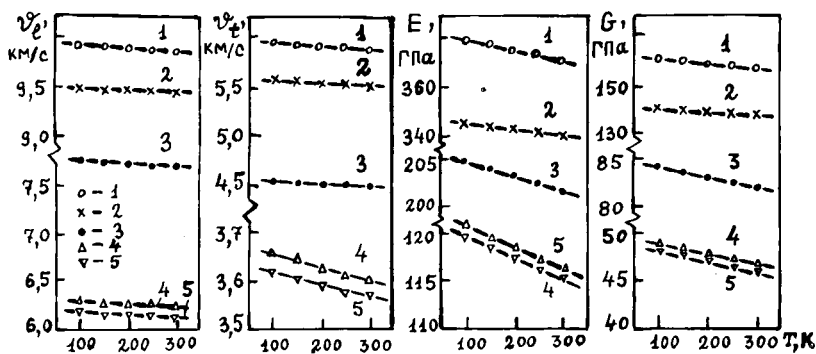


Рис. 4. Температурные изменения скоростей упругих волн и модулей Юнга E и сдвига G керамических диэлектриков: 1 — керамика марки МК; 2 — марки ГБ-7; 3 — марки УФ-46; 4 — марки СНЦ; 5 — марки СК-1.

разовани при гамма-нейтронном облучении в неупорядоченном (стеклообразном) состоянии твердого тела [6-10].

3. Упругие свойства керамических диэлектриков после теплового и радиационного воздействия

Использование керамических изоляторов в устройствах, работающих на растяжение-сжатие и кручение, вызывает необходимость изучения их модулей Юнга и сдвига и кручения. Нами проведены измерения упругих характеристик керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ в интервале температур 100 — 300 К с помощью резонансного метода. Установлено, что у всех керамических диэлектриков скорости упругих волн и модули упругости монотонно изменяются (убывают) с изменением (понижением) температуры (см. рис. 4). Такой характер

изменения модулей упругости с температурой указывает на ослабление сил связи между структурными частицами керамических диэлектриков.

Температурные изменения E и G близки к линейным. Это позволило описать зависимости $E(T)$ и $G(T)$ в виде уравнений:

$$E(T) = E_0 - \alpha_E T \quad \text{и}$$

$$G(T) = G_0 - \alpha_G T$$

Значения коэффициентов этих уравнений E_0 , G_0 (модули упругости при $T = 0$ К — в ГПа) и α_E , α_G (температурные коэффициенты модулей упругости — в 10^{-3} Па/К), полученные по методу наименьших квадратов (при среднеквадратическом отклонении $\pm 2\%$), для керамик разных марок следующие:

	МК	ГБ-7	УФ-46	СК-1	СНЦ		МК	ГБ-7	УФ-46	СК-1
E_0	383.2	348.2	206.9	124.3	121.2	α_E	34.09	28.64	17.95	29.54
G_0	163.3	143.1	85.4	46.6	49.1	α_G	19.77	16.44	10.76	7.27

(для СНЦ: $\alpha_E = 19.09$ и $\alpha_G = 9.22$)

По этим уравнениям были определены модули Юнга и сдвига в области температур 4.2–100 К.

Сопоставление с фазово-минералогическим составом керамик марок 700 и 600 позволило сделать вывод, что значения модулей упругости и скорости их изменения с температурой тем выше, чем больше содержание кристаллической фазы в этих материалах. Поскольку стеатитовые диэлектрики (СК-1, СНЦ) близки по химическому и фазовому составам, то сравнимы по величине и их модули упругости. Коэффициенты Пуассона при переходе от одного состава керамики к другому и с температурой изменяются незначительно и лежат в пределах 0.2 — 0.3. Отсутствие экстремумов на температурных зависимостях $\nu(T)$, $E(T)$ и $G(T)$ свидетельствует о том, что данные материалы не испытывают полиморфных превращений в интервале 100 — 300 К. Это согласуется с данными исследований ТКЛР и рентгеноструктурного анализа изученных керамических диэлектриков.

Для исследованных керамических диэлектриков на основании теории упругости микронеоднородных сред была выбрана модель керамики в виде изотропной смеси анизотропных фаз, в основе которой лежит представление о хаотическом распределении фаз по ориентациям и чередовании фаз по объему. В соответствии с этой моделью вначале было проведено усреднение по ориентаци-

ям и определены среднестатистические (далее средние) модули всестороннего сжатия B_i^{cp} и сдвига G_i^{cp} отдельных i -ых фаз, используя методы усреднения по Фойгту:

$$B_{i\phi}^{cp} = \frac{1}{9}[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + 2(c_{12} + c_{23} + c_{31})];$$

$$G_{i\phi}^{cp} = \frac{1}{15}[(c_{11} + c_{22} + c_{33}) - (c_{12} + c_{23} + c_{31}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})];$$

по Ройссу:

$$\frac{1}{B_{ip}^{cp}} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31});$$

$$\frac{1}{G_{ip}^{cp}} = \frac{1}{15}[4(s_{11} + s_{22} + s_{33} - s_{12} - s_{23} - s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})];$$

по Хиллу:

$$B_{ix}^{cp} = \frac{1}{2}(B_{i\phi}^{cp} + B_{ip}^{cp});$$

$$G_{ix}^{cp} = \frac{1}{2}(G_{i\phi}^{cp} + G_{ip}^{cp});$$

Затем, учитывая хаотическое чередование фаз по объему, находились модули упругости B^{cp} и G^{cp} агрегата из изотропных фаз при использовании соотношений:

$$\left\{ \begin{aligned} B^{cp} &= \sum_i v_i \cdot B_{i\phi}^{cp} \\ \frac{1}{B^{cp}} &= \sum_i \frac{v_i}{B_{ip}^{cp}} \\ G^{cp} &= \sum_i v_i \cdot G_{i\phi}^{cp} \\ \frac{1}{G^{cp}} &= \sum_i \frac{v_i}{G_{ip}^{cp}} \end{aligned} \right. \quad (3)$$

где v_i — объемная концентрация i -ой фазы. Средние модули Юнга E^{cp} и коэффициента Пуассона ν^{cp} были рассчитаны по формулам теории упругости. В зависимости от химического состава керамики и кристаллографических систем зерен использовались соответствующие значения c_{ik} и s_{ik} . Для стеклофаз упругие характеристики рассчитывались по методике Аппена [10]. Погреш-

ность расчета модулей упругости керамики не превышала 3%, что сопоставимо с ошибкой эксперимента. Сравнения вычисленных и экспериментальных значений модулей упругости керамики при $T=300$ К (табл. 1) показывает, что модель керамики в виде изотропной смеси анизотропных фаз позволяет оценить технически важные упругие характеристики материалов и дает возможность их прогнозирования по известным упругим параметрам компонентов и их концентрациям. Расхождение между численными результатами расчета и экспериментальными данными, возможно, обусловлено тем, что, во-первых, деформацию и напряжение нельзя рассматривать как однородные по всему объему тела и, во-вторых, следует учитывать отличие формы кристаллических зерен от сферической.

Таблица 1. Вычисленные и экспериментальные значения модулей Юнга E и сдвига G (в ГПа) керамических диэлектриков при $T=300$ К.

Марка керамики	Вычисленные значения E^{CP} по методам			Вычисленные значения G^{CP} по методам			Экспериментальные значения	
	Фойгта	Ройсса	Хилла	Фойгта	Ройсса	Хилла	E	G
МК	393.4	427.0	410.2	160.3	173.9	167.1	373.4	157.5
ГБ-7	384.8	417.3	401.1	156.1	171.2	163.7	339.7	138.3
УФ-46	275.3	276.8	276.1	121.5	122.1	121.8	201.7	82.1

Использование керамических материалов в атомной энергетике вызывает необходимость изучения их упругих свойств при радиационном воздействии. Были проведены исследования упругих характеристик керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ, подвергнутых предварительному гамма-нейтронному облучению. Установлено:

- 1) модули Юнга и сдвига керамик всех марок после радиационного воздействия уменьшаются с повышением температуры;
- 2) линейные зависимости $E(T)$ и $G(T)$ имеют место и для облученных материалов (см. рис. 5). Облучение нейтронами приводит к уменьшению значений модулей упругости, не превышающему 9% (при флюенсе нейтронов Φ_2) в области 100–300 К. При этом наибольшие изменения E и G происходят в интервале флюенсов

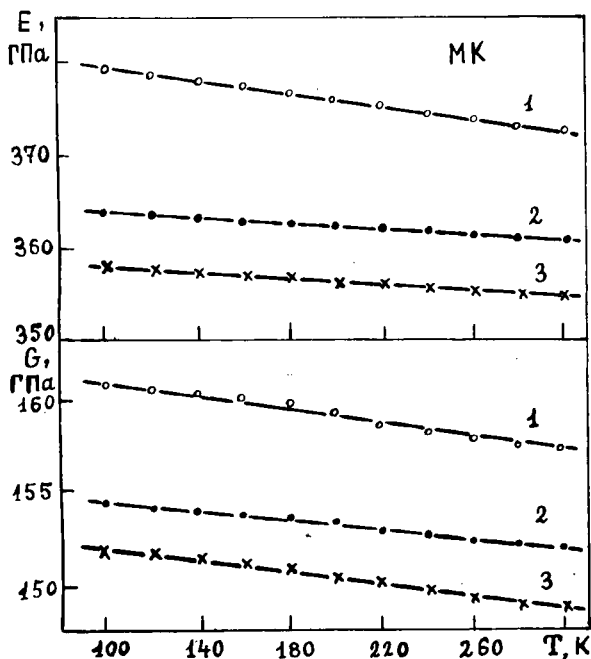


Рис. 5. Температурные изменения модулей Юнга E и сдвига G необлученной и облученной нейтронами высокоглиноземистой керамики марки МК. Обозначения приведены на рис. 3.

нейтронов $0-\Phi_1$, а при дальнейшем облучении скорость изменения E и G с флюенсом нейтронов уменьшается. Скорость изменения E и G с Φ уменьшается и с ростом содержания стеклофазы в керамике. Это связано с относительным изменением плотности кристалло- и стеклофаз в керамике при облучении. Наименьшие изменения модулей упругости вследствие облучения наблюдаются для керамики марок МК и ГБ-7 (с наибольшим содержанием в кристаллофазе Al_2O_3). Высказано предположение, что уменьшение модулей упругости после радиационного воздействия связано с ослаблением межионного взаимодействия в кристаллофазе, а также с уменьшением прочности межатомных связей по границам кристаллитов и на границах контакта кристалло- и стеклофаз.

Для оценки радиационных изменений модуля Юнга при нейтронном облучении и его величины после облучения были получены соотношения вида:

$$E = E_0 \left[1 + 1/3 (2x - 1) x / (x+1) \right], \quad (4)$$

где $x(\Phi)$ определяется формулой (2). Ниже проведено сравнение результатов расчета E^r с экспериментальными данными $E^{\text{эксп}}$ (при $T=300$ К) для подвергнутых реакторному облучению керамика (E в ГПа; Φ — в нейтрон/м²; b — 10^{-19} , м²/нейтрон для Φ_1 и b — в 10^{-22} , м²/нейтрон для Φ_2 (см. табл. 2). Видно, что имеет место хорошее согласие (в пределах 2–3%) экспериментальных и вычисленных значений модулей Юнга. Можно предположить, что формула (4) позволит получать разумные значения модулей Юнга после гамма–нейтронного облучения керамики (до флюенсов нейтронов $\Phi \leq 10^{23}$ нейтрон м²), содержание Al_2O_3 в которой велико (более 75%).

Таблица 2. Сравнение результатов расчета E^m с экспериментальными данными $E^{\text{экс}}$ (при $T=300$ К).

Керамика	Φ	b	E^m	$E^{\text{экс}}$	Керамика	Φ	b	E^m	$E^{\text{экс}}$
МК	Φ_1	2.1	366.2	360.9	ГБ-7	Φ_1	3.5	328.7	323.3
	Φ_2	3.0	361.3	354.9		Φ_2	3.3	328.2	320.0
УФ-46	Φ_1	3.5	195.1	191.1	УФ-46	Φ_2	3.0	194.9	190.3

1. Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов.— М.: Машиностроение, 1983, 80 с.

2. Кулин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов.— М.: Энергоатомиздат, 1986, 136 с.

3. Балкевич В. Л. Техническая керамика.— М.: Стройиздат, 1984, 256 с.

4. Масленникова Г. Н., Харитонов Ф. Я., Дубов И. В. Расчеты в технологии керамики.— М.: Стройиздат, 1984, 200 с.

5. Тонкая техническая керамика под ред. Х. Янагида; Пер. с японск.— М.: Металлургия, 1986, 279 с.

6. Костюков Н. С., Антонова Н. П., Зильберман М. И., Асеев Н. А. Радиационное электроматериаловедение.— М.: Атомиздат, 1979, 224 с.
7. Костюков Н. С., Муминов М. И., Ким Ген Чан и др. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках.— Ташкент: Фан, 1986, 160 с.
8. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М.: Наука, 1974, 294 с.
9. Ульянов В. Л., Поздеева Э. В. Оценка радиационных изменений модуля Юнга электрокерамических материалов // Стекло и керамика, 1990, №2, с. 19–20.
10. Аппен А. А. Химия стекла.— Л.: Химия, 1974, 352 с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ—ПОЛУПРОВОДНИКЕ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ В РАЙОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*А. А. Богомолов, А. В. Солнышкин, С. В. Ершов,
О. Н. Сергеева*

Кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (тиогиподифосфат олова) относится к классу сегнетоэлектриков—полупроводников. Он претерпевает сегнетоэлектрический фазовый переход при $T_c = 339$ К. Особенности природы фазового перехода этих кристаллов привлекают все большее внимание исследователей. Эти кристаллы обладают комплексом важных физических и физико—химических свойств, что делает их интересным объектом научных исследований и одним из перспективных материалов современной техники. Данные исследований пирозлектрических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представлены в работах [1, 2].

Целью данной работы являлось получение данных, которые могли бы дать информацию о распределении поляризованности в образце. Вопрос об исследовании распределения поляризованности изучался рядом авторов на других кристаллах [3—5]. Данные о распределении поляризованности в образце представляют интерес и для изучения явлений в приповерхностной области образца.

В основу эксперимента положен динамический метод исследования пирозэффекта, основанный на нагревании образца потоком лазерного излучения, интенсивность которого модулировалась по синусоидальному закону. В этих целях применялся электрооптический модулятор МЛ—5 и призма Николя. Использовалось лазерное излучение с длиной волны $\lambda=6328$ Å.

Проведены исследования поведения амплитуды пиропряжения и сдвига фаз между пирооткликом и периодически модулированным тепловым потоком от частоты модуляции ($10—10^4$ Гц) в широком интервале температур, включая область фазового перехода.

Исследуемый образец $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представляет собой пластину полярного среза размером $8 \times 8 \times 1$ мм. Образец поляризовался следующим образом: его нагревали до температуры 100°C , при которой выдерживали 40 минут, затем образец охлаждался до температуры

$T=70^{\circ}\text{C}$, начиная с которой последующее охлаждение до температуры $T=25^{\circ}\text{C}$ происходило под полем $1.6 - 2$ кВ/см. В качестве электродов на образец наносился висмут. Из полученных в ходе эксперимента зависимостей пиронапряжения $U_{\text{пиро}}$ и сдвига фаз $\Delta\varphi_{\text{Ф}}$ от частоты проводился расчет амплитудного значения пиротока $I_{\text{пиро}}$ и $\Delta\varphi'$ по следующим формулам:

$$I_{\text{пиро}} = \frac{U_{\text{пиро}} \sqrt{1 + \omega^2 R^2 (C + C_1)^2}}{R}, \quad (1)$$

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{\text{Ф}} - \Delta\varphi_{\text{эл}}, \quad (2)$$

где ω — циклическая частота модуляции теплового потока, R — входное сопротивление усилителя, равное 10^6 Ом, C и C_1 — емкость образца и входная емкость усилителя соответственно, $\Delta\varphi_{\text{Ф}}$ — сдвиг фаз между пиронапряжением и модулированным тепловым потоком, фиксируемый фазометром, $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ — сдвиг фаз, обусловленный емкостным сопротивлением образца и входной емкостью усилителя и определяемый следующим выражением:

$$\Delta\varphi_{\text{эл}} = \arctg(\omega R (C + C_1)) \quad (3)$$

При расчете тока и сдвига фаз $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ по данным из частотных зависимостей предполагалось, что емкость не зависит от частоты в интервале ($40 - 10^4$ Гц).

Известно [3—5], что в кристаллах, имеющих однородное распределение поляризованности, величина пиротока не зависит от частоты, и сдвиг фаз равен нулю. В данной работе обнаружено, что пироток в образце $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зависит от частоты во всем исследуемом температурном интервале, и наблюдаются определенные изменения сдвига фаз.

На рис. 1 представлены температурные зависимости пирозлектрического тока $I_{\text{пиро}}$, диэлектрической проницаемости ϵ , сдвига фаз, показываемого фазометром, $\Delta\varphi_{\text{Ф}}$, и сдвига фаз, обусловленного емкостным сопротивлением образца и входной емкостью усилителя, $\Delta\varphi_{\text{эл}}$, полученные при частоте 70 Гц. Как видно из рисунка, подтверждается обнаруженный ранее факт смещения максимума ϵ по отношению к максимуму $I_{\text{пиро}}$ на $1.5^{\circ} - 2^{\circ}\text{C}$ [1, 2]. Величина пироккоэффициента, оцененная по значению тока, при комнатной температуре составляет $8 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²К, в

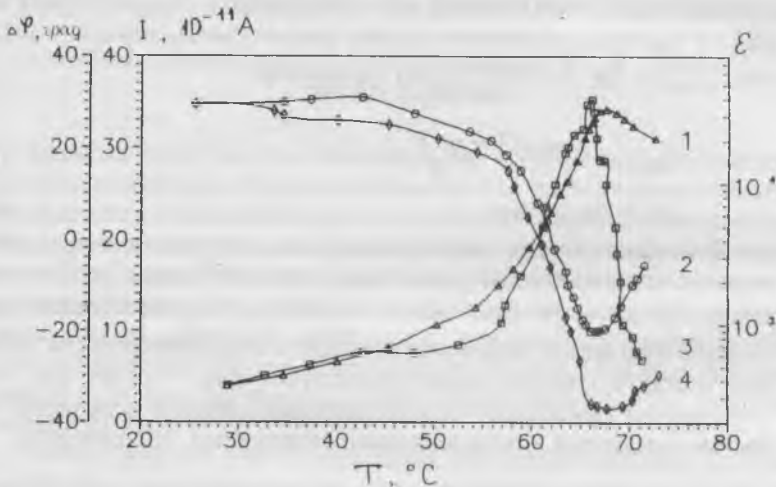
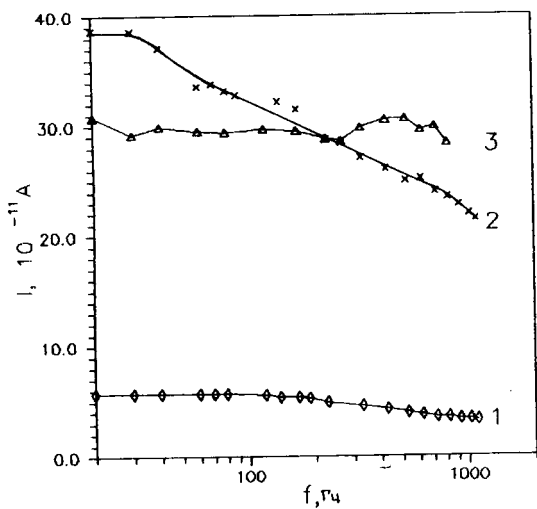
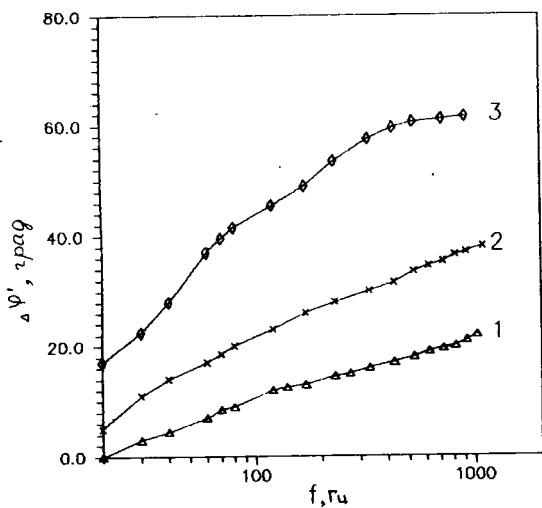


Рис. 1. Температурные зависимости: 1 — диэлектрической проницаемости ϵ , 2 — сдвига фаз $\Delta\varphi_{\text{ф}}$, фиксируемого фазометром, 3 — пирозлектрического тока $I_{\text{пир}}$, 4 — сдвига фаз $\Delta\varphi_{\text{эл}}$, обусловленного емкостным сопротивлением образца и входной емкостью усилителя. Частота измерений $f = 70$ Гц.

точке фазового перехода — $70 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²К, что соответствует известным литературным данным [1, 2]. Как и следовало ожидать, показания фазометра в основном определяются температурным поведением емкости исследуемого кристалла. Это следует из сравнения кривых 2 и 4. Однако полного соответствия не наблюдается. Показания фазометра $\Delta\varphi_{\text{ф}}$ отличаются от рассчитанных значений $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ особенно сильно в области фазового перехода. Обращает на себя внимание факт независимости показаний фазометра в области температур от $T_{\text{с}}=66^\circ\text{C}$ до $T_{\text{макс}}=67.5^\circ\text{C}$. При температурах, больших температуры максимума ϵ разность в показаниях фазометра $\Delta\varphi_{\text{ф}}$ и $\Delta\varphi_{\text{эл}}$ увеличивается.



a)



б)

Рис. 2. Частотные зависимости пирозлектрического тока $I_{пиро}$ (а) и сдвига фаз $\Delta\varphi'$ (б) при температурах: 1 — $T=21^\circ\text{C}$, 2 — $T=61^\circ\text{C}$, 3 — $T=68^\circ\text{C}$.

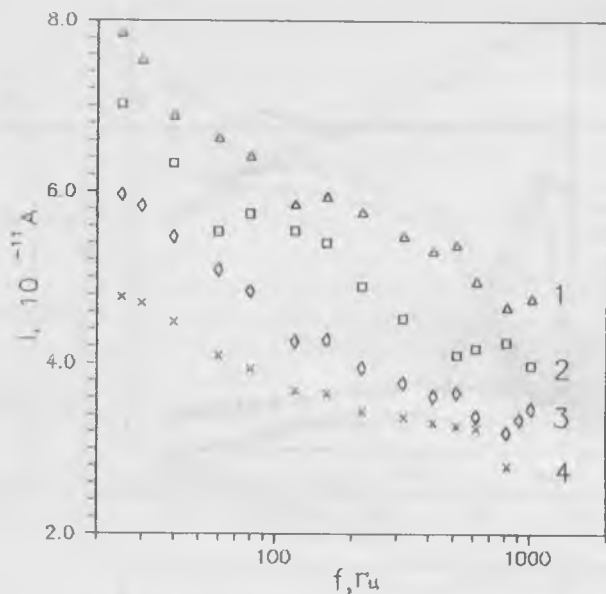


Рис. 3. Зависимости пиротока $I_{пиро}$ от частоты при температуре $T = 70^\circ\text{C}$ для разных времен выдержки: 1 — 1 часа, 2 — 2 часа, 3 — 3 часа, 4 — 4 часа.

Аналогичные зависимости $\Delta\varphi_\Phi$ и $I_{пиро}$ имеют место и на других частотах. Кроме вышеприведенных результатов были получены частотные зависимости пиротока и сдвига фаз для различных температур.

На рис. 2 (а, б) представлены зависимости $I_{пиро}(\omega)$, $\Delta\varphi'(\omega)$ для трех температур: $T=21^\circ\text{C}$, $T=61^\circ\text{C}$, $T=68^\circ\text{C}$. Как видно из анализа кривой 1 (рис. 2а, $T=21^\circ\text{C}$), зависимость пиротока от частоты выражена сравнительно слабо: на низких частотах пироток имеет практически неизменное значение и лишь на более высоких частотах наблюдается незначительное уменьшение тока с ростом частоты. Кривая 2 отражает частотную зависимость пирозлектрического тока вблизи фазового перехода ($T=61^\circ\text{C}$). Как видно, независимость пиротока от частоты имеет место в более узком интер-

вале частот (20—30 Гц). При дальнейшем увеличении частоты пироток при данной температуре имеет практически линейную зависимость от $\lg(f)$ (f — частота). В параэлектрической фазе при температуре максимума диэлектрической проницаемости зависимость пиротока от частоты (кривая 3) имеет более сложный характер: максимальное значение тока приходится на частотный интервал 400 — 700 Гц. Поведение сдвига фаз от частоты для этих же температур представлено на рис. 2б. Как видно из рисунка, имеет место рост сдвига фаз с увеличением частоты для всех представленных температур. Для температуры $T=68^\circ\text{C}$ (кривая 3), начиная с частоты 400 Гц, величина сдвига фаз перестает зависеть от частоты.

Выше точки фазового перехода при температуре $T=70^\circ\text{C}$ зависимость пиротока от частоты имеет вид, представленный на рис. 3. В связи с тем, что выше точки фазового перехода возможны разного рода релаксационные явления, измерения проводились многократно в течение длительного времени. Как видно из хода кривых, характер зависимости пиротока от частоты остается неизменным во времени. Однако величина фиксируемого отклика уменьшается с течением времени.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что в сегнетоэлектрической фазе вдали от точки фазового перехода имеет место однородное распределение поляризованности за исключением приповерхностных областей толщиной 30 мкм. С приближением к точке фазового перехода толщина слоя с неоднородным распределением поляризованности растет до 50 мкм. Интересно отметить, что в параэлектрической фазе, при температуре выше температуры максимума диэлектрической проницаемости, неоднородность в распределении поляризованности имеет аналогичный характер. Это позволяет сделать вывод о том, что неоднородность в распределении поляризованности не связана с доменным механизмом. Аномальное поведение сдвига фаз при температурах от $T_c=66^\circ\text{C}$ до $T_{\max\epsilon}=67.5^\circ\text{C}$ (рис. 1) связывается с возможным существованием микронеоднородностей, обусловленных присутствием несоразмерной фазы. Указание на то, что несоразмерная фаза существует в районе фазового перехода, есть в работе [7]. Об этом также свидетельствует уменьшение величины пиротоклика во времени, полученное нами при выдержке образца в течение нескольких часов.

1. Бравина С. Л., Кременчуцкий Л. С., Кладкевич М. Д. // Неорганические материалы. 1987, т. 23, №5, с 733—738.
2. Богомалов А. А., Дабизжа Т. А., Иванов В. В. и др. // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь. 1991, с. 79—85.
3. Бездетный Н. М., Зейналы А. Х., Хуторский В. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984, т. 48, №3, с. 200—203.
4. Зейналы А. Х., Хуторский В. Е. // ФТТ. 1985, т. 27, №9, с. 2849—2851.
5. Lang S. B. // Ferroelectrics. 1990, v. 106, p. 269—274.
6. Lang S. B. // Ferroelectrics. 1991, v. 118, p. 343—361.
7. Молнар А. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1993, т. 57, №11, с. 155—158.

ПИРО- И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В ПЛЕНКАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

*А. А. Богомолов, О. В. Малышкина, А. В. Солнышкин,
И. П. Раевский, Н. П. Проценко, Д. Н. Санджиев*

Пироэлектрические свойства сегнетоэлектрика—полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследованы достаточно подробно [1, 2], в то время как об исследовании аналогичных свойств пленок этого соединения имеются лишь отдельные сообщения [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты исследований пироэлектрических свойств и фототока короткого замыкания (ФТКЗ) однофазных поликристаллических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ динамическим методом с использованием синусоидальной модуляции и модуляции светового потока импульсами прямоугольной формы. Исследуемые пленки получены методом вакуумного испарения в квазизамкнутом объеме. После завершения процесса напыления пленки подвергались отжигу в этой же установке в течение 2—3 часов при температуре 180—200°C с целью устранения возможных неоднородностей, дефектов и механических напряжений. Исследовались пленки на алюминиевой подложке с напыленными алюминиевыми электродами. На Al электроды наносилась серебряная (или индиевая) чернь. В случае прямоугольной модуляции в качестве источника теплового излучения использовался лазер ЛГ—28 с мощностью 2 мВт ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) или осветитель ОИ—24. Для измерения амплитуды сигнала и анализа формы импульса использовался операционный усилитель (К140УД8Б) и вольтметр средних значений Ф5053. Для модуляции лазерного излучения по синусоидальному закону использовался электрооптический модулятор МЛ—5 и призма Николя. Мощность модулированного излучения составляла 0.3 мВт. Усиление сигнала осуществлялось селективным усилителем У2—8. В экспериментах использовались как предварительно поляризованные, так и неполяризованные пленки. Поляризация пленок производилась по следующей схеме: на пленку, находящуюся в темноте, ступеньками подавалось напряжение (“+” на алюминиевый электрод). При каждом значении подаваемого поля пленка выдерживалась 30 секунд. Максимальное значение подаваемого напряжения определялось условием $I_{\text{пол}} < 10^{-5} \text{ А}$ и составляло от 10 до 100 В. При максимально допустимом значении поля образец выдерживался 2 ми-

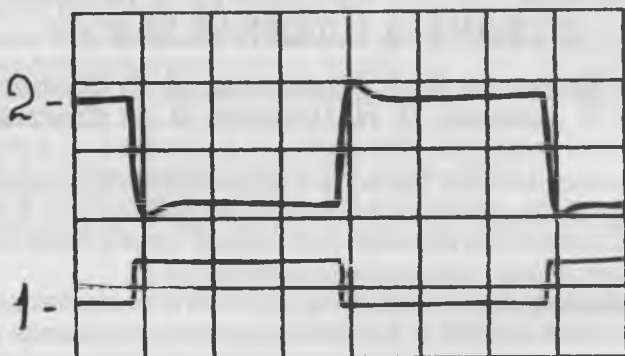


Рис. 1. Форма пироотклика поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при освещении модулированным ИК-излучением. $T = 25^\circ\text{C}$. $f = 24$ Гц. $W = 5$ мВт. 1 — опорный сигнал, 2 — пироотклик.

нуты в темноте и затем еще 2 минуты при освещении белым светом. Затем поле снималось, и образец выдерживался на свету еще в течение 2 минут.

Измерения пирокоэффициента на низких частотах выполнены в условиях прямоугольной модуляции ИК-излучения, выделенного кремниевым фильтром отосветителя ОИ-24. На рисунке 1 показана форма пироотклика, наблюдаемая при освещении пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ импульсами прямоугольной пленки с частотой 24 Гц. Как видно из рисунка, форма пироотклика полностью воспроизводит форму теплового импульса. Слабый начальный импульс мы связываем с разогревом пленки тепловым потоком. Прямоугольная форма пироотклика, по-видимому, определяется разогревом подложки и дальнейшим нагревом пленки подложкой. Направление тока, наблюдаемого как в световой, так и в темновой промежутки, соответствует изменению во времени вектора спонтанной поляризованности при условии направления \vec{P}_c от электрода к подложке. При исследовании в ИК-диапазоне стационарного ФТКЗ обнаружено не было. Это позволяет сделать вывод о том, что в данном случае мы имеем дело с пиротоком. Постоянство пиротока свидетельствует о постоянной скорости нагрева алюминиевой подложки. В связи с этим нами предложен следующий способ расчета пирокоэффициента: при постоянной скорости на-

грева сегнетоэлектрика его пироккоэффициент определяется по формуле :

$$\gamma = \frac{U}{bkS},$$

где U — пиронапряжение, k — коэффициент преобразования “ток—напряжение”, S — площадь электрода, $b = \frac{dT}{dt} = \frac{W}{2C}$ — скорость нагрева, W — мощность теплового потока, C — теплоемкость Al подложки. По данной формуле нами произведен расчет пироккоэффициента пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для разных мощностей падающего теплового потока. В таблице представлены используемые мощности и рассчитанные для них величины скорости нагрева и пироккоэффициента.

W, мВт	U, мВ	b, К/с	γ , 10^{-8} Кл/см ² К
5	18	0.3	1.3
9	29	0.5	1.3
12	38	0.6	1.4
15	48	0.8	1.3
19	63	1.0	1.4
22	70	1.2	1.3

На рис. 2 приведена ампер—ваттная зависимость для поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Обращает на себя внимание линейная зависимость пиротока от мощности и постоянство пироккоэффициента. Уменьшение частоты модуляции теплового потока приводит к незначительному росту величины пиротоклика.

Более подробное изучение частотной зависимости пиротока было выполнено при синусоидальной модуляции лазерного излучения. На рис. 3 представлены частотные зависимости пиротока, полученные для поляризованной и неполяризованной пленок, на алюминиевый электрод которых напылена чернь. На нижней шкале отложена глубина проникновения тепловых волн в пленку, рассчитанная по формуле:

$$D = \sqrt{2\alpha/\omega},$$

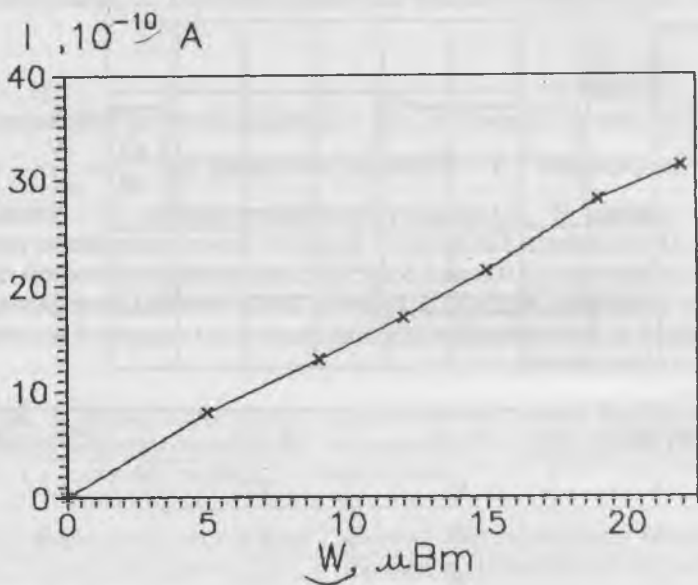


Рис. 2. Ампер-ваттная зависимость поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

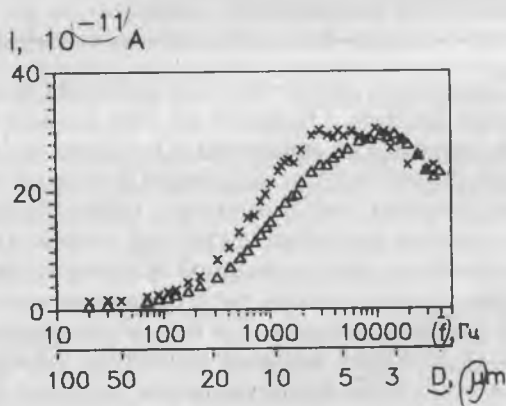


Рис. 3. Частотная зависимость пиротока поляризованной (x) и неполяризованной (Δ) пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

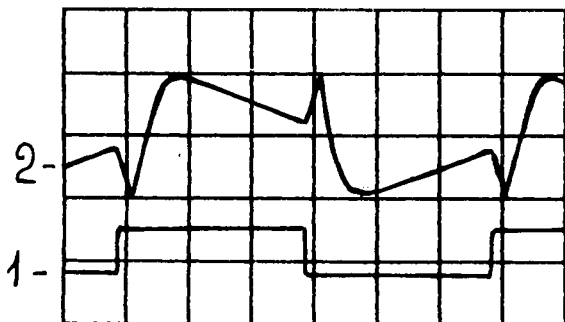


Рис. 4. Форма отклика поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при освещении лазером ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). $T = 25^\circ\text{C}$. $f = 20 \text{ Гц}$. 1 — опорный сигнал, 2 — пироотклик.

где α — коэффициент тепловой диффузии кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\omega = 2\pi f$, f — частота модуляции. Как видно из графика, пироток имеет максимум в области частот от 2 до 10 кГц. Глубина проникновения тепловых волн в образец на этих частотах не превышает толщину пленки. Оценка величины пирокоэффициента по результатам, полученным для этой области частот, дает значение $0.8 \text{ Кл/см}^2\text{К}$.

При освещении пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ модулированным лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ непосредственно в алюминевый электрод (без черни), в условиях прямоугольной модуляции теплового потока, обнаружен отклик более сложной формы (рис. 4). Как видно из сравнения формы данного отклика с формой пироотклика (рис. 1), фаза основного сигнала в данном случае изменяется на противоположную, за исключением начального участка. Это позволяет предположить, что основной ток имеет не пироэлектрическую природу, и, по всей видимости, является нестационарным ФТКЗ, т. к. в стационарном режиме (постоянное освещение лазерным лучом) тока не наблюдается. Характерной особенностью ФТКЗ является то, что направление тока в световой и темновой промежутки противоположны (т. е. его поведение аналогично поведению пиротока). Более того, при

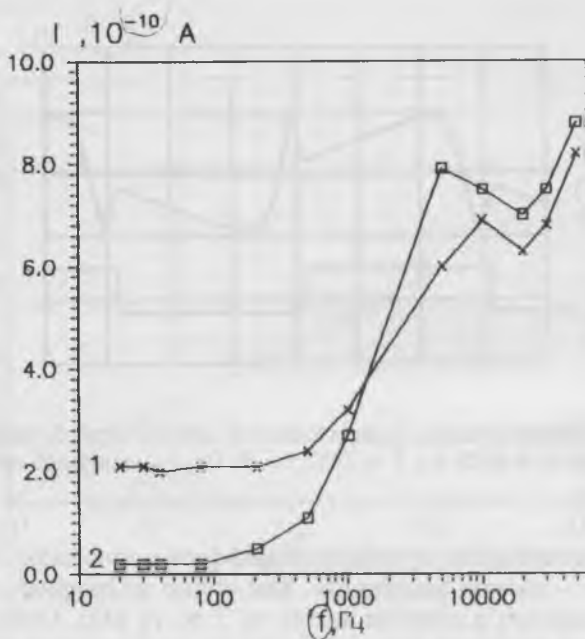


Рис. 5. Частотная зависимость отклика поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с Al электродом. Кривая 1 — без подсветки; кривая 2 — с подсветкой. $T = 25^\circ\text{C}$.

уменьшении интенсивности света форма этого импульса точно воспроизводит форму теплового (светового) потока. Начальный импульс тока может иметь пьезоэлектрическую природу, поскольку его направление совпадает с направлением пьезотока, наблюдаемого при освещении пленки ИК-источником. Другим доказательством его пьезоэлектрической природы является отсутствие последнего у неполяризованных пленок и уменьшение амплитуды ФТКЗ после поляризации. Величина ФТКЗ, индуцированная воздействием модулированного лазерного излучения, зависит от интенсивности постоянной подсветки белым светом. С ростом последней амплитуда ФТКЗ падает, тогда как пьезоотклик, наблюдаемый на фоне этого сигнала, сохраняет неизменной амплитуду и форму. Как известно [5], постоянная подсветка образца приводит к исключению влияния уровней прилипания. В неко-

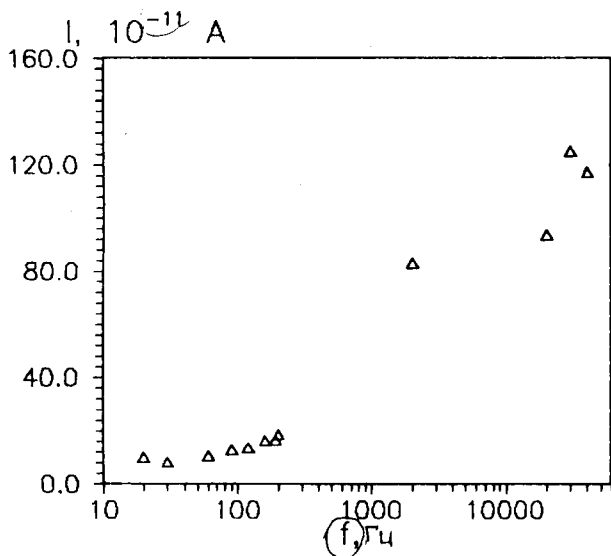


Рис. 6. Частотная зависимость отклика поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с прозрачным электродом.

торых пленках, варьируя интенсивность подсветки, можно полностью исключить ФТКЗ и наблюдать только пироотклик. Влияние подсветки на ФТКЗ имеет место не только при прямоугольной, но и при синусоидальной модуляции теплового потока. На рис 5 приведены частотные зависимости ФТКЗ, полученные без подсветки (кривая 1) и с подсветкой (кривая 2) поляризованной пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при освещении непосредственно в алюминиевый электрод. На низких частотах величина ФТКЗ без подсветки в данном случае на порядок превышает величину отклика, наблюдаемую с подсветкой, тогда как на высоких частотах их величины практически совпадают. Это дает возможность предположить, что мы имеем дело с суммарным откликом, состоящим из пиротока и ФТКЗ; причем на низких частотах определяющим, по всей видимости, является ФТКЗ, тогда как на высоких частотах преобладает пироток.

Для более детального исследования ФТКЗ нами проведены измерения ФТКЗ напыляризованных пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при освещении в прозрачный электрод. Роль прозрачного электрода выполняло стекло с проводящим покрытием SnO_2 . Для устранения воздушного зазора между прозрачным электродом и пленкой вводился глицерин. На рис. 6 представлена частотная зависимость ФТКЗ, полученная при освещении прозрачного электрода пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Как видно из сравнения рис. 5 и 6, частотная зависимость тока, полученная при освещении в прозрачный электрод, повторяет ход частотной зависимости тока, наблюдаемой при освещении в алюминиевый электрод. Необходимо отметить, что ФТКЗ в обоих случаях наблюдается не только при освещении лазерным излучением, но и при освещении модулированным белым светом.

Все описанные выше результаты воспроизводятся на пленках, полученных в разных сериях синтеза. Необходимо отметить, что наблюдаемый в экспериментах ФТКЗ сохраняется практически неизменным в течение длительного времени (наблюдение более года).

Обсудим возможный механизм возникновения наблюдаемого ФТКЗ. Поскольку наши измерения выполнены на длине волны света $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, а край собственного поглощения приходится на $\lambda = 5300 \text{ \AA}$, то мы имеем дело с примесной фотопроводимостью. Предположив, что генерируются только основные носители, можно объяснить отсутствие стационарной фотоэдс на контактах. Однако разность условий рекомбинации и диффузии в объеме и вблизи контакта может привести к нарушению этой компенсации в процессе релаксации [6], что и проявляется в возникновении нестационарного ФТКЗ. Эту фотоэдс часто называют "вспышечной", поскольку она появляется в момент включения и выключения света.

1. Бравина С. Л., Кременчуцкий Л. С., Кладкевич М. Д. // Неорганические материалы. 1987, т. 23, №5, с 733.

2. Богомолов А. А., Дабижга Т. А., Иванов В. В. и др. // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь. 1991, с. 79.

3. Тягур Ю. И., Гурзан М. И., Фирцак Ю. Ю., Лендель А. И. // Тез. докл. VII Всесоюзной конференции "Химия, физика и техническое применение халькогенидов", Ужгород. 1988, ч. III, с. 365.

4. *Arnautova E. A., Rogach E. D., Kosonogov N. A.* //Ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics: Aug. 7–10, The Penn. St. Univ., University Park, Pennsylvania, USA, p. 171, P6–2.

5. *Фистуль В. И.* Введение в физику полупроводников. М.: “Высшая школа”. 1975, с. 295,

6. *Рывкин С. М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Ф.–М. Л. 1963, с. 495.

ТОНКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

*А. С. Сигов, К. А. Воротилов, Е. Ф. Певцов,
В. И. Петровский*

Введение

Последние годы ознаменовались началом широкого практического использования сегнетоэлектрических тонких пленок в ИС. Это событие нашло отражение в новом термине: “интегрированные сегнетоэлектрики” (Integrated Ferroelectrics). Уникальные свойства сегнетоэлектрических материалов стали основой для существенного улучшения параметров существующих типов приборов, а также создания целого ряда принципиально новых микроэлектронных устройств (см., например, [1–4]).

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последние годы направлений в области интегрированных сегнетоэлектриков являются перепрограммируемые, энергонезависимые запоминающие устройства (ЗУ). Принцип действия сегнетоэлектрических ЗУ (СЭЗУ) основан на наличии в сегнетоэлектриках вектора спонтанной поляризации, направление которого может быть изменено внешним электрическим полем. Это обстоятельство обеспечивает СЭЗУ низкие управляющие напряжения, совместимые с КМОП–схемами обрaмления (3–5 В), малые времена переключения (10–100 нс), длительные времена энергонезависимого хранения информации (не менее 5 лет), большое число циклов запись/чтение (10^{10} – 10^{14}), а также возможную высокую степень интеграции таких устройств (минимально допустимый размер домена сегнетоэлектрика значительно ниже предела разрешения процессов литографии). Все это дает основание считать, что СЭЗУ в ближайшее время займут значительное место на рынке полупроводниковых ЗУ.

В табл. 1 приведены некоторые сравнительные характеристики ЗУ (например, [5] и др.). В настоящее время ряд зарубежных фирм ведет интенсивные разработки в области создания СЭЗУ, однако, пока лишь фирме Ramtron (США) удалось решить весь комплекс сложнейших технологических проблем по интегрированию сегне-

тоэлектрических материалов в технологию ИС, и выпустить на рынок СЭЗУ емкостью 64 К [6].

Табл. 1. Сравнительные характеристики энергонезависимых ЗУ.

	ЭСППЗУ с плавающ. затвором	МНОП ЭСППЗУ	СЭЗУ с разруш. считыв.	транзисторное СЭЗУ
Время выборки (нс)	150	150	100	200
Время записи	10 мс	10 мс	100/200 нс	100/200 нс
Число циклов	10^4 – 10^5	10^5	$>10^{10}$	$>10^{10}$
Существующий уровень	1М	1М	64К	1К

Другая важная область применения сегнетоэлектриков — малогабаритные неохлаждаемые матричные пирозлектрические приемники ИК изображения. Проводимые с начала 70-х годов настойчивые работы научно-исследовательских центров США, Великобритании и Франции позволили создать опытные образцы таких приемников, обладающие минимально разрешимой разностью температур (МРРТ) в несколько десятых долей градуса. При создании полностью интегрированных конструкций проблема состоит в реализации наибольшей теплоизоляции пирочувствительного слоя в сочетании с надежным электрическим соединением с матричной схемой обработки сигнала. Наибольшие успехи достигнуты фирмами Thomson Composant Specifiques [7] (МРРТ=0.6 К, 1024 элемента размером 100×100 мкм, интегральная схема на приборе с зарядовой связью (ПЗС)) и Texas Instruments [8] (МРРТ=0.1 К, матрица из 80 000 элементов размером 50×50 мкм², гибридная сборка с матрицей транзисторных усилителей и коммутаторов).

Диэлектрическая проницаемость некоторых сегнетоэлектрических перовскитов на несколько порядков величины больше, чем у традиционно используемых в микроэлектронике диэлектриков, поэтому другой важнейшей областью применения интегрированных сегнетоэлектриков являются конденсаторные структуры с высокой удельной емкостью. Такие структуры чрезвычай-

но важны при создании СВЧ ИС, а также ДЗУПВ емкостью 16 М и более. Так, фирмы Symmetrix (США) и Olympus (Япония) в своей совместной разработке с успехом использовали пленки $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ с $\epsilon=450$ в GaAs СВЧ ИС для систем спутниковой связи [9]. Применение сегнетоэлектриков в технологии DRAM позволит от нетехнологичных трехмерных конструкций конденсаторных элементов возвратиться к обычным планарным конструкциям [10].

Отмеченные направления в области интегрированных сегнетоэлектриков уже находятся на этапе практической реализации. Тем не менее, они далеко не исчерпывают всех важнейших применений интегрированных сегнетоэлектриков, среди которых необходимо отметить электрооптические элементы, устройства на ПАВ и т. д. В данной работе коротко рассмотрены некоторые результаты работ в области разработки интегрированных сегнетоэлектрических устройств.

1. Золь-гель метод формирования сегнетоэлектрических тонких пленок

Тонкая пленка сегнетоэлектрика является главным компонентом интегрированного сегнетоэлектрического устройства, вызывающим, в то же время, наибольшие технологические сложности. Дело в том, что используемые обычно в подобных устройствах сегнетоэлектрические перовскиты представляют собой трех- и более компонентные оксидные соединения (например, цирконат-титанат свинца — ЦТС). При этом свойства формируемых пленок оказываются чрезвычайно чувствительными не только к изменениям стехиометрического состава, но и к кристаллической структуре пленок. Проблема усложняется также необходимостью использования для кристаллизации пленок высокотемпературной термообработки ($600-800^\circ\text{C}$) при наличии в составе химически активных и летучих компонентов (например, свинец).

Все эти проблемы привели к развитию нетрадиционных в микроэлектронике методов получения пленок. Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последние годы методов формирования оксидных соединений является т. н. золь-гель метод [11]. В основе данного метода лежат реакции гидролиза и поликонденсации металлоорганических соединений, главным образом алкоголятов металлов, ведущие к образованию металл-кислородного каркаса, постепенное разветвление которого приводит к последо-

вательным структурным изменениям по схеме: раствор—золь—гель—оксид. Такой метод обеспечивает возможность очень точного управления структурой получаемого вещества на молекулярном уровне, обеспечивает получение многокомпонентных оксидных материалов с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов, высокой гомогенностью и низкой температурой формирования оксидов. Конечным продуктом этой технологии могут быть материалы различного вида и внутренней структуры: гели, стекла, порошки, керамика, волокна, пленки [11].

С целью оптимизации методики синтеза исходных пленкообразующих растворов для получения пленок ЦТС и создания опытного производства по из наработке были проведены исследования различных стадий их приготовления. В основе этих методик лежало растворение в метилцеллозольве алкоголятов титана и циркония и их взаимодействие с раствором карбоксилата (обычно ацетата) свинца. В качестве исходных соединений были изучены различные алкоголяты Ti и Zr ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4$, $\text{Zr}(\text{OPr-}i)_4 \cdot i\text{-PrOH}$, $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ и др.). Однако наиболее перспективным оказался разработанный электрохимический метод синтеза Zr/Ti растворов в метилцеллозольве [13]. Происходящие в процессе электрохимического синтеза реакции комплексообразования приводят к формированию стабильных во времени коллоидных растворов, являющихся оптимальными исходными для формирования пленок. Работа по оптимизации условий приготовления растворов и формирования пленок проводилась путем статистического контроля свойств исходных растворов, свойств порошков, образующихся при упаривании растворов, а также свойств, формируемых из данных растворов пленок (рентгеноструктурный анализ, РЭМ, эллипсометрия, электрофизические свойства).

Нанесение пленкообразующих растворов осуществлялось на разработанных на базе серийных установок “Лада-125” и “Рельеф” установок, имеющих в своем составе специализированное дозирующее устройства, а также четырехзонную конвейерную печь для проведения процессов высокотемпературной сушки.

Исключительно важным является также этап кристаллизации пленок. С этой целью, в основном, использовался обычный изотермический отжиг при 600–650°C в течение 20 мин. Однако некоторые результаты применения для кристаллизации пленок процесса быстрого термического отжига рассмотрены нами в [14].

Свинец играет особую роль в процессе синтеза свинцовосодержащих перовскитов, в частности ЦТС, определяя кристаллическую структуру, характер электрически активных дефектов и, в конечном счете, электрофизические свойства пленок [15–17]. Летучесть паров PbO в процессе высокотемпературного отжига в ходе кристаллизации пленок значительно усложняет проблему контроля содержания свинца в пленках практически при любом методе их получения. В золь–гель методе для компенсации потерь свинца в ходе термообработки обычно используется добавление избыточного количества свинецсодержащего компонента в исходный пленкообразующий раствор. Проведенные исследования [18] показали, что избыток свинца в исходном растворе менее 10% является недостаточным для компенсации потерь испарения PbO в ходе высокотемпературной обработки и приводит к кристаллизации неоднородных пленок с частичным содержанием сегнетоэлектрической фазы, присутствие даже небольшого количества которой, особенно на поверхности пленок, оказывает значительное влияние на электрофизические свойства пленок. При этом на свойства формируемых пленок сильное влияние оказывают условия их формирования (особенно температура отжига), а в меньшей степени методика дегидратации ацетата свинца. При 10% избытке свинца в исходном растворе формируются однофазные пленки с хорошими сегнетоэлектрическими свойствами (что соответствует оптимальному составу, рекомендованному рядом авторов для исходных растворов на основе других химических соединений, в частности [18]). Дальнейшее увеличение избыточного содержания свинца в исходном растворе, вплоть до 30%, оказывает очень слабое воздействие на свойства пленок, приводя к постепенному уменьшению остаточной поляризации и электрической прочности пленок. И лишь очень большое избыточное содержание свинца ведет к полной деградации сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств пленок.

Большое влияние на свойства формируемых конденсаторных структур оказывают электроды, в качестве которых, как правило, применяется химически инертная Pt. Механические напряжения, кристаллическая структура электродов (особенно нижнего), могут существенно изменять свойства получаемых золь–гель методом пленок. В частности, одной из проблем является рекристаллизация Pt электрода, что часто приводит к образованию закороток в ЦТС пленке.

2. Другие этапы технологического маршрута формирования сегнетоэлектрического элемента

Процесс интеграции сегнетоэлектрических пленок в технологию ИС требует решения целого ряда достаточно сложных задач практически на всех этапах изготовления кристаллов [18]. Отметим некоторые наиболее важные проблемы:

1. Взаимодействие сегнетоэлектрической пленки с окружающими материалами, приводящее, с одной стороны, к ухудшению характеристик сегнетоэлектрического элемента, а, с другой стороны, к возникновению утечек и деградации транзисторных структур. Поэтому технологический маршрут изготовления кристалла должен исключать процессы высокотемпературного отжига при наличии контакта сегнетоэлектрика с окислом или другими сильновзаимодействующими материалами.

2. Использование в качестве электродов платиновой металлизации вызывает проблемы, связанные с ее травлением и плохой адгезией. С целью улучшения адгезии нижнего электрода к SiO_2 вводился адгезионный подслои Ti, однако и он в полной мере не решает данную проблему. К тому же, в процессе высокотемпературной кристаллизации сегнетоэлектрического слоя, взаимодействие Ti с нижележащим окислом приводит к образованию оксидов и силицидов титана, сильно затрудняющих процесс формирования конфигурации нижнего электрода. Процесс ВЧ ионного травления электродов затруднен из-за сильного разогрева в процессе травления фоторезистивной маски. Поэтому для травления платиновых электродов использовался процесс ионно-лучевого травления. При травлении структуры Ti-Pt наибольшую сложность представляет травление слоя титана. Это связано с тем, что окислы титана имеют значительно более низкие скорости распыления, чем сам металл, скорость распыления которого тоже сравнительно невелика.

3. Для травления пленок ЦТС были разработаны процессы жидкостного и ионно-лучевого травления. Однако в процессе жидкостного травления наблюдался значительный уход размеров (до 1 мкм), вызванный тем, что процесс травления является двухстадийным. В процессе ионно-лучевого травления сегнетоэлектрика основной проблемой является неконформность сегнетоэлектрической пленки вследствие планаризирующего эффекта, присущего слоям, формируемым методом центрифугирования.

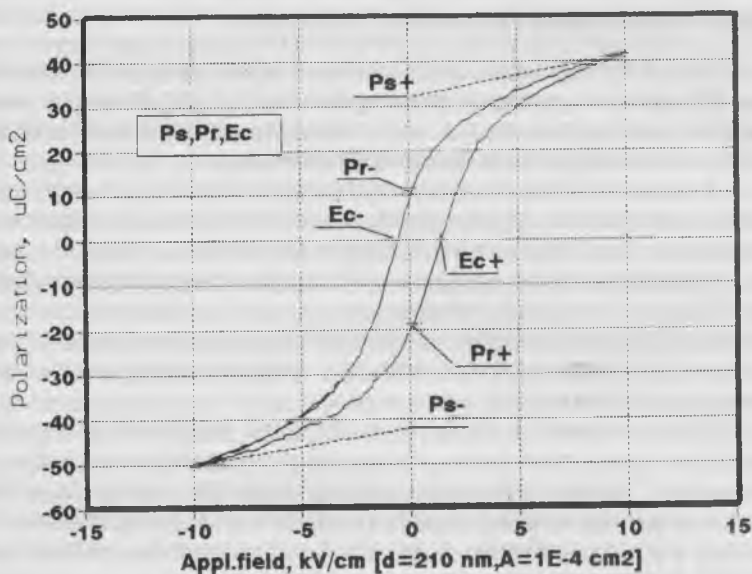


Рис. 1. Петля диэлектрического гистерезиса сегнетоэлектрического конденсаторного элемента.

3. Электрофизические свойства пленок ЦТС

На рис. 1 показана типичная петля диэлектрического гистерезиса пленок ЦТС, полученных по разработанной золь-гель технологии. Петля гистерезиса является достаточно симметричной и обладает четко выраженным участком насыщения поляризации. Величина остаточной поляризации составляет $P_R = 15 \text{ мкКл/см}^2$, коэффициент прямоугольности $P_R/P_S = 0.4$, коэрцитивное напряжение 0.8 В .

Характеристики переключения заряда поляризации в сегнетоэлектрических конденсаторных элементах изучались методом Мерца. Типичная характеристика процесса переключения заряда поляризации показана на рис. 2. Время переключения заряда поляризации линейно уменьшается с уменьшением площади конденсаторного элемента ($\tau = 4.5 \text{ мкс}$ для элемента размером

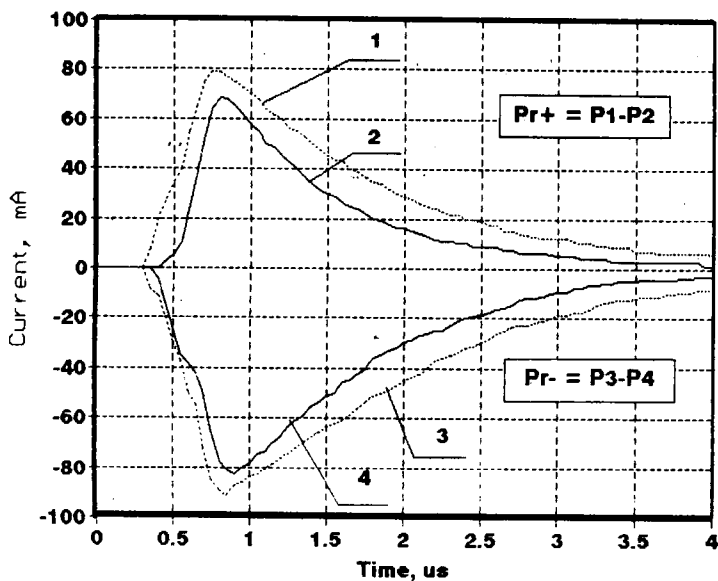


Рис. 2. Характеристика переключения заряда поляризации сегнетоэлектрического конденсатора.

200×200 мкм, в то время как для элемента размером 50×50 мкм, $\tau=700$ нс), что свидетельствует о том, что процесс переключения сегнетоэлектрического конденсатора лимитируется на времени переключения сегнетоэлектрического материала, а определяется временем зарядки конденсаторного элемента (реальное время переключения сегнетоэлектрического материала значительно меньше).

Испытания сегнетоэлектрического конденсаторного элемента на устойчивость к многократной перезаписи информации проводились путем измерения заряда остаточной поляризации после подачи на структуру определенного числа разнополярных (или однополярных) импульсов. После 10^8 циклов переключения разнополярными и однополярными импульсами заряд остаточной поляризации не изменился. Определение характеристик долговременного хранения заряда поляризации также показало отсутст-

вие его изменения, по крайней мере, через несколько суток после первоначальной поляризации структур.

Основные характеристики сегнетоэлектрического элемента памяти, сформированного по разработанной золь-гель технологии, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Основные характеристики сегнетоэлектрического элемента памяти.

Химический состав	$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$
Фаза	перовскит
Толщина пленки	0.18–0.25 мкм
Структура	Si-SiO ₂ -Ti-Pt-ЦТС-Pt
Остаточная поляризация	10–20 мкКл/см ²
Коэрцитивное напряжение	0.5–1.5 В
Рабочее напряжение прибора	5–8 В
Пробивное напряжение	более 20 В
Время переключения заряда поляризации	менее 100 нс
Число циклов переключения заряда поляризации	более 10 ⁸

Исследования пирозлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок не менее важны для изучения аспектов их применения и анализа физических процессов поляризации. Для измерений пирозлектрического коэффициента был применен метод низкочастотной синусоидальной волны, в котором амплитуда образца изменялась при помощи элемента Пельтье с амплитудой 1 К и периодом 25 с. Типичный пример измерения пленок ЦТС представлен на рис. 3, из которого видно, что амплитуда 1 изменения пиротока составляет 0.12 пА, что соответствует значению пирозлектрического коэффициента $0.15 \cdot 10^{-8}$ Кл/см² К.

С другой стороны, с точки зрения применения в устройствах аналоговой обработки сигналов, важно существование зависимости пирозлектрических свойств от состояния поляризации образца. Для исследования этого эффекта нами были проведены от-

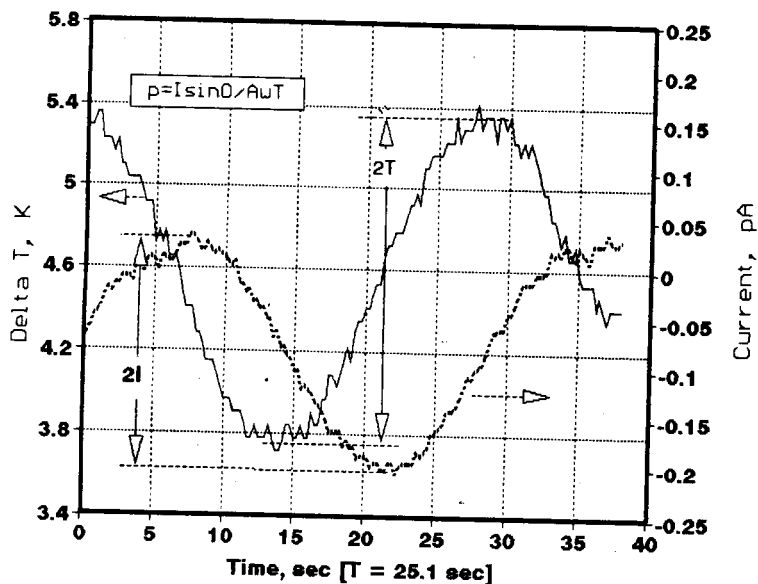


Рис. 3. Результаты измерения пьезоэлектрического коэффициента пленки ЦТС.

носительные измерения пьезоэлектрических токов от состояния поляризации образца. Результаты этих экспериментов подтверждают принципиальную возможность управления пьезоэлектрическим откликом начальной поляризации образца [18].

4. Другие сегнетоэлектрические перовскиты

С целью разработки материалов с высокой диэлектрической проницаемостью были проведены исследования ряда сегнетоэлектрических перовскитов. Выбор этих материалов определялся тем, что в отличие от рассмотренных выше пленок ЦТС, сегнетоэлектрический материал, используемый в конденсаторной структуре, не должен обладать нелинейными свойствами в рабочем диапазоне температур, т. е. должен находиться в парафазе. С этой целью были проведены исследования процессов получения и свойства ряда сегнетоэлектрических материалов: титаната бария—

стронция (ТБС), титаната-цирконата стронция и цирконата-тантала титана (ЦСТ). Пленки ТБС обладали наибольшей $\epsilon=850$ при $\text{tg } \delta=0.01$, в то время как пленки ЦСТ при меньших значениях $\epsilon=40$ перспективны для применения в СВЧ диапазоне [18].

Выводы

Обладающие уникальными физическими свойствами сегнетоэлектрические материалы являются новой активной средой современных ИС. Наиболее важные применения интегрированных сегнетоэлектриков связаны с разработкой энергонезависимых перепрограммируемых ЗУ, малогабаритных неохлаждаемых матричных пироэлектрических приемников ИК изображения, а также конденсаторных элементов с высокой удельной емкостью. Одним из перспективных методов формирования многокомпонентных сегнетоэлектрических оксидов является золь-гель метод.

1. *J. F. Scott, C. A. Paz De Araujo, L. D. McMillan.* // Integrated Ferroelectrics, Condensed Matter News, 1992, v. 1, №3, pp. 16–20.

2. *S. Y. Wu, W. A. Geideman.* Integration of ferroelectric PZT capacitors with GaAs JFET devices. // Integrated Ferroelectrics, 1992, v. 2, №1–4, pp. 105–119.

3. *V. I. Petrovsky, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov,* Microelektronik applications of ferroelectric films. // Integrated Ferroelectrics, 1993, v. 3, №1, pp. 59–68.

4. *E. V. Orlova, V. I. Petrovsky, E. F. Pevtsov, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov.* // Ferroelectric thin films for microelectronic applications, Ferroelectrics, 1992, v. 134, №1–4, pp. 365–376.

5. *M. Sayer, Z. Wu, C. V. R. Vasant Kumar, D. T. Amm, E. M. Criswold,* Ferroelectrics for semiconductor devices. // Canadian J. Phys., 1992, v. 7, №10–11, pp. 1159–1170.

6. Ramtron, Specialty Memory Products, March 1993.

7. *L. Audaire, P. Agnese, Ph. Rambaud, M. Pirot,* Detection infrarouge par ferroelectriques en couche mince. // Revue AIM Liege, 1994, №3–4, pp. 43–47.

8. *C. Hanson, H. Beratan, R. Owen, M. Corbin, S. McKenney.* Uncooled thermal imaging at Texas Instruments. // SPIE, 1992, v. 1735, pp. 17–26.

9. *L. D. McMillan, T. L. Roberts, M. S. Scott, C. A. Paz De Araujo.* Deposition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and SrTiO_3 via liquid source CVD (LSCVD) for ULSI DRAM. // Proceedings 4th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Monterey, March 9–11, 1992, pp.666–674.

10. *G. Kano.* International cooperation and application of integrated ferroelectrics in consumer electronics. // Proceedings 4th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Monterey, March 9–11, 1992, pp. 1–61.

11. *C. J. Brinker, G. W. Scherer.* Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. // Academic Press, 1990.
12. *K. D. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986, v. 72, p. 317.
13. *M. I. Yanovskaya, L. I. Solovjeva, E. P. Kovsman, I. E. Obvinzeva, K. A. Vorortilov, N. Ya. Turova.* Anodicdisasolutions of metals in metoxyetanol—a way to new precursors for sol-gel technology. // Integrated Ferroelectrics, 1993, в печати.
14. *K. A. Vorortilov, M. I. Yanovskaya, O. A. Dorokhova.* Effect of annealing conditions on alkoxy-derived PZT thin films. Microstructural and CV study. // Integrated Ferroelectrics, v. 3, №1, pp. 33-49.
15. *M. Klee, A. De Veirman, P. Van De Weiger, U. Macens and H. Van Hal.* Analytical study of the growth of polycrystalline titanate thin films. // Philips J. Res., 1993, v. 47, pp. 263-285.
16. *M. Klee, A. De Veirman, D. J. Taylor and P. K. Larsen.* Structure-property relations in polycrystalline titanate thin films. // Integrated Ferroelectrics, 1994, v. 4, pp. 197-206.
17. *H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori, C. A. Paz De Araujo.* Fatigue properties of PZT thin films prepared by the sol-gel method. // Proceedings 4th ISIF, Monterey, March 9-11, 1992, pp.346-363.
18. *A. S. Sigov, V. I. Petrovsky, E. F. Pevtsov, A. S., K. A. Vorotilov and A. S. Valeev.* Fundamental properties and some applications of sol-gel ceramic thin films. // Nato Advanced Research Workshop "Science and technology of Elektrokeramic Thin Films", Villa del Mare, Italian, 20-24 June, 1994, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, в печати.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

О. В. Малышкина

Известно, что глубина проникновения тепловых волн в кристалл при освещении образца модулированным тепловым потоком зависит от частоты модуляции. Это позволит исследовать пироэлектрические свойства поверхностных слоев кристаллов путем изучения частотных зависимостей пиротока. В то же время, как отмечалось авторами [1], форма пиротклика при прямоугольной модуляции теплового потока зависит от характера распределения поляризованности в поверхностном слое образца. В работах [2—4] описаны исследования пироэлектрических свойств поверхностных слоев кристаллов ДТГС динамическим методом при прямоугольной модуляции теплового потока.

В настоящей работе данным методом исследованы пироэлектрические свойства поверхностного слоя кристаллов германата свинца (температура Кюри 178.8°C). Измерения пиротока проводились в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя. В качестве источника теплового излучения использовался лазер ЛГ-28 мощностью 2 мВт. Модуляция теплового потока осуществлялась в интервале частот от 5 до 300 Гц. Исследования проводились на поляризованных и неполяризованных образцах толщиной 0.3 мм. Образцы поляризовались при комнатной температуре полем 300 В в течение 30 минут.

На рис. 1 и 2 представлены частотные зависимости пиротока, снятые при различных температурах исследуемого образца. Частотные зависимости пиротока, полученные в случае нагрева поляризованного образца, показаны на рис. 1. Рис. 2 соответствует повторному нагреву кристалла без предварительной поляризации. На верхней шкале отложена глубина проникновения тепловых волн в кристалл, рассчитанная по формуле:

$$D = \sqrt{2\alpha/\omega},$$

где α — коэффициент тепловой диффузии, $\omega = 2\pi f$, f — частота модуляции. Как видно из графиков (рис. 1 и 2), ток, измеряемый на больших частотах, наблюдается как в сегнетофазе, так и в пара-

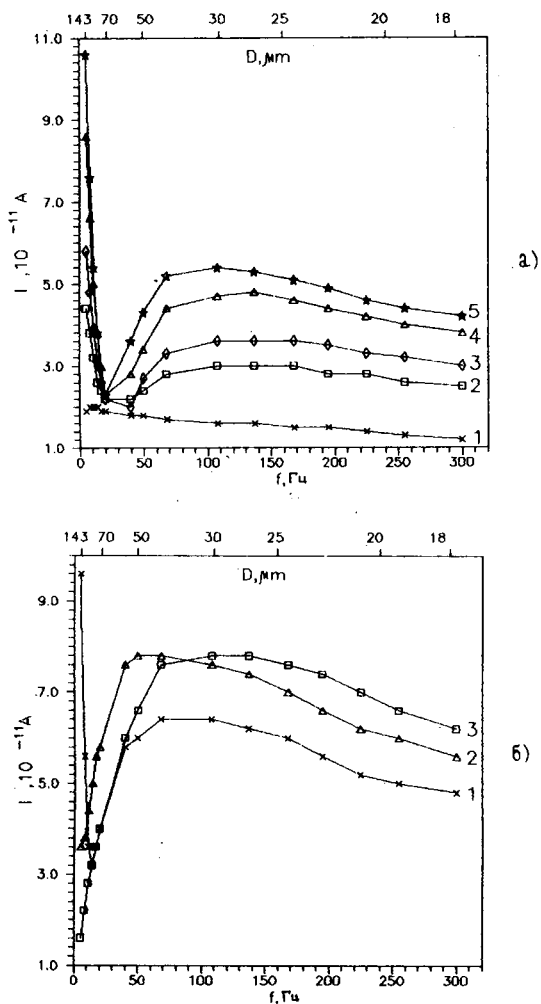


Рис. 1. Частотные зависимости пиротока кристалла германата свинца: а) сегнетофаза (кривая 1 соответствует 25°C, 2 — 170.5°C, 3 — 174.2°C, 4 — 177.6°C, 5 — 178.4°C), б) парафаза (кривая 1 — 180.0°C, 2 — 180.5°C, 3 — 186.0°C).

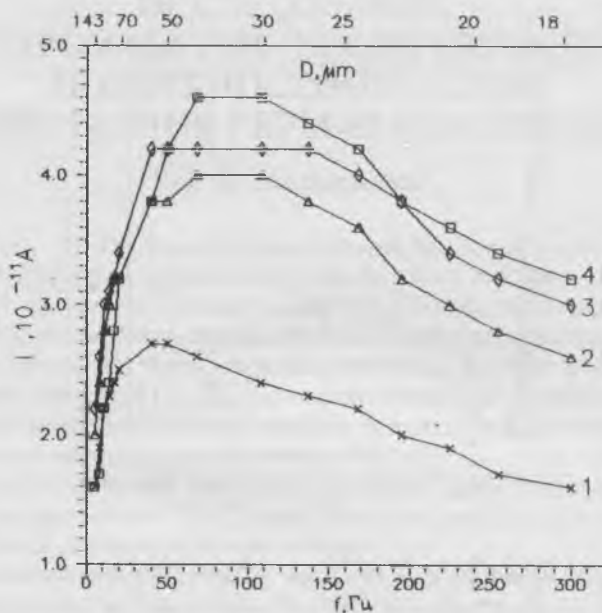


Рис. 2. Частотные зависимости пиротока для неполяризованного образца германата свинца (кривая 1 соответствует 25°C, 2 — 160°C, 3 — 170.6°C, 4 — 184.6°C).

фазе, независимо от того, поляризован образец перед нагревом или нет. В то же время ток, измеряемый на частоте 5 — 10 Гц, наблюдается только в сегнетофазе для предварительно поляризованного образца.

Температурные зависимости пиротока, снятые при различных частотах модуляции теплового потока, представлены на рис. 3 (кривая 1 соответствует частоте 5 Гц, кривая 2 — 20 Гц, кривая 3 — 140 Гц). Как видно из графиков, пироток, измеренный на частоте 5 Гц, имеет температурную зависимость, характерную для сегнетоэлектриков в окрестности фазового перехода, следовательно, в данном случае мы имеем пироток, обусловленный изменением спонтанной поляризованности. В случае модуляции теплового потока с частотой большей 120 Гц, аномалий тока в точке Кюри не наблюдалось.

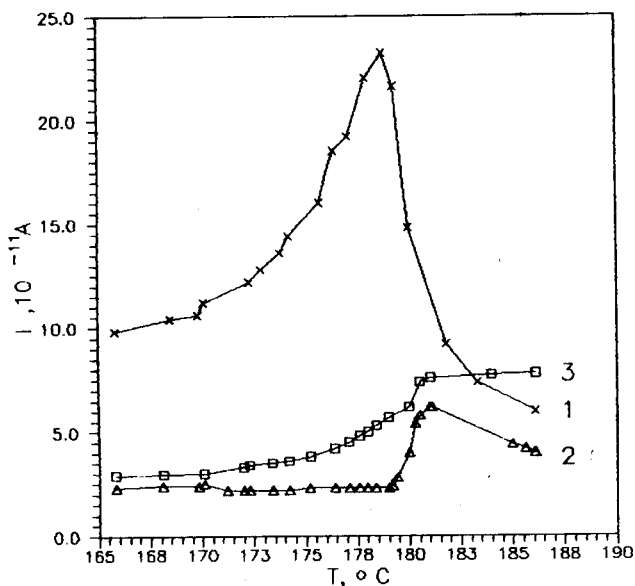


Рис. 3. Температурные зависимости пиротока германата свинца, полученные при разных частотах (кривая 1 — 5 Гц, 2 — 20 Гц, 3 — 140 Гц).

Обращает на себя внимание поведение пиротока, измеряемого в интервале частот 20—30 Гц. В этом случае, в процессе нагрева до температуры Кюри, ток практически не зависит от температуры, а после прохождения T_c начинает расти. На рис. 4 показаны формы пиротклика, наблюдаемые на частоте 20 Гц при различных температурах исследуемого образца. Фотографии сделаны с экрана осциллографа (внизу — опорный сигнал, вверху — пиротклик). Ток, наблюдаемый в начале светового и темного промежутков, определяется поверхностным слоем образца, а ток в конце светового и темного промежутков — центральной частью кристалла. Как видно из рисунков 4 (в, г), в окрестности фазового перехода в кристалле германата свинца на глубине $\sim 35 - 50$ мкм существует слой, вклад от которого в суммарный пироток, отсутствует.

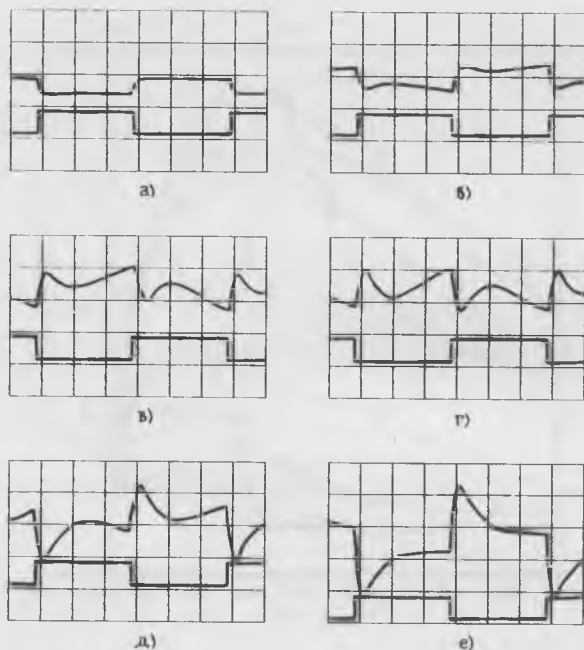


Рис. 4. Фотографии пироотклика, наблюдаемые на частоте 20 Гц при следующих температурах: а) 25°C, б) 157.3°C, в) 175.6°C, г) 178.8°C, д) 180.0°C, е) 182.0°C.

Из проведенных исследований видно, что в экспериментах по измерению пиротока спонтанная поляризованность наблюдается только в центральной части образца. После охлаждения кристалла из парафазы поляризованное состояние не восстанавливается.

Характер пиротока, наблюдаемого на высоких частотах, обусловлен наличием в кристаллах германата свинца вблизи поверхности системы слоев. Так, согласно [5], непосредственно вблизи полярных срезов образцов германата свинца существуют монодоменные слои, тогда как на глубине имеются полидоменные слои, вызванные ветвлением доменной структуры. Отсутствие тока с глубины $\sim 35 - 50$ мкм определяется наличием полидоменных слоев.

Ток, наблюдаемый на больших частотах модуляции теплового потока, в сегнетофазе связан с изменением спонтанной поляри-

зованности монодоменного поверхностного слоя. При модуляции теплового потока с частотой 5 Гц глубина проникновения тепловых волн в кристалл германата свинца составляет ~145 мкм и в этом случае влияние поверхностных слоев на пироток незначительно. Вблизи поверхности на глубине, равной толщине монодоменного слоя, существуют объемные заряды [6], которые высвобождаются в парафазе при нагреве образца. Эти заряды вызывают ток, наблюдаемый в парафазе с поверхностного слоя образца.

Наличие в кристаллах германата свинца объемного заряда, локализованного на ловушках и поверхностных уровнях, обусловлено процессами внутреннего экранирования, имеющими место в сегнетоэлектриках—полупроводниках.

Автор выражает глубокую признательность А. А. Богомолу за полезные обсуждения результатов.

1. *Захаров Ю. Н., Гах С. Г., Бородин В. З. и др.* // Сб. Полупроводники—сегнетоэлектрики, изд. Ростовского ун—та, г. Ростов—на—Дону, 1973, с. 133.

2. *Богомолов А. А., Дабижка Т. А., Наземец О. В. и др.* // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин. 1989, с. 154.

3. *Богомолов А. А., Малышкина О. В.* // Изв. РАН, сер. физ., 1993, №3, с. 132.

4. *Малышкина О. В.* // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь. 1993, с. 132.

5. *Шур В. Я., Турьев А. В., Бунина Л. В., Суботин А. А., Попов Ю. А.* // ФТТ. 1988, т. 30, №10, с. 3143—3146.

6. *Шур В. Я., Коровина И. В., Груверман А. Л.* // ЖТФ. 1985, т. 55, №10, с. 2048—2051.

НЕЛИНЕЙНЫЙ ПИРОЭФФЕКТ В УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ДТГС

А. А. Богомолов, Т. А. Дабижа, О. В. Малышкина

Создание широкого класса источников интенсивного лазерного излучения сделало актуальными вопросы изучения взаимодействия такого рода излучения с веществом. Особый интерес представляет изучение поведения сегнетоэлектрических кристаллов при воздействии на них таких сильных световых и тепловых потоков. Возникающий при этом пироэлектрический отклик имеет ряд особенностей. В частности, воздействие на кристалл тепловых потоков большой плотности мощности приводит к нелинейным пироэлектрическим явлениям различной физической природы. Под нелинейными пироэлектрическими явлениями, в данном случае, понимается не прямая пропорциональность пироэлектрического тока интенсивности падающего излучения. Если пироэлектрический ток прямо пропорционален интенсивности излучения, мы имеем дело с линейным пироэлектрическим эффектом. Ранее изучение пироэлектрических свойств кристаллов проводилось при сравнительно низких плотностях теплового потока [1]. Изменение температуры кристалла при этом составляет примерно от 10^{-6} до 10^{-2} К. Естественно, что в этом случае имеет место лишь линейный пироэлектрический эффект. При этом форма пироотклика повторяет форму теплового потока. Для линейного эффекта характерным является независимость сигнала от плотности теплового потока. Сфокусированный в точку и размытый по поверхности один и тот же поток излучения при частотах модуляции 5—500 Гц дает один и тот же выходной сигнал [2]. Ампер-ваттные и вольт-ваттные зависимости при этом являются линейными.

При воздействии тепловых потоков большой мощности эти закономерности нарушаются и возникает нелинейный пироэлектрический отклик, в частности, обусловленный процессами термической переполяризации [3].

Ранее исследования нелинейного пироэффекта проводились нами при использовании лазерных источников, мощность излучения которых не превышала 15 мВт. Причем практически всегда площадь светового пятна была значительно меньше площади поверхности образца. Для линейного эффекта это не принципиально — отклик не зависит от диаметра пятна. Однако в случае не-

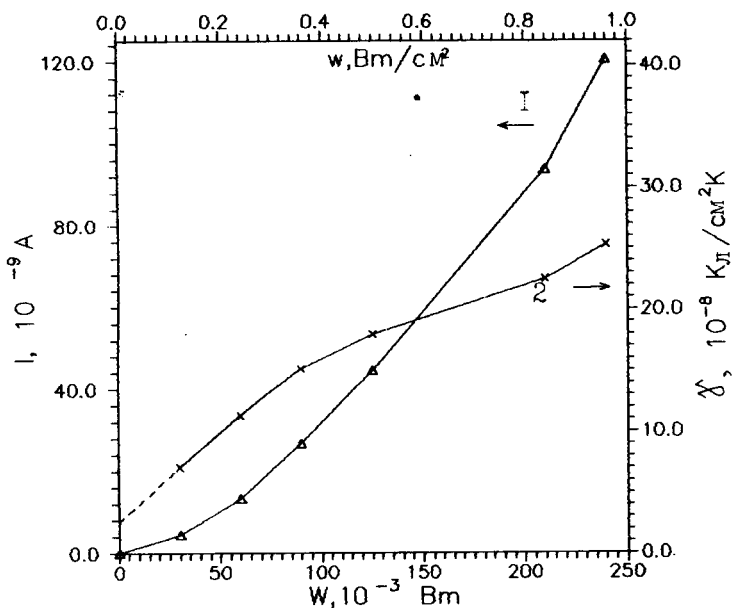


Рис. 1. Ампер-ваттная зависимость кристалла ДТГС — кривая 1; зависимость эффективного значения пирокоэффициента от мощности теплового потока — кривая 2. $T=25^\circ\text{C}$.

линейного эффекта это уже не выполняется. Отклик начинает возрастать при уменьшении диаметра пятна. Наиболее надежные результаты по нелинейному эффекту можно получить в случае полного освещения поверхности образца. При использовании лазерного источника это осуществить сложно. Поэтому в настоящей работе нами использовался осветитель ОИ—24. Исследования выполнены на униполярных образцах ДТГС размером $5 \times 5 \times 1$ мм. Методом вакуумного напыления наносились золотые электроды. На зачерненную поверхность образца фокусировалось изображение нити накала лампы. Контроль мощности осуществлялся с помощью кристалла LiTaO_3 , пироэлектрические характеристики которого проверены динамическим и квазистатическим методами. Использование этой техники позволило нам поднять модулируемую плотность мощности до $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ при однородной освещен-

ности всей поверхности образца. Сигнал с образца подавался на вход операционного усилителя (ОУ). На выход ОУ включался вольтметр средних значений.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что и в случае освещения всей поверхности исследуемого образца при достижении критических значений плотностей теплового потока имеет место нелинейная зависимость пироэлектрического отклика от мощности излучения. На рис. 1 представлены ампер-ваттная зависимость, полученная для образца ДТГС (кривая 1), и зависимость пирокоэффициента от мощности (кривая 2), который рассчитывался по формуле:

$$\gamma = \frac{2U\rho cd}{WR} \quad (1)$$

где U — пиронапряжение, ρ — плотность, c — теплоемкость, d — толщина кристалла, W — мощность излучения, R — сопротивление обратной связи ОУ. Как следует из хода кривой 1 — начальный участок практически линейный, затем появляется нелинейный участок. Интересно отметить, что $\gamma(W)$ при плотностях мощности меньших 0.3 Вт/см^2 имеет линейную зависимость. Экстраполяция кривой 2 в область нулевого значения мощности дает величину линейного пироэлектрического коэффициента при комнатной температуре $\sim 2.5 \text{ Кл/см}^2\text{К}$.

Как и в случае освещения поверхности кристалла лучом лазера, имеет место релаксация величины пироотклика. Характер релаксации определяется несколькими факторами: интенсивностью падающего теплового потока, взаимным расположением векторов \vec{P}_s и \vec{W} . В случае малой плотности теплового потока $\omega = 0.1 \text{ Вт/см}^2$ при условии освещения “-” P_c величина сигнала быстро спадает во времени; соответствующая зависимость приведена на рис. 2 (а), кривая 1. При противоположной ориентации вектора P_c — тепловой поток падает на “+” P_c — сигнал нарастает во времени и выходит на плато (рис. 2 (а), кривая 2). Однако, спустя некоторое время, он также начинает уменьшаться во времени, но не столь быстро, как в первом случае.

Приведенные на рис. 2 (а) кривые соответствуют результатам, полученным на частоте 25 Гц. Уменьшение частоты модуляции теплового потока при условии совпадения направлений векторов \vec{P}_c и \vec{W} приводит к росту амплитуды отклика по сравнению с аналогичной величиной, наблюдаемой на частоте 25 Гц. Максималь-

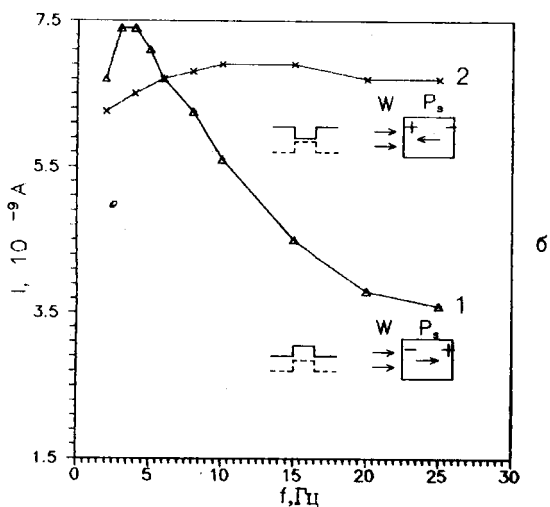
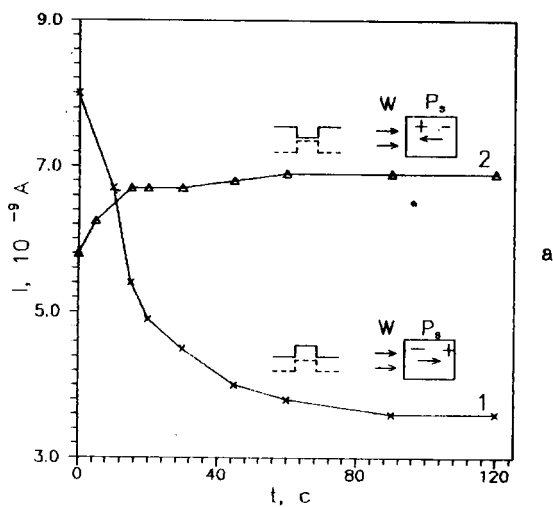


Рис. 2. а) Зависимость пиротока от времени; б) Частотная зависимость пиротока. Кривые 1 (а, б) — освещение “-” P_c ; кривые 2 (а, б) — освещение “+” P_c . Мощность теплового потока 30 мВт, $T=25^\circ\text{C}$.

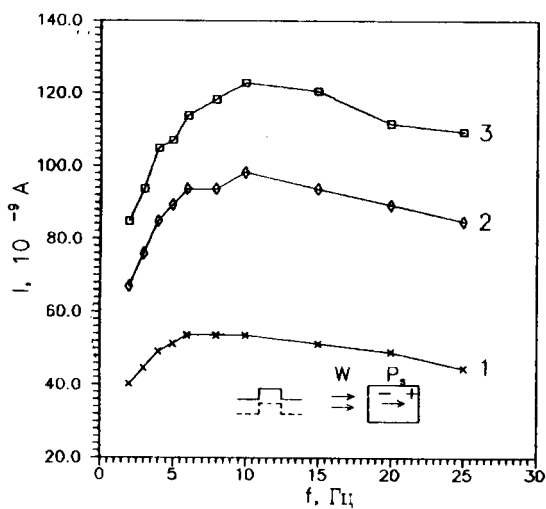
ного значения пироотклик достигает на частоте 3 Гц (кривая 1, рис. 2 (б)).

Иное поведение пироотклика имеет место в случае, когда \vec{P}_c и \vec{W} направлены противоположно (кривая 2, рис. 2 (б)). В этом случае величина отклика практически не изменяется при уменьшении частоты до 4 Гц. При частоте 2 Гц сигнал резко уменьшается. Интересно отметить, что спад сигнала на частоте 2 Гц происходит и в первом случае.

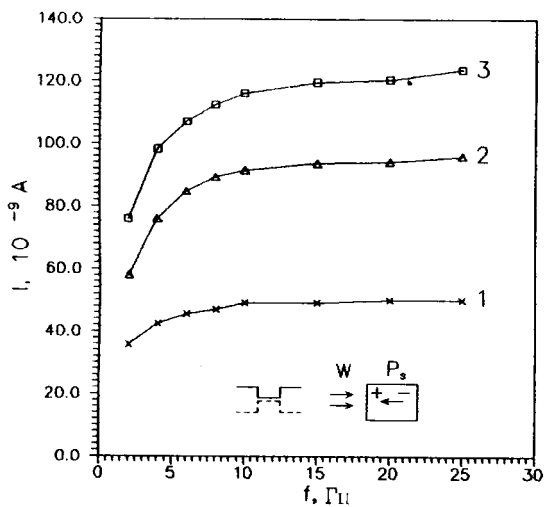
При увеличении плотности теплового потока ход релаксационных кривых принципиально не изменяется. В случае совпадения направлений векторов \vec{P}_c и \vec{W} величина пироотклика, наблюдаемая на частоте 25 Гц, в начальный момент резко возрастает, затем проходит через максимум и сравнительно быстро убывает. Уменьшение частоты модуляции теплового потока приводит к росту пиротока до определенного значения частоты f' (рис. 3 (а)). В области низких частот рост величины пироотклика сменяется спадом. Положение частоты f' , на которую приходится максимум пироотклика с ростом плотности мощности перемещается в область более высоких частот (рис. 4). Однако максимальное значение отклика, наблюдаемое при частоте f' , не достигает значения, наблюдаемого в начальный момент релаксационного процесса, как это имеет место в случае, представленном на рис. 2.

Поведение пироотклика при освещении поверхности, соответствующей “+” выходу вектора \vec{P}_c , значительно отличается от описанного выше. Сигнал в начальный момент времени нарастает, затем выходит на плато и сравнительно медленно уменьшается. Уменьшение частоты модуляции теплового потока в этом случае приводит к уменьшению пироотклика. Как видно из рис. 3 (б), крутизна этого спада возрастает с увеличением интенсивности теплового потока.

Нелинейный характер зависимости пиротока от плотности мощности теплового потока (рис. 1) мы объясняем вкладом в пироток тока переключения. Процессы переключения становятся возможными при критических мощностях падающего теплового потока, поскольку в этом случае, как нами было показано в работе [4], градиент температуры приводит к существованию вблизи освещаемой поверхности сильных поляризующих полей, а также деполаризующих полей на тыльной поверхности кристалла. Ранее, исходя из модели полей термического происхождения, нами делался вывод о том, что процессы переполаризации возможны



a



b

Рис. 3. Частотные зависимости пиротока: а) освещение " $-P_s$ "; б) освещение " $+P_s$ ". Мощность теплового потока: кривые а, б — 1 — 125, 2 — 210, 3 — 240 мВт. $T=25^\circ\text{C}$.

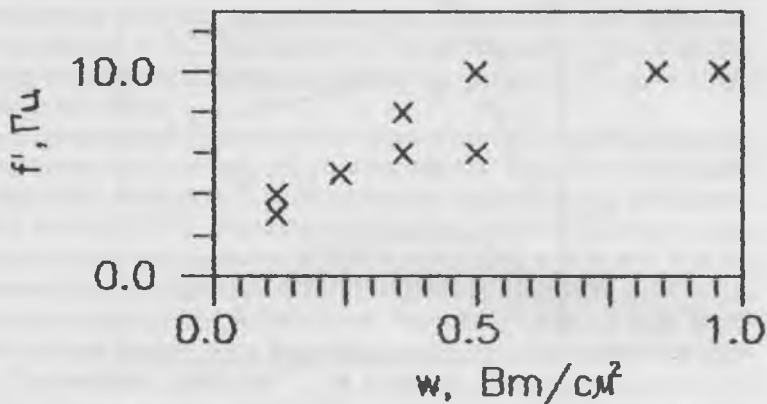


Рис. 4. Зависимость частоты, на которой наблюдается максимальный пироток, от мощности падающего потока.

только на тыльной стороне образца. Обнаруженные нами в кристаллах ДТГС в сегнетофазе полидоменного поверхностного слоя [5, 6] позволяет сделать вывод о том, что процессы переключения возможны и на освещаемой поверхности. В этом случае переменное поляризующее поле термического происхождения может делать слой более монодоменным. Согласно расчетам [4], переменное поляризующее поле в несколько раз превышает деполяризующее, что свидетельствует о преобладающем вкладе в пироток тока переключения с освещаемой поверхности образца.

Из рис. 1 видно, что при мощностях до 0.3 Вт/см², пироккоэффициент линейно зависит от мощности. Поэтому γ в нашем случае можно представить в виде:

$$\gamma = \gamma_{\text{лин}} + b' W, \quad (2)$$

где b' определяет скорость изменения величины пироккоэффициента и выражается формулой:

$$b' = \frac{\Delta\gamma}{\Delta W} \quad (3)$$

Поскольку $i = \frac{\gamma W}{2\rho cd}$, то в нашем случае

$$i = \frac{(\gamma_{\text{лин}} + b' W) \cdot W}{2\rho cd} = \frac{\gamma W}{2\rho cd} + \frac{b' W^2}{2\rho cd} = i_{\text{лино}} + i_{\text{пер}}, \quad (4)$$

где $i_{\text{пер}}$ — ток переполаризации, обусловленный действием полей термического происхождения, определяемый формулой:

$$i_{\text{пер}} = \frac{b' W^2}{2\rho cd}, \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что в данном случае $i_{\text{пер}} \sim W^2$, что практически и наблюдается в нашем эксперименте (рис. 1).

Ранее нами экспериментально было показано, что для нелинейного пирроэффекта частотная зависимость отсутствует [7], но это имело место при $W \leq 15$ мВт. Поэтому наблюдаемую частотную зависимость I (рис. 2б, 3) естественно объяснить расширением диапазона используемых мощностей теплового потока, при которых полидоменный поверхностный слой становится активным.

Различие частотных зависимостей пиротока, наблюдаемых при освещении разных сторон образца, мы объясняем тем, что обработанные идентичным образом поверхности сегнетоэлектрического кристалла, перпендикулярные вектору поляризации P_c , вследствие противоположного изгиба зон оказываются неэквивалентными в отношении процессов зародышеобразования, индуцированных тепловым воздействием.

1. *Кременчугский Л. С.* Сегнетоэлектрические приемники излучения. К.: Наукова думка. 1971. 234 с.

2. *Косоротов В. Ф., Кременчугский Л. С., Самойлов В. Б., Щедрина Л. В.* Пирроэлектрический эффект и его практические применения.— К.: Наукова думка. 1989, 224 с.

3. *Богомолов А. А., Дабижка Т. А., Сергеева О. Н.* // Изв. АН СССР, сер. физ., 1984, т. 48, №6, с. 1184.

4. *Богомолов А. А., Дабижка Т. А., Наземец О. В.* // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин. 1987, с. 64—72.

5. *Малышкина О. В.* // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. ТГУ. Тверь. 1993, с. 132—138.

6. *Matyshkina O. V., Bogomolov A. A., Major M. M.* // Ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics: Aug. 7–10, The Penn. St. Univ., University Park, Pennsylvania, USA, p. 171, P6–2.

7. *Дабижва Т. А.* Нелинейные пьезоэлектрические явления в кристаллах группы триглицинсульфата: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Калинин. 1987, 135 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕГНЕТОМАГНИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ BiFeO_3

*С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Гагулин,
В. В. Богатко, Ю. Н. Венецев*

Феррит висмута BiFeO_3 — один из немногих высокотемпературных сегнетомагнетиков. Его сегнетоэлектрический и магнитный фазовые переходы лежат гораздо выше комнатной температуры и составляют соответственно 1123 и 643 К [1, 2].

Существование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ соединения BiFeO_3 впервые обнаружено в [3], однако указано, что это соединение имеет гексагональную элементарную ячейку, на которую приходится несколько формульных единиц. Изучение же системы $\text{PbTiO}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ позволило сделать вывод о существовании соединения BiFeO_3 со структурой перовскита и с одной формульной единицей на элементарную ячейку. В дальнейшем было показано, что структура феррита висмута имеет ромбоэдрическое искажение куба с параметрами $a=0.3962 \pm 0.0001$ нм, $\alpha = 89^\circ 26' \pm 3'$, кроме того, было открыто существование двух модификаций этого соединения: обычной и с удвоенным периодом элементарной ячейки.

Наличие магнитного упорядочения у BiFeO_3 стало очевидным после причисления его к семейству перовскита, так как аналогичные перовскиты ABO_3 ($B=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) обнаруживают антиферромагнитное упорядочение при сравнительно высоких температурах. Такое упорядочение в феррите висмута обнаружено в [4] нейтроннографически, причем наблюдалась структура G-типа. В дальнейшем в этом соединении было открыто присутствие циклической спиральной магнитной структуры с переходом 620 ± 20 Å [5].

Благодаря благоприятным свойствам, твердые растворы на основе BiFeO_3 привлекали и привлекают внимание исследователей и постоянно являются объектами изучения. В [6] показаны широкие возможности практического использования сегнетомагнетиков, причем определенную ценность представляют вещества с сочетанием сегнетоэлектрических и ферромагнитных или слабо

ферромагнитных свойств. Особое внимание уделяется соединению $(\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})\text{FeO}_3$, а также твердым растворам в системах BiFeO_3 с LaFeO_3 и другими редкоземельными ортоферритами. Поэтому в настоящей работе предприняты исследования твердых растворов систем $\text{BiFeO}_3\text{—LaMnO}_3$ (I) и $\text{BiFeO}_3\text{—BiTmO}_3$ (II), поскольку интересна попытка введения катионов Mn и Tm в это соединение и, поскольку, к сожалению, до сих пор нет работ по синтезу и исследованию влияния LaMnO_3 на свойства этого соединения, хотя само это соединение LaMnO_3 изучено в работе [7].

В данной работе были синтезированы и исследованы свойства этих систем, полученных твердофазным методом из Fe_2O_3 (осч), La_2O_3 (осч), Mn_2O_3 (осч), $\text{Tm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (осч). Сначала синтезировались крайние компоненты BiFeO_3 , BiTmO_3 и LaMnO_3 , которые затем тщательно перемешивались в агатовой ступке "Retsch". Полученный порошок переводился в таблетки методом полусухого прессования с этиловым спиртом при давлении 90 кг/см^2 и времени выдержки 3 мин. Таблетки обжигались в печах системы "Nabertherm" при оптимальных условиях, выбранных с помощью термогравиметрического анализа. Поскольку твердые растворы системы $\text{BiFeO}_3\text{—LaMnO}_3$ отжигались в воздухе, при температуре не выше 1523 К , валентность ионов Mn^{3+} не изменялась, что подтверждено данными ИК-спектроскопии, которые не установили присутствие Mn^{4+} -ионов в образцах после отжига при этих температурах.

Термографический анализ выполнялся на установке "Netsch"—Simultaneous Thermal Analyser STA-409. Навески составляли 30 мг, температура измерялась платина—платинородиевой термопарой, в качестве эталона служила прокаленная $\alpha\text{—Al}_2\text{O}_3$. Дифференциально—термический анализ смеси оксидов исходных элементов системы прокаленных при 1073 К (800°C) с одновременной записью кривой потери массы и дифференциальной кривой потери массы проводили от комнатной температуры до 1273 К в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10 град./мин , термографирование каждого состава производилось не менее трех раз.

Термографический анализ, проведенный в широком температурном интервале, обнаруживает фазовый переход $\alpha\text{—BiFeO}_3$ в $\beta\text{—BiFeO}_3$ при 1101.5 К с последующим плавлением при 1207 К , что согласуется с литературными данными. Небольшое отклонение в температуре фазового перехода (1101.5 К у BiFeO_3 поликристал-

лического состава и 1098 К на монокристаллах связываем с различными условиями синтеза [8].

Введение BiTmO_3 в BiFeO_3 приводит к снижению температуры фазового перехода с 1101.5 К у BiFeO_3 до 1078 К у $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.75}\text{Tm}_{0.25})\text{O}_3$. В системе I отмечаем отсутствие фазового перехода при легировании феррита висмута LaMnO_3 . Дериватограммы были сняты на отожженной керамике, запись проводилась до 1273 К.

Для решения вопроса о структуре полученных твердых растворов систем был выполнен рентгенографический анализ по методу порошка с ионизационной регистрацией дифракционных максимумов на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении при скорости вращения гониометра 4 град./мин. Для идентификации фазового состава использовались данные картотеки ASTM. Погрешность измерения постоянной решетки $\pm 0.002 \text{ \AA}$.

С помощью этого метода было показано, что введение уже 5 мол.% BiTmO_3 приводит к нарушению гомогенности образца. BiTmO_3 имеет структуру пироклора, которая может быть переведена в структуру перовскита под воздействием гидростатического давления. Очевидно, что и непрерывный ряд твердых растворов в системе II может быть синтезирован под давлением. Наконец, ион Tm может быть введен в BiTmO_3 с помощью других соединений, имеющих структуру не пироклора, а перовскита, например, LaTmO_3 или TmMnO_3 . Первый имеет моноклинно искаженную подъячейку с параметром $a \approx 4.2 \text{ \AA}$, второй — гексагональную с параметрами $a=6.092 \text{ \AA}$, $c=11.37 \text{ \AA}$ [1].

В системе I установлено существование непрерывного ряда твердых растворов со структурой перовскита (образцы были синтезированы через 10 мол.%). Показано, что если крайние компоненты этой системы имеют ромбоэдрическое (BiFeO_3) и моноклинное (LaMnO_3) искажение подъячеек, то в твердых растворах существуют области с кубической (средние составы) и тетрагональной структурами ($c/a < 1$, состав $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$), рис. 1. Появление тетрагональной структуры может быть связано с влиянием Ян-Теллеровского катиона Mn^{3+} , а переход ее в кубическую при повышении содержания LaMnO_3 — со статистическим размещением ионов металлов по подрешеткам. Из дифракционных исследований также видно, что состав $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}(\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$ имеет кубическую структуру с сильно

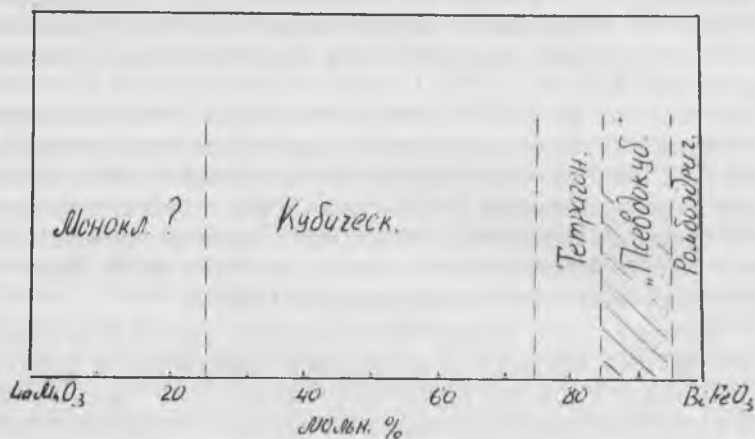


Рис. 1. Типы структур в системе $\text{BiFeO}_3\text{--LaMnO}_3$ в зависимости от состава.

уширенными линиями (на рис. 1 эта структура названа “псевдокубической”).

Такое множество структур обуславливает существование морфотропных границ, а также наличие экстремальных свойств у составов, отвечающих этим границам. Особый интерес представляют границы между тетрагональной и ромбоэдрической структурами, то есть состав $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}(\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$. Согласно теории размытых фазовых переходов [10] сегнетоэлектрик состоит из доменов с разными T_c и различающихся по составу. В области морфотропной фазовой границы средний размер микрообластей увеличивается, а флуктуации состава снижаются, что ведет к снижению дисперсии T_c . По свойствам этот состав может характеризоваться высокими значениями диэлектрической проницаемости и низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь.

В настоящее время недостаточно исследований остается область твердых растворов на основе LaMnO_3 . В этой области возможно существование еще одной границы, разделяющей ее на моноклинную и ромбоэдрическую подобласти.

Параметры решетки в системе I меняются с составом достаточно плавно и не обнаруживают резких скачков на границах.

Полученные результаты стимулируют дальнейшие исследования по уточнению фазовых границ, диэлектрических и магнитных свойств, исследования по выращиванию мелких СМ-монокристаллов твердых растворов, их изучение, в том числе магнитоэлектрического взаимодействия вблизи морфотропных границ.

Выводы

Синтезированы и исследованы методами дериватографии и РФА образцы систем $\text{BiFeO}_3\text{—LaMnO}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{—BiTmO}_3$. Показано, что введение туллия приводит к некоторому снижению температуры $\alpha - \beta$ перехода BiFeO_3 . Показано, что предел растворимости BiTmO_3 в BiFeO_3 составляет менее 5 мол.%. Показано, что в системе $\text{BiFeO}_3\text{—LaMnO}_3$ существует непрерывный ряд твердых растворов со структурой перовскита и с различными типами искажения подъячейки. Сделано предположение, что оптимальными диэлектрическими свойствами может обладать состав $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}(\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{O}_3$, отвечающий морфотропной границе между ромбоэдрической и тетрагональной структурами.

1. *Venevtsev Yu. N., Gagulin V. V., Zhitomirsky D.* Material science aspects of segnetic—magnetism problem // *Ferroelectrics*, 1987, vol. 73, p.221—248.

2. *Венецев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н.* Сегнетомагнетики.— М.: Наука, 1982, 224 с.

3. *Royen P., Swars K.* Das system Wismutoxyd—Eisenoxyd in Bereich von 0 bis 55 mol.% Eisenoxyd // *Angew. Chem.*, 1957, vol. 5, №24, p. 779.

4. *Киселев С. В., Озеров Р. П., Жданов Г. С.* Нейтронорафическое обнаружение магнитного упорядочения в сегнетоэлектрике BiFeO_3 // *ДАН СССР*, 1962, т. 145, №6, с. 1255—1258.

5. *Sosnovska I., Peterlin—Neumaier T., Steickele E.* Spiral magnetic ordering of bismuth ferrite // *J. Phys. C.: Sol. State Phys.*, 1982, 15, 4835.

6. *Van Wood E., Austin A. E.* Possible application for magnetoelectric materials // *Inter. J. Magn.*, vol. 5, p. 303—315.

7. *Harry L., Yakel Jr.* On the structures of some compounds of the perovskite type // *Acta Cryst.*, 1955, vol. 8, p. 394—398.

8. *Томашпольский Ю. Я., Скориков В. М., Венецев Ю. Н., Сперанская Е. И.* О выращивании и некоторых структурных исследованиях моно-

кристаллов сегнетомагнетика BiFeO_3 // Неорг. Матер., 1966, т. 2, №4, с. 707–711.

9. *Фесенко Е. Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество.— М.: Атомиздат, 1972, 247 с.

10. *Олехнович И. М., Салак А. Н., Савчук В. К. и др.* Размытые сегнетоэлектрические фазовые переходы в системах метастабильных перовскитов с морфотропной фазовой границей // ФТТ, 1994, т. 36, №5, с. 1341–1349.

АНОМАЛЬНОЕ ОТНОШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ СЕГНЕТО- И ПАРА- ФАЗ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

1. Введение

Сегнетоэлектрики, подобные $\text{Cs}(\text{D}_2)_x(\text{H}_2)_{1-x}\text{PO}_4$, при температуре T , меньшей температуры фазового перехода T_i , имеют свойства типа смещения, а при большей температуре — свойства типа порядок—беспорядок. Температурная зависимость диэлектрической восприимчивости этих кристаллов, характерная для сегнетоэлектриков типа порядок—беспорядок с фазовым переходом второго рода, сменяется зависимостью, присущей сегнетоэлектрикам типа смещения с фазовым переходом первого рода по мере увеличения концентрации дейтерия [1].

В структурных фазовых переходах ионы мягкой подрешетки (мягкие ионы) совершают необратимо большие смещения $\vec{X}_{\vec{n}}$ от нейтральных центров элементарных ячеек, имеющих векторы решетки \vec{n} , или сдвиги $\delta\vec{X}_{\vec{n}}$ от положений равновесия $h_{\vec{n}}\vec{s}_{\vec{n}}$ в гауссовских потенциальных ямах глубиной U_0 , являющихся полюсами псевдоспинов $s_{\vec{n}} = \pm 1$, с координатами $\pm h_{\vec{n}}$; $\delta\vec{X}_{\vec{n}} = \vec{X}_{\vec{n}} - h_{\vec{n}}\vec{s}_{\vec{n}}$. Возвращающие силы, действующие на эти ионы, обращаются в нуль, потенциальная энергия мягких ионов $U_{\vec{n}}(\vec{X}_{\vec{n}})$ достигает пороговой постоянной $U_0(r)$, которая определяется средним расстоянием r между атомами, если температура становится равной температуре потери устойчивости $T_0 = U_0/k_B$ (k_B — постоянная Больцмана, дипольный момент элементарной ячейки кристалла равен $\vec{d}_{\vec{n}} = e\vec{X}_{\vec{n}}$, e — заряд мягкого иона). Поляризация $\vec{P} = \sum \vec{d}_{\vec{n}}$ и диэлектрическая восприимчивость кристалла к увеличиваются почти неограниченно, модуль поляризационной упругости κ^{-1} и собственная частота мягкой подрешетки ω_c убывают к нулю.

Положительная обратная связь между поляризацией и молекулярным электрическим полем Лоренца [2] с напряженностью

$E_\lambda = P/\gamma \epsilon_0$ (ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, γ — фактор Лоренца) вызывает лавинообразное нарастание (распад), пока взаимодействие с упругими подрешетками не стабилизирует поляризацию.

Когда движение мягких ионов через потенциальные барьеры между потенциальными ямами усредняет их потенциальную энергию до $U_c < U_{\pi^+} = U_c = k_\theta T_c < U_0$ при температуре Кюри $T_c < T_l < T_0$ и мягкие ионы оказываются в безразличном равновесии, сильные флуктуации поля Лоренца δE_λ и поляризации δP достигают величины поляризации, $\delta P = P$, и вызывают лавинообразное их увеличение (распад). Поле Лоренца E_λ деформирует потенциальные ямы, так что сегнетоэлектрик типа порядок—беспорядок превращается в сегнетоэлектрик типа смещения [3].

2. Экранированное молекулярное поле

Поляризация мягкой подрешетки возникает в результате коллективного взаимодействия числа g ионов в каждом объеме корреляции V_c , радиус которого совпадает с дебаевским радиусом D [4]. Энергия этого взаимодействия, приходящаяся на один ион, $U_0^+(r) = e^2 g/4\pi\epsilon_0 r$, вблизи T_l больше, чем средняя тепловая энергия $E = k_\theta T_0$. Внутри кристалла силы взаимодействия уравниваются и создают только всестороннее сжатие, так что ионы движутся в макроскопической потенциальной яме кристалла в первом приближении свободно. Их эффективная потенциальная энергия с потенциалом

$$\epsilon\varphi = \epsilon\varphi^+ - U_0^+ = \sigma_e^2 e^2 g/4\pi\epsilon_0 r = \sigma_e^2 U_0^+ = U_0$$

меньше тепловой энергии $k_\theta T$, (σ_e — коэффициент экранирования).

В силу того, что длина волны их электрического поля

$$\lambda = \left(\frac{m c^2}{k_\theta T} \right)^{1/2} \quad D \gg D$$

гораздо больше дебаевского радиуса экранирования, это квазистатическое поле определяется теоремой Гаусса и условием Лоренца [4], эквивалентным уравнению непрерывности.

В этом уравнении плотность электрического тока \vec{j} определяется положениями X' , $\chi = X - X'$, движениями t , $\tau = t - t'$, всех

ионов и напряженностью молекулярного электрического поля $\vec{E}(\chi, \tau)$ [4] в запаздывающие моменты τ в удаленных точках χ

$$\vec{j}(X, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 X' f(\chi, \tau, E'(\chi, \tau)), \quad (1)$$

Здесь функция f представляется разложением в ряд по малым $\chi/\lambda \ll 1$, $\tau/\omega_p \ll 1$, $E'/(U_0/r) \ll 1$:

$$f(\chi, \tau, E') = f(0) + \left(\frac{df}{d\chi} \cdot \frac{d\chi}{dE} + \frac{df}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dE} \right)_0 E' + \dots ;$$

$$f(0) = 0 .$$

$\vec{j} = \vec{j}_p + \vec{j}_c$, плотность тока приближенно равна сумме плотности тока поляризации

$$\vec{j}_p = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 X' \epsilon_0 \kappa_p E = \frac{dP}{Dt} \quad (2)$$

$$P = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 X' \rho_0 X'$$

с локально равновесной плотностью заряда ρ_0 и тока проводимости

$$\vec{j}_c = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3 X' \left[\frac{df}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dE} \right]_{E=0} \vec{E}, \quad (3)$$

с плотностью экранирующего заряда

$$\rho_s = - \frac{\epsilon_0}{X} \frac{d\varphi}{dX}$$

Плотность $\rho_0 = NW(X)$ задается плотностью вероятности $W(\vec{X}_{\vec{n}}; \vec{p}_{\vec{n}})$ положений ионов с локально нормировочным коэффициентом $N_0(X)$. Локально равновесное распределение плотности вероятности $W(\vec{X}_{\vec{n}}; \vec{p}_{\vec{n}})$ как функция координат $\vec{X}_{\vec{n}}$ и импульсов $\vec{p}_{\vec{n}}$ является решением стационарного бесстолкновительного кинетического уравнения [4],

$$W(\vec{X}_{\vec{n}}; \vec{p}_{\vec{n}}) = \int d^3 p \ C \exp \left\{ - \frac{p^2}{2mk_0 T} - \frac{e\varphi}{k_e T} \right\} = N_0(X) \exp \left\{ - \frac{e\varphi}{k_e T} \right\}$$

так же как и первое слагаемое ее разложения в ряд по $\frac{e\varphi}{k_e T}$. Поэтому локально равновесная плотность заряда равна

$$\rho_0(X) = N_0(X) \cdot \frac{\exp(X)}{k_e T}$$

Симметрия объема корреляции V_c приводит к зависимости

$$N_0(X) = N_0(y),$$

$$y = \frac{X^2}{D^2}.$$

Если $y=0$, то $N_0(0) = 0$, если $y=1$, то $N_0(1) = N$, если $0 < y < 1$, то $N_0 = N_0(0) + \left(\frac{dN_0}{dy}\right)y + \dots = Ny$.

Если $y > 1$, то объем V_c нейтрализуется экранирующим током, и

$$\rho_0(X) = \frac{-4\epsilon_0 X^2}{D^4} \quad (4)$$

Теорема Гаусса при этой плотности заряда $\rho = \rho_0 + \rho_s$ дает уравнение Пуассона в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dX^2} - \frac{1}{X} \frac{d\varphi}{dX} = \frac{4X^2}{D^4} \varphi \quad (5)$$

Его решение подстановкой $y = X^2/D^2$ дает потенциальную энергию мягкой подрешетки, равную суперпозиции пар потенциальных ям

$$U_n = \sum_{\vec{n}^*} U_0(r) \left(1 - \exp \left\{ - \left[\frac{X_{\vec{n}^*}}{D_0} \right]^2 \right\} \right) \quad (6)$$

Если энергия $E = k_e T$ равна пороговой постоянной U_0 , устойчивость мягкой подрешетки обеспечивается взаимодействием с упругими подрешетками. Энергия этого взаимодействия равна

$$U_{nc} = \sum_{\vec{n}^*} U_{01}(r) \left(1 - \exp \left[- \frac{X_{\vec{n}^*}^2}{D_1^2} \right] \right), \quad (7)$$

где $D_1 > D$ приближенно равна постоянной решетки d .

Упругое взаимодействие между мягкими ионами дает вклад в энергию мягкой подрешетки:

$$U_{nn'} = \sum_{\vec{n} \vec{n}'} \frac{1}{2} C_{\vec{n} \vec{n}'} (\delta \vec{X}_{\vec{n}'} - \delta \vec{X}_{\vec{n}})^2 = U_{nn'}^s + U_{nn'}^\delta + U_{nn'}^{s\delta} \quad (8)$$

где $C_{\vec{n} \vec{n}'}$ есть упругость парного взаимодействия.

Энергия псевдоспиновой системы в приближении среднего поля [5]

$$U_{nn'}^s = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{n}'} C_{\vec{n} \vec{n}'} e^2 h^2 (\vec{s}_{\vec{n}'} - \vec{s}_{\vec{n}})^2 = e^2 h^2 s^2 N E_0 - 2e^2 h^2 s E_0 \sum_{\vec{n}} \vec{s}_{\vec{n}} \quad (9)$$

Энергия ее колебаний [5] равна

$$U_{nn'}^\delta = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \vec{n}'} C_{\vec{n} \vec{n}'} (\delta \vec{X}_{\vec{n}'} - \delta \vec{X}_{\vec{n}})^2 = \\ = \frac{1}{4} \sum_{\vec{n} \vec{n}'} C \left[(\delta \vec{X}_{\vec{n}'} + \vec{d} - \delta \vec{X}_{\vec{n}})^2 + (\delta \vec{X}_{\vec{n}'} - \vec{d} - \delta \vec{X}_{\vec{n}})^2 \right] \quad (10)$$

а энергия взаимодействия между спин-системой и колебательной системой обращается в нуль

$$U_{nn'}^{s\delta} = 2 \sum_{\vec{n} \vec{n}'} C_{\vec{n} \vec{n}'} h (\vec{s}_{\vec{n}'} - \vec{s}_{\vec{n}}) (\delta \vec{X}_{\vec{n}'} - \delta \vec{X}_{\vec{n}}) = 0 ;$$

$$\sum_{\vec{n}} \frac{C_{\vec{n} \vec{n}'} h}{e} = E_0 ,$$

$$\sum_{\vec{n}} \frac{C_{\vec{n} \vec{n}'} h}{e} \vec{s}_{\vec{n}} = \langle E_\lambda \rangle = E_0 s$$

— максимальная и средняя напряженности молекулярного поля, $s = \langle s_{\vec{n}} \rangle$ есть средний псевдоспин. Поляризация $\vec{P} = \sum_{\vec{n}} \vec{d}_{\vec{n}}$ со-

здает молекулярное поле Лоренца-Вейсса с напряженностью E_λ , которое включается функцией Хэвисайда $\Theta(P) = 1$, если $P \geq 0$, и $\Theta(P) = 0$, если $P < 1$.

В этом поле мягкая решетка приобретает энергию

$$U_\lambda = -(\vec{P} \vec{E}_\lambda) = -\frac{\vec{P}^2}{\gamma \epsilon_0} = -f \sum_{\vec{n} \vec{n}'} \vec{X}_{\vec{n}} \vec{X}_{\vec{n}'}, \quad (11)$$

Во внешнем электрическом поле напряженности E эта подрешетка приобретает энергию

$$\begin{aligned}
 U_E &= U_E^s + U_E^\delta, \\
 E_E^s &= -esh\vec{E} \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} \vec{P}_{\vec{n}}, \\
 U_E^\delta &= -e\vec{E} \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} s_{\vec{n}} \delta \vec{X}_{\vec{n}}
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

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

$$H_k(\vec{p}_{\vec{n}}) = \sum \frac{\vec{p}_{\vec{n}}^2}{2m_{\vec{n}}}$$

где $\vec{p}_{\vec{n}}$ — есть импульсы мягких ионов.

$$H = H_k + U_n + U_{nc} + U_{nn}^\delta + U_{nn}^s + U_\lambda + U_E. \tag{13}$$

3. Мягкая подрешетка и псевдоспиновая система

Сильно экранированное молекулярное электрическое поле создает узкие потенциальные ямы мягких ионов и широкую яму стабилизирующего взаимодействия, $D \ll D_1$. Если смещение $X_{\vec{n}}$ примерно равно D_1 , то энергия среднего сдвига мягких ионов становится постоянной, стабилизирующее поле включается функцией Хэвисайда $\Theta(X_{\vec{n}} - D_1)$,

$$U_{01} \left(1 - \exp \left[- \frac{X_{\vec{n}}^2}{D_1^2} \right] \right) \approx U_{01} \Theta(X_{\vec{n}} - D_1),$$

а тепловая энергия $E = k_\theta T$ становится больше чем U_c ,

$$U_c = \langle U_{\vec{n}}(X_{\vec{n}}) \rangle_{D_1} < U_0,$$

которая является пространственно усредненной по ширине ямы D_1 .

Движение мягких ионов в этой яме со средними энергией $E^* = mV^2/2$ и скоростью $V^2 = 2(E - U_c)/m$ между столкновениями со стенками ямы есть свободные колебания с собственной частотой эффективного линейного осциллятора $\nu_c = \omega_c / 2\pi$ и упругостью b

$$v_c = \frac{V}{4D_1} \quad (14)$$

$$\omega_c^2 = 4\pi^2 v_c^2 = \frac{4\pi^2 2(E - U_0)}{16mD_1^2} = \frac{b}{m}$$

$$b = \frac{\beta}{k_s} (E - U_c) \Theta (E - U_c) \quad (15)$$

$$\beta = \frac{\pi^2 k}{2D_1^2}$$

которая включается, если $E < U_c$.

Слабо экранированное молекулярное поле создает широкие потенциальные ямы мягких ионов, $D \gg D_1$ и квазиупругие возвращающие силы с жесткостью b_{nc} , которая является функцией сдвигов мягких ионов $X_{\vec{n}}$

$$b_{nc} = \frac{U_{01}}{D_1^2} \exp \left\{ - \frac{X_{\vec{n}}^2}{D_1^2} \right\}$$

Средняя упругость стабилизирующего взаимодействия определяется амплитудой сдвига $X_{0\vec{n}} = \max X_{\vec{n}}$,

$$b(X_{0\vec{n}}) = \langle b(X_{\vec{n}}) \rangle = \frac{U_{01}}{2D_1^2} \exp \left\{ - \frac{X_{0\vec{n}}^2}{D_1^2} \right\} \Theta (E - U_c) =$$

$$= \left[b_0 + U_{01} \frac{X_{0\vec{n}}^2}{D_1^2} \right] \Theta (E - U_0) = [b_0 + \beta(E - U_0)] \Theta (E - U_0). \quad (16)$$

Если энергия $E < U_c$, то движение мягких ионов есть колебания в потенциальных ямах, например, с $s_{\vec{n}} = +1$, с амплитудой $X_{0\vec{n}}$, которая определяется уравнением точек поворота

$$E - U_{\vec{n}}(X_{\vec{n}}) = 0. \quad (17)$$

$$X_{0\vec{n}}^2 = D_0^2 \ln \left(\frac{U_0}{U_0 - E} \right). \quad (18)$$

Мягкий ион подобен эффективному линейному осциллятору с упругостью

$$a_{\vec{n}}(\delta X_{\vec{n}}) = \left(\frac{2U_0}{D_0^2} \right) \exp \left\{ - \left(\frac{\delta X_{\vec{n}}}{D} \right)^2 \right\}. \quad (19)$$

Ее усреднение по периоду колебаний, если $E - U_0 \ll U_0$, определяет собственную частоту мягкой подрешетки ω_c и ее упругость $a(X_{0\vec{n}})$

$$\begin{aligned}\omega_c^2 &= \frac{\alpha(U_0 - E)}{mk_b}, \\ \alpha &= \frac{\alpha' \Theta(U_0 - E)}{\ln(U_0 / (U_0 - E))}, \\ \alpha' &= \frac{\pi^2 k_b}{2D_0^2}.\end{aligned}\quad (20)$$

$$\begin{aligned}a(X_{0\vec{n}}) &= \omega_c^2 m = \frac{\alpha(U_0 - E)}{k_b}, \\ \alpha &= \frac{\pi^2 k_b}{2D^2},\end{aligned}\quad (21)$$

$$D^2 = \frac{3D_0^2}{2}.$$

Энергия мягкой подрешетки равна сумме энергии эффективных линейных осцилляторов U_e и их скрытых энергий W

$$U_e = \sum_{\vec{n}, s_{\vec{n}}} U_{\vec{n}}^e(X_{\vec{n}}) = \sum_{\vec{n}, s_{\vec{n}}} \frac{1}{2} a(X_{0\vec{n}}) (X_{\vec{n}} - h s_{\vec{n}})^2, \quad (22)$$

$$W = \sum_{\vec{n}, s_{\vec{n}}} W_{\vec{n}}(\vec{P}_{\vec{n}}) = \sum_{\vec{n}, s_{\vec{n}}} (E_{\vec{n}} - U_{\vec{n}}^e(0)), \quad (23)$$

которые определяются амплитудой импульса $\vec{p}_{0\vec{n}}$.

$$U_e = \sum_{\vec{n}, s_{\vec{n}}} \frac{1}{2} a(X_{\vec{n}}) (X_{\vec{n}} - h s_{\vec{n}})^2. \quad (24)$$

Гамильтониан мягкой подрешетки тогда принимает вид

$$\begin{aligned}H &= H_k + W + H_e + H_s \\ H_e &= U_e + U_{nn'} + U_s + U_E\end{aligned}\quad (25)$$

В статистической сумме Z мягкой подрешетки с фазовыми координатами $X_{\vec{n}}, \vec{p}_{\vec{n}}, s_{\vec{n}}$ выделяется произведение числа микро-

стояний $\Omega(E_{\vec{n}})$ с энергией $E = (\vec{p}_{\vec{n}})^2 / 2m$ и выражения, содержащего импульсы $\vec{p}_{\vec{n}}$.

$$\Delta(E_{\vec{n}}) = \Omega(E_{\vec{n}}) \exp \left\{ - \frac{H_k(\vec{p}_{\vec{n}}) + W(\vec{p}_{\vec{n}})}{k_b T} \right\} \sim \delta(E - \langle E(\langle \delta X_{0\vec{n}} \rangle) \rangle)$$

которое пропорционально δ -функции Дирака от средней энергии осциллятора $\langle E(\langle \delta X_{0\vec{n}} \rangle) \rangle$, соответствующей его средней амплитуде

$$\langle X_{0\vec{n}}^2 \rangle = D_0^2 \ln \left(\frac{U_0}{U_0 - E} \right) = D^2 \ln \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right), \quad (26)$$

В результате Z становится суммой произведений

$$Z = \sum_{s_{\vec{n}}} \int \prod_{\vec{n}} d^3 X_{\vec{n}} \exp \left\{ - \frac{H_e(\langle X_{\vec{n}} \rangle s)}{k_e T} \right\} \exp \left\{ - \frac{H_s(s_{\vec{n}})}{k_e T} \right\}, \quad (27)$$

$$Z = Z_e(s, \langle X_{0\vec{n}} \rangle) Z_s$$

или произведением псевдоспиновой статистической суммы Z_s на статистическую сумму системы эффективных линейных осцилляторов $Z_e(\langle \delta X_{0\vec{n}} \rangle, s)$, в которой псевдоспин $s_{\vec{n}}$ заменен средним псевдоспином $s = \langle s_{\vec{n}} \rangle$ и амплитуда $X_{0\vec{n}}$ — средней амплитудой $\langle X_{0\vec{n}} \rangle = X_0$.

Тогда в Гамильтониане упругость $a(X_{0\vec{n}})$ заменяется средней

$$\begin{aligned} a(\langle X_{0\vec{n}} \rangle) &= \alpha (T_0 - T) \quad , \\ \alpha &= \frac{\alpha' \Theta(T_0 - T)}{\ln(T_0 / (T_0 - T))} \quad , \\ \alpha' &= \frac{\pi^2 k_b}{2D^2} \quad , \\ T_c &= \frac{U_c}{k_e} \quad , \\ T_{c1} &= \frac{2U_c}{k_e} \quad . \end{aligned} \quad (28)$$

$$b = \begin{cases} \beta (T - T_c) \Theta (T - T_c) & \text{при сильном экранировании} \\ [b_0 + \beta (T - T_{c1})] \Theta (T - T_{c1}) & \text{при слабом экранировании} \end{cases} \quad (29)$$

Сдвиги мягких ионов представляются суперпозицией монохроматических волн с волновыми векторами \vec{k} , частотами $\omega_{\vec{k}}$ и амплитудами $X_{\vec{k}}$ [5]. В результате потенциальная энергия системы эффективных осцилляторов мягкой подрешетки U_e выражается через амплитуды $X_{\vec{k}}$ монохроматических компонентов колебаний решетки [3, 5],

$$U_e = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{N}{2} [a + b] X_{\vec{k}} X_{-\vec{k}} - 2ash X_{\vec{k}}^2 + a^2 sh^2 \right) \quad (30)$$

и ее энергия в поле Лоренца-Вейсса

$$U_{\lambda} = -f' s^2 X_0^2 - f' s^2 \sum X_{\vec{k}} X_{\vec{k}} \\ f' = \frac{e^2 N^2 \Theta (X_0)}{\gamma \epsilon_0} \quad (31)$$

где $\langle X_{0\vec{n}}^2 \rangle = X_{\vec{k}}^2 = X_0^2$ есть когерентный сдвиг мягких ионов.

Тогда в Гамильтониане H_e выделяется Гамильтониан упорядочения

$$U_0 = \frac{N}{2} [(a + b - f) X_0^2 - 2esh X_0 - 2aes X_0 E + h^2 a^2 s] \quad (32)$$

и флуктуационный Гамильтониан H_f . В статистической сумме $Z = Z_0 Z_f Z_s$ выделяется сумма упорядочения Z_0 , флуктуационная сумма Z_f и псевдоспиновая сумма Z_s . В свободной энергии Ψ выделяется энергия упорядочения ψ_0 , флуктуационная энергия ψ_f и псевдоспиновая ψ_s ,

$$\Psi = \psi_0 + \psi_f + \psi_s,$$

$$\psi_0 = N [(a + b - f) X_0^2 - 2esh X_0 - 2es X_0 E + a^2 sh^2], \quad (33)$$

$$\psi_f = \psi_{ff} + \psi_{f0},$$

$$\psi_{f0} = \varphi r_0^2,$$

$$\varphi = \frac{1}{2} b_1 \int_0^{D_1} \vec{X}_{\vec{k}} \vec{X}_{-\vec{k}} \exp \left\{ - \frac{N}{2kbT} \sum (a^* + cd^2 k^2) \vec{X}_{\vec{k}} \vec{X}_{\vec{k}} \right\} \prod_{\vec{k}} d^3 X_{\vec{k}}$$

При $a^* = a + b + \varphi - f < 0$ и $k \rightarrow 0$ в сильном поле Лоренца-Вейсса — в сегнетофазе — флуктуационный интеграл φ становится большим, но не бесконечным, (т. к. $D_1 < \infty$), то ψ_0 переносится в ψ_0 и туда же включается стабилизирующее взаимодействие четвертого порядка

$$\psi_0 = N \left[(a + b + \varphi - f) X_0^2 - 2 \left(ah + \frac{eE}{2} \right) sr_0 + b_1 r_0^4 \right];$$

4. Диэлектрическая восприимчивость смешанных сегнетоэлектриков

Поляризация сегнетоэлектрика \vec{P} равна сумме дипольных моментов $\vec{d}_{\vec{n}}$ элементарных ячеек его мягкой подрешетки [6].

$$\vec{P} = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{n}} \int \prod_{\vec{n}} d^3 X_{\vec{n}} d^3 p_{\vec{n}} \vec{d}_{\vec{n}} \exp \left\{ -\frac{H}{k_b T} \right\} = esN \langle \delta \vec{X}_{\vec{n}}(s) \rangle \quad (34)$$

где среднее смещение мягких ионов

$$\langle \vec{X}_{\vec{n}} \rangle = \vec{X}_0 = \frac{1}{Z_0} \int \prod_{\vec{n}} d^3 \vec{X}_{\vec{n}} \vec{X}_{\vec{n}} \exp \left\{ -\frac{H_e(s, X_0)}{k_e T} \right\} \quad (35)$$

и средний псевдоспин

$$\langle s_{\vec{n}} \rangle = s = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{n}} s_{\vec{n}} \exp \left\{ -\frac{H_s(s_{\vec{n}}, X_0)}{k_b T} \right\} \quad (36)$$

определяются как решения системы уравнений равновесия

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial X_0} = 0 \\ \frac{\partial \Psi}{\partial s} = 0 \end{cases}$$

откуда

$$\begin{aligned} s &= th \left\{ \frac{N}{k_e T} [eshE_{\lambda} + esX_0E_z] \right\} \\ X &= \frac{as(E)h + es(E)E}{a + b + \varphi - f's^2(E)} \\ E_z &= E + f's^2(E) \end{aligned} \quad (37)$$

Если $eshE_{\lambda} \ll k_e T$ и $E \ll E_{\lambda}$ [5], то

$$s = \left[\frac{3(T_k - T)}{T_k} \right]^{1/2}, \quad (38)$$

$$T_k = \frac{ehE_0}{k_b}$$

где T_k есть температура упорядочения псевдоспинов. Поляризация

$$P = s^2 \frac{e^2 Na^* h}{a^* + b + \varphi - f^* s^2}$$

$$a^* = \alpha (T_0^* - T)$$

$$T_0^* = T_0 + \frac{e E}{2\alpha h \Theta (T_0 - T)} \quad (39)$$

$$f^* = f + \frac{eE}{2h}$$

удерживается внешним полем E и при $T > T_0$.

Диэлектрический модуль обобщенной поляризационной упругости сегнетоэлектриков смешанного типа

$$\kappa^{-1} = \epsilon_0 \frac{dE}{dP} = \epsilon_0 \left\{ \frac{dE}{dX_0} \frac{dX_0}{dP} + \frac{dE}{ds} \frac{ds}{dP} \right\} = \kappa_r^{-1} + \kappa_s^{-1}$$

равен сумме сдвигового κ_r^{-1} и псевдоспинового модулей κ_s^{-1} [7],

$$\kappa_r^{-1} = \frac{\epsilon_0}{e^2 s^2 N} \left[\alpha (T_0 - T) + \beta (T - T_c) + \alpha T_\varphi - b_0 - f' s^2 \right], \quad (40)$$

$$\kappa_r^{-1} = \frac{\epsilon_0}{e^2 s^2 N} \left[\alpha (T_0^{(-)} - T) + \beta (T - T_c) \right],$$

$$T_r^{(-)} = T_0^* + T_\varphi - T_\lambda,$$

$$T_\lambda = \frac{f}{\alpha},$$

$$T_\varphi = \frac{\varphi}{\alpha}.$$

Сегнетоэлектрики с большими дипольными моментами элементарных ячеек, с сильным полем Лоренца-Вейсса и широкими барьерами между потенциальными ямами $h \sim D_1$ имеют температуру упорядочения псевдоспинов $T_k = e h E_\lambda / k_b \gg T_0$. Их средний псевдоспин $s = 1$ равен единице, их поляризация возникает в результате сдвигов мягких ионов, они относятся к типу смещения.

Сегнетоэлектрики, в которых $T_k \ll T_c < T_0$, относятся к типу порядок—беспорядок. Сегнетоэлектрики, в которых $T_c < T_k < T_0$ относятся к смешанному типу.

Если $T < T_c$, $s \sim 1$, в сегнетоэлектриках смешанного типа

$$a = \frac{\alpha (T_0 - T)}{\ln (T_0 / (T_0 - T))} \gg \beta (T - T_c) + b_0 - f$$

$$\ln \frac{T_0}{T_0 - T} \approx \text{const}$$

$$P = e^2 s^2 N \frac{\alpha (T_0^* - T) h}{\alpha (T_0^* - T)} = e^2 s^2 N h \approx \text{const} \quad (41)$$

$$\kappa = \kappa_r + \kappa_s = \frac{C_{kw}}{T_0 - T} + \frac{C_{kws}}{T_k - T}$$

$$C_{kw} = \frac{2 e s^2 D^2 N}{\epsilon_0 \pi^2 k_b \ln (T_0 / (T_0 - T))} \gg C_{kws}$$

Если температура $T < T_2$, (T_2 — точка перелома), то $\kappa \approx \kappa_x$ и поляризационная упругость равна

$$\kappa^{-1} = \frac{\epsilon_0}{e^2 s^2 N} [\alpha (T_0 - T) + \beta (T - T_c) - f s^2] \approx C_{kw}^{-1} (T_0 - T)$$

Если $T_2, T_c < T < T_1$, напряженность поля Лоренца—Вейсса становится малой $f \rightarrow 0$, и $T_0^{(-)} \rightarrow T_0$, температура $T_0^{(-)}$ непрерывно увеличивается с ростом температуры и становится значительной логарифмическая зависимость

$$C_{kw} \sim \left[\frac{1}{\ln (T_0 / (T_0 - T))} \right]^{-1}$$

от температуры, что равнозначно увеличению постоянной Кюри—Вейсса C_{kw} и нарушению закона Кюри—Вейсса. Температурная зависимость восприимчивости приобретает точки перелома $T_2 < T_c, T_1 > T_0$.

Обратная связь между поляризацией P и полем Лоренца E_λ и нелинейности зависимости $P(E_\lambda)$ вызывают сильные флуктуации $\delta P = \epsilon_0 \kappa^{-1} \delta E_\lambda$. Когда они достигают величины поляризации, восприимчивость распадается скачком до величины, соответствующей неупорядоченной фазе

$$\delta \kappa_r^{-1} = \frac{\epsilon_0}{e^2 s^2 N} [\alpha (T_0 - T_1) - \beta (T_1 - T_c) + \alpha T_\phi - f s^2 (T_k - T_1)]$$

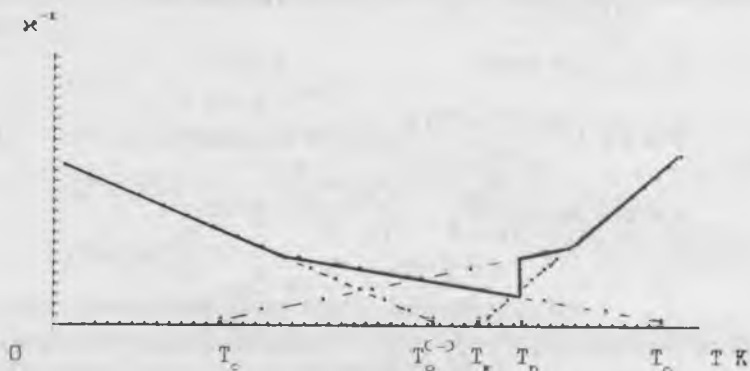


Рис. 1. Зависимость обратной диэлектрической восприимчивости от температуры для сегнетоэлектрика смешанного типа.

при температуре фазового перехода T_r , близкой к температуре потери устойчивости T_0 [7] (рис. 1). Если температура $T > T_0$, то $s \rightarrow 0$, $\alpha = 0$, то [3] сегнетоэлектрик относится к типу порядок–беспорядок, и при $\kappa^{-1} = C_{kws}^{-1} \cdot (T - T_k)$.

Отношение постоянных Кюри при температурах больших и меньших температуры перехода обратное по сравнению со стандартным. Этот результат согласуется с опытными данными работы [1].

Заключение

Существенно нелинейная модель суперпозиции Гауссовских потенциальных ям ионов мягкой подрешетки сегнетоэлектрических кристаллов приводит к удовлетворительному качественному согласию рассчитанной и опытной зависимостей диэлектрической

кой восприимчивости к (T) или модуля поляризационной упругости $\kappa^{-1}(T)$ для сегнетоэлектриков. Эта модель позволяет вычислить отклонения $\Delta\kappa^{-1}$ и $\Delta\kappa$ от зависимостей, которые получены в термодинамической теории около температуры фазового перехода.

В заключение автор выражает благодарность А. П. Леванюку, Н. М. Галияровой и другим товарищам за полезные обсуждения и советы.

1. Галиярова Н. М., Горин С. В., Вологирова Л. Х., Шильников А. В., Шувалов А. Н. // Известия АН СССР, сер. физ., 1990, т. 54, №4, с. 795–800.

2. Пановски В. К. Н., Филлипс. Классическая электродинамика. Addison–Wasley publishing company, Cambridge, 1960.

3. Лайнс М. Е., Гласс А. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Clarendon Press, Oxford, 1977, p. 157–203.

4. Александров А. Ф., Богданкевич А. С., Рухадзе А. А. Основы электродинамики плазмы. — М.: Наука, 1978, с. 20–23.

5. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — М.: Наука, 1983.

6. Кубо Р. Статистическая механика. North–Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 325–328.

7. Мокеев А. А. Тезисы докладов XII всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. Ростовский университет, Ростов–на–Дону, 1989, с. 78–79.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ КАК ХЛАДАГЕНТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Ю. В. Синявский, Г. Е. Луганский

Одной из альтернатив современным холодильным установкам, позволяющей снизить энергопотребление и исключить применение озонопасных хладагентов, может служить электрокалорическое охлаждение. В его основе лежит электрокалорический (ЭК) эффект, в наибольшей степени проявляющийся в сегнетоэлектриках при температурах их структурных фазовых переходов.

Первые предложения по использованию ЭК эффекта для целей охлаждения относятся к 1950 г [1]. Однако относительно небольшие значения этого эффекта, к тому же локализованные на малом температурном интервале, долгое время сдерживали практическую реализацию ЭК холодильных устройств. Ситуацию изменил синтез высокоплотного скандо—танталата свинца (PST) с интегральным значением ЭК эффекта $\Delta T_{ЭК}$, около 1.5°C при наложении поля напряженностью до 25 кВ/см . Последующее получение твердых растворов PST с точками Кюри во всем интервале температур работы холодильных установок позволил вплотную подойти к макетированию электрокалорических холодильных устройств [2].

Схема ЭК холодильного агрегата показана на рис. 1а. Она включает два энерготрансформирующих блока 4 и 6 с пластинами 3 из PST и его модификаций с электродами. Между пластинками имеются зазоры для прохода теплоносителя. Теплота поляризации рабочего тела (PST) в энерготрансформирующих блоках при наложении на него внешнего поля отводится посредством теплоотдатчиков 2.

Холодопроизводительность реализуется в теплоприемнике 5. Через все элементы схемы осуществляется реверсивная прокачка теплоносителя посредством нагнетателя I, работа которого согласуется с соответствующим поочередным наложением внешнего поля на пластины блоков 4 и 6 [3].

Так как относительно высокие значения ЭК эффекта для каждого сегнетоэлектрика наблюдаются в небольшом температурном диапазоне (для PST он соответствует $\pm 5^{\circ}\text{C}$ от точки Кюри), для перекрытия требуемого интервала работы холодильного агрегата

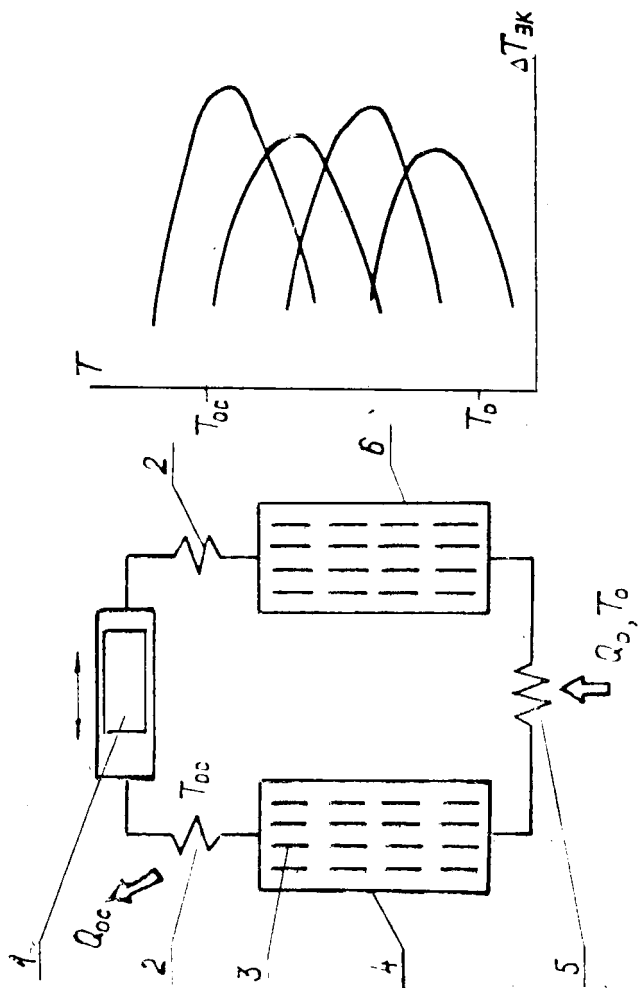


Рис.1. Принципиальная схема электрокалорического холодильного агрегата.

(обычно он не менее 50°C) в каждом блоке необходимо использовать несколько рабочих тел (или модификаций базового рабочего тела) с последовательно понижающимися температурами фазового перехода. Каждое такое рабочее тело перекрывает часть общего интервала, как это иллюстрирует рис. 16.

Работает электрокалорический холодильный агрегат следующим образом. В тот полупериод, когда поле наложено, например, на все пластины блока 4 (с рабочего тела блока 6 поле в это время снято), теплоноситель прокачивается сначала через блок 6, где охлаждается на холодных в результате деполяризации пластинах, и в теплоприемнике отбирает теплоту Q_0 от охлаждаемого объекта, находящегося при температуре T_0 . Затем теплоноситель проходит через блок 4, отбирая теплоту поляризации, и посредством теплоотдатчика 2 отводит его в окружающую среду в количестве Q_{oc} при температуре T_{oc} . В следующий полупериод поле накладывается на пластины блока 6 и снимается с пластин блока 4, а теплоноситель прокачивается в противоположном направлении.

Макет ЭК хладагрегата, выполненный в 1993 г в МЭИ по рассмотренной схеме, содержал в блоках суммарно около 400 г PST и его модификаций в виде пластин толщиной 0.3 мм. Рабочее тело имело точки Кюри 20, 15, 10 и 5°C и позволяло при наложении—снятии внешнего поля до 25 кВ/см перекрыть интервал температур от $+20$ до $+5^{\circ}\text{C}$, т. е. понизить температуру жидкого теплоносителя на 15 градусов.

Результаты исследования макета при пониженных значениях внешнего поля приведены на рис.2 в виде зависимости разности температур жидкого теплоносителя на концах рабочих блоков ΔT_l от частоты следования циклов наложения—снятия внешнего поля f . Кривые 1, 2 и 3 отвечают различным расходам теплоносителя (соответственно 2.5; 1.5 и 1.0 $\text{cm}^3/\text{цикл}$) при наложении поля напряженностью 15 кВ/см. Увеличение напряженности до 18.5 Кв/см (точка 4 на рисунке) позволило перекрыть интервал температур в 12.7°C . Исследования макета продолжаются, но уже нет сомнения, что при номинальном значении прикладываемого поля в 25 кВ/см расчетный интервал температур в 15 градусов будет перекрыт.

Макетирование подтвердило работоспособность ЭК холодильных агрегатов и показало, что их дальнейшее практическое использование будет во многом зависеть от синтеза сегнетоэлектриков, удовлетворяющих основным требованиям, предъявляемым к

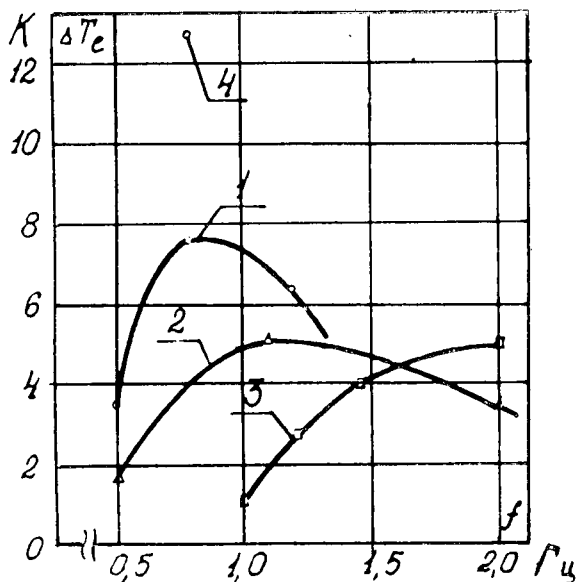


Рис.2. Результаты предварительного экспериментального исследования макета ЭК холодильного агрегата.

ним как к хладагентам. Для выявления этих требований проведено соответствующее расчетное исследование, результаты которого приведены ниже.

Прежде всего необходимо отметить, что исходя из принципа действия ЭК холодильного агрегата, его практическая реализация требует, чтобы рабочие тела характеризовались как можно большим температурным диапазоном, в котором наблюдается высокая аномальность их электро- и теплофизических свойств, т. е. сегнетоэлектрики должны иметь "размытый" фазовый переход. При "пиковом" характере зависимости $\Delta T_{ЭК}$ от температуры в этой области не только существенно снизится эффективность ЭК агрегата и значительно возрастет время выхода системы на стационарный режим, но и появляется большая вероятность вообще невывода системы на расчетный режим. Отсюда вытекает важное практическое следствие — рабочими телами, по сути, могут слу-

жить только керамические сегнетоэлектрики с высокими значениями теплот фазовых переходов, а следовательно, и большими ЭК эффектами.

Было проанализировано влияние интегральной величины ЭК эффекта $\Delta T_{ЭК}$ на такие показатели ЭК холодильных агрегатов, как КПД η_e и требуемая масса рабочего тела m на единицу холодопроизводительности. Полученные зависимости приведены на рис.3. Расчеты были выполнены в предположении, что теплообмен в пластинчато-шелевой конструкции блоков характеризуется критерием Нуссельта $Nu = 2$. Это близко к значениям Nu , полученным нами при экспериментальном исследовании макета [4].

Массовый показатель γ (штриховые линии на рисунке) улучшается при увеличении $\Delta T_{ЭК}$, причем особенно значительно в области $\Delta T_{ЭК} = 1-3^\circ\text{C}$. Повышение частоты следования циклов f также ведет к улучшению m .

Чтобы ЭК агрегат по общей массе не превышал современный, показатель m должен находиться на уровне 0.05 кг/Вт . Из графиков видно, что при малых частотах этого можно добиться только в случае, если рабочие тела будут характеризоваться $\Delta T_{ЭК} = 4-5^\circ\text{C}$. При частотах $f > 2 \text{ Гц}$ такие m могут быть при $\Delta T_{ЭК} > 2^\circ\text{C}$.

Увеличение интегрального значения ЭК эффекта $\Delta T_{ЭК}$ ведет к улучшению также и КПД (сплошные линии на рисунке) холодильного агрегата, причем наиболее существенно до величины $\Delta T_{ЭК} = 3^\circ\text{C}$. При более высоких $\Delta T_{ЭК}$ темп роста η_e снижается.

Наибольшим значениям КПД отвечают относительно небольшие частоты следования циклов f . Так, при частоте $f = 1 \text{ Гц}$ КПД ЭК агрегата может составить 38% ($\Delta T_{ЭК} = 1^\circ\text{C}$) и 54% ($\Delta T_{ЭК} = 3^\circ\text{C}$). Увеличение частоты до 3 Гц снижает значения КПД соответственно до 30% и 44%.

В целом графики наглядно показывают, что по КПД электрокалорические холодильные агрегаты даже при $\Delta T_{ЭК} = 1.5-2^\circ\text{C}$ могут быть существенно лучше современных фреоновых, расчетный КПД которых при аналогичных режимах не превышает 25-28%.

Общий характер улучшения технических показателей ЭК агрегата при увеличении $\Delta T_{ЭК}$ связан прежде всего с уменьшением требуемой в этом случае массы рабочего тела и, как следствие, снижением практически всех видов потерь энергии и, в особен-

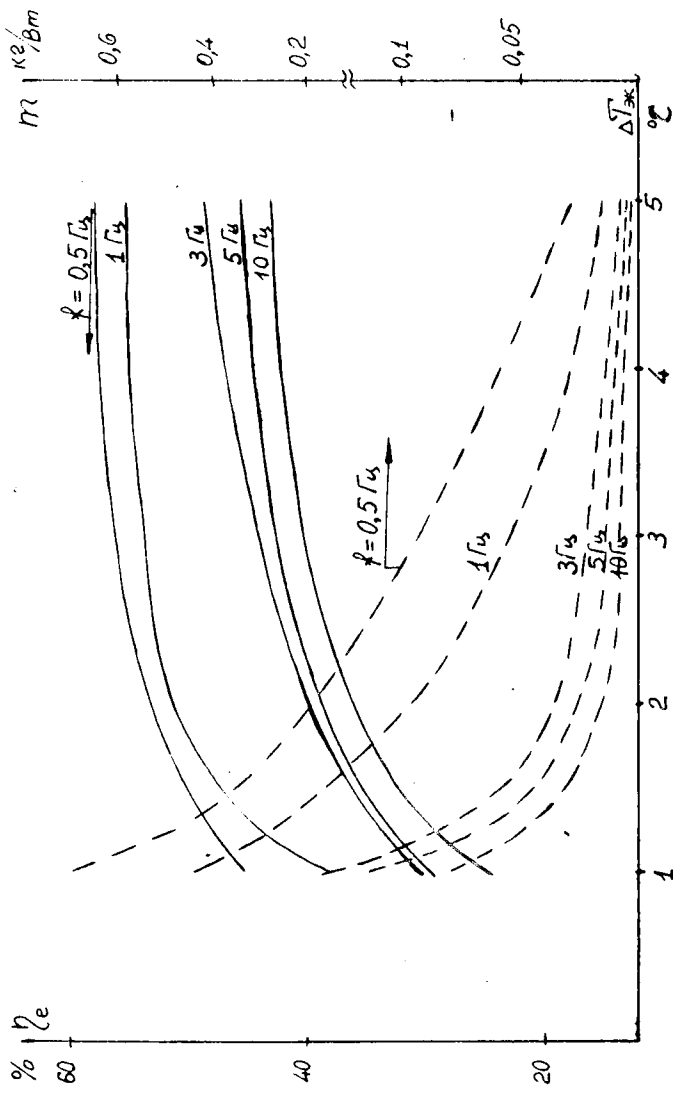


Рис.3. Зависимость технических показателей ЭК холодильного агрегата от интегрального значения ЭК эффекта рабочего тела.

ности, обусловленных гидравлическим сопротивлением и возвратом энергии при снятии поля с рабочих элементов.

Таким образом, чтобы ЭК агрегаты были конкурентны по основным техническим характеристикам, применяемые рабочие тела должны иметь интегральные значения ЭК эффекта не ниже $\Delta T_{ЭК} = 2-3^{\circ}\text{C}$, причем прежде всего это обусловлено массовыми показателями. Последние теоретические исследования показали, что такие значения $\Delta T_{ЭК}$ могут иметь, например, сегнетоэлектрики в области их фазовых структурных переходов типа АС-СЭ.

Из ряда альтернатив материалов с примерно одинаковыми $\Delta T_{ЭК}$ предпочтение будет отдано, естественно, той, которая обеспечивает меньшую стоимость изготовления рабочих элементов. Однако при этом определенную роль могут здесь сыграть и теплофизические свойства (прежде всего теплоемкость и теплопроводность) конкретных материалов. Следует иметь в виду, что увеличение теплопроводности рабочего тела ведет как к заметному снижению требуемой массы рабочего тела, так и к некоторому повышению КПД агрегата при прочих равных условиях. Положительно сказывается на снижении массы рабочего тела и его более высокая удельная теплоемкость.

Для создания эффективных ЭК холодильных агрегатов важное значение имеет также толщина единичных элементов, из которых монтируются рабочие блоки.

Наши эксперименты с PST показали, что собственно процессы поляризации-деполяризации позволяют осуществлять цикличность процессов в ЭК агрегате с частотой до 50—60 Гц. Однако в реальной установке частота лимитируется процессами отвода-подвода теплоты к рабочим элементам со стороны теплоносителя. Это однозначно требует уменьшения толщины элементов, но при этом возрастает отрицательная роль теплоемкости теплоносителя, находящегося в щелях рабочего блока в моменты переключения поля. В силу этого существуют оптимальные толщины элементов "b". Результаты наших расчетов по влиянию "b" на КПД ЭК агрегата η_e и требуемую удельную массу "m" рабочего тела приведены на рис.4. Расчеты выполнены применительно к рабочему телу, характеризующемуся величиной $\Delta T_{ЭК} = 1.5^{\circ}\text{C}$; теплообмен отвечает критерию $Nu = 2$.

Графики подтверждают наличие оптимальных "b", причем для η_e и "m" численно они практически совпадают. Во всем исследованном диапазоне по величине частоты циклов (0.5 — 10 Гц) оп-

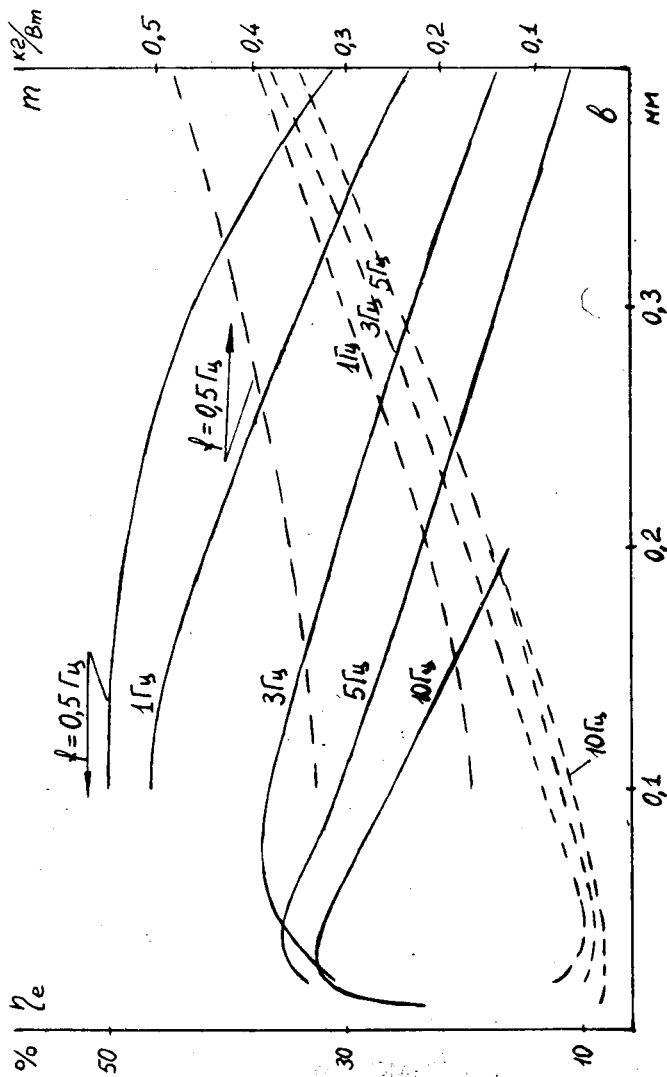


Рис.4. Влияние частоты циклов и толщины рабочих элементов на технические показатели ЭК холодильных агрегатов.

тимальные “b” имеют значения, не превышающие 0.1 мм. Увеличение частоты смещает их в сторону меньших значений.

Отход от оптимальных “b” в сторону больших значений ведет при $f > 2$ Гц к практически пропорциональному увеличению требуемой массы рабочего тела и некоторому ухудшению КПД агрегата.

Таким образом, при изготовлении рабочих элементов, очевидно, следует использовать “толстопленочную” технологию. Она же позволит в значительной степени автоматизировать процесс получения рабочих элементов со снижением стоимости их производства и монтажа в блоки при серийном изготовлении ЭК холодильных агрегатов.

Стоимость скандо—танталата свинца (PST), использованного в первых макетах в качестве рабочего тела, к сожалению, весьма высокая, что во многом обусловлено ценой исходных окислов скандия и тантала. При тоннажном производстве стоимость PST может быть снижена в 2—3 раза, но и в этом случае ЭК агрегаты с PST не смогут конкурировать с современными фреоновыми машинами. Расчеты показывают, что при значениях $\Delta T_{\text{ЭК}} = 1.5^\circ\text{C}$ ЭК агрегаты будут сопоставимы по стоимости с традиционными установками только в том случае, если цена рабочего тела не будет превышать 30 долларов за килограмм, т. е. находиться на уровне стоимости широко используемого в электронике цирконата—титаната свинца.

Синтез сегнетоэлектриков с интегральным ЭК эффектом $\Delta T_{\text{ЭК}} = 2-3^\circ\text{C}$ приведет, естественно, к уменьшению требуемой для ЭК агрегата массы рабочего тела и, следовательно, его цена может быть соответственно выше. Обработка технологии получения сегнетоэлектриков с требуемыми свойствами открывает путь к созданию коммерческих электрокалорических холодильных агрегатов, экологически чистых и характеризующихся более высокой энергетической эффективностью по сравнению с современными.

1. *Granicher H.* // *Helv. Phys. Acta*, 1956, v. 29, p. 210.

2. *Синяевский Ю. В., Бродянский В. М.* Электрокалорический эффект, его исследование и использование для целей охлаждения // *Труды всесоюзной конф. “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”*, ч. 1. Александров, ВНИИСИМС, 1990, с. 41—56.

3. *Синяевский Ю. В.* Достижения в области электро— и магнитокалорических рефрижераторов.— М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1989, 64 с.

4. *Синявский Ю. В., Луганский Г. Е.* Экспериментальное исследование макета электрокалорического холодильного агрегата.// Холодильная техника, 1992, №2, с. 20—22.

УПРАВЛЯЕМОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА р- И n-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

*Э. Г. Пель, В. А. Крячков, Ю. А. Детчурев, В. В. Нефедова,
Н. Г. Санжарлинский, С. Е. Хряпенок*

Одной из основных проблем полупроводникового материаловедения алмаза является управляемое легирование в процессе синтеза и получение кристаллов приборного качества. В настоящее время возможно получение синтетического полупроводникового алмаза (СПА) р-типа проводимости путем легирования бором в процессе роста, причем в большинстве случаев кристаллы оказываются компенсированными из-за высокой концентрации фоновой примеси парамагнитного азота, являющегося глубоким донором. Что касается легирования СПА донорной примесью, то имеются только отдельные сообщения о получении n-типа алмаза путем легирования мышьяком.

В настоящей работе проведено исследование электрических свойств монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза, полученных в условиях синтеза, когда в исходную шихту вводились примеси бора, мышьяка и геттер азота. Основной задачей являлось исследование возможностей в зависимости от соотношения концентраций примесей в шихте конверсии проводимости от дырочной к электронной.

В качестве акцепторной примеси при синтезе использовался бор, донорной примеси — мышьяк. Кроме того, с целью уменьшения в монокристаллах фоновой примеси донора азота в шихту добавляется геттер азота карбид титана. Массовые доли В, As, и TiC в шихте выбирались равными 0.003; 0; 0 и 0.1; 2; 6% соответственно. Значения первой группы величин ниже в таблице обозначены знаком “-”, второй — знаком “+”.

Как известно, при обычных условиях синтеза концентрация азота в кристаллах СПА лежит в интервале $1-5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Используя геттер азота, его концентрацию можно уменьшить до $2-5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1], а по некоторым сообщениям — ниже 10^{17} см^{-3} .

Фоновая концентрация бора, связанная с его содержанием в шихте, близка к 10^{16} см⁻³ [1]. Специальным легированием возможно увеличить концентрацию бора до $2 \cdot 10^{21}$ см⁻³.

Концентрация мышьяка при легировании СПА может достичь величины 10^{19} см⁻³.

На вставке рис. 1 представлена схема энергетических уровней примесных центров D, As и N в алмазе. Варьируя состав указанных примесей и их концентрацию, можно, таким образом, получить кристаллы СПА электронного и дырочного типа проводимости с различной степенью компенсации.

В результате было синтезировано 8 групп СПА, представленных в таблице. Синтезированные кристаллы имели форму куба или кубооктаэдра размером от 0,4 до 0,8 мм. Для изучения электрических свойств на образцах СПА с помощью лазерной технологии создавались два электрических контакта. С этой целью на противоположные грани (111) проводилось лазерное сплавление навесок многокомпонентного припоя, содержащего серебро, медь, цинк, титан, карбид титана, как описано в работе [2]. Площадь контактных площадок была $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ см². К ним также с использованием ИК-лазера осуществлялось приваривание платиновой или серебряной проволоки диаметром 50–100 мкм.

На синтезированных образцах СПА были проведены: определение знака термо-ЭДС, изменение зависимости сопротивлений кристаллов от температуры в интервале 77–800 К, вольтамперных характеристик (ВАХ) при комнатной и азотной температурах, а также зависимости сопротивления ряда образцов СПА от гидростатического давления до 8 кбар при комнатной температуре.

Для увеличения сигнала термо-ЭДС одна из контактных к кристаллу СПА поверхностей термозонда нагревалась до 500–600 К, вторая — охлаждалась до температуры жидкого азота. Как показали измерения, термо-ЭДС по знаку соответствующие дырочному типу проводимости, были обнаружены на образцах четырех из восьми групп СПА — 5–8. Сигнал, указывающий на n-тип проводимости, возникал на относительно низкоомных кристаллах групп 1 и 2, что явилось неожиданным фактом, так как ранее путем легирования мышьяком удавалось получать только высокоомные кристаллы алмаза (полуизоляторы). Получение низкоомных кристаллов СПА n-типа в подобных условиях, вероятно, связано с взаимодействием примесей в среде кристаллизации и

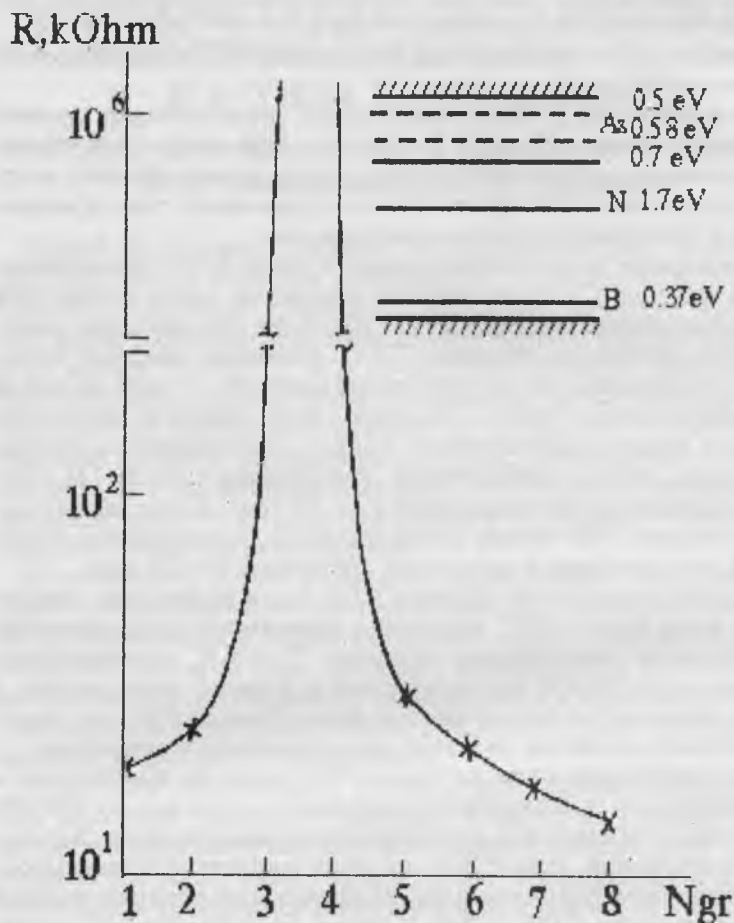


Рис. 1. Зависимость усредненного сопротивления кристаллов СПА от номера группы кристаллов. На вставке к рисунку представлена схема энергетических уровней примеси в алмазе.

изменением коэффициентов сегрегации бора и мышьяка в процессе роста.

Анализ легирования показал, что кристаллы дырочного типа проводимости получились во всех случаях, когда в исходной шихте содержался геттер азота TiC. Это указывает на то, что TiC является геттером и для As: концентрации азота и мышьяка значительно снижались, так что суммарная концентрация доноров (N и As) в этих монокристаллах становилась ниже концентрации В. Таким образом, в образцах СПА, полученных в отсутствие геттера азота, можно ожидать перекомпенсации акцептор бора и возникновения электронного типа проводимости.

На рис. 1 представлены средние по измерениям на 30 образцах значения сопротивлений для 8 групп СПА. Как видно из рисунка, монокристаллы р-типа проводимости (группы 5–8) имеют относительно невысокие сопротивления. Отсутствие сигнала термо-ЭДС для СПА групп 3 и 4 может быть связано с высоким сопротивлением кристаллов ($>10^6$ Ом). Отсутствие при синтезе геттера азота в этих группах, а также добавки донорной примеси As в группе 3, должно приводить к увеличению компенсации, возможности перекомпенсации акцепторов и большому сопротивлению кристаллов.

В кристаллах групп 1 и 2, где концентрация бора мала, вероятность указанной перекомпенсации возрастает. В результате, как и ожидается, получились кристаллы электронного типа проводимости и меньшего сопротивления. Характер изменения значений средних сопротивлений для образцов групп 1–8, представленных на рис. 1, соответствует вышеизложенному рассмотрению.

Электронный характер проводимости кристаллов групп 3 и 4 устанавливается из анализа температурных зависимостей сопротивления $R(T)$.

На рис. 2 приведены графики типичных температурных зависимостей $R(T)$ для исследуемых образцов СПА в интервале температур 77–800 К. Как видно из рисунка, во всех образцах в области низких температур наблюдаются участки, характерные для прыжковой проводимости [3]. Энергии активации, определенные на этих участках, лежат в интервале 50–70 МэВ.

Энергии активации, связанные с возбуждением носителей с примесных центров и проводимостью по основным зонам, оценивались на участках зависимости $R(T)$ в области температур выше комнатных. Как показали измерения, для образцов дыроч-

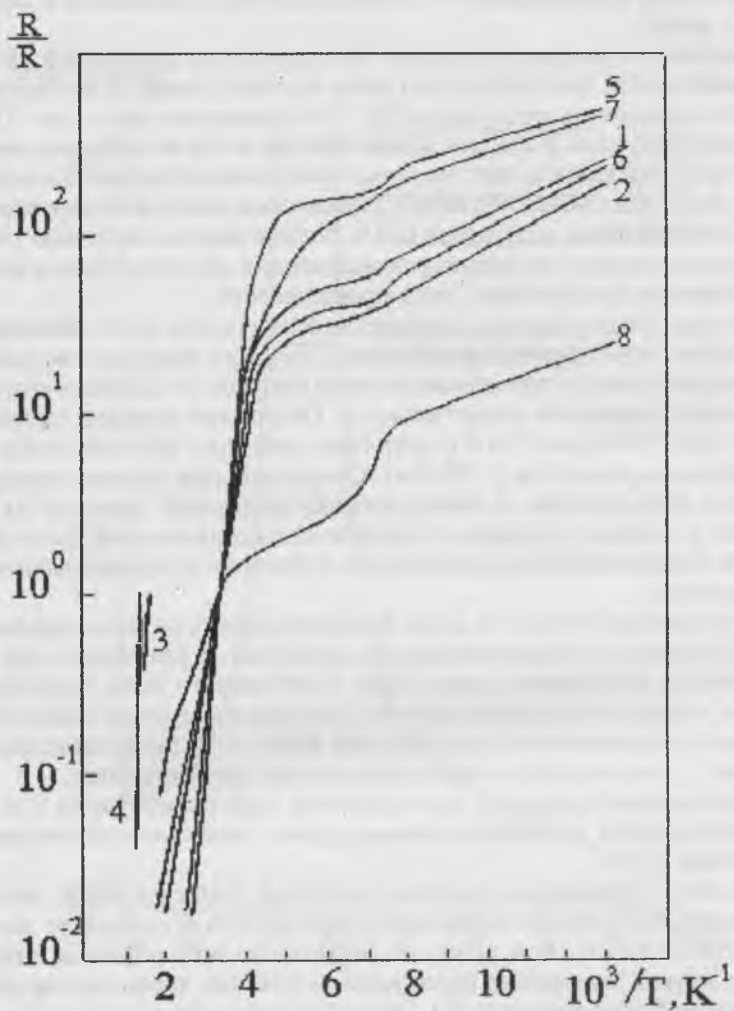


Рис. 2. Зависимость сопротивления образцов СПА от температуры. Номера кривых 5, 7, 1, 6, 2, 8, 3, 4 соответствуют номерам групп СПА.

ного типа проводимости групп 5 и 7 с малым содержанием В энергия активации $E_a=0.33$ эВ. Эта величина близка к известному значению E_a для центров В в алмазе. Для образцов групп 6 и 8 с высокой концентрацией В оценка энергии активации дала величину 0.21 эВ. Уменьшение E_a в этих монокристаллах, как показано ранее в работе [4], связано с ростом концентрации акцепторных центров бора.

В образцах группы 4, полученных при отсутствии геттера TiC и примеси As, при высоких температурах появляется уровень с $E_a=1.6$ эВ. Эта величина характерна для глубокого донорного центра азота (1.7 эВ). Таким образом, высокоомные образцы группы 4 являются компенсированными полупроводниковыми кристаллами электронного типа проводимости.

Аналогичная ситуация наблюдается в высокоомных кристаллах группы 3, где в шихту добавлен As. В этих образцах СПА обнаруженное значение $E_d=0.5$ эВ соответствует уровню, связанному с присутствием As в кристаллах и обнаруженного нами ранее в СПА n-типа проводимости [5].

Уменьшение концентрации примеси бора по сравнению с условиями синтеза кристаллов групп 3 и 4 должно, как указывалось выше, дать образцы электронного типа проводимости с меньшим сопротивлением. Уменьшение сопротивления таких кристаллов показано на рис. 1. Оценка значения E_d для образцов группы 1, содержащих As, дала величину энергии активации 0.6 эВ, известную для электронного типа проводимости кристаллов, содержащих донорную примесь As. Природа уровня 0.4 эВ в кристаллах группы 2, не содержащих As, требует дополнительного исследования.

Таким образом, суммируя данные по характеру легирования, измерениям термо-ЭДС, энергии активации центров, можно утверждать, что представленная на рис. 1 последовательность групп образцов СПА отражает переход от электронного типа проводимости к дырочному при изменении легирования кристаллов.

Исследование ВАХ полученных СПА показало, что характерной особенностью низкоомных образцов вне зависимости от типа проводимости при 300 К является переход омического участка в область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) S-типа, связанный с тепловым разогревом кристаллов. При охлаждении до 77 К ВАХ этих образцов, а также высокоомных кристаллов групп 3 и 4 при 300 К имеют участки степенной

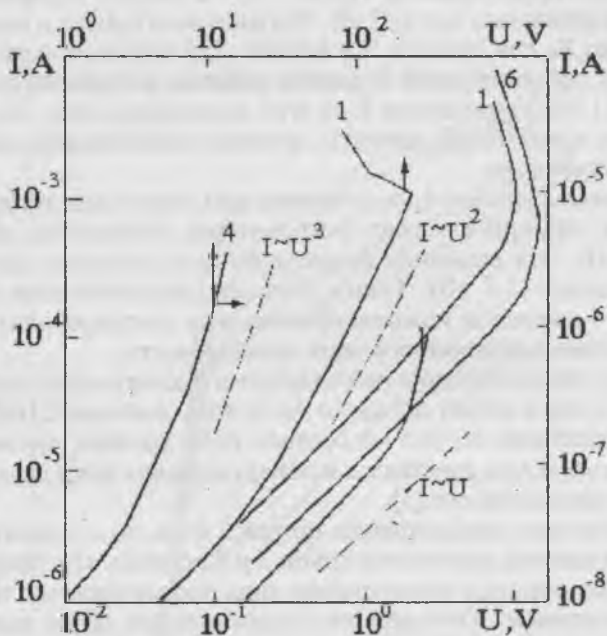


Рис. 3. Вольтамперные характеристики кристаллов СПА. Кривые 4, 1, 6 и 1, 6 соответствуют номерам групп кристаллов, исследованных при 300 и 77 К. Стрелки на кривых указывают соответствующие дополнительные оси координат.

зависимости $I(V)$ с показателем степени $3/2$, 2 и 3 , характерные для токов, ограниченных пространственным зарядом (рис. 3).

Исследования зависимости сопротивления кристаллов СПА дырочного типа проводимости от гидростатического давления при 300 К позволили оценить коэффициент давлений для уровней акцепторов B , $E_a/dP \approx 3 \cdot 10^{-7}$ эВ бар $^{-1}$.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают принципиальную возможность управляемого легирования алмаза и получения монокристаллов электронного и дырочного типа проводимости. Дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на расширение вариаций количественного содержания примесей, использование новых донорных примесей (например, фосфора) с целью оптимизации условий синтеза, а

также отработки надежных и экспрессивных методов контроля параметров выращенных кристаллов.

1. Алмаз в электронной технике / Сб., отв. ред. Квасников В. Б.— М.: Энергоатомиздат, 1990.

2. Хаджи В. Е., Штеренлихт Л. М., Самойлович М. И. Синтез минералов, в 2 томах.— М.: Недра, 1989, т. 1, 487 с.

3. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.

4. Вишневский А. С., Гонтарь А. Г. О зависимости электросопротивления кристаллического синтетического алмаза от содержания бора в пирамидах роста // В кн. Синтетические алмазы в промышленности.— Киев, 1974, с. 41–47.

5. Крячков В. А., Пель Э. Г., Детчнев Ю. А. Исследование энергетического спектра в запрещенной зоне СПА *n*-типа проводимости // Электронная техника. Сер.: Полупроводниковые приборы, 1990, в. 5, с. 3–7.

МОНОКРИСТАЛЛЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДАТЧИКОВ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

*В. А. Крячков, Ю. А. Детчурев, Е. Д. Филиппова,
С. Е. Хряпенок, Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович,
В. Н. Устюжанинов, В. И. Кирасирова*

Полупроводниковый алмаз в силу присущих ему физико-химических и электрических свойств является одним из наиболее перспективных материалов для изделий электронной техники, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации. Для создания образцов основных типов алмазных дискретных полупроводниковых приборов и интегральных схем с использованием базовых технологических процессов проводится широкий комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области полупроводникового материаловедения алмаза, прежде всего синтеза и легирования кристаллов и эпитаксиальных пленок. Однако, несмотря на более чем тридцатилетние исследования процессов роста и легирования кристаллов, а также монокристаллических и алмазоподобных пленок, синтетический полупроводниковый алмаз (СПА) не удовлетворяет основным классическим требованиям к полупроводниковому материалу для большинства приборов твердотельной электроники. В настоящее время представляется, что монокристаллы синтетического полупроводникового алмаза, легированные бором, наиболее близки для технической реализации на их основе некоторых типов дискретных электронных приборов прежде всего в интересах датчико-строения.

Из двух наиболее освоенных методов синтеза: в камере высокого давления при высокой температуре — спонтанная кристаллизация (кристаллы размером до 1 мм) и рост алмазов на затравку (кристаллы более 1мм) в поле температурного градиента, первый метод перспективен для создания дискретных электронных приборов и сенсоров, второй — для алмазных полупроводниковых и гибридных интегральных схем. Наибольшее развитие получил метод спонтанной кристаллизации благодаря тому, что он явля-

ется основой промышленного синтеза кристаллов инструментального алмаза [1]. Этим методом в настоящее время получены кристаллы СПА приборного качества для низкоомных терморезисторов (термосенсоров), предназначенных для применения в качестве первичных преобразователей информации в различных тепловых датчиках. В результате на Российский рынок в 1994 г. поступили первые датчики с алмазными сенсорами и подтверждена возможность широкого внедрения СПА в твердотельную электронику, с ориентацией на потребности датчикоостроения.

Современные системы автоматического управления механизмами и технологическими процессами в реальном масштабе времени на основе ЭВМ испытывают острую потребность в малогабаритных первичных преобразователях информации для электронных датчиков контроля параметров внешней среды, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации без применения защитных чехлов и при этом иметь высокую чувствительность и быстродействие. Применение СПА в качестве материала для первичных преобразователей информации позволяет существенно расширить функциональные возможности датчиков, особенно тех, принцип действия которых основан на тепловых эффектах (термохимическом, анемометрическом, кондуктометрическом и др.). Благодаря высокой температурной (до 600°C), химической и радиационной стойкостям алмаза, низкой тепловой постоянной времени (менее 0,1 с), высокой чувствительности сопротивления к температуре, малым размерам (менее 1 мм) алмазные термосенсоры создают базу для разработки нового поколения датчиков.

Создание алмазных термосенсоров как самостоятельных изделий электронной техники (терморезисторов) стало возможным благодаря разработкам следующих базовых технологических процессов: синтеза и управляемого легирования в процессе роста монокристаллов СПА р-типа проводимости приборного качества размером до 1 мм; многокомпонентного твердого припоя для омических контактов; лазерной технологии получения омических контактов и присоединения внешних выводов, а также оригинального способа герметизации монокристалла полупроводникового алмазного сенсора в тонкую алмазную диэлектрическую оболочку с последующим вскрытием в ней окон и присоединения контактов.

Синтез кристаллов СПА приборного качества осуществлялся из расплава Ni-Mn-C при давлении около 40 кбар и температуре

1200–1250°C. Исходная шихта в общем случае содержала около 2 масс.% TiC, 0.05–0.5 масс.% бора, As в виде AsGa в количестве 0.5–1.5 масс.%. Назначение примесных добавок следующее. TiC является геттером фоновой примеси азота — глубокого сильнорастворимого донора в алмазе, и обеспечивал содержание азота в СПА менее $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Присутствие фонового азота в СПА в больших концентрациях способствует сильной компенсации дырочной проводимости и во многих случаях не позволяет получить стабильную и воспроизводимую проводимость в интервале температур 25–600°C. Бор является единственной хорошо изученной сильно растворимой акцепторной примесью в СПА и обеспечивал р-тип проводимости. Его содержание в шихте 0.4–0.5 масс.% (при отсутствии As) обеспечивало синтез слабокомпенсированных кристаллов размером около 0.5 мм с сопротивлением 10–100 Ом, пригодных для создания термосенсоров. При более низком содержании бора в шихте (0.01–0.4 масс.%) кристаллы СПА имели сопротивление (при тех же размерах) десятки и сотни кОм, однако, большинство из них не удовлетворяло требованиям к полупроводниковому материалу прежде всего по стабильности проводимости при многократных циклах нагрев–охлаждение. При добавках в исходную шихту As одновременно с TiC и В наблюдался постепенный переход к n-типу проводимости (рис.1). При этом требованиям к полупроводниковому материалу, пригодному для термосенсоров, удовлетворяли как низкоомные кристаллы СПА р-типа проводимости 10–150 Ом, так и кристаллы р-типа с сопротивлением 0,5–10,0 кОм. Что касается СПА n-типа, то как кристаллы, так и термосенсоры на их основе в рамках данной работы не исследовались.

Основным требованием к термосенсорам на СПА являлось наличие высокой стабильности номинального сопротивления и температурной зависимости сопротивления в рабочем интервале температур 20–500°C (600°C) при многократных циклах нагрев–охлаждение. Принималось, что изменение сопротивления не должно превышать 1% в рабочем интервале температур.

Известно, что в компенсированных полупроводниках основной причиной нестабильности сопротивления является перезарядка глубоких уровней, влекущая за собой временное изменение концентрации носителей заряда в полупроводнике и, следовательно, проводимости. Для СПА одним из таких уровней является сильно растворимый глубокий донорный уровень азота, имеющий энергию активации 1.8 эВ от дна зоны проводимости. Кон-

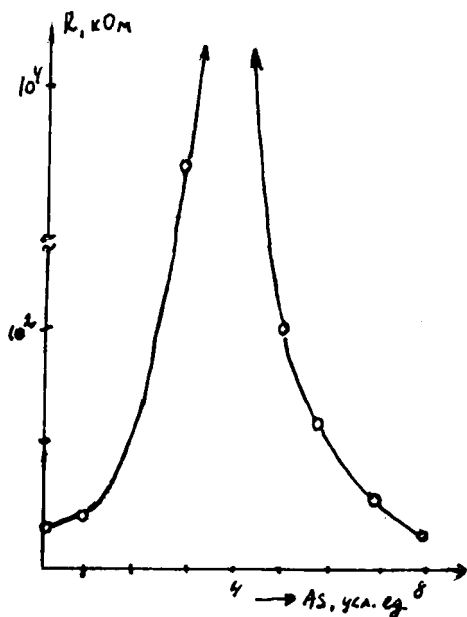


Рис. 1. Конверсия типа проводимости кристаллов СПА при варьировании содержания мышьяка в шихте при постоянном содержании TiC и В.

концентрация азота в СПА достигает 10^{19} см^{-3} при эффективной плотности состояний у потолка валентной зоны $N_v = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Поэтому при разработке технологического процесса синтеза СПА р-типа приборного качества основное внимание уделялось подавлению вхождения азота в решетку алмаза в процессе синтеза.

Введение геттеров азота в среду кристаллизации позволяет уменьшить концентрацию азота в кристаллах примерно на один-два порядка и при легировании кристалла примесью бора свыше 10^{18} см^{-3} подавляющее число кристаллов оказывались весьма слабо компенсированными. Однако верхнее значение концентрации бора в кристаллах СПА ограничено, с одной стороны, снижением энергии активации примеси бора и связанное с этим резкое падение чувствительности сопротивления к изменению температуры, что недопустимо для термосенсоров, с другой — кон-

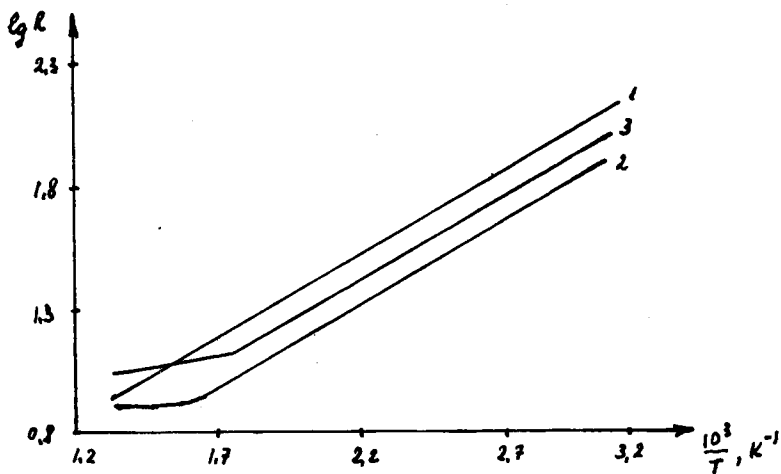


Рис. 2. Температурные характеристики слабокомпенсированных кристаллов СПА р-типа проводимости, полученных методом “обогащенного” источника (сопротивление R — в Ом, температура T — в К). 1 — постоянная энергия активации ($E_a=0.23$ эВ, $k<0.1$); 2 — присутствие участка истощения; 3 — присутствие участка половинного наклона при $T>350^\circ\text{C}$.

центрация бора должна быть ниже эффективной плотности состояний в валентной зоне.

На рис. 2 приведены типичные температурные характеристики кристаллов СПА р-типа проводимости, полученные исходя из изложенных требований к составу исходной шихты. Из рисунка видно, что в этом случае удастся получить кристаллы СПА р-типа с одной величиной энергии активации примеси бора во всем интервале температур (примерно 0.2–0.25 эВ). Отсутствие или слабую величину компенсации подтверждает кривая 2, имеющая два наклона, причем в высокотемпературной области наклон в два раза меньше, что подтверждает наличие слабой компенсации ($k=N_a/N_d=0.6$). Кривая 3 имеет характерную область насыщения

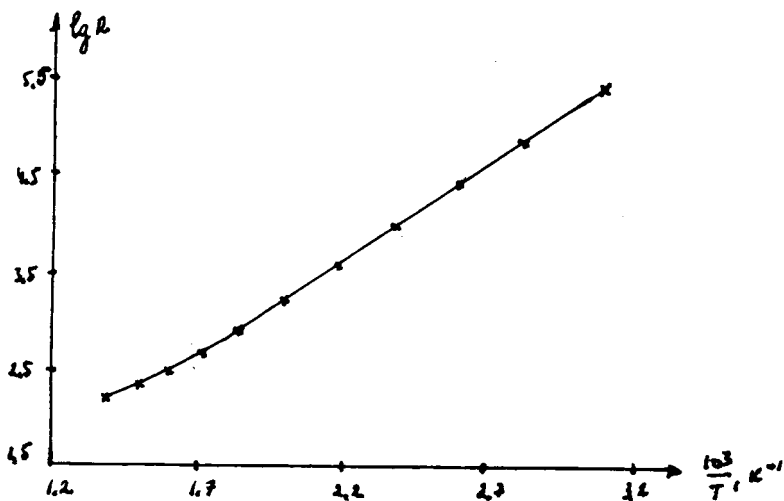


Рис. 3. Типовая температурная зависимость сопротивления кристаллов СПА р-типа проводимости, полученных методом "обедненного" источника.

проводимости, связанную с опустошением уровней бора. По температуре наступления истощения определена концентрация бора — около $8 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Сопротивление кристаллов СПА, полученных в указанных режимах синтеза (с "обогащенным" бором источником) составляло от 20 до 120 Ом. На этих кристаллах были реализованы коммерческие датчики расхода воздуха ТА-150А для экологических целей.

При снижении концентрации бора в шихте (сопротивление кристаллов свыше 200 Ом) начинает проявляться нестабильность сопротивления из-за высокого коэффициента компенсации.

Получить стабильные кристаллы СПА р-типа с сопротивлением в интервале несколько сотен Ом — десятки КОм возможно с использованием шихты с одновременным присутствием в ней геттера, бора и мышьяка. На рис. 1 показана конверсия проводи-

мости от р-типа к п-типу по мере варьирования составом шихты. На рис. 3 приведены типичные температурные характеристики СПА р-типа, полученного в условиях, когда вхождение бора в решетку алмаза превышало вхождение мышьяка и азота при относительно низком содержании последнего в исходной шихте (метод "обедненного" источника). Для синтеза СПА р-типа, характеристика которого приведена на рис. 3, использовались следующие концентрации примесей в шихте: TiC — 2, B — 0.01, As — 1 соответственно масс.%. Так как вхождение в решетку мышьяка ограничено на уровне 10^{16} – 10^{17} см⁻³ [1], то несмотря на то, что принимались специальные меры по одновременному снижению концентрации азота и бора, синтез относительно низкоомного СПА п-типа (рис. 1) представляется довольно сложной технологической задачей.

Конструкция термосенсоров в виде кристалла СПА с двумя контактами и выводами приемлема в качестве бескорпусного сенсора. Однако во многих случаях использование СПА р-типа в качестве чувствительного элемента различных датчиков требует наличия герметизирующего корпуса, особенно если речь идет о тяжелых условиях эксплуатации. Типовые корпуса полупроводниковых приборов (металлостеклянные, пластмассовые, керамические) не рассчитаны для применения при столь высоких рабочих температурах. Нами предложена и апробирована конструкция корпуса, подобная пластмассовому, когда на рабочий кристалл СПА как на затравку в камере высокого давления наращивается тонкий слой диэлектрического алмаза, выполняющий роль герметизирующего покрытия (рис. 4). Контакты наносятся через окна, вскрываемые с помощью лазерного излучения. Подобный корпус обеспечивает высокую стойкость к агрессивной среде, совместимость ТКС рабочего кристалла и покрытия в рабочем интервале температур, сохраняет высокую температурную чувствительность и низкое значение тепловой постоянной времени.

Получение омических контактов к кристаллам СПА осуществлялось методом лазерной пайки специального многокомпонентного припоя, содержащего карбидообразующий компонент, на гладкую поверхность алмаза. В качестве базовой установки для пайки применялась технологическая лазерная установка типа "Квант-15" с длиной волны излучения 1.06 мкм, работающая в режиме свободной генерации. В зависимости от размера металлизированной поверхности длительность импульсов изменялась от 2 до 4 мс, соответственно регулировался диаметр луча в фокусе от

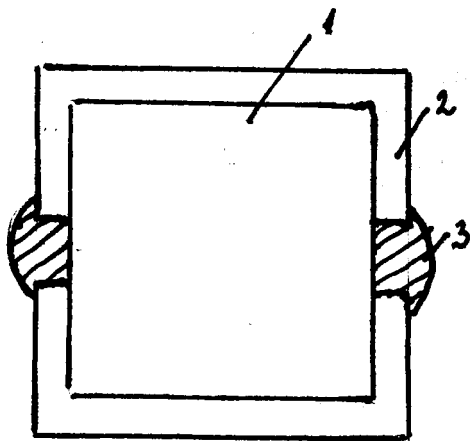


Рис. 4. Герметизирующее покрытие кристалла СПА р-типа проводимости в виде тонкого диэлектрического слоя алмаза (1 — кристалл СПА; 2 — диэлектрический слой алмаза; 3 — припой в контактных окнах).

50 до 100 мкм. Для повышения смачиваемости поверхности алмаза металлом припоя, кристаллы алмаза подогревались до 150–200°C. Операция получения омических контактов завершалась лазерной приваркой платиновых выводов диаметром 0.05–0.1 мм к металлизации. Вскрытие контактных “окон” в диэлектрическом алмазном слое, герметизирующем полупроводниковый алмаз, осуществлялось на лазерной технологической установке типа “ГОИ–16”, работающей в режиме частотной модуляции излучения с длиной волны 1.06 мкм. Частота следования импульсов варьировалась в диапазоне 3–6 кГц, при этом плотность мощности излучения изменялась от 10 до 10 Вт/см² в зависимости от размера обрабатываемого кристалла и глубины канала для вскрытия поверхности полупроводникового кристалла.

В результате проведения данной работы впервые поступил на рынок электронный датчик расхода ТА-150А, чувствительным элементом которого служит кристалл синтетического полупроводникового алмаза. Разработаны базовая конструкция сенсоров, технология синтеза СПА р-типа проводимости приборного качества и диэлектрического алмазного герметизирующего покрытия,

лазерная технология сборки сенсоров и тем самым разработаны научно-технологические основы создания нового поколения термосенсоров (терморезисторов), предназначенных для тяжелых условий эксплуатации.

1. Л. И. Цинобер, Л. Н. Штеренлихт, М. И. Самойлович и др. // Синтез минералов: в 2-х томах. Том 1. — М.:Недра, 1987.

2. В. А. Крячков, Э. Г. Пель, Ю. А. Детчуев и др. Особенности энергетического спектра СПА п-типа проводимости // Электронная техника. Сер.: Полупроводниковые приборы, 1990, вып.1, с. 1-5.

АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЙ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ

Л. Г. Царева, В. А. Крячков

Техника поверхностного монтажа радиоэлектронной аппаратуры предъявляет более высокие требования к полупроводниковым приборам, прежде всего к уменьшению массогабаритов, содержанию драгметаллов, стоимости при одновременном увеличении их термостойкости, надежности и долговечности. С целью миниатюризации для поверхностного монтажа разработан пластмассовый корпус типа *Sot*. В этом корпусе предусматривается эффективный отвод тепла через металлическую плату, через держатель кристалла и по выводам. Отвод тепла через поверхность пластмассового корпуса малоэффективен из-за весьма низкого коэффициента теплопроводности пластмассы. Последнее ограничивает рассеиваемую мощность приборов.

Цель данной работы — модернизация герметизирующего материала на основе введения в его состав порошка синтетических алмазов, имеющих высокую теплопроводность.

В работе в качестве основы герметизирующего материала использован пресс-материал ЭФП, широко применяемый на предприятиях электронной промышленности, а для повышения его коэффициента теплопроводности основной неорганический наполнитель кварцевый песок “разбавлялся” в определенных соотношениях микропорошком синтетических алмазов. В качестве полупроводникового прибора для исследований эффективности такого подхода к увеличению теплопроводности герметика использовался кремниевый высокочастотный импульсный транзистор $p-n-p$ типа проводимости, а в качестве основных информативных параметров, наиболее чувствительных к перегреву $p-n$ переходов, а следовательно, к условиям отвода тепла от кристалла, использовались значения коэффициента усиления, напряжение насыщения и тепловое сопротивление транзисторов. В последнем случае предполагалось, что, так как конструкция прибора не меняется, то изменения величины теплового сопротивления обуславливаются только изменением теплопроводности герметика за счет изменения теплообмена с внешней средой через наружную поверхность корпуса.

В процессе работы было изготовлено более 1000 образцов приборов. В качестве алмазного наполнителя использовались кристаллы алмаза различной зернистости от 3/2 до 40/0 с содержанием в герметизирующем покрытии от 5 до 25 масс. %. Кристаллы синтетического алмаза синтезировались в камере высокого давления при высокой температуре (примерно 40 кбар и 1250°C) методом спонтанной кристаллизации (за исключением УДА, полученного взрывным методом). Использовались типовые режимы синтеза, разработанные для инструментального алмаза.

Монтаж кристаллов и герметизация трансферным литьем осуществлялась по типовым технологическим процессам микроэлектроники. При герметизации использовался как ручной пресс типа ЭМ-310Б с применением в качестве герметика порошка ЭФП-С, так и полуавтоматический пресс типа УПГ-50 с герметиком в виде таблеток ЭФП-СТ. Литье проводилось в плоский миниатюрный пластмассовый корпус с диаметральным расположением выводов из ковара марки 29 НК. Контролировалась текучесть, время желатинизации, скорость истечения, основные параметры технологического процесса (температура, давление, время, размер навески), заполняемость пресс-формы, режим последующей термообработки, внешний вид готового прибора. По сравнению с типовым процессом герметизации в пластмассовые корпуса в наших случаях отмечено следующее: скорость движения трансферного плунжера, удельное давление герметизирующего материала соответствуют нормированным требованиям типового процесса; температурный режим герметизации может быть расширен от 165 до 190°C; время отверждения в форме составляет 60-150 с; не требуется дополнительного подогрева пресс-материала до 80-90°C.

Основные результаты сравнительных измерений на различных пресс-материалах приведены в таблице.

Из данных таблицы и обработки полученного статистического материала можно заключить, что минимальная величина R_t при наименьших разбросах соответствует наполнителю 40/0.

В результате применения алмазного наполнителя тепловое сопротивление транзисторов уменьшено в 1.5-2.0 раза при одновременном снижении напряжения насыщения. Полученные данные подтверждают принципиальную возможность при определенных соотношениях кварцевого песка и порошка алмаза увеличить теплопроводность герметика и за счет этого существенно уменьшить тепловое сопротивление корпуса. Последнее позволяет при ис-

Таблица. Тепловое сопротивление R_t , С/Вт, измеренное на приборах из 4 приборов с различным алмазным наполнителем.

№ прибора	наполнитель пластмассы				
	стандартный кварц. песок	алмазный порошок, зернистость			
		УДА	10/7	20/14	40/0
1	450	315	473	245	265
2	480	340	273	230	280
3	375	285	260	250	270
4	407	275	265	285	245

пользовании герметизации приборов герметиком типа ЭФП с алмазным наполнителем либо увеличить максимально допустимую мощность (при сохранении температуры переходов не выше 150°C), либо повысить надежность при той же допустимой мощности рассеивания за счет снижения рабочей температуры р-п переходов.

Таким образом, применение алмазного наполнителя в герметизирующих пластмассах позволяет сформировать новое направление применения кристаллов синтетического алмаза в электронике и соответствующие рынки герметиков для микроэлектронных приборов специального назначения.

В заключение следует отметить, что предложенное в данной работе "разбавление" пластмассы алмазным порошком может быть также перспективно для применения в оптоэлектронике, например, для герметизации светодиодов, оптронов в пластмассовых корпусах с целью повешения выходных характеристик и расширения областей применения.

КАЛОРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ОДНОРОДНОЙ И НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЯХ

М. А. Архипов, А. И. Медовой

Энтропию сегнетоэлектрических фазовых переходов ΔS можно рассчитать в классическом случае, воспользовавшись конфигурационным определением энтропии [1]:

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, V_1 — объем фазового пространства ионов элементарной ячейки в сегнетоэлектрической фазе, V_2 — объем фазового пространства ионов элементарной ячейки в параэлектрической фазе.

В том случае, если смещения эквивалентных ионов одинаковы при фазовом переходе (поляризация однородна по объему сегнетоэлектрика), то объем фазового пространства ионов может быть разложен в ряд Тейлора по смещениям ионов:

$$V_1 = V_2 + \left(\frac{\partial V_2}{\partial d} \right) \Delta d + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial d^2} \right) \Delta d^2, \quad (2)$$

где d — расстояние между средними положениями ионов, Δd — смещение ионов при фазовых переходах. Поскольку при сближении средних положений ионов объем фазового пространства ионов должен уменьшаться, а при отдалении увеличивается, то $\frac{\partial^2 V_2}{\partial d^2} = 0$. Следовательно, для энтропии фазовых переходов справедливо:

$$\Delta S = R \ln \left(1 + \frac{1}{V_2} \left(\frac{\partial V_2}{\partial d} \right) \Delta d \right) = \frac{R}{V_2} \left(\frac{\partial V_2}{\partial d} \right) \Delta d \quad (3)$$

Полученное выражение для энтропии структурных фазовых переходов типа порядок—беспорядок и смещения соответствуют линейной зависимости энтропии перехода от поляризации:

$$\Delta S = -C \times P, \quad (4)$$

где C — некоторая константа, знак которой совпадает со знаком поляризации P . Энтропия перехода определяется через упругую энергию Гиббса G_1 следующим образом [2]:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P. \quad (5)$$

Из (4, 5) получаем выражение для упругой энергии Гиббса:

$$G_1 = CPT + f(P), \quad (6)$$

где $f(P)$ — некоторая функция поляризации. Рассмотрим следующий вид $f(P)$:

$$f(P) = -CPT_0 - \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4. \quad (7)$$

Формула (7) обеспечивает фазовый переход в окрестности температуры T_0 и устойчивость спонтанно-поляризованного состояния. Отсюда получаем условие независимости диэлектрической восприимчивости от температуры:

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} \right)_T = -\alpha + 3\beta P^2. \quad (8)$$

Диэлектрическую восприимчивость можно представить в виде:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = H \left(\frac{\partial x}{\partial F} \right)_T, \quad (9)$$

где x — среднее смещение иона из центросимметричного положения, F — внешняя сила ($F = qE$, где q — заряд иона), H — константа. Смещение иона x определяет потенциальный рельеф кристаллической решетки. При одном и том же потенциальном рельефе кристаллической решетки требуется приложить силу dF , чтобы вызвать смещение dx . Таким образом, $(\partial x / \partial F)_T$ полностью определяется смещением x . Это имеет место в том случае, если поляризация однородна по сегнетоэлектрику. Однако условие (8) нарушается, если одно и то же значение поляризации может соответствовать различным потенциальным рельефам кристаллической решетки. Такое возможно при неоднородном распределении поляризации по сегнетоэлектрику, при котором одному и тому же значению поляризации могут соответствовать различные потенциальные рельефы. Это должно привести к существованию квадратичных членов в (4).

Следует отметить, что выбранная форма $f(P)$ определяется тем, что при $T < T_0$ спонтанная поляризация должна возрастать с понижением температуры. Как видно из (7), (8) при $T > T_0$ и малых

поляризациях $-\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2}\right)_T < 0$, что соответствует неустойчивому состоянию. Следовательно, в этой области температуры и поляризации смещения ионов неоднородны. Это может быть объяснено тем, что при температурах выше точки Кюри наблюдаются зародыши спонтанно поляризованного состояния, флуктуации поляризации. Известно [3], что при температурах выше точки Кюри наблюдаются антипараллельные смещения ионов в BaTiO_3 и KNbO_3 . Таким образом, одно и то же значение поляризации может соответствовать различным потенциальным рельефам, что подтверждает неустойчивость однородного состояния при малых значениях поляризации и температуре выше точки Кюри. Однако в тех случаях, когда поляризация однородна по сегнетоэлектрику, формулу (4) можно использовать для расчета энтропии.

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М.: Наука, 1964, 568 с.

2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, М.: Мир, 1981, 736 с.

3. Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария, М.: Химия, 1985, 256 с.

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ПРОЯВЛЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫМ КЛАССАМ СИММЕТРИИ

В. В. Корастелин, Б. Б. Педько, В. М. Рудяк

Поиск оптимальных направлений проявления пьезоэлектрического эффекта, как и других эффектов в анизотропных средах, является задачей, актуальной как в практическом, так и в общетеоретическом плане. Как правило, задачи такого рода решались для частных случаев [1–6]. Кроме того, информация о решении аналогичных задач для кристаллов с низкой симметрией, у которых имеется большое количество не равных нулю и независимых пьезокоэффициентов, в литературе практически отсутствует. Предлагается общий метод нахождения оптимальной ориентации кристаллических срезов, соответствующей максимальному проявлению различных типов пьезоэффекта для кристаллов любой симметрии.

Известно [1–4], что пьезоэффект описывается уравнением:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad i, j, k = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где P_i — компоненты вектора поляризованности, σ_{jk} — тензор механических напряжений, d_{ijk} — тензор пьезоэлектрических модулей.

При повороте новой системы координат (НСК), с которой связывают ориентацию искомого среза кристалла, относительно кристаллофизической (КФСК) на произвольный угол, компоненты тензора пьезомодулей в НСК будут выражаться через пьезомодули в КФСК согласно [1–4]:

$$d'_{ijk} = \sum_{l,m,n=1}^3 C_{im} C_{jn} C_{kl} d_{mnl}, \quad (2)$$

где C_{im} — направляющие косинусы.

Задача сводится к отысканию таких направлений в кристалле, для которых искомый пьезокоэффициент d'_{ijk} принимает экстремальное значение.

В общем случае для тензоров любого ранга поворот определяется девятью косинусами углов между осями НСК и КФСК. Ориентация искомого среза относительно кристаллофизической системы координат определялась через углы Эйлера, что уменьшило число неизвестных переменных. Каждый из девяти косинусов, определяющих поворот, будет функцией углов Эйлера, а матрица преобразования запишется в виде [7]:

$$C_{im} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma & -\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha \sin\gamma & \sin\beta \cos\gamma \\ \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma + \sin\alpha \sin\gamma & \cos\alpha \sin\beta - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma & \sin\beta \sin\gamma \\ -\cos\alpha \sin\beta & \sin\alpha \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

В общем случае для любого класса симметрии продольный пьезоэффект растяжения-сжатия запишется в виде:

$$\begin{aligned} d'_{33} = & 0.25 (d_{14} + d_{25} + d_{36}) \sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\beta + \\ & + \sin^2\beta \cos^2\alpha [(d_{15} + d_{31})\cos\beta + (d_{16} + d_{21})\sin\beta - d_{11}\cos\beta\sin\alpha] + \\ & + \sin^2\alpha \sin^2\beta [(d_{24} + d_{32})\cos\beta + d_{22}\sin\alpha\sin\beta - (d_{12} + d_{26})\cos\alpha\sin\beta] + \\ & + \cos^2\beta [d_{33}\cos\beta + (d_{23} + d_{34})\sin\alpha\sin\beta - (d_{13} + d_{35})\cos\alpha\sin\beta] \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично можно записать для поперечного пьезоэффекта растяжения-сжатия (5), продольного (6) и поперечного (7) пьезоэффектов сдвига:

$$\begin{aligned} d'_{13} = & (\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma) [\sin^2\beta (d_{11}\cos^2\alpha + d_{12}\sin^2\alpha - \\ & - 0.5d_{16}\sin(2\alpha) + d_{13}\cos^2\beta + 0.5\sin(2\beta) (d_{14}\sin\alpha - d_{15}\cos\alpha)] - \\ & - (\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\gamma) [\sin^2\beta (d_{21}\cos^2\alpha + d_{22}\sin^2\alpha - \\ & - 0.5d_{26}\sin(2\alpha) + d_{23}\cos^2\beta + 0.5\sin(2\beta) (d_{24}\sin\alpha - d_{25}\cos\alpha)] + \\ & + \sin\beta \cos\gamma [\sin^2\beta (d_{31}\cos^2\alpha + d_{32}\sin^2\alpha - 0.5d_{36}\sin(2\alpha)) + \\ & + d_{33}\cos^2\beta + 0.5\sin(2\beta) (d_{34}\sin\alpha - d_{35}\cos\alpha)] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} d'_{14} = & 2((\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \sin\alpha \sin\gamma) [d_{12}\sin\alpha \sin\beta (\cos\alpha \sin\beta - \\ & - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - d_{11}\cos\alpha \sin\beta (\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + \\ & + 0.5d_{13}\sin(2\beta)\sin\gamma + 0.5d_{14}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\ & + 0.5d_{15}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\ & + 0.5d_{16}(0.5\sin(2\alpha)\sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] - \\ & - (\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\gamma) [d_{22}\sin\alpha \sin\beta (\cos\alpha \sin\beta - \\ & - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - d_{21}\cos\alpha \sin\beta (\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 0.5d_{23} \sin(2\beta) \sin\gamma + 0.5d_{24}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\
& + 0.5d_{25}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\
& + 0.5d_{26}(0.5\sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] + \\
& + \sin\beta \cos\gamma [d_{32}\sin\alpha \sin\beta(\cos\alpha \sin\beta - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - \\
& - d_{31}(\cos\alpha \sin\beta(\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + 0.5d_{33} \sin(2\beta) \sin\gamma + \\
& + 0.5d_{34}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\
& + 0.5d_{35}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\
& + 0.5d_{36}(0.5\sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d'_{14} = & 2(-\cos\alpha \sin\beta [d_{12}\sin\alpha \sin\beta (\cos\alpha \sin\beta - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - \\
& - d_{11}\cos\alpha \sin\beta(\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + 0.5d_{13}\sin(2\beta)\sin\gamma + \\
& + 0.5d_{14}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\
& + 0.5d_{15}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\
& + 0.5d_{16}(0.5\sin(2\alpha)\sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] + \\
& + \sin\alpha \sin\beta [d_{22} \sin\alpha \sin\beta(\cos\alpha \sin\beta - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - \\
& - d_{21}\cos\alpha \sin\beta(\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + \\
& + 0.5d_{23} \sin(2\beta) \sin\gamma + 0.5d_{24}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\
& + 0.5d_{25}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\
& + 0.5d_{26}(0.5\sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] + \\
& + \cos\beta [d_{32} \sin\alpha \sin\beta (\cos\alpha \sin\beta - \sin\alpha \cos\beta \sin\gamma) - \\
& - d_{31} \cos\alpha \sin\beta(\cos\alpha \cos\beta \sin\gamma + \sin\alpha \cos\gamma) + \\
& + 0.5d_{33} \sin(2\beta) \sin\gamma + 0.5d_{34}(0.5\sin(2\beta) \cos\alpha - \cos(2\beta) \sin\alpha \sin\gamma) + \\
& + 0.5d_{35}(\sin\alpha \cos\beta \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \cos(2\gamma)) + \\
& + 0.5d_{36}(0.5\sin(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\gamma + \sin^2\alpha \sin\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha \sin^2\beta)] (7)
\end{aligned}$$

Реализовались два способа решения: первый — строгие локальные максимумы были получены аналитически для простейших случаев, используя необходимое условие существования строгого локального максимума и критерий Сильвестра. Однако в подавляющем большинстве случаев аналитическое решение невозможно ввиду сложности получающейся при решении системы нелинейных уравнений. Второй (основной) способ — с помощью ЭВМ вычислялись максимумы модуля искомого пьезокоэффициента и соответствующие им направления методом “золотого сечения”.

В работе приведены результаты расчетов оптимальных ориентаций для кристаллов различных классов симметрии. При этом

Таблица 1.

№	d'_{ij}	симметрия	(\hat{x}^2x)	(\hat{x}^2y)	(\hat{x}^2z)	(\hat{z}^2x)	(\hat{z}^2y)	(\hat{z}^2z)
1	d'_{33}	$\bar{4}3m, 23,$ $222, 42m$				54.7°	54.7°	54.7°
2		$\bar{6}m2$ $(m \perp X_1),$ 32				120.0°	30.0°	90.0°
3	d'_{13}	$\bar{4}3m, 23$	180.0°	90.0°	90.0°	90.0°	45.0°	135.0°
4		$\bar{6}m2 (m \perp X_2)$	0.0°	90.0°	90.0°	90.0°	180.0°	90.0°
5	d'_{14}	$\bar{4}3m, 23$	90.0°	30.0°	120.0°	180.0°	90.0°	90.0°
6		$\bar{6}m2 (m \perp X_1)$	137.2°	47.3°	88.3°	51.1°	48.6°	65.7°
7		$422, 622$	59.0°	31.1°	92.0°	87.9°	93.6°	175.8°
8	d'_{34}	$\bar{4}3m, 23$	70.1°	160.1°	90.0°	43.8°	74.8°	129.9°
9		$\bar{6}m2 (m \perp X_2)$	90.0°	90.0°	0.0°	90.0°	0.0°	90.0°
10		$422, 622$	133.8°	43.9°	93.0°	43.9°	46.8°	96.2°

следует иметь в виду, что количество эквивалентных оптимальных ориентаций определяется симметрией кристалла. Для краткости авторами приводится в каждом случае одна из найденных оптимальных ориентаций кристаллических срезов.

На основе полученных результатов сделаны следующие обобщения:

1. Для продольного пьезоэффекта растяжения—сжатия выделены две группы, внутри каждой из которых кристаллы имеют одинаковые направления максимального проявления эффекта: первая — $222, \bar{4}3m, 23, 42m$, (табл. 1, №1); вторая — $32, \bar{6}m2$, (табл. 1, №2). Причем эти направления в указанных группах не зависят от величин пьезомодулей. В группе 1, 2, $m, mm2, 4, 4, 3, 4mm, 6,$

$\bar{6}$, $6mm$, $3m$ направления максимального проявления эффекта отличаются даже для кристаллов одного класса и зависят от величин пьезомодулей. Для группы 422 , 622 продольный пьезоэффект растяжения—сжатия невозможен.

2. Для поперечного пьезоэффекта растяжения—сжатия отмечены две группы внутри каждой из которых кристаллы имеют одинаковые направления максимального проявления эффекта: первая $\bar{4}3m$, 23 (табл. 1, №3); вторая — $\bar{6}m2$ (табл. 1, №4). В группе 422 , 622 кристаллы имеют одинаковый непрерывный спектр решений задачи оптимизации:

$$\begin{array}{lll}
 (\hat{x} \hat{x}) = \arccos(-\sin\alpha) & (\hat{x} \hat{y}) = \arccos(-\cos\alpha) & (\hat{x} \hat{z}) = 90^\circ \\
 (\hat{z} \hat{x}) = \arccos(-0.5\sqrt{2}\cos\alpha) & (\hat{z} \hat{y}) = \arccos(0.5\sqrt{2}\sin\alpha) & (\hat{z} \hat{z}) = 45^\circ \\
 (\hat{x} \hat{x}) = \arccos(-\sin\alpha) & (\hat{x} \hat{y}) = \arccos(\cos\alpha) & (\hat{x} \hat{z}) = 90^\circ \\
 (\hat{z} \hat{x}) = \arccos(-0.5\sqrt{2}\cos\alpha) & (\hat{z} \hat{y}) = \arccos(0.5\sqrt{2}\sin\alpha) & (\hat{z} \hat{z}) = 135^\circ \\
 (\hat{x} \hat{x}) = \arccos(\sin\alpha) & (\hat{x} \hat{y}) = \arccos(-\cos\alpha) & (\hat{x} \hat{z}) = 90^\circ \\
 (\hat{z} \hat{x}) = \arccos(-0.5\sqrt{2}\cos\alpha) & (\hat{z} \hat{y}) = \arccos(0.5\sqrt{2}\sin\alpha) & (\hat{z} \hat{z}) = 45^\circ \\
 (\hat{x} \hat{x}) = \arccos(-\sin\alpha) & (\hat{x} \hat{y}) = \arccos(\cos\alpha) & (\hat{x} \hat{z}) = 90^\circ \\
 (\hat{z} \hat{x}) = \arccos(-0.5\sqrt{2}\cos\alpha) & (\hat{z} \hat{y}) = \arccos(0.5\sqrt{2}\sin\alpha) & (\hat{z} \hat{z}) = 135^\circ
 \end{array} \quad (8)$$

где $\alpha \in [0^\circ, 360^\circ]$. Причем, оптимальные направления в перечисленных группах не зависят от величин пьезомодулей. В группе: 1 , 2 , m , $mm2$, 222 , $42m$, 4 , $4mm$, $\bar{4}$, 3 , 32 , $3m$, 6 , $\bar{6}$, $6mm$ направления максимального проявления эффекта отличаются даже для кристаллов одного класса и зависят от величин пьезомодулей.

3. Для пьезоэффекта сдвига отмечены три группы кристаллов, имеющие одинаковые оптимальные ориентации срезов внутри каждой из них, которые не зависят от величин пьезомодулей: первая — $\bar{4}3m$, 23 (Табл. 1, №5 и №8); вторая — $\bar{6}m2$ (Табл. 1, №6 и №9); третья — 422 , 622 (Табл. 1, №7 и №10). В группе 1 , 2 , m , $mm2$, 222 , $42m$, $4mm$, $\bar{4}$, 3 , 32 , $3m$, 6 , $\bar{6}$, $6mm$ направления максимального проявления эффекта сдвига отличаются даже для кристаллов одного класса и зависят от величин пьезомодулей.

Рассчитаны оптимальные направления всех типов пьезоэффекта для кристаллов сегнетовой соли (с. с.), используя результаты [8], и ниобата лития (н. л.), используя результаты [9]. Полученные результаты (табл. 2) хорошо согласуются с известными в литературе данными.

Заметим, что в связи с тем, что в сегнетоэлектрических кристаллах величины пьезокоэффициентов зависят от температуры, а вблизи точки Кюри могут испытывать аномалии, то для групп

Таблица 2. Сегнетова соль (парафаза), ниобат лития.

	$d'_{ij} \cdot 10^{-12}$ Кл/Н	$(x^{\wedge}x)$	$(x^{\wedge}y)$	$(x^{\wedge}z)$	$(z^{\wedge}x)$	$(z^{\wedge}y)$	$(z^{\wedge}z)$
с.с.	$ d'_{33} =197.3$				54.7°	54.7°	54.7°
	$ d'_{13} =575.0$	180.0°	90.0°	90.0°	90.0°	45.0°	135.0°
	$ d'_{14} =1150.0$	180.0°	90.0°	90.0°	90.0°	0.0°	90.0°
	$ d'_{34} =713.9$	50.0°	140.0°	91.5°	139.0°	128.8°	101.2°
н.л.	$ d'_{33} =43.0$				90.0°	31.1°	58.9°
	$ d'_{13} =28.6$	90.0°	140.0°	50.0°	90.0°	50.0°	40.0°
	$ d'_{14} =68.5$	114.9°	148.2°	108.5°	67.0°	81.6°	155.4°
	$ d'_{34} =115.0$	90.0°	0.0°	90.0°	180.0°	90.0°	90.0°

кристаллов, в которых направления оптимального проявления пьезоэффекта зависят от величин пьезомодулей, с изменением температуры будет меняться не только величина максимального пьезокоэффициента, но и оптимальные направления пьезоэлектрического эффекта. Такие изменения будут максимальными вблизи точки Кюри. Следует ожидать, что в группах кристаллов, где направления оптимального проявления пьезоэффекта не зависят от величин пьезомодулей, будет меняться лишь величина максимального пьезокоэффициента, а оптимальные направления будут оставаться прежними, несмотря на изменение температуры кристалла.

В целом, приведенные результаты позволяют получить направления максимального проявления всех типов пьезоэффекта для кристаллов любой симметрии. Заметим, что в зависимости от применения для определения наиболее эффективного среза пьезокристаллов необходимо также учитывать иные электрические и механические характеристики материала. Предложенная методи-

ка может быть применена как в этом случае, так и для других эффектов в твердых телах, описываемых тензорами.

1. *Mason W. P.* Piezoelectric crystals and their applications to ultrasonics, New York, 1950.
2. *Cady W. G.* Piezoelectricity, New York, 1946.
3. *Nye J. F.* Physical properties of crystals their representation by tensors and matrices, Oxford, 1964.
4. *Wooster W. A.* Tensors and group theory for the physical properties of crystals, Oxford, 1973.
5. *Чкалова В. В., Бондаренко В. С., Клюев В. П. и др.* // Электронная техника, 1968, сер. 14, вып. 4, с. 158.
6. *Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др.* Акустические кристаллы. Справочник.— М.: Наука, 1982, с. 632.
7. *Korn G. A., Korn T. M.* Mathematical handbook for scientists and engineers, New York, Toronto, London, 1961.
8. *Переломова Н. В., Тагиева М. М.* Задачник по кристаллофизике.— М.: Наука, 1982, с. 288.
9. *Niizeki N., Yamada T., Toyoda H.* // Japan. Appl. Phys. 1966, v. 6, p. 318.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

А. А. Марьин, Е. М. Кожбахтеев

Среди монокристаллических материалов, применяемых в различных областях современной техники, важное место занимают висмутосодержащие соединения со структурой типа силленита или типа эвлитина [1]. Впервые в гидротермальных растворах кристаллы силленитов и эвлитинов были получены Б. Н. Литвиным [2]. В. С. Куражковская [3] изучила взаимодействие висмута с оксидами элементов II—VII групп периодической системы Д. И. Менделеева в растворе едкого натра при температуре 450°C и давлении 400—800 атм. Ею было установлено, что в гидротермальных условиях силленитовые фазы образуются при взаимодействии окиси висмута с оксидами алюминия, галлия, железа, кремния, германия, титана и фосфора. Выращивание монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ гидротермальным методом осуществлено М. Л. Барсуковой с соавторами [4].

Нами опыты по гидротермальному синтезу силленитов и эвлитинов проводились как в изотермических условиях, так и методом температурного перепада. Подробно применяемая аппаратура и методика проведения экспериментов опубликована в [5]. Следует отметить, что на образование силленитов существенное влияние оказывает даже незначительное содержание элементов примесей, в частности, железа. Поэтому применялись автоклавы, футерованные фторопластом. Это ограничило нас в температурном диапазоне из-за нестойкости фторопласта при температуре выше 300°C.

В многочисленных экспериментах было установлено, что продукты разложения фторопласта не оказывают ощутимого влияния на результаты опытов. Все же следует отметить, что в некоторых опытах наблюдалось образование кристаллов фтористого натрия. На основании более 1000 проведенных опытов исследованы условия гидротермальной кристаллизации в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{R}_x\text{O}_y - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, где R — Zn, В, Al, Ga Si, Ge, Pb, Cr, Mn, Ti, Fe, V, Р в области, богатой оксидом висмута. Изучены закономерности образования кристаллических фаз со структурой типа силленита и эвлитина.

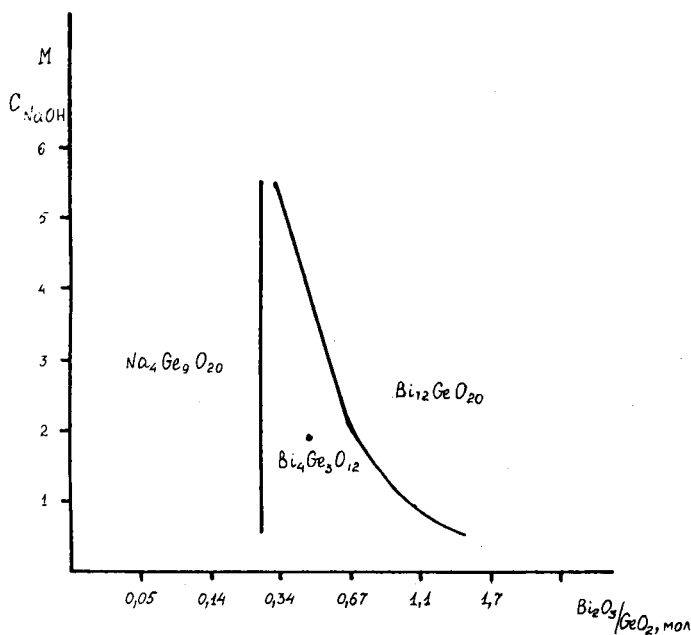


Рис. 1. Схема полей кристаллизации в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ при температуре 300°C установлено образование следующих кристаллических фаз: бисмита $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$, силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, германата натрия $\text{NaGe}_9\text{O}_{20}$ и GeO_2 — рутиловой модификации. На рис. 1 приведена диаграмма полей кристаллизации в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—NaOH—H}_2\text{O}$. На диаграмме показано, что существует широкая область образования силленита и эта область увеличивается с возрастанием концентрации раствора едкого натра. Поле кристаллизации эвлитина сравнительно узкое при невысокой концентрации раствора, выклинивается при увеличении концентрации раствора до 5 М. Такая же картина характерна и для поля кристаллизации германата натрия.

Известно [7] для системы $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$, что в зависимости от отношения $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ меняется вид ионов. В слабokonцентрированных растворах, где $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O} = 1\text{:}1$ или $2\text{:}1$ присутствуют

только ионы типа $(\text{SiO}_3)^{2-}$ и $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. По мере повышения концентрации SiO_2 в растворе происходит процесс полимеризации ионов, т. е. образование полианионов. Так, очевидно, и в случае оксида германия в слабokonцентрированных растворах устойчивым является анионный комплекс $(\text{GeO}_3)^{2-}$. Однако при повышении концентрации в растворе происходит процесс полимеризации ионов. Усложнение полигерманатных ионов приводит к образованию коллоидных растворов.

Таким образом, становится понятным, что при увеличении щелочности раствора и повышении концентрации GeO_2 происходит процесс полимеризации ионов германия, что приводит к выклиниванию поля кристаллизации злитоина.

В проведенных нами экспериментах не установлено образование кристаллической фазы состава $\text{V}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ со структурой типа бенитоита. Как известно [8], в основе современных методов получения силикатов и германатов в виде монокристаллов должны лежать процессы, позволяющие управлять степенью диссоциации кремний–(германий)–кислородных радикалов. В щелочных гидротермальных растворах степень диссоциации германий–кислородных радикалов контролируется прежде всего концентрацией щелочи, т. е. силикаты с простыми кремний–кислородными радикалами образуются в сильноконцентрированных растворах. Поэтому кристаллизацию фазы состава $\text{V}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ следует ожидать в слабokonцентрированных растворах или в воде.

Важное значение в гидротермальном синтезе соединений из элементов с переменной валентностью имеет окислительно–восстановительный потенциал. (Для пары $\text{V}_2\text{O}_3\text{—V}$) при 300°C он составляет — 0.840 в [4]. При более низком потенциале происходит восстановление висмута до металлического состояния. Поэтому процесс синтеза соединений висмута проводится в условиях высокого окислительного потенциала, создаваемого путем введения окислителей (H_2O_2 , CuO , KMnO_4 и т. д.). Такие условия позволяют также получать в растворе катионы элементов с переменной валентностью в высокой степени окисления. Так были синтезированы кристаллы хромового и свинцового силленитов, где хром в пятивалентном, а свинец в четырехвалентном состоянии.

Проведенные исследования позволили синтезировать Ti , Zn , V , Al , Ga , Si , G , Cr , Mn , Fe , P , V –силлениты и кремниевый и германиевый злитоины в виде кристаллов, провести исследования их реальной структуры и основных физических свойств (см. таблицу).

Таблица. Некоторые физические характеристики монокристаллов силленитов, полученных гидротермальным методом.

№	Формула соединения (хим. состав)	Параметр эл. ячейки а ₀ , (А)	ИК-полосы поглощения (см ⁻¹)		Диэлек. прониц. ε/вдоль направл.	Тангенс угла диэл. потерь, tgr	Пьезомод. d ₁₄ · 10 ⁻¹¹ (Кл/Н)
			Ві полиэдра	Тетраэдрич. компл. МО4			
1	Bi ₁₂ SiO ₂₀	10.101(4)	468, 531, 576, 605	830	47/(100)	0.02	4.05
2	Bi ₁₂ GeO ₂₀	10.125(4)	465, 528, 573, 599	678	41/(100), 71/(111)	0.04	3.61
3	Bi ₂₅ AlO ₄₀	10.178(3)	475, 532, 578, 603	671	-	-	-
4	Bi ₂₅ VO ₄₀	10.168(5)	470, 530, 576, 601	710	-	-	-
5	Bi ₁₂ TiO ₂₀	10.170(5)	463, 527, 591	666	-	-	-
6	Bi ₂₅ PO ₄₀	10.209(4)	472, 527, 578	960	-	-	-
7	Bi ₂₅ VO ₄₀	10.219(4)	471, 528, 599	761	49/(111)	0.01	0.73
8	Bi ₂₅ CrO ₆₀	10.239(5)	465, 527, 592	654	70/(100)	0.08	-
9	Bi ₂₅ MnO ₄₀	10.202(5)	470, 525, 596	724	-	-	-
10	Bi ₂₅ FeO ₄₀	10.187(5)	463, 529, 578	-	67/(111)	0.04	2.92
11	Bi ₃₈ ZnO ₆₀	10.203(4)	468, 531, 576	-	73/(111)	0.02	3.20
12	Bi ₂₅ GaO ₄₀	10.175(5)	466, 530, 580	-	34/(111), 52/(112)	0.05	1.17

1. Акустические кристаллы.— М.:Наука, 1982, с. 63.

2. Литвин Б. Н., Шалдин Ю. В., Питовранова И. Е. Синтез и электрооптические свойства монокристаллов Si-силленита. // Кристаллография, 1968, т.13, № 6, с. 1106–1108.

3. Куражковская В. С. Кристаллизация сложных кислородных соединений висмута в гидротермальных условиях. // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология, 1977, №1, с. 87–91.

4. Барсукова М. Л., Кузнецов В. А., Лобачев А. Н. Выращивание кристаллов $V_{12}TiO_{20}$ гидротермальным методом. // В кн. Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов.— М.: Наука, 1977, с. 190–197.

5. Марьин А. А. Использование метода гидротермального синтеза для изучения кристаллохимических особенностей силленитов. // В сб. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления, М.: Наука, 1982, с. 214–219.

6. Сурнина В. С., Литвин Б. Н. Кристаллизация в системах $Na_2O-Vi_2O_3-SiO_2-H_2O$ и $Na_2O-Vi_2O_3-GeO_2-H_2O$ // Кристаллография, 1970, т. 6, №9, с.1595–1697.

7. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов.— М.: Изд-во литературы по строительству, архитектуре и стройматериалам, 1959, с. 216.

8. Литвин Б. Н., Косова Т. Б., Куражковская В. С., Федосова С. П. Некоторые особенности синтеза монокристаллов силикатов и германатов. // В сб. Проблемы кристаллологии.— М.: Изд-во Московского университета, 1971, с. 276.

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ФОТОРЕФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Н. В. Сидоров, Ю. А. Серебряков

В работах [1-4] по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) на поперечных (ТО) фонах симметрии A_1 , было обнаружено анизотропное изменение упорядочения катионной подрешетки вдоль полярной оси (ось Z) при легировании кристаллов ниобата лития (LiNbO_3) примесями различных металлов, имеющих ионные радиусы, близкие к радиусам ионов Li^+ и Nb^{5+} и заряды, промежуточные между зарядами ионов Li^+ и Nb^{5+} . Причем, в области малых концентраций примесных ионов Mg^{2+} и Gd^{3+} (до 0.2 масс.%) наблюдалось более лучшее структурное упорядочение катионной подрешетки вдоль полярной оси по сравнению с чистым и более сильно легированными кристаллами. Дальнейшее повышение концентрации примесей разрушает это упорядочение и приводит, кроме того, к деформации кислородного каркаса кристалла [2, 4].

Подобные примеси имеют высокий коэффициент вхождения в решетку, а некоторые из них (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) позволяют эффективно изменять величину эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития [5-7]. В этой связи представляет интерес выяснить, как анизотропное изменение структуры вдоль полярной оси кристалла, возникающее при легировании, влияет на его фоторефрактивные свойства. В КРС наличие фоторефракции в кристалле проявляется в появлении в спектре линий запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния [8-10]. Причем, интенсивность этих линий должна увеличиваться с увеличением величины фоторефрактивного эффекта.

В данной работе исследованы спектры КРС конгруэнтных монокристаллов LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$ (0.01-0.75 масс.%), $\text{LiNbO}_3:\text{B}^{3+}$ (<0.1) $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (0.002-0.44), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}^{3+}$ (0.24-0.46).

Методика эксперимента

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из платинового тигля на установке, оснащенной

системой автоматического весового контроля диаметра кристалла, что позволяло выдерживать постоянные условия в процессе кристаллизации при росте различных образцов. Исходным материалом служила шихта, синтезированная из окиси ниобия и карбоната лития при температуре 1100°C с содержанием основных компонентов, соответствующих конгруэнтно плавящемуся составу ($\text{Li}_2\text{O}=48.6$ масс.%) и содержанием катионных (посторонних) примесей на уровне $<10^{-4}$ масс.%. Легирующие добавки вводили в шихту перед получением расплава (во время наплавления ее в тигель) в виде соответствующих оксидов — Mg_2O , V_2O_5 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 . Предварительно перед введением легирующих примесей выращивали монокристалл LiNbO_3 без легирующих добавок. В дальнейшем этот монокристалл использовался в качестве эталонного для исследования характера изменения свойств кристаллов при введении примесей и в качестве затравок для роста легированных монокристаллов. Таким образом, все кристаллы, исследованные в данной работе, выращены по единой методике.

Образцы для исследований вырезались в виде параллелепипедов ($5 \times 6 \times 7$ мм³), ребра которых параллельны кристаллографическим осям XYZ. Источником возбуждения спектра и одновременно источником, вызывающим фоторефракцию, служил аргоновый лазер ИЛМ-120. Мощность излучения составляла 0.1 Вт на линии 488.0 нм.

Спектры регистрировались спектрометром ДФС-24 при комнатной температуре. Поскольку в спектрах КРС кристаллов ниобата лития вследствие фоторефракции, помимо статических [10], наблюдаются динамические изменения, в результате которых со временем происходит усиление интенсивности фононов, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния [11], то спектры записывались через один час после начала облучения образца лазерным излучением, когда временные изменения практически становятся равными нулю.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наиболее сильная фоторефракция в кристалле ниобата лития наблюдается, когда вектор E возбуждающего лазерного излучения направлен вдоль полярной оси кристалла. Поэтому спектры КРС были зарегистрированы нами в следующих поляризационных геометриях: $X(ZZ)Y$, $X(ZY)Z$, $X(ZX)Z$, $Z(ZX)Y$. Наиболее существ-

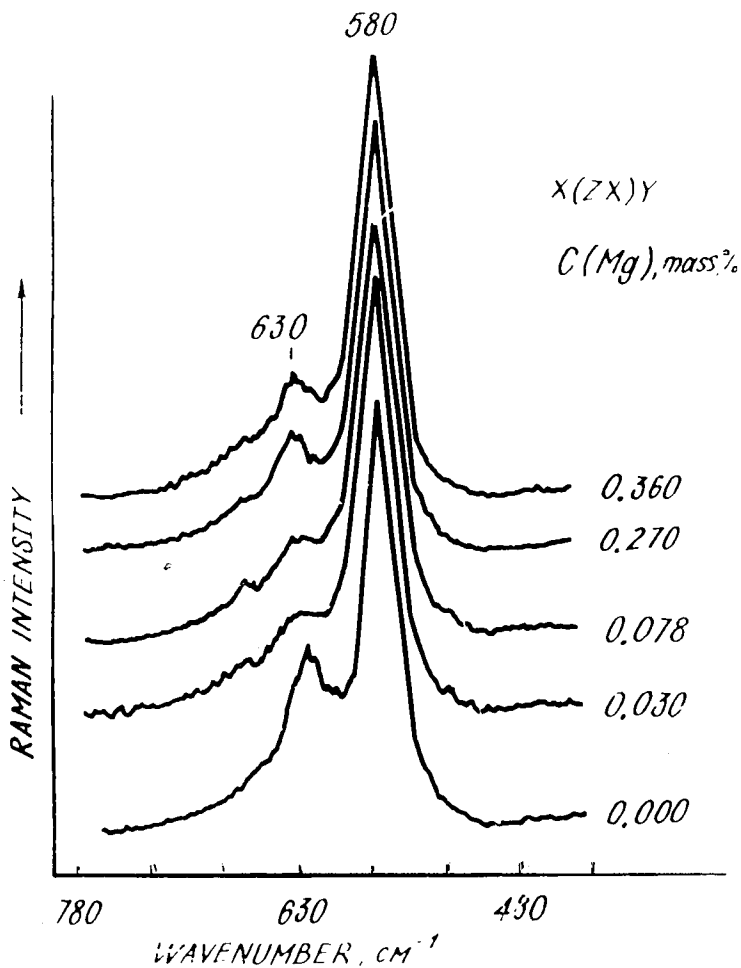


Рис. 1а. Спектры КР конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , легированных Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

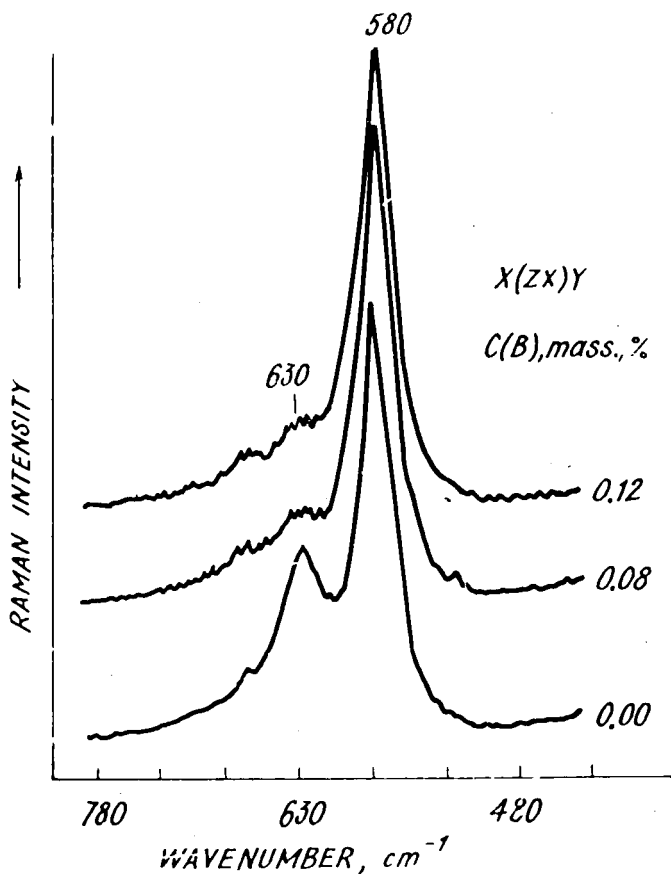


Рис. 16. Спектры КР конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , легированных Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

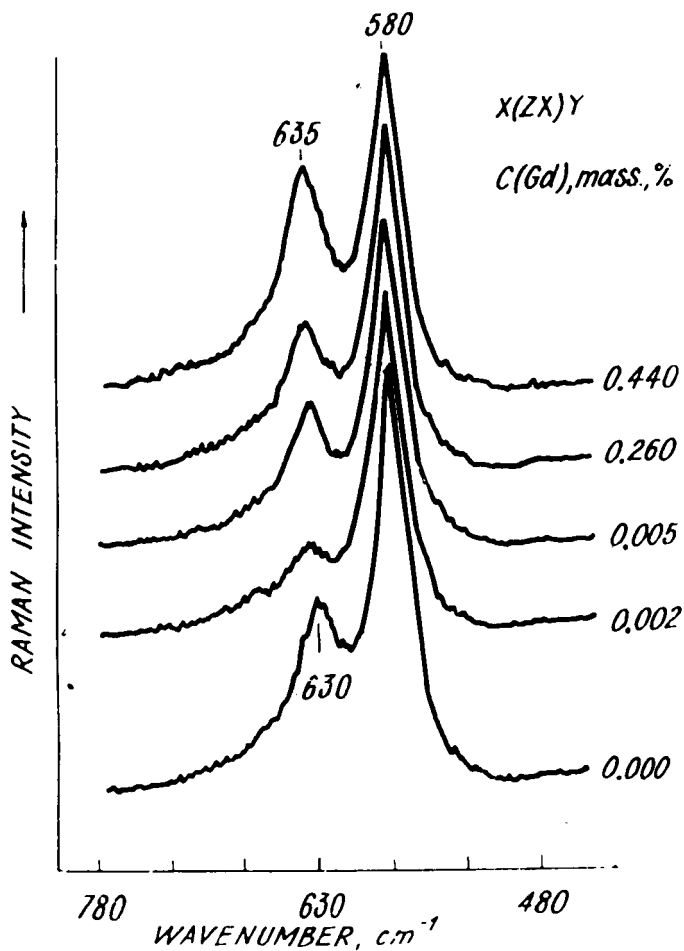


Рис. 1в. Спектры КР конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 , легированных Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

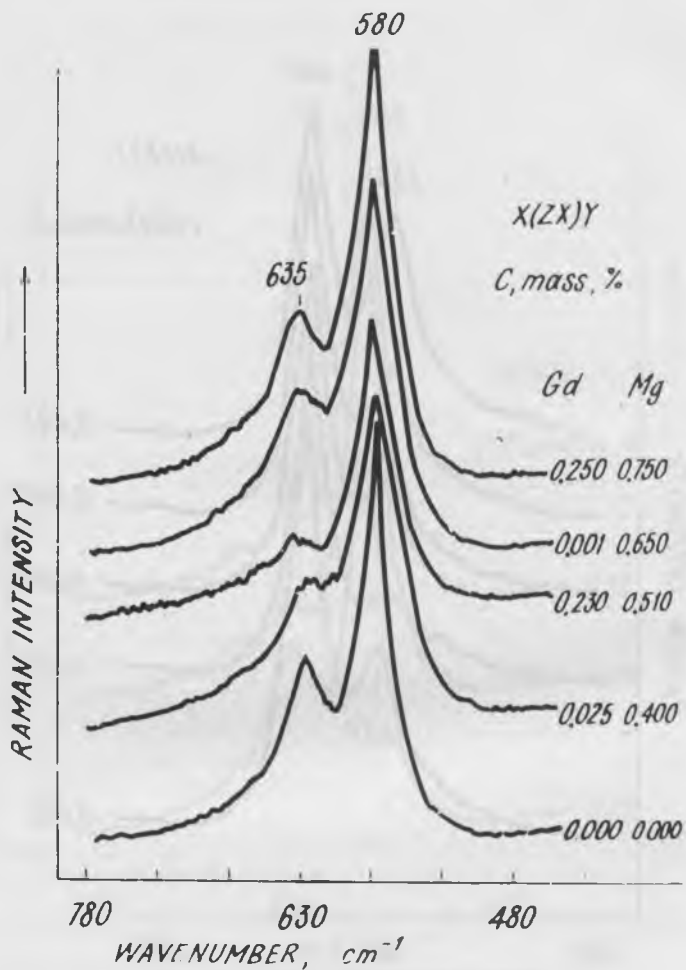


Рис. 1г. Спектры КР конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$, легированных Mg^{2+} , B^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $450-700\text{ cm}^{-1}$.

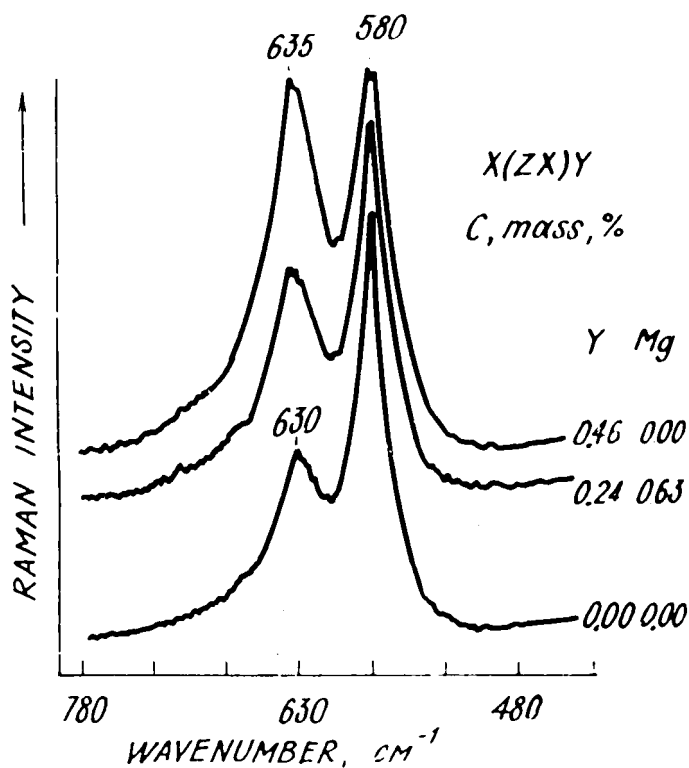


Рис. 1д. Спектры КР конгруэнтных кристаллов $LiNbO_3$, легированных Mg^{2+} , V^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $450-700\text{ см}^{-1}$.

венные изменения в спектрах были обнаружены для геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ (активны E_{TO} и E_{LO} фононы).

На рис. 1 приведены фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития, легированных примесями с различными ионными радиусами и зарядовыми состояниями в геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ в области $500-800\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне наблюдаются в спектре две интенсивные линии — 580 см^{-1} (E_{TO}) и 635 см^{-1} (A_{1TO}) и ряд малоинтенсивных линий ($E_{TO,LO}$), расположенных

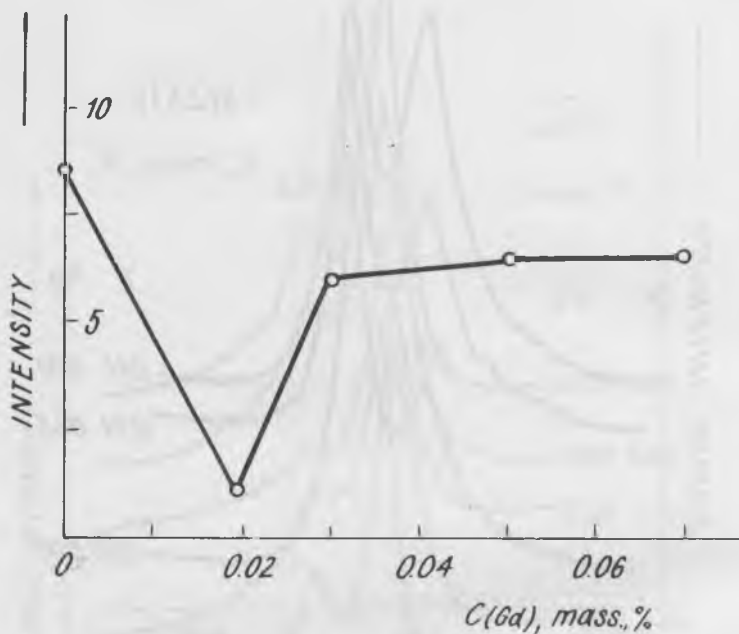


Рис. 2. Зависимость интенсивности возбуждающей лазерной линии от концентрации примесных ионов Gd^{3+} в кристалле ниобата лития.

на высокочастотном крыле линии 635 см^{-1} . Причем, линия 635 см^{-1} (A_{1TO}) запрещена для геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ и проявляется в спектре вследствие фоторефракции.

В данном случае фоторефракция индуцируется лазерным излучением, поляризованным вдоль оси Z , и в кристалле наблюдается перекачка энергии от возбуждающего излучения в рассеянный свет [9, 10]. При этом из-за преимущественного изменения показателя преломления вдоль оси Z на выходе из кристалла проис-

ходит сильная дефокусировка лазерного луча в плоскости XOZ , вследствие которой с течением времени геометрия $X(ZX)Y$ преобразуется в геометрию $X \begin{smallmatrix} X \\ Z \end{smallmatrix} (\begin{smallmatrix} Z \\ X \end{smallmatrix} X)Y$, и в спектре проявляются линии, соответствующие A_{1TO} фононам, которые правилами отбора запрещены в геометрии $X(ZX)Y$, но разрешены в геометрии $Z(XX)Y$. Причем, частоты A_{1TO} фононов в геометрии $X \begin{smallmatrix} X \\ Z \end{smallmatrix} (\begin{smallmatrix} Z \\ X \end{smallmatrix} X)Y$ немного отличаются от частот соответствующих фононов в геометрии $Z(XX)Y$, рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с ростом концентрации примесей наблюдается значительное изменение интенсивности линии 635 см^{-1} (A_{1TO}) по сравнению с интенсивностью линии 580 см^{-1} (E_{TO}). Причем, интенсивность линии 635 см^{-1} в спектре примесных кристаллов в области малых концентраций примесей Mg^{2+} , V^{3+} , Gd^{3+} сначала уменьшается по сравнению с интенсивностью этой линии в спектре чистого ниобата лития, а затем существенно возрастает, что хорошо коррелирует с концентрационной зависимостью интенсивности возбуждающей лазерной линии в кристалле (типичная зависимость для кристаллов, легированных Gd^{3+} , приведена на рис. 2) и с обнаруженным ранее упорядочением катионной подрешетки конгруэнтного кристалла вдоль полярной оси [2, 3]. Это упорядочение связано с перераспределением зарядов и наиболее значительно в области малых концентраций примесных ионов с зарядами, промежуточными между зарядами ионов Li^+ и Nb^{5+} и ионными радиусами, близкими к размерам кислородных октаэдрических пустот [3]. Именно в этом диапазоне концентраций примесей наблюдается наиболее заметное расщепление на два компонента (линии 113 и 117 см^{-1}) малоинтенсивной линии в области 120 см^{-1} , принадлежащей спектру второго порядка и обусловленной рассеянием света на суммарных акустических фононах симметрии A_1 [12], свидетельствующее об упорядочении структуры, рис. 3.

Внедрение в кристаллическую решетку достаточно больших количеств примесей, имеющих ионные радиусы, близкие к радиусам ионов Li^+ и Nb^{5+} , вызывает разупорядочение не только катионной подрешетки, но и заметную деформацию кислородного каркаса конгруэнтного кристалла ниобата лития [2–4]. В спектрах КРС это проявляется в исчезновении расщепления на два компонента и уширении двухфононной линии в области 120 см^{-1} (рис. 3), уширении линий, соответствующих полностью симметричным

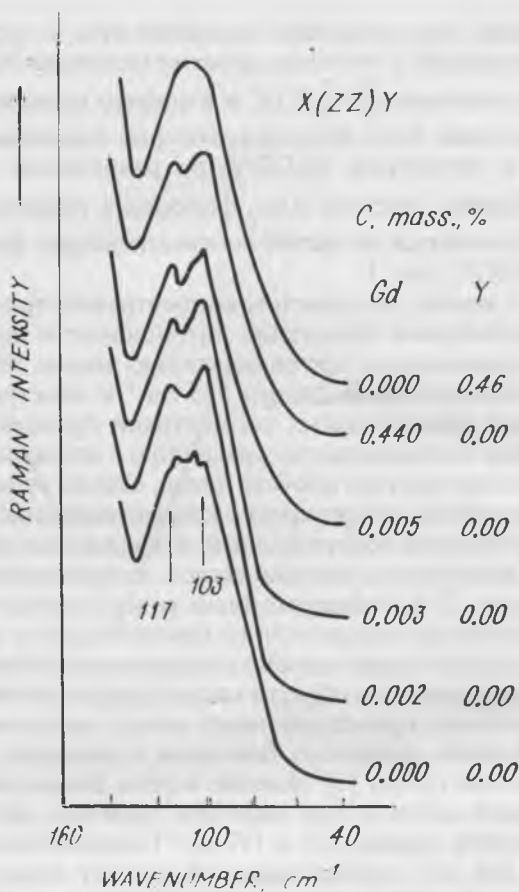


Рис. 3. Зависимость расщепления двухфононной линии в области 120 см^{-1} от концентрации примесных ионов Gd^{3+} и Y^{3+} в кристалле ниобата лития.

фундаментальным колебаниям ионов, находящихся в октаэдрических кислородных пустотах, появлении новых линий в области $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ в геометрии рассеяния $Z(XZ)Y$ [2]. При этом происходит наиболее значительное увеличение интенсивности линии 635 см^{-1} (A_{1TO}), свидетельствующее об эффективном возрастании фоторефракции в кристалле, рис. 1.

Из приведенных результатов следует, что фоторефракция минимальна в конгруэнтных кристаллах ниобата лития, легированных относительно малыми количествами ионов Mg^{2+} , V^{3+} , Gd^{3+} . Сравнительно большие концентрации этих примесных ионов, наоборот, усиливают фоторефракцию, рис. 1.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что структурное упорядочение в конгруэнтных кристаллах ниобата лития заметно влияет на фоторефрактивные свойства. Монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают повышенной стойкостью к оптическому повреждению и, наоборот, фоторефракция становится наиболее сильной, когда внедряющиеся примеси не только увеличивают разупорядочение катионной подрешетки, но и деформируют кислородный каркас кристалла.

1. Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А., Лебольд В. В. // Ж. прикл. спектр., 1991, 56, №1, 153.
2. Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А., Лебольд В. В. // Ж. прикл. спектр., 1992, 56, №2, 319.
3. Аникьев А. А., Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А. // Ж. прикл. спектр., 1992, 56, №4, 670.
4. Серебряков Ю. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н. и др. // Неорганические материалы, 1992, 28, №9, 1988.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития.— М.: Наука, 1987, 264 с.
6. Волк Т. Р., Красников В. И., Прялкин Н. М., и др. // Квантовая электроника, 1990, 17, №3, 262.
7. Волк Т. Р., Рубина Н. М. // ФТТ, 1991, 33, №4 1192.
8. Семенов А. Е., Черкасов Е. В. // ЖФХ, 1980, 54, №10, 2600.
9. Коротков П. А., Обуховский В. В., Дмитрик Г. Н. и др. // Оптика и спектроскопия, 1982, 52, №3, 572.
10. Дмитрик Г. Н., Коротков П. А., Радченко П. С. // Опт. и спектр., 1985, 58, №3, 1355.
11. Костицкий С. М., Семенов А. Е., Филиппов И. В. // Опт. и спектр., 1984, 57, №4, 759.
12. Аникьев А. А., Горелик В. С., Умаров Б. С. Комбинационное рассеяние света на бифононах в ниобате лития // Препринт ФИАН, №154, 1984, 24 с.

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРС

Н. В. Сидоров, Ю. Н. Серебряков

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы кристаллы ниобата лития, легированные Mg^{2+} , Cd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} . Показано, что существуют пороговые концентрации этих ионов, ниже которых легирующий элемент оказывает упорядочивающее воздействие на расположение катионов Li^+ , Nb^{5+} и октаэдрических пустот вдоль полярной оси кристалла. Это упорядочение в спектрах проявляется в расщеплении линии в области $100-120\text{ см}^{-1}$, обусловленной рассеянием света на суммарных акустических фонах симметрии A_1 , на два компонента — линии 103 и 117 см^{-1} . В области более высоких концентраций примесные ионы разупорядочивают структуру кристалла. Для ионов Ta^{5+} характерно только разупорядочивающее влияние на структуру кристалла ниобата лития.

Введение

Кристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) находят широкое применение в современной акустоэлектронике и нелинейной оптике. Важную роль в формировании их физических характеристик играют тонкие особенности упорядочения структуры, обусловленные малыми изменениями в стехиометрии состава или присутствием различных катионных примесей [1]. Знание закономерностей такого влияния позволяет модифицировать свойства кристаллов в желаемом направлении. В этой связи интерес представляют исследования структурных особенностей кристаллов ниобата лития, легированных катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам ионов Li^{4+} и Nb^{5+} . Такие примеси способны легко замещать ионы Li^+ и Nb^{5+} в структуре и внедряться в вакантные октаэдрические пустоты, вызывая локальные нарушения существующего порядка в расположении катионов вдоль полярной оси кристалла (в идеальной структуре — Li^+ , Nb^{5+} , пустой октаэдр [1-3]). Причем уже при концентрациях примесей на уровне сотых и тысячных долей масс. % могут заметно измениться диэлектричес-

кие и оптические свойства кристалла, например, его чувствительность к лазерному излучению [1, 4-6].

Нарушения правильности расположения небольшого количества катионов вдоль полярной оси кристалла практически невозможно обнаружить дифракционными методами анализа структуры, в частности, рентгеноструктурным анализом, поскольку наблюдаемые дифракционные эффекты относятся к структуре элементарной ячейки и усредняются по всему кристаллу, содержащему огромное количество таких ячеек [7]. Динамические свойства кристалла в большей степени чем статические чувствительны к подобным дефектам структуры.

Локальные эффекты нарушения кристаллической структуры вдоль полярной оси в примесных кристаллах ниобата лития можно обнаружить по колебательным спектрам в области частот полносимметричных колебаний ионов, находящихся внутри октаэдрических пустот, активных и обычно наиболее интенсивных в спектрах КРС и в области частот двухфононных возбуждений. В последнем случае локальные нарушения структуры могут приводить к искажению спектра двухфононных состояний вследствие изменения правил отбора по суммарному волновому вектору квазичастиц. Кроме того, следует ожидать появления дополнительных линий в спектре из-за понижения симметрии элементарной ячейки вследствие искажения кислородных октаэдров внедряющимися в них примесными ионами.

В данной работе по спектрам КРС исследованы особенности упорядочения структуры в конгруэнтных кристаллах ниобата лития, легированных кристаллохимически неидентичными примесями Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} . Ионы Ta^{5+} в кристалле занимают преимущественно положения ионов Nb^{5+} (ионные радиусы Ta^{5+} и Nb^{5+} равны и составляют 0.66 Å), ионы Mg^{2+} — преимущественно положения ионов Li^{+} (ионные радиусы Li^{+} и Mg^{2+} соответственно равны 0.68 и 0.74 Å) [1, 8, 9]. Относительно позиций ионов Gd^{3+} и Y^{3+} в кристалле (ионные радиусы соответственно равны 0.94 и 0.97 Å [8]) в литературе нет однозначного мнения.

Методика эксперимента

Монокристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из платинового тигля на установке, оснащенной системой автоматического весового контроля диаметра кристалла, что позволяло выдерживать постоянные условия в процессе

кристаллизации при росте различных образцов. Исходным материалом служила шихта, синтезированная из окиси ниобия и карбоната лития при температуре 1100°C с содержанием основных компонентов, соответствующих конгруэнтно плавящемуся составу ($\text{Li}_2\text{O} = 48.6$ масс.%) и содержанием катионных (посторонних) примесей на уровне $<10^{-4}$ масс.%. Легирующие добавки вводили в шихту перед получением расплава (во время наплавления ее в тигель) в виде соответствующих оксидов — Mg_2O , Gd_2O_3 , Y_2O_3 . Шихту $\text{LiTa}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$ синтезировали путем обработки при 1100°C гомогенизированной смеси из карбоната лития, пятиоксида ниобия и пятиоксида тантала. Предварительно перед введением легирующих примесей выращивали монокристалл LiNbO_3 без легирующих добавок. В дальнейшем этот монокристалл использовался в качестве эталонного образца для исследования характера изменения свойств кристаллов при введении примесей и в качестве затравок для роста легированных монокристаллов. Таким образом, все кристаллы (чистые и с легирующими добавками), исследованные в данной работе, выращены по единой методике. Монокристаллы выращивались вдоль оси z .

Для исследования использовались кристаллы с содержанием Mg^{2+} (0.01–0.75 масс.%), Gd^{3+} (0.003–0.44), Y^{3+} (0.24–0.46), Ta^{5+} (1.0–5.0). Образцы были приготовлены в виде параллелепипедов ($5 \times 6 \times 7$ мм³) с ребрами, параллельными кристаллографическим осям XYZ. Спектры возбуждались излучением с длиной волны 514.5 нм аргонового лазера ИЛА–120 с мощностью в линии ~ 0.1 Вт и регистрировались при комнатной температуре модернизированным спектрометром ДФС–24. Спектральная ширина щели — 0.8 см⁻¹. Точность определения частот линий — ± 1 см⁻¹, ширины — ± 3 см⁻¹. Поскольку в спектрах КР кристаллов ниобата лития наблюдаются заметные временные изменения, обусловленные влиянием фоторефракции, в результате которых происходит усиление интенсивности фононов, запрещенных правилами отбора для данной геометрии рассеяния [10, 11], то спектры записывались через один час после начала облучения образца лазерным излучением, когда временные изменения практически становятся равными нулю. Более подробно методика обработки спектров описана в работе [12].

Результаты и их обсуждение

В низкотемпературной (сегнетоэлектрической) фазе кристалл ниобата лития имеет простую ромбоэдрическую решетку (C_{3v}^6) и содержит две формульные единицы в элементарной ячейке [1–3]. В спектрах КРС и в ИК-поглощении активны $4A_1+9E$ фундаментальных колебаний. Вследствие полярной природы колебаний происходит их разделение на продольные (LO) и поперечные (TO). Поскольку спектры КРС нелегированных образцов ниобата лития изучены достаточно подробно [13–19], мы в дальнейшем остановимся только на тех изменениях в спектрах, которые связаны с введением в структуру примесей. Однако необходимо отметить, что даже для беспримесных образцов ниобата лития при исследовании спектров Рамана получены противоречивые результаты, и существуют различные точки зрения на их интерпретацию [11–19]. Источник противоречий, на наш взгляд, кроется в тонких особенностях достаточно сложной и высокодефектной структуры ниобата лития, зависящих от состава кристалла, которые не всегда учитываются при интерпретации экспериментальных результатов. Влиянию состава кристаллов ниобата лития на колебательный спектр посвящена работа [16]. Различные точки зрения на интерпретацию спектров фундаментальных колебаний ниобата лития подробно обсуждаются в работах [18, 19].

На рис. 1 и 2 представлены спектры КРС чистого и легированных Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} кристаллов ниобата лития в области частот $0-300\text{ см}^{-1}$ и поляризационной геометрии $X(ZZ)Y$, выделяющей колебания A_1 -симметрии. Здесь X — направление падающего луча, Y — рассеянного света, Z — направление поляризации электрического поля в падающем и рассеянном лучах соответственно. Использована лабораторная система координат, связанная с образцом ниобата лития таким образом, что ось Z совпадает с полярной осью кристалла. В спектре присутствуют две характерные линии полносимметричных фундаментальных колебаний ионов лития и ниобия вдоль полярной оси C_3 , имеющие частоты $254 (1A_1)$, $274 (2A_1)\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Две другие линии, соответствующие полносимметричным колебаниям кислородных октаэдров, параметры которых изменяются не столь существенно при введении примесей, на рисунке не показаны.

В области $100-120\text{ см}^{-1}$ в спектре чистого ниобата лития в геометрии $X(ZZ)Y$ наблюдается линия (рис. 1, кривая 1), интенсив-

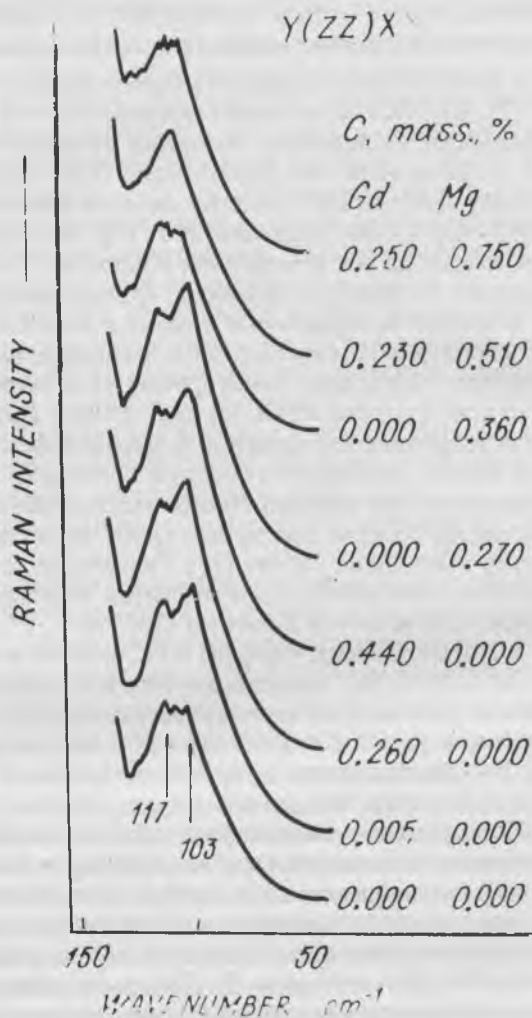


Рис. 1. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} в области $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$.

ность которой на два порядка меньше интенсивности линий 254 и 274 см^{-1} , обусловленная проявлением связанного состояния двух акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю [15, 20].

Следовало бы ожидать, что легирование кристалла ниобата лития примесями, имеющими ионные радиусы, сравнимые с размерами пустот кислородных октаэдров, приведет к разупорядочению структуры, связанному с нарушением порядка чередования исходных ионов вдоль полярной оси. Соответственно линии в колебательном спектре должны уширяться, должна возрасти интенсивность двухфононных переходов за счет нарушения правил отбора по волновому вектору. Однако полученные нами экспериментальные результаты для малых концентраций примесей позволяют утверждать обратное.

Из рис. 1 видно, что в случае малых концентраций примесных ионов Mg^{2+} и Gd^{3+} наблюдается расщепление (структура) двухфононной линии в области 100–120 см^{-1} . При этом ширины линий 254 и 275 см^{-1} , соответствующие полностью симметричным фундаментальным колебаниям ионов Nb^{5+} и Li^+ вдоль полярной оси, несколько уменьшаются (рис. 3), а параметры линий фундаментальных колебаний A_1 и E симметрии, соответствующие движениям ионов кислорода перпендикулярно полярной оси, не обнаруживают заметных изменений. Обработка спектров по методике, описанной в [12], показывает, что в примесных кристаллах ниобата лития малоинтенсивная линия в области 100–120 см^{-1} является наложением двух линий с частотами 103 и 117 см^{-1} . Интенсивность этих компонентов изменяется с изменением концентрации примесей. При дальнейшем увеличении концентрации примесей структура линий в области 100–120 см^{-1} постепенно исчезает (рис. 1, кривые 3–8), а линии 254 и 274 см^{-1} сильно уширяются и сливаются в одну полосу (рис. 2, 3).

Одновременно с исчезновением структуры двухфононной линии с повышением концентрации примесей наблюдается значительное уширение и слияние в широкую линию фундаментальных мод $1A_1$ (TO) и $2A_1$ (TO), рис. 2. Причем, с увеличением концентрации ионов Mg^{2+} и Gd^{3+} в кристалле ширины этих линий изменяются нелинейно — они незначительно уменьшаются в области малых концентраций (синхронно с появлением структуры двухфононной полосы) и затем существенно возрастают, рис. 3. Уменьшение ширины линий $1A_1$ (TO) и $2A_1$ (TO), соответствующих полностью симметричным колебаниям ионов, находящихся внут-

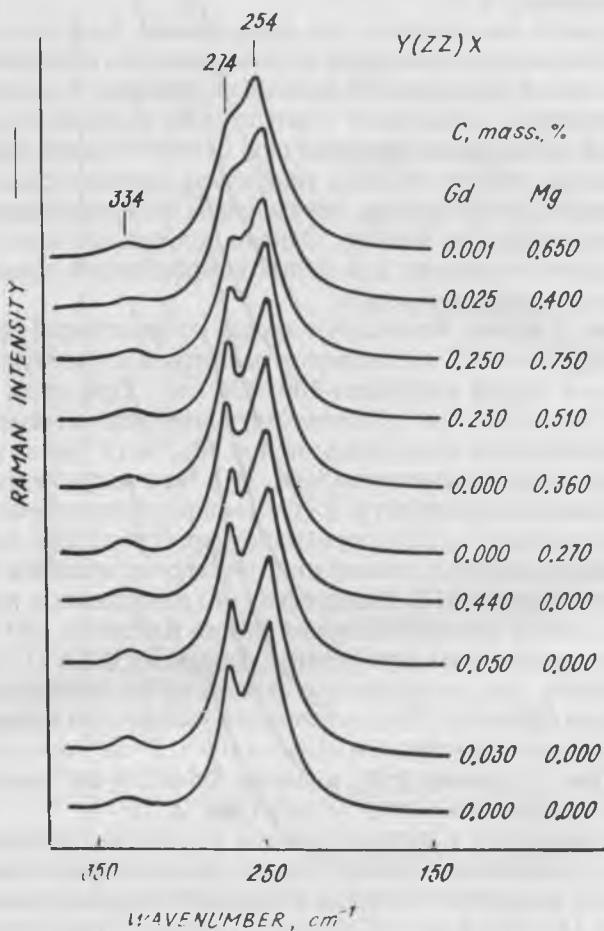


Рис. 2. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} и Gd^{3+} в области частот полностью симметричных колебаний ионов, находящихся в кислородных октаэдрах.

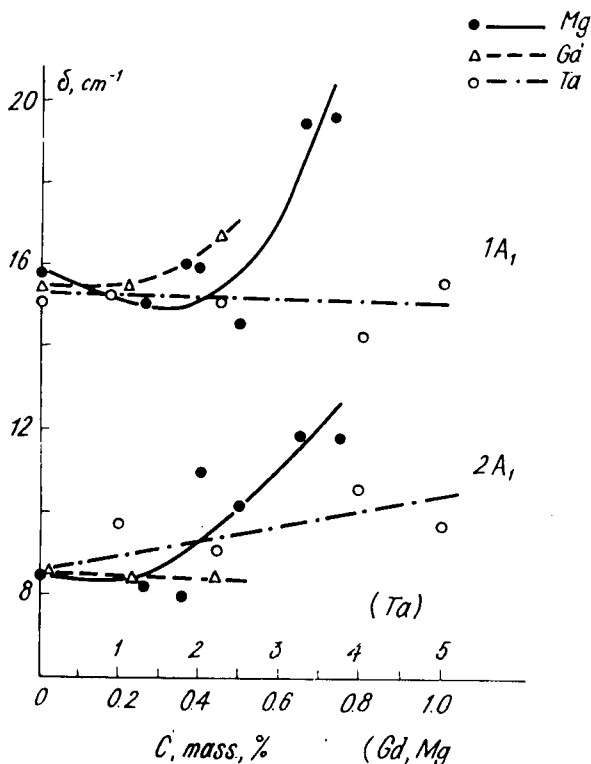


Рис. 3. Концентрационные зависимости ширины некоторых линий спектра КР легированных кристаллов ниобата лития.

при кислородных октаэдрах, подтверждают ранее сделанные выводы [21–23] об упорядочении структуры кристалла ниобата лития вдоль полярной оси при малых концентрациях примесных ионов Mg^{2+} и Gd^{3+} . В спектрах КРС кристаллов, легированных ионами Ta^{5+} , наблюдается линейная зависимость ширины линий $1A_1$ (ТО) и $2A_1$ (ТО) от концентрации (рис. 3), что, вероятно, обусловлено хорошим взаимозамещением в структуре ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} . Ширины линий $3A_1$ (334 см^{-1}) и $4A_1$ (ТО, 630 см^{-1}) при этом практи-

чески не изменяются*. Поведение частот фундаментальных колебаний A_1 (TO) спектра КРС ниобата лития также зависит от типа и концентрации примесей. Из рис. 4 видно, что и в этом случае наиболее сильно изменяются частоты фононов $1A_1$ (TO) и $2A_1$ (TO). Причем с повышением концентрации ионов Gd^{3+} и Ta^{5+} частота фонона $2A_1$ (TO) уменьшается более значительно. Такое поведение частоты, на наш взгляд, предположительно можно объяснить, если отнести линию $2A_1$ (TO) к полносимметричным колебаниям ионов Nb^{5+} в октаэдрах. В этом случае при замещении в структуре ионов Nb^{5+} гораздо более тяжелыми ионами Gd^{3+} или Ta^{5+} , а также при внедрении последних в пустые октаэдры вследствие возрастания эффективной массы частота фонона $2A_1$ (TO) должна уменьшаться.

Анализ формы контуров показал, что контур линии $1A_1$ (TO) в спектре Раман чистого ниобата лития близок к лоренцову ($m \approx 0.1$), а контур линии $2A_1$ (TO) — к гауссову ($m \approx 0.6$)**. С увеличением концентрации ионов Mg^{2+} , Gd^{3+} , Ta^{5+} оба контура становятся более гауссовыми, а интенсивности линий практически не изменяются, что свидетельствует об эффективном возрастании разупорядочения кристаллической структуры вдоль оптической оси в примесных кристаллах ниобата лития. При внедрении примесей наблюдается также заметное уширение и изменение формы линии 874 см^{-1} (LO). Вероятно это связано с изменением величины фоторефрактивного эффекта при легировании кристаллов соответствующих продольных (LO) и оптических фононов [11].

Необходимо отметить, что в спектре КРС кристаллов ниобата лития, легированных малыми количествами ионов Mg^{2+} , Gd^{3+} (0.003–0.3 масс.%) заметно изменяются параметры только фундаментальных мод $1A_1$ (TO) и $2A_1$ (TO). Параметры линий $3A_1$ (TO) и $4A_1$ (TO), а также линий E (TO, LO), соответствующих движениям ионов кислорода перпендикулярно к оптической оси, в пределах ошибок эксперимента остаются постоянными. Полученные данные указывают, таким образом, на анизотропное изменение структуры слаболегированных кристаллов ниобата лития вдоль

*По мнению авторов работ [18, 19], линия 334 см^{-1} не соответствует фундаментальным колебаниям и ее проявление в спектре обусловлено высокой дефектностью структуры кристалла ниобата лития.

**m — параметр, характеризующий форму линии [12]. Для гауссова контура $m=1$, для лоренцева, $m=0$.

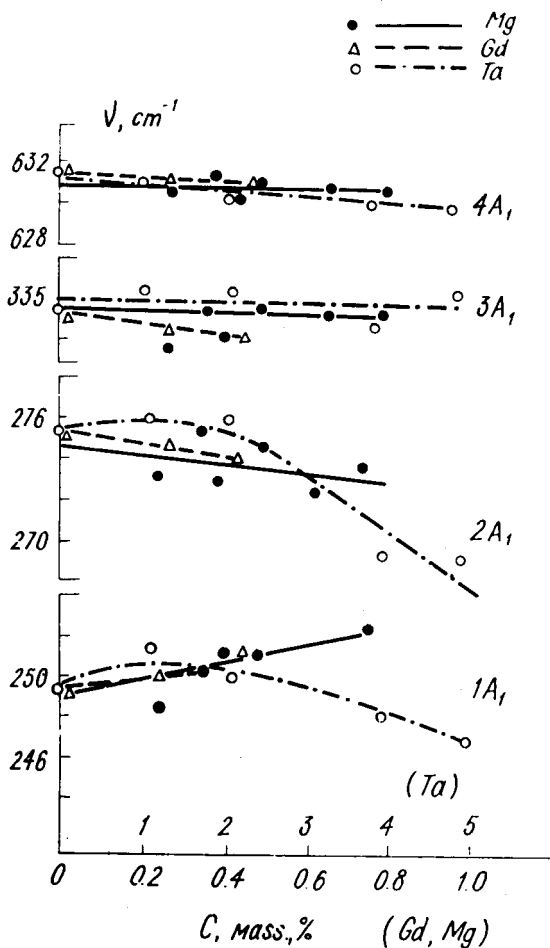


Рис. 4. Концентрационные зависимости ширины некоторых линий спектра КР легированных кристаллов ниобата лития.

полярной оси и на отсутствие в них заметной деформации кислородной подрешетки.

Искажение кислородной подрешетки ниобата лития будет наблюдаться при таком увеличении концентрации примесных ионов Mg^{2+} , Gd^{3+} , Ta^{5+} , когда происходит не только изменение порядка следования катионов Li^+ , Nb^{5+} и пустот вдоль оптической оси (в идеальной структуре — Li^+ , Nb^{5+} , пустой октаэдр) вследствие замещения последних примесями, но и интенсивное заполнение примесями вакантных октаэдров. Причем величина искажения будет определяться не только степенью заполнения примесями вакантных октаэдров и потерей кристаллом ионов кислорода (из-за сохранения электронейтральности), но и различием ионных радиусов примесей и радиусов ионов Li^{2+} и Nb^{5+} . Примеси с большими ионными радиусами, чем радиусы ионов Li^{2+} и Nb^{5+} , будут сильнее деформировать структуру.

На рис. 5 и 6 приведены спектры кристаллов ниобата лития, легированных ионами Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ta^{5+} в геометрии $Z(XZ)Y$ (активны E (TO) фононы) в области $500-700\text{ см}^{-1}$. Обработка спектров по методике [12] показывает, что с повышением концентрации примесей вблизи интенсивной линии 577 см^{-1} 7E (TO) появляются два высокочастотных спутника — широкие поляризованные линии 602 и 620 см^{-1} , интенсивность которых увеличивается по мере повышения концентрации. При этом частоты линий заметно не изменяются. Наиболее отчетливо линии 602 и 620 см^{-1} проявляются в спектрах образцов, легированных ионами Ta^{5+} (рис. 6, кривые 4, 5). Уместно отметить, что для кристаллов, легированных Y^{3+} , обладающим значительно большим ионным радиусом, чем ионы Mg^{2+} , Gd^{3+} , Ta^{5+} , изменения в спектре значительнее (рис. 7), что свидетельствует о большем искажении ионами Y^{3+} кислородной подрешетки ниобата лития. Следует подчеркнуть, что трансформация кислородной подрешетки в данном случае обусловлена именно внедрением примесных ионов в свободные октаэдры или замещением ими ионов Li^+ и Nb^{5+} в структуре. Просто потеря кислорода в результате нагревания кристаллов ниобата лития в вакууме в различных режимах не приводила к появлению каких-либо изменений в спектре КРС, хотя при этом наблюдалась интенсивная окраска образцов.

Появление в спектре КРС расщепления двухфононной линии в области $100-120\text{ см}^{-1}$ (линий 103 и 117 см^{-1} , рис. 1) и линий 602 и 620 см^{-1} E (TO) (рис. 5, 6) не может быть объяснена погрешностями поляризационных измерений вследствие ухудшения качест-

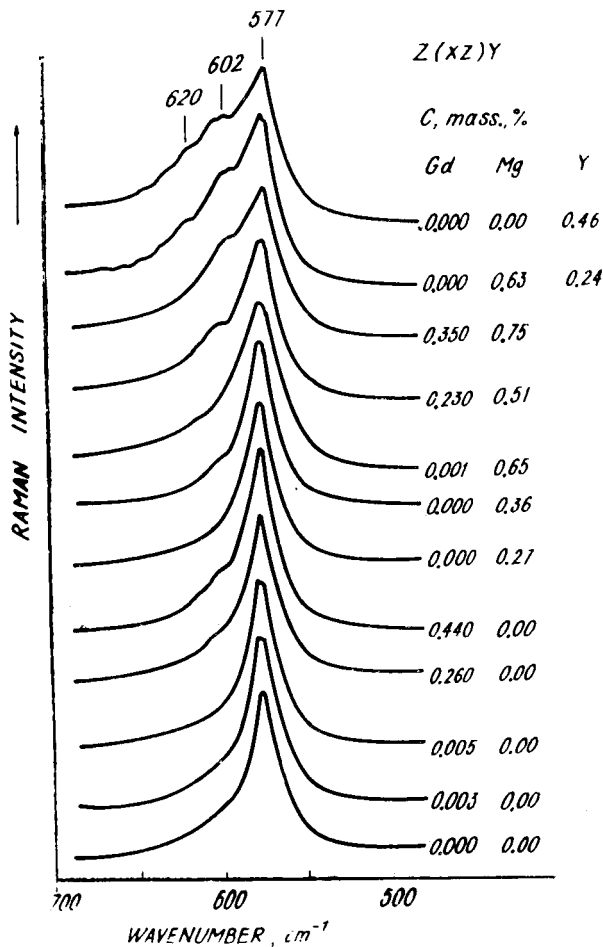


Рис. 5. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} и Gd^{3+} в области частоты 577 см^{-1} (Его).

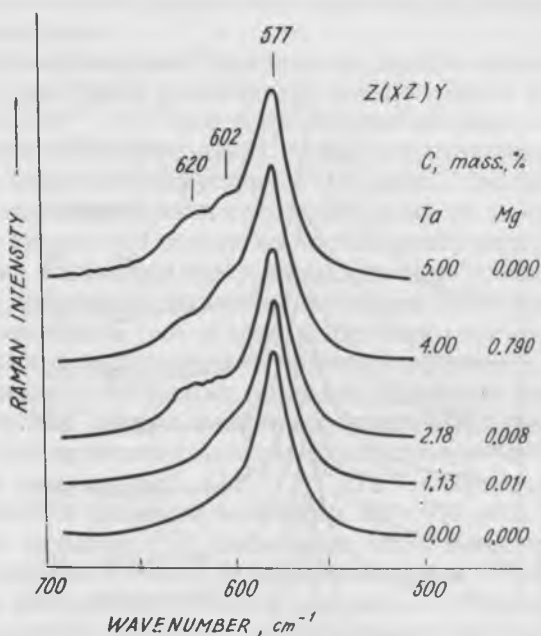


Рис. 6. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} и Ta^{5+} в области частоты 577 см^{-1} (ЕТО).

ва примесных кристаллов (например, вследствие увеличения фоторефрактивного эффекта), поскольку в спектре ниобата лития в данном диапазоне частот отсутствуют линии других типов симметрии, соответствующие продольным (LO) или поперечным (TO) фундаментальным колебаниям [13–19] и проявлением локальных колебаний примеси, так как частоты компонент структуры и вновь появившихся линий 602 и 620 см^{-1} не зависят от типа примесного иона.

Появление расщепления двухфононной линии (рис. 1) и некоторое уменьшение ширин линий 254 и 274 см^{-1} в спектре КРС (рис. 3) можно объяснить, если предположить, что малые концентрации ионов Gd^{3+} и Mg^{2+} упорядочивают структуру конгруэнтного кристалла, занимая литиевые кислородные октаэдры. Действительно, для кристаллов конгруэнтного состава, отличаю-

щихся избытком ионов Nb^{5+} , характерно такое разупорядочение структуры вдоль полярной оси, когда образуются два рядом стоящие иона Nb^{5+} , причем избыточный ион Nb^{5+} может находиться либо в вакантном кислородном октаэдре, либо занимать позицию иона Li^+ . Введение в структуру примесных ионов Gd^{3+} приводит к обеднению ее ионами Nb^{5+} . Малые количества ионов Gd^{3+} , вытесняя ионы Nb^{5+} из литиевых кислородных октаэдров и занимая их, упорядочивают чередование катионов вдоль полярной оси и уменьшают дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+ . Попадание примесного иона Gd^{3+} в вакантный кислородный октаэдр, наряду с уменьшением вакансий Li^+ , приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка чередования катионов и пустот вдоль полярной оси кристалла.

Таким образом, при внедрении примесных ионов Gd^{3+} в решетку ниобата лития работают два механизма, конкурирующие между собой. Один (упорядочивающий) приводит к упорядочению катионов вдоль полярной оси и уменьшению вакансий ионов Li^+ . Другой (разупорядочивающий) — к нарушению порядка следования катионов вдоль полярной оси собственно примесными ионами. При малых концентрациях примесей Gd^{3+} преобладает упорядочивающий механизм. С увеличением концентрации примесей постепенно начинает преобладать механизм разупорядочения. Аналогично, очевидно ведут себя малые концентрации примесей с ионными радиусами, близкими к радиусам иона Nb^{5+} и зарядом, меньшим чем заряд иона Nb^{5+} , например, Mg^{2+} (рис. 1, 3). Внедрение малых количеств примесных ионов Ta^{5+} , практически эквивалентных ионам Nb^{5+} , согласно приведенным рассуждениям, не может заметно улучшить упорядочение катионов в структуре ниобата лития (рис. 3).

В спектре КРС высокосовершенных кристаллов ниобата лития стехиометрического состава двухфонная линия в области $100-120\text{ см}^{-1}$ не наблюдается [16]. Проявление этой линии в спектре может быть обусловлено, таким образом, разупорядочением кристаллической структуры вдоль полярной оси, в частности, увеличением количества дефектов, связанных с нарушением порядка чередования ионов Li^+ , Nb^{5+} и пустот в кислородных октаэдрах. В этой связи можно предположить, что расщепление линии на два компонента обусловлено улучшением правил отбора по волновому вектору суммарных акустических фононов симметрии A_1 вследствие уменьшения неопределенности волнового вектора при

упорядочении чередования катионов и пустот вдоль полярной оси. Увеличение дефектности структуры вдоль полярной оси, наоборот, должно приводить к увеличению неопределенности по волновому вектору суммарных акустических фононов симметрии A_1 , размытию структуры двухфононной линии и возрастанию ее интенсивности, что наблюдалось в наших экспериментах с увеличением концентрации примесей (рис. 1, кривые 3–8) и в работах [15, 20] с увеличением температуры. Одновременно будут уширяться линии, соответствующие полносимметричным фундаментальным колебаниям ионов Li^+ и Nb^{5+} (рис. 2, 3). При более высоких концентрациях примесей начинают заметно изменяться параметры высокочастотных линий A_1 и E симметрии, соответствующих колебаниям атомов кислорода в октаэдрах, что указывает на искажение последних (рис. 6, 7).

Полученные результаты показывают также, что в кристалле ниобата лития примесные ионы не приводят к образованию локального примесного колебания, и воздействие примесей на колебательный спектр кристалла заключается прежде всего в таком нарушении ими коллективного скоррелированного движения ионов, когда вследствие дефазировки происходит уширение линий фундаментальных колебаний.

Для образцов, легированных ионами Ta^{5+} , было обнаружено заметное разупорядочение структуры кристаллов при концентрациях примеси более 2 масс.%. При этом в спектре КРС в геометрии $X(ZZ)Y$ (активны A_1 (TO) фононы) отчетливо наблюдались линии 317 и 374 cm^{-1} , соответствующие запрещенным в этой геометрии рассеяния E (TO) фононам (рис. 7). Подобные нарушения структуры отсутствовали в кристаллах, легированных ионами Mg^{2+} , Gd^{3+} , Y^{3+} (рис. 8). Необходимо отметить, что в спектрах КРС легированных кристаллов ниобата лития при значительных изменениях параметров фундаментальных линий $1A_1$ (TO) и $2A_1$ (TO) (рис. 2, 3), а при более высоких концентрациях — параметров линии 874 cm^{-1} и линий в области 550 – 650 cm^{-1} E типа симметрии (рис. 5, 6), нами не наблюдалось заметного изменения параметров линии 334 cm^{-1} (рис. 7, 8), симметрии A_1 , не относящейся, по мнению авторов работ [18, 19], к фундаментальным колебаниям ионов и проявление которой в спектре связано с искажениями структуры, обусловленными несовершенством кристаллов.

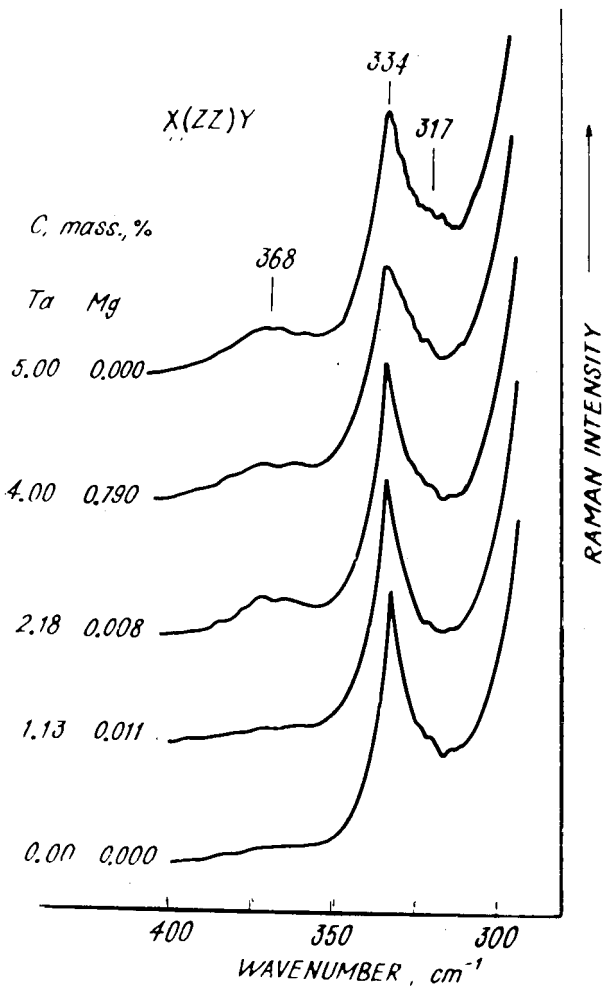


Рис. 7. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} и Ta^{5+} , в области $250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

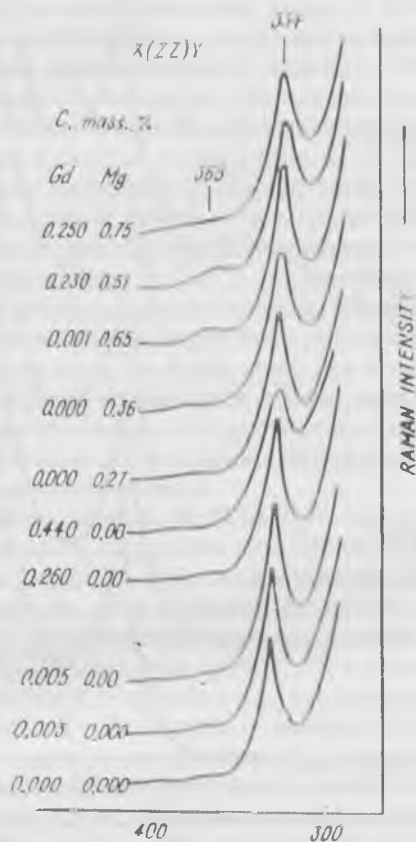


Рис. 8. Спектры КР кристаллов ниобата лития, легированных Mg^{2+} и Gd^{3+} , в области $250-400\text{ см}^{-1}$.

Выводы

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают, что наблюдаемые изменения в спектрах КРС являются следствием изменений структуры конгруэнтных кристаллов ниобата лития при внедрении в них примесных ионов. Причем при сравнительно малых концентрациях примесных ионов Gd^{3+} и Mg^{2+} (0.003–0.3 масс.%) структура кристалла характеризуется большим порядком в расположении катионов вдоль полярной оси. При этом упорядочение достигается за счет вытеснения примесными ионами Gd^{3+} и Mg^{2+} избыточных ионов Nb^{5+} , находящихся в позициях ионов Li^+ , заполнения примесными ионами литиевых кислородных октаэдров и уменьшения количества вакансий ионов Li^+ . Дальнейшее повышение концентрации примесей приводит к заполнению примесями вакантных кислородных октаэдров, что уменьшает упорядочение катионов вдоль полярной оси и вызывает, кроме того, деформацию кислородного каркаса кристалла.

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. — М.: Наука, 1987, 264 с.
2. Weis R. S., Caylord T. K. // Appl. Phys., 37, 191, 1985.
3. Abrahams S. C., Reddy I. M., Bernstein I. L. // J. Chem. Phys. Solids. 27, 989, 1966.
4. Волк Т. Р., Рубинина Н. М. // ФТТ, 1991, 336, 1192.
5. Волк Т. Р., Красников В. И., Прялкин Н. М., Рубинина Н. М. // Квантовая электроника, 1990, 17, 262.
6. Hu L. J., Chang Y. H., Yen F. S., Lin S. P., Lin I-Nan, Lin W. Y. // J. Appl. Phys., 69, 7635, 1991.
7. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах, т. 1. — М.: Мир, 1982, 335 с.
8. Гороневский И. И., Назаренко Ю. Р., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1987, 435 с.
9. Prieto C., Zaldo C., Fesser P., Dexpert H. // Phys Rev., B43, 2594, 1991.
10. Дмитрик Г. Н., Коротков П. А., Радченко П. С. // Опт. и спектр., 1985, 58, 1355.
11. Семенов А. Е., Черкасов Е. В. // ЖФХ, 1980, 54, 2600.
12. Ракитин Ю. В., Митрофанов В. М., Сидоров Н. В. // Ж. прикл. спектр., 1991, 55, №4, 693.
13. Barker F. S., Loudon R. // Phys. Rev., 1967, 158, 433.
14. Jonston W. D., Kaminov J. P. // Phys. Rev., 1968, 168, 1045.
15. Горелик В. С. // Труды ФИАН, 1982, 132, 15.
16. Okamoto Y. Ping-chu, Scott J. F. // Phys. Rev., 1985, 32B, 6787.

17. *Penna A. F., Chaves A. S., da Andrade P. R., Porto S. P. S.* // *Phys. Rev.*, 1976, B13, 4907.
18. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* // *ФТТ*, 1987, 29, 1348.
19. *Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Соболь А. А., Сорокин Е. В.* // *Труды ФИАН*, 1991, 29, 50.
20. *Аникьев А. А., Горелик В. С., Умаров Б. С.* Комбинационное рассеяние света на бифононах в ниобате лития // *Препринт ФИАН*, №154, 1984, 24 с.
21. *Аникьев А. А., Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А.* // *Ж. прикл. спектр.*, 1992, 56, №4, 670.
22. *Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А., Лебальд В. В.* // *Ж. прикл. спектр.*, 1992, 56, №2, 319.
23. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* // *Vibrational Spectroscopy*, 1994, 6, 215.
24. *Abrahams S. C., March P.* // *Acta Crystallogr.*, 1986, B42, 61.
25. *Donnerberg Y., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A., Schirmer* // *Phys. Rev.*, 1989, B40, 11909.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДТГС В УСЛОВИЯХ МОДУЛЯЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. Богомолов, О. В. Малышкина, Н. Б. Бильдина

В настоящее время появился определенный интерес к вопросу о влиянии модуляции температуры сегнетоэлектрика на его свойства, в первую очередь на его спонтанную поляризованность и пироэлектрический эффект [1, 2]. Это влияние наиболее существенно в непосредственной окрестности точки фазового перехода. Авторами [1, 2] было показано, что роль “старой” точки Кюри T_c , в которой (в рамках теории Ландау) спонтанная поляризованность P_c обращается в нуль, а пирокоэффициент γ — в бесконечность, при модуляции теплового потока (как синусоидальной, так и прямоугольной) начинают играть две “новые” точки, но с “разделением обязанностей” [1, 2]: P_c обращается в нуль в одной из них, а γ в бесконечность — в другой. Таким образом, измеряемые в эксперименте средние по периоду модуляции значения величин могут не совпадать с равновесными, а их температурные аномалии могут иметь место не в точке фазового перехода T_c . Экспериментальная проверка теоретических предположений авторов [1, 2] явилась целью данной работы.

В настоящей работе исследования пироэлектрических свойств кристаллов ДТГС проводились одновременно динамическим и квазистатическим методами на серии образцов. Модуляция теплового потока производилась импульсами прямоугольной формы в интервале частот 3–300 Гц.

Экспериментально обнаружено наличие смещения температуры максимума пирокоэффициента, измеренного динамическим методом ($\gamma_{дин}$, кривые 2 на рис. 1), в область более низких температур по сравнению с максимумом пирокоэффициента, измеренного квазистатическим методом ($\gamma_{кв.ст}$, кривые 1 на рис. 1). Для кристаллов ДТГС это смещение составляет 0.1–0.3 К. Аналогичные исследования проводились на материале ХГС–2. В этом случае сдвиг температуры максимума $\gamma_{дин}$ относительно положения температуры максимума $\gamma_{кв.ст}$ в область низких температур составляет 2.5 К.

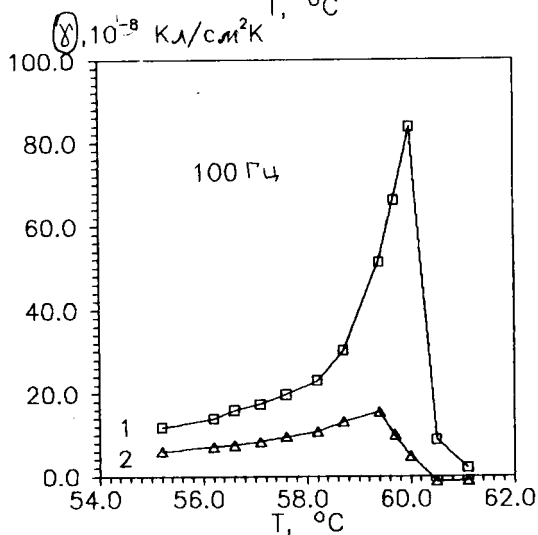
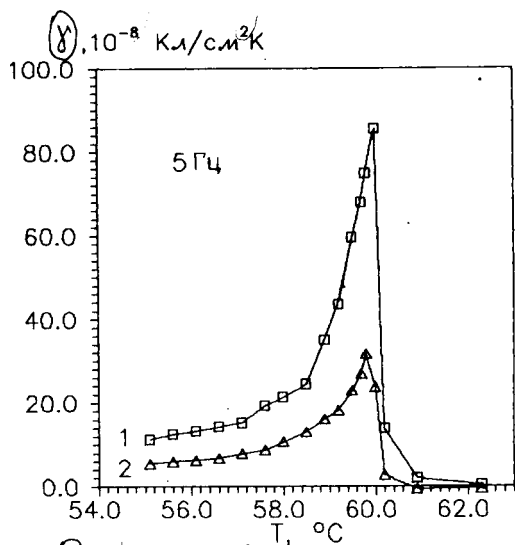


Рис. 1. Температурные зависимости пирокоэффициента кристалла ДТГС, полученные квазистатическим (кривые 1) и динамическим (кривые 2) методами.

Таким образом, экспериментально подтверждается предсказанный авторами [1, 2] эффект влияния модуляции температуры сегнетоэлектрика на его свойства. Однако величина смещения, полученная экспериментально, значительно превышает величину смещения, предсказанную авторами [1, 2]. Нами был произведен расчет этого смещения ΔT .

В случае прямоугольной модуляции теплового потока зависимость мощности $W(t)$ от времени представляется в виде ряда Фурье [3]:

$$W(t) = \beta_0 W_0 \frac{\tau}{T_m} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right\}, \quad (1)$$

где T_m — период модуляции теплового потока, τ — длительность светового промежутка, $\omega = 2\pi/T_m$ — циклическая частота, β_0 — коэффициент поглощения черни, W_0 — плотность мощности излучения.

Распределение температуры в образце толщиной d в данном случае имеет вид [3]:

$$T(y, t) = \frac{\beta_0 W_0}{k} \frac{\tau}{T_m} \left\{ 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \frac{\operatorname{ch}[\varphi_n(d-y)]}{\varphi_n \operatorname{sh}(\varphi_n d)} + \frac{(d-y)^2}{2d} \right\}, \quad (2)$$

где k — коэффициент теплопроводности, y — координата, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, α — коэффициент тепловой диффузии.

С использованием формулы (2) нами было получено распределение температуры $\langle T \rangle$ в образце ДТТС толщиной 0.7 мм, усредненное по толщине образца для различных моментов времени в пределах одного периода для различных частот модуляции лазерного излучения. Величина $\langle T \rangle$ нарастает в процессе воздействия теплового потока (световой промежуток) по закону, близкому к линейному. В темновой промежуток $\langle T \rangle$ спадает по аналогичному закону.

Величина $\Delta \langle T \rangle$, характеризующая приращение среднего значения $\langle T \rangle$, вызванное периодическим нагревом образца, определялась как разница между максимальным и минимальным значением приращения температуры.

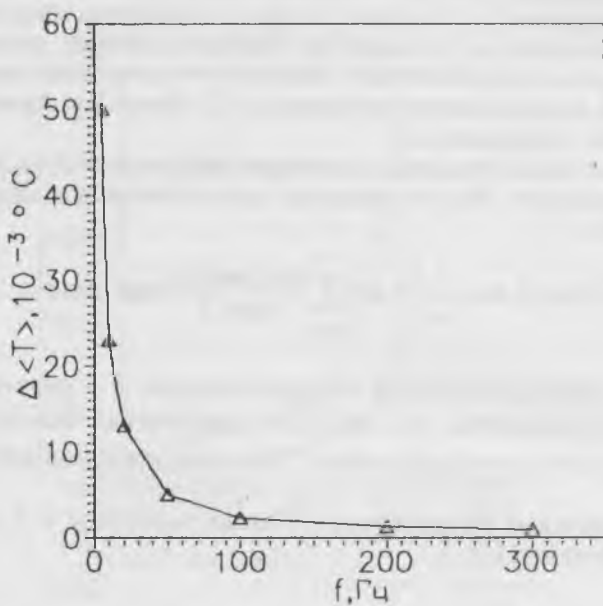


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta\langle T \rangle$ от частоты f , полученная на основе расчетов.

На рис. 2 представлена зависимость величины $\Delta\langle T \rangle$ от частоты f , полученная на основе расчетов. Из графика видно, что $\Delta\langle T \rangle$ уменьшается с ростом f . Согласно [2], смещение максимума $\gamma_{дин}$ определяется как $\Delta\langle T \rangle/2$, т. е. с уменьшением частоты величина смещения должна увеличиваться. Однако экспериментально зависимость величины смещения максимума $\gamma_{дин}$ относительно $\gamma_{кв.ст}$ от частоты модуляции теплового потока нами не установлена. Экспериментально наблюдаемая величина смещения превышает расчетное значение на 1–2 порядка.

Таким образом, можно предположить, что эффект влияния модуляции, о которой говорят авторы [1, 2], перекрывается более сильным эффектом — наличием в кристалле ДТГС полидоменного поверхностного слоя [4]. Наличие этих слоев должно приводить к существованию частотной зависимости пиротока. В связи

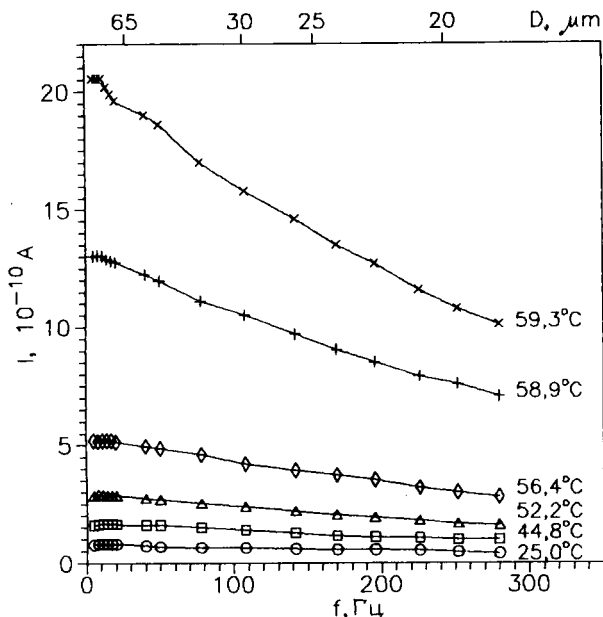
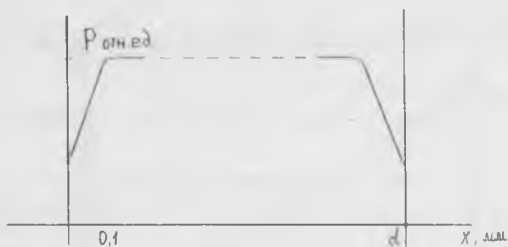


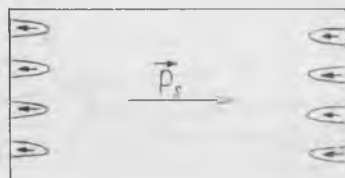
Рис. 3. Частотная зависимость пиротока кристалла ДТГС при различных температурах сегнетофазы. По верхней шкале отложена глубина проникновения тепловых волн в кристалл $T_c=59.7^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс.дин.}}=59.5^\circ\text{C}$.

с этим нами были получены частотные зависимости пиротока кристалла ДТГС при различных температурах в сегнетофазе (рис. 3). По верхней шкале отложена глубина проникновения тепловых волн в кристалл, соответствующая приведенным частотам ($T_c=59.7^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс.дин.}}=59.5^\circ\text{C}$).

Как видно из графика 3, при комнатной температуре частотная зависимость пиротока проявляется слабо, с увеличением температуры, особенно вблизи T_c , эта зависимость становится ярко выраженной. С ростом частоты модуляции теплового потока величина пиротока уменьшается. Поскольку с увеличением частоты модуляции уменьшается глубина проникновения в кристалл теплового потока, а пироток определяется только прогреваемой частью образца, то на основании приведенной частотной зависимости пиротока можно сделать вывод о том, что в сегнетофазе до тем-



а)



б)

Рис. 4. а) Распределение поляризованности в кристалле ДПТС;
 б) доменная структура, соответствующая этому распределению.

пературы фазового перехода в приповерхностной области образца существует слой с меньшим значением поляризованности, по сравнению с поляризованностью основного объема кристалла. В то же время поляризованность этого слоя не однородна, а уменьшается по мере приближения к поверхности образца (рис. 4а). Такое распределение поляризованности мы объясняем существованием в приповерхностной области кристалла зародышей доменов, поляризованность которых противоположна поляризованности всего образца (рис. 4б).

Не исключая безусловного влияния модуляции температуры, можно предположить, что поверхностный слой кристалла в значительной степени определяет величину смещения температуры максимума пироккоэффициента, измеренного в условиях модуляции температуры кристалла, относительно положения температу-

ры максимума пирокоеффициента, измеренного в отсутствие модуляции температуры.

1. Эшштейн Э. М. // ФТТ, 1986, т. 28, в. 4, с. 1268.
2. Щедрин М. Н., Щедрина Н. В. // Кристаллография, 1989, т. 28, в. 5, с. 1173.
3. Zajos H. J. // Ferroelectrics, 1984, v. 56, p. 265.
4. Малышкина О. В. // Сб. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. — Тверь: Издательство ТвГУ, 1993, с. 132.

ДИФФУЗИОННАЯ ДИАГНОСТИКА ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

*В. А. Крейсберг, Н. Я. Спивакова, В. П. Ракчеев,
Н. М. Серых, Ю. И. Бурьян, Л. А. Борисов*

Газово-жидкие примеси в кристаллах кварца являются зачастую основными по содержанию в объеме твердого тела. Они формируют реальную дефектную структуру кристаллов кварца и определяют многие физико-химические свойства и эксплуатационные параметры как самого кварца, так и материалов его переработки. Например, наличие воды в кварце приводит к существенному снижению напряжения пластической деформации кварца примерно на порядок по сравнению с "сухими" кристаллами, т. е. к появлению эффекта гидrolитического разупрочнения [1, 2]. Последний оказывает решающее воздействие на перемещение дислокаций и эволюцию включений в кварце.

Повышенный интерес к изучению молекулярного транспорта в кристаллическом кварце, который наблюдается в настоящее время [3, 4], обусловлен открывающимися возможностями моделирования и реконструкции геологических процессов. Эти работы, в основном, касаются термодинамических аспектов взаимодействия молекулярных примесей с матрицей кварца (например, растворимости воды) [5, 6] и в меньшей степени кинетических аспектов (коэффициентов диффузии, определяющих кинетику транспорта и выделения газов при термическом воздействии) [7, 8]. Тем не менее, коэффициенты диффузии воды, главного флюида земной коры, в реальных кварцевых объектах не определены, за исключением отдельных сильно различающихся анализов при температурах ниже 1000°C [9, 10].

Для исследования содержания газовой-жидких летучих примесей в крупке природного кварца использовался метод масс-спектрометрии как наиболее универсальный и чувствительный метод. Сущность разработанной нами кинетической методики масс-спектрометрического исследования газовых примесей [11] заключалась в количественном анализе потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум при прогреве образца определенной степени дисперсности от комнатной температуры до 1400°C в ступенчатом режиме нагрева. Содержание летучих примесей определялось путем интегрирования кинетических зависимостей ион-

ных токов с использованием экспериментально определенных коэффициентов чувствительности для разных веществ. Исследуемый образец кварцевой крупки (навеска 2 грамма) загружался в ампулу из отожженного кварцевого стекла и вакуумировался в течение суток. Все слабо связанные, физически адсорбированные на поверхности, примеси удалялись в высоком вакууме (10^{-7} – 10^{-8} Тор.) до начала масс-спектрометрического отжига.

Для определения коэффициентов чувствительности в каждом опыте проводили калибровку путем создания газовых потоков определенной величины с помощью вентиля молекулярного натекания, содержащего диафрагму, размер отведения которой также контролировался в каждом опыте. При расчетах газосодержания вносились поправки на фоновое гашение масс-спектрометра и холостое газовыделение пустой ампулы. Нагрев исследуемого образца проводился с продолжительностью каждой ступени — 40 мин. Средняя ошибка измерения 5%. Чувствительность метода — 10^{-8} масс. %.

Методика масс-спектрометрического изучения газовых примесей в кварце позволяет, наряду с определением содержания летучих примесей в кварце, получить значения коэффициентов диффузии (D). Последние вычисляются на основании аппроксимации кинетических зависимостей $I(t)$ выделения газовой-жидких примесей из кварцевой крупки определенного фракционного состава в температурном интервале 800–1400°C:

$$I = \frac{m \cdot s \cdot c_0 \cdot D}{B} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{s \rho}{3} \right] \quad (1)$$

для начальной и средней стадии диффузии и

$$I = \frac{2m D c_0 \rho^2 s^2}{3B} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 \rho^2 s^2 D t}{9} \right) \quad (2)$$

для средней и конечной стадии диффузии, где ρ — плотность, s — удельная поверхность исследуемой фракции, m — масса образца, c_0 — начальная концентрация примеси, I — интенсивность ионного тока масс-спектрометра, B — масс-спектрометрическая чувствительность к потоку газа. Соотношения (1) и (2) выведены из первого и второго уравнений Фика для диффузии из сферы с граничными условиями необратимого испарения с поверхности в вакуум.

Объектами масс-спектрометрического исследования были образцы кварцевой крупки фракции 0.1–0.5 мм технологически ис-

Таблица 1. Газовыделение при ступенчатом вакуумном прогреве кварцевой крупки месторождения Нестер-Шор (10^{-4} масс.%).

При- месь	При температуре, °С							Всего
	200	400	600	800	1000	1200	1400	
H ₂ O	0.7	99.6	35.9	9.9	14.2	23.3	30.6	214.2
CO ₂	0.19	2.65	1.13	0.22	0.21	0.17	0.54	5.11
CO	0.0	1.1	0.7	0.9	3.3	2.6	2.2	10.8
C _x H _y	0.12	2.23	0.73	0.83	0.83	0.43	0.11	5.28
CH ₃ OH	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
C ₂ H ₅ OH	0.013	0.156	0.043	0.016	0.019	0.012	0.007	0.266
H ₂	0.000	0.000	0.000	0.087	0.207	0.364	0.206	0.863
HCl	0.003	0.064	0.386	0.163	0.141	0.089	0.073	0.919
H ₂ S	0.000	0.006	0.004	0.009	0.012	0.018	0.002	0.051
SO ₂	0.000	0.031	0.010	0.007	0.000	0.000	0.015	0.063
O ₂	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02

N₂, NH₃, HF, F₂, SiF₄ — не обнаружены (<0.01).

пытанных месторождений уральского региона. Кварц был подвергнут только стадиям предварительного обогащения (механическое дробление, измельчение на дисковой мельнице, ручная сортировка, электростатическая и электромагнитная сепарация). Был исследован также образец кварцевой крупки Светлореченского месторождения (завод “Элвакс”), подвергнутый глубокому

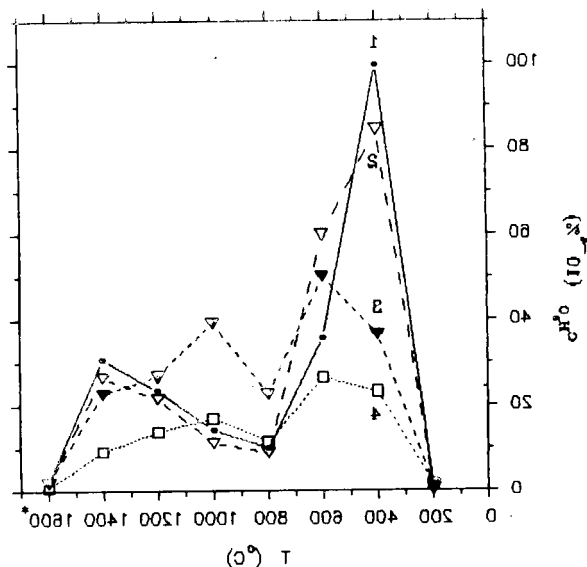


Рис. 1. Десорбция воды при ступенчатом вакуумном прогреве кварца месторождений Нестер-Шор (1), Новотроицкое (2), Зеленодольское (3), Кузнецкихинское (4).

* — Количество воды, остающейся в кварцевой крупке после прогрева при 1400°C (1–2% от общего количества), рассчитано путем аппроксимации кинетики выделения воды при 1400°C.

обогащению, включающему стадию высокотемпературного обжига в кислороде. Удельная поверхность образцов кварцевой крупки, измеренная методом низкотемпературной десорбции, составляла 0.013–0.015 м²/г.

Содержание основных газо-жидких примесей в кварце месторождения Нестер-Шор приведено в табл. 1.

Основной летучей газо-жидкой примесью во всех исследованных образцах кварцевой крупки является вода. Выделение диоксида углерода СО₂ при низких температурах (до 600°), в основном, симбатно выделению воды. Это обусловлено декрепитацией макровакуолей, содержащих Н₂О и СО₂. Кроме того, источником

Таблица 2. Значения коэффициента диффузии воды в кварце различных месторождений, 10^{-13} м²/с.

Месторождение	При температуре °С						
	800		1000		1200		1400**
1. Кварц с минимальной структурной дефектностью							
Новотроицкое	0.05*	0.04*	0.26	0.26	1.3	1.5	6.0
Нестер—Шор	0.06	0.05	0.32	0.32	1.1	1.0	5.7
Додо	0.07	0.06	0.41	0.39	2.1	1.7	5.8
Желанное	0.09	0.08	0.44	0.45	1.7	1.6	6.4
Светлореченское	0.07	0.06	0.37	0.30	2.0	1.8	7.0
2. Кварц с повышенной структурной дефектностью							
Кузнечихинское	0.21	0.23	1.9	1.9	4.2	3.8	7.2
Аятское	0.37	0.40	1.6	1.7	3.2	3.0	7.6
Зеленодольское	0.40	0.18	1.7	2.7	3.0	3.5	9.0
Светлореченское после глуб. обог.	0.15	0.14	0.95	0.96	2.8	2.8	4.2

*Первое и второе значения относятся к начальному и конечному участкам кинетической кривой диффузии.

** При расчете учтено, что среднее увеличение поверхности при 1400°С за счет стеклования и кристобализации кварца составляет 33—40%.

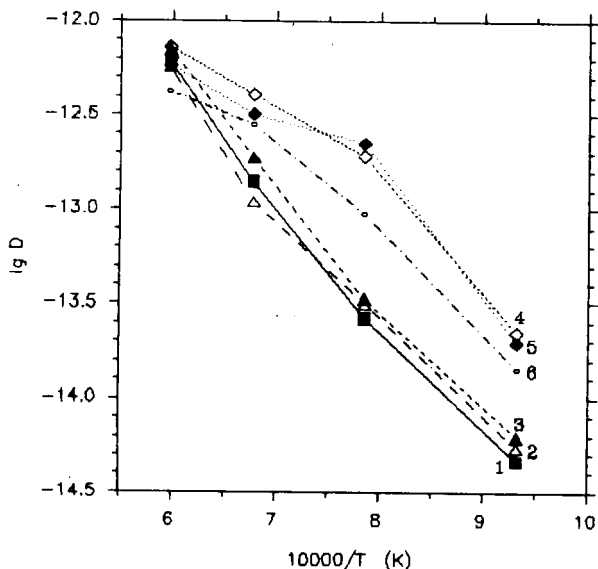


Рис. 2. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии воды ($\text{м}^2/\text{с}$) из кварца различных месторождений: Новотроицкое (1), Нестер-Шор (2), Светлореченское (3), Кузнецихинское (4), Зеленодольское (5), Светлореченское после глубокого обогащения (6).

выделения CO_2 при 600° может быть разложение карбонатов. Выделение CO из образцов природного кварца наблюдается, в основном, при высоких температурах за счет взаимодействия графит-содержащих примесей с матрицей кремнезема. Десорбция и термокрекинг углеводородов C_xH_y обусловлены как поверхностными процессами, так и наличием битуминозных веществ в вакуолях.

Формы вхождения воды и других летучих примесей в структуру кристалла кварца разнообразны [12]: в виде включений, в молекулярно-дисперсном состоянии, в диссоциативном виде. Выделение воды при термообработке кварца в вакууме наблюдается в двух температурных областях (рис. 1): в низкотемпературной области (по 600°C включительно) за счет декрепитации макровакуо-

лей и поверхностной дегидратации и при высоких температурах (800–1400°C) за счет диффузии сквозь кристаллическую решетку [13]. Разные температуры термодесорбционных максимумов выделения воды в высокотемпературной области (рис. 1), где осуществляется диффузионный механизм выделения воды, при одинаковой дисперсности образцов кварца указывают на различие в коэффициентах диффузии воды из кварца некоторых месторождений.

Для кварца ряда месторождений, не прошедшего стадии глубокого обогащения и обладающего минимальной структурной дефектностью, значения коэффициентов диффузии воды близки и минимальны для каждой температуры измерения (табл. 2). Усредненная по кварцам 8 месторождений температурная зависимость минимальных коэффициентов диффузии (рис. 2), отражающая собственные объемные характеристики кварца, имеет вид:

$$D \text{ (м}^2/\text{с)} = (1.4_{-0.4}^{+0.6}) 10^{-9} \exp(-110 \pm 4(\text{кДж/моль})/RT)$$

Для кварца некоторых месторождений гидротермального метаморфогенного типа (Кузнечихинское, Аятское, Зеленодольское) величины коэффициентов диффузии воды при температурах 800–1200°C в несколько раз выше указанных (рис. 2), что обусловлено повышенной структурной дефектностью этих видов кварца. Аналогичное влияние на диффузионные характеристики оказывает и глубокое обогащение кварцевой крупки, включающее химическую и термическую стадии (глубокообогащенный кварц Светлореченского месторождения, рис. 2). Диффузионная диагностика позволяет определить вклад отдельных видов дефектов (дислокационные, примесные) в транспортные процессы в кварце.

1. *Griggs D. T., Blacic J. D.* Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals // *Science*, 1965, 147, №3655, 292–295.

2. *Heggie M., Jones R.* Models of hydrolytic weakening in quartz // *Phil. Mag. A*, 1986, 53, №5, L65–L70.

3. *Mavrogenes J. A., Bodnar R. J.* Hydrogen movement into fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, №1, 141–148.

4. *Cordier P., Weil J. A., Howarth D. F., Doukham J. C.* Influence of the (4H)s: defect on dislocation motion in crystalline quartz // *Eur. J. Miner.*, 1994, 6, №1, 17–22.

5. *Gerretsen J., Paterson M. S., McLaren A. C.* The uptake and solubility of water in quartz at elevated pressure and temperature // *Phys. Chem. Minerals*, 1989, 16, №4, 334–342.

6. Bakker R. J., Jansen J. B. H. Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations // Nature, 1990, 345, №6270, 58–60.

7. Farver J. R., Yund R. A. Oxygen diffusion in quartz: Dependence on temperature and water fugacity // Chem. Geol., 1991, 90, №1/2, 55–70.

8. Heggie M. I. A molecular water pump in quartz dislocations // Nature, 1992, 355, №6358, 337–339.

9. Kats A., Haven Y., Stevels J. M. Hydroxyl groups in α -quartz // Phys. Chem. Glasses, 1962, 3, №3, 69–75.

10. Gordier P., Boulogne B., Doukhan J. C. Water precipitation and diffusion in wet quartz and wet berlinite AlPO_4 // bull. Mineral., 1988, 111, №2, 113–137.

11. Виноградов В. И., Данчевская М. Н., Крейсберг В. А., Колмогоров Ю. Г., Косоручкин Г. В., Ракчеев В. П. Влияние газовых примесей в кварцевом сырье на качество наплавленного стекла // Электронная промышленность, 1985, вып. 6 (144), 30–33.

12. Стенина Н. Г. О формах вхождения воды в кристаллический кварц // Минерал. журн., 1987, 9, №5, 58–69.

13. Ревердатто В. В. Диффузионный контроль химических реакций при метаморфизме // Геология и геофизика, 1988, №1 (336), 11–18.

ПОСТРОЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА И СИНТЕЗА ХАРАКТЕРИСТИК И ПАРАМЕТРОВ ВЧ КВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ*

И. И. Постников

Введение

Исследованию характеристик высокочастотных кварцевых резонаторов с пьезоэлементами, совершающими колебания сдвига по толщине, посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, позволяющих успешно решать задачи проектирования и изготовления резонаторов с высокими электрофизическими параметрами. Однако имеющиеся сегодня теории описывают, как правило, колебания ограниченных пластин и дают точные результаты лишь для пластин простого вида. Большинство используемых решений основано на аппроксимации двумерных уравнений, полученных путем разложения выбранных величин в степенной ряд [1, 2], или представлении их в виде полиномов Лежандра [3, 4] как для чисто упругого случая [1, 3], так и с учетом пьезоэлектрических свойств материала [2, 4].

Стремясь еще более упростить полученные уравнения движения, описывающие связанные колебания ограниченных пластин с моноклинной симметрией, Миндлин и Спенсер [5] пренебрегли пьезоэлектрическим эффектом и произвели еще ряд упрощений, связанных с оценкой напряжений и вторых производных функции смещения. Полученные в результате уравнения движения связанных колебаний (сдвиговых и крутильных по толщине и изгибных) пластины в дальнейшем рассматривались как исходные в целом ряде работ (например, [5, 6–9]), посвященных кварцевым резонаторам АТ-среза. В случае слабой связи рабочих колебаний с изгибными и контурными основным видом побочных колеба-

* Материалы работы докладывались на Международных симпозиумах: 1994 IEEE International Frequency Control Symposium (1–3 June, 1994, Boston, Massachusetts); International Symposium and Exhibition "Ferro-, Piezoelectric Materials and their Applications" (ISEPMA-94), August 29 – September 2, 1994, Moscow (Russia).

ний будут ангармонические колебания, представляющие составляющие высших порядков сдвиговых колебаний по толщине, для приближенного определения которых широко применяется формула, предложенная Сайксом [10].

Со временем полученные уравнения движения и их решения уточнялись, учитывая массу электродов, а также тот факт, что электроды, как правило, покрывают лишь часть пластины [6–7, 11, 12]. В этих работах пренебрегали пьезоэлектрическим эффектом и предполагали одинаковые упругие свойства пластины в частях как покрытых, так и не покрытых металлом. В работах же [13, 14] уже учитывали влияние пьезоэлектрического эффекта на исследуемую систему колебаний пластины и полученное частотное уравнение частично металлизированной прямоугольной пьезоэлектрической пластины было использовано для определения влияния электродов на частотный спектр кварцевых резонаторов АТ–срезы [14]. С помощью аналогичных уравнений рассчитывались механические смещения в отдельных точках пластины и таким образом определялся вид колебаний [7]. В цитируемых выше работах рассматривалось ограничение пластины и электродов только в одном направлении, что являлось недостаточным для практики, поэтому стремление учитывать ограничение пластины и электродов и во втором направлении привело к появлению приближенного решения и для этого случая [15–16].

Влияние электродов ограниченной площади на подавление обертонов сдвига по толщине, впервые экспериментально наблюдаемое Бехманом [17] и Мортли [18], было строго рассмотрено Миндлиным и Ли [19], а Шокли и др. [20] получили многочисленные экспериментальные подтверждения этого явления, называемого в настоящее время “захватом энергии”. Для подавления близлежащих составляющих высших порядков сдвиговых колебаний по толщине Бехман предложил, а Миндлин теоретически обосновал [21] целенаправленный выбор размеров, в том числе и толщины, электродов. Сформулированные для этого условия максимального ослабления побочных резонансов известны как критерий Бехмана. Известно также, что ослабление влияния побочных колебаний на рабочие обеспечивает оконтуривание пьезоэлемента, благодаря чему также повышается и добротность резонатора.

Однако методы расчета требуемых размеров диаметра пластины и размеров и формы контура пока недостаточно разработаны. Имеются лишь приближенные выражения для расчета частотного

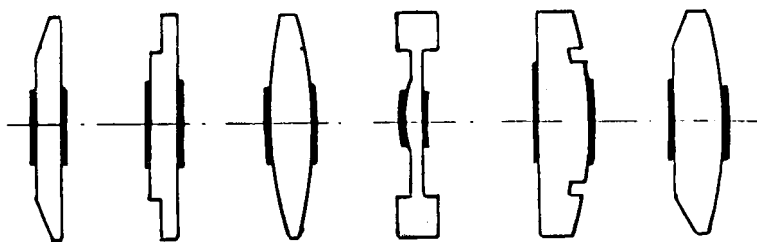


Рис. 1. Осесимметричные пьезоэлементы.

спектра двояко- и плосковыпуклых ПЭ как без учета [22], так и с учетом [23] влияния массы электрода. Слабо разработаны методы расчета резонаторов со ступенчатыми пьезоэлементами и электродами, а также пьезоэлементами с фасками. Мало исследованы вопросы, связанные с вогнутостью пьезоэлемента. На начальной стадии находится разработка методов расчета многомодовых резонаторов, для которых необходимо обеспечить не только заданный частотный промежуток между рабочими колебаниями, но и их достаточную интенсивность при одновременном максимальном ослаблении побочных резонансов.

Следует также отметить, что большинство разработанных на сегодняшний день методов расчета резонаторов рассматривают пьезоэлементы в прямоугольной системе координат и используют разделение переменных именно в этой системе, что не позволяет достаточно точно описать распределение смещений в пьезоэлементе и, следовательно, определять эквивалентные электрические параметры резонатора. Например, экспериментальные исследования [24] показали, что узлы смещения многих мод имеют вид семейства ортогональных эллипсов и гипербол, а не прямых линий, как это следует из используемых методов решения (см., например, [22, 23]).

Предлагаемые в данной работе численные методы исследования толщинно-сдвиговых колебаний осесимметричных пьезоэлементов переменной толщины (рис.1), как будет показано ниже, позволяют проводить не только качественную, но и количественную оценку влияния изменений геометрий пьезоэлемента и электрода, угла среза кристаллической пластины и температуры на спектральные и температурно-частотные характеристики

кварцевых резонаторов повернутых Y-срезов и его эквивалентные электрические параметры.

1. Вывод уравнений движения

В области частот первой гармоники колебаний сдвига по толщине точную систему трехмерных дифференциальных уравнений можно заменить приближенной системой двумерных уравнений [25]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial M_x}{\partial x} - Q_x + \frac{\partial M_{xz}}{\partial z} + \rho_k \frac{h^3}{12} \omega^2 \psi_x = 0; \quad (1) \\ \frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_z}{\partial z} + \rho_k h \omega^2 \eta = 0; \quad (2) \\ \frac{\partial Q_z}{\partial z} - Q_z + \frac{\partial M_{xz}}{\partial z} + \rho_k \frac{h^3}{12} \omega^2 \psi_z = 0; \quad (3) \end{array} \right. \quad (1.1)$$

Здесь

$$\left\{ \begin{array}{l} M_x = D_1 \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} + D_2 \frac{\partial \Psi_z}{\partial z}; \\ M_z = D_2 \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} + D_3 \frac{\partial \Psi_z}{\partial z}; \\ M_{xz} = D_5 \left(\frac{\partial \Psi_z}{\partial x} + \frac{\partial \Psi_x}{\partial z} \right); \\ Q_x = D_6 \left(\Psi_x + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right); \\ Q_z = D_4 \left(\Psi_z + \frac{\partial \eta}{\partial z} \right); \\ D_1 = \left(C_{11} - \frac{C_{12}^2}{C_{22}} \right) \frac{h^3}{12}; \\ D_2 = \left(C_{13} - \frac{C_{12} C_{23}}{C_{22}} \right) \frac{h^3}{12}; \\ D_3 = \left(C_{13} - \frac{C_{23}^2}{C_{22}} \right) \frac{h^3}{12}; \\ D_4 = \pi^2 h \left(C_{44} - \frac{C_{24}^2}{C_{22}} \right) \frac{1}{12}; \\ D_5 = C_{55} \frac{h^3}{12}; \\ D_6 = \pi^2 C_{66} \frac{h}{12}; \end{array} \right. \quad (1.2)$$

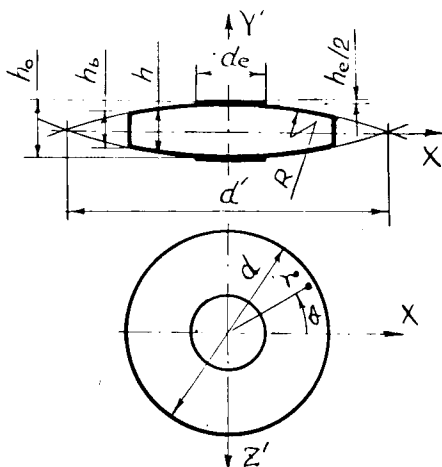


Рис. 2. Двоковыпуклый линзовый ПЭ и системы координат.

где C_{ij} — константы упругости; ω — круговая частота; ρ_k — плотность кварца; h — толщина ПЭ в точке с координатами x, z (рис. 2).

Планарные функции смещения $\Psi_x(x, z)$, $\Psi_z(x, z)$, $\eta(x, z)$, входящие в (1. 1) и (1. 2), связаны с проекциями вектора смещения $U(x, y, z)$ следующими соотношениями [25–26]:

$$U_x(x, y, z) = y \Psi_x(x, z) ; \quad (1.3)$$

$$U_z(x, y, z) = y \Psi_z(x, z) ; \quad (1.4)$$

$$U_y(x, y, z) = \eta(x, z) . \quad (1.5)$$

Уравнение (2) системы (1. 1) с учетом (1. 2) преобразуем к виду [27, 28]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_6 \left(\Psi_x + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_4 \left(\Psi_z + \frac{\partial \eta}{\partial z} \right) \right] + \rho_k h \omega^2 \eta = 0 \quad (1.6)$$

Анализ связи колебаний сдвига по толщине с изгибными колебаниями, проведенный в [29, 30], показал, что при диаметрах ПЭ,

соответствующих пологим участкам частотных ветвей, изгибная составляющая смещения очень мала по сравнению со сдвиговой составляющей и можно записать

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} \ll \Psi_x$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} \ll \Psi_z$$
(1.7)

Тогда уравнение (1. 6) примет вид

$$\frac{\partial (D_6 \Psi_x)}{\partial x} + \frac{\partial (D_4 \Psi_x)}{\partial z} + \rho_k h \omega^2 \eta = 0 .$$
(1.8)

Подставив значение η из (1. 8) в (1) и (3) системы уравнений (1. 1), получим:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} + D_2 \frac{\partial \Psi_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} D_5 \left(\frac{\partial \Psi_z}{\partial x} + \frac{\partial \Psi_x}{\partial z} \right) - D_6 \Psi_x + \\ & + \frac{D_6}{\rho_k h \omega^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} D_6 \Psi_x + \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} D_4 \Psi_z \right) + \rho_k \frac{h^3}{12} \omega^2 \Psi_x = 0 ; \quad (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} D_5 \left(\frac{\partial \Psi_z}{\partial x} + \frac{\partial \Psi_x}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_2 \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} + D_3 \frac{\partial \Psi_z}{\partial z} \right) - D_4 \Psi_z + \\ & + \frac{D_4}{\rho_k h \omega^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} D_4 \Psi_z + \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} D_6 \Psi_x \right) + \rho_k \frac{h^3}{12} \omega^2 \Psi_z = 0 . \quad (2) \end{aligned} \right.$$
(1.9)

При произвольной форме ограничивающего профиля $h(x, z)$ основная доля энергии колебаний концентрируется в некоторой зоне, где толщина ПЭ максимальна. Полагая $h(x, z) = h_0$ и $oh/ox = oh/oz = 0$, из (1.9) получим систему уравнений, которая описывает колебания бесконечно тонкой пластины постоянной толщины:

$$D_6 \Psi_x - \frac{\rho_k \omega_1^2 h_0^3 \Psi_x}{12} = 0 ,$$
(1.10)

$$D_4 \Psi_z - \frac{\rho_k \omega_2^2 h_0^3 \Psi_z}{12} = 0 .$$
(1.11)

Из (1.10) и (1.11) определяем:

$$\omega_1 = \frac{\pi}{h_0} \left(\frac{C_{66}}{\rho k} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

$$\omega_2 = \frac{\pi}{h_0} \left(\frac{C_{44}}{\rho k} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Частоты ω_1 и ω_2 присущи колебаниям сдвига по толщине в плоскостях xoy и zoy соответственно. Существенная разница этих частот и относительно малая разница частот бесконечной пластины и захваченных ангармоник сдвиговых колебаний в обеих плоскостях показывает, что при исследовании спектральных характеристик оконтуренных пластин следует выделять две области частот: близкие к ω_1 и ω_2 . Для первой области частот из уравнения (2) системы (1.9), пренебрегая всеми членами, содержащими производные функции Ψ_z по аргументам x и z (поскольку они малы по сравнению с $D_4\Psi_z - \rho k h^3 \omega^2 \Psi_z / 12$), найдем значения функции Ψ_z и подставим ее значение в уравнение (1) системы (1.9). Полученное выражение содержит производные четвертого порядка от функции смещения Ψ_x по аргументам x и z , которыми (в силу их малости по сравнению с членами, содержащими производные второго порядка от Ψ_x) можно пренебречь [27].

Следовательно, приближенные уравнения движения для колебаний сдвига по толщине могут быть получены из (1.9) приравниванием нулю членов, содержащих функции Ψ_z в уравнении (1) и Ψ_x в уравнении (2) системы (1.9). В результате имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial \Psi_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_5 \frac{\partial \Psi_x}{\partial z} \right) + \frac{D_6}{\rho k h \omega_1^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (D_6 \Psi_x) + \\ + \left(\frac{\rho k h^3 \omega^2}{12} - D_6 \right) \Psi_x = 0, \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(D_5 \frac{\partial \Psi_z}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_3 \frac{\partial \Psi_z}{\partial z} \right) + \frac{D_4}{\rho k h \omega_2^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (D_4 \Psi_z) + \\ + \left(\frac{\rho k h^3 \omega^2}{12} - D_4 \right) \Psi_z = 0 \end{aligned} \quad (1.15)$$

Уравнения (1.14) и (1.15) справедливы в области частот первой гармоники колебаний сдвига по толщине и представляют уравнения движения для колебаний сдвига и кручения по толщине пьезоэлементов произвольной формы.

2. Постановка задачи

Большинство пьезоэлементов, применяемых в промышленном производстве высокочастотных КР, имеют не прямоугольную, а круглую форму. Некоторые возможные варианты таких ПЭ приведены на рис. 1. Для ПЭ осевой симметрии уравнение движения (1.14), описывающее колебания сдвига по толщине, удобнее рассматривать в цилиндрической системе координат r, θ, y (рис. 2), которые связаны с декартовыми прямоугольными следующими формулами преобразования:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{(x^2 + z^2)} ; \\ x &= r \cos \theta ; \\ \operatorname{tg} \theta &= \frac{z}{x} ; \\ z &= r \sin \theta . \end{aligned} \tag{2.1}$$

Тогда уравнение (1.14) с учетом (2.1) в системе цилиндрических координат будет иметь вид:

$$\begin{aligned} (A_1 + A_2 \cos 2\theta) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + (A_3 + A_4 \cos 2\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial r} + A_5 \sin 2\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} + \\ + A_5 \sin 2\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + (A_7 + A_8 \cos 2\theta) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + (A_9 + A_{10} \cos 2\theta) \Psi = 0 , \end{aligned} \tag{2.2}$$

где $\Psi = \Psi_x(r, \theta)$.

Переменные коэффициенты A_j в (2.2) определяются следующим образом:

$$\begin{cases}
 A_1 = g_5 + g_6 ; \\
 A_2 = g_1 - g_6 ; \\
 A_3 = \frac{A_1}{r} + \frac{\partial g_1}{\partial r} + 2g_6 \frac{\partial D_6}{\partial r} ; \\
 A_4 = -\frac{A_2}{r} + \frac{\partial g_1}{\partial r} + 2g_6 \frac{\partial D_6}{\partial r} ; \\
 A_5 = -2 \frac{A_1}{r^2} ; \\
 A_6 = \frac{2A_2}{r^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{\partial g_1}{\partial r} + 2g_6 \frac{\partial D_6}{\partial r} \right) , \\
 A_7 = \frac{A_1}{r^2} , \\
 A_8 = -\frac{A_2}{r^2} , \\
 A_9 = g_6 \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial D_6}{\partial r} + \frac{\partial^2 D_6}{\partial r^2} \right) + \frac{h^3 \rho_k \omega^2}{6} - 2D_6 , \\
 A_{10} = g_6 \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial D_6}{\partial r} - \frac{\partial D_6}{\partial r} \right) , \\
 g_1 = D_1 - D_5 , \\
 g_5 = D_1 + D_5 , \\
 g_6 = \frac{D_6^2}{\rho_k h \omega^2} .
 \end{cases} \quad (2.3)$$

Будем рассматривать ПЭ, у которых за счет переменного профиля обеспечивается локализация колебаний в центральной части ПЭ, а также ПЭ, закрепленные на периферии, граничными условиями для которых будет являться обращение в нуль планарной функции смещения $\Psi(r, \theta)$ на контуре, ограничивающем ПЭ в плоскости xoz .

$$\Psi(r, \theta) \Big|_{r=d} = 0 , \quad (2.4)$$

где d — диаметр ПЭ (рис. 2).

Решение краевой задачи (2.2), (2.4) позволит определить собственные значения и собственные функции осесимметричных ПЭ переменной толщины в районе первой гармоники колебаний сдвига по толщине.

3. Рекуррентные соотношения для уравнений движения

Анализ известных топограмм колебаний ПЭ [24, 31], а также результаты численных исследований колебаний сдвига по толщине ПЭ, имеющим пучности смещения в центре [32–34], подтверждают, что хорошим приближением решения системы (2.2) является представление функции смещения в виде тригонометрического ряда:

$$\Psi(r, \theta) = P_0(r) + \sum_{m=1}^M \left(P_m(r) \cos(m\theta) + Q_m(r) \sin(m\theta) \right)_{M \rightarrow \infty} \quad (3.1)$$

При подстановке (3.1) в (2.2) исходная система дифференциальных уравнений распадается на четыре независимые системы относительно коэффициентов разложения (P , Q) с четными и нечетными индексами, которые описывают все возможные моды колебаний сдвига по толщине. Все четыре системы дифференциальных уравнений удобно представить в виде обобщенного рекуррентного соотношения [35] (штрихи означают дифференцирование по r):

$$\begin{aligned} & 2 \left[A_1 F_m'' + A_3 F_m' + (A_9 - mA_7) F_m \right] + \\ & + A_2 F_{m+2}'' + \left[A_4 - (m+2) A_5 \right] F_{m+2}' + \\ & \left[A_{10} - (m+2) A_6 - (m+2)^2 A_8 \right] F_{m+2} + \\ & + A_2 F_{m-2}'' + \left[A_4 + (m-2) A_5 \right] F_{m-2}' + \\ & \left[A_{10} + (m-2) A_6 - (m-2)^2 A_8 \right] F_{m-2} + \\ & + \kappa \left\{ A_2 F_{2-m}'' + \left[A_4 + (m-2) A_5 \right] F_{2-m}' + \right. \\ & \left. \left[A_{10} + (m-2) A_6 - (m-2)^2 A_8 \right] F_{2-m} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для получения требуемой системы дифференциальных уравнений движения следует подставить в (3.2) вместо F необходимые обозначения коэффициентов разложения (P или Q), соответствующие индексы m и значение множителя κ :

Первая система (P_0, P_2, P_4, \dots) — $m = 0, 2, 4, \dots$

Вторая система (P_1, P_3, P_5, \dots) — $m = 1, 3, 5, \dots$

$\kappa = 1$, при $m \leq 2$; $\kappa = 0$, при $m > 2$;

Третья система (Q_1, Q_3, Q_5, \dots) — $m = 1, 3, 5, \dots$

Четвертая система (Q_2, Q_4, Q_6, \dots) — $m = 2, 4, 6, \dots$

$\kappa = -1$, при $m = 1$; $\kappa = 0$, при $m > 1$.

Первая система дифференциальных уравнений описывает колебания, имеющие пучности смещений в центре ПЭ, т. е. имеющие нечетные индексы по осям x и z (111, 113, 131, 115, 151, ...); вторая — четные индексы по оси x и нечетные по оси z (121, 123, 141, 125, 143, ...); третья — четные индексы по оси z и нечетные по оси x (112, 114, 132, 116, 134, ...) и, наконец, четвертая система — четные индексы по обоим осям (122, 124, 142, 126, 144, ...).

Запишем систему (3.2) в матричном виде:

$$\sum_{n=1}^M [a_{mn} F_{2n-k} + b_{mn} F'_{2n-k} + d_{mn} F''_{2n-k}] = 0, \quad (3.3)$$

$m=1, 2, 3, \dots, M,$

где $k = \begin{cases} 2 & \text{— для первой системы уравнений;} \\ 1 & \text{— для второй и четвертой систем уравнений;} \\ 0 & \text{— для третьей системы уравнений;} \end{cases}$

M — количество членов ряда (3.1); a_{ij}, b_{ij}, d_{ij} — элементы трех диагональных матриц размерности $M \times M$; F_j'', F_j', F_j — векторы размерности M .

Определение элементов матриц a_{ij}, b_{ij}, d_{ij} через коэффициенты A_j подробно описано в монографии [36] с учетом безразмерных обозначений:

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{\omega}{\omega_0}; & H &= \frac{h}{h_0}; \\ r_m &= \frac{d}{2h_0}; & r &= \frac{2r}{d}; \\ R^* &= \frac{R_0}{h_0}; \end{aligned} \quad (3.4)$$

где $\omega = \frac{\pi}{h_0} \left(\frac{C_{66}}{\rho k} \right)^{0.5}$ — частота колебаний сдвига по толщине бесконечной пластины толщины h_0 ; r — текущий радиус ПЭ; $R^0 = R \cdot k_f$ — приведенный радиус сферы ПЭ ($k_f = 1$ для двояковыпуклого ПЭ, $k_f = 2$ для плосковыпуклого ПЭ). Граничные условия для рассматриваемых видов колебаний имеют вид:

$$F_{2m-k} \Big|_{r=1} = 0, \quad m = 1, 2, 3, \dots, M \quad (3.5)$$

Общее решение системы M дифференциальных уравнений второго порядка с переменными коэффициентами (3.3) запишем в виде суммы частных решений с $2M$ неопределенными коэффициентами:

$$F_{2m-k} = \sum_{j=1}^{2M} C_j Y_{mj}, \quad m = 1, 2, 3, \dots, M,$$

где C — вектор постоянных коэффициентов; Y — матрица $2M$ частных решений.

Известно, что частные решения Y_{mj} линейно независимы, тогда и только тогда, когда определитель Вронского $\Delta(Y_{11}, Y_{M,2M})$ отличен от нуля [38]. Так как частные решения системы дифференциальных уравнений (3.3) полностью определяются заданием начальных значений в $2M$ точках, то искомое решение системы уравнений (3.3) можно построить следующим образом.

Напишем значения функции и первых производных в точке $r=0$, в соответствии с выбранным типом колебаний ($\Psi'|_{r=0} = 0$; $\Psi|_{r=0} = const$ — для первой системы и $\Psi|_{r=0} = 0$, $\Psi'|_{r=0} = const$ — для остальных систем).

Для первой системы:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{2m-k}(0) = \sum_{j=1}^{2M} C_j Y_{mj} = g_m \\ P'_{2m-k}(0) = \sum_{j=1}^{2M} C_j Y'_{mj} = 0 \end{array} \right. \quad m = 1, 2, 3, \dots, M. \quad (3.6)$$

для второй, третьей, четвертой систем:

$$\begin{cases} F_{2m-k}(0) = \sum_{j=1}^{2M} C_j Y_{mj} = 0 \\ F'_{2m-k}(0) = \sum_{j=1}^{2M} C_j Y'_{mj} = g_m \end{cases} \quad m = 1, 2, 3, \dots, M \quad (3.7)$$

Начальные значения коэффициентов систем алгебраических уравнений (3.6), (3.7) запишем в виде единичной матрицы

$$(Y_{11}, Y_{M,2M}) = E, \quad (3.8)$$

тогда определитель Вронского $\Delta(Y_{11}, Y_{M,2M}) = 1$ и частные решения будут линейно независимы [38].

Из (2.25), (2.26) и (2.27) следует

$$C_{M+1} = C_{M+2} = \dots = C_{M+M} = 0$$

Таким образом, общее решение линейной системы M дифференциальных уравнений второго порядка (3.3) из суммы M линейно-независимых решений с M неопределенными коэффициентами

$$F_{2m-k} = \sum_{j=1}^M C_j Y_{mj}, \quad m = 1, 2, 3, \dots, M. \quad (3.9)$$

Значения коэффициентов C_j определяются при удовлетворении граничным условиям (3.5) из системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ)

$$F_{2m-k} = \sum_{j=1}^M C_j Y_{mj} = 0, \quad m = 1, 2, 3, \dots, M. \quad (3.10)$$

Однородная СЛАУ (3.10) имеет нетривиальное решение только в том случае, когда ее определитель равен нулю

$$\Delta Y = \begin{vmatrix} Y_{11} & Y_{12} & Y_{13} & \dots & Y_{1m} \\ Y_{21} & Y_{22} & Y_{23} & \dots & Y_{2m} \\ Y_{31} & Y_{32} & Y_{33} & \dots & Y_{3m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{m1} & Y_{m2} & Y_{m3} & \dots & Y_{mm} \end{vmatrix}_{r=1} = 0 ,$$

что является условием определения собственных значений (Ω_{1mp}).

4. Численное решение задачи

Для решения системы дифференциальных уравнений второго порядка с переменными коэффициентами (3.3), имеющими сложную зависимость от радиуса, целесообразно использовать численные методы. Для этого преобразуем (3.3) и (3.4) к трехточечной разностной схеме, тогда в разностных соотношениях краевая задача запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} [\alpha]_i [F]_{i-1} - [\gamma]_i [F]_i + [\beta]_i [F]_{i+1} &= 0 , \\ [F]_N &= 0 , \\ [P]_0 &= [P]_1 \text{ — для первой системы уравнений,} \\ [F]_0 &= -[F]_1 \text{ — для второй—четвертой систем уравнений,} \\ & i=1, 2, 3, \dots, N. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Здесь α, β, γ — матрицы (порядка $M \times M$) коэффициентов в точке i ; P, F — векторы собственных функций в точках $i-1, i, i+1$.

Элементы матриц α, β, γ в точке i связаны с элементами матриц a, b, d (3.3) в тех же точках следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} &= d_{mn} - 0.5 pb_{mn} , \\ \beta_{mn} &= d_{mn} + 0.5 pb_{mn} , \\ \gamma_{mn} &= 2d_{mn} - p^2 a_{mn} , \end{aligned}$$

где $p = 2(2N - 1)$ — шаг разбиения интервала интегрирования на N участков (см. рис. 3).

Для решения однородной СЛАУ (4.1) необходимо приравнять ее определитель нулю, что соответствует определенным собственным значениям (Ω). Однако вычисление собственных функций $[F]$ с требуемой точностью может обеспечить решение больших

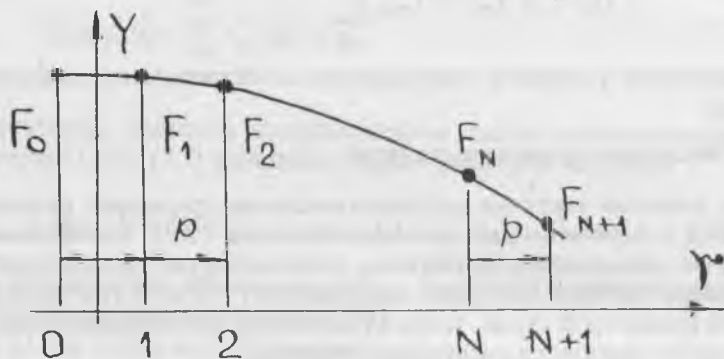


Рис. 3. Разбиение интервала при численном интегрировании.

систем уравнений $M \cdot (N - 1)$, поэтому гораздо удобнее перейти к методу пристрелки (стрельбы) [39], которые приводят к небольшим СЛАУ. Рассмотрим его применительно к решению данной задачи.

Подставим (3.9) в (4.1):

$$[Y]_{i+1} = \frac{[\gamma]_i [Y]_i - [\alpha]_i [Y]_{i-1}}{[\beta]_i}, \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} [Y]_1 &= [Y]_0 \text{ — для первой группы колебаний} \\ [Y]_1 &= -[Y]_0 \text{ — для остальных групп колебаний} \\ [Y]_0 &= E \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\Delta Y = |Y|_N = 0 \quad (4.4)$$

Следовательно, краевую задачу (4.1) можно свести к задаче Коши [40]. Задавшись граничными условиями при $r = 0$ (4.3), определяем последовательно решения $[Y]_i$ во всех точках интервала интегрирования по (4.2) и проверяем выполнение граничного условия при $r = 1$ (4.4). Собственные значения Ω являются при этом параметром, который и определяется методом пристрелки.

Подставив матрицу коэффициентов $[Y]_N$ в (3.10) и, задавшись $C_1=1$, определяем из (3.10) остальные C_j , а затем из (3.9) — собственные функции F_{2m-k} в любом узле сетки. Таким образом, в каждом узле сетки по данному алгоритму решается система M алгебраических уравнений, т. е. порядок решаемых СЛАУ в N раз меньше, чем в конечно-разностном методе.

5. Устойчивый алгоритм численного решения задачи

Рассмотренный алгоритм применим только при моделировании ПЭ, имеющих малую кривизну поверхности. Для резонаторов, использующих принцип “захвата энергии” (пьезоэлементы с большой кривизной и т. п.), характерна локализация максимальных амплитуд смещения к центру ПЭ с резким их затуханием к периферии. Поэтому исходные уравнения должны иметь решения экспоненциального вида, а на большом отрезке интегрирования возрастающая экспоненциальная составляющая быстро становится доминирующей [36].

Следовательно, если провести интегрирование от центра ПЭ к периферии ($i=1, 2, 3, \dots$) по (4.2), исходя из независимых наборов начальных данных (4.3), то после прохождения некоторого отрезка может оказаться, что процесс интегрирования каждого из M решений приведет к одному и тому же решению. Кроме того, если экспоненциальная составляющая нарастает слишком быстро, решение даже может выйти за пределы разрядной сетки ЭВМ. Аналогичные рассуждения применимы и для интегрирования от периферии ПЭ к центру. В этом случае рассматриваемую систему уравнений необходимо решать с помощью метода прогонки [38], в котором решение представляется в виде:

$$[Y]_{i+1} = [\xi]_{i+1} [Y]_i + [\tau]_{i+1} \quad (5.1)$$

Подставим (5.1) в (4.2)

$$[\alpha]_i - [\gamma]_{i-1} - ([\gamma]_i - [\beta]_i [\xi]_{i+1}) [Y]_i + [\beta]_i [\tau]_{i+1} = 0 \quad (5.2)$$

Выразив $[Y]$ из (5.2) и, подставив в (4.2), получим

$$\begin{aligned} &([\alpha]_i - [\gamma]_i [\xi]_{i+1} + [\beta]_i [\xi]_{i+1} [\xi]_i) [Y]_{i-1} - \\ &- [\gamma]_i [\tau]_i + [\beta]_i [\xi]_{i+1} [\tau]_i + [\beta]_i [\tau]_{i+1} = 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Система уравнений (5.3) выполнима для любых $[Y]_{i-1}$, если

$$\begin{aligned} &[\alpha]_i + ([\beta]_i [\xi]_{i+1} - [\gamma]_i) [\xi]_i = 0 \\ &[\beta]_i [\tau]_{i+1} + ([\beta]_i [\xi]_{i+1} - [\gamma]_i) [\tau]_i = 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Отсюда получаем рекуррентные формулы для определения коэффициентов матриц $[\xi]_i$, $[\tau]_i$:

$$\begin{aligned} [\chi] &= [\gamma]_i - [\beta]_i [\xi]_{i+1}, \\ [\xi]_i &= \frac{[\alpha]_i}{[\chi]_i}, \\ [\tau]_i &= \frac{[\beta]_i [\tau]_{i+1}}{[\chi]_i}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Для расчета матриц коэффициентов $[\varepsilon]_i$, $[\tau]_i$ необходимо знать значения $[\varepsilon]_{i+1}$, $[\tau]_{i+1}$, которые удобно задать следующим образом:

$$\begin{aligned} &[\xi]_N = 0, \\ &[\tau]_N = 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Тогда

$$[Y]_N C = ([\xi]_N [Y]_{N-1} + [\tau]_N) C = 0, \quad (5.7)$$

выполнимо при любой матрице $[Y]_{N-1}$, а, следовательно, и выполнимо первое краевое условие (4.1)

$$[Y]_N \cdot C = 0 \quad (5.8)$$

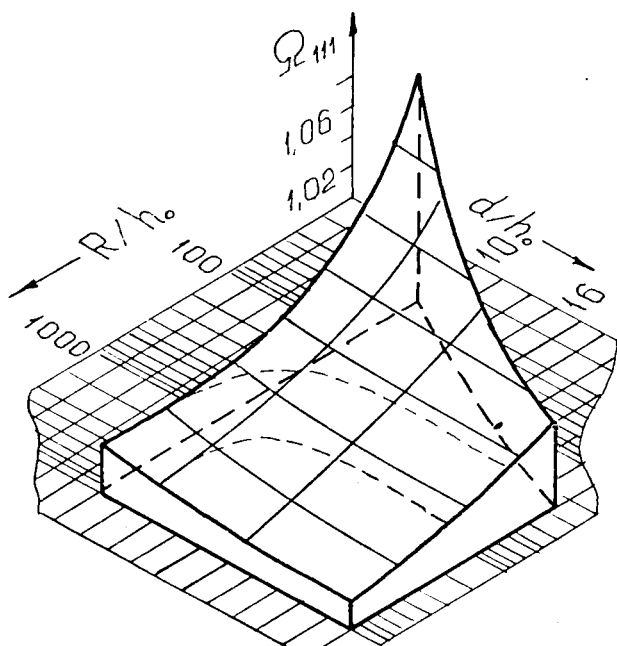


Рис. 4. Зависимость значения основной частоты линзового ПЭ от радиуса сферы и диаметра.

В работах [36, 41] показано, что условия устойчивого решения метода прогонки будут выполняться тогда, когда значение коэффициента $a \leq 0$, что соответствует $\Omega H < 1$.

6. Вычисление резонансных частот и распределений смещений в пьезоэлементе

По рассмотренному выше алгоритму была разработана программа для ЭВМ, полный текст которой приведен в работе [36], позволяющая рассчитывать полный спектр колебаний сдвига по толщине осесимметричных ПЭ переменной толщины и распределения смещений в них для каждого резонансного колебания. На рис. 4 приведена рассчитанная зависимость частоты основного колебания от радиуса сферы и диаметра ПЭ. На рис. 5 приведено распределение смещений на поверхности линзового ПЭ (ЛПЭ)

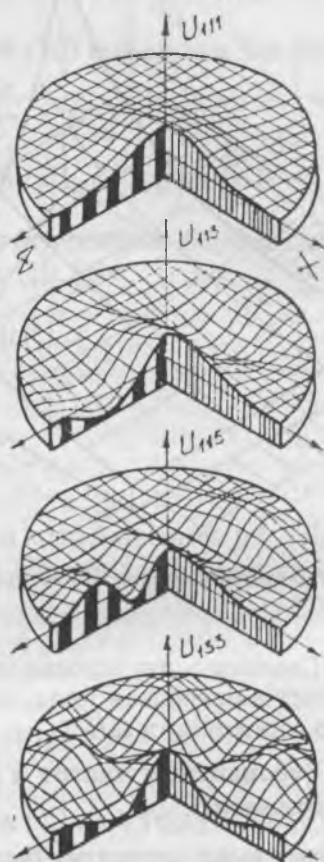


Рис. 5. Вычисленные значения распределения смещений на поверхности линзового ПЭ для различных колебаний.

для основного и нескольких ангармонических колебаний. Рассчитанные и экспериментальные [22] частоты нескольких резонансных колебаний двояковыпуклого ЛПЭ ($R=520$ мм, $h_0=0.335$ мм), приведенные в таблице подтверждают их хорошее соответствие.

Таблица.

Индекс моды	Измеренные значения [22]		Рассчитанные значения	
	f_{1mp} , кГц	f_{1mp}/f_{111}	Ω_{1mp}	$\Omega_{1mp}/\Omega_{111}$
111	5000	1.0	1.019558	1.0
112	5084	1.0168	1.037229	1.0174
121	5110	1.0220	1.041924	1.0219
113	5171	1.0342	1.054690	1.0344
131	5227	1.0454	1.064278	1.0439
114	5261	1.0522	1.072312	1.0517

Многочисленные результаты количественной оценки разработанного метода расчета собственных значений и собственных функций ПЭ, приведенные в работах [36, 42], также подтверждают хорошее соответствие вычисленных и экспериментальных значений. Для КР с ЛПЭ АТ-среза получены простые обобщенные аналитические выражения для расчета полного спектра частот при колебаниях сдвига по толщине (вплоть до ангармоники $n51$) [43].

На рис. 6 показано влияние толщины электрода на распределение смещений в ПЭ. Толщина электрода (He^*) пересчитана в эквивалентную толщину кристаллического ПЭ. В случае дискового ПЭ без электродов ($He^*=0$) смещения частиц поверхности ПЭ для основного и ангармонических колебаний рассредоточены по всему объему ПЭ. При увеличении толщины возбуждающих электродов вначале под электродом локализуется основное колебание 111, затем ангармоническое 113 и, наконец, колебание 115.

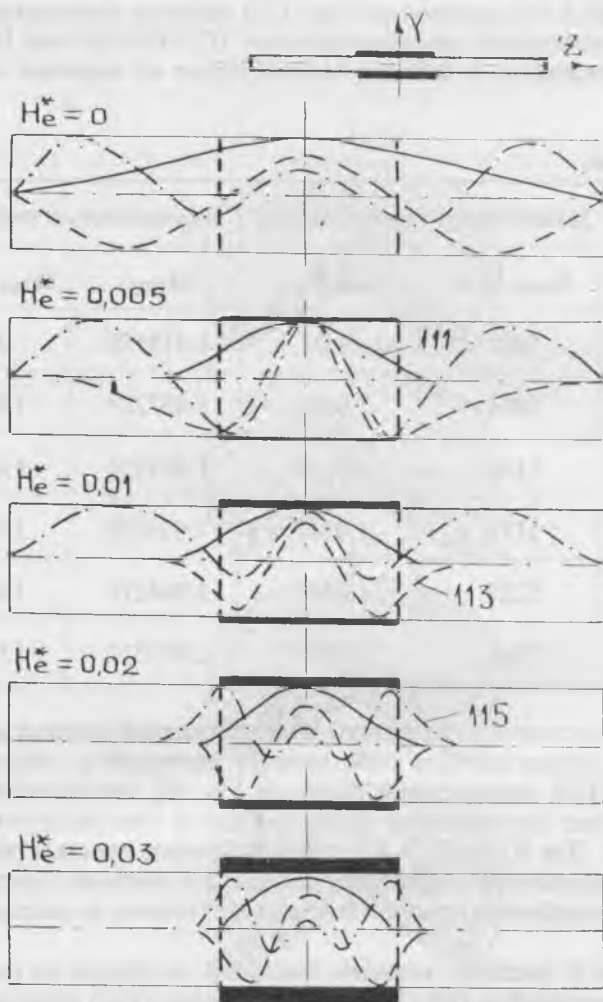


Рис. 6. Влияние толщины (массы) электрода на локализацию смещенных резонансных колебаний в дисковом ПЭ.

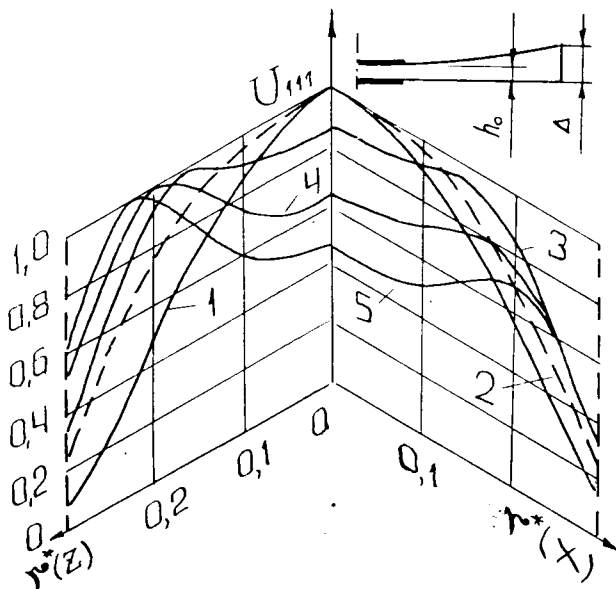


Рис. 7. Влияние вогнутости ПЭ на распределение смещений на его поверхности для основной частоты ($d/h_0=200$; $de/d=0.3$; $he^*=0.035$): кривая 1 — $D/h_0=0$; кривая 2 — 0.03; кривая 3 — 0.05; кривая 4 — 0.07; кривая 5 — 0.09.

Дальнейшее увеличение толщины электрода незначительно изменит (локализует) распределение энергии колебаний и уже при $He^*=0.03$ практически все три моды сосредоточены в подэлектродной области. При толщине электрода $He^*=0.02$ (“толстый” электрод) интенсивность всех трех колебаний будет иметь один порядок. Можно ли рассредоточить колебания при “толстых” электродах? Рассмотрим влияние вогнутости на распределение смещений в ПЭ.

На рис. 7 представлены распределения смещений на поверхности ПЭ при различных радиусах сферы вогнутого ПЭ (для $\Delta=0.03$ — $R/h_0=333333$; 0.05—200000; 0.07—142857; 0.09—111111). Будем считать допустимой толщиной серебряного электрода 0.2 мкм, тогда толщина (h_0) кристаллической пластины в центре ПЭ

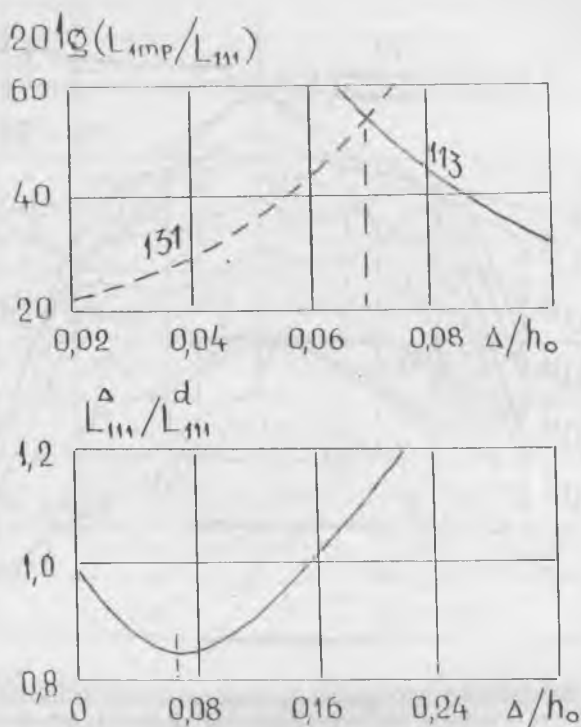


Рис. 8. Влияние вогнутости ПЭ на индуктивность основного и ангармонических колебаний ($d/h_0=200$; $de/d=0.3$; $he^*=0.035$).

(рис. 7) будет равна $h_0=46$ мкм, что соответствует колебаниям в районе 35 МГц. При данной толщине электрода в случае дискового ПЭ ангармонические колебания 113, 131 “захвачены” и будут иметь амплитуду колебаний, сравнимую с амплитудой основного колебания [36]. При изменении радиуса сферы вогнутого ПЭ происходит перераспределение смещений как для основного, так и для ангармонических колебаний. Кривые зависимости распределения смещений $U_{111}(x)$, $U_{111}(z)$ при уменьшении радиуса сферы (увеличении Δ) начинают перемещаться от центра ПЭ (кривая 2), что приводит к уменьшению индуктивности L_{111} [36], затем максимум U_{111} из центров ПЭ смещается на ось Z , а в цент-

ральной части ПЭ образуется провал функции распределения смещений (кривая 3). По мере увеличения Δ радиус, соответствующий амплитуде смещения вдоль оси Z , увеличивается, амплитуда смещения в центре ПЭ уменьшается (кривые 4, 5) и при дальнейшем увеличении Δ колебания полностью вытесняются из подэлектродной области.

Важно отметить, что если на начальном участке изменения Δ индуктивность основного колебания уменьшалась по сравнению с индуктивностью дискового ПЭ с тем же электродом, то затем, пройдя минимальное значение, она начинает возрастать и, по мере вытеснения колебания из подэлектродной области, стремится к бесконечности. Аналогичные преобразования претерпевают и ангармонические колебания, например, 113 при $\Delta=0.05$ будет максимально ослаблено. Особый интерес представляет ПЭ с $\Delta=0.07$, при котором не только достигается одновременное максимальное ослабление колебаний 113, 131, но и основное колебание в этом случае будет иметь минимальную индуктивность (рис. 8). В работах [32–34] приведены обобщенные аналитические выражения для расчета распределений резонансных колебаний $n11$, $n13$, $n31$, $n15$, $n33$, $n51$, КР с ЛПЭ АТ–среза.

7. Вычисление динамических электрических параметров резонатора

Эквивалентная электрическая схема КР может быть представлена в виде, изображенном на рис. 9 и для расчета ее эквивалентных динамических L и C удобно использовать следующие соотношения:

$$L_{1mp} = k_0 \frac{F_V^{1mp}}{(F_S^{1mp})^2} \quad (7.1)$$

$$C_{1mp} = \frac{(F_S^{1mp})^2}{k_0 F_V^{1mp} (\omega_{1mp})^2}$$

$$F_S = \sum_{i=1}^K \int_{S_i^j} \left\{ P_0(r) + \sum_{m=1}^M [P_m(r) \cos m\theta + Q_m(r) \sin m\theta] \right\} dS \quad (7.2)$$

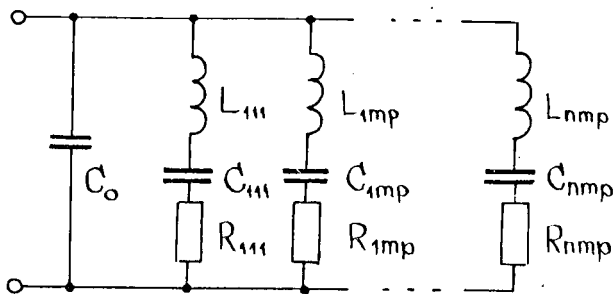


Рис. 9. Эквивалентная электрическая схема кварцевого резонатора.

$$Fv = \int_0^1 \left\{ 2P_0^2(r) = \sum_{m=1}^M [P_m^2(r) + Q_m^2(r)] \right\} H^3 r dr \quad (7.3)$$

где k_0 — коэффициент, зависящий от эффективной электрической константы, плотности кристалла и размеров пьезоэлемента, K — количество элементарных площадок, на которые разбита площадь сложного электрода.

Коэффициент k_0 , входящий в (7.1), постоянен для всех мод, в то же время функция Fv^{1mp} зависит от распределения смещений и для заданного колебания $1mp$ является величиной конечной. В свою очередь, функция Fs^{1mp} зависит не только от типа колебания, но и геометрических размеров и формы электрода и для ангармонических колебаний может принимать даже нулевые значения. Именно эта функция определяет качественную зависимость эквивалентных динамических индуктивностей и емкостей резо-

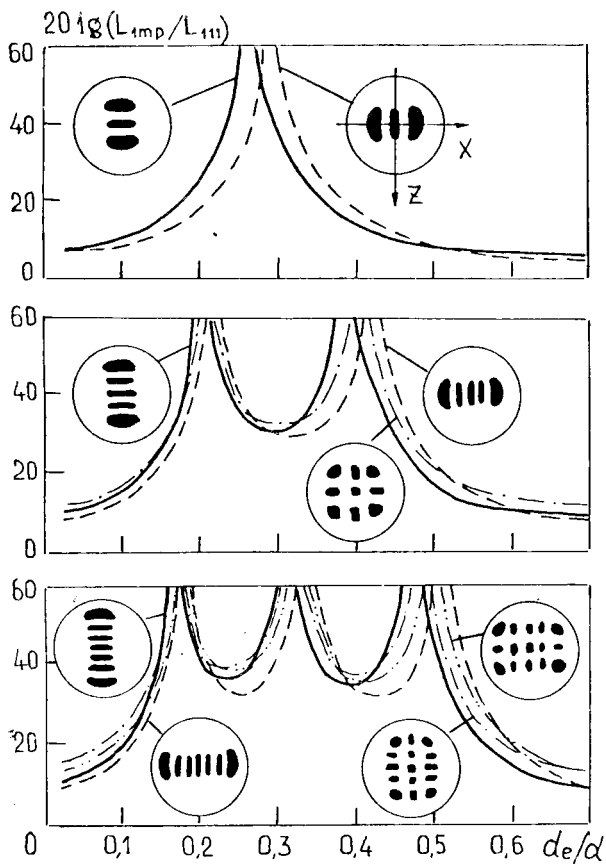


Рис. 10. Зависимость интенсивностей ангармонических колебаний от диаметра электрода для линзового ПЭ.

нансных колебаний, а также, как это будет показано ниже, и интенсивность колебания. Подпрограммы расчета на ЭВМ эквивалентных динамических индуктивностей и емкостей резонансных колебаний, оконтуренных ПЭ осевой симметрии с различными формами осесимметричных электродов, приведены в монографии [36], где также отмечается хорошее совпадение расчетных результатов с экспериментальными и по этим параметрам.

На рис. 10 приведены рассчитанные значения зависимости изменения индуктивности для колебаний первой группы двояковыпуклого ЛПЭ: $R/h_0=370$; $d/h_0=30$, иллюстрирующие изменения интенсивности ангармонических колебаний в зависимости от диаметра электрода. Как следует из рис. 8, при $d_e/d=0.27$ не только одновременно максимально ослабляются ангармонические колебания 113, 131 (пересечения кривых L_{113} , L_{131}), но и достаточное ослабление будут иметь остальные ангармоники. Это и является условием получения моночастотных резонаторов, так как ангармоники 113, 131 являются ближайшими к основному колебанию (при круглых электродах), и их в первую очередь требуется подавлять.

Однако одновременное максимальное ослабление ангармонических колебаний 113, 131 имеет определенный предел (см. рис. 10). Для улучшения моночастотности КР необходимо применять электроды сложных форм. Покажем, что используя составной осесимметричный электрод в виде круга и кольца (рис. 9а), можно добиться значительного ослабления данных нежелательных резонансов с сохранением достаточной интенсивности рабочего колебания [44]. Благодаря тому, что кольцевая поверхность ПЭ между диаметрами d_1 и d_2 (рис. 11а) не участвует в наведении пьезоэлектрического заряда на активном электроде, можно, изменяя диаметры такого электрода, добиться одновременного нулевого заряда для обоих колебаний. Так, для фиксированных значений $d_2/d=0.3$ при изменении значений d_1/d , представленных на рис. 11, зависимости A_{113} , A_{131} [$A_{1mp}=201g(L_{1mp}/L_{111})$] начинают сдвигаться навстречу друг другу и при совпадении их экстремальных значений (например, $d_1/d=0.21$ и $d_3/d=0.348$) наблюдается максимальное одновременное ослабление данных ангармонических колебаний, которое больше, чем в случае оптимального диаметра сплошного круглого электрода (рис. 11). Необходимо отметить, что при данной форме электрода основное колебание ослабляется незначительно (см. рис. 11 — штрих-пунктирная линия).

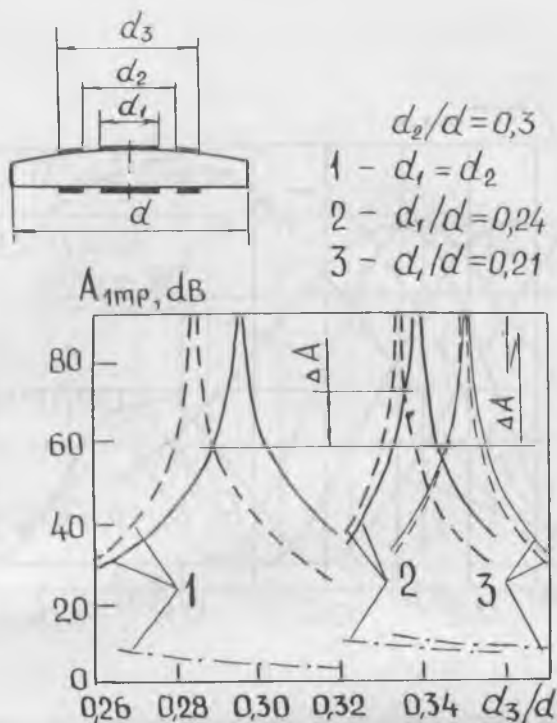


Рис. 11. Зависимость ослабления ангармонических колебаний от геометрических размеров сложного электрода ($R/h_0=370$; $d/h_0=30$).

Особенно полезны разработанные методы расчета эквивалентной динамической индуктивности при оценке влияния сложных форм электродов для многомодовых резонаторов, когда при одновременном ослаблении побочных резонансов необходимо обеспечить достаточную интенсивность двух или более рабочих резонансов.

Рассмотренная выше методика расчета эквивалентной динамической емкости позволила выявить влияние геометрических размеров ПЭ на емкостное отношение (m) КР ($m_{\text{нпм}} = C_{\text{нпм}}/C_0$) [45–47]. На рис. 12 приведена зависимость m_{111} от ϵ_e для ЛПЭ с различными радиусами сферы, а на рис. 13 показан характер зависимости от ϵ_e емкостных отношений при ангармонических колебаниях 113, 131. Проведенные теоретические исследования позволили не только уточнить характер зависимостей емкостных отно-

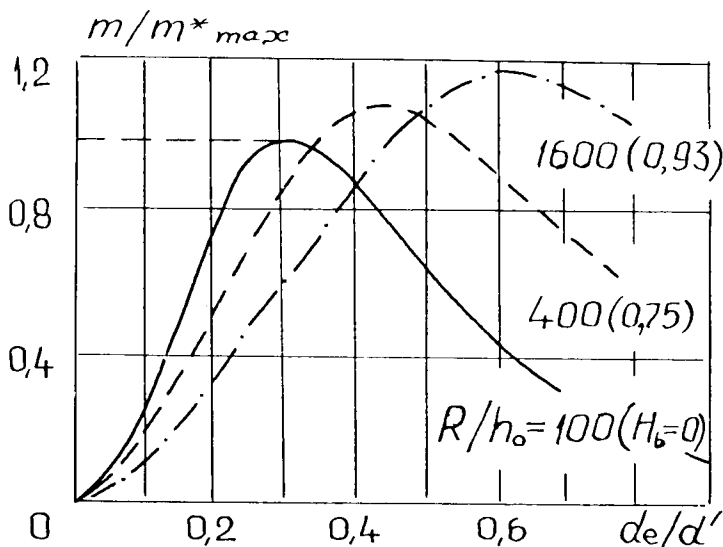


Рис. 12. Зависимость емкостного отношения резонатора с линзовым ПЭ ($d/h_0=20$) от диаметра электрода.

шений, но и получить для ЛПЭ их обобщенные зависимости от ϵ_e как для гармонических, так и ангармонических колебаний.

8. Определение температурно-частотных характеристик резонатора

Для определения температурно-частотных характеристик (ТЧХ) КР с осесимметричными ПЭ переменной толщины необходимо в уравнение движения при колебаниях сдвига по толщине ввести зависимость ρ , C_{ij} и геометрических размеров ПЭ от температуры (t) и угла среза (β) [48]. Это позволяет проводить анализ ТЧХ полного спектра колебаний сдвига по толщине осесимметричных кварцевых резонаторов переменной толщины повернутых Y-срезов. На рис. 14а представлены рассчитанные ТЧХ ($\beta = \beta_0 + \Delta\beta$) ПЭ с различными радиусами сферы, начиная с

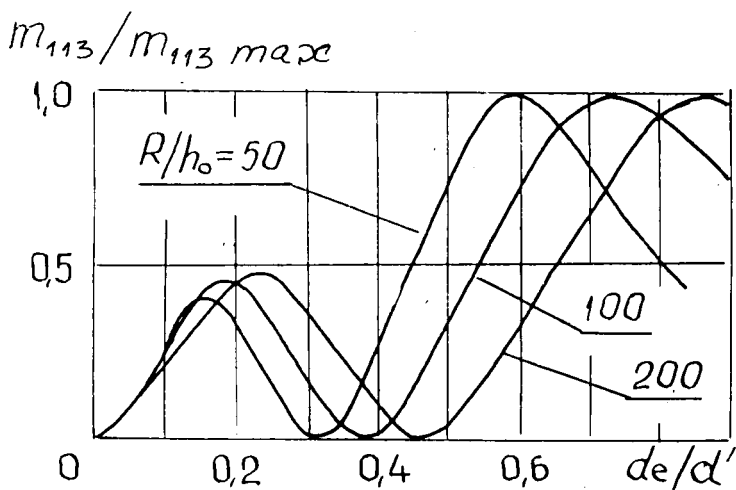


Рис. 13. Зависимость емкостного отношения резонатора с линзовыми ПЭ ($d/h_0=14$) от диаметра электрода при ангармонических колебаниях 113, 131.

$R = \infty$ (дисковый ПЭ) и кончая минимально допустимым радиусом, когда $h_b=0$. Влияние фаски на ТЧХ гармонического и двух ангармонических колебаний приведено на рис. 146, а на рис. 15 показан пример определения локальных изменений толщины ПЭ на ТЧХ КР, когда кольцевая проточка ПЭ с указанными на рисунке размерами изменяет ТЧХ эквивалентно повороту кристаллической пластины на одну минуту.

Разработанный численный метод расчета ТЧХ КР позволяет проводить комплексную оценку влияния на ТЧХ резонаторов изменений угла среза, геометрии ПЭ и локальных изменений толщины ПЭ и электрода, что особенно важно для высокочастотных КР, имеющих малые толщины ПЭ, вследствие чего для них становятся особенно ощутимыми вышеперечисленные локальные изменения геометрий ПЭ и электрода. Полезен он также и при

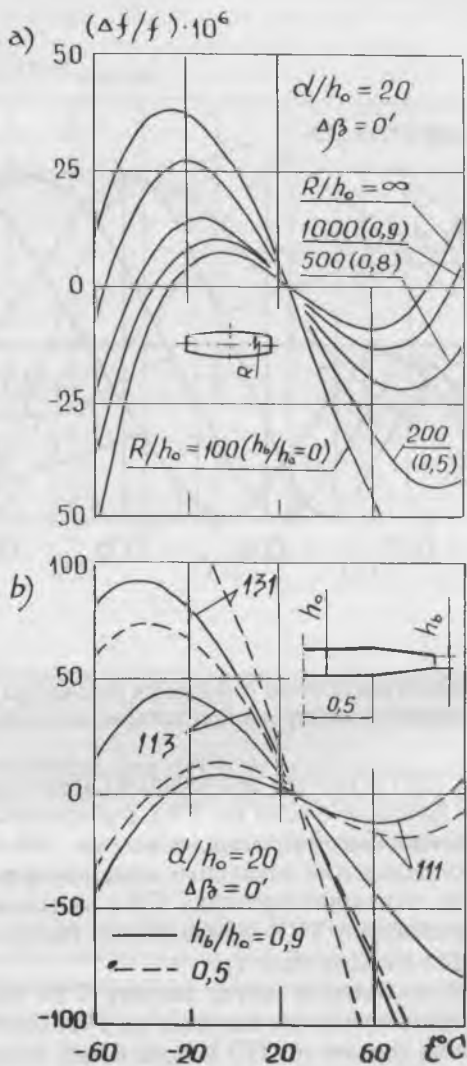


Рис. 14. Температурно-частотные характеристики ПЭ АТ-среза ($\beta=35.0862$ градуса): а) линзового ПЭ с различными радиусами сферы; б) дискового ПЭ с фаской.

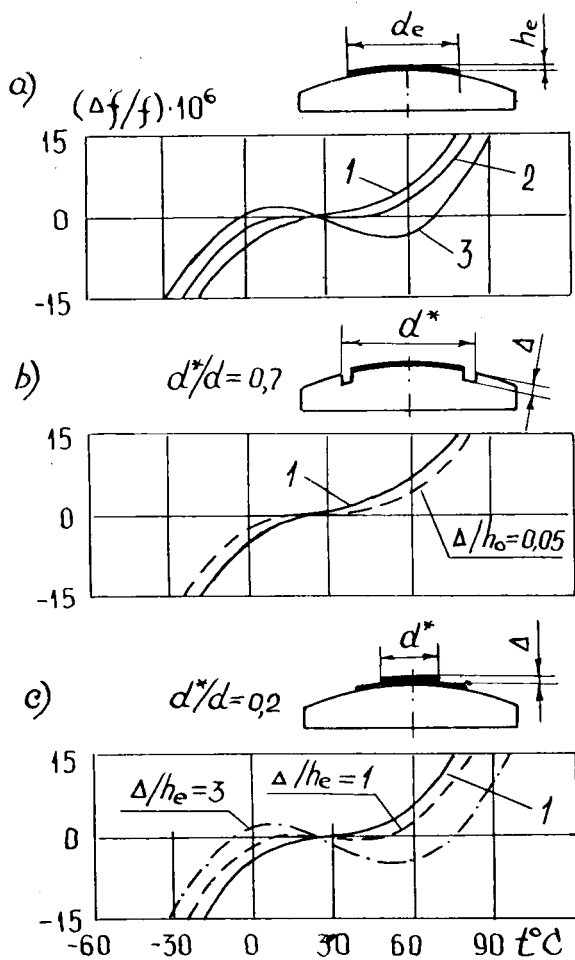


Рис. 15. Зависимость температурно-частотной характеристики резонатора от локальных изменений толщины электрода и ПЭ.

конструировании многомодовых резонаторов, когда одновременно требуется обеспечить свою ТЧХ каждому рабочему колебанию.

Заключение

Приведенные выше примеры численного исследования основных характеристик и параметров КР подтверждают эффективность разработанных математических моделей высокочастотных КР, что позволяет проводить теоретические исследования не только широко применяемых, но и новых форм ПЭ, легко получаемых современными прогрессивными методами формообразования, для исследования которых необходим очень тонкий натуральный эксперимент, который, к тому же, не всегда удается осуществить. Комплексные оценки влияния геометрий ПЭ и электрода, угла среза и внешних факторов позволяют улучшать характеристики резонаторов с известными традиционными формами ПЭ и создавать резонаторы с ПЭ новых геометрий, несущих с собой лучшие качества.

1. *Mindlin R. D.* High frequency vibrations of crystal plates // Quarterly of Applied Mathematics, 1961, v. 19. №1, p. 51-61.
2. *Tiersten H. F., Mindlin R. D.* Forced vibrations of piezoelectric crystal plates // Quart. Appl. Math, 1962, v. 20. №2, p. 107-119.
3. *Mindlin R. D., Medic M.* A Extensional vibrations of elastic plates // J. Appl. Mech. Trans. ASME, 1959, v. 26, p. 561.
4. *Holland R., EerNisse E. P.* Design of resonant piezoelectric devices. The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, London, 1979.
5. *Mindlin R. D., Spencer W. J.* Anharmonice—Twist Overtones of Thickness—Shear and Flexural Vibrations of Rectangular At—Cut Quartz Plates // J. Acoust. Soc. Am., 1967, v. 42, №6, p. 1268-1277.
6. *Bleustein J. L., Tiersten H. F.* Forced thickness—shear vibrations of discontinuously plated piezoelectric plates // J. Acoust. Soc. Amer, 1968, v. 43, p. 1311-1318.
7. *Lee P. C., Spencer W. J.* Shear flexural—twist vibrations in rectangular AT—cut quartz plates // J. Acoust. Soc. Amer., 1968, v. 43, p. 637-645.
8. *Mason W. P., Thurston R. N.* A compact electromechanical band—pass filter for frequencies below 20 kilocycles // IRE Trans. Ultrason. Engineering, 1960, v. UE-7, p. 59.
9. *Nakamura K., Skimuzi H.* Analysis of two—dimensional energy trapping in piezoelectric plates with rectangular electrodes // Proc. IEEE Ultrasonic Symposium, 1967, p. 606.
10. *Sykes R.* Bell. // Syst. Tech. J., 1944, v. 23, p. 52-96.
11. *Mindlin R. D.* High frequency vibrations of plated crystal plates // Progress in Appl. Mechanics, McMillan, New York, 1961, p. 73-84.

12. *Byrne R. J., Lloyd P., Spencer W. J.* Thickness-shear vibration in rectangular AT-Cut quartz plates with partial electrodes // *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1968, v. 43, p. 231.

13. *Mindlin R. D.* High frequency vibrations of piezoelectric crystal plates // Report, Columbia University, Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics. New York, 1972.

14. *Зеленка И.* Расчет резонансной частоты металлизированных кварцевых пластин AT-среза квадратной формы // *Кристаллография*, 1975, т. 20, с. 960-964.

15. *Кантор В. М.* Монолитные пьезоэлектрические фильтры. - М.:Связь, 1977, 152 с.

16. *Nakamura K., Skimizu H.* Analysis of two-dimensional energy trapping in piezoelectric plates with rectangular electrodes // *Proc. IEEE Ultrasonic Symposium*, 1967, p. 606.

17. *Bechmann R.* Патент США №2249933, 1941.

18. *Mortley W. S.* // *Proc. IEE*. 1956. V. B104, p. 239.

19. *Mindlin R. D., Lee P. C. Y.* Thickness-Shear and Flexural Vibrations of Partially Plated Crystal Plates // *Int. J. Solids and Structures*, 1966, v. 2, №1, p. 125-139.

20. *Shockly W., Curran D. R., Koneval P. T.* Trapped energy modes in quartz filter crystals // *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1967, v. 41, №4, pt. 2, p 981-983.

21. *Mindlin R. D.* Optimum size and shapes of electrodes for quartz resonators. *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1968, v. 43, p. 1329-1331.

22. *Wilson C. J.* Vibration modes of AT-Cut Convex Quartz Resonators // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1974, v. 7, №18, p. 2449-2456.

23. *Tiersten H. F., Smythe R. C.* An analysis of contoured crystal resonators operating in overtones of coupled thickness shear and thickness twist // *J. Acoust. Soc. Am.*, 1979, v. 65, №6, p. 1455-1460.

24. *Спенсер У.* Исследование резонансных колебаний и нарушений структуры в монокристаллах методом рентгеновской дифракционной топографии. - В кн.: *Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона, пер. с англ.* - М.: Мир. 1973. Т. V. С. 134-191

25. *Mindlin R. D.* Thickness.-Shear and Flexural Vibrations of Crystal Plates // *J. Appl. Phys.*, 1951, v. 22, №3, p. 316-323.

26. *Mindlin R. D.* High Frequency Vibrations of Piezoelectric Crystal Plates // *Int. J. Solids and Structures*, 1972, v. 8, №7, p. 895-906.

27. *Самойлов В. С., Любимов Л. А., Постников И. И.* Трехмерная теория оконтуренных резонаторов в приближении захвата энергии. // *Электронная техника. Сер.5. Радиодетали и радиокомпоненты*, 1974, вып. 4, с. 3-7.

28. *Постников И. И., Веселов Г. И., Любимов Л. А., Самойлов В. С.* Резонаторы с линзовыми пьезоэлементами. Приближение захвата энергии // В кн.: *Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники (СВЧ и измерительная техника)*, вып. 25. - М.: МИЭТ, 1976, с. 207-216.

29. *Веселов Г. И., Постников И. И., Самойлов В. С.* К расчету пьезоэлементов высокочастотных кварцевых резонаторов // Радиотехника и электроника, 1981, т. 26, №12, с. 2531–2539.

30. *Постников И. И.* Связь колебаний сдвига по толщине с изгибными в ВЧ пьезоэлектрических резонаторах. // Деп. в ЦНТИ “Информсвязь”, №1818–св. Расширенный реферат опубликован в журнале “Радиотехника”, 1991, №10, с. 26.

31. *Смагин А. Г., Ярославский М. И.* Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы.— М.: Энергия, 1970, 488 с.

32. *Постников И. И.* Собственные колебания линзовых пьезоэлементов // Изв. вузов МВ и ССО СССР. Радиофизика, 1986, т. 29, №6, с. 740–747.

33. *Постников И. И.* Моды собственных колебаний высокочастотных пьезоэлектрических резонаторов // Радиотехника и электроника, 1987, т. 32, №10, с. 2052–2060.

34. *Постников И. И.* Собственные функции ангармонических колебаний n_{15} , n_{33} , n_{51} линзовых пьезоэлементов // Изв. вузов МВ и ССО СССР. Радиофизика, 1990, т. 33, №10, с. 1176–1180.

35. *Постников И. И.* Собственные значения и собственные функции линзовых пьезоэлементов // Акуст. журн, 1994, т. 40, №3, с. 426–431.

36. *Постников И. И.* Исследование на ЭВМ характеристик высокочастотных кварцевых резонаторов // Деп. в ЦНТИ “Информсвязь”, №1509–св. Расширенный реферат опубликован в журнале “Радиотехника”, 1989, №12, с. 85–86.

37. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики, т. 2.— М.: Наука, 1974, 655 с.

38. *Бахвалов Н. С.* Численные методы.— М.: Наука, 1973, 631 с.

39. *Калиткин Н. Н.* Численные методы.— М.: Наука, 1978, 512 с.

40. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / Под ред. Дж. Холл и Дж. Чатт.— М.: Мир, 1979, 312 с.

41. *Веселов Г. И., Постников И. И., Самойлов В. С.* Устойчивый алгоритм численного моделирования на ЭЦВМ собственных колебаний высокочастотных кварцевых резонаторов // Изв. вузов МВ и ССО СССР. Радиоэлектроника, 1983, т. 26, №6, с. 27–32.

42. *Веселов Г. И., Постников И. И., Самойлов В. С.* Моделирование линзовых пьезоэлементов для высокочастотных резонаторов / В кн.: Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. Приборы и техника СВЧ.— М.: МИЭТ, 1979, с. 133–139.

43. *Постников И. И.* Частотные расстояния до ангармонических колебаний в линзовых пьезоэлементах // Радиотехника и электроника, 1994, т. 39, №1.

44. *Моргаловский В. П., Постников И. И.* Одновременное максимальное ослабление ближайших побочных колебаний кварцевых резонаторов // Техника средств связи. Серия общетехническая (ОТ), 1990, вып. 1, с. 139–144.

45. *Постников И. И.* Обобщенная зависимость емкостного отношения ВЧ кварцевых резонаторов с линзовыми пьезоэлементами // *Электросвязь*, 1985, №2, 54–56.

46. *Постников И. И.* Расчет емкостного отношения ВЧ резонаторов с линзовыми пьезоэлементами АТ-среза // *Радиотехника*, 1985, №8, с.85–87.

47. *Постников И. И.* Зависимость емкостного отношения от радиуса электрода при ангармонических колебаниях кварцевых резонаторов с линзовыми пьезоэлементами. // Деп. в ЦНТИ “Информсвязь”, №871–св. Расширенный реферат опубликован в журнале “Радиотехника”, 1986, №11, с. 58–60.

48. *Постников И. И.* Температурно–частотные характеристики кварцевых пьезоэлементов сложной формы при колебаниях сдвига по толщине // *Акуст. журн.*, 1994, т. 40, №4, с. 661–667.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СУЛЬФИДА ЛАНТАНА

Ю. Н. Маловицкий, А. И. Медовой

Твердые растворы $\text{La}_2\text{S}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) представляют значительный интерес в качестве материалов для микроэлектроники. Сульфид лантана La_2S_3 является сверхпроводником при $T=8$ К, а сульфид La_2S_3 — пьезоэлектриком с $d_{14}=4.7$ пКл/Н [1, 2]. Оба сульфида лантана имеют структуру типа Th_3P_4 , класс симметрии 43d. Это дефектная структура по катионным вакансиям. Если рассмотреть ее с точки зрения наличия в ней трех систем [3] взаимно пересекающихся осей 4, то в общем мотиве структуры можно выделить стержни из додекаэдров вокруг лантана и чередующихся с ними пустых тетраэдров. Наличие вакансий в структуре Th_3P_4 затрудняет получение химически чистого La_2S_3 , т. к. вакансии легко могут быть заняты катионами примеси. Эта же причина усложняет получение монокристаллов, что в свою очередь объясняет трудности в детальном исследовании структуры La_2S_3 . Структурный тип Th_3P_4 насчитывает довольно много представителей, однако, по Пирсону [3] его невозможно отнести ни к одной из групп существующих систематик структур. Сам Пирсон рассматривает этот тип в группе идиосинкразических структур, т. е. не попадающих ни в одну из групп предложенной им классификации. Возможно поэтому до сих пор не ясен до конца механизм упорядочения вакансий в этой структуре.

В структуре фосфида тория Th окружен восемью атомами P, находящимися от него на равных расстояниях и образующих “скрученный нормальный восьмивершинник” $[\text{ThP}_8]$ симметрии $(4-S_4)$ [4]. Шесть атомов тория окружают на равных расстояниях атом фосфора, образуя деформированный “скрученный” октаэдр $[\text{PTh}_6]$ симметрии $3-C_3$. Позиции атомов тория в сульфидах лантана La_2S_3 и La_3S_4 занимают атомы лантана, а позиции фосфора атомы серы. Координационный полиэдр атома Th (La) можно представить как бы образованным двумя проникающими тетраэдрами. Наличие большого числа вакансий в кристаллической решетке соединения La_2S_3 дает возможность упорядочения вакансий катионной подрешетки. Картером [4] предложена тетрагональная структурная модель упорядочения катионных вакансий.

В работе [5] выдвинута гипотеза о моносulfидном представлении сульфидов La_2S_3 и La_3S_4 , из которой следует, что сульфид La_3S_4 состоит как бы из чередующихся слоев LaS и слоев La_2S_3 . В основу гипотезы [5] положен комплекс физико-химических свойств моносulfидов. Так, например, в связи с наличием одного избыточного и делокализованного электрона [5] на каждую молекулу моносulfида наблюдается высокая проводимость металлического типа. В отношении явлений переноса моносulfид лантана можно рассматривать как своеобразный одновалентный металл с концентрацией электронов проводимости, соответствующей одному электрону на одну формульную единицу, т. е. в моносulfидном представлении сульфид La_2S_3 записывается как $(\text{LaS})_2\text{S}$, а La_3S_4 как $(\text{LaS})_3\text{S}$. Относительно описания зонной структуры La_2S_3 также существуют различные варианты [6]: вершина верхней валентной зоны Бриллюэна (состояния четырежды вырождены) находится либо в точке P , либо на линии Λ (двукратное вырождение). Дно зоны проводимости расположено либо в точке H (шестикратное вырождение), либо на линии Δ (вырождение отсутствует), т. е. экстремумы зон могут располагаться либо в одной точке Δ на линии $\Gamma\text{--H}$, либо в разных точках зоны Бриллюэна. По другой схеме [6] энергетических зон предполагаются лишь не прямые переходы, т. к. допускается "сшивание" зоны проводимости с валентной зоной, но это противоречит данным по исследованию фотоэлектрических свойств La_2S_3 [7].

Следовательно, пока вопрос о структурных особенностях пьезоэлектрического сульфид лантана остается открытым.

1. Жузе В. П., Камарзин А. А. и др. // Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, вып. 23, с. 1431.
2. Алексеевский Н. Е., Камарзин А. А. и др. // ДАН СССР, 1977, т. 232, №1, с. 232–233.
3. Подберезская Н. В., Кожемяк Н. Б. и др. // ЖСХ, 1979, т. 20, №6, с. 1092.
4. Жузе В. П. и др. Физические свойства халькогенидов РЗЭ.— Л.: Наука, 1973, 304 с.
5. Камарзин А. А., Крюкова О. М. // Изв. СО АН СССР, 1978, №12, с. 39–41.
6. Георгобиани А. Н. и др. // Тр. ФИАН, 1987, т. 182, с. 69–119.

СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОНА ЧЕРЕЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой

Механизм излучения света средой при движении через нее частиц со сверхсветовыми скоростями рассматривался в свое время С. И. Вавиловым и П. А. Черенковым. Этот эффект наблюдается, когда в веществе или вблизи его поверхности движется заряженная частица со скоростью большей фазовой скорости распространения электромагнитных волн в данной среде. Сегнетоэлектрики интересны тем, что имеют большую диэлектрическую проницаемость, а, следовательно, малую фазовую скорость распространения электромагнитных волн. Для того, чтобы при $\epsilon \sim 10^3$ выполнялось условие существования излучения, электрону достаточно пройти ускоряющую разность потенциалов порядка 300 В.

Данная работа является теоретической и посвящена расчету спектральной и интегральной интенсивности поляризационного излучения для вещества с большой диэлектрической проницаемостью с учетом затухания и частотной дисперсии.

Показано, что для скоростей электронов $v < 10$ м/с в сегнетоэлектриках типа смещения спектр излучения лежит в пределах от 0 до ω^* , где ω^* — частота, соответствующая требованию

$$\epsilon_1(\omega^*) = \frac{c^2}{v^2}.$$

Для области фазового перехода, где нельзя пренебречь затуханием, выражение для энергии излучения имеет довольно сложный вид и зависит от многих параметров:

$$\frac{dW}{d\omega} = -\frac{e^2}{\pi c^2} \operatorname{Re} \left\{ i\omega \int_0^{q_0} \frac{q^3 dq}{\left(q^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \right) \left(q^2 + \frac{\omega^2}{v^2} - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon^*(\omega) \right)} \right\},$$

где

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \frac{\varepsilon(0) \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Верхний предел интегрирования определяется ω^* , соответствующей $\varepsilon(\omega^*)$

$$q_0 = \left(\frac{\varepsilon(\omega^*)}{c^2} - \frac{1}{v^2} \right)^{1/2}$$

Интегрирование дает

$$\begin{aligned} \frac{dW}{d\omega} = & \frac{v^2 e^2}{\pi \varepsilon_2 \omega^3} \operatorname{arctg} \frac{q_0^2 + A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)}} + \\ & + \frac{c^2 e^2}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) \pi \omega} \left\{ \ln \left[\frac{\omega^2}{\omega + v^2 q_0^2} \left[\frac{(q_0^2 + A(\omega))^2 + B(\omega)}{A^2(\omega) + B(\omega)} \right]^{1/2} \right] \right\} - \\ & - \frac{c^2}{\varepsilon_2 \omega^2} \left(2A(\omega) - \frac{\omega^2}{v^2} \right) \operatorname{arctg} \frac{q_0^2 \omega^2 \varepsilon_2(\omega)}{c^2(B(\omega) + q_0^2 A(\omega) + A^2(\omega))} \end{aligned}$$

Для сокращения записи использованы обозначения

$$B(\omega) = \frac{\omega^4}{c^4} \varepsilon_2^2(\omega)$$

$$A(\omega) = \omega^2 \left(\frac{1}{v^2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{c^2} \right)$$

$\varepsilon_2, \varepsilon_1$ — мнимая и вещественная части ε^* :

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2},$$

$$\epsilon_2 = -\frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Для таких веществ, как SrTiO₃ или KTaO₃, которые имеют кубическую решетку и малое затухание ($\omega^* = \omega_0$, где ω_0 — частота “мягкой” моды), формула для расчета спектральной интенсивности принимает достаточно простой вид:

$$\frac{dW}{d\omega} = \frac{e^2}{c^2} \left[1 - \frac{c^2}{v^2 \epsilon(0)} \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \right] \omega.$$

Откуда для интегральной интенсивности имеем

$$W = \frac{e^2 \omega_c^2}{2c^2} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{c^2}{v^2 (\epsilon(0))} \right]$$

В соответствии с приведенными выражениями спектральная интенсивность растет пропорционально третьей степени частоты, и максимум электромагнитного излучения будет приходиться на далекую инфракрасную и субмиллиметровую области.

Генерация высокочастотного электромагнитного излучения возможна также при прохождении импульсных токов по пленке из полупроводникового вещества с большой подвижностью носителей, напыленной на поверхность сегнетоэлектрика. Для сегнетоэлектриков—полупроводников типа PbTe и GeTe, которые обладают достаточно высокой подвижностью носителей и большой решеточной диэлектрической проницаемостью, эффект может быть достигнут при непосредственном прохождении импульсов через вещество.

Хотя величина излучаемой энергии мала и не может иметь большого практического значения, этот эффект может быть использован для определения частоты “мягкой” моды и диэлектрической проницаемости сильно проводящих сегнетоэлектриков.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ KN_2PO_4

*Е. А. Кафадарян, О. К. Гулиш, А. И. Медовой,
И. Н. Поландов, В. М. Петров*

В кристаллах группы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP), кроме аномалий свойств при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, имеющем место при низких температурах, в параэлектрической фазе между температурой Кюри (T_c) и температурой разложения кристаллов наблюдаются аномалии диэлектрической проницаемости ϵ , удельного сопротивления, скорости и затухания ультразвука на кривых ИК и ЯМР спектров, дифференциально-термического анализа [1]. Температура этой аномалии, по данным различных авторов, несколько отличается и составляет для KDP 170–190°C, что, вероятно, связано с предысторией образца. Для кристаллов, изоморфных KDP, дейтерированному дигидрофосфату калия (DKDP), дигидрофосфату рубидия (RDP) и его дейтерированному аналогу (DRDP) также наблюдается аномалия свойств в параэлектрической фазе, но при более низких температурах. Кроме указанной аномалии для данной группы кристаллов зарегистрирована вторая аномалия в параэлектрической фазе, проявляющаяся при более низкой температуре: 92.5, 86 и 40°C для DKDP, RDP и DRDP, соответственно [2–3]. Во всех случаях наблюдается изменение кристаллической структуры от тетрагональной до моноклинной. Для KDP подобная аномалия была обнаружена только однажды при 115°C [4].

Кристаллическая структура KDP при пересечении границы высокотемпературной аномалии 180°C не меняется, и природа данной аномалии до сих пор остается предметом дискуссии. Обсуждается как зависимость температуры и величины аномалии от внешних воздействий: давления, частоты измерений, так и от индивидуальных особенностей образцов: размеров кристаллов, их анизотропии.

В работе [5] приведена фазовая p - T диаграмма KDP, построенная на основании ДТА и состоящая из шести твердых фаз и жидкости, определена кривая плавления соли при гидростатических давлениях до 40 кбар. В диапазоне давлений до 30 кбар автор наблюдал тепловые эффекты в параэлектрической фазе, причем температура аномалии T_a сдвигалась от 180°C с увеличением давления в область более высоких температур. Рентгеновские данные, полученные непосредственно при высоких давлениях, не подтверждают существование данной аномалии [6].

С целью получения дополнительных данных о свойствах кристаллов группы KDP нами были измерены диэлектрические проницаемости KDP, DKDP (75.2% дейтерирования) и RDP, ориентированных вдоль осей $\langle 001 \rangle$ (ϵ_3) и $\langle 100 \rangle$ (ϵ_1), на частоте 500 кГц в интервале температур от комнатной до температуры разложения кристаллов при гидростатических давлениях до 10 кбар [7]. Кристаллы системы KDP-DKDP, были выращены в проблемной лаборатории роста кристаллов кафедры физики кристаллов МГУ. Поскольку во время цикла нагрев-охлаждение в кристаллах происходят необратимые изменения, каждая кривая температурной зависимости диэлектрической проницаемости снималась на отдельном образце. Образцы вырезались из одного кристалла одинаковой площадью (12 мм^2) и толщиной (1 мм). Гидростатическое давление, создаваемое в стандартном мультипликаторе, измерялось манганиновым манометром с точностью 0.01 кбар. Диэлектрические измерения проводились в изобарическом режиме при медленном повышении температуры со скоростью 1 град/мин. После достижения температуры, при которой происходило скачкообразное изменение ϵ , система начинала охлаждаться и снимался обратный ход температурной зависимости ϵ . Кристалл, нагретый выше T_a , мутнел, приобретая молочный цвет, сохраняющийся и после охлаждения и снятия давления. После нагревания образца до некоторой температуры, при которой наблюдался резкий рост проводимости и емкости T_p , кристалл разрушался до порошкообразного состояния. Подобное разрушение можно связать, согласно [8], с разложением кристалла выше 200°C на метафосфат калия и воду.

При атмосферном давлении диэлектрическая проницаемость кристаллов KDP, DKDP и RDP скачкообразно изменяется при температурах аномалии $T_a=185, 160$ и 105°C , соответственно, при

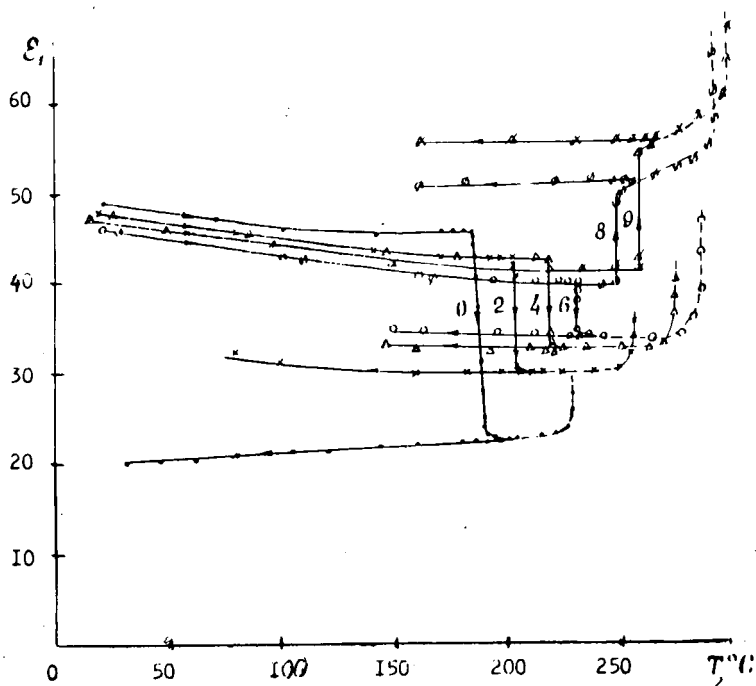


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 кристалла KDP, ориентированного вдоль оси $\langle 100 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Пунктирная линия соответствует температуре разложения кристалла. Цифры у кривых — давление в кбар.

этом ϵ_1 падает, а ϵ_3 растет (рис. 1–6). После нагревания образца выше T_a и охлаждения ϵ не возвращается к исходному значению.

При высоких давлениях T_a линейно возрастает с увеличением давления для всех кристаллов, в то время как зависимость температуры разложения кристаллов T_p от давления нелинейна (рис. 7).

Интересно отметить, что у образцов KDP с ориентировкой $\langle 100 \rangle$ в интервале давления 6–8 кбар (рис. 1) и у образцов DKDP

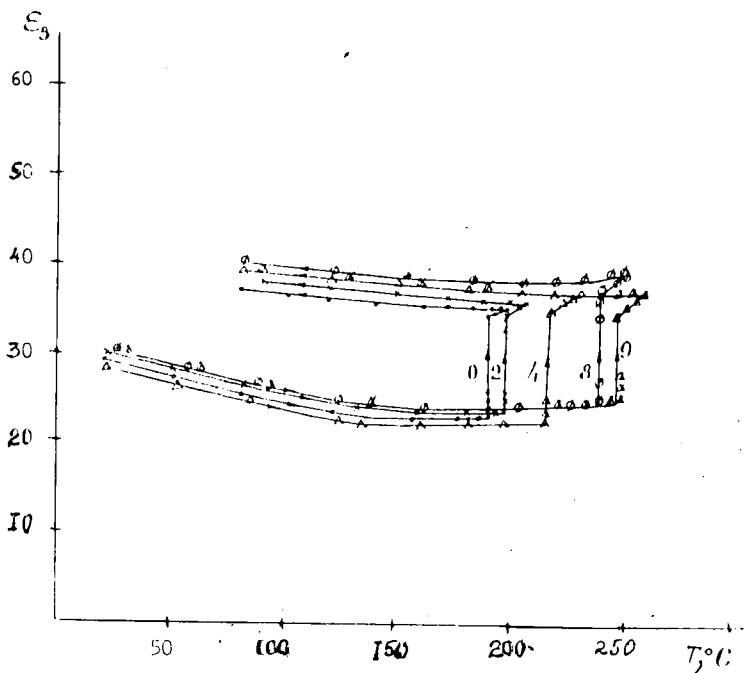


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_3 кристалла KDP, ориентированного вдоль оси $\langle 001 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Цифры у кривых — давление в кбар.

с ориентировкой $\langle 001 \rangle$ в интервале давлений 4–6 кбар (рис. 4) имеет место инверсия — изменение знака скачка диэлектрической проницаемости. В кристаллах RDP подобной инверсии в рабочем диапазоне давлений не наблюдается (рис. 5–6).

Рентгеновские данные, полученные нами на образцах KDP при атмосферном давлении и температурах 170 и 200°C, а также при комнатной температуре после отжига выше T_a не показали каких-либо изменений по сравнению с исходным состоянием кристалла, что согласуется с данными работы [6]. Дифрактограм-

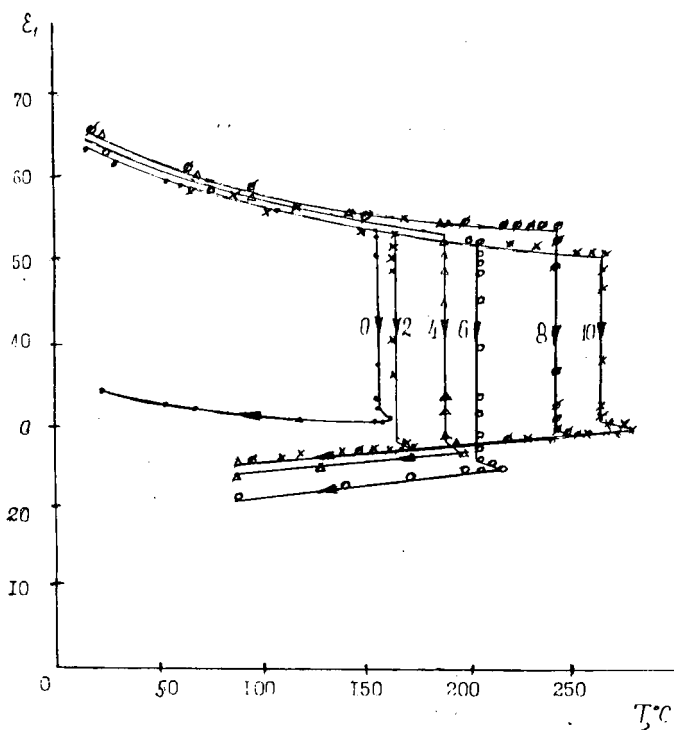


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 кристалла DKDP, ориентированного вдоль оси $\langle 100 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Цифры у кривых — давление в кбар.

мы кристаллов KDP, DKDP и RDP, снятые при температуре 230°C , не содержат характерных линий кристаллов, что говорит об их разложении.

На основании полученных результатов и анализа литературных данных можно сделать вывод, что высокотемпературная аномалия в кристаллах группы KDP не связана с началом разложения дигидрофосфата калия и переходом в менее гидратированное состояние, так как при этом не наблюдается потери веса [1] образца. Кроме того продукт возможного разложения $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KPO}_3$

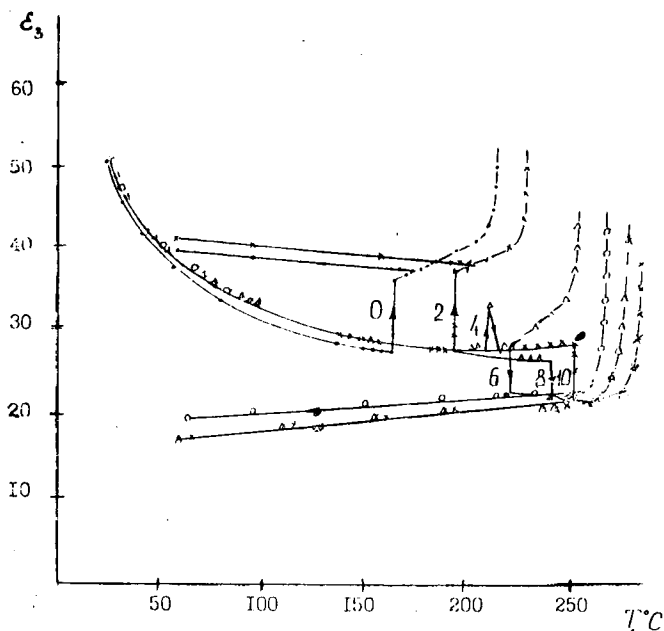


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_3 кристалла DKDP, ориентированного вдоль оси $\langle 001 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Пунктирная линия соответствует температуре разложения кристалла. Цифры у кривых — давление в кбар.

кристаллизуется в моноклинной сингонии, а дифрактограммы указывают на тетрагональную ячейку кристалла. В работе [3] отмечено, что для RDP моноклинные искажения появляются при более низкой температуре фазового перехода из тетрагональной в моноклинную фазу, не сопровождающегося, однако, аномалиями ϵ , которые имеют место при T_a . Интересным фактом, отмеченным в работе [1], является зависимость величины аномалии

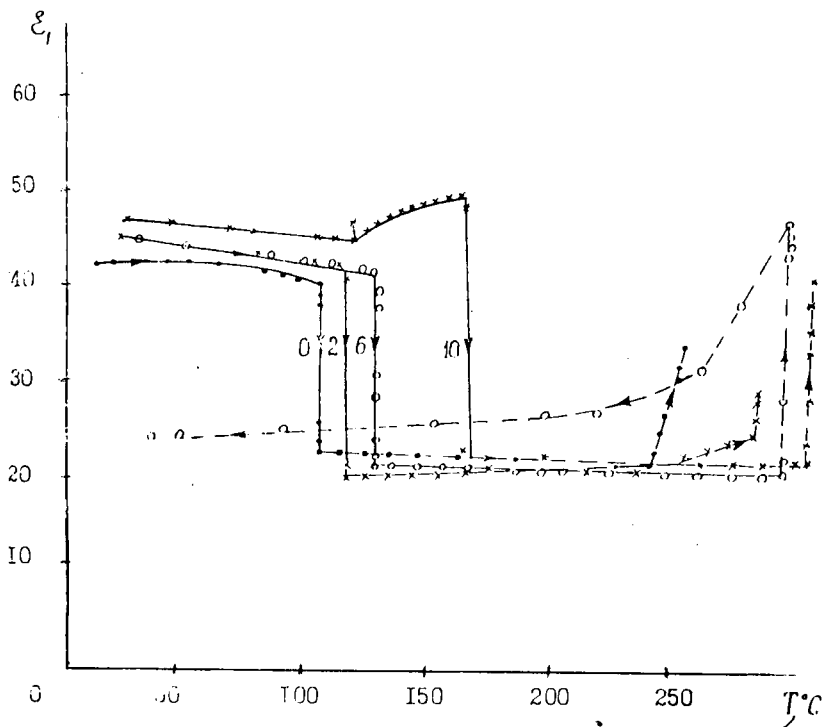


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 кристалла RDP, ориентированного вдоль оси $\langle 100 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Цифры у кривых — давление в кбар.

свойств от размеров кристаллов, уменьшение скачка свойств при уменьшении размеров кристалла вплоть до полного исчезновения аномалии при размерах образцов менее 0.1 мм. Вероятно, следует согласиться с авторами данной работы, что существование обсуждаемой аномалии можно отнести к возникновению внутренних напряжений в кристалле, приводящих к появлению в нем большого количества микротрещин.

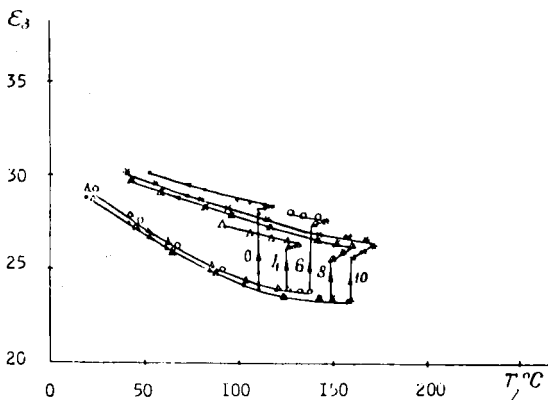


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_3 кристалла RDP, ориентированного вдоль оси $\langle 001 \rangle$, при разных гидростатических давлениях. Цифры у кривых — давление в кбар.

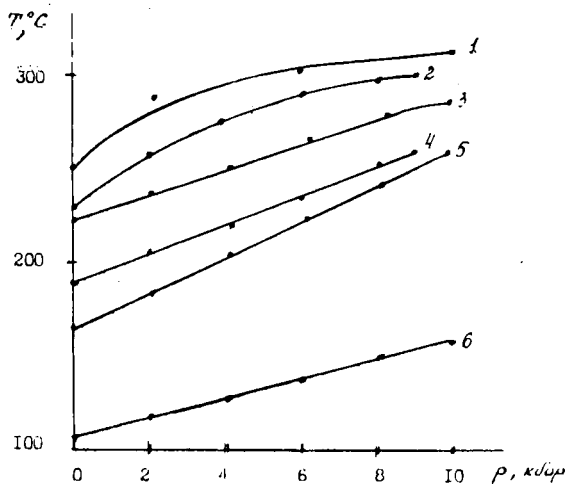


Рис. 7. Зависимость температуры диэлектрической аномалии и температуры разложения кристаллов KDP (4, 2), DKDP (5, 3) и RDP (6, 1) от гидростатического давления.

1. *Khan Humayun, Khan A. H.* // Bull. Mater., 1993, v. 16, №5, h. 357–363.
2. *Grinberg J., Levin S., Pelah J., Gerlich D.* // Phys. Status Solidi, 1972, v. 49B, p. 857–862.
3. *Tomas A., Herpin P., Doucet J.* // Bull. Soc. Franc. Miner. et Cristallogr., 1976, v. 98, №6, p. 341–348.
4. *Переверзева А. П., Погосская Н. З., Поплачко В. М., Пахомов В. И., Рез И. С., Сильницкая Г. Б.* // Физ. тв. тела, 1971, т. 13, с. 3199–3203.
5. *Rapoport E.* // J. Chem. Phys., v. 53, №1, p. 311–314.
6. *Kobayashi Y., Endo S.* // Jpn. J. Appl. Phys., 1993, v. 32, Suppl. 32–1, p. 315–317.
7. *Кафадарян Е. А., Поландов И. Н., Петров В. М.* Материалы радиоэлектроники.— М., 1979, с. 204–206.
8. *Kiehl S. J., Wallace C. H.* // J. Amer. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 375–377.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЦТС С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТИТАНА

*Ю. В. Швецов, О. К. Гулиш, И. Н. Поланов,
Л. К. Дикова, А. И. Медовой, Е. А. Кафадарян*

Фазовые переходы из антисегнетоэлектрического (АСЭ) в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние в твердых растворах цирконата-титаната свинца (ЦТС) без добавок и допированных различными модификаторами исследовались и исследуются достаточно широко. Объектом внимания оказывались как механизмы этих превращений, так и влияние внешних воздействий и легирующих добавок на движение фазовых границ, устойчивость метастабильных состояний. Однако единой точки зрения на природу подобных переходов не существует.

Фазовая x, T -диаграмма кристаллических твердых растворов ЦТС, представленная в работе [1], отличается не только от хорошо известной диаграммы керамических материалов этого состава, но и от определенной ранее зависимости "состав-температура" кристаллов ЦТС. Авторы работы исследовали морфотропный фазовый переход (МФП), в окрестности которого в некотором интервале концентраций сосуществуют СЭ и АСЭ фазы, и обнаружили в составе $Pb(Ti_{0.47}Zr_{0.53})O_3$, лежащем в области МФП, наличие в ромбоэдрическом кристалле включения тетрагональной фазы, которое они объясняют концентрационной неоднородностью кристалла. Тем не менее, сосуществование двух фаз в области МФП отмечено даже в кристаллических твердых растворах ЦТС, и авторы делают закономерный вывод о существенной зависимости ширины морфотропной фазовой границы (МФГ) от качества исследуемых образцов.

На основании анализа концентрационных зависимостей структурных параметров в окрестности МФП был сделан вывод [2], что природе морфотропной области свойственно наличие некоторой области с постоянными параметрами. Этот факт позволяет провести аналогию между температурными и морфотропными фазовыми переходами.

Сосуществование двух фаз в районе фазовых переходов объясняется как релаксацией внутренних напряжений, возникающих вследствие сжатия или расширения при внешних воздействиях [3], так и энергетической близостью сосуществующих фаз [4]. Все сказанное о МФП можно, очевидно, отнести и к фазовым переходам между АСЭ и СЭ фазами, существующими в твердых растворах ЦТС с малым содержанием титана. Следует отметить немаловажную особенность, связанную с зависимостью концентрационной ширины сосуществования двух фаз при подобных переходах: область двухфазного состояния существенно зависит от количества и качества вводимых добавок. Практически во всех публикациях, посвященных сосуществованию двух фаз при фазовых переходах, приводятся результаты исследований твердых растворов ЦТС, легированных так называемыми сегнетомягкими добавками — La_2O_3 , Nd_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , приводящими к образованию вакансий в подрешетке свинца [1, 2, 4–6]. Введение этих добавок увеличивает пьезоэлектрические свойства, облегчает движение фазовых границ и, очевидно, сглаживает резкость межфазовых переходов.

В настоящей работе исследованы фазовые переходы типа СЭ—АСЭ, СЭ—ПЭ (параэлектрик), АСЭ—ПЭ в твердых растворах $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, при $0.02 \leq x \leq 0.07$, а также в твердых растворах $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})_{0.97}(\text{Ge}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.03}\text{O}_3$, где $0.03 \leq x \leq 0.07$ в температурной области 20–250°C при высоких гидростатических давлениях до 5 кбар. Гидростатическое давление, создаваемое в стандартном мультипликаторе, измерялось манганиновым манометром с точностью 0.01 кбар. Диэлектрические измерения проводились в изобарическом режиме при медленном повышении температуры со скоростью 1 град/мин и в изотермическом режиме при нагружении образца с последующей выдержкой порядка 10–15 минут.

На кривых температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ при фиксированных давлениях и на кривых барических зависимостей диэлектрических свойств в изотермическом режиме нелегированных твердых растворов ЦТС с малым содержанием титана обнаружены четкие аномалии, отвечающие СЭ—АСЭ переходам, параметры которых различны для прямого и обратного воздействия, что указывает на существование гистерезисной области (ис. 1, 2). Увеличение температуры, с одной стороны, сужает эту область, с другой стороны смещает давление фа-

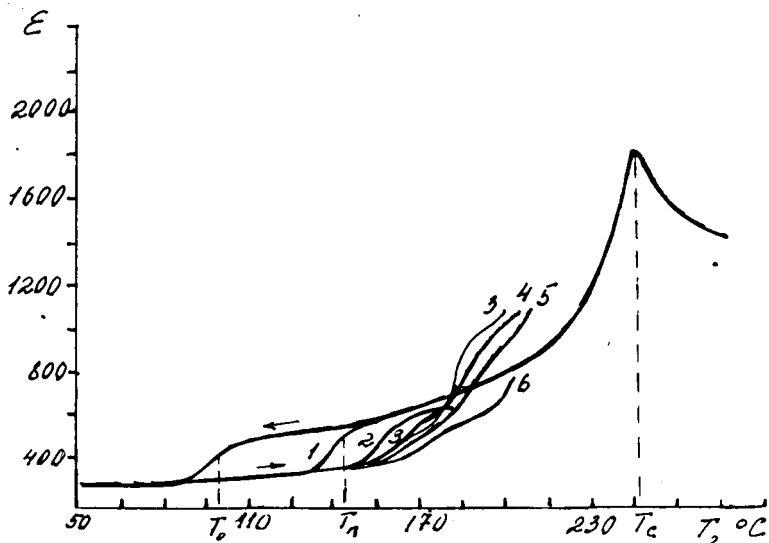


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.035}\text{Zr}_{0.965})\text{O}_3$ при различных гидростатических давлениях: 1 — 1 бар, 2 — 0.50 кбар, 3 — 1.00 кбар, 4 — 1.60 кбар, 5 — 1.80 кбар, 6 — 2.15 кбар.

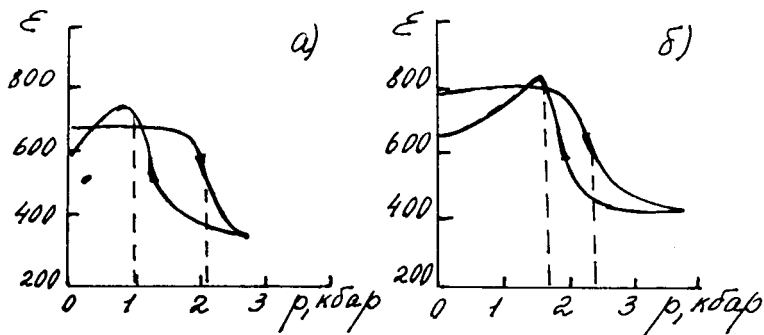


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от давления $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.035}\text{Zr}_{0.965})\text{O}_3$: а) 160°C; б) 180°C.

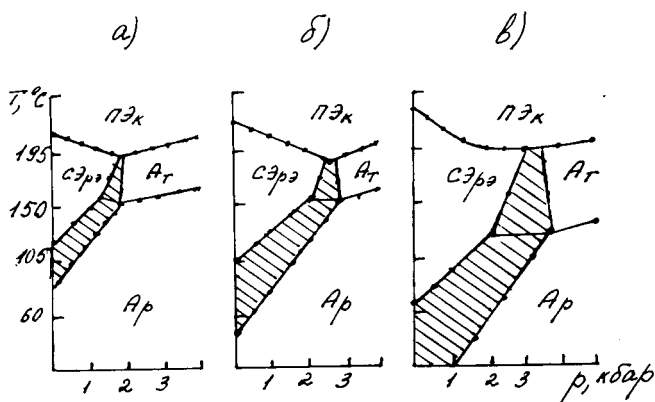


Рис. 3. Фазовые p - T диаграммы твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})_{0.97}(Ge_{1/2}W_{1/2})_{0.03}O_3$, где $x =$ а) 0.03; б) 0.04; в) 0.05.

зового перехода в область более высоких давлений, что согласуется с данными работы [3].

Введение даже незначительного количества легирующих добавок германия и вольфрама уменьшает температуры как АСЭ-СЭ, так и СЭ-ПЭ переходов, расширяя область существования сегнетоэлектрической фазы и увеличивая метастабильную область СЭ-АСЭ перехода.

Для твердых растворов $Pb(Ti_xZr_{1-x})_{0.97}(Ge_{1/2}W_{1/2})_{0.03}O_3$, где $0.03 \leq x \leq 0.07$ увеличение содержания титана приводит к расширению гистерезисной области (рис. 3).

1. Фесенко Е. Г., Еремкин В. В., Смотраков В. Г. // Физ. тверд. тела, 1986, т. 28, №1, с. 324-328.
2. Данцигер А. Я., Разумовская О. Н., Резниченко Л. А., Дудкина С. И. // Изв. РАН. Сер. физ., 1993, т. 57, №6, с. 103-106.
3. Kala T. // Phys. Stat. Sol. (a), 1983, v. 78, p. 277-286.
4. Ицук В. М., Преснякова О. В. // Труды Всесоюзной конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов", г. Александров, 17-22 сентября 1990 г., ч. 1. - Благовещенск, 1990, с. 156-163.
5. Ицук В. М., Завадский Э. А., Гулиш О. К. // Физ. тверд. тела, 1986, т. 28, №3, с. 1502-1504.
6. Wersing W., Rossner W., Eckstein G., Tamandl G. // Silicates industriels, 1985, №3-4, p. 41-46.

ОРИЕНТАЦИЯ ДВОЙНИКОВ В РОМБОЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА ВИСМУТА

С. В. Ланкин, А. И. Медосей, А. В. Ситников

Обширные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что монокристаллы висмута и сплавов на его основе обладают рядом уникальных свойств: высокая подвижность носителей зарядов наряду с их малой концентрацией (10^{-5} эл/атом) и малыми эффективными массами ($10^{-2}m_e$), сильная зависимость кинетических коэффициентов от внешних воздействий, их большая анизотропия и чувствительность к двойникованию, высокая термоэлектрическая эффективность в области низких температур и др. Совокупность этих свойств делает висмут своеобразной моделью для изучения различных вопросов физики твердого тела (в частности — двойникования), а также представляет широкий диапазон возможностей технического применения этих материалов в качестве магнетотермоэлектрических преобразователей, тензотермометров и пр.

Процесс в применении и исследовании висмутоподобных кристаллов тесно связан с задачей выращивания совершенных монокристаллов. Имеются экспериментальные данные, которые позволяют предположить, что во всех приготовленных для исследования кристаллах имеется некоторое количество двойников, введенных искусственно или путем роста. Задачи, связанные с двойникованием, стимулируемым низкими температурами, неоднородным механическим напряжением, динамическими нагрузками [1–3, 8, 10, 13], до сих пор не изучены, нет единой теории и совершенно не освоено применение сдвойникованных кристаллов. Поскольку двойниковые прослойки оказывают значительное влияние на анизотропию эффектов переноса висмута [4–6, 10], очень важно установить не только механизм образования двойников, но и их кристаллографическое расположение в монокристаллических образцах [7, 9]. В связи с этим в настоящей работе на основе моделей двойникования, с помощью элементов симметрии и аналитической геометрии [11, 12] рассчитаны положения двойниковых остаточных прослоек по отношению к основным кристаллографическим осям симметрии в бинарно—три-

гональной и бисекторно—тригональной плоскостях монокристаллов висмута и сурьмы.

Висмут и его аналоги — сурьма, мышьяк в нормальных условиях кристаллизуются в ромбоэдрической решетке, относящейся к классу дитригонального скаленоэдра $R\bar{3}m$ [1—3, 11]. В имеющейся литературе пространственную решетку описывают с помощью ромбоэдра, слабо отличающегося от куба (псевдокубическая ячейка) [6, 9, 10]. О метрической близости висмута и сурьмы к кубической свидетельствуют параметры ячейки (длина ребра a , угол между соседними ребрами α и трансляционный период u): в висмуте $a=6.572 \text{ \AA}$, $\alpha=87^\circ 34'$, $u=0.237$; в сурьме $a=6.237 \text{ \AA}$, $\alpha=87^\circ 22'$, $u=0.233$. Силы межатомного взаимодействия в этих кристаллах создают гетеродесмические структурные связи, в результате чего решетка имеет сложное слоистое строение, обусловленное тем, что атомы одного слоя образуют между собой ковалентную связь, а связь между слоями имеет частично Ван—дер—Ваальсовскую и частично металлическую природу [3, 9, 10]. Из—за слабой связи двояных слоев кристаллы висмута легко скальваются по плоскости совершенной спайности (111), перпендикулярной тригональной оси (C_3), в которой лежат три оси симметрии второго порядка (C_2), повернутые друг относительно друга на угол 120° [10, 11] и хорошо двойнируются.

Двойники в металлических кристаллах возникают под действием механических, термических напряжений, в местах их максимальных значений, в случаях, когда протекание скольжения в решетке затруднено [2, 13]. В процессе двойнирования участки кристалла, подвергающиеся воздействию сил, переходят в положение симметричное к остальной части образца по отношению к какой—либо плоскости, оси. Тип решетки при этом не меняется. Исходя из правила Аминова—Броме о способах образования двойников [1—6], возможны две модели двойников в кристаллах со структурой висмута:

1. Элементарные ячейки, принадлежащие двойникам, имеют в качестве общего элемента ребро.

2. Общим элементом элементарных двойниующихся ячеек является грань. В литературе наряду с ранее известной системой двойниования висмута $\{110\}\langle 001\rangle$ по первой модели [4, 5, 9, 10] описывают сравнительно недавно обнаруженную систему двойниования $\{001\}\langle 110\rangle$ по второй модели.

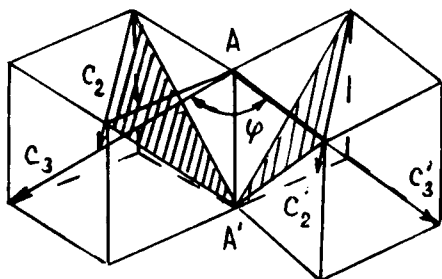


Рис. 1. Положение элементарных ячеек висмута при двойниковании по первой модели [1, 6].

Так как образование двойников во втором случае для висмута примерно в 3.5 раза менее вероятно, чем в первом, то в предлагаемой работе для расчетов использовалась первая модель построения двойников, согласно которой образовавшийся двойник можно представить как два касающихся кристаллических индивидуума, имеющих общий элемент — ребро псевдокуба (бинарную ось — C_2). На рис. 1 приведено такое положение сдвоенных ячеек. Штрихованная система осей относится к двойнику. По существующему определению [2, 6, 9, 13], угол между тригональными осями (C_3, C_3') есть угол двойникования φ , который можно вычислить по формуле [6, 9]

$$\varphi = \arccos \sqrt{(1 + \cos \alpha) / 3} . \quad (1)$$

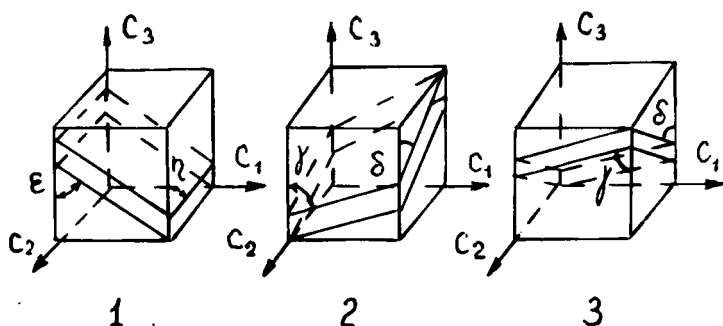


Рис. 2. Положение границ выходов двойниковых прослоек на боковые грани монокристаллов висмута.

Согласно нашим расчетам для висмута $\varphi=106^{\circ}04'$ ($73^{\circ}56'$), для сурьмы $\varphi=105^{\circ}47'$ ($74^{\circ}13'$). Таким образом, поворачивая исходную элементарную ячейку вокруг оси C_2 на угол двойникования φ можно смоделировать двойник. Поскольку в монокристаллах типа висмута три бинарных оси, то и двойников в системе $\{110\}\langle 001\rangle$ будет три.

Первая модель подтверждена многочисленными экспериментальными исследованиями выходов границ остаточных двойниковых прослоек на поверхность монокристаллических образцов [6–10]. Ориентация трех косых срезов, выполненных для следов двойников, оставляемых на поверхности образцов и соответствующие системе двойникования: 1 — (110) , $[001]$; 2 — (101) , $[0\bar{1}0]$; 3 — (011) , $[\bar{1}00]$ приведены на рис. 2.

С учетом симметрии висмута и кристаллографической системы координат исследователи условно выделяют три типа монокристаллов: тип А — ось $X (x_1) // C_2$, ось $Y (x_2) // C_1$, ось $Z (x_3) // C_3$; тип В — $x_1 // C_1$, $x_2 // C_3$, $x_3 // C_2$; тип С — $x_1 // C_3$, $x_2 // C_2$, $x_3 // C_1$ [4, 10].

Рассмотрим образец висмута типа А. Как видно из рис. 2, двойниковые прослойки образуют углы ϵ , γ — в плоскости C_3C_1 и η , δ — в плоскости C_3C_2 . В соответствии с правилом построения двойниковой прослойки №1 (см. рис. 1, 2) угол $\eta=90^\circ$, а угол ϵ , между плоскостью двойникового и осью C_3 , равен $\varphi/2$, т. е. $53^\circ 02'$. Уравнение плоскости двойникового можно записать следующим образом

$$x_1 = kx_3, \quad (2)$$

где $k = \operatorname{tg} \alpha$, α — угол наклона линии пересечения плоскости двойникового с боковой гранью образца к положительному направлению C_3 .

$$\begin{aligned} \alpha &= 180^\circ - \epsilon = 126^\circ 58' \\ \operatorname{tg} \alpha &= -1.327 \end{aligned} \quad (3)$$

Откуда уравнение плоскости двойникового окончательно выглядит так

$$x_1 = -1.327 x_3 \quad (4)$$

Для нахождения углов γ , δ , ориентирующих двойниковую прослойку №2, необходимо решить систему уравнений для плоскости двойникового в новой системе координат (после поворота двойника вокруг оси C_3 на 120°) и боковых граней образца. В этом случае матрица преобразований координат имеет вид

$$\begin{vmatrix} \cos 120^\circ & \cos (-30^\circ) & \cos 90^\circ \\ \cos 210^\circ & \cos 120^\circ & \cos 90^\circ \\ \cos 90^\circ & \cos 90^\circ & \cos 0^\circ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -0.5 & -0.86 & 0 \\ -0.86 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (5)$$

Решая систему уравнений

$$\begin{cases} -0.5x_1 + 0.86x_2 = -1.327x_3 \\ x_1 = 0 \\ x_2 = 0 \end{cases} \quad (6)$$

находим искомые углы $\delta=57^{\circ}03'$, $\gamma=69^{\circ}21'$.

Для двойниковой прослойки №3 матрица преобразований координат имеет вид

$$\begin{vmatrix} -0.5 & -0.86 & 0 \\ 0.86 & -0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (7)$$

Из системы уравнений плоскостей двойниковогоания и боковых граней образца для этого случая

$$\begin{cases} -0.5x_1 - 0.86x_2 = -1.327x_3 \\ x_1 = 0 \\ x_2 = 0 \end{cases} \quad (8)$$

вычисляем углы δ и γ , имеющие значения, аналогичные двойнику №2. Применяя вышеизложенную методику расчета для образцов типа В, С легко определить углы, ориентирующие двойники относительно большой оси кристалла.

Таким образом, расчет показывает, что двойниковые прослойки в монокристаллах висмута по отношению к оси C_3 образуют углы: $\eta=90^{\circ}$, $\varepsilon=53^{\circ}02'$, $\delta=57^{\circ}03'$, $\gamma=69^{\circ}21'$. В случае расположения двойников в монокристаллах сурьмы $\eta=90^{\circ}$, $\varepsilon=52^{\circ}53'$, $\delta=56^{\circ}46'$, $\gamma=69^{\circ}17'$.

В заключение отметим, что результаты, полученные по другой методике 9 и нашей близки по величине. Предложенный метод достаточно прост; универсален, т. к. применим для различных кристаллов; легко обрабатывается на ЭВМ.

1. Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б. Основы кристаллографии — М.: АН СССР, 1940, 250 с.

2. Классен-Неклюдова И. В. Механическое двойникование кристаллов.— М.: АН СССР, 1960, 262 с.

3. Келли А., Гровс С. Кристаллография и дефекты в кристаллах.— М.: Мир, 1974, 496 с.

4. *Иванов Г. А., Левицкий Ю. Т., Ланкин С. В., Налетов В. Л.* Влияние двойников на явления переноса в висмуте // ФММ, 1976, т. 41, в. 4, с. 763–768.

5. *Иванов Г. А., Левицкий Ю. Т., Ланкин С. В., Налетов В. Л.* Диаграммы вращения магнитосопротивления и магнитотермоЭДС двойникованных кристаллов висмута // ФММ, 1981, т. 52, в. 1, с. 200–203.

6. *Грабов В. М., Иванов Г. А., Налетов В. Л., Овсянов В. М., Парашин А. С.* 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.

7. *Налетов В. Л., Овсянов В. М.* Дифрактометрические исследования двойников в монокристаллах висмута // Итоги хозяйственных исследований (сб. науч. работ).— Курган: КГПИ, 1983, с. 56–59.

8. *Овсянов В. М., Налетов В. Л.* О получении безблочных монокристаллов типа висмута.— Челябинск: ЧГПИ, 1986, 11 с. Рук. депонирована в ВИНТИ 16.04.86, №2720–В.

9. *Ланкин С. В., Левицкий Ю. Т., Налетов В. Л.* Кристаллографическая ориентация двойников в полуметаллах типа висмута / ДВНЦ АН СССР, АмурКНИИ.— Благовещенск, 1987, 10 с. Рук. депонирована в ВИНТИ 27.03.87, №2241–В 87.

10. *Левицкий Ю. Т.* Макроскопические дефекты кристаллической структуры и свойства материалов.— М.: Наука, 1988, 200 с.

11. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов.— М.: Мир, 1967, 385 с.

12. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров.— М.: Наука, 1984, 832 с.

13. *Бойко В. С., Гарбер Р. И., Косевич А. М.* Обратимая пластичность кристаллов.— М.: Наука, 1991, 280 с.

КИНЕТИКА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА В n-ПАРАФИНОВОЙ МАТРИЦЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Е. П. Данько, В. В. Некрасов, А. И. Медовой

В данной работе измерение времени затухания флуоресценции применяется для анализа спектров смесей полициклических ароматических углеводородов в поликристаллической матрице при 77 К (в условиях эффекта Шпольского). Изучение времени затухания люминесценции позволяет судить о природе излучающих центров, о возможности миграции энергии при наличии различных примесных центров.

Объектом исследования была выбрана смесь нафталина и пирена в n-гексановой матрице как наиболее интересная с аналитической точки зрения. При изучении концентрационной зависимости спектра флуоресценции смеси пирен+нафталин было отмечено появление широкополосного спектра в области излучения пирена, при концентрации пирена 10^{-5} – 10^{-7} М/л и 10^{-3} – 10^{-6} М/л нафталина. При этом “деформация” спектра флуоресценции пирена зависела от концентрации нафталина.

Природа таких полос, искажающих спектр пирена по сравнению со спектром однокомпонентного раствора, не вполне ясна. Ранее, при изучении тонкоструктурных спектров флуоресценции пирена в поликристаллической матрице, не было зафиксировано изменение его спектра до концентрации 10^{-1} М/л [1].

Для выяснения природы излучающих центров, ответственных за появление широкополосного спектра в области флуоресценции пирена, было проведено измерение времени затухания флуоресценции смеси нафталин+пирен в сравнении с кинетикой флуоресценции для однокомпонентных растворов в n-гексановой матрице. Концентрация пирена в смеси оставалась постоянной — 10^{-5} , а концентрация нафталина изменялась от 10^{-5} до 10^{-3} М/л. Именно для этого диапазона концентраций проявление взаимного спектрального влияния наиболее заметно.

Измерение времени затухания флуоресценции поликристаллических образцов проводилось методом многоканального времен-

ного анализатора с использованием счета отдельных фотонов [2, 3].

Длительности флуоресценции нафталина в *n*-гексановой матрице при концентрации 10^{-3} – 10^{-4} М/л и длине волны регистрации λ_p 320 нм составила $\tau = 110 \pm 30$ нс. Время затухания флуоресценции пирена в той же матрице при концентрации раствора 10^{-5} М/л и длинах волн регистрации $\lambda_p = 371.5$ и 371.8 нм составило $\tau = 320 \pm 50$ нс.

Было установлено, что с увеличением концентрации нафталина в модельных смесях уменьшается время затухания пирена, измеренное при длине волны $\lambda_p = 377.8$ нм. На эту область приходится максимум широкополосного спектра, искажающий тонкоструктурный спектр флуоресценции пирена в присутствии нафталина при возбуждении в область максимального поглощения нафталина. Изменение времени затухания флуоресценции пирена при концентрации нафталина в смеси 10^{-4} – 10^{-3} М/л превосходит абсолютную ошибку эксперимента.

Погрешности определения времени затухания флуоресценции связаны с поликристаллическостью образцов, высоким уровнем рассеянного света и, возможно, с изменением свойств образца из-за адсорбции атмосферного кислорода [4].

Изменение кинетики флуоресценции пирена в присутствии нафталина дает основание заключить, что кроме излучения изолированных молекул пирена и нафталина в смеси существует излучение комплексов “пирен–нафталин”, возбуждающихся через нафталин и излучающих широкополосную люминесценцию с максимумом 378 нм.

При изучении кристаллов нафталина, активированных пиреном [5], было отмечено появление полос, интенсивность которых изменялась в зависимости от концентрации пирена. При этом максимум излучения пирена в кристалле нафталина (концентрация пирена составляла 10^{-3} М/л) соответствует той же спектральной области — 376–390 нм.

Следует отметить, что факт появления неких ассоциатов в поликристаллической матрице при столь низких концентрациях индивидуального соединения (пирена) в условиях эффекта Шпольского ранее не наблюдалось.

1. Климova Л. А., Нерсесова Г. Н., Оглоблина А. И // Опт. и спектр., 1975, т. 38, вып. 5, с. 936–939.

2. Чернявский А. Ф., Бакиновский К. Н., Демчук М. М. // ЖПС, 1970, т. 13, №5, с. 840–844.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике.— М.: Мир, 1985, с. 815–836.
4. Ермалицкий Ф. А., Залесский И. Е. // ЖПС, 1983, т. 38, в. 4, с. 550–555.
5. Schmillen A. Über die Fluoreszenz des Pyren in festen Kohlenwasserstoffen // Z. Naturforschg, 1961, v. 16a, p. 5–10.

ПРИЧИНЫ НИЗКОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛЬДА

А. А. Пинский, А. И. Медовой

Согласно кинетической теории теплоемкости кристаллов молярная теплоемкость химических элементов при постоянном объеме равна $C_{MV} = 3R$ (закон Дюлонга и Пти). Теплоемкость при постоянном давлении, которая и измеряется непосредственно в эксперименте, отличается от изохорной теплоемкости на величину

$$C_{MP} - C_{MV} = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa} = \frac{\alpha^2 \cdot MT}{\rho} \approx \alpha^2 \cdot a^2 \cdot MT,$$

где α — коэффициент объемного расширения, V — молярный объем вещества, M — молярная масса, ρ — плотность, κ — сжимаемость и a — скорость звука в данном веществе. Эта разница составляет не более 5–6%, и мы ее здесь учитывать не будем.

Для химических соединений во многих случаях справедлив закон Неймана–Реньо–Коппа: молярная теплоемкость химического соединения равна сумме атомных теплоемкостей входящих в него элементов. Для бинарных соединений типа АВ и АВ₂ получаем соответственно $C_{MV} = 6R$ и $C_{MV} = 9R$.

Опыт показывает, что теплоемкости кристаллов и расплавов многих веществ, в частности, металлов, различаются не более чем на 8–10%. Следовательно, к расплавам также применимы законы Дюлонга и Пти и Неймана–Реньо–Коппа. Так, у ртути при 20°C молярная теплоемкость равна 27.87 Дж/(моль · К) = 3.35 R; у сероуглерода CS₂ при 20°C она равна 76.12 Дж/(моль · К) = 9.16 R.

У воды получается отличное совпадение теории и экспериментальных данных. Для соединения H₂O значение $C_{MV} = 9R = 74.827$ Дж/(моль · К) = 17.872 кал/(моль · К); удельная теплоемкость $c = c_m/M = 4.154$ Дж/(г · К) = 0.992 кал/(г · К). Опыт показывает, что удельная теплоемкость воды в пределах от 0°C до 100°C при нормальном атмосферном давлении меняется в пределах от 4.174 Дж/(г · К) = 0.997 кал/(г · К) до 4.220 Дж/(г · К) = 1.008 кал/(г · К).

Тем более странно, на первый взгляд, что удельная теплоемкость обычного льда — льда I — при 0°C оказывается вдвое меньше: $c = 2.122$ Дж/(г · К) = 0.507 кал/(г · К). А при понижении тем-

пературы теплоемкость льда резко уменьшается: при -23°C она равна $1.928 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, при -193°C — $-0.712 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$, при -253°C — $0.110 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Объяснить данное явление можно на основе квантовой теории теплоемкости, сравнив структуру льда и воды.

Элементарная ячейка льда I очень похожа на элементарную ячейку алмаза, у которого это тетраэдр, в вершинах и в центре которого расположены пять атомов углерода, связанных ковалентными связями. У льда элементарная частица — тоже тетраэдр, в вершинах и в центре которого расположены ионы O^{2-} , а на каждой линии $\text{O}-\text{O}$ находится один протон H^+ (правило Бернара-Фаулера). При этом протон, оставаясь на линии $\text{O}-\text{O}$, примерно половину времени находится около “своего”, а половину времени — около “чужого” атома кислорода. Так образуется довольно сильная водородная связь. При этом ионы кислорода прочно сидят на своих местах, и расстояние между ними $d = 0.276 \text{ нм}$.

Объединяясь, элементарные ячейки льда образуют трехмерную гексагональную структуру с координационным числом 4. Эта структура ажурная, с большим числом пустот, но, вместе с тем, достаточно жесткая (сжимаемость порядка 10^{-10} Па^{-1}). Скорость звука при -4°C равна 3980 м/с .

При плавлении льда, по данным Л. Полинга, лишь около 15% связей разрывается. В результате, согласно О. Самойлову, часть молекул воды заполняет пустоты, и координационное число возрастает до 4.4. Этим объясняется, почему при плавлении льда плотность возрастает примерно на 10% (с $9.2 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$ у льда до $9.9984 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ у воды при 0°C и $9.9997 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при 4°C). Однако при этом жесткость структуры уменьшается (сжимаемость порядка $5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$), и скорость звука в воде при 0°C оказывается равной 1402.7 м/с .

Это позволяет объяснить различие теплоемкостей воды и льда. Температура Дебая $\Theta_D = h \cdot a / 2kd$, где a — скорость звука и d — расстояние между ближайшими узлами решетки, колеблющимися в противофазе. Как для воды, так и для льда — это длина ребра тетраэдрической элементарной ячейки: $d = 2.76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Температура Дебая для воды оказывается равной $\Theta_B = 126 \text{ К} = -127^{\circ}\text{C}$. А так как теплоемкость воды мы измеряем в интервале температур от 0°C до 100°C , т. е. при температурах значительно выше температуры Дебая, то справедливо классическое приближение — закон Неймана-Реньо-Колпа. Температура Дебая для льда $\Theta_L = 346$

$T=73^{\circ}\text{C}$. Поскольку теплоемкость льда мы измеряем при температурах, значительно ниже температуры Дебая для этого вещества, то согласно квантовой теории его теплоемкость при этих температурах должна быть значительно меньше классического предела, что и наблюдается в эксперименте.

ПОТЕНЦИАЛ ЛЕНАРД—ДЖОНСА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

А. А. Пинский, А. И. Медовой

Как известно, энергия взаимодействия частиц вещества в кристаллическом и жидком состоянии во многих случаях вполне удовлетворительно описывается потенциалом Ленард—Джонса

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12}.$$

Эта зависимость, в частности, справедлива, если взаимодействие является функцией только расстояния между частицами вещества и не зависит от валентных углов (при наличии ковалентных или водородных связей).

Покажем, что отсюда вытекает закон теплового расширения твердых тел и жидкостей, а температурные коэффициенты линейного и объемного расширения пропорциональны сжимаемости вещества.

Сила взаимодействия между частицами вещества $f(r) = -\partial U/\partial r = -6ar^{-7} + 12br^{-13}$. При абсолютном нуле частицы совершают нулевые колебания около положения равновесия, и среднее расстояние между ними определяется из условия $f(d) = 0$, которое соответствует минимуму энергии взаимодействия. Отсюда следует $d = (2b/a)^{1/6}$.

При температурах, близких к абсолютному нулю, расстояние между частицами практически не меняется. При более высоких температурах благодаря несимметричности потенциальной ямы среднее расстояние между частицами возрастает: $r(T) = d + x(T)$, где $x \ll d$. Сила взаимодействия между частицами примет вид:

$$\begin{aligned} f(x, T) &= -6a(d+x)^{-7} + 12b(d+x)^{-13} = \\ &= 6ad^{-7} [-(1+x/d)^{-7} + (1+x/d)^{-13}] \end{aligned}$$

Разложив выражение в скобках в ряд и сохранив в каждом три первых слагаемых, получим $f(x, T) = 18d^{-9}(-2xd + 21x^2)$. Как

видно, сила взаимодействия между частицами вещества в указанном приближении является не линейной, а квадратичной функцией переменной $x(T)$.

Известно, что под действием упругой силы частица совершает гармонические колебания. Как видно, частицы вещества под действием межатомных (межмолекулярных) сил совершают ангармонические колебания. Именно ангармоничность и есть причина теплового расширения твердых тел и жидкостей.

Оценку среднего значения $\langle X(T) \rangle$ получим из условия, что при любой температуре в положении равновесия сила равна нулю:

$$f(\langle x \rangle, T) = 18ad^{-9}(-2\langle x \rangle d + 21\langle x^2 \rangle) = 0,$$

откуда следует

$$\langle x \rangle = 21\langle x^2 \rangle / 2d.$$

Заметим, что $\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$.

При изменении температуры от T до $T + \Delta T$ изменение среднего расстояния между частицами выразится так:

$$\Delta x = \langle x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle = \frac{21}{2d} (\langle x_2^2 \rangle - \langle x_1^2 \rangle).$$

Величину $\langle x^2 \rangle$ можно выразить через потенциальную энергию колебания: $\epsilon_p = G x^2 / 2$, где G — жесткость (коэффициент упругости связи). Тогда $\langle x^2 \rangle = 2\langle \epsilon_p \rangle / G$. Изменение среднего расстояния между частицами $\Delta x = 21\Delta\langle \epsilon_p \rangle / (Gd)$.

Из закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы следует, что изменение потенциальной энергии одной колебательной степени свободы $\Delta \epsilon_p^{(x)} = k\Delta T / 2$. Итак, $\Delta x = 21k\Delta T / (2Gd)$.

Температурный коэффициент линейного расширения

$$\alpha_l = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \approx \frac{\Delta x}{d \Delta T} = \frac{21k}{2Gd^2}.$$

Выразим жесткость (коэффициент упругости) элементарной ячейки и температурный коэффициент линейного расширения через сжимаемость $\beta = -\Delta V / (V \Delta p)$. В нашем случае $\Delta V / V = 3x / d$, а избыточное давление $\Delta p = F_{\text{упр}} / S = -Gx / d^2$. Отсюда следует $G = 3d / \beta$; температурный коэффициент линейного расширения $\alpha_l = 7k\beta / 2d^3$.

Чтобы сопоставить полученный результат с экспериментальными данными, следует выразить величину d^3 через известные величины — молярную массу и плотность вещества. Но здесь мы получим несколько различные результаты в зависимости от характера упаковки частиц в элементарной ячейке.

Так, для простой кубической решетки $d^3 = V$, где $V = M / (\rho N_A)$ — объем элементарной ячейки. При этом мы учли, что на одну простую кубическую решетку приходится один атом (или ион). Коэффициент линейного расширения для веществ такого типа (например, каменной соли) равен $\alpha_l = 7R\rho\beta / 2M$.

Для объемноцентрированной кубической решетки также $d^3 = V$. Однако на одну элементарную ячейку приходится два атома (или иона), и $V = 2M / (\rho N_A)$. Коэффициент линейного расширения для этого типа веществ (железа, вольфрама) $\alpha_l = 7R\rho\beta / 4M$.

Для гранцентрированной кубической решетки $d^3 = V / \sqrt{8}$. Кроме того, на одну элементарную ячейку приходится четыре атома (или иона), и $V = 4M / (\rho N_A)$. Следовательно, для этого типа веществ (например, алюминия, меди, свинца), коэффициент линейного расширения $\alpha_l = 7R\rho\beta / (M\sqrt{8})$.

Наконец, для плотнейшей гексагональной упаковки $d^3 = 2V / 9$. На одну элементарную ячейку приходится шесть атомов (ионов), и $V = 6M / (\rho N_A)$. Для этого типа веществ (например, цинка, ртути) коэффициент линейного расширения $\alpha_l = 21R\rho\beta / 8M$.

По-видимому, для жидкостей можно попытаться применить эти же соотношения, учитывая, что температурный коэффициент объемного расширения $\alpha_V = 3\alpha_l$. Структура жидкостей довольно сложна, и характер упаковки частиц, в частности, молекул, довольно сложен. Чтобы не усложнять расчет, применим к ним (за исключением ртути) формулу простой кубической решетки.

Расчетные и экспериментальные данные для твердых тел приведены в табл. 1, для жидкостей — в табл. 2. Как видно, расчетные

данные для кристаллов удовлетворительно коррелируют с экспериментом; для жидкостей, естественно, погрешности значительно больше:

Резкое исключение составляют алмаз, графит, вода и лед. Но это неудивительно — для этих веществ потенциал Ленард—Джонса неприменим из-за пространственной направленности ковалентных и водородных связей.

Таблица 1. Твердые тела.

Вещество	$10^{11} \beta$, Па ⁻¹	$10^{-3} \rho$, кг/м ³	M, кг/кмоль	$10^5 \alpha_i$, К ⁻¹		по- греш- ность
				расч.	экспер.	
Алмаз	0.23	3.515	12.01	1.9	0.12	1500%
Алюминий	1.4	2.699	26.98	2.88	2.9	0.7%
Вольфрам	0.3	19.35	183.85	0.46	0.45	2.2%
Графит	3.0	2.265	12.01	1.6	0.6	1700%
Железо	0.6	7.87	55.85	1.23	1.3	5.4%
Каменная соль	4.1	2.2	58.94	4.45	4.0	1.2%
Лед (-5°C)	40	0.9	18.015	57	7.8	630%
Медь	0.7	8.96	63.55	2.02	1.7	19%
Свинец	2.3	11.35	207.2	2.58	2.9	11%
Цинк	1.7	7.14	65.39	4.04	3.2	26%

Таблица 2. Жидкости.

Вещество	$10^{11} \beta$, Па ⁻¹	$10^{-3} \rho$, кг/м ³	M, кг/кмоль	$10^5 \alpha_l$, К ⁻¹		по- греш- ность
				расч.	экспер.	
Ацетон	8.2	0.79	58	0.98	1.43	31%
Бензол	8.7	0.88	78	0.86	1.22	30%
Бром	6.4	3.12	159.8	1.09	1.11	2%
Вода	4.9	1.00	18.015	2.38	0.21	1000%
Ртуть	0.4	13.546	200.59	0.177	0.18	1.7%
Сероуглерод	8.6	1.263	76	1.25	1.21	3.3%
Спирт эти- ловый	9.6	0.789	46	1.44	1.10	31%
Углерод четырёххло- ристый	8.96	1.632	154	0.83	1.22	32%
Хлороформ	8.9	1.50	119.5	0.98	1.27	23%
Эфир этиловый	16.4	0.714	74	1.38	1.63	18%

Учитывая ряд упрощающих предположений, сделанных при выводе искомых соотношений, можно полученные результаты считать вполне удовлетворительными.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЯТИОКИСИ ТАНТАЛА

Л. Г. Царева

В большинстве транзисторов р-п-р и п-р-п типа, изготавливаемых в АО "Элекс", для стабилизации заряда в диэлектрике используется двухслойная система: диоксид кремния (SiO_2) и пятиокись тантала (Ta_2O_5).

Практика использования этой системы показала, что ее применение не всегда обеспечивает надежность и долговечность приборов.

Настоящая работа посвящена анализу химического состава пятиокиси тантала в зависимости от воздействия различных технологических факторов.

Для исследования были подготовлены образцы в соответствии с технологическим правилом последовательного понижения воздействующих температур: на монокристаллической кремниевой подложке ориентации [111] марки КДБ 0.005 диаметром 76 мм выращивался эпитаксиальный слой р-типа. Методом магнетронного распыления на структуру 15 КДБ 3.9/380 КДБ 0.005 после термического окисления в комбинированном режиме наносилась пленка Та толщиной $425 \pm 50 \text{ \AA}$, которая после формирования топологии подвергалась термообработке в окислительной среде с получением Ta_2O_5 толщиной $825 \pm 50 \text{ \AA}$. Измерения толщин выполнены с использованием профилометра α -STEP. Дальнейшие воздействия представлены в табл. 1.

Анализ химического состава Ta_2O_5 проводился на образцах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РЭС). Для возбуждения использовалась рентгеновская линия $\text{MgK}\alpha$ с калибровкой энергетической шкалы спектров по линии C1s . Энергия связи принята равной 285 эВ. Анализу подвергались области образцов размером $1.5 \times 2.5 \text{ мм}$. При использовании среднего разрешения в процессе записи линий полуширина фотоэлектронной линии Ag3ds_{12} составила 1.2 эВ.

Обзорный спектр пленки Ta_2O_5 (рис. 1), записанный после первого воздействия ($T = 460-510^\circ\text{C}$), содержит фотоэлектронные линии Ta4f , Ta4d , C1s , Ta4p , O1s и Оже-линию кислорода ОКLL.

Как видно, линия углерода C1s (рис. 2) по сравнению с другими имеет относительно небольшую интенсивность и ее присутствие

Таблица 1.

№	Вариант 1	Вариант 2	Примечание
1	$T=460-510^{\circ}\text{C}$	$T=460-510^{\circ}\text{C}$	Длительность температурного воздействия для обоих вариантов одинакова
2	$T=300^{\circ}\text{C}$	Облучение ионами фосфора дозой $D=6-160$ мкКл/см ² энергии $E=35-110$ эВ	
3		$T=300^{\circ}\text{C}$	

в спектре связано, по всей вероятности, с поверхностными загрязнениями, вызванными либо невысоким качеством подготовки подложки к техпроцессу, либо аномалиями начала процесса напыления пленки Ta.

Энергетическое положение главной линии Ta4f (рис. 3) характерно для Ta₂O₅ (табл. 2).

Таблица 2.

Линия	Соединение	Энергия связи (эВ)	Литературный источник
O1s	Ta ₂ O ₅	530.8	[1]
Ta4f	Ta ₂ O ₅	26.8	[1]
Ta4f	металл	21.8	[1]
Ta4f	Ta ₂ O ₅	26.7	[2]
Ta4f	Ta ₂ O ₅	26.3	[2]
Ta4f	металл	21.7	[2]

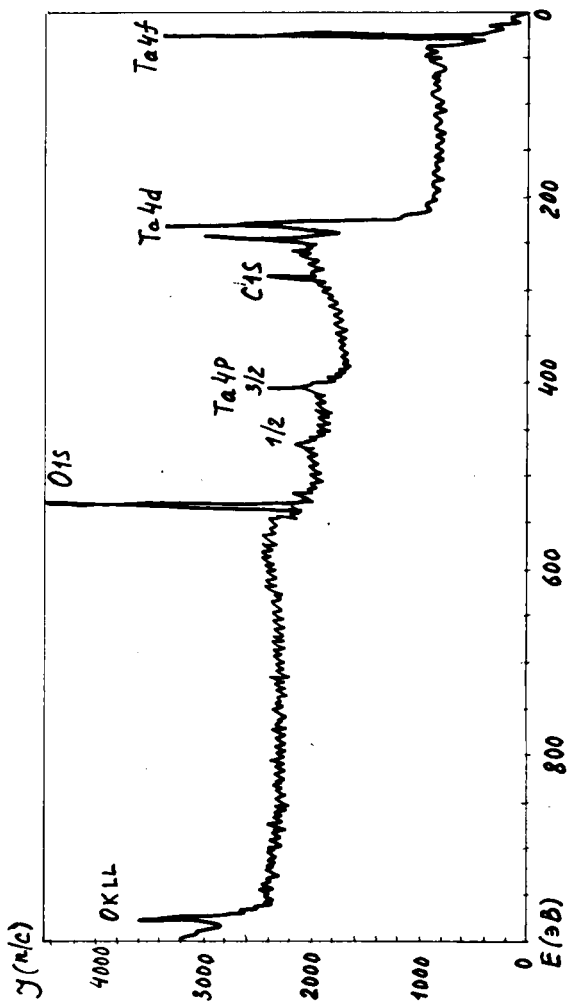


Рис. 1. Обзорный спектр пленки Ta_2O_5 , записанный после первого воздействия варианта 1.

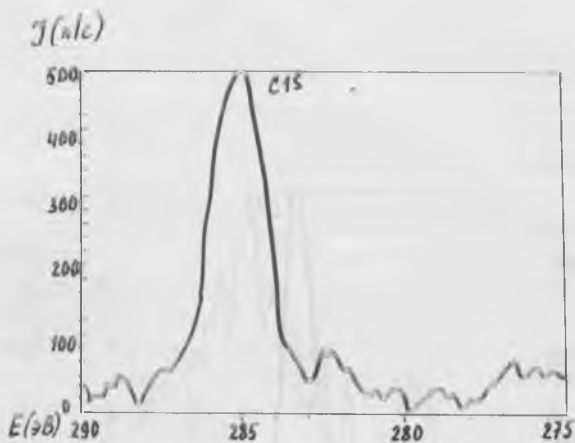


Рис. 2. Зависимость интенсивности $J(n/c)$ от энергии связи E (эВ) для линии C1s.

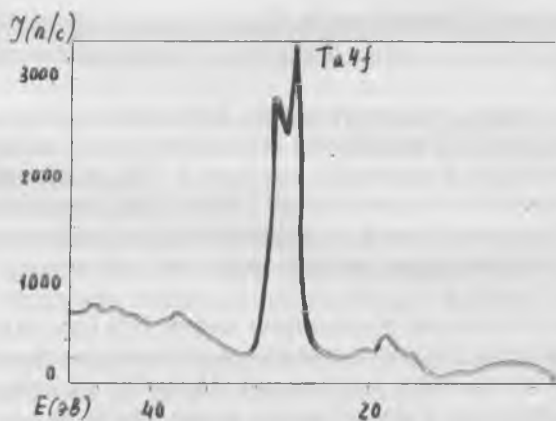


Рис. 3. Зависимость интенсивности $J(n/c)$ от энергии связи E (эВ) для линии Ta4f.

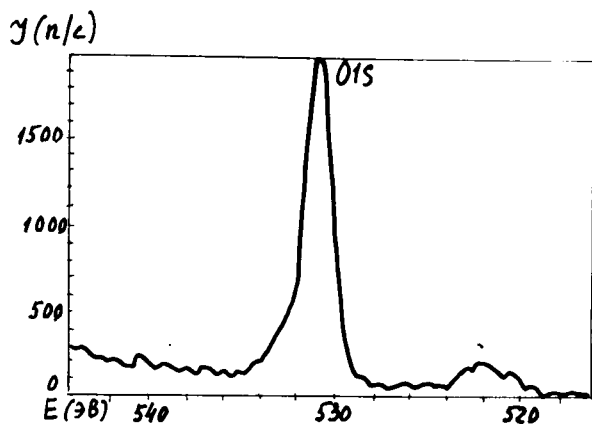


Рис. 4. Зависимость интенсивности $J(n/c)$ от энергии связи E (эВ) для линии O1s.

По спектру видно, что компоненты Ta4f хорошо разрешены, а это свидетельствует об отсутствии промежуточных оксидов, карбидов, гидроксидов в заметных (порядка 5–7%) концентрациях.

Энергетическое положение линий Ta4d и Ta4p, воспроизведенное в ряде последовательных экспериментов, хорошо согласуется с литературными данными, как для варианта 1 по п. п. 1, 2, так и для варианта 2 по п. 1.

Отмечается небольшая асимметрия линии O1s (рис. 4). Ее появление, возможно, связано с наличием на поверхности структуры кислородосодержащих соединений (H_2O , CO и т. д.), в которых энергия связи кислорода больше, чем в Ta_2O_5 .

Таким образом, пленка Ta_2O_5 при воздействии температур ниже температуры образования Ta_2O_5 сохраняет свою стехиометрию и другие соединения Ta в ней отсутствуют.

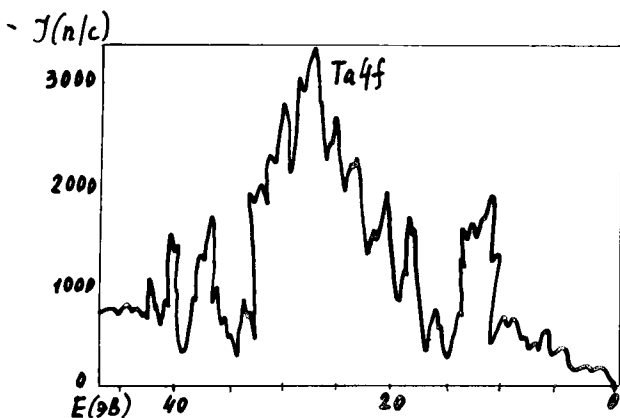


Рис. 5. Зависимость интенсивности $J(n/c)$ от энергии связи E (эВ) после воздействий варианта 2 — обзорный спектр пленки Ta_2O_5 .

Стехиометрический состав пленки Ta_2O_5 нарушается при облучении образцов ионами фосфора. Облучение проведено на типовой установке Везувий-3 обратной стороны образцов по типовым режимам.

Существенное изменение коснулось основной линии обзорного спектра пленки Ta_2O_5 — $Ta\ 4f$ (рис. 5). Линия $Ta\ 4f$ сильно искажена: компоненты линии не разделяются, появляются плечи, изломы и т. п.

Элементный анализ обнаружил глубоко проникающее возмущение, прошедшее по всей толщине образца.

Исследование морфологии структурных дефектов образцов, проведенное с помощью растрового электронного микроскопа JEOL-35, показало, что пленки имеют большое количество локальных включений, которые могли возникнуть как на этапе нанесения слоя Ta, так на этапе фотолитографии, так и в процессе

окисления Ta и ионного облучения. Они представляют собой валики, регулярность которых совпадает с регулярностью сформированных структур.

Аналогичный эффект имеет место при облучении электронами полупроводниковых структур $n-p-n$ типа с целью понижения коэффициента усиления по току.

В области малых доз $7-20$ мкК/см² накопление дефектов приводит к заметному возрастанию скорости травления.

В области больших доз ионов (≥ 80 мкК/см²) состояние с изолированными точечными дефектами становится неустойчивым, и материал переходит в другую структурную модификацию. Подобный переход обусловлен интенсивным дальним взаимодействием дефектов между собой через электрические и упругие поля напряжений, сопровождающихся зарождением, ростом и слиянием отдельных аморфных областей.

Пороговый характер и энергетическая зависимость эффекта от дозы ионов, влияния структуры и химической природы пленки свидетельствует о том, что реальный механизм этого явления обусловлен суперпозицией ряда физических эффектов, в том числе генерацией локальных дефектов, внутренними напряжениями и модификацией структуры имплантированных слоев.

В этом случае пленка Ta₂O₅ имеет нестехиометрический состав.

1. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений.— М.: "Химия", 1984 г.

2. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wagner et al. Perkin-S, 1979.

КЮВЕТА ДЛЯ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Л. Г. Севастьянова, К. П. Бурдина, О. К. Гулиш,
А. И. Медовой*

Кюветы для съемки порошковых образцов, используемые при рентгенографических исследованиях, представляют собой, как известно, плоский кварцевый диск с выемкой для исследуемого вещества глубиной 0.5, 1 или 2 мм. Удобство применения этого компактного и четко фиксирующего образец устройства не лишено недостатков, связанных с увеличением фона на рентгенограммах при переходе в диапазон малых углов, когда луч почти параллелен плоскости кюветы, а расстояние от источника до образца остается постоянным. В подобном случае для уменьшения фона, поглощающего основные пики образца и приводящего к уменьшению точности съемки, необходимо делать переборку держателя, подбирая оптимальное положение образца.

Для уменьшения фона на рентгенограммах, упрощения процесса съемки и увеличения точности рентгенографического анализа в малых углах может быть использована предлагаемая конструкция кюветы (рис. 1).

Подложка для образца 1 выполнена в виде усеченного конуса. Имеется стержень 3, ввинчивающийся в отверстие 4 корпуса 5 с бортиком 6. Основной особенностью кюветы данной конструкции является то, что, во-первых, вокруг подложки имеется корпус с бортиком, и между бортиком корпуса и подложкой имеется зазор, благодаря которому луч от источника проходит значительно меньшее расстояние через материал кюветы и, таким образом, фон на рентгенограмме существенно уменьшается, гасимый на границе подложки, а во-вторых, выполнение подложки и корпуса в виде усеченного конуса с телесным углом $45-90^\circ$ и наличием на большом основании подложки стержня, ввинчивающегося в корпус кюветы, позволяет варьировать расстояние от источника излучения до образца, и при необходимости заменять подложку.

При работе с кюветой вещество 1 в виде измельченного порошка помещается в выемку и закрепляется в ней с помощью раствора рентгеноаморфной пленки в ацетоне. Подложка 2, выполненная из пластмассы (например, полиэтилена, тефлона и т. д.) или любого другого удобного материала, с помощью стержня 3 ввин-

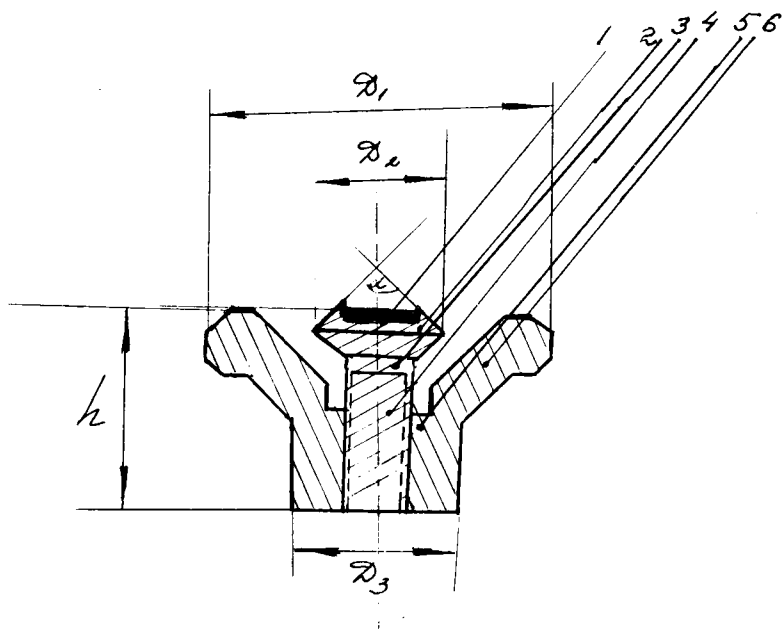


Рис. 1. Конструкция кюветы для рентгенографических исследований:

- 1 — исследуемое вещество;
- 2 — выемка для образца;
- 3 — стержень для крепления подложки в корпусе кюветы;
- 4 — отверстие в центре корпуса кюветы,
- 5 — корпус кюветы;
- 6 — бортик корпуса кюветы.

чивается в осевое отверстие 4 корпуса 5 таким образом, чтобы меньшее основание усеченного конуса подложки установилось заподлицо с бортиком 6 корпуса 5, выполненного из того же материала, что и подложка, после чего кювета вставляется в зажимное кольцо головки гониометра.

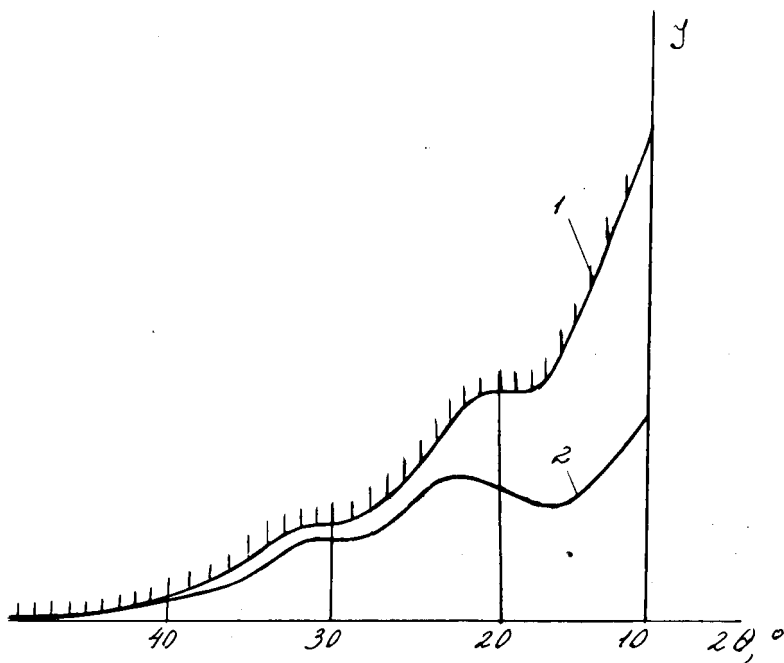


Рис. 2. Рентгенограмма фона при съемке в диапазоне углов $5-20^\circ$ в стандартной кювете (1) и в кювете, представленной на рис. 1 (2).

На рис. 2 представлены результаты съемки фона в диапазоне углов $5-20^\circ$ описанной в данной статье и стандартной кюветы. Как видно из рисунка, при использовании представленной кюветы фон снижается более чем в два раза, что позволяет идентифицировать вещество, работая в более широком интервале.

1. Гониометр ГУР-5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.— Л.: ЛОМО, 1975. с. 39-40.

СПЕКТРАЛЬНО—ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ САМОЦВЕТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Л. В. Никольская, М. В. Заморянская

Введение

Постановка фундаментальных геммологических исследований природных и облагороженных камней, их синтетических аналогов и имитаций стала одной из приоритетных областей научных и прикладных исследований последних лет. Среди важнейших направлений этого круга задач, как известно, особенно выделяются:

- 1) проведение комплексных исследований по геммологической оценке месторождений драгоценных камней;
- 2) разработка объективной классификации драгоценных камней на инструментальной основе и создание сертификатов на камни;
- 3) разработка и внедрение различных способов облагораживания природных камнесамоцветов;
- 4) создание “всесоюзного” банка данных по геммологии драгоценных камней на основе компьютерной техники. Проведение геммологической аттестации драгоценных камней из крупнейших музеев страны и др. [1].

Из выбранных нами объектов, по бериллам, несмотря на многочисленность работ [2–5], отсутствует единая модель окраски и систематические колориметрические параметры цвета для забайкальских образцов, кроме [2], особенно из месторождения Адун—Челон. То же относится и к малханским турмалинам (Ц. Забайкалье), по качеству окраски не уступающим лучшим малагасийским образцам (Мадагаскар). Среди работ по выяснению природы окраски малиновых, розовых (рубеллитовых) и желто-зеленых турмалинов следует отметить исследования Лекебуша [7] образцов турмалинов из месторождения Дара—Пич (Афганистан), по составу приближающихся к нашим образцам, и некоторые другие работы [8–12].

Работ по памирским рубинам нами встречено не было.

Техника экспериментов

В работе использовались:

1) рентгеноспектральный анализ (РСА), рентгеновский флуоресцентный спектрометр Трасог (мощность трубки 20 МэВ, напряжение 10–50 В, ток 0.05–0.35 мА, вакуум, воздушная атмосфера);

2) рентгеновский микроанализ (РСМА), спектрометры Камеса и Camebax;

3) поляризационная оптическая спектроскопия в спектральном диапазоне 250–3000 нм, двухлучевой спектрофотометр Векман–Аста–4м с приставкой для микрообразцов (~2 мм), точность воспроизведения длин волн (λ) ± 0.5 нм, воспроизводимость длин волн (λ) 0.1 нм и разрешение ~0.2 нм. Фотометрическая точность 0.003 в режиме А (0–1) и 0.005 в режиме А (0–2);

4) колориметрические расчеты по программе OPT.BAS (составитель — зав. каф. ПРОМПИ, проф. Поротов Г. С.);

5) микрокатодолюминесценция (МКЛ) в спектральном диапазоне 300–800 нм, катодолюминесцентный спектрометр для электронно–зондовых микроанализаторов КЛС–4М “Микрозонд”, мощность трубки 25 кВ, $I=0.48 \cdot 10^{-7}$ А, разрешение $\Delta\lambda \approx 3$ Å.

6) рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронный спектрометр РНІ–5400 при возбуждении рентгеновским излучением Al с энергией 1486.6 эВ, рабочий вакуум 10^{-9} торр.

Препараты изготавливались в виде плоскополированных пластинок толщиной до 2.5 мм, вырезанных перпендикулярно или параллельно оптической оси.

1. Бериллы

Как известно, среди ювелирных разновидностей берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, пр. гр. $D_{6h}^2 = \text{P6/mcc}$), аквамарины (ярко–голубые с зеленоватым оттенком) и желтые с четко выраженным астеризмом гелиодоры по отечественной современной классификации Е. Я. Киевленко классифицируются как драгоценные камни III и IV порядка. Среди исследованных нами образцов берилла из месторождений Шерлова Гора и Адун–Челон встречались окраски, словесное описание которых включало и промежуточные названия (желто–зеленый, зеленовато–желтый, голубо–зеленый и т. д.), в связи с чем определение их состава и вычисление коло-

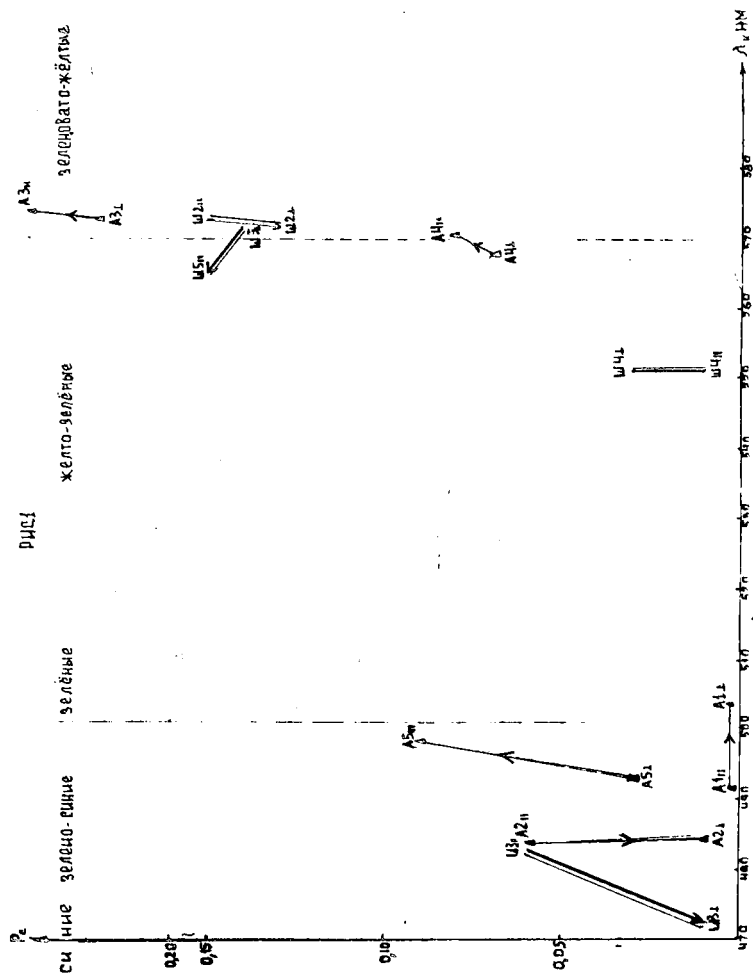


Рис. 1. Векторная диаграмма плеохроизма окраски изученных цветных кристаллов из месторождения Шерлова Гора и Адул — Челон в координатных осях.

риметрических параметров на инструментальной основе, т. е. по спектрам оптического поглощения, приобретало особый интерес. Сравнительная количественная характеристика плеохроизма окраски в координатах $\lambda_k - p_c$ (рис. 1), как и данные РСА и РСМА образцов из этих месторождений проводились впервые.

Из пяти изученных плоскопараллельных шерловогорских пластинок ($\parallel C$) с толщиной $d=1.7-2.4$ мм, имеющих различные оттенки окраски, по данным РСМА содержания железа колеблются в исследованных образцах от 0.11 (N1) до 1.51 (N3) вес.%. Многие образцы — гелиодор (N4), желто-зеленый берилл (N5), аквамарин (N3) — демонстрируют немонотонное распределение Fe по профилю образца со значительными колебаниями содержаний Fe. Например, для аквамарина А-2 в трещиноватой области кристалла — начало профиля (шаг — 1 мм) содержания Fe не превышают 0.6%, в прозрачной области они достигают 1.5%, при этом визуальную зональность в окраске не обнаружена. Среднее содержание Fe в вес.% для наших образцов следующее: бесцветный — 0.27%, “слабый аквамарин” — 0.35%, аквамарин — 1.09%, гелиодор — 0.61%, желто-зеленый берилл — 0.45%. Из щелочных и щелочно-земельных ионов прослеживались содержания цезия. Он присутствует в количествах от 0.02 вес.% до 0.16 вес.% (в бесцветном берилле и аквамарине, соответственно). В целом намечается тенденция в корреляции между Fe и Cs: например, в аквамарине, с самым высоким содержанием Fe, повышены и содержания Cs — 0.10%. Но связь эта не прямая, а скорее всего опосредованная. Для более точных выводов надо иметь данные по другим щелочным — Na, K, Rb — и щелочно-земельным элементам — Ca. Обращает внимание в отношении Fe-Cs данные РСМА по желто-зеленому бериллу (N5). Как видно из анализов, Fe ведет себя в этом образце контрастно: чередующиеся содержания 0.35 и 0.62% (по 5 точкам). Соответствующим образом меняется и содержание Cs — 0.02 (0.06) и 0.12%. По данным РСА (качественный анализ) в некоторых образцах исследованных бериллов зафиксированы As, Zn, Cu, Ga, Ca, P (образец Аква.-2, см. приложения). Предел обнаружения примесей: Fe — 0.05% мас., Cs — 0.01% мас. Эталоны Al — Al_2O_3 , Ca — $CaSiO_3$, Fe — Fe мет., Cs — 0.6% в микроклине K $[AlSi_3O_8]$.

Окраска изученных образцов (рис. 2-6) связана с ионами железа, их валентностью (Fe^{2+} , Fe^{3+}), взаимодействием между этими ионами (перенос заряда лиганд \rightarrow металл, перенос заряда

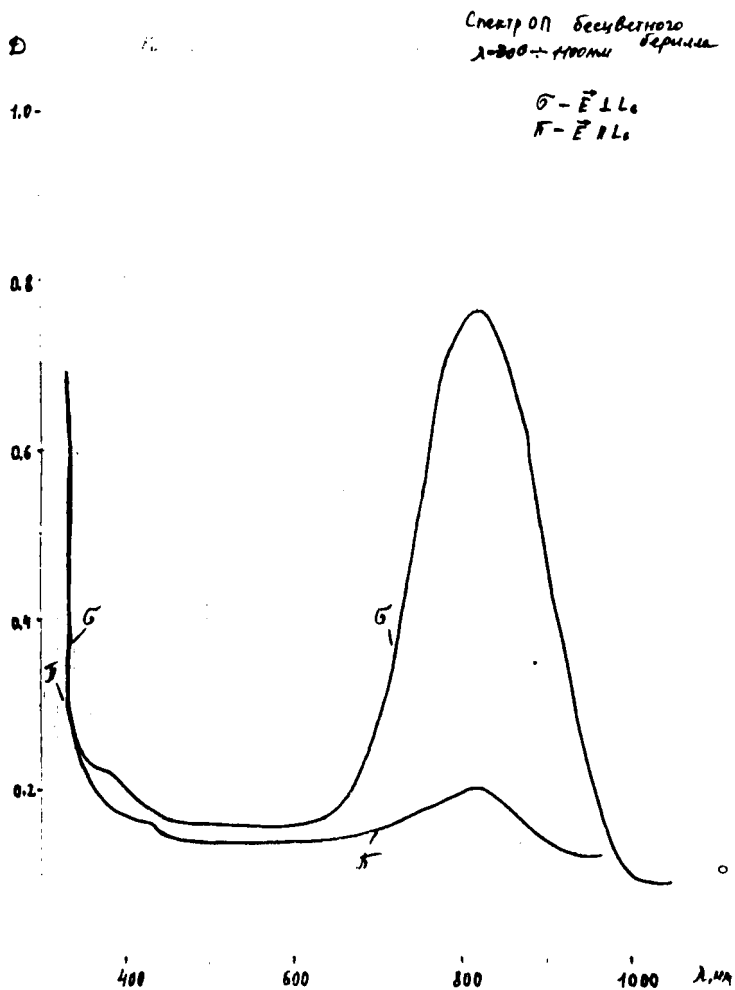


Рис. 2. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Шерлова Гора.

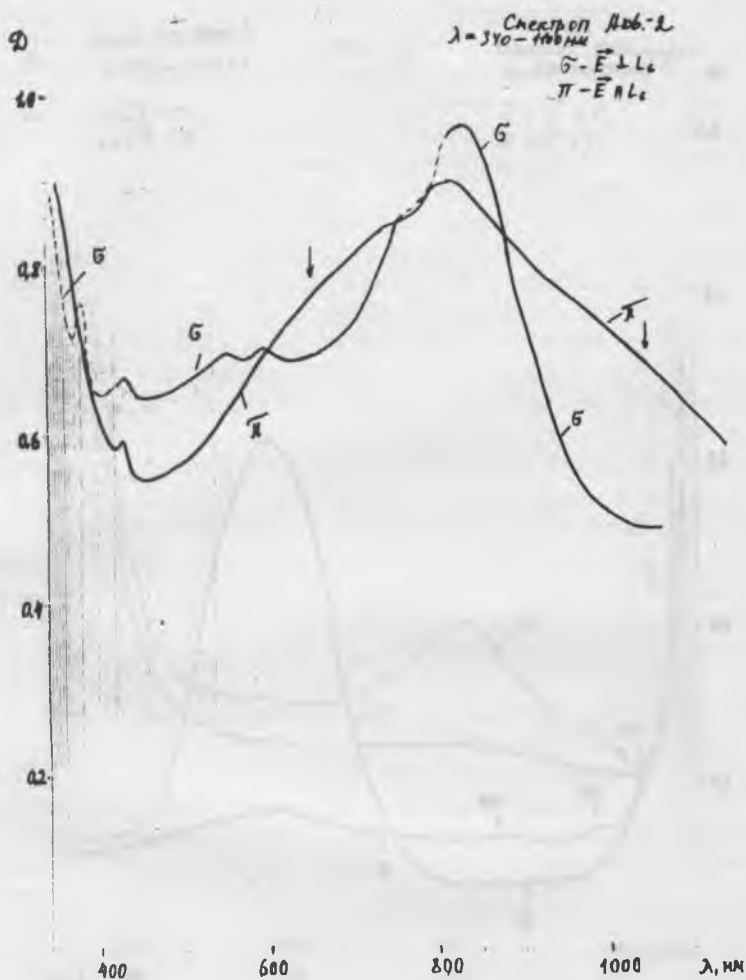


Рис. 3. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Шерлова Гора.

Рис. 4.

$\lambda_{\text{ис}} = 6,25 \mu$

Спектр ОП АСЛ-1
 $\lambda = 300 - 1100 \text{ нм}$

$\sigma - \vec{E} \perp L_c$
 $\pi - \vec{E} \parallel L_c$

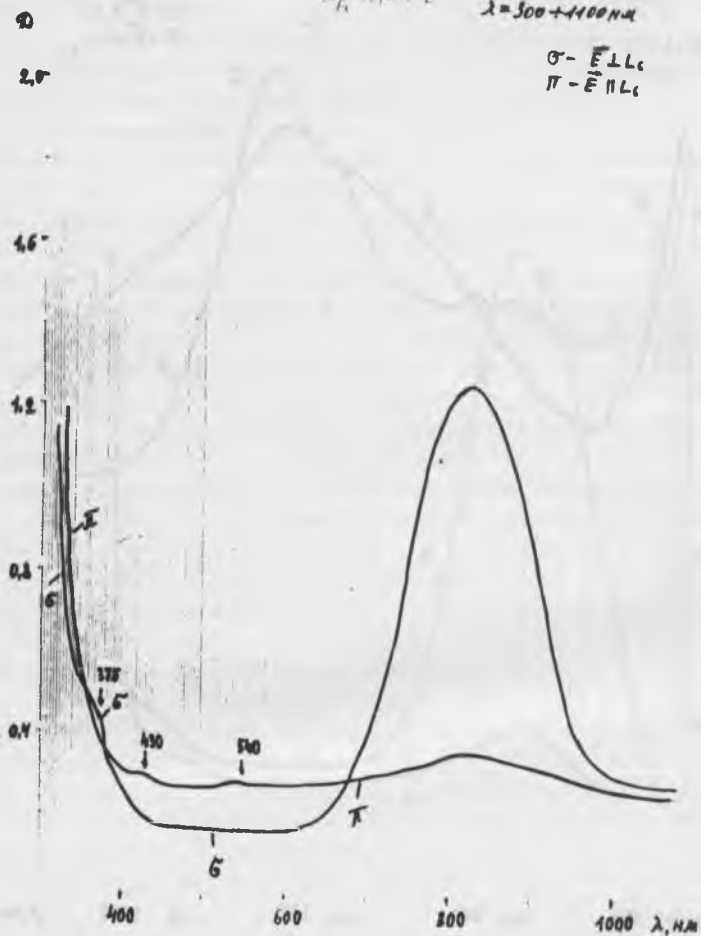


Рис. 4. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Шерлова Гора.

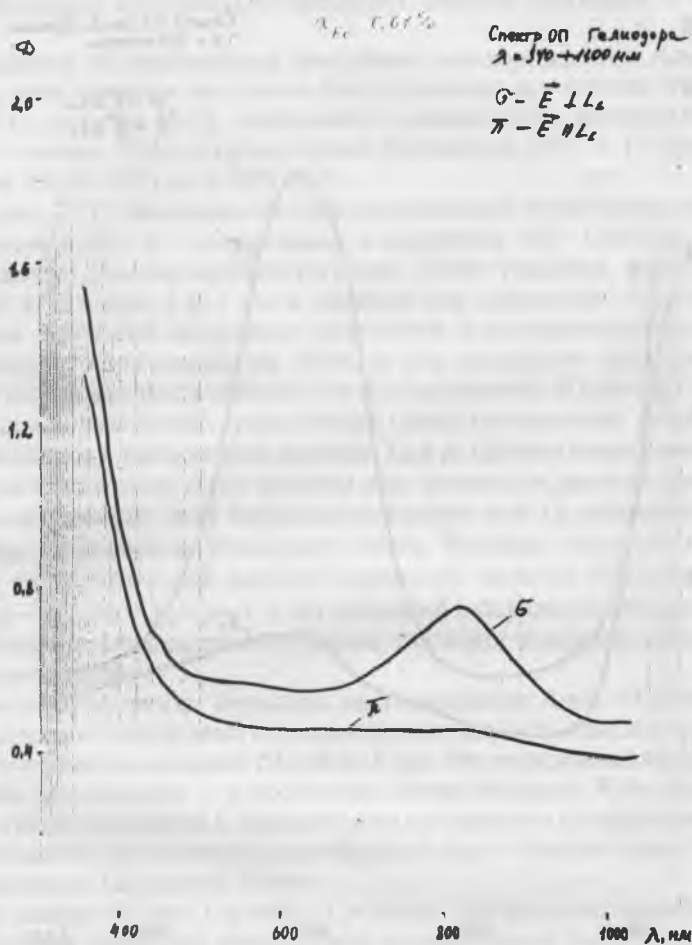


Рис. 5. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Шерлова Гора.

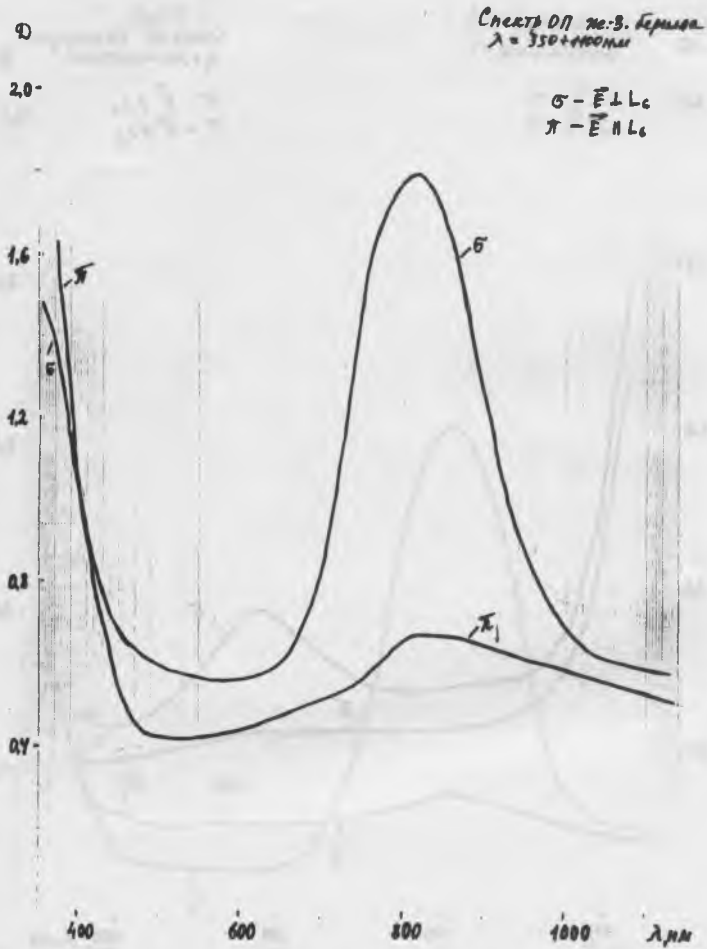


Рис. 6. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Шерлова Гора.

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, комплексы Fe^{2+} , Fe^{3+}) и, наконец, типом кристаллографических позиций (Al-октаэдры, каналы структуры и др.) [2–5].

Из шести исследованных пластинок месторождения Адун–Челон, цвет которых визуальнo был определен как бледно–голубая (N1), голубая (N2), голубовато–зеленая (N5), желтая (N3), желто–зеленая (N4), и практически бесцветная (N6), x Fe меняются от 0.25% (N3) до 1.58% (N5).

На рис. 7–11 показаны спектры оптического поглощения этих пластинок в σ^- , π^- поляризации в диапазоне 300–1200 нм, а в приложении даются соответствующие ЭВМ–графики, пересчитанные к толщине 1 и 2 мм и удобные для сравнения. В табл. 1 сведены значения координат цветности и колориметрических параметров, полученные на ЭВМ, и для сравнения приводятся аналогичные данные для бериллов месторождения Шерлова Гора.

На рис. 1 построена графическая схема плеохроизма окраски всех бериллов с нанесением величин λ_k и p_c (длины волны основного цветового тона и его чистоты или плотности данного цвета) для параллельного или перпендикулярного оси L_6 направления вектора поляризации падающего света. Разница значений λ_k и p_c как количественная мера плеохроизма окраски выражается: $\Delta\lambda = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$, $\Delta p = p_{\parallel} - p_{\perp}$, т. е. из значений в параллельной ориентации вычитались соответствующие значения в перпендикулярной ориентации.

В целом пластинки бериллов месторождения Адун–Челон по механической дефектности (трещины) лучше, чем пластинки бериллов из месторождения Шерлова Гора. Это отражается на уровне фона поглощения — в последнем случае он выше. Как следствие, в графе параметра L (яркости или суммарного коэффициента пропускания) все значения для образцов Адун–Челона выше, чем для образцов Шерловой Горы.

Как видно из рис. 1 и табл. 1 в схеме плеохроизма окраски и параметрах цвета нет абсолютной адекватности ни для одной близкой по визуальному восприятию пары образцов. Следует перечислить следующие особенности:

1. В синюю – зелено–синюю область попадают аквамарин из Шерловой Горы (акв.–2=ШЗ), голубой и голубовато–зеленый бериллы Адун–Челона (A2 и A5 соответственно). Они имеют заметные и одинаковые разницы в плотности (чистоте) основного цветового тона $\Delta p_c \approx 0.05$ с одинаковой схемой абсорбции $p_{\parallel} > p_{\perp}$.

$D_{Fe} = 0,53 \%$

A-6
берил.

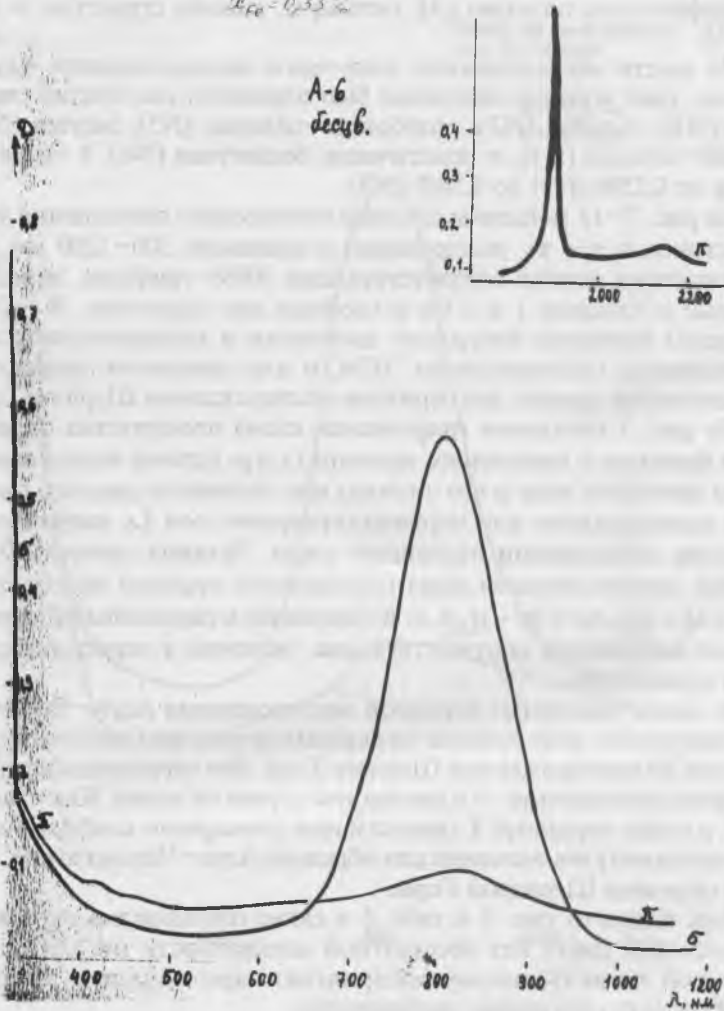


Рис. 7. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун-Челон.

$$\bar{x}_R = 1,58\%$$

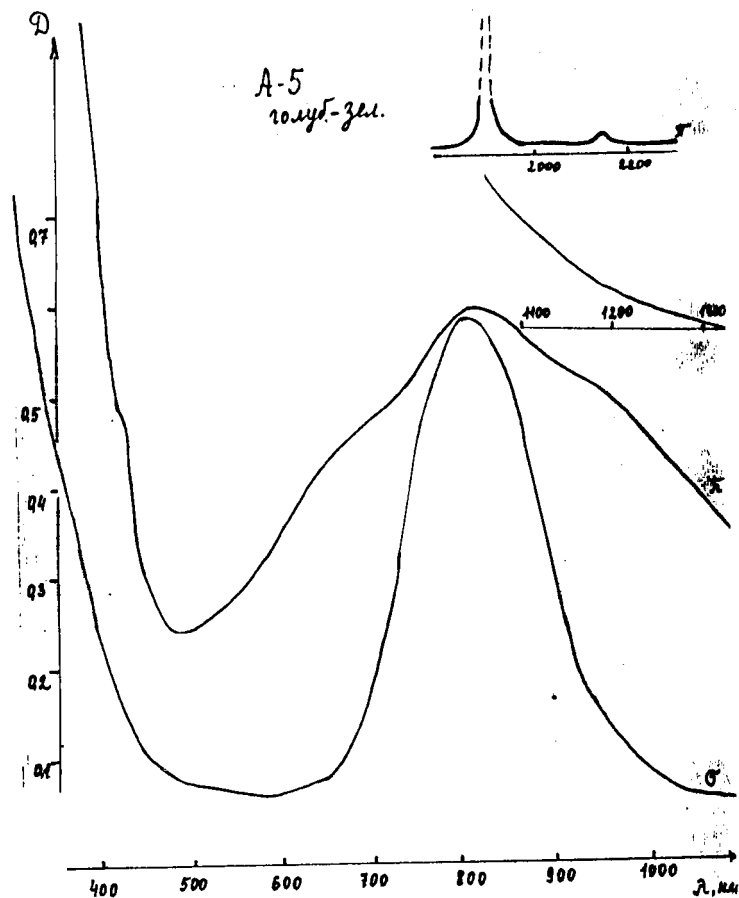


Рис. 8. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун-Челон.

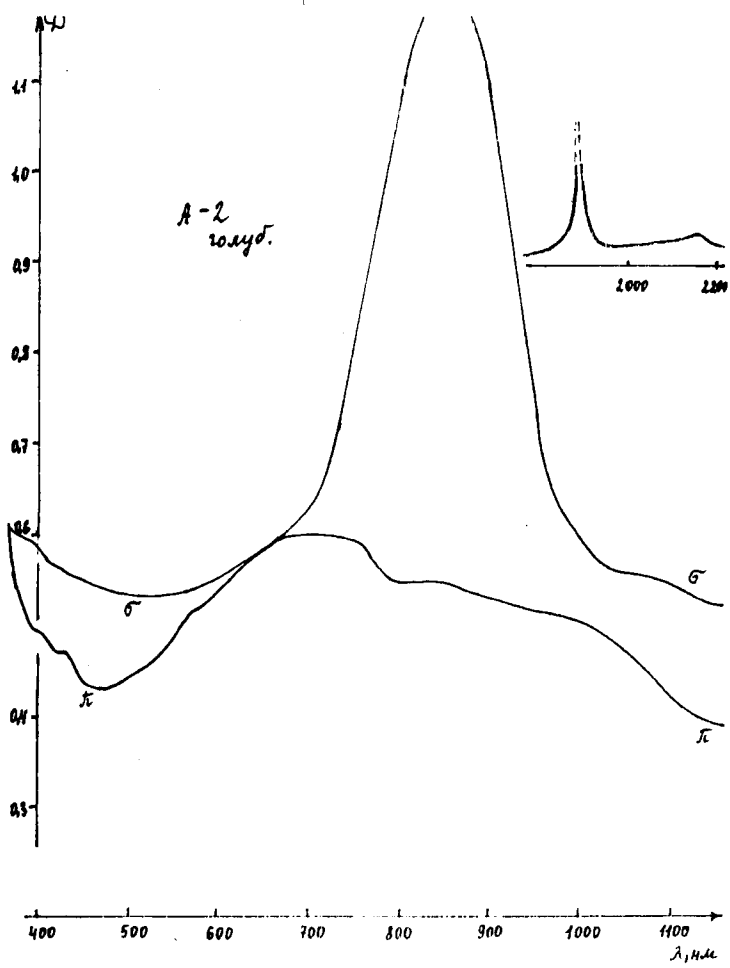


Рис. 9. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун-Челон.

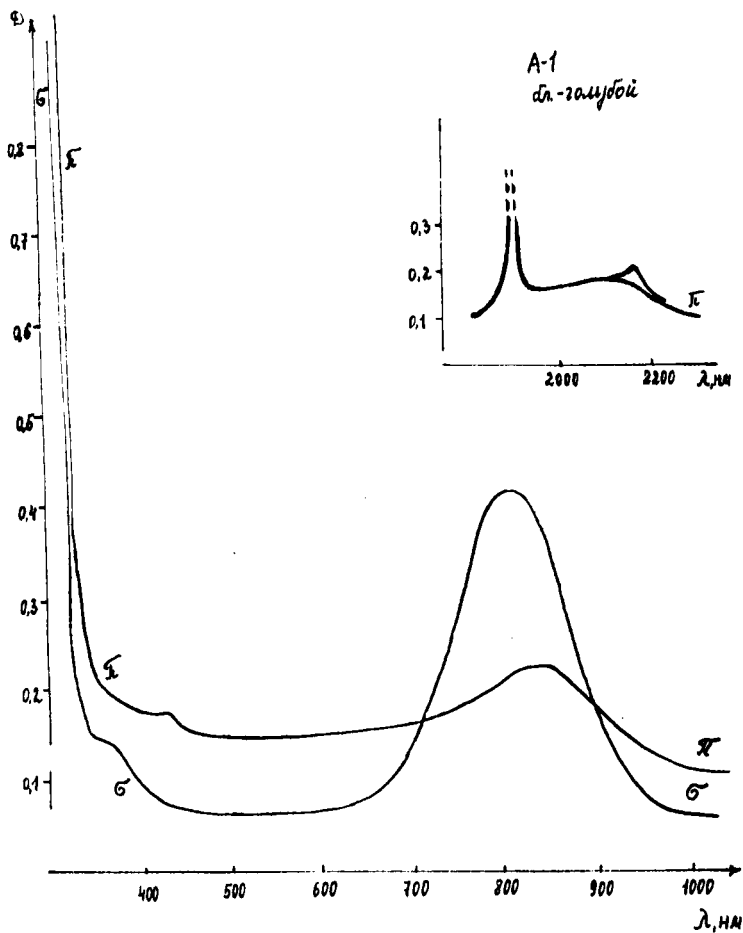


Рис. 9а. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун-Челон.

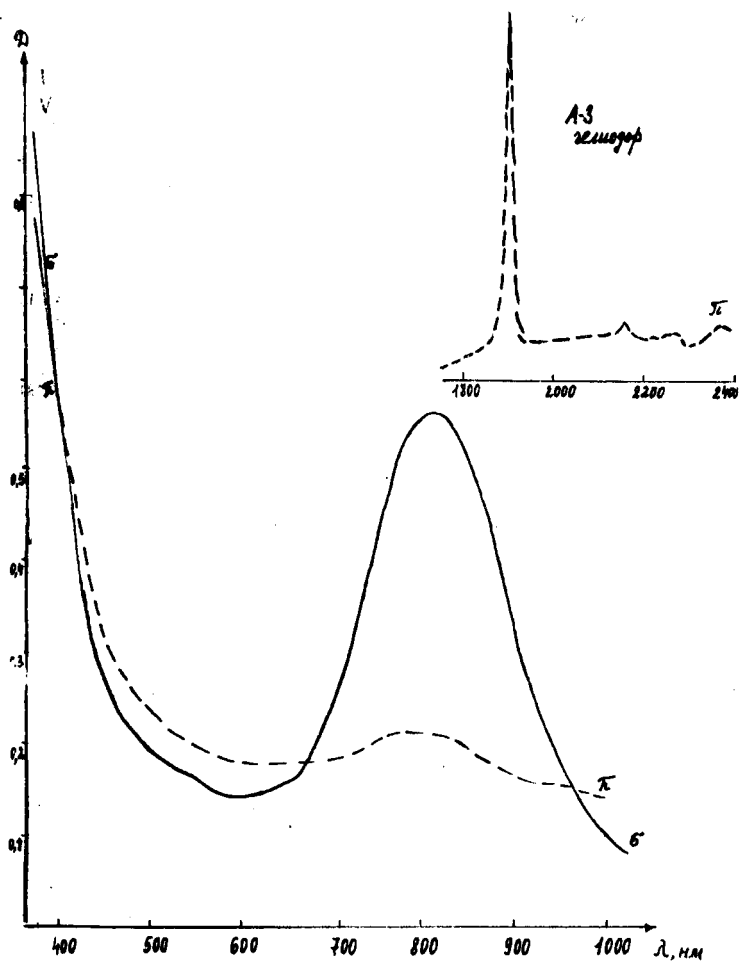


Рис. 10. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун—Челон.

$\lambda_K = 0,34\%$

A-4
иссл. жид.

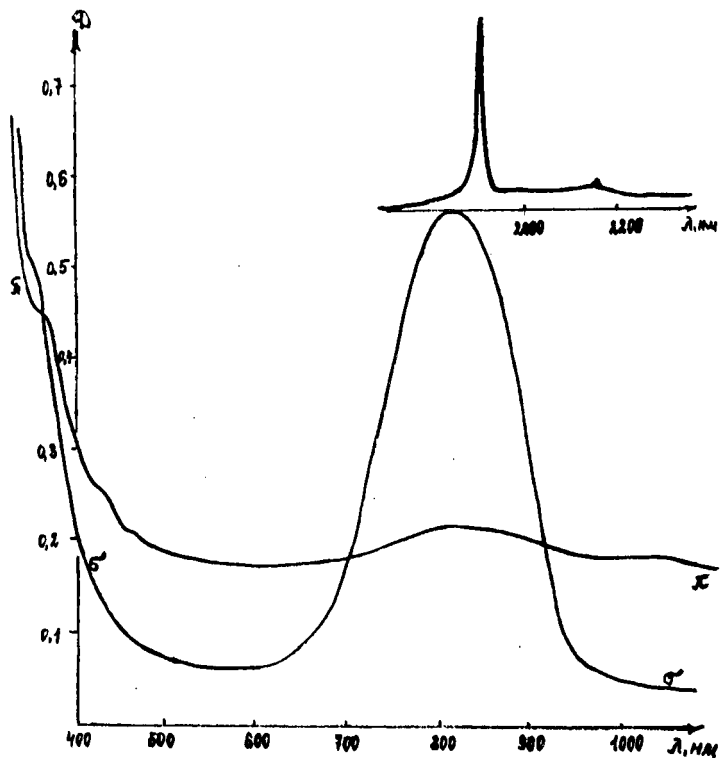


Рис. 11. Поляризованные спектры оптического поглощения пластинок бериллов из месторождения Адун—Челон.

Значение длины волны основного цветового тона λ_k , характеризующее окраску и ее оттенок, у аквамарина (ШЗ) и голубого берилла (А2) очень близки (484 нм). Но для аквамарина в отличие от голубого берилла, где окраска не меняется и не зависит от ориентации, наблюдается полихроизм — $\lambda_{\perp} < \lambda_{\parallel} = 473$ нм, т. е. в перпендикулярной ориентации аквамарин имеет синюю, близкую к фиолетовой окраску, а в параллельной — зеленовато-синюю. Первый из указанных цветов плохо различим из-за его низкой плотности, почти равной нулю ($p_c = 0.01$). Голубовато-зеленый берилл (А-5) имеет значение λ_k , сдвинутое в сине-зеленую область по сравнению с голубыми образцами, со слабым полихроизмом по схеме аквамарина $\lambda_{\perp} < \lambda_{\parallel}$.

2. Менее однозначно ведут себя слабо-голубые бериллы — А1 и Ш4 (акв. 1). Последний вообще попадает в конец желтовато-зеленой области ($\lambda_k \sim 560$ нм), и только слабая плотность этой окраски ($p_c \leq 0.03$ нм) позволяет принимать его за “слабоокрашенный аквамарин”. Этот образец не проявляет полихроизма и имеет слабую схему абсорбции, обратную густоокрашенному аквамарину (ШЗ) — $p_{\perp} \geq p_{\parallel}$. Бледно голубой берилл Адун-Челона (А1) еще менее слабо окрашен — $p \sim 0$, как у бесцветных образцов (А6 и Ш1), и характеризуется зеленым оттенком цвета ($\lambda_k = 500$ нм).

3. Резко отличны от описанных образцов гелиодоры. У них резко возрастает плотность окраски ($p_{\max} = 0.24$, $p_{\min} = 0.15$). Оба желтых образца имеют сходную $\lambda_k \approx 572$ нм (отвечает зеленовато-желтому спектральному цвету), при этом адун-челонский образец и прозрачнее (L 70%), и гуще окрашен ($p_c = 0.22-0.24$, у шерловогорского гелиодора $p_c = 0.13-0.15$). Оба образца имеют одинаковую схему плеохроизма $\lambda_{\parallel} \geq \lambda_{\perp}$, $p_{\parallel} > p_{\perp}$.

4. Желто-зеленые бериллы (А4 и Ш5) проявляют меньшее сходство, чем гелиодоры. Плотность окраски для адун-челонского образца заметно ниже ($p_c = 0.08$, p_c (Ш5) = 0.15), при этом p_{\parallel} чуть выше p_{\perp} в каждом случае. Однако оттенок окраски в различных ориентациях меняется неодинаково. Попадая по λ_k в диапазон 565–570 нм, Ш5 имеет $\lambda_{\perp} \leq \lambda_{\parallel}$, а А4, наоборот, $\lambda_{\parallel} \geq \lambda_{\perp}$.

Таким образом, наибольшим сходством обладают гелиодоры, наименьшим — бледно-голубые бериллы. Много общего имеют более заметно окрашенные голубые бериллы с аквамаринovým оттенком. Но того полихроизма, который демонстрирует густоо-

крашенный шерловогорский аквамарин (ШЗ), не наблюдается для адун—челонских образцов.

Отмеченные различия и сходство в колориметрических характеристиках легко объясняются отличиями и сходством спектральных кривых поглощения исследованных образцов в видимом диапазоне. Особенности спектров оптического поглощения определяют в свою очередь три главных фактора: 1) относительное и абсолютные содержания двух- и трехвалентного железа; 2) их кристаллографические позиции; 3) наличие или отсутствие обменного взаимодействия с переносом заряда между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в тех соседних позициях и при таких общих концентрациях, которые приводят к существенным изменениям в поглощении в видимом диапазоне.

Проиллюстрируем это примерами.

1. Самую высокую концентрацию железа имел шерловогорский аквамарин (образец ШЗ) — $Fe=1.1\%$. Спектр оптического поглощения этого образца характеризовался многими особенностями и подобный ему не был встречен нами в литературе по бериллам. Его интерпретация сводилась к фактам неупорядоченного вхождения Fe^{2+} и Fe^{3+} (несколько позиций), наличия обменного взаимодействия с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ вдоль оси L_6 (π -поляризованная полоса 650–700 нм), усиливающего собственные как разрешенные, так и запрещенные электронные переходы Fe^{2+} , Fe^{3+} . У адун—челонского голубого берилла (А2) спектр ОП сходен с описанным выше только в Π -поляризации. Отсюда “родство” колориметрических параметров для этих образцов в параллельной ориентации. В σ -поляризации (рис. 9) спектральная кривая образца А-2 не осложнена рядом полос, характерных для аквамаринного спектра, что отражает более упорядоченное вхождение Fe^{2+} (вид спектра как у слабо-голубых и бесцветных образцов).

Этим вызвано расхождение в положении точек цветности (рис. 1) для перпендикулярной ориентации у ШЗ и А2. По-видимому, содержание Fe^{2+} в адун—челонском образце меньше, чем в шерловогорском аквамарине, и заселенность позиций, дающих поглощение в перпендикулярных срезах, более упорядоченная.

Все три образца, имеющие значительную разницу в абсорбции (Δp), характеризуются наличием обменного взаимодействия с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ вдоль оптической оси.

2. Отсутствие этого эффекта из-за меньших содержаний Fe и понижения вероятности заселенности соседних позиций вдоль L_6 приводит к слабо плеохроирующим образцам с бледной окраской, вплоть до бесцветных (A1, Ш4; A6, Ш1). В π -поляризации в спектрах этих образцов почти не наблюдается поглощения. Интенсивность σ -поляризованной полосы 825 нм, возникающей за счет ионов Fe^{2+} , может быть выше для бесцветных образцов (A6), чем для слабоокрашенных (A1); большой вклад в окраску оказывает дихроизм УФ-края поглощения, сильнее проявленный для слабоокрашенных образцов, чем для бесцветных. Это свидетельствует о вхождении в слабоокрашенные бериллы более заметных количеств ионов Fe^{3+} по сравнению с бесцветными образцами, при доминировании ионов Fe^{2+} .

3. При том же уровне концентрации железа (0.4–0.5 вес.%), если относительная концентрация ионов Fe^{3+} начинает преобладать над Fe^{2+} , край УФ-поглощения резко заходит в видимый диапазон (длинноволновое крыло интенсивной полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$), обуславливая желтые окраски высокой плотности (гелиодоры). Спектры ОП исследованных гелиодоров похожи (σ -поляризованная полоса 825 нм от ионов Fe^{2+} ионов Fe^{2+} и край УФ-поглощения с точкой перегиба ~ 450 –500 нм от Fe^{3+}), поэтому колориметрические параметры у них близки друг другу.

Более детальные исследования по интерпретации кристаллографических позиций для Fe^{2+} и Fe^{3+} не приводят, судя по литературным данным [2–5], к единому мнению и во многом остаются дискуссионными.

Из приведенного сравнения становится более аргументированным предположение, сделанное нами ниже при изучении турмалинов, что колориметрические параметры, рассчитанные для основных срезов кристаллов, являются не только признаками, характеризующими качество окраски.

Они дают удобную сравнительную картину особенностей плеохроизма окраски, расшифровка которых несет информацию о природе окраски, а, следовательно, и типоморфных особенностях реальной структуры минералов.

2. Турмалины

Турмалины (пр. гр.: $C_{3v}^5 - R3m$) эльбаитового ряда, к которым, как предполагалось [12], принадлежат изученные образцы, имеют сложную основную формулу $Na(Li, Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,$

F)4. Особенности структуры [13] и сложного гетеровалентного изоморфизма приводят к образованию нетривиальных (кластерных) хромофрных центров (пар, триад), что находит свое отражение в характере окраски и плеохроизме, неоднозначных для расшифровки спектров оптического поглощения этого минерала [13–15]. Собранные в тройки по кристаллографической оси C (L_6) Li-октаэдры (Y -позиции) и примыкающие к каждому из них по два спаренных (вдоль общего ребра) Al-октаэдры (Z -позиции) создают главный мотив катионной подрешетки. В Y -позициях наиболее интересными являются короткие, перпендикулярные оси C , векторы-направления $Me-Me$, по которым происходят обменные взаимодействия с переносом заряда (это является дискуссионным вопросом) между ионами переменной валентности (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}). На стыке двух Al- и одного Li-октаэдра при ионизирующем возбуждении образуются O - (дырочный) центр, а на общей вершине двух Li-октаэдров (электронный) F -центр, что усложняет спектры оптического поглощения, катодолюминесценции (фото- и рентгенолюминесценции), электронного парамагнитного резонанса [16–17].

Существенно марганцевые турмалины эльбаитового ряда называют тсилаизитами, а существенно кальциевые ($Ca > Na$) — лидди-коатитами. Существует много работ по радиационно-термическим воздействиям на окраску турмалинов [8–10].

По последним данным [8], вопросы с окраской рубеллитов (розовых и малиновых турмалинов) и интерпретацией их спектров оптического поглощения остаются открытыми из-за возможности нескольких механизмов возникновения рубеллитовой окраски и разного химизма эльбаитов различных геологических провинций [7] — с Mn , без Mn , с Fe и Ti и без них и т. д.

Учитывая вышесказанное и, кроме того, факт “слабой” изученности (кроме желто-зеленой окраски [14]) безжелезистых турмалинов, комплексное изучение окрасок розово-желтых полихромных турмалинов Малхана представляет несомненный интерес.

В задачи настоящего исследования входило:

1. Определение состава имеющихся цветовых разновидностей по главным элементам (Si , Al , Ca , Na) и элементам-хромофорам (Mn , Fe , Ti).
2. Установление природы их окраски и колориметрических характеристик.

3. Выявление кристаллохимических особенностей на основе полученных рентгеноспектральных и спектроскопических данных.

Зональность в окраске имеющихся пластинок характеризовалась рубеллитовыми (малиновыми) ядрами, сменяющихся розовыми и бесцветными зонами, а на периферии отороченными желтыми и желто-зелеными каемками (обр. М-5 и М-8, жила Моховая, обр. Ор-9, жила Ореховая). Помимо концентрической зональности и "арбузного" типа, наблюдающейся в пластинках, вырезанных перпендикулярно оптической оси, встречена и поперечная удлинению кристалла зональность (в пластинках, параллельных оптической оси) в виде чередования светло- и темнорозовых зон, заканчивающаяся зеленовато-желтой зоной (обр. О-1, жила Октябрьская).

Имелось 5 однородноокрашенных пластинок малинового (О-2, М-4), розового (М-7) и желто-зеленого (И-10) цвета, вырезанных перпендикулярно и параллельно оптической оси. Форма малиновых центральных зон (ядер) была в виде сферического треугольника (М-8), а также неправильной формы с ответвляющимися каналами (М-5). Во всех зонах часто наблюдались темные непрозрачные твердые включения, тяготеющие к трещинам. Были определены включения касситерита. На границе зон нередко фиксировались трубчатые удлиненные по оси С газово-жидкие включения.

Проверка составов малинового (М-4) и желто-зеленого (И-10) турмалинов методом рентгеноспектрального анализа (РСА) показала присутствие в них Sn, Pb, P, Zn, Bi, Rb, Ga, In, Ir. Из определяемых в дальнейшем количественно с помощью РСМА элементов — Al, Si, Ca, Na, Mn, Fe, Ti — контрастное распределение по спектрам РСА обнаружили Mn, Ti и меньше Ca. Содержание марганца в желто-зеленом образце во много раз выше, чем в малиновом. Содержание титана в нем тоже повышалось по сравнению с практически нулевым уровнем в малиновом образце. Содержание Ca, наоборот, несколько понижалось. Всего проделано 75 микропробований на 7 элементов 10 зон турмалинов малинового, розового, слабозеленого — почти бесцветного, и желто-зеленого цвета. Кроме того для контроля были повторены рентгеноспектральные микроанализы малиновой, почти бесцветной и желто-зеленой зон образца М-5. В таблице 1 и на рис. 12 приведены результаты этих определений.

Таблица 1. Содержание элементов в разноокрашенных зонах образца турмалина М-5 по данным РСМА.

Бесцветная слабо-розовая зона			Малиновая зона		Желтая (желто-зеленая) зона	
Элемент	% элемента	% окиси	% элемента	% окиси	% элемента	% окиси
Si	18.156	38.839	18.256	39.054	18.240	39.019
Ti	0.000	0.000	0.038	0.063	0.082	0.137
Al	22.233	42.010	22.484	42.484	21.559	40.736
Fe	0.102	0.131	0.040	0.051	0.223	0.286
Mn	0.558	0.720	0.436	0.563	0.911	1.176
Mg	0.118	0.195	0.123	0.204	0.008	0.014
Ca	1.935	2.707	1.903	2.663	2.434	3.406
Na	0.958	1.291	1.111	1.498	0.811	1.093
O	55.986		55.609		55.732	
Σ	100.000	85.948	100.000	86.579	100.000	85.868

Согласно приведенным данным, изученный образец можно отнести к турмалину типа Са-содержащего эльбаита, близкого лиддикатоиту ($Ca > Na$) с примесью Mn. Содержания Mn, главного хромофора из обнаруженных примесей, увеличиваются к периферийным (желто-зеленым) зонам в 2.5 раза. Са тоже имеет тенденцию к увеличению содержаний в этом направлении. В желтых зонах по сравнению с малиновыми растут содержания Fe и Ti.

В целом по результатам РСМА обращают внимание следующие выявленные особенности:

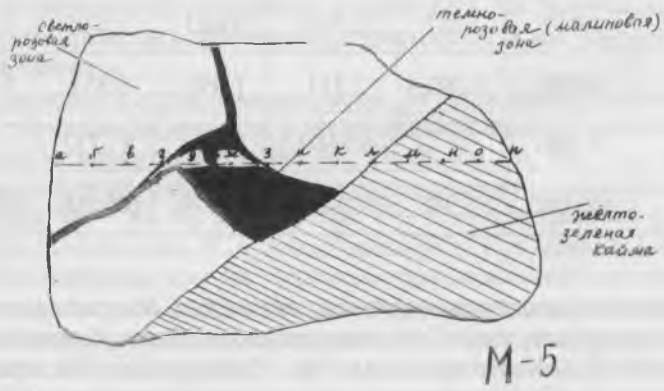
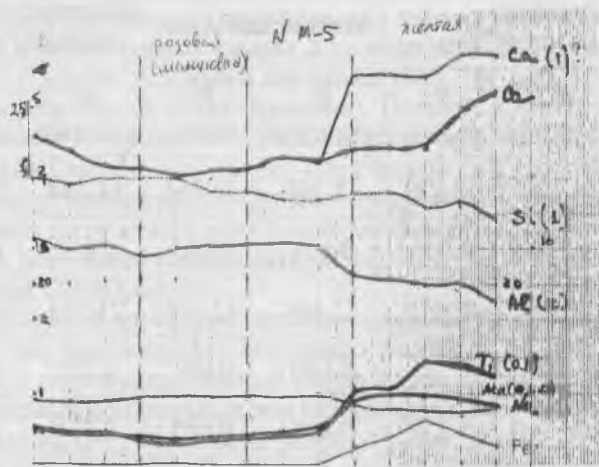


Рис. 12. Распределение элементов по профилю образца M-5.

1) Для всех образцов, кроме желто-зеленого И-10, повышены содержания Са с заметным преобладанием Са над Na. Даже если предположить некоторую завышенность результатов по Са, отношение изученных турмалинов по составу к лиддиикоатитам, существенно Са-турмалинам, по этим данным не вызывает сомнения. Суммы Na и Са по атомным количествам (или формульным) выше 1, что может свидетельствовать о вхождении Са не только в позицию X (Na), но и в позицию Y (Li, Al).

2) Тенденцию резкого повышения в содержании Mn от малиновых к желто-зеленым зонам, отмеченную РСА, подтвердил РСМА. Так, для образца из жилы Октябрьская (О-1) при содержании Mn в розовых и светло-розовых зонах на уровне первых сотых весовых процентов (до 0.05%) его концентрация в желто-зеленой зоне доходит до 3.6%. В малиновом образце из этой же жилы (О-2) среднее содержание марганца составляет 0.07%. Розовые и малиновые зоны из образцов жилы Моховая имеют более высокий уровень концентрации марганца — до 0.5%, при этом малиновые образцы несколько уступают розовым по суммарному содержанию марганца (среднее содержание — 0.16 (М-4) и 0.52% (М-6), соответственно). В желто-зеленых каемках образцов из этой жилы измерено содержание Mn — 2.34 (М-6) и 0.98% (М-5), что несколько ниже по абсолютным значениям, чем для образцов из жилы Октябрьская, но в целом подтверждает тенденцию к увеличению содержаний Mn от центра к периферии кристаллов, т. е. от розовых к желто-зеленым зонам. Самые высокие значения Mn были обнаружены в желто-зеленой пластинке И-10 (жила Иркутянка) — 4.44%, что соответствует 5.73% окисла MnO и позволяет относить его к тсилаизитам, существенно Mn-турмалинам.

По литературным данным [17] в образцах соломенно-желтых тсилаизитов (Борщовочный кряж) химическим анализом установлено 5.14% окисла марганца (MnO), в зеленых — 4.52%.

3) В апробированных образцах мало железа: в зелено-желтых в среднем от 0.03 до 0.16% (М-6 и М-5, соответственно), а в малиновых и розовых зонах оно не обнаружено. Более часто встречается другой элемент-хромофор — Ti. Его присутствие на уровне 0.01% фиксируется в малиновом образце (М-4). В розовых зонах (М-5 и М-6) среднее содержание Ti уже 0.07 и 0.1%, соответственно, а в желто-зеленых — среднее значение 0.6% (И-10).

Валентные состояния и структурное положение примесей элементов хромофоров изучались с помощью спектроскопических методов: поляризационной оптической спектроскопии, локальной катодолюминесценции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Было установлено присутствие двухвалентного марганца по спектрам КЛ — красное свечение на длине волны 660 нм, четко проявляемое при концентрациях марганца менее 0.4%, особенно в диапазоне значений 0.2% (О-2, М-4), т. е. в малиновых образцах (рис. 13). В розовых зонах свечение двухвалентного марганца резко уменьшается предположительно из-за концентрационного тушения, а желто-зеленые образцы вообще не светятся.

В желтых зонах с содержанием $Mn > 1\%$ обнаруживается зеленое свечение на длине волны 500 нм (широкая полоса, рис. 13), которое можно объяснить либо переходом (${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$) двухвалентного марганца в другой позиции (не октаэдрической — X), либо за счет кластерного титана (0.25%) [16, 18]. Кроме того обнаружено присутствие О-центров по синему свечению на длине волны 450 нм (асимметричная широкая полоса). В ряде образцов синее свечение затушено (М-4, О-1), что может объясняться эффектом сенсбилизации люминесценции двухвалентного Mn от более высокоэнергетических состояний О-центров.

Малиновые образцы имеют характерные, отличные от розовых, спектры оптического поглощения (полосы с максимумами 515 и 395 нм ($E \perp C$, поляризация). В результате формируется глубокий и узкий максимум пропускания при 430–435 нм. Край УФ-поглощения для них сдвинут в сторону коротких длин волн (точка перегиба 350 нм, рис. 14).

В π -поляризации ($E // C$) полоса на 395 нм не наблюдается, а полоса на 515 нм уменьшается втрое, смешаясь ($\lambda_{max} = 490$ нм) и уширяясь. Аналогичные спектры были получены для бразильских и американских малиновых образцов [9, 10]. Причем после термообесцвечивания образцов ($t = 600^\circ C$) аналогичные полосы в спектрах и окраска вновь создавались γ -радиацией. Малиновая окраска в наших опытах переходит в розовую при отжиге $\sim 600^\circ C$, восстанавливается облучением дозами до 200 Мрад.

В отличие от малиновых образцов розовые зоны имеют только одну слабую дихроичную полосу поглощения — 515 нм (σ -поляризация) при повышенном фоне поглощения со стороны коротких длин волн и с заходящим в видимую область УФ-краем по-

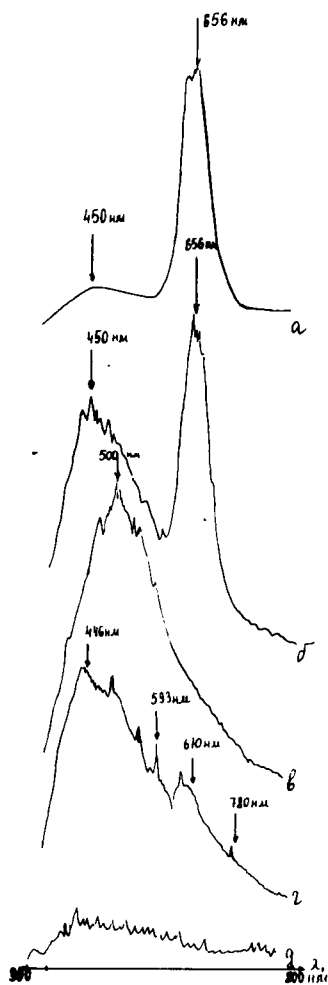


Рис. 13. Спектры катодоллюминесценции разноокрашенных зон турмалинов: а) малиновая зона (М-4, О-2); б) малиновая зона (Ор-9, М-5); в) желтая зона (М-5); г) розовая зона (М-5, Ор-9); д) желто-зеленая зона (И-10).

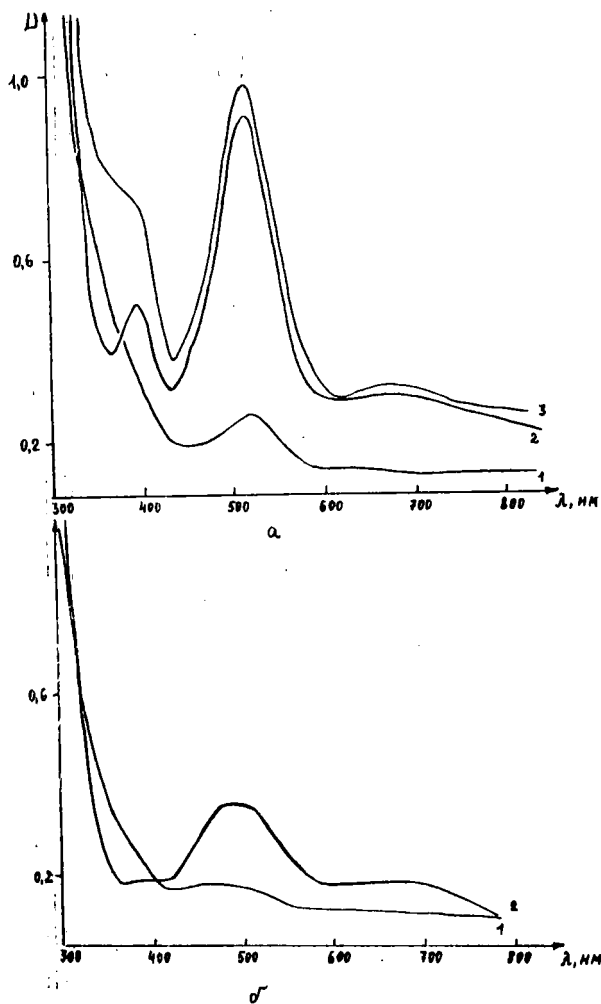


Рис. 14. Спектры оптического поглощения розовой (1) и малиновой (2, 3) зон турмалинов. 1 — образец М-7, 2 — образец М-4, 3 — образец Оп-9.

глощения (точка перегиба — 400 нм). Учитывая тот факт, что содержание суммарного Mn в розовых образцах выше чем в малиновых, высокую интенсивность полосы 515 нм в спектрах поглощения рубеллитовых зон можно непротиворечиво объяснить явлением переноса заряда $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ в малиновых образцах, возможно, стимулированного γ -облучением (резко усиленная интенсивность разрешенного перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ трехвалентного марганца (d4)).

Согласно расчетам Д. Шермана [19], кластеры типа $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, как и $Fe^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, являются более предпочтительными в силикатах, чем $Mn^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, и имеют энергию обменного взаимодействия — 17800 см^{-1} . При этом искажения Mn^{3+} -позиций за счет эффекта Яна-Теллера будут увеличивать эту энергию. Таким образом, если в спектрах не наблюдается отдельной полосы при 560 нм, вполне вероятно ее смещение в сторону коротких длин волн и перекрывание полосой внутриэлектронных переходов в Mn^{3+} (${}^5E \rightarrow {}^5T_2$). В связи с отсутствием Fe^{3+} и присутствием Mn^{2+} в малиновых образцах вероятен кластер с переносом заряда $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ (Mn^{2+} имеет электронную конфигурацию d5 и изоэлектронен Fe^{3+}).

Остается не выясненной до конца природа полосы при 390 нм. Ее термическая устойчивость по литературным и нашим данным высока ($\sim 600^\circ\text{C}$), и с учетом положения и поляризационных особенностей этой полосы можно предположить электронно-дырочный центр в ближайшем окружении ионов Mn, входящий в донорно-акцепторные пары с ними.

Прозрачный интервал УФ-диапазона (360–350 нм) свидетельствует об отсутствии или очень малых количествах примесей Fe^{3+} , Ti^{4+} в малиновых зонах в отличие от розовых образцов. В последних на возможное присутствие Ti указывает не столько положение УФ-края поглощения, объясняемое присутствием Fe^{3+} , сколько вклад в поглощение в районе 500 нм, что может быть обусловлено полосой поглощения (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$, Ti^{3+} (d1)).

Такое отнесение согласуется:

- 1) с данными РСМА и
- 2) с данными катодолюминесценции, выявившими наличие Mn^{2+} и косвенно свидетельствующими об увеличении его доли от малиновых к розовым образцам;
- 3) с опытами по искусственному облучению турмалинов, приведенных в литературе;

4) с термической устойчивостью полосы 390 нм, обнаруженной нами при отжиге исследуемых образцов до 600°C.

Таким образом, можно утверждать, что малиновая окраска центральных зон исследованных турмалинов имеет радиационную природу и возникает при относительно невысоких концентрациях Mn (от 0.0n%) при облучении кристаллов, вызывающем частичное окисление Mn^{2+} до Mn^{3+} с возникновением обменного электронного взаимодействия между соседними ионами Mn (Y-позиции) с переносом заряда $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, а также возможным образованием донорно-акцепторных пар с участием термостойчивых ЭДЦ вблизи Mn-ионов. Версия модели ОАЦ для малиновых турмалинов типа $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, не подкрепленная конкретными аргументами, высказывалась в литературе П. Мэннингом и не отрицалась С. Лекебушем [7]. Невозможность определения Mn^{2+} заставляла ряд авторов [9–10] прибегать к трактовке аналогичных спектров как обусловленных только ионами Mn^{3+} в низкосимметричном окружении, что не согласуется с правилами отбора по поляризационному поведению этих полос (неадекватная поляризация) и слишком высокоэнергетическим положением полосы 390 нм (расщепление 5T_2 таким образом принимается равным почти 6300 см^{-1}).

Цвет малиновых образцов выражается следующими колориметрическими параметрами $\lambda_{k'} = 496' - 499.5'$ нм, $p_c = 0.11 - 0.17$ (малиново-красный цветовой тон в σ -поляризации) и $\lambda_k = 600$ нм, $p_c = 0.10$ (красновато-оранжевый цветовой тон в π -поляризации). Для розовых образцов $\lambda_k = 610$ нм, $p_c = 0.05$ (σ -), $\lambda_k = 580$ нм, $p_c = 0.09$ (π -), (желто-оранжевый цветовой тон, рис. 16).

Малиновые образцы имеют в два раза большую плотность окраски, иной цветовой тон, попадают на кривую пурпурных спектральных цветов с обычной схемой плеохроизма $No > Ne$. Для светлорозовых образцов схема плеохроизма $Ne \geq No$ и очень низкий относительный коэффициент абсорбции ($p_c < 0.1$). Найденные отличия хорошо демонстрируют, что в случае сравниваемых типов окраски принимают участие разные по концентрации и природе оптически активные центры.

Зеленовато-желтые образцы имеют 2 типа спектров: верделлитовый (с примесью Fe^{2+} , Op-9, рис. 15) и без Fe^{2+} ("тсилаизитовый", И-10, рис. 15). В последнем случае в обеих поляризациях кривые оптического поглощения не имеют отчетливых полос поглощения и обусловлены дихроичным ($\sigma > \pi$) краем УФ-погло-

щения, глубоко заходящим в видимую область (точка перегиба в σ -поляризации — 520 нм). В π -поляризации (рис. 15) наблюдается узкий пик Mn^{2+} в виде небольшого плеча при 420 нм (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E, A$). Причиной возникновения такого УФ-края поглощения являются полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ и, возможно, $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$, $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, во много раз более интенсивные, чем запрещенные по спину полосы электронных переходов Mn^{2+} . Колориметрические параметры: σ -поляризация ($d=2$ мм) $\lambda_k = 570$ нм, $p_c = 0.79$ (желто-зеленый основной цветовой тон) — ОР-9 (с Fe^{2+}) и $\lambda_k = 574$ нм, $p_c = 0.55$ (желтый, желто-зеленый цветовой тон); в $\pi = \lambda_k = 570$ нм, $p_c = 0.15$ — И-10 (без Fe^{2+} , с Ti, Mn). По приведенным данным количественная характеристика цвета и плеохроизма окраски, как и для розовых образцов отражает разную природу ОАЦ в случае отличающихся по составу желто-зеленых оторочек Малханских турмалинов.

Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), проведенное для турмалинов впервые, подтвердило резкое отличие желто-зеленых генераций турмалинов от розовых — по значениям энергий связи отдельных фотоэлектронных линий основных элементов. Линия Si (2p) использовалась как внутренний стандарт для калибровки с принятием $E_{св}=102.6$ эВ, характерной для силикатов. Так, для желто-зеленого образца значения энергии связи для Al, В, и Са по фотоэлектронным линиям Al (2p), В (1s), Са (2p $^{3/2}$) соответственно на 0.3, 0.5 и 0.8 эВ меньше, чем для розового образца. Структурные искажения, вызывающие увеличение электронных плотностей на ядрах указанных элементов, скорее всего связаны с вхождением таких значительных количеств (первые проценты) крупных катионов как Mn^{2+} ($r=0.80$ Å). Для Са здесь предполагается иное кристаллографическое положение, чем в розовом образце. Можно допустить, что в малханских образцах, обогащенных Са и Mn, Са избирает не только X позицию, но и Y. Мощность трубки обеспечивала облучение, приводящее к окислению Mn^{2+} в желто-зеленом образце до Mn^{3+} (пятно розовело, на спектре ОП от пятна* появлялось усиление поглощения при 515 нм, не наблюдаемое в основной части пластинки), поэтому отличия в валентном состоянии Mn между розовым образцом и испытываемой областью ($D=5$ мм) желто-зе-

*МСФ-ЭВМ (ЛОМО), локальность 20 мкм.

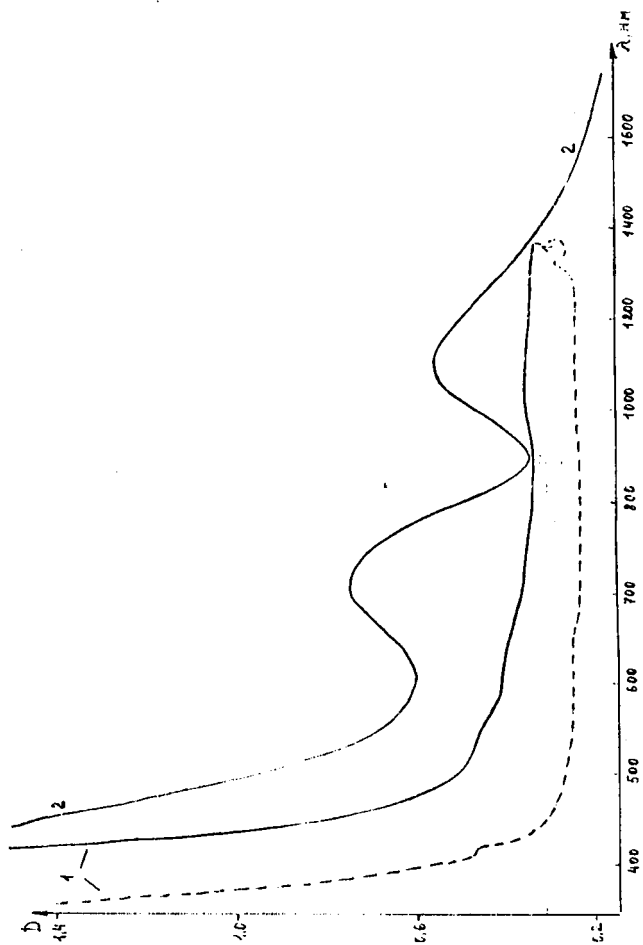


Рис. 15. Спектры оптического поглощения желто-зеленых зон турмалинов "теклазитового" (1) и "верде-литового" (2) типа. 1 — образец И-10, 2 — образец Ор-9.

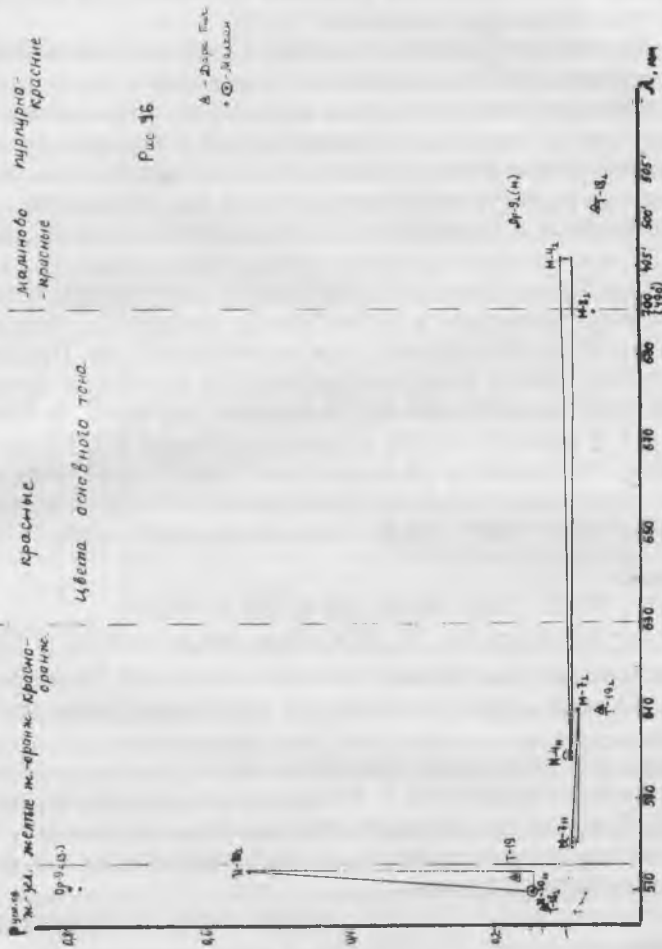


Рис. 16. Векторная диаграмма плеохроизма окраски исследованных турмалинов.

ленного образца не было. По величине $E_{св}$ для $Mn(2p^{3/2})$ в малиновом турмалине (644.8 эВ), резко превышающей величину $E_{св} Mn(2p^{3/2})$ для розового турмалина (642 эВ), согласно Д. В. Королькову [20], можно заключить, что имеет место кластерообразование ионов Mn . Абсолютное значение величины $E_{св} Mn$ указывают на его окружение из атомов F [21].

Таким образом, негомогенность химического состава, особенности генезиса разноокрашенных зон малханских турмалинов, учитывая посткристаллизационные изменения, отражаются на неоднородности их окраски, образовании зон с неравномерным захватом и распределением примесей, которые при учете морфологии кристаллов, могут интерпретироваться как зоны роста.

В работе впервые использованы локальная катодолюминесценция и РФЭС при изучении особенностей состава и связи его с окраской малханских полихромных турмалинов. Определены содержания основных элементов и хромофорных примесей с установлением их валентности и формы вхождения в структуру. Предполагается участие разных кристаллографических позиций в заселении Ca , наличие радиационно обусловленных пар $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ ($Mn^{2+} < Mn^{3+}$, $\Sigma Mn = 0.0n - 0.4\%$) и термоустойчивых ЭДЦ в малиновых зонах, в отличие от розовых (Mn^{2+} , Mn^{3+} , $Mn^{2+} > Mn^{3+}$, суммарное содержание марганца более высокое — $0.n\%$) и желто-зеленых (Mn^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , ΣMn — самое высокое — $n\%$).

3. Рубины

Рубины ($\alpha-Al_2O_3$, пр. гр.: $D_{3d}^6 R\bar{3}c$) были представлены 18 плоскопараллельными пластинками из месторождений Снежное и Аленушка (Памир), ориентированными перпендикулярно оптической оси.

Визуально пластинки были разделены на три группы: слабо-, средне- и сильноокрашенные с тональностью окраски ближе к пурпурной. В некоторых образцах наблюдалась зональность окраски, проявляемая в смене светло- и темноокрашенных зон. Для всех образцов были получены:

1. Поляризационные спектры оптического поглощения в спектральном диапазоне 300–800 нм.

2. Координаты цветности и колориметрические параметры.

3. Состав примесей методом рентгеноспектрального микроанализа.

4. Спектры катодолюминесценции.

Таблица 2. Координаты цветности (x, y), колориметрические параметры (λ_k' , p_c , L) и среднее содержание хрома для рубинов месторождения Снежное.

Образец	x ₁	y ₁	x ₂	y ₂	λ_k' , нм	P, отн. ед.	L, %	Cr, %
	d=1 мм		d=2 мм					
P-Сн-16	0.333	0.291	0.354	0.264	507'	0.155	33.4	0.20
P-Сн-9	0.323	0.278	0.339	0.248	522'	0.150	31.5	0.18
P-Сн-15	0.322	0.289	0.335	0.264	520'	0.113	41.0	0.12
P-Сн-12	0.320	0.292	0.330	0.269	521.8'	0.100	43.3	0.12
P-Сн-4	0.322	0.312	0.334	0.306	496.5'	0.060	59.0	0.07
P-Сн-3	0.316	0.311	0.322	0.305	502'	0.040	70.0	0.05
P-Сн-1	0.318	0.318	0.327	0.319	600	0.060	74.9	0.03
P-О (иск. руб.)	0.326	0.302	0.341	0.284	504.5'	0.090	41.1	0.17

Спектроскопическая характеристика (включая колориметрию, катодолуминесценцию и РСМА) рубинов месторождений Снежное и Аленушка, если считать представительными выборки изученных образцов, показала:

1. В содержаниях хрома (по усредненным значениям) наблюдаются приблизительно одинаковые колебания — 0.03–0.32% (Снежное) и 0.05–0.40% (Аленушка) с максимальными значениями в обоих случаях — 0.46%;

2. На месторождении Аленушка сырье более неоднородное (неравноценно) по значениям колориметрических параметров, чем на месторождении Снежное. Разница в длинах волн основного цветового тона $\Delta\lambda_k'$ и в его насыщенности или чистоте Δp_c имеют

Таблица 3. Координаты цветности (x , y), колориметрические параметры (λ_k' , p_c , L) и среднее содержание хрома для рубинов месторождения Аленушка.

Образец	x_1	y_1	x_2	y_2	λ_k' , нм	p_c , отн. ед.	L , %	Cr , %
	d=1 мм		d=2 мм					
A-14	0.357	0.270	0.408	0.243	500'	0.32		0.40
A-166	0.338	0.276	0.368	0.245	507'	0.22	22.8	~0.30*
A-16a	0.339	0.294	0.370	0.270	500'	0.18	27.0	0.20
A-7	0.317	0.270	0.329	0.237	535'	0.15	28.7	0.17
A-13	0.328	0.294	0.348	0.272	507'	0.13	38.7	0.17
A-17	0.324	0.292	0.338	0.267	519'	0.11	35.6	0.16
A-12	0.314	0.278	0.321	0.248	540'	0.10	35.7	0.12
A-9	0.325	0.315	0.339	0.308	495'	0.06	50.4	0.12
A-6	0.318	0.294	0.327	0.273	522'	0.08	44.8	0.09
A-11	0.321	0.309	0.333	0.299	500'	0.06	53.3	0.09
A-4	0.316	0.310	0.322	0.303	507'	0.04	65.5	0.05

* В образце А-166 РСМА не проводился, содержание хрома определено по спектрам ОП.

Образцы были разделены на три группы по интенсивности окраски: 1 группа слабоокрашенных — (А-1)–(А-7); 2 — среднеокрашенных — (А-8)–(А-12); 3 — сильноокрашенных — (А-13)–(А-17).

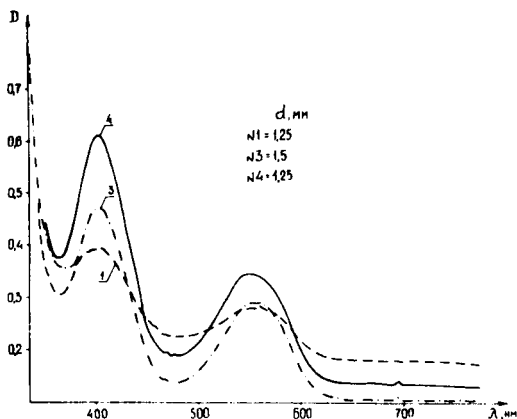


Рис. 17. Спектры оптического поглощения ОП в области длин волн 350–800 нм для пластинок рубинов месторождения Снежное, входящих в 1 группу (слабоокрашенных) образцов. 1, 3, 4 — номера образцов; d — толщина соответствующих пластинок; D — оптическая плотность, измеренная в режиме А-(0-1).

значения 45 нм, 0.28 усл. ед. в первом случае и 11 нм, 0.12 усл. ед. — во втором;

3. Для рубинов месторождения Аленушка характерны более “качественные” спектральные тона, приближенные к пурпурно-красным — 70% образцов с $\lambda_{k'}$ = 500 нм (495'–507' нм). Для рубинов месторождения Снежное все сильно — и среднеокрашенные образцы, за исключением С-16 ($\lambda_{k'}$ = 507 нм), имеют цвет, приближенный к красновато-пурпурным тонам ($\lambda_{k'}$ = 520 нм);

4. Рубины этих месторождений отличаются по геохимическим особенностям — в рубинах месторождения Снежное содержание Ti колеблется от 0.0 до 0.1%, в основном только в ранних генерациях, а V и Fe распределены равномерно (0.03 и 0.02% соответственно). В случае определения микропримесей в рубинах место-

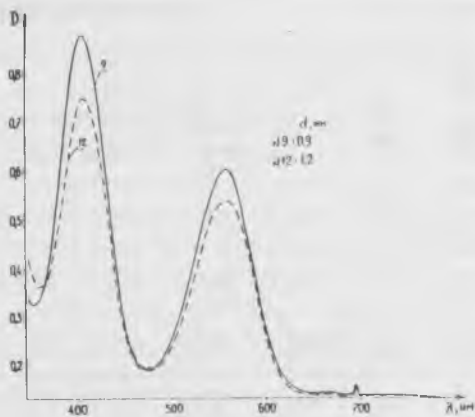


Рис. 18. Спектры оптического поглощения ОП в области длин волн 350–800 нм для пластинок рубинов месторождения Снежное, входящих в 2 группу (среднеокрашенных) образцов. 9, 121, 3, 4 — номера образцов; d — толщина соответствующих пластинок; D — оптическая плотность, измеренная в режиме А-(0-1).

рождения Аленушка, к сожалению, был высок предел обнаружения Ti и V (0.2%), тем не менее встречались образцы с содержанием Ti и V более 0.2%: 0.4–0.5% Ti при среднем содержании 0.05% (А-4) и 0.19–0.31% V при среднем значении 0.20% (А-16а), 0.20–0.32% V (А-4). Содержание Fe изменялось от 0.001 до 0.05%. Таким образом, в этих образцах примеси Ti и V вносили существенный вклад в окраску. Розовую окраску образца А-4 можно считать не столько хромовой, сколько титано-ванадиевой.

5. В целом слабоокрашенные и густоокрашенные разновидности рубинов месторождения Аленушка более обогащены Cr , чем аналогичное сырье месторождения Снежное: по усредненным значениям хрома пределы измерений соответственно таковы — 0.05–0.09% и 0.03–0.05% (слабоокрашенные разновидности), 0.17–0.40% и 0.12–0.32% (сильноокрашенные, рис. 17–26).

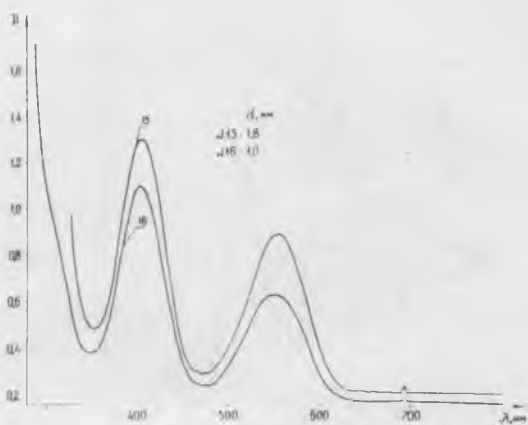


Рис. 19. Спектры оптического поглощения ОП в области длин волн 350–800 нм для пластинок рубинов месторождения Снежное, входящих в 3 группу (сильноокрашенных) образцов. 15, 16 — номера образцов; d — толщина соответствующих пластинок; D — оптическая плотность, измеренная в режиме А-(0–2).

Заклучение

В результате проведенных комплексных исследований разработана единая методическая основа по определению состава, количественной оценки окраски и ее плеохроизма и начато формирование базы данных по характеристике изученного камнесамоцветного сырья неразрушающими физическими методами (поляризационная оптическая спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, локальная катодолюминесценция, в ряде случаев фотоэлектронная микроскопия). Собрано порядка 500 документов по примесному составу, номенклатурным показателям, определяющим коммерческую ценность камней, доминирующему цветовому тону насыщенности (чистоте) и яркости цвета (λ_k , p_c и L), характеристическим спектрам оптического поглощения, катод-

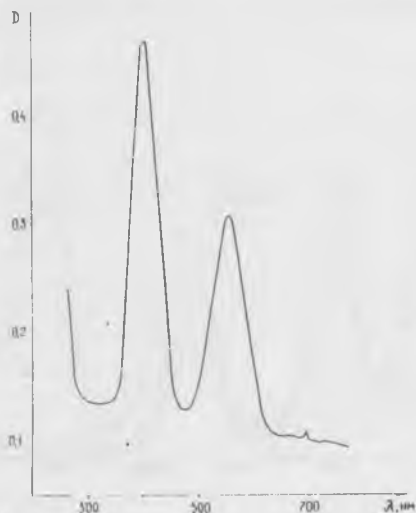


Рис. 20. Спектр оптического поглощения ОП в области длин волн 350–800 нм для пластинки синтетического рубина ($d=0.55$ мм) в режиме А–(0–0.05) измерения оптической плотности D .

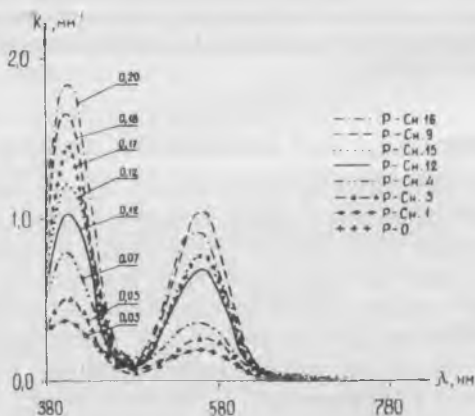


Рис. 21. Суммарный график для кривых оптического поглощения, вычисленный и построенный на ЭВМ в единицах K (мм^{-1}) с приведением к одной толщине образца ($d=2$ мм) и одному (условному) уровню фона поглощения; цифры у кривых — содержания Cr в вес. % по РСМА.

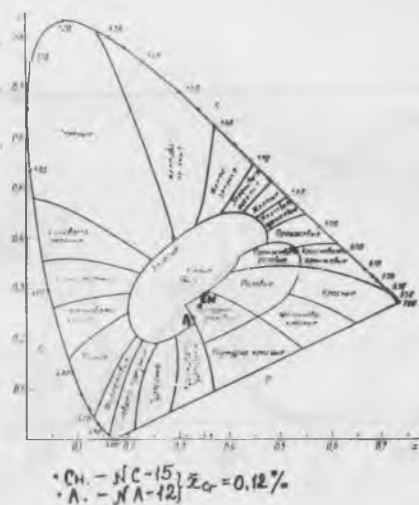


Рис. 22. Цветовая диаграмма с указанием расположения областей цветности различных цветов (взято из [5]).

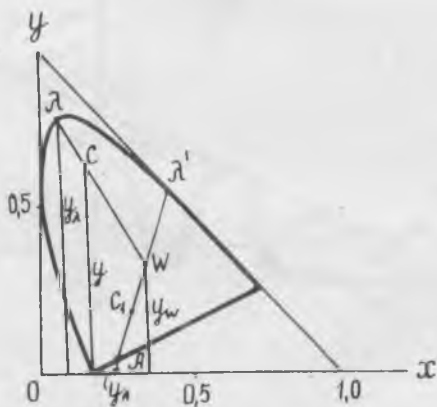


Рис. 22а. Переход от координат цветности (x, y) к колориметрическим параметрам λ, ρ .
 $(\cdot) C(x, y; \lambda, \rho_c)$, $(\cdot) C_1(x_A, y_A; \lambda', \rho_{c1})$, $(\cdot) W(x_w, y_w)$ — стандартный источник белого света.

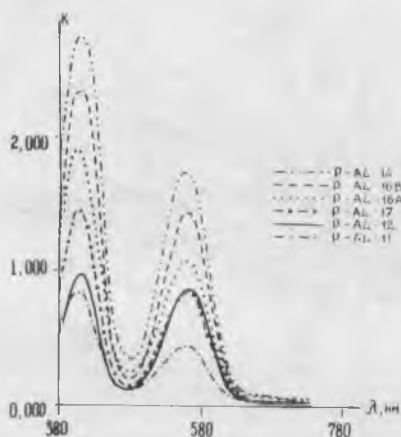
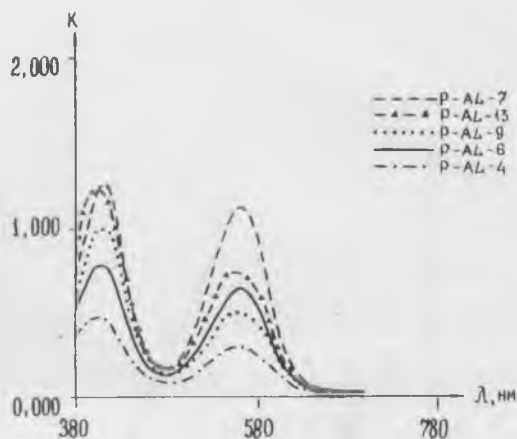


Рис. 24. Суммарный график для кривых оптического поглощения рубинов месторождения Алenuшка, вычисленный и построенный на ЭВМ в единицах (мм) с приведением к одной толщине образца ($d=2$ мм) и одному (условному) уровню фона поглощения; а — обр. 4, 6, 7, 9, 13; б — обр. 11, 12, 14, 16, 1.

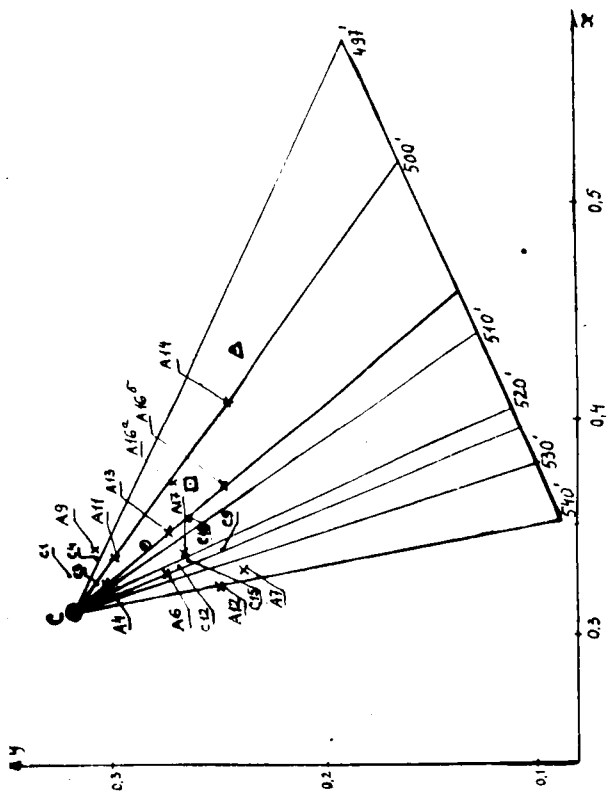


Рис. 25. Положение на цветовой диаграмме точек цветности исследованных рубинов месторождения Аленушка (А-4 - А-17), месторождения Снежное (С-1 - С-16); О - синтетический рубин, □ - пурпурно-красный рубин (Шри Ланка), Δ - густо-красный рубин (Рай-Из, Полярный Урал).

долюминесценции и частично РФЭС-спектрам для рубинов новых Памирских месторождений Снежное и Аленушка, разноокрашенных зон полихромных турмалинов Малханского пегматитового поля и нескольких цветовых разновидностей бериллов месторождений Шерлова Гора и Адун-Челон (Забайкалье).

Было проведено сравнение по цветовым характеристикам и составу одноименных видов сырья из разных месторождений, в том числе и мировых (с привлечением литературных данных). Установлена связь окраски с составом, ее термо- и радиационная устойчивость, природа красящих центров. Авторы благодарят Е. Я. Киевленко за предоставление материалов и С. С. Руденко, А. В. Щукарева и Ю. Л. Крецера за помощь в работе.

1. Тезисы докладов 11 Всесоюзного геммологического совещания, 1989, п. Черноголовка.

2. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. — М.: Недра, 1984, с. 42–55.

3. Гончаров Г. Н., Сахаров А. Н., Шаров А. С. Структурное положение и взаимодействие ионов железа в берилле // ЗВМО, 1986, в. 4, с. 429–441.

4. Минеева Р. М., Бершов Л. В. Комплексы железа в структурных каналах берилла // Мин. журнал, 1990, т. 12; в. 1, с. 41–47.

5. Black A., Jsofani S., Watanabe S. Optical absorption and ESR in blue and green natural beryls. // Phys. Chem. miner. 1982, v.8, №4, p.161–166.

6. Platonov A. N. et al. On two colour types of Mn bearing beryls. // Z. Dt. Gemmol. Gess. 1989, v. 38, №4, p. 147–154.

7. Lechebush R. Chemical composition and colour of tourmalines from Darre Pech. // N. Jb. Miner. Abh. 1978, v. 133, №1, p. 53–70.

8. Petrov J. Role of natural radiation of tourmaline coloration: Discussion // Am. miner., 1990, v. 75, №1–2, p. 237–240.

9. Reinitz J. M., Rossman G. R. Role of natural radiation in tourmaline coloration // Am. Miner., 1988, v.73, №8–9.

10. De Camargo M. B., Jsofani S. Optical absorption spectroscopy of natural and irradiated pink tourmaline // Am. Miner., 1988, v.73, №1–2, p. 172–180.

11. Rossman G. R., Mattson S. M. Yellow, Mn-rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer // Am. Miner., 1986, v.71, p.559–602.

12. Перетяжко И. С. Некоторые вопросы кристаллохимии турмалина // Мин. журнал, 1989, т. 11, в. 2, с. 18–29.

13. Брэгг У., Кларинбулл Г. Кристаллическая структура минералов. — М.: Мир, 1967, 389 с.

14. Бахтин А. И. Пороодообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Изд. Каз., 1985, с. 191.

15. Кузьмин В. И., Добровольская Н. В., Солнцева Л. С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах.— М.: Недра, 1979, 268 с.
16. Таращан А. Н. Люминесценция минералов.— Киев: Наукова думка, 1978, 235 с.
17. Минералы. Справочник. Т. 3, в. 2.— М.: Наука, 1972.
18. Горобец В. С., Гафт М. Л., Подольский А. М. Люминесценция минералов и руд.— М., 1989, 51 с.
19. Scherman D. M. Molecular orbital (SCF- χ_α -sw) theory of Fe^{2+} - Mn^{3+} , Fe^{3+} - Mn^{2+} charge transfer and magnetic exchange in oxides and silicates. // Am. Miner., 1990, V. 75, P. 256-261.
20. Корольков Д. В. Природа кластерных соединений переходных металлов. Автореферат дисс... докт. хим. наук. Л., 1978, 40 с.
21. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Ed. G. J. Muilenberg.— Perkin-Elmer Co., USA, 1979, 190 p.
22. Гуревич М. М. Цвет и его измерение.— М.: Изд. АН СССР, 1950, 268 с.
23. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике.— М.: Мир, 1978, 378 с.
24. Марфунин А. С. Введение в физику минералов.— М.: Недра, 1974, 263 с.
25. Платонов П. Н. Природа окраски минералов.— Киев: Наукова думка, 1976, 263 с.

ГЕММОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЧАРОИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ “СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ”

А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, В. В. Индутный

Месторождение чароита “Сиреневый камень” расположено в бассейне р. Чара в пределах двух административных регионов — Олекминского района Якутии и Бодайбинского района Иркутской области.

Термин “чароит” применяется для названия минерала чароита и чароитовой породы с содержанием этого минерала от 30 до 100%, используемой в качестве ювелирно—поделочного камня.

С момента открытия месторождения в 1976 г. и начала его промышленного освоения этот камень в течение многих лет использовался как рядовое поделочное сырье. Лишь в последние годы чароит начинает получать достойную оценку как изысканный и неповторимый по красоте самоцвет. В настоящее время он пользуется устойчивым спросом, но его популяризация требует дальнейших значительных усилий. Даже относительно постоянные потребители этого камня не представляют себе насколько многообразны чароититы по декоративным характеристикам и возможностей его использования в изделиях различного назначения.

Чароитовые породы являются гидротермально—метасоматическими образованиями и формируются на второй стадии регрессивного метасоматоза при становлении Маломурунского щелочного сиенитового массива, который относится к Алданскому щелочному мезозойскому комплексу и залегает на контакте архейских гранито—гнейсов и платформенных отложений верхнепротерозойского и нижнекембрийского возраста.

Чароитовая минерализация пространственно развивается в южном экзоконтакте массива на площади 5 км² и приурочена к фенитизированным кварцевым песчаникам и алевролитам, агдоломитовым и апосиенит—порфирировым метасоматитам.

Чароитовые породы характеризуются крайней изменчивостью минерального состава, структурно—текстурных показателей и цветовых характеристик. По этим параметрам выделяются сотни декоративных разновидностей и количество их постоянно увеличивается по мере выявления новых объектов на месторождении.

Основную роль для формирования всего многообразия чароитов играют состав и структура (размер минеральных индивидов, пористость, трещиноватость) вмещающих исходных пород, метасоматический или гидротермальный характер их образования, процессы перекристаллизации и пострудная разрывная или пластическая деформация.

В составе чароитов устанавливается до 30 минералов, количество, размеры и формы выделения которых варьируют в широких пределах.

В формировании рисунка камня участвуют свыше десяти структурно-текстурных типов агрегатов чароита в различных сочетаниях: от скрытокристаллических, нефритоподобных до гигантоволоконистых, радиально-лучистых и крупнопластинчатых, от однородно-массивных до параллельно-шестоватых, плейчатых, полосчатых и др.

Сопутствующие пороодообразующие минералы чароитов значительно разнообразят и усложняют рисунок камня. За счет их появляются многочисленные текстурные элементы, главными из которых являются очковые, такситовые и другие разновидности.

Окраска минерала чароита насчитывает десятки цветов — от чистых спектральных сиреневых, фиолетовых и коричневых тонов до смешанных, различной светлоты и многочисленными оттенками розового, малинового, серого. Наиболее ценные в ювелирном отношении разновидности чароита обладают интенсивным перламутровым или шелковистым отливом, являющимся одной из важнейших особенностей этого камня. В цветовой гамме чароитов принимают участие также многочисленные окраски сопутствующих минералов, в том числе: черные, белые, светло-зеленые, медово-желтые, коричневые.

В связи с вышеизложенным задача классифицирования чароита по декоративности или качеству как рисунчатого цветного камня представляется чрезвычайно сложной и не имеет единственного решения.

Специализированных работ по изучению геммологических показателей чароита до последнего времени не проводилось. Технические условия на сортовой чароит (1976 и 1990 гг.) даже приблизительно не отражают многообразия его природных типов и базируются в основном на качественной упрощенной характеристике его окраски.

Геммологическое изучение чароита впервые было начато в 1990 г. геологическим отделом ВНИИСИМС в содружестве с ИГФМ АН Украины (теперь — ИГМ и Р).

На первом этапе исследований разработана классификация природных типов и разновидностей чароититов [1]. На основании выбранных параметров этой классификации — форма агрегатов чароита, структурно-текстурные показатели и петрогенные особенности их образования — выделено семь природных типов и более 50 основных разновидностей чароититов. Эта классификация явилась основой для разработки предварительных критериев оценки качества чароита: содержание чароита (Ч), цвет (Ц), структурно-текстурные характеристики или рисунок (С) и минеральный состав (М). Каждый из параметров разделяется на три или четыре градации, в которых значимость тех или иных свойств камня для его качества уменьшается от первой к последней. На основании возможных и допустимых для данного сорта сочетаний геммологических параметров предложены “формулы качества” чароититов. Содержание чароита и минеральный состав базировались на количественных данных, а окраска и рисунок — на качественных.

На следующем этапе исследований было проведено инструментальное изучение и количественное описание окраски и рисунка чароититов.

По результатам оптико-спектроскопических исследований установлено, что фиолетовая и сиреневая окраска чароита связана, главным образом, с примесными ионами Mn^{3+} , а коричневая — с примесью Fe^{3+} .

Авторами получены три типа оптических спектров диффузного отражения, для которых характерно присутствие двух интенсивных полос поглощения в видимой и ближней ИК-области — 520 и 930–950 нм. В симметричном спектре интенсивности этих полос приблизительно равны. Смесь красного и синего компонентов окраски обуславливают темно-фиолетовые (пурпурные) и сиреневые тона чароита. В асимметричном типе спектров интенсивность коротковолновой полосы поглощения 520 нм значительно выше, вследствие чего в окраске чароита доминируют розоватые и кремовые оттенки. В спектрах коричневого чароита коротковолновый край поглощения явно преобладает над другими спектральными особенностями, что можно связать с присутствием ионов Fe^{3+} [2].

Для измерения окраски чароита была выбрана колориметрическая система МКО и для всех основных цветовых разновидностей были рассчитаны длина волны основного цветового тона, насыщенность цвета и светлота окраски.

На автоматизированной установке для фотометрирования в белом свете были исследованы текстурные рисунки чароита и получены параметры, использованные для описания текстур их декоративных разновидностей (контрастность, анизотропия, геометрическая сложность, позитивность—негативность рисунка и др.). На основании полученных параметров построены треугольные диаграммы, на которых выделены поля, соответствующие определенным декоративным типам чароита.

Результаты лабораторных работ нефелометрических исследований шелковистого и перламутрового отливов показали возможность точной диагностики этих эффектов, их учета при решении классификационных и сертификационных задач [3]. Полученные эмпирические данные позволили объяснить некоторые вопросы природы шелковистого и перламутрового отливов у чароита.

При достаточной логичности и корректности вышеуказанных исследований возникают значительные трудности при формулировании практических рекомендаций по оценке качества чароита. Это связано с необходимостью выбора оптимального количества информативных признаков и придания строго определенной значимости отдельным численно выраженным параметрам.

В процессе накопления эмпирических сведений по качеству чароита авторы этой работы выделили 18 признаков декоративности (табл. 1).

Весь список состоит из трех общих групп. Первая — характеристики цветности [4, 5], вторая — параметры рисунка (текстуromетрические данные) [2, 6], третья — особенности восприятия человеческим глазом (психофизический эффект) [5]. Значимость того или иного признака в отношении представлений о декоративности устанавливается в определенной степени субъективно: по данным, складывающимся в торговых сделках; при подборе материала для производства тех или иных изделий, а также с учетом эстетических особенностей самоцвета. Некоторые признаки камня приобретают особую значимость при нескольких значениях в определенных группах сортности.

Ниже дается краткое описание параметров, приводимых в таблице 1, измеренных при определении качества чароитового сырья.

Таблица 1. Признаки, используемые для определения декоративности чароититов.

№	Наименование признака	Значимость	Единицы измерения и обозначение
1	Светлота	+5	% Y
2	Насыщенность основного цветового тона	+4	доли единицы P _c
3	Качество полировки	+4	% [7]
4	Интенсивность шелковистого блеска	+5	% [3]
5	Концентрация участков с шелковистым блеском	+4	%
6	Концентрация чароитового компонента	+5	%
7	Концентрация темноцветов	-5	%
8	Концентрация светлых минералов	-2	%
9	Трещиноватость	-5	номинальная шкала
10	Плюйчатость	+3	номинальная шкала
11	Зернистость	+3	мм
12	Симметричность текстурного рисунка	+3	номинальная шкала
13	Контраст текстурный	+4	%
14	Позитив-негативный характер текстурного рисунка	+2	условные единицы
15	Геометрическая сложность текстуры	+1	бит/шаг генерализации
16	Охват текстурного рисунка	+2	номинальная шкала
17	Полихромность	+3	номинальная шкала
18	Текстурная однородность	+4	номинальная шкала

1. *Светлота* — колориметрический параметр, который характеризует визуально воспринимаемую способность исследуемой поверхности. Чем меньше значение светлоты (в %), тем большее количество ахроматической (черной или серой) составляющей в цвета измеряемого объекта. При использовании номинальных шкал целесообразно пользоваться системой эталонов.

2. *Насыщенность основного цветового тона* — колориметрический параметр, определяющий степень разбавления основного спектрального цвета белым. Воспринимаемую насыщенность цвета можно охарактеризовать как кажущуюся концентрацию цветового тона. Насыщенность чистых спектральных цветов равна единице, ахроматических (белый, серый, черный) — нулю.

3. *Качество полировки* — оценка уровня максимальной полируемости, измеряемая по шкале, предложенной Э. Г. Шмавоняном [7]. Существуют специальные приборы, позволяющие измерить качество полировки в относительных единицах. За эталон полируемости принимается поверхность стекла, показатель которого принимается равным 100%. Реальные горные породы и минералы, как правило, имеют показатели полируемости более низкие. Для чароититов полируемость колеблется от 50 до 85%. При геммологической экспертизе этого сырья целесообразно использовать номинальные шкалы.

4. *Интенсивность шелковистого и перламутрового отливов (блеска)*. Показатель, измеряемый в процентах и определяющийся как соотношение интенсивности и всего отраженного от образца света к интенсивности света, преобразованного в параллельный пучок (вследствие прохождения слоистой или волокнистой сред [3]). Для чароититов, обладающих ярко выраженными эффектами шелковистого и перламутрового отлива, этот показатель достигает 20–30%, в то время как для перламутра и жемчуга не превышает 20–20%. При геммологической экспертизе интенсивность шелковистого отлива целесообразно измерять в номинальных шкалах с использованием набора эталонов, для которых этот показатель измерен с помощью приборов.

5. *Концентрация участков с шелковистым и перламутровым отливом (блеском)*. Оценка этого параметра осуществляется визуально и выражается в процентах. Чем больше чароитовых зерен обладают шелковистым отливом, тем выше качество сырья. Исключением является сливная разность чароита.

6. *Концентрация чароитовой фазы*. Чароититы — полиминеральные горные породы, поэтому их геммологическая ценность

существенно определяется концентрацией собственно чароитового компонента. Оценка этого параметра осуществляется визуально в процентах.

7. *Концентрация темноцветных минералов.* Введение этой оценки необходимо в связи с тем, что темноцветные минералы в значительной степени ухудшают декоративность чароитов — понижают общую оценку светлоты, плохо полируются, образуют крупные латеральные скопления, мешающие изготовлению ювелирных изделий. Оценка этого параметра производится визуально.

8. *Концентрация светлых минералов.* Светлые минералы (кварц, пектолит и т. д.) не всегда являются нежелательными. Существуют образцы, в которых сочетание чароита со светлыми минералами в значительной степени повышает их декоративность. Однако, исходя из общих соображений, присутствие посторонних минералов понижает концентрацию собственно чароитовой фазы, что негативно влияет на оценку декоративности. Оценка этого параметра производится визуально в номинальных шкалах.

9. *Трешиноватость.* Оценка этого параметра осуществляется по результатам наблюдений в номинальной шкале (в баллах).

10. *Плоичатость.* Резко снижает прочностные свойства чароитов. Оценивается в номинальной шкале — в баллах.

11. *Зернистость чароитовых агрегатов.* Наиболее декоративными свойствами чароитовые агрегаты обладают при размерах агрегатов от 3 до 5 мм. Измерение этого параметра традиционно в мм. Исключением являются сливные разности чароитов, где подобные измерения неуместны. Для скрытокристаллических и тонкокристаллических разностей целесообразно применять особые шкалы, позволяющие придать высокие показатели значимости наиболее декоративным разностям.

12. *Симметричность текстурных рисунков.* Наиболее декоративными разностями чароитов являются те, где рисунок является наиболее симметричным, т. е. обладает планаксиальными элементами симметрии бесконечного порядка L_{∞} , поэтому, оценивая сортность камня, можно пользоваться шкалой, в которой порядок планаксиальных элементов симметрии является оценкой симметричности текстуры. Например, если имеет место L_2 , то оценкой симметричности текстурного рисунка будет показатель, равный 2.

13. *Контраст текстурного рисунка.* Оценка, указывающая на различие в светлоте основных текстурообразующих элементов (текстурных мотивов и композиций). Измеряется как коэффици-

ент вариации оценок светлоты на изображении текстуры (%). Наиболее декоративные разности чароитов обладают высокими показателями текстурного контраста. Исключением являются сливные разности. Эта оценка может также измеряться в номинальных шкалах.

14. *Позитив–негативный характер текстурного рисунка.* Оценка принимает два значения — “+1” и “-1”, в зависимости от того, как выражен текстурный рисунок — темными элементами на светлом фоне (+1), или наоборот. Поддается визуальному определению, однако, в некоторых случаях, это сопряжено с трудностями, связанными с субъективным характером восприятия.

15. *Сложность текстурного рисунка.* Может измеряться в соответствии с разработанной методикой текстурометрического анализа [8] и указывает на количество геометрической информации, содержащейся в изображении.

16. *Охват текстурного рисунка.* Показатель, позволяющий отметить ту особенность, что наиболее привлекательный вид имеют образцы, в которых текстурный рисунок охвачен полностью, нет различий рисунка на краях и в центре изучаемой поверхности, нет грубых различий в светлоте и окраске образца. Количественно этот показатель может быть измеренным по данным текстурометрического анализа, однако, наиболее эффективной является визуальная оценка в балльной шкале.

17. *Полихромность* — показатель, указывающий на присутствие в образце кристаллов чароита с различной окраской. Данный параметр может быть измеренным лишь в номинальной шкале, причем, его использование требует специальной содержательной подготовки материала, поскольку описание обширных коллекций требует известного единообразия.

18. *Текстурная однородность.* Оценивается в номинальной шкале.

Данный перечень используемых параметров не является необходимым и достаточным и может быть изменен в соответствии с характером решаемых прикладных вопросов.

Установленные признаки декоративности чароита позволяют создавать классификационные системы для определения индекса декоративности (R) или качества чароитового сырья. Индекс декоративности — мера подобия образца к множеству образцов из оптимизированной коллекции. В основу алгоритма расчета R положен критерий подобия Роджерса–Танимото.

В целом можно кратко описать два основных принципиальных направления по оценке чароитового сырья.

Первое направление является наиболее простым и может быть легко реализованным для упрощенной оценки качества чароита. Оно заключается в разработке для отдельных признаков качественных эталонных классификаций по степени его проявления и придать ему определенное значение. Оценка признака производится визуально в процентах или долях единицы. Общее суммирование значения признаков в итоге дает оценку декоративности камня.

Второе — предусматривает создание специальных компьютерных программ “GRAFOLOG”. Построение такой классификационной системы для коллекции образцов чароититов осуществляется путем их взаимного попарного сравнения, приводит к одному из качественных решений типа: “более декоративен”, “менее декоративен”, “отношение не определено”. Структура такого рода операций описывается графом отношений. Графологическая модель позволяет классифицировать сколь угодно большое количество образцов, описанных большими наборами признаков. При таком классифицировании, определяющем лишь меры подобия образцов, а операции выделения каких-либо групп или подгрупп отсутствуют. По мере увеличения количества образцов в коллекции и расчета их взаимного подобия, происходит накопление базы данных (этап обучения), которая пополняется лишь данными, существенно отличными от уже имеющихся. Введение в базу данных сведений об образцах, подобных друг другу, или тех, которые уже имеются, исключаются. Таким образом, создается оптимальная коллекция, необходимая для решения всего спектра геммологических задач.

Таким образом, пользуясь вполне четкими эмпирическими сведениями о камнесамоцветном сырье, мы можем создать оптимальные базовые коллекции, включающие как сами образцы, так и их описание, решать проблемы сопоставления различных сортов, делать экспертные заключения в рамках исторически сложившейся аксиоматики, а также строить геммологические классификации и шкалы сортности, необходимые для производственных организаций.

При установлении индекса декоративности чароита неизбежно возникает проблема придания строго определенной значимости отдельным численно выраженным параметрам. Так, например, при оценке декоративности чароититов, важную роль играют по-

Таблица 2. Шкала показателей номинальной значимости признаков.

Показатель номинальной значимости	Определение содержания данного показателя значимости	Балльная оценка
-5	Признак исключительно сильно понижает декоративность сырья	1
-4	Признак сильно уменьшает декоративность сырья	2
-3	Признак умеренно уменьшает декоративность сырья	3
-2	Признак незначительно уменьшает декоративность сырья	4
-1	Признак скорее уменьшает декоративность сырья, чем увеличивает	5
0	Не влияет на оценку декоративности	
+1	Признак скорее увеличивает декоративность сырья, чем уменьшает	6
+2	Признак незначительно увеличивает декоративность сырья	7
+3	Признак умеренно увеличивает декоративность сырья	8
+4	Признак сильно увеличивает декоративность сырья	9
+5	Признак исключительно сильно повышает декоративность сырья	10

казатели интенсивности шелковистого отлива [3], в то же время такой параметр, как длина волны доминирующего цветового тона, представляется практически неуместным, поскольку и коричневые, и розовые, и фиолетовые разновидности этого камня по-своему привлекательны и в равной степени могут быть отнесены как к ювелирным, так и к поделочным типам.

Поэтому введение номинальной [9] шкалы оценок значимости для всех параметров, определяющих декоративность сырья, является ключевым при решении всего комплекса названных проблем (табл. 2). В таблице 2 приведена балльная оценка значимости, которая более удобна, так как не содержит знаков. При оценке значимости признаков, наряду с номинальной, могут быть использованы также вероятностная шкала, основанная на оценках вероятности истинности соответствующего понятийного определения, а также стоимостная шкала, указывающая на значимость признака посредством его прямой оценки.

Введение этих шкал не изменяет логической сути процедуры определения значимости признаков, однако, в некоторых случаях, делает более удобными и понятными производимые операции, более наглядными результаты.

Коммерческая ценность чароитового сырья лишь частично описывается списком декоративных признаков, приведенных в табл. 1. Конечная стоимость должна корректироваться экономическими, гигиеническими и другими видами информации. Например, чароит ювелирного качества (по оценкам декоративности) может содержать радиоактивные минералы, что несомненно является решающим фактором при определении его стоимости.

С целью наиболее оптимального решения коммерческих вопросов можно дополнить описанную ранее таблицу параметров, при этом естественный ее смысл изменится и не будет соответствовать монотетическому представлению о декоративности. В перечень параметров, определяющих конечную стоимость сырья, следует, по нашему мнению, ввести:

- показатель частоты встречаемости данной текстурной и цветовой разности;
- показатели стоимости добычи;
- показатели радиоактивности;
- показатели частоты встречаемости образцов с большим и малым весом (размерами);
- показатели спроса на рынке;
- показатели, указывающие на процент выхода готовой продукции из данного объема сырья и т. д.

1. Бухтиярова Е. В., Смирнов А. А. Основные декоративные типа чароитов и условия их образования // Тезисы докладов II Всесоюзного геммологического совещания.— Черногоровка, 1989, с. 214–216.
2. Индутный В. В., Таран М. Н., Игнатов С. И., Бухтиярова Е. В., Смирнов А. А. Геммологическое изучение цветовых и текстурных характеристик чароита месторождения “Сиреневый камень”.— Киев, Препринт ИГФМ АН УССР, 1991, 45 с.
3. Бухтиярова Е. В., Смирнов А. А., Индутный В. В., Таран М. Н. Природа шелковистого перламутрового отливов чароита // Мин. журнал, 2, 1992, т. 14, №2, с. 95–99.
4. Колориметрические стандарты международной осветительной комиссии и их применение.— М.—Л.: типография им. Володарского в Ленинграде, 1934, 106 с.
5. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике.— М.: Мир, 1978, 592 с.
6. Индутный В. В., Таран М. Н., Назаров Ю. Н., Дунаева Г. В. Количественная оценка данных о текстуре и цвете декоративных камней как критерий определения их сортности и коммерческой стоимости.— Киев, Препринт ИГФМ АН УССР, 1990, 49 с.
7. Шмавонян Э. Г. Оценка степени полируемости каменных материалов с помощью блескомера НИКС–М // Строительные материалы, 1974, №9, с. 17–19.
8. Индутный В. В. Измерение и стандартизация текстурных разностей горных пород, используемых для производства облицовочных плит и декоративных изделий // Строительные материалы, 1990, №10, с. 13–14.
9. Елисеева И. И., Рукавишников В. О. Группировка, корреляция, распознавание образов (статистические методы классификации и измерения связей).— М.: Статистика, 1977, 143 с.

ГЕММОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ ОПАЛОВ

Е. М. Сучкова, В. В. Афанасьева

По мере накопления успехов в области синтета и облагораживания (улучшения геммологических свойств) ювелирных камней задачи геммологов по диагностике и идентификации ювелирных материалов все более усложняются. Параллельно с появлением новых видов синтетических ювелирных материалов в геммологии идет процесс совершенствования методов и аппаратуры для диагностики ювелирных материалов.

В последнее время на наш внутренний рынок поступает большое количество ювелирных материалов различного происхождения, в том числе и благородных опалов: природных, синтетических, природных облагороженных, составных камней, имитаций. Задача усложняется еще и тем, что отечественные фирмы выпускают опалы, которые труднее отличить от природных, чем опалы Жильсона. Появились сведения о том, что триплеты из этих камней выдают за природные. Идентифицировать подобные материалы может лишь эксперт-геммолог, обладающий определенной квалификацией. Таких специалистов готовит Национальный Геммологический Центр при кафедре геммологии МГРИ (Московского геологоразведочного института), но их пока очень мало. Учитывая, что цены на природные благородные опалы превышают цены на синтетические в несколько десятков раз (от трех-четырех, до тридцати-сорока), становится ясно, насколько важна задача распознавания материалов, выдаваемых за природный благородный опал.

Как драгоценный камень благородный опал известен в Европе с древнеримской эпохи. Впервые в Европу он, вероятно, попал из Индии, а затем поступал с месторождений Либанка и Симонка, расположенных ныне на границе Венгрии и Чехии. В 16-м веке европейцы познакомились с благородными опалами из вулканических месторождений Мексики, среди которых особую известность получил огненный. Открытие в конце 19-го века в Австралии богатейших месторождений благородного опала в древних корях выветривания привело к формированию новых условий на мировом рынке благородного опала и определяет его конъюнкту-

ру до сих пор. Австралийские опалы наиболее представительны по количеству добываемого сырья (95% мировой добычи), разнообразны по декоративным особенностям и считаются лучшими по геммологическим свойствам, а потому в мировой коммерческой практике рассматриваются как своего рода эталон и ценятся дороже остальных. На основании многолетнего опыта их добычи, описания, изучения были разработаны критерии оценки качества благородных опалов и выделены основные типы декоративных разновидностей. По основной (фоновой) окраске благородные опалы делятся на:

- 1) темноокрашенные,
- 2) светлоокрашенные (молочно-белые, кремовые),
- 3) прозрачные бесцветные (так называемые "кристаллические").

Чем темнее фон камня, тем интенсивнее проявляется оптический эффект цветовой игры, поэтому опалы с черным фоном ценятся дороже. По типам рисунка (узора) цветовой игры, одного из главных критериев качества, наиболее известны следующие разновидности.

Арлекин — узор цветовой игры образуется из разноцветных пятен угловатой формы, меняющих цвет при повороте камня под лучом света. Название разновидности отражает сходство рисунка с костюмом персонажа итальянской народной комедии, состоящим из разноцветных ромбических лоскутков. В зависимости от вида и расположения цветowych пятен выделяют несколько разновидностей арлекина [1].

Часто встречаются также названия флеш, флейм, пинфайе. Флеш — опал с цветовой игрой в виде внезапно вспыхивающих и исчезающих разноцветных бликов (отблесков). Флейм (пламя) — имеет цветовую игру в виде узких длинных полос (лент), подобных языкам пламени. Пинфайе — представляет собой узор из очень мелких, точечных цветowych пятен, рассыпанных как искры на фоне основной окраски камня. В литературе описывается около двух десятков декоративных разновидностей опала [1]. Некоторые из них встречаются практически на любом месторождении, другие характерны для определенного генотипа или конкретного месторождения. В России месторождение благородного опала было открыто в 1986 году в Приморье [2]. До этого в литературе лишь перечислялись находки благородного опала в различных регионах (на Украине, в Забайкалье, в Восточной Сибири).

С давних времен известны способы обработки опала с целью усиления световой игры. Камень пропитывали органическим веществом (маслом, сахарным сиропом, медом), которое затем выжигали серной кислотой. Оставшиеся в камне углеродистые частицы создавали потемнение фоновой окраски вплоть до черной, что усиливало эффект цветовой игры. Соккрытие трещин достигалось пропиткой маслами, воском, глицерином, в настоящее время — пластиком. Имитации благородного опала изготавливаются из стекла, пластика. Широко известна на западном рынке имитация под названием “камень Слокума” [3].

Попытки синтеза благородного опала предпринимались с начала 20-го века, но они не могли иметь успеха до тех пор, пока с помощью электронной микроскопии не была расшифрована физическая сущность феномена цветовой игры. Первыми патент на изготовление благородного опала получили в 1964 году австралийские ученые А. Гаскин и П. Даррах, но их разработка не закончилась промышленным производством. На мировой рынок первые партии синтетических благородных опалов начали поступать в конце 1973 года. Технология их производства была разработана швейцарским ученым П. Жильсоном, они получили широкую известность как опалы Жильсона. Позднее синтетические опалы, изготовленные по этой технологии, стали выпускать две японские фирмы. В нашей стране разработкой синтеза благородного опала начали почти одновременно заниматься в Новосибирске (ИГиГ СО АН СССР) и во ВНИИСИМС (г. Александров). В ювелирной промышленности первыми, однако, стали использовать опалы Новосибирска, так как в Александрове работы были временно прекращены. Опалы Жильсона и новосибирские не могут считаться полным аналогом природного благородного опала, поскольку содержат до 16% органического вещества [4], которое со временем стареет и ухудшает качество опала, уменьшая прозрачность и цветовую игру.

Благородный опал, синтезированный во ВНИИСИМС (автор разработки — Л. И. Самойлович) по всем физико-химическим и геммологическим свойствам идентичен природному, что дает основание считать его полным аналогом последнего [4]. Это подтверждено экспертным заключением ГИА США, выданным на черный синтетический опал ВНИИСИМС. В настоящее время промышленный выпуск синтетического благородного опала ВНИИСИМС налажен в АО “Алмазтехнокристалл”. Визуальное сравнение кабошонов из опалов ВНИИСИМС и жильсоновских

с природными (австралийскими) показало, что наши опалы труднее отличить от природных, чем жильсоновские.

Мы провели сравнение геммологических свойств природных благородных опалов с синтетическими, обработанными с целью выделения ключевых идентификационных признаков для распознавания происхождения материалов, выдаваемых за благородный опал. Поскольку геммологам приходится чаще всего иметь дело с обработанными камнями, вставленными в оправу, когда выбор диагностических методов ограничен, мы сосредоточили внимание на визуальных признаках, которые можно видеть невооруженным глазом или при небольшом увеличении (10–15^x). Ниже приводим результаты, основанные на собственных наблюдениях и литературных данных [3, 5].

Характерные черты природного благородного опала

Цветовые пятна расположены хаотично, как правило, разного размера и разной формы и образуют рисунок, известный по описанию. Субструктура цветового пятна в некоторых случаях представляет собой поверхность как бы густо заштрихованную тонкими штрихами (полосами), ориентированными параллельно друг другу. Между цветовыми пятнами нет резких границ, они незаметно переходят одно в другое. Если камень достаточно прозрачен, иногда видно, как плоскость цветового пятна, ориентированная под углом к поверхности, уходит в глубину. Следует также обращать внимание на минеральные включения, являющиеся однозначным признаком природного происхождения. В хорошо просвечивающем камне это могут быть белые непрозрачные выделения раскристаллизованного кремнезема: шаровидные сферолиты, “снежные хлопья”, “иней”. Вулканогенные опалы имеют свои характерные (типоморфные) включения.

Характерные черты синтетического благородного опала зарубежных фирм (Жильсон, Япония)

Главным признаком является субструктура цветowych пятен, по виду напоминающих кожу ящерицы или рыбу чешую [3–5]. Границы между цветовыми пятнами резкие, зазубренные, пилообразные, или напоминают морщинистый шов. В расположении цветowych пятен наблюдается четко выраженная полосчатость, если смотреть сбоку, то пятна выстраиваются в колонны.

Характерные черты синтетического благородного опала ВНИИСИМС

Черта, общая для синтетических опалов как наших, так и зарубежных, — упорядоченное, закономерное расположение цветowych пятен. Просмотр большого количества образцов в сырье и в кабошонах позволил выяснить характер закономерности. В зависимости от ориентировки поверхности кабошона по отношению к направлению цветных слоев в сырье цветовая игра наблюдается в виде узких разноцветных полос, параллельных друг другу или загибающихся в одном направлении — “слоистый рисунок”, или в виде одноразмерных округлых небольших (0.1–0.2 мм) цветowych пятен, расположенных рядами — “искристый рисунок”. Эти два основных вида рисунка могут наблюдаться и на одном кабошоне: сверху может быть виден “искристый рисунок”, а сбоку — “слоистый”. В одном кабошоне черного опала нами наблюдался рисунок “павлиний глаз” — концентрически-зонально расположенные цветные полосы с цветowym пятном в центре. Иногда наблюдались участки цветовой игры с хаотичным расположением цветowych пятен. Такие участки очень трудно отличить от природного опала. В природных опалах (особенно белых) также может наблюдаться упорядоченность в расположении цветowych пятен, особенно, если они представлены полосами, но в синтетических опалах эта закономерность выражена гораздо более четко. Субструктура цветowych пятен опалов ВНИИСИМС не имеет столь характерного для опалов Жильсона вида “кожи ящерицы”, в то же время при небольшом увеличении во многих кабошонах наблюдалась “заштрихованность”, характерная для природных опалов.

Таким образом, ключевым идентификационным признаком для различия природных и синтетических опалов являются характерные черты поверхности, которые можно обнаружить визуально. К люминесценции как диагностическому признаку для различия природных и синтетических опалов следует относиться осторожно, так как, с одной стороны, в природных опалах люминесценция присутствует не всегда: некоторые опалы инертны к УФ-облучению, но есть и синтетические опалы, инертные к УФ-облучению. С другой стороны, например, в австралийских белых опалах и в опале Жильсона УФ-люминесценция при коротковолновом излучении визуально схожа. Поэтому люмине-

сценцию предлагаем отнести к неоднозначным признакам, которые следует применять только в совокупности с другими.

Характерные черты облагороженных опалов и имитаций

Характерным признаком “облагороженной” поверхности опала являются “перчинки” (углеродистые частицы), обилие которых создает темный фон поверхности камня.

При диагностике имитаций помимо характерных черт поверхности ключевыми признаками являются плотность, показатель преломления, для пластика — тест “горячая игла”.

Приведенные выше идентификационные признаки могут составить основу краткого методического руководства по распознаванию происхождения ювелирных материалов, выдаваемых за природный благородный опал.

1. *Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К.* Благородные опалы природные и синтетические.— Новосибирск: Наука, 1987.

2. *Сумкова Е. М., Мельников Е. П., Зотова Т. К., Балакирев В. Г., Ахметова Г. Л., Сторожевых Т. Н.* Геммологические особенности благородных опалов Дальнего Востока // Геология и разведка недр, 1992, №9.

3. *Элуэлл.* Искусственные драгоценные камни.— М.: Мир, 1981.

4. *Самойлович Л. А.* Синтетические благородные опалы и иризирующие материалы // Разведка и охрана недр, 1992, №9.

5. *Балицкий В. С., Лисицына Е. Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней.— М.: Недра, 1981, 158 с.

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ НЕСОРТОВЫХ ЖАДЕИТИТОВ

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, С. Н. Гончарова

Жадеит относится к ювелирным камням высокого класса. Он представляет собой почти мономинеральную породу, сложенную пироксенами жадеитового ряда, и, строго говоря, именуется жадеитит. “Жадеит” — это коммерческое название жадеитита, имеющего высокие декоративные свойства и представляющего интерес как ювелирный и ювелирно-поделочный камень.

Привлекательность жадеитита как самоцвета обусловлена его зеленой окраской, прозрачностью в тонких пластинах, замысловатым текстурным рисунком. По существующей в настоящее время на внутреннем рынке системе оценки качества [1, 2] в настоящее время выделяют три основных класса этого камня: ювелирный — изумрудно- и травяно-зеленый, просвечивающий до прозрачного; ювелирно-поделочный — серый с прожилками и неправильной формы пятнами сочно- и нежно-зеленого, просвечивающего и непрозрачного; поделочный — зеленовато-белый с пятнами зеленого непросвечивающего жадеитита. На внешнем рынке этим классам с некоторой долей допущения соответствуют торговые сорта империл, коммерциал, и утилити.

Жадеитит встречается в природе редко, а промышленные его скопления единичны. На территории СНГ наиболее крупное месторождение, по качеству сырья и масштабам минерализации сопоставимое с бирманскими, находится в северо-западном Прибалхашье (Республика Казахстан), в России известно несколько месторождений: Левокечпельское и Пусьерка на Полярном Урале и Борусское в горах Западного Саяна.

Месторождения, как правило, представляют собой совокупность жадеититовых тел, сложенных в основной массе несортovým сырьем белого, серого и зеленовато-серого цвета. Сортовой камень составляет лишь первые проценты от общего объема жадеитовой породы. В связи с этим разработка методов повышения качества несортového материала приобретает особую актуальность, так как позволяет увеличить объемы использования в камнерезном деле жадеита-сырца, что в конечном итоге дает возможность повысить эффективность эксплуатации месторождений.

Существует множество способов улучшения декоративных свойств ювелирно-поделочных камней. Известно, что в странах Юго-Восточной Азии (Китай, Бирма) найдены методы облагораживания жадеитита, но конкретные методики в литературе отсутствуют.

Во ВНИИСИМС еще в семидесятых годах проводились пробные работы по улучшению окраски жадеитита, и были получены положительные результаты. Однако опыты велись на случайных образцах, не привязанных к определенным объектам и типу сырья, поэтому их воспроизводимость была низкой. С начала 1990 г. работы по облагораживанию несортowego и низкосортного жадеитита были возобновлены. Удалось создать методику окрашивания казахстанского жадеитита, а впоследствии установить ее принципиальную пригодность для работы с полярноуральским и саянским сырьем.

Исследования проводились на основе всестороннего минералого-петрографического изучения и последующей типизации природных разновидностей жадеититов. Это позволило установить условия подбора материала и тем самым добиться устойчивых результатов в работе.

Предлагаемая методика облагораживания позволяет светло-серые и белые разновидности камня, не используемые в ювелирном деле, окрашивать в зеленый цвет различных оттенков, повышая тем самым сорт до поделочного и ювелирно-поделочного. В ее основу положен способ поверхностного прокрашивания, поэтому обработке подвергаются готовые изделия из несортowego камня. Методика включает следующие этапы: изготовление образца, подготовку его к восприятию красителя, собственно прокрашивание и закрепление полученной окраски. Технологический цикл составляет около сорока дней. В результате изделия приобретают устойчивую окраску, сопоставимую по декоративным свойствам с окраской природных поделочных и ювелирно-поделочных жадеититов. Глубина прокрашивания достигает 0.3–0.5 мм.

При разработке методики в эксперименты было вовлечено более 150 образцов пород с вышеперечисленных месторождений. Из каждого образца вырезалось не менее четырех пластин, часть из которых в опыт не вводилась и служила эталоном цвета исходного материала. Условия опытов были одинаковыми. Выход конечной продукции с улучшенными декоративными качествами составил около шестидесяти пяти процентов.

Проведение комплексных исследований вещественного состава и структурно—текстурных особенностей жадеититов до и после облагораживания позволило установить зависимость между минеральным составом, текстурой, структурой, механическими свойствами жадеититов с одной стороны и их способностью воспринимать окраску — с другой.

Установлено, что лучшим исходным материалом служит практически мономинеральный жадеитит (более 90% жадеита) с бледной собственной окраской. На месторождениях Полярного Урала подавляющая часть объема жил сложена именно таким белым, серым или светло—зеленовато—серым камнем. На Борусском же месторождении картина несколько иная. Здесь жадеитовая порода в целом имеет более интенсивную окраску, белых и светло—серых разновидностей практически нет. Поэтому положительные результаты были получены только на наиболее светлоокрашенных образцах. Опыты же с жадеититом, обладающим густой естественной окраской в любой тональности (серой, зеленой, синей) оказались неудачными.

Очень важным этапом в методике облагораживания жадеитита является подготовка изделий к восприятию красителя. Она заключается в травлении поверхности рабочего материала раствором разбавленной кислоты с целью создания мелких пор для проникновения красящего вещества. При этом механизм травления снижает качество полировки. Поэтому правильный выбор режима воздействия кислоты является весьма важным моментом, включающим подбор концентрации и времени воздействия реактива. Степень разрушения поверхности образца травлением оценивалась путем визуального определения пористости в процентах на площади в 1 см^2 . Оказалось, что при равномерной микротрещинной пористости, составляющей не более 5%, снижение полировки практически незаметно и эффект окрашивания наилучший. При пористости 5—10% разрушенная поверхность может быть восстановлена парафинированием с последующей полировкой мягкой тканью. Но пористость в 10% уже является предельно допустимой для сохранения положительного эффекта прокрашивания.

Понятно, что интенсивность травления, помимо концентрации кислоты и времени ее воздействия, зависит от минерального состава обрабатываемой породы. Анализ имеющихся данных указывает на то, что для жадеититов Полярного Урала (месторождение Левый Кечпель) присутствие примеси натролита в количествах

меньших 1.5–2% позволяет получить хорошие результаты при прокрашивании. Больше же количество цеолитов, легко растворимых при нагревании даже в разбавленных кислотах, приводит к слишком сильному разрушению полированной поверхности изделий. Поэтому для таких пород нужно специально подбирать режим травления. При этом морфология выделения минералов–примесей также играет немаловажную роль. Рассеянный в межзерновом пространстве натролит (например, в качестве цемента в участках дробления) после травления оставляет слишком шероховатую поверхность, на которую краситель ложится неравномерно или излишне густо. Предпочтительнее прожилковая форма присутствия и малые содержания цеолитов.

При работе с сырьем Борусского месторождения установлено, что на результаты травления влияет количество и характер выделений анальцима. Допустимая норма его содержания при прожилковой и межзерновой форме выделений составляет около 7%. Точечно–дисперсное распределение этой примеси по спайности жадеита не вызывает отрицательного эффекта при содержании до 10%.

Существенными факторами, имеющими немаловажное значение для благоприятного хода процесса облагораживания, являются величина и форма зерен, структурные неоднородности строения и степень трещиноватости пород. Наиболее оптимальными для прокрашивания оказались средне– и мелкозернистые породы, обладающие гранобластовой структурой в сочетании с лейстовидной, радиально– и метельчато–лучистой. При этом наличие структурных неоднородностей способствует более легкому проникновению красителя. В породах с крупной зернистостью прокрашивание имеет резко контрастный характер, невозможно достичь однородной зеленой окраски, и становится заметной ее искусственная природа.

Благоприятным фактором для облагораживания является микротрещиноватость, так как в отдельных случаях благодаря ей окраска ложится на камень в виде мелкопятнистого рисунка, что улучшает его декоративность.

В результате экспериментов выяснилось также, что состав породообразующих пироксенов влияет на тональность вновь приобретенной окраски. Так, сочно–травяно–зеленый цвет появляется в результате опытов с образцами существенно жадеитового состава (жадеит составляет 90% и более). Наличие омфациита в породе в количестве 10–15% придает зеленому цвету голубой оттенок, а

при увеличении его доли до 40% в прокрашенном образце фиксируется заметный синий оттенок.

Сравнение качества окраски изделий различной формы позволило установить, что лучше всего красящий раствор ложится на ровные или сфероидальные поверхности (например, пластины и кабошоны). Если поверхность имеет углы, окраска получается пятнистой, в местах перегибов она более густая, благодаря эффекту, напоминающему двойное прокрашивание. Поэтому для облагораживания предпочтительнее готовить материал в форме кабошонных изделий или плоских пластин.

Изучение шлифов облагороженного материала позволило установить близость характера распределения зеленой окраски в природных и прошедших эксперимент жадеититах. Наиболее интенсивное окрашивание в изученных образцах отмечается по трещинкам и мелким порам, а также вокруг структурных неоднородностей, где оседает краситель. Кроме того, со структурными неоднородностями связано появление рисунчатости, повышающей декоративные свойства материала. Таким образом, светлоокрашенные несортные жадеититы приобретают сочную зеленую окраску, близкую к окраске лучших образцов природного ювелирно-поделочного камня сорта коммершиал.

Изучалась и устойчивость окраски к воздействию различных физических и химических факторов. Установлено, что вновь приобретенная окраска устойчива к действию солнечного света, а также к воздействию следующих реагентов при комнатной температуре: воды, спирта, ацетона, бензина, глицерина, щелочей, концентрированной соляной кислоты. Разрушение лишь происходит под действием концентрированной азотной кислоты.

Применение предлагаемой методики облагораживания жадеитита позволяет значительно улучшать декоративные свойства природного сырья, переводя в ранг поделочного и ювелирно-поделочного тот камень, который в настоящее время практически не находит применения. С учетом того, что львиная доля (до 90—93%) в жадеитоносных телах месторождений приходится на несортной и низкосортный камень, становится очевидным, что перевод даже незначительного количества жадеитита из сорта утилити (поделочный) в сорт коммершиал (ювелирно-поделочный) может существенно повысить эффективность использования месторождений.

1. *Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В.* Жадеит.— М.: Недра, 1992, 144 с.
2. *Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней.— М.: Недра, 1982, 278 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ К ОБЛАГОРАЖИВАНИЮ БИРЮЗЫ

Т. В. Соболева, И. Б. Махина, Н. В. Астафьева

Бирюза, с глубокой древности применявшаяся в ювелирных изделиях, пользуется большим спросом и поныне. По классификации Е. Я. Киевленко [1] она относится к ювелирным (драгоценным) камням IV порядка.

На известных месторождениях лишь небольшая часть бирюзы (5–10%) является ювелирной. В основном же она встречается в виде рыхлых бледноокрашенных “мелоподобных” разновидностей. Такая бирюза непригодна для изготовления ювелирных изделий из-за низкой твердости и бледной окраски. В связи с этим в общем количестве реализуемой на мировом рынке бирюзы более 60% облагороженной, окрашенной и синтетической. Результаты работ многочисленных исследователей по облагораживанию и синтезу бирюзы обобщены в монографии В. С. Балицкого и Е. Е. Лисицыной [2].

Существует ряд методик по улучшению геммологических свойств бирюзы. В основном в них предусмотрено измельчение и последующее прессование с добавлением красителей и цементирующих веществ. При такой обработке теряется неповторимая декоративность природного камня. Эти способы следует считать не облагораживанием, а “реконструированием” или “воссозданием” бирюзы.

Нами были проведены исследования по облагораживанию низкосортной бирюзы месторождений трех геолого-промышленных типов. Первые опыты были проведены с бирюзой Техутского месторождения (Армения), относящегося к техут-кальмакырскому типу.

Суть процесса заключалась в пропитке образцов бирюзы калиевым жидким стеклом с добавлением модификаторов и отвердителей. Иногда для усиления окраски использовались неорганические и органические красители. Жидкое стекло относится к неорганическим клеям. В ряде работ имеются сведения о применении неорганических клеев для пропитки пористых пород, что позволяет получать чрезвычайно “прочные камни” [3]. Неорганические клеи относятся к одной из групп широкого класса неорганических связующих веществ [4]. Связующими называются со-

ставы, обладающие смачиванием, адгезией и способные к самопроизвольной конденсации (отверждению) при нормальных условиях или при изменении условий (нагревание, изменение рН, взаимодействие с отвердителем).

Растворы жидких стекол содержат мономерные и полимерные катионы. Степень полимеризации кремнекислородных анионов в растворах жидких стекол невелика по сравнению с органическими полимерами.

Согласно М. А. Матвееву и А. И. Рабухину [3], жидкие стекла — это истинные растворы, сочетающие свойства электролитов и растворов полимеров и содержащие мономерные катионы щелочных металлов и полимерные кремнекислородные анионы с небольшой степенью полимеризации. Опрытальным для облагораживания бирюзы является стекло с кремнекислородным модулем 2.7–3.0; рН жидких стекол 11–12.

Для повышения водостойкости, теплоустойчивости, механической прочности и кислотостойкости используют различные модификаторы. Устойчивость связей сохраняется, если модификатор вводят в количестве не более 0.25% [4].

Установлено, что наиболее подходящей для облагораживания без нарушения целостности камня будет являться высокопористая бирюза.

При изучении минералогии Техутского месторождения в бирюзе было обнаружено присутствие различных минеральных примесей. Содержание и состав примесей контролировался в шлифах, иммерсионных препаратах рентгенофазовым, термическим и микрорентгеноспектральными анализами. При изучении химического состава техутской бирюзы и расчете результатов анализов на кристаллохимические формулы, известным кислородным методом “по зарядам” и определения типа и количества в ней различных примесей других минеральных фаз (ярозит по SO_3 , кварц по SiO_2 , опал по SiO_2 и избытку воды, аллофаноидных фаз по SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O) было установлено наличие трех типов бирюзы по составу — прокварцованной, опализованной и аллофанизированной [5].

Прокварцованной оказалась бирюза главным образом из пирито-кварцевых прожилков, опализованная и аллофанизированная бирюза наблюдалась в желваках-вкрапленниках.

Примесь кварца, а не опала, в бирюзе однозначно фиксируется количеством SiO_2 в анализах при относительно низком содержании воды. Примесь кварца колеблется от 3 до 17%.

Опализованная бирюза отличается от прокварцованной более высокой стехиометрией состава, повышенным содержанием воды, присутствием постоянной примеси опала (до 30%). Избыточный алюминий в опализованной бирюзе отсутствовал. Специальные фазовые исследования бирюзы с получением содовых вытяжек, извлекающих из проб опаловый кремнезем, показали, что кремнезем экстрагировался только из опализованной бирюзы.

Аллофанизированная бирюза отличается высокой стехиометрией состава и определенным совершенством структуры, что показывают результаты рентгеновского и ИК—спектрометрического ее изучения [5]. Количество Al_2O_3 в этой бирюзе во всех случаях находится в существенном избытке по сравнению с теоретическим. Подтверждением примеси аллофана в бирюзе является дополнительный экзопик на кривой ДТА, свидетельствующий о кристаллизации муллита из аллофана при прокаливании бирюзы до $1000^\circ C$. Наличие муллита подтверждается дублетом с отражениями α_2/η 0.338 и 0.342 нм на дифрактограммах прокаленного остатка. Содержание примеси аллофана в бирюзе колеблется от 5 до 50%.

Все три типа бирюзы различны по физическим свойствам. Для оценки ее ювелирных качеств важны твердость, окраска, плотность и эффективная пористость. Все эти свойства были изучены для трех типов бирюзы Техутского месторождения [6]. Микротвердость прокварцованной бирюзы колеблется от 190 до 520 $кг/мм^2$, опализованной — от 180 до 420 $кг/мм^2$, аллофанизированной от 100 до 275 $кг/мм^2$. Изменчивость микротвердости объясняется неравномерностью распределения минеральных примесей.

Данных по величине пористости бирюзы в опубликованной литературе не встречено. Между тем, это свойство наиболее важно при разработке технологий облагораживания бирюзы без нарушения целостности камня. Для исследования нужны мономинеральные образцы размером $1 \times 1 \times 2$ $см^3$. Были отобраны образцы всех выделенных типов. Наименьшую пористость обнаружила прокварцованная бирюза — 8–10%, а наибольшую — опализованная (20–30%). Аллофанизированная бирюза по эффективной пористости заняла промежуточное положение — 15–18%.

Увеличение эффективной пористости у опализованной бирюзы объясняется присутствием высоко пористого опала. Благодаря глобулярному строению опал имеет большое количество микро-

пор с радиусом менее 1.5 нм, соединяющихся иногда в каналы. Из-за большой удельной поверхности опал обладает сильно выраженной сорбционной способностью, с чем связано высокое содержание в нем воды и различных примесей.

Для опытов был отобран образец бледно-голубой опализованной бирюзы и распилен на пластинки толщиной 1.5–2 мм. Микротвердость варьировалась от 42 до 67 кг/мм² при нагрузке 20 гс, эффективная пористость равнялась 24.7%. По результатам пересчета в ней содержалось 7% опала.

Для пропитки использовалось жидкое стекло с модулем 3. В качестве модификаторов добавлялось от 0.1 до 0.2% NaHCO₃, Al₂O₃, Na₂HPO₄, Na₂WO₄ (табл. 1). В некоторых опытах использовались отвердители — насыщенные растворы CdSO₄ и Na₂WO₄, в которых образцы выдерживались в течение 7 суток. После пропитки бирюзы жидким стеклом в течение 7 суток и последующей просушки на воздухе при комнатной температуре ее микротвердость увеличилась до 193 кг/мм² (опыт 1). Причем, применение модификаторов (опыты 3, 5) привело к повышению микротвердости до 200 кг/мм², при этом применялись модификаторы разного состава (табл. 1). Дальнейшая пропитка в течение 7 суток в отвердителях (опыты 4, 6, 7) увеличила микротвердость до 236 кг/мм².

Окраска бирюзы во всех описанных в табл. 1 опытах улучшилась до насыщенной голубой. Неоднородность окраски в некоторых образцах (опыты 6, 7) объясняется неравномерным распределением минеральных примесей, в данном случае опала.

В дальнейшем опыты проводились на бирюзе месторождений Кальмакырское (Узбекистан) и Маднеули (Грузия), относящихся к тому же типу, что и Техутское. На месторождениях техут-кальмакырского типа отмечается высокий процент опализованной бирюзы. Для них, как и для техутской бирюзы, перед облагораживанием изучался химический состав и минеральные примеси. Результаты по облагораживанию бирюзы этих месторождений подтвердили проделанное на техутской бирюзе.

Значительно хуже облагораживается аллофанизированная бирюза, также широко представленная на месторождениях техут-кальмакырского типа.

Бирюза месторождения Жиланды (Казахстан), относящегося к кураминскому геолого-промышленному типу, облагораживанию этим способом не подлежит.

Известно, что под воздействием спиртов, ароматических масел и некоторых других органических веществ бирюза может обесцве-

Таблица 1. Результаты облагораживания опализованной бирюзы Техутского месторождения.

№ опыта	Модификатор	Отвердитель	Показатели качества после опыта	
			Микротвердость (кг/мм ² , 100 гс)	окраска визуальная
1	не применялся	не применялся	193	ярко-голубая
2	0.2% Na ₂ HCO ₃	н. р-р CdSO ₄	200	зеленовато-голубая, яркая
3	0.1% Na ₂ HCO ₃ + 0.1% Na ₂ HPO ₄	не применялся	200	голубая
4	0.1% Na ₂ HCO ₃ + 0.1% Na ₂ HPO ₄	н. р-р Na ₂ WO ₄	231	голубая
5	0.2% Na ₂ HPO ₄	не применялся	200	голубая
6	0.1% Na ₂ WO ₄	н. р-р CdSO ₄	236	голубая неравномерно окрашенная
7	0.2% Al ₂ O ₃	н. р-р Na ₂ WO ₄	203	голубая неравномерно окрашенная

чиваться или изменять окраску. Для выяснения воздействия некоторых бытовых реагентов на облагороженную бирюзу и ее природный аналог были проведены коррозионные испытания. В качестве бытовых реагентов были использованы растворы уксусной кислоты, соды и туалетного мыла. Образцы выдерживались в этих

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний облагороженной бирюзы.

№ обр.	Окраска до опыта	Действие реагентов, 1 час, t=23°C		
		CH ₃ CO ₂ H pH=2	NaHCO ₃ pH=6	туалетное мыло; pH=8
1	ярко-голубая	стала бледнее	окраска не изменилась	
2	зеленовато-голубая	окраска не изменилась	испытания не проводили	окраска не изменилась
3	голубая	окраска не изменилась		
4	голубая	окраска не изменилась		
6	голубая неравно-окрашенная	окраска не изменилась		
167	бледно-голубая, исходная	отчетливо обнаружилась неравномерность окраски, появились белесые пятна		

растворах при комнатной температуре в течение одного часа. Изменение окраски под воздействием этих реагентов отмечается лишь на необлагороженной бирюзе. Из образцов облагороженной бирюзы действие уксусной кислоты отразилось лишь на обр. 1, при облагораживании которого в жидкое стекло не был введен модификатор (табл. 2).

Таким образом, применение жидких стекол с различными модификаторами и отвердителями не только увеличило микротвердость бирюзы, но и улучшило ее стойкость к различным бытовым химическим реагентам.

Знание минерального, химического состава и физических свойств бирюзы имеет важное практическое значение при выборе метода облагораживания и корректировки технологии процесса.

1. Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П. Геология месторождений драгоценных камней.— М.: Недра, 1974, 327 с.
2. Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней.— М.: Недра, 1981, 158 с.
3. Матвеев М. А., Рабухин А. И. О строении жидких стекол // Журн. Всес. химич. общ. им. Д. И. Менделеева, 1963, т. VIII, №2, с. 205–210.
4. Сычев М. М. Неорганические клеи.— М.: Химия, 1986, 152 с.
5. Яхонтова Л. К., Соболева Т. В., Плюснина И. И., Сергеева Н. Е., Позднякова Н. В. Бирюза Техутского месторождения — минералогия и генезис // ЗВМО, 1989, ч. 118, №2, с. 83–93.
6. Соболева Т. В., Яхонтова Л. К. Геммология бирюзы Техутского месторождения. // Тез. докл. II Всесоюзн. геммологического совещания.— Черногоровка, 1989, с. 170–172.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЧАРОИТА

С. Н. Ивичева, О. Е. Фомина, Г. В. Семенкович

Введение

Чароит — новый ювелирно-поделочный камень, который является символом минералогического богатства Сибири. Только в 1977 г. “сиреневый камень” был утвержден КИМ ММА как самостоятельный минерал и получил собственное имя, в котором отражены география находки (бассейн реки Чара) и красота “очарование” этого редкого минерала [1].

С момента открытия месторождения чароита и начала его промышленного освоения этот уникальный камень в течение многих лет использовался как рядовое ювелирное сырье. Лишь в последние годы, когда стало ясно, что запасы его ограничены, он получил достойную оценку как изысканный и неповторимый по красоте камень.

Декоративные свойства чароитовых пород (чароититов) отличаются чрезвычайным разнообразием, обусловленным сочетанием широчайшего спектра окрасок, структурно-текстурных характеристик и минерального состава. Однако при разработке месторождения “Сиреневый камень” попутно с добычей ювелирно-поделочных разновидностей с яркой фиолетово-сиреневой окраской, интересной структурой и высокой долей чароита, извлекается большое количество сырья, по своим колориметрическим данным и механическим свойствам не отвечающего эстетическим требованиям. Высокая стоимость качественного чароита и уникальность каждой находки предопределила постановку экспериментальных исследований по возможности улучшения внешних характеристик низкосортного материала.

1. Искусственное изменение окраски самоцветов

Одним из методов улучшения внешних данных является изменение окраски материала. Значение изменения окраски ювелирно-поделочных камней и самоцветов может быть в какой-то степени сопоставлено с механической их обработкой — огранкой, шлифовкой и полировкой, с помощью которых добиваются лучших проявлений цвета и блеска камней. Изменение цвета носит

сугубо прикладной характер и служит для повышения ювелирных и художественно-декоративных качеств камня. Один из крупнейших знатоков самоцветов академик А. Е. Ферсман писал по этому поводу: “У некоторых специалистов сложилось убеждение, что искусственное окрашивание камня является его нежелательной фальсификацией. Я ни в коей мере не разделяю эту точку зрения и считаю необходимым подчеркнуть, что при изучении процессов окрашивания можно получить новый красивый камень для использования в ювелирном деле и архитектуре” [2].

Исторические корни изменения окраски драгоценных и полудрагоценных камней уходят в глубокую древность. Это и понятно, так как окраска — наиболее бросающийся в глаза признак драгоценных камней и во много предопределяет их стоимость.

Способы изменения окраски самоцветов определялись общим уровнем развития науки и техники. В древние и средние времена нахождение способов воздействия на окраску драгоценных камней носило стихийный, случайный характер. Термообработка как наиболее простой способ уже тогда находила широкое применение. Но вместе с этим, были известны и некоторые способы изменения окраски драгоценных камней путем обработки их различными веществами — уксусной кислотой, раствором меда, медного купороса и др. С развитием химии изменение цвета некоторых драгоценных камней путем пропитывания их химическими реагентами стало обычным явлением.

К настоящему времени уже накоплен обширный опыт по изменению окраски минералов. В практических целях используются несколько типов воздействий на окраску самоцветов — пропитывание различными веществами (пропитка), включая химические реакции на поверхности и внутри камня, а также термическое воздействие и облучение. Часто эти методы комбинируются.

2. Выбор красящих веществ

Существует немало способов окрашивания минералов различными веществами, в частности, неорганическими красителями, такими как соли хрома, железа, кобальта, никеля, меди и др., окрашивание которыми сопровождается проведением в каменном материале необратимых химических реакций с образованием во внутрипоровом пространстве труднорастворимых устойчивых соединений [3]. Однако попытка улучшить окраску светлых, грязновато-желтых, бледно-розовых образцов чароититов неоргани-

ческими хромофорами не дала желаемых результатов. Яркой устойчивой, близкой к природной окраски достичь не удалось. Была рассмотрена возможность использования органических красящих веществ, исходя из примера улучшения цветовых характеристик органическими красителями бирюзы, нефрита, жадеита и других минералов [4]. Но трудность заключается в выборе типа красителя, так как мало подобрать подходящий цвет, важно, чтобы приобретенная окраска была устойчива.

Краситель взаимодействует с окрашиваемым объектом, образуя различные типы связи, энергия которых неодинакова. А чем прочнее связь красителя с объектом, тем устойчивее окраска. Классификация органических красителей учитывает характер связи. Например, кислотные красители удерживаются на субстрате с помощью ионных связей, прямые — силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, энергии которых невелики, т. е. и устойчивость их относительна.

После многочисленных опытов был выбран класс активных красителей, которые содержат функциональные группы, способные образовывать достаточно прочные ковалентные связи. Были использованы азокрасители, содержащие комплексы переходных металлов, в частности, меди. Результаты проведенных исследований подтвердили правильность выбора красителей. Приобретенная образцами чароитов окраска имела яркий фиолетовый цвет, визуально неотличимый от лучших находок этого минерала. Кроме того, окраска была устойчива к атмосферным воздействиям, воде, мылу, соде, слабым щелочам и кислотам, температурным воздействиям до 200°C, не выцветала на солнце, что очень важно для использования облагороженных образцов в качестве ювелирных украшений.

Изменению окраски подвергались образцы чароита различных текстурно-структурных разновидностей, а также чароитовые породы с большим количеством минеральных примесей и минимальным содержанием чароита (до 10%). Волокнистые, плейчатополосчатые, розетковидные разновидности чароита прокрашивались на всю глубину. Массивные, очковые, а также чароититы, содержащие в своем составе большое количество микроклина, кварца, эгирина, пектолита и др. окрашивались неравномерно из-за неоднородной плотности и пористости. Глубина прокрашивания таких образцов была невелика, однако окраска не утрачивалась при последующей шлифовке и полировке. Поэтому для окрашивания их лучше использовать в виде шлифованных заго-

товок изделий. Надо отметить, что при улучшении цветовой гаммы образцов текстурные особенности камня сохранялись, а серебристый отлив становился более отчетливым.

3. Колориметрия благородных чароитов

Проблемы геммологического изучения ювелирно-поделочных камней, и чароита, в частности, являются весьма актуальными в силу уникальности и возрастающего спроса на сырье. Оценка его качества должна основываться на точных и воспроизводимых характеристиках, объективно отражающих качество материала. Одной из таких характеристик и является цвет. А его инструментальное измерение представляется весьма важным для определения художественно-декоративных достоинств камня, его сортности и коммерческой стоимости.

Вопросам объективного измерения и описания окраски самоцветов в последнее время уделяется большое внимание [5, 6]. Наиболее подходящими являются колориметрические системы, основанные на измерениях спектроскопических характеристик исследуемых образцов в видимой области с последующим расчетом цветовых параметров МКО (Международной комиссии по освещению, 1931). Использование же методов, основанных на визуальном, экспертном сопоставлении окраски с эталонами цветового атласа, находит меньшее применение в геммологии из-за значительной доли субъективности. Кроме того, осложняющим фактором при подобных экспертных цветоопределениях является наличие текстурного рисунка камня, что не может быть предусмотрено и адекватно отражено в эталонах. Это в значительной степени относится и к чароитам, имеющим сложный текстурный рисунок.

С учетом вышесказанного, для измерения окраски благородных образцов чароита была выбрана колориметрическая система МКО.

Колориметрические параметры количественной оценки окраски основных промышленных типов чароитов, предусмотренных ОСТом, представлены в работе В. В. Индутного, М. Н. Тарана и др. [7]. Наш же интерес сводился к тому, в каком направлении будет наблюдаться изменение координат цветности при облагораживании образцов; будут ли они сопоставляться с таковыми для лучших представителей ювелирных разновидностей чароитов; на какие цветовые поля графика МКО, соответствующие

типам окраски чароитов, представленных в работе [7], лягут точки цветности облагороженных образцов.

Для оптико-спектроскопических и колориметрических исследований были выбраны два образца (К-6 и 89) из эталонной коллекции природных типов чароитов, разработанной во ВНИИ-СИМС (1986–1991 гг.), относящиеся к высокосортному ювелирному сырью с насыщенной яркой фиолетовой окраской, и восемь образцов чароититов, нуждающихся в улучшении внешнего вида, макроскопическое описание которых приведено в табл. 1.

Цветовые характеристики были исследованы в отраженном свете видимой области спектра на двулучевом спектрофотометре "Specord M40" под углом наблюдения 2° при стандартном источнике освещения С. В качестве эталона диффузного отражения был использован порошок химически чистого оксида магния, имеющего слабо меняющуюся отражательную способность

Таблица 1. Макроскопическое описание эталонных и исходных образцов.

№ обр.	Природный тип	Цвет	Серебристый отлив	Примечание
К-6 эталон	паркетовидный	насыщ. фиолетовый	отчетливый	высокосортное ювелирное сырье
89 эталон	спутанно-волокнистый	насыщ. фиолетовый	отчетливый	высокосортное ювелирное и ювелирно-поделочное сырье
ВТ-93	плойчатый	розовый, бежево-розовый	слабый	чароит (до 70%) в тесном сростании с эгирином, пектолитом, апофиллитом
ВТ-87	волокнистый	сиреневый	отчетливый	чароит (до 90%); присутствует пектолит, кварц, эгирин, апофиллит, микроклин

Продолжение табл. 1.

№ обр.	Природный тип	Цвет	Серебристый отлив	Примечание
К-51	волокнистый с фрагментами розетковидного типа	коричнево-сиреневый	отчетливый	чароит (до 50%) содержит пектолит, эгирин, апофиллит, зерна кварца
В-172	розетковидный	бледно-сиреневый	отчетливый	чароит (до 50%) содержит большое количество зерен и включений неправильной формы микроклина, эгирина, пектолита и карбонатов
В-131	розетковидный	серый	слабый	чароит (до 10%) заключен в большом количестве микроклина, пектолита, эгирина, калцита, тинаксита
В-53	волокнистый	серый	слабый	чароит (до 15%) большое количество мелких вкраплений эгирина, микроклина, пектолита, тинаксита, карбонатов
В-48	волокнистый	бежево-сиреневый	слабый	чароит (до 70%), пектолит, микроклин, сульфиды, апофиллит
В-143Б	розетковидный	коричневый	отчетливый	чароит (до 50%) включает крупные зерна микроклина, включения кварца, пектолита и апофиллита

(~100%) в спектральном интервале 380–780 нм. Спектры диффузного отражения были измерены на полированных поверхностях пластин чароитовых пород. Результаты расчета цветовых параметров МКО исследованных эталонных, исходных и облагороженных образцов приведены в табл. 2.

Координаты цветности x , y , z дают возможность наглядного изображения колориметрических характеристик на цветовом графике МКО (рис. 1). Расположение точек цветности изученных

Таблица 2. Результаты колориметрических исследований чароититов.

№ образца	Координаты цветности			Светлота L, %	Примечание по внешнему виду
	x	y	z		
К-6*	0.2994	0.2608	0.4398	26.97	эталон, высокосортное ювелирное сырье
	0.2918	0.2487	0.4592	24.35	
89	0.2973	0.2729	0.4298	25.19	эталон
ВТ-93 _{исх}	0.3194	0.2967	0.3839	35.54	
	0.3219	0.3032	0.3749	36.60	
ВТ-93 _{обл}	0.2891	0.2505	0.4606	22.45	приобр. насыщенную фиолетовую окраску
	0.2882	0.2503	0.4615	21.90	
ВТ-87 _{исх}	0.3079	0.2820	0.4101	38.69	
	0.3064	0.2807	0.4129	38.13	
ВТ-87 _{обл}	0.2907	0.2412	0.4892	26.43	стал более насыщенным по цвету
	0.2921	0.2389	0.4690	23.52	

Продолжение таблицы 2

№ образца	Координаты цветности			Свет-лота L, %	Примечание по внешнему виду
	x	y	z		
К-51 _{исх}	0.3174	0.3050	0.3776	31.92	
	0.3170	0.3050	0.3780	28.95	
К-51 _{обл}	0.3073	0.2892	0.4035	31.04	Приобрел более насыщенную фиол. — сиреневую окраску
	0.3068	0.2852	0.4080	28.08	
В-172 _{исх}	0.3069	0.2928	0.4003	31.86	
	0.3104	0.3027	0.3869	35.66	
В-172 _{обл} ¹	0.3016	0.2666	0.4318	33.09	
	0.3027	0.2628	0.4345	27.70	
В-172 _{обл} ²	0.2875	0.2523	0.4602	25.81	Окраска стала более насыщенной
	0.2867	0.2535	0.4598	27.79	
В-131 _{исх}	0.3166	0.3266	0.3000	49.67	
В-131 _{обл}	0.2816	0.2422	0.4762	28.45	Окрасился в насыщенный фиолетово-сиреневый цвет
В-53 _{исх}	0.3216	0.3236	0.3548	38.46	
В-53 _{обл}	0.2983	0.2675	0.4342	30.86	Приобрел фиолетовый оттенок

Продолжение таблицы 2

№ образца	Координаты цветности			Светлота L, %	Примечание по внешнему виду
	x	y	z		
В-48 _{исх}	0.3435	0.3132	0.3433	35.41	
В-48 _{обл}	0.3211	0.2818	0.3971	33.54	Приобрел фиолетовый оттенок
В-143 Б _{исх}	0.3393	0.3251	0.3356	30.69	
В-143 Б _{обл}	0.3146	0.2889	0.3965	28.15	Приобрел фиолетовый оттенок

* Замеры сделаны в наиболее типичных для данного образца областях, поэтому приведены 2 значения.

обл¹ — использование чистого фиолетового красителя с красным оттенком.
 обл² — использование чистого фиолетового красителя.

образцов на цветовых полях дает представление о тональности их окраски. Но более полное представление о цвете может быть получено только при учете такой важной в случае непрозрачных рассеивающих поверхностей характеристики, как светлота L, так как цвет не двумерная величина, а трехмерная пространственная характеристика. Светлота (L, %) характеризует степень интенсивности отражения света поверхностью образца относительно эталона. Светлота влияет на восприятие его цветового тона: чем большей светлотой обладает камень, тем сильнее оказывается действие его цветового тона на зрительный анализатор человеческого глаза. В наибольшей мере это касается разновидностей чаррита, окрашенных в коричневые цвета различных оттенков, так как на цветовой диаграмме они располагаются в области желтых цветов, и только соответствующие низкие значения светлоты L (например, для коричневатых исходных образцов ВТ-143Б и К-

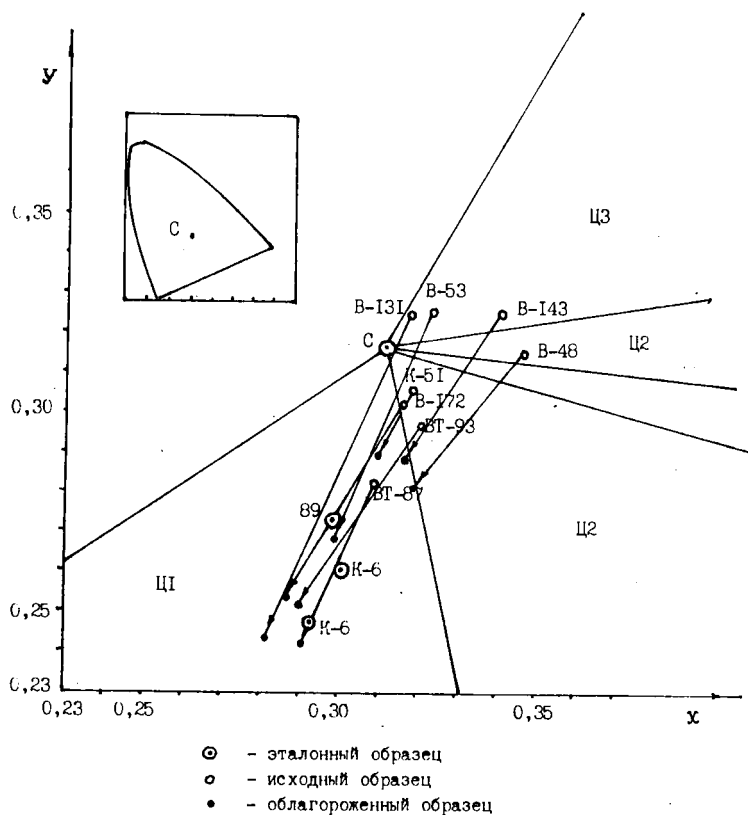


Рис. 1. Расположение точек цветности облагороженных чароитов на цветовых полях графика МКО, соответствующих типам окраски чароита. ⊙ — эталонный образец, ○ — исходный образец, ● — облагороженный образец.

51, см. табл. 2) свидетельствуют о том, что в данном случае мы имеем дело не с желтыми, а коричневыми окрасками.

На графике (рис. 1) представлены цветовые поля, соответствующие согласно [7] типам окраски чароититов разных сортов и оттенков.

Ц1 — цветовое поле с насыщенным чистым сиреневым и фиолетовым цветом.

Ц2 — цветовое поле смешанных сиреневых, розовых и коричневых тонов.

Ц3 — цветовое поле коричневых и блеклых сиреневых окрасок с сероватыми оттенками.

Координаты цветности всех образцов, нуждающихся в облагораживании, располагаются в Ц2 и Ц3 цветовых полях, кроме сиреневого образца ВТ-87, который расположился в Ц1 цветовом поле, однако, близко к стандартному источнику освещения С, что говорит о светлой, хотя и чистой окраске. После улучшения цветных данных чароититов их координаты цветности смещаются в цветовое поле Ц1. То есть при рассмотрении на графике полученных результатов и сопоставлении координат цветности исходных и облагороженных образцов можно сделать однозначный вывод, что после воздействия выбранного красителя наступает повышение сортности некондиционных чароититов хотя бы по одному геммологическому критерию оценки качества сырья — цвету.

1. *Рогова В. П., Рогов Ю. Г., Дриц В. А.* Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // Зап. Всесоюз. минералог. общества, 1978, ч. 107, вып. 1, с. 94–100.

2. *Ферсман А. Н.* Очерки по истории камня // Избранные труды, т. 1.— М.: Издательство АН СССР, 1954.

3. *Балицкий В. С., Лисицына Е. Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней.— М.: Недра, 1981.

4. *Смит Г.* Драгоценные камни.— М.: Мир, 1980.

5. *Агостон Ж.* Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне.— М.: Мир, 1982, 194 с.

6. *Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов.— М.: Недра, 1984, 196 с.

7. *Индутный В. В., Таран М. Н., Игнатов С. И., Бухтиярова Е. В., Смирнов А. А.* Геммологическое изучение цветовых и текстурных характеристик чароита месторождения “Сиреневый камень”. Препринт ИГФМ АН УССР.— Киев, 1991, 43 с.

УНИКАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ МАЛОМУРУН- СКОГО МАССИВА ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ — ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК КОЛ- ЛЕКЦИОННОГО СЫРЬЯ

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Е. И. Мамаева

Маломурунский щелочной сиенитовый массив, входящий в состав Мурунского щелочного магматического комплекса, один из интереснейших минералогических объектов России. Он находится в бассейне р. Чара на границе Юго-Западной Якутии и Иркутской области и относится к мезозойскому щелочному алданскому комплексу. В последние годы он приобрел широкую известность в связи с открытием здесь в 1976 г. уникального и единственного в мире драгоценного и поделочного камня — чароита, который образует промышленные скопления в южном экзоконтакте Маломурунского щелочного массива.

Значимость Маломурунского массива как источника полезных ископаемых определяется не только чароитом. Он является крупнейшим потенциальным поставщиком разнообразных высокодекоративных коллекционных минералов и пород.

Минеральные ассоциации, связанные с Маломурунским массивом, являются уникальными по видовому и количественному составу. В породах массива установлено до 200 минералов. В процессе геологоразведочных и тематических работ постоянно открываются новые минеральные виды или устанавливаются минералы, ранее здесь не известные, как рядовые, так и редкие.

Особенности становления массива обусловили формирование разнообразных по минеральному составу, структурно-текстурным показателям и окраске метасоматитов и гидротермалитов с большим количеством редких или оригинальных по формам выделения минералов.

Предварительная оценка масштабов их распространенности позволяет уже сейчас однозначно характеризовать этот регион как крупный объект коллекционного сырья. Специализированных работ по оценке региона как минералогического объекта на коллекционное сырье не проводилось. Минеральные ассоциации относительно хорошо изучались лишь на локальных участках распространения чароитовой минерализации (месторождение "Си-

релевый камень"). В то же время на большей территории массива эти исследования носили несистематизированный случайный характер.

Основными видами коллекционного сырья могут явиться:

- чароит, чароитовые и чароитсодержащие породы, характеризующиеся большим разнообразием структурно-текстурных типов и вариациями минерального состава, широким спектром цветовых окрасок от нежно-сиреневого, розового до насыщенных тонов фиолетового и золотисто-коричневого и специфическими оптическими эффектами (шелковистый и перламутровый отливы, дихроизм);
- уникальные (редкие) минералы, впервые открытые и встречающиеся только в этом регионе (токкоит, мурунскит, олекминскит);
- редкие минералы, имеющие крайне ограниченное распространение в мире (тинаксит, канасит, федорит, калиевый батисит, агреллит, юкспорит и др.);
- редкие и рядовые (породообразующие) минералы с крупными и четкими кристаллографическими формами выделения (сферолиты и их сегменты, радиально-лучистые, сноповидные и метельчатые, параллельно-шестоватые, спутанно-волокнистые агрегаты, призматические и волокнистые кристаллы);
- метасоматические породы (фениты, апошлечные и аподоломитовые породы) с высокодекоративными текстурными и цветовыми характеристиками и богатым минеральным парагенезисом.

В породах массива выявлено семь новых минеральных видов: тинаксит [1], чароит [2], мурунскит [3], даванит [4], таусонит [5], токкоит [6], олекминскит [7].

В настоящее время в стадии утверждения в Комиссии по новым минералам и названиям минералов ВМО находятся несколько новых минеральных видов. В том числе, среди них можно отметить болефлит $K(Ca, Mg)_6[Si_{11}O_{28}](OH, F) \cdot 10H_2O$ (К. А. Лазебник и др., 1992 г.), торсит $Th_2(Ca, Ba)[Si_9O_{22}](OH) \cdot nH_2O$ (К. А. Лазебник и др., 1994 г.), одинцовит $K_2Na_4Ca_3Ti_2Ba_4[Si_{12}O_{38}(OH)_{12}]$ (А. А. Конев и др., 1994 г.), фторканасит (Л. В. Никишова и др., 1994 г.).

В данном регионе установлено большое количество редких минералов, в том числе вторых и третьих находок в мире: вадеит (Рогова, 1964), лабунцовит (Рогова, 1976), канасит (Рогова, 1977), фе-

дорит (Лазебник, 1981), делнит (Лазебник, 1982), калиевый батисит (Лазебник, 1983), юкспорит (Конев, 1985), перлиалит (Конев, 1986), агреллит, денисовит (Конев, 1987), лоренценит, анкилит, мозандрит, розенбушит (Воробьев и др., 1987), стисиит (Лазебник, 1988), моттрамит (Лазебник, 1988), протасит (Белова, 1988).

К сожалению чароит (чароититы, чароитовые, чароитсодержащие породы) практически не используются как коллекционное сырье. Обычно для этих целей применяется несортовой чароит, получаемый чаще всего от разделки блоков при переработке чароитов для ювелирных вставок и поделок. Специальных работ по разработке основ составления коллекций, отражающих многообразие декоративных разновидностей, условия образования чароитов и др. не проводилось. Единичные коллекции представляли собой отдельные полированные пластины и штуфы с характерным рисунком.

Высокие декоративные свойства чароитов, как ювелирного и поделочного камня, многообразие текстурно-структурных, цветовых показателей, минерального состава, отражающих многостадийность и сложность их гидротермально-метасоматического формирования, позволят создать коллекции различного назначения. Это могут быть единичные образцы или наборы для любителей камня, учебных организаций, музеев и др. Основой для составления коллекций явятся выделенные тематической группой геологического отдела ВНИИСИМС природные типы чароитов, объединенные в минералого-петрографическую классификацию. В ней отражены специфические условия формирования и декоративность чароитовых пород [8].

Использование редких минералов как коллекционного сырья было очень ограниченным. Авторами в последние годы проведен большой объем исследований по установлению масштабов распространения редких минералов, составлению карт размещения их как на территории месторождения "Сиреневый камень", так и в породах Маломурунского массива. Интересными могут быть различные минеральные ассоциации. Однако практически не существует каталогов и рекламных проспектов как по месторождению, так и по всему району.

В целом по этой группе минералов существует довольно обширная литература, но сведения о них имеют необобщенный и разрозненный характер. Относительно хорошо изучены минеральные ассоциации на локальных участках распространения чароитовой минерализации. Это работы В. П. Роговой, К. А. Лазеб-

ник, Е. И. Воробьева, Н. В. Владыкина, М. Д. Евдокимова, А. А. Конева. Направленные работы по изучению минерального состава чароититов проводились с 1984 г. тематической группой ВНИ-ИСИМС (А. А. Смирнов, Е. В. Бухтиярова, А. Ф. Свириденко, Т. В. Соболева, Е. И. Мамаева). На большей территории региона изучение минералов проводилось лишь в отдельных точках (А. А. Конев, Е. И. Воробьев).

В качестве коллекционного сырья, имеющего потенциально промышленные запасы и крупные размеры выделений, в первую очередь можно использовать следующие минералы: тинаксит, канасит, федорит, токкоит, мизерит, калиевый батисит, таусонит, стисиит, лоренценит, агреллит, лабунцовит.

Дополнительную оценку потребует дать группе редких минералов, пользующихся меньшим распространением или мелкими размерами выделений. Это — делиит, денисовит, даванит, вадеит, нарсарсукиит, мурунскиит.

Рядовые и редкие минералы с совершенными формами выделения представлены радиально-лучистыми агрегатами, а также единичными кристаллами призматического таблитчатого, игольчатого габитусов. Особенно эффектными являются радиально-лучистые образования — сферолиты и их сегменты, розетки (“солнца”), метельчатые и сноповидные агрегаты. Размеры подобных агрегатов колеблются от первых мм до 10–15 см в поперечнике. Ими часто сложены скопления в виде полос, шпиров. Среди них наибольшим распространением пользуются тинаксит, эгирин, титанит, встречаемые в больших количествах практически во всех породах массива.

Относительно мало распространенный на месторождении, но образующий крупные выделения токкоит образует гигантские сноповидные агрегаты.

Широко развиты также радиально-лучистые агрегаты, состоящие из параллельных сростков двух или трех минералов из ряда: чароит, эгирин, пектолит, тинаксит, токкоит, волластонит. Высокодекоративными характеристиками обладают образцы пектолита, состоящие из крупных сноповидных агрегатов (до 10–15 см).

Высокими декоративными показателями обладают также образцы с единичными кристаллами или их скоплениями, представленные игольчатыми, волокнистыми, призматическими, таблитчатыми, клиновидными и другими формами: чароит, калиевый рихтерит-арфведсонит, эгирин, тинаксит, титанит, эвдиалит, брукит, федорит, микроклин, клиногумит.

Возможность использования метасоматических пород (фени-ты, апошелочные метасоматиты и др.) в качестве высококачественного коллекционного сырья определяется их высокими декоративными показателями, наличием в их составе часто редких минералов и возможностью проиллюстрировать сложные и многостадийные петрогенетические процессы их формирования.

Декоративность метасоматитов обуславливается наличием в них разнообразных и оригинальных рисунков (структурно—текстурные показатели) и цветового контраста. Декоративность рисунков метасоматитов в частности обуславливается:

- наличием в них разнообразных по формам выделения и размерам кристаллов и их агрегатов;
- контрастностью рисунков по светлоте и текстурам за счет многообразия их минерального состава и структурно—текстурных типов;
- широким проявлением пластических и разрывных деформаций, приводящим к формированию плейчатых, катакластических, порфиробластических, такситовых, зональных и других текстур.

Цветовые характеристики метасоматитов, отличающихся большим разнообразием и цветовыми сочетаниями, обусловлены богатством их минерального состава. В том числе можно отметить следующие характерные окраски за счет определенных минералов:

- сиреневые, фиолетовые, коричневые и розовые окраски чаройта с большим количеством смешанных цветов и оттенков;
- медовые, желтые, коричневые окраски тинаксита, токкоита, тетраферрифлогопита, клиномугита, титанита, лоренценита, апофиллита;
- черный эгирин и зеленовато—черный рихтерит—арфведсонит;
- нежно—зеленые цвета канасита, пектолита и микроклина;
- серебристые спайные выколки федорита;
- белые микроклиниты;
- шелковистые и перламутровые переливы чаройта.

Метасоматические породы могут также являться хорошим материалом для учебных целей, для иллюстрации петрогенетических и минералообразующих процессов. В том числе для характеристики метасоматических процессов в фенидах, зависимости условий образования чаройтитов и структуры вмещающих пород.

Авторами в плане выполнения специализированных работ по изучению минерального состава чароитовых пород были разработаны основы систематики составления научных коллекций, определены перспективы промышленного использования пород и минералов в качестве коллекционного сырья и составлена карта распространенности редких минералов в чароитовых и вмещающих чароитовую минерализацию породах масштаба 1:10000. В таблице описаны основные минеральные ассоциации чароитовых пород месторождения “Сиреневый камень”.

Таблица. Основные минеральные ассоциации чароититов месторождения “Сиреневый камень”.

Участок месторождения	Минеральные ассоциации		
	уникальные и редкие	породообразующие	акцессорные
Новый	тинаксит, федорит, канасит	эгирин, пектолит, апофиллит, кальцит, рихтерит—арфведсонит	бербанкит, калиевый батисит, деелит, стисиит, титанит, самородная медь, флюорит, сульфиды
Якутский	стисиит, тинаксит, лоренценит	эгирин, тетраферрифлогопит, пектолит, апофиллит	мизерит, титанит, сульфиды
Северный	федорит, тинаксит, лоренценит, лабунцовит	апофиллит, пектолит, эгирин, рихтерит—арфведсонит, рихтерит	мизерит, титанит, апатит, кальцит, флюорит, сульфиды
Старый	тинаксит, канасит, делиит, стисиит	апофиллит, эгирин, пектолит, кальцит, рихтерит—арфведсонит	apatит, гейкелит
Магистральный	токкоит, канасит, тинаксит, калиевый батисит	воластонит, пектолит, эгирин, рихтерит, рихтерит—арфведсонит, микроклин	apatит, денисовит, мизерит, стисиит, титанит, флюорит, эвдиалит, сульфиды

Продолжение таблицы.

Участок место-рождения	Минеральные ассоциации		
	уникальные и редкие	породо-образующие	акцессорные
Восточный верхний	калиевый батисит, федорит, канасит, тинаксит	пектолит, апатит, апофиллит, эгирин, рихтерит-арфведсонит, кварц	сульфиды
Восточный нижний	тинаксит	эгирин	apatит, титанит, кальцит, галенит
Иркутский	клиногумит, тинаксит, тетраферрифлогопит	кальцит, апофиллит, рихтерит, эгирин, кварц	титанит, гейкелит
Водораздельный	тинаксит, тетраферрифлогопит	апофиллит, кальцит, пектолит, рихтерит, рихтерит-арфведсонит, эгирин	apatит, мизерит, титанит
Заказник	тинаксит, стисиит	пектолит, кальцит, эгирин, микроклин	мизерит, титанит, волластонит, флюорит
Коренной	тинаксит, стисиит	кальцит, пектолит, эгирин	мизерит, титанит, флюорит, волластонит
Гольцовый	мизерит, тинаксит, канасит	пектолит, эгирин, рихтерит-арфведсонит	титанит, сульфиды
Приречный	тинаксит, федорит	апофиллит, пектолит, кальцит, эгирин	apatит, мизерит, стисиит, титанит
Грозовой	тинаксит, стисиит	тетраферрифлогопит, эгирин, рихтерит-арфведсонит, кальцит, микроклин	титанит, деелит

Продолжение таблицы.

Участок место- рожде- ния	Минеральные ассоциации		
	уникальные и редкие	породо- образующие	акцессорные
Под- снежник	федорит, тинаксит, эвдиалит, агреллит, нарсарсукит, лоренценит	пектолит, апофиллит, эгирин, рихтерит— арфведсонит, микроклин, ортоклаз, кварц, нефелин	вадеит, делиит, денисовит, мизерит, апатит, титанит, флюорит, сульфиды
Залож- ник	тинаксит, федорит, стисиит	пектолит, апофиллит, эгирин, кальцит	апатит, мизерит, титанит, сульфиды
Огневой	тинаксит	апофиллит, пектолит, кальцит, рихтерит, эгирин, микроклин	апатит, стисиит, титанит, сульфиды
Ажимов- ский	токкоит, тинаксит, стисиит	эгирин, рихтерит— арфведсонит, апофиллит	апатит, мизерит, титанит
Андреев- ский	тинаксит	эгирин, рихтерит— арфведсонит	стисиит, делиит
Туман- ный	тинаксит, тетрафер- рифлогопит	кальциостронцианит, кальцит, эгирин, рихтерит— арфведсонит	делиит, волластонит
Табор- ный	тинаксит	рихтерит— арфведсонит, кварц, эгирин, микроклин	сульфиды

Авторами этой работы по заданию Роскомнедра составлена большая литотечная коллекция чароититов и редких минералов Маломурунского щелочного сиенитового массива. В ней насчитывается свыше 120 минералогических образцов чароититов и уникальных минералов. В настоящее время созданная литотека не имеет аналогов в России и за рубежом.

1. *Рогов Ю. Г., Рогова В. П., Воронков А. А., Молева В. А.* Тинаксит $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$ — новый минерал // Докл. АН СССР, 1965, т. 162, №3, с. 658–661.

2. *Рогова В. П., Рогов Ю. Г., Дриц В. А., Кузнецова Н. Н.* Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // Зап. Всесоюз. минералог. общества, 1978, ч. 107, вып. 1, с. 94–100.

3. *Добровольская М. Г., Цепин А. И., Евстигнеева Т. Л., Вальсов Л. Н., Заозерина О. И.* Мурунскит $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ — новый сульфид калия, меди и железа // ЗВМО, 1981, ч. 110, вып. 4, с. 468–473.

4. *Лазебник К. А., Лазебник Ю. Д., Махотко В. Ф.* Даванит $\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$ — новый щелочной титаносиликат // ЗВМО, 1984, ч. 113, вып. 1, с. 95–97.

5. Таусонит SrTiO_3 — новый минерал из группы перовскита // ЗВМО, 1984, ч. 113, вып. 1, с. 86–89.

6. *Лазебник К. А., Никишова Л. В., Лазебник Ю. Д.* Токкоит — новый минерал чароититов // Мин. ж., 1986, т. 8, №3, с.85–89.

7. *Конев А. А., Воробьев Е. И., Пискунова Л. Ф., Ущаловская З. Ф., Тихонова Г. А.* Олекминскит $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$ — новый минерал и новый изоморфный ряд олекмескит–паральстонит // ЗВМО, 1991, ч. 120, вып. 3, с. 89–96.

8. *Смирнов А. А., Мамаева Е. И., Соболева Т. В.* Петрогенетические особенности формирования чароитовых пород и их природные типы. // Тез. докл. Годичн. собр. Минерал. общества при РАН.— М., 1994, с. 78–89.

СОДЕРЖАНИЕ

Инверсия пространства, инверсия времени и физические свойства кристаллов	5
И. С. Желудев	
О роли неравновесных процессов при структурных фазовых переходах и теплофизические свойства вблизи тройных точек фазовых диаграмм	16
М. А. Архипов, А. И. Медовой	
Физическая акустика ацентричных кристаллов	26
В. Л. Ульянов, А. И. Медовой, И. П. Чернов	
Исследования в материаловедении сегнетоэлектриков с помощью второй гармоники "на отражение"	48
С. Ю. Стефанович	
Закономерности образования и прогноз новых слоистых перовскитоподобных кристаллов	66
Б. В. Безносиков, К. С. Александров	
Эффективность прогноза новых кристаллов, основанного на принципах классической кристаллохимии	79
Б. В. Безносиков, К. С. Александров	

Раздельное и совместное действие ионизирующих излучений на кристаллы и порошки KCl и KBr	94
М. М. Михайлов, М. И. Дворецкий, С. А. Гринюк	
Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов	104
К. П. Семенов	
Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода	117
А. Л. Талис	
Влияние потенциального рельефа кристаллической решетки на калорические свойства сегнетоэлектриков	145
М. А. Архипов	
Влияние ориентации кристаллита текстурированного кварца на распределение электроупругого поля в его окрестности	158
Т. Д. Шермергор, В. Б. Яковлев	
Уравнения состояния ионных и керамических диэлектриков	165
В. Л. Ульянов, А. А. Гурченюк	
Зарядовая асимметрия биологических объектов, биоэлектреты и биосегнетоэлектреты	177
Г. В. Ефашкин, В. Х. Козловский	
Затухание упругих волн в сегнетоэлектрических кристаллах на основе нитратов натрия и калия	183
В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов	
Упругие и неупругие свойства ацентричных кристаллов неорганических азидов	192
В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов	
Акустические свойства высокотемпературных сверхпроводников	199
В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов	
Модификация упругих и тепловых свойств керамических диэлектриков вследствие гамма-нейтронного облучения	204
В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки, Э. В. Поздеева	

Распределение поляризованности в сегнетозлектрике— полупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в районе фазового перехода	218
А. А. Богомолов, А. В. Солнышкин, С. В. Ершов, О. Н. Сергеева	
Пиро— и фотоэлектрический отклик в пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	225
А. А. Богомолов, О. В. Малышкина, А. В. Солнышкин, И. П. Раевский, Н. П. Проценко, Д. Н. Санджиев	
Тонкие сегнетозлектрические пленки: получение, свой- ства, применения в микроэлектронике	234
А. С. Сигов, К. А. Воротилов, Е. Ф. Певцов, В. И. Пет- ровский	
Исследования пироэлектрических свойств поверхност- ного слоя кристаллов германата свинца	246
О. В. Малышкина	
Нелинейный пироэффект в униполярных кристаллах ДТГС.	252
А. А. Богомолов, Т. А. Дабижа, О. В. Малышкина	
Синтез и исследование новых высокотемпературных сег- нетомагнитных твердых растворов на основе BiFeO_3	261
С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Гагулин, В. В. Бо- гатко, Ю. Н. Веневцев	
Аномальное отношение обратных восприимчивостей сегнето— и пара— фаз в сегнетозлектриках смешанно- го типа.	267
А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев	
Сегнетозлектрики как хладагенты для электрокалоричес- кого охлаждения	282
Ю. В. Синявский, Г. Е. Луганский	
Управляемое легирование монокристаллов синтетичес- кого полупроводникового алмаза р— и п— типа проводи- мости.	292
Э. Г. Пель, В. А. Крячков, Ю. А. Детчуев, В. В. Нефедова, Н. Г. Санжарлинский, С. Е. Хряпенков	

Монокристаллы синтетического полупроводникового алмаза для нового поколения датчиков контроля параметров внешней среды.	300
В. А. Крячков, Ю. А. Детчуев, Е. Д. Филиппова, С. Е. Хряпченко, Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович, В. Н. Устюжанинов, В. И. Кирасирова	
Алмазосодержащий герметизирующий материал.	309
Л. Г. Царева, В. А. Крячков	
Калорические и диэлектрические свойства сегнетоэлектриков при однородной и неоднородной поляризациях	312
М. А. Архипов, А. И. Медовой	
Расчет оптимальных направлений проявления пьезоэлектрического эффекта для кристаллов, принадлежащих различным классам симметрии.	315
В. В. Корастелин, Б. Б. Педько, В. М. Рудяк	
Получение висмутсодержащих пьезоэлектрических кристаллов в гидротермальных растворах.	322
А. А. Марьин, Е. М. Кожбахтеев	
Структурное упорядочение и фоторефракция в кристаллах ниобата лития	327
Н. В. Сидоров, Ю. А. Серебряков	
Структурное упорядочение в легированных кристаллах ниобата лития и его проявление в спектрах КРС	338
Н. В. Сидоров, Ю. Н. Серебряков	
Пирозлектрические свойства кристаллов дтгс в условиях модуляции температуры.	357
А. А. Богомоллов, О. В. Мальшклина, Н. Б. Бильдина	
Диффузионная диагностика дефектности кристаллов кварца.	364
В. А. Крейсберг, Н. Я. Спивакова, В. П. Ракчеев, Н. М. Серых, Ю. И. Бурьян, Л. А. Борисов	
Построение вычислительных моделей для анализа и синтеза характеристик и параметров ВЧ кварцевых резонаторов	372
И. И. Постников	

Особенности структуры пьезоэлектрического сульфида лантана	408
Ю. Н. Маловицкий, А. И. Медовой	
СВЧ—излучение при прохождении электрона через сегнетоэлектрик	410
С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой	
Влияние гидростатического давления на высокотемпературные аномалии диэлектрической проницаемости кристаллов группы KN_2PO_4	413
Е. А. Кафадарян, О. К. Гулиш, А. И. Медовой, И. Н. Поландов, В. М. Петров	
Фазовые переходы в модифицированных твердых растворах ЦТС с малым содержанием титана	422
Ю. В. Швецов, О. К. Гулиш, И. Н. Поландов, Л. К. Дикова, А. И. Медовой, Е. А. Кафадарян	
Ориентация двойников в ромбоэдрических кристаллах типа висмута	426
С. В. Ланкин, А. И. Медовой, А. В. Ситников	
Кинетика флуоресценции примесного центра в н—парафиновой матрице в зависимости от концентрации примесей	433
Е. П. Данько, В. В. Некрасов, А. И. Медовой	
Причины низкой теплоемкости льда	436
А. А. Пинский, А. И. Медовой	
Потенциал Ленард—Джонса и тепловое расширение твердых тел	439
А. А. Пинский, А. И. Медовой	
Химический состав пятиокиси тантала	444
Л. Г. Царева	
Кювета для рентгенографического анализа	451
Л. Г. Севастьянова, К. П. Бурдина, О. К. Гулиш, А. И. Медовой	
Спектрально—оптические свойства и колориметрические параметры самоцветов из различных месторождений	454
Л. В. Никольская, М. В. Заморянская	

Геммологические показатели качества чароита месторождения “Сирсневый камень”	500
А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, В. В. Индутный	
Геммология природных и синтетических благородных опалов.	512
Е. М. Сучкова, В. В. Афанасьева	
Облагораживание несортных жадеититов.	518
И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, С. Н. Гончарова	
Минералогические предпосылки к облагораживанию бирюзы.	524
Т. В. Соболева, И. Б. Махина, Н. В. Астафьева	
О возможности облагораживания чароита.	531
С. Н. Ивичева, О. Е. Фомина, Г. В. Семенович	
Уникальные минералы маломурунского массива щелочных сиенитов — потенциальный источник коллекционного сырья	542
Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Е. И. Мамаева	

ВНИИСИМС

Во все времена человек безвозмездно извлекал и извлекает богатства из земных недр, не особенно задумываясь над тем, что природа исчерпаема, и, в конце концов, извлекать будет нечего.

Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС) — одно из немногих предприятий, которое не тратит природные ресурсы, а восполняет их.

ВНИИСИМС — это крупный научно-производственный комплекс по разработке технологических процессов и промышленному выращиванию кристаллов.

ВНИИСИМС можно и должно рассматривать как неисчерпаемое, комплексное, рукотворное, возобновляемое месторождение технического и ювелирного кристаллосырья.

ВНИИСИМС

ВНИИСИМС

Научно—исследовательские, технологические и промышленные возможности ВНИИСИМС охватывают все известные методы выращивания кристаллов: *гидротермальный* (аметист, кварц, кальцит, берлинит, цинкит, силлениты и др.), *расплавный* (редкоземельные алюминаты, лейкосапфир, эвлитин, тетраэдрит лития), *газофазный* (алмазные пленки), *твердофазный* (высокотемпературные оксиды, силикаты и алюмосиликаты), *синтез при сверхвысоких давлениях* (диэлектрический и полупроводниковый алмаз, нитрид бора), *синтез в гелях* (малахит, благородный опал).

Самостоятельное научное направление — это *облагораживание природных самоцветов*, т. е. целенаправленное улучшение потребительских свойств минералов без разрушения их естественной структуры (берилл, рубин, сапфир, топаз и многие другие самоцветы).

ВНИИСИМС

ВНИИСИМС

Адрес института:

601600 *Владимирская обл.,
г. Александров,
ул. Институтская, д. 1,*
ВНИИСИМС

Тел. (095) 584-58-08,
Факс (095) 584-58-28,
Телекс 218 119 "Agat SU"
Телетайп 718 247 "Рубин"

ВНИИСИМС