ТРУДЫ

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

ТОМ 1

Министерство природных ресурсов РФ
Российская академия наук
Российская академия естественных наук
Международная академия наук о природе и обществе

ТРУДЫ

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

ТОМ 1

18—22 октября 1999 г.

Александров
ВНИИСИМС

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Научные редакторы:

Академик РАЕН *А. И. Медовой*

Академик МАНПО *Е. В. Полянский*

Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». 18—22 октября 1999 года. Том 1. Александров: ВНИИСИМС, 1999. 632 с.

РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР В РАСТВОРИМОСТИ, СВЕРХРАСТВОРИМОСТИ И РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Б. И. Кидяров

Введение

Растворимость солей и устойчивость пересыщенных растворов являются одними из основных величин, предопределяющими возможность выращивания из них крупных кристаллов высокого качества [1—6]. Выбор подходящего растворителя и метода выращивания должен основываться с одной стороны на более полном охвате справочных и других литературных данных, с другой стороны — на тщательном анализе общих известных моделей растворимости веществ и устойчивости растворов, чаще всего электролитов (солей), растворимых в водных растворах при обычных или повышенных температурах и давлениях. Отметим, что указанные величины являются взаимосвязанными, и обычно предполагается также, что они образуют на диаграмме состояния бинарной системы две симбатные кривые (ликвидус и граница метастабильности — сверхрастворимость), не имеющие особенностей в области составов заданного химического соединения (соли) [7—11]. Устойчивость растворов оценивается временем пребывания их в области метастабильного состояния до начала спонтанной кристаллизации либо предельными пересыщениями (C_s) и переохлаждениями (ΔT) для растворов веществ, имеющих положительный температурный коэффициент растворимости. В случае диаграмм состояния общего вида степень метастабильности характеризуется «глубиной вторжения»: кратчайшим расстоянием от точки метастабильности до линии ликвидуса [12].

В данной работе мы в основном ограничимся рассмотрением веществ, имеющих положительный температурный коэффициент растворимости, и анализом именно переохлаждения растворов, поскольку сопоставление равновесной температуры растворимости и предельных температур начала спонтанной кристаллизации растворов позволяет более четко выявить особенности границы метастабильности, отличающие ее от линии ликвидуса (кривой равновесных состояний). В анализе же растворимости солей будем оценивать ее произведением растворимости, так как для различных ве-

ществ наблюдается большая разница в абсолютных значениях этих величин [13—15].

Теория растворимости является классическим разделом физики и химической физики растворов, а именно частью общей теории растворов [16—20], и входит во многие курсы университетского и политехнического образования [15, 21—24]. Она предсказывает параболическую зависимость растворимости с минимумом при определенном размере эффективного радиуса катиона или аниона соли, зависящего от их зарядов, а также уменьшение растворимости с увеличением электроотрицательности катиона [13—24]. Эти классические представления, на которых до сих пор базируется высшее образование, применимы, однако, только к ограниченному числу электролитов даже простейшего типа I–I или II–I [22] и оказываются не соответствующими реальным данным при более полном охвате всей совокупности известных солей [14, 25]. С другой стороны, данные по растворимости солей в водных растворах являются в настоящее время наиболее подходящими для строгого системного анализа вследствие их многочисленности, доступности справочных изданий, а также наличия разработанной системы как кристаллических, так и растворных радиусов ионов, позволяющей, в частности, делать оценки размерного фактора и для более сложных и комплексных ионов [14, 26—33].

Что касается оценки устойчивости пересыщенных растворов, то для практики выращивания кристаллов важны данные, получаемые в исследованиях кинетики нуклеации именно для объемных образцов растворов, реально используемых в росте кристаллов [34—36]. Исследования же действительно гомогенной нуклеации, необходимые для развития фундаментальной теории, пока еще немногочисленны и не учитывают термической предыстории образцов [37]. Неполной является также теория кинетики нуклеации солей из растворов Тимана–Решетняка, основанная на простейшем уравнении коэффициента активности растворов, которая предсказывает зависимость скорости нуклеации от заряда и размера ионов [38]. Однако этот правильный подход приемлем только в анализе кинетики нуклеации из разбавленных растворов, в которых фактически наблюдается кристаллизация льда. Анализ же процесса нуклеации соли, происходящего в концентрированных растворах, требует

учета более сложных уравнений коэффициента активности ионов в растворе. Развитие такой теории нуклеации пока еще не проведено, хотя оно вполне возможно и доступно для компьютерных расчетов.

Целью данной работы является проведение системного анализа известных данных по растворимости ряда солей [25], экспериментального системного исследования сверхрастворимости в прежде неизученных растворах солей [34—36], теоретического анализа и эмпирического обобщения данных по кинетике нуклеации и росту кристаллов из водных растворов [39—42].

Системный анализ растворимости в воде хлоридов I–I электролитов и гидрооксидов III–I электролитов

В соответствии с известными теоретическими моделями растворимости солей в растворах электролитов мы будем строить и анализировать эмпирическую зависимость растворимости от размерного фактора, а именно: для совокупности солей с одним и тем же анионом и равнозарядным катионом ищем функцию $\Pi p = F(R_c)$, где R_c — эффективные радиусы катионов по системе Шеннона и Превитта, Пр — произведение растворимости, (SP — solubility product) [14—24, 26, 28]. В отличие от предыдущих работ, анализировавших только ограниченные выборки солей с одно– и частично двухзарядными простыми катионами [22], будем включать в генеральную совокупность как можно более полный комплект солей, включающий также сложные, двойные и комплексные соли, в том числе с органическими катионами. В принципе именно отсутствие согласованной системы размеров сложных ионов и является основной причиной отсутствия попыток применения существующих моделей растворимости ко всему массиву накопленных данных. Однако такой подход позволяет существенно расширить как эмпирическую выборку, так и пределы размерного фактора, которые до сих пор не охватывались в полном и последовательном анализе проблемы.

Радиусы таких сложных ионов мы оцениваем по известным и расчетным данным, исходя из длин химических связей, и геометрическим размерам более простых ионов [14, 26—32].

Из солей с простыми катионами в соответствии с базовыми правилами системного анализа мы выбираем соли с трехвалентными катионами, поскольку именно эти катионы являются наиболее многочисленными среди всех элементов периодической системы

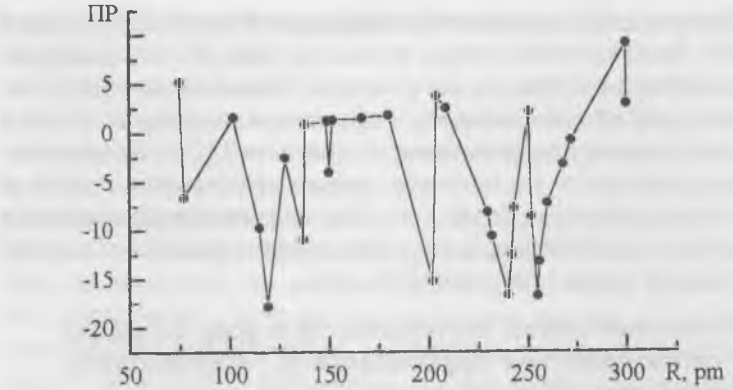


Рис. 1. Зависимость растворимости в воде хлоридных солей I–I электролитов от радиуса катионов, R_c.

[18—32]. Из солей с простыми анионами выбираем по тем же причинам совокупность хлоридных солей, в которую включаем также и оксихлоридные соли, сложным катионом которых считаем оксикатион и оксигидратный катион. Такое построение реальной кривой произведения растворимости гидроксидов, нитратов, хлоридов и других солей, содержащих комплексные и сложные ионы, показывает наличие резких экстремумов, почти вертикальных «сбросов» на кривых растворимости I–I электролитов. Главные из этих «сбросов» располагаются периодически через 50 пм, а побочные менее регулярно через 10—40 пм по мере возрастания размера ионов. На рис. 1 регулярные «сбросы» четко видны при 150, 200, 250 и 300 пм, однако они прослеживаются на полном графике и далее до 600 пм. Кривая растворимости гидроксидов (рис. 2) имеет острые экстремумы и плавные минимумы и состоит из четырех главных «парабол», каждая из которых в отдельности соответствует без учета особенностей современной теории растворимости.

Ясно, что реальная картина растворимости электролитов требует развития расширенной теории растворимости солей, учитывающей большее число факторов в анализе проблемы. Однако уже простой феноменологический анализ дает ценные систематизированные сведения, полезные как в преподавании и изучении проблемы,

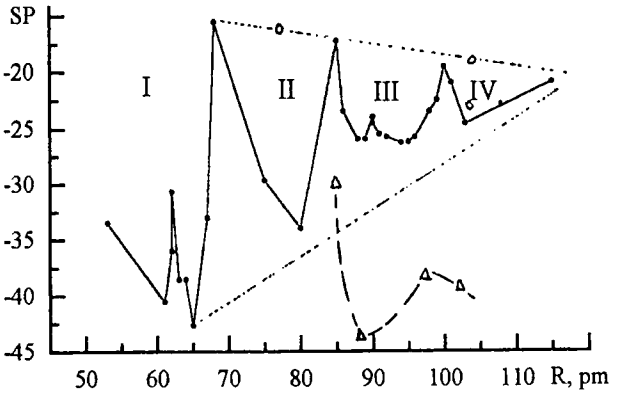


Рис. 2. Зависимость растворимости в воде гидроокисей трехвалентных элементов от радиуса катиона.

так и для разработки различных процессов синтеза веществ, извлечения полезных ископаемых, переработки минерального сырья, очистки технических продуктов, выращивания кристаллов и так далее. Представленные на рис. 2 данные по растворимости гидроксидов сразу указывают на одну из причин рассогласования современной теории и реальной картины растворимости. Для упрощения выводов и обобщения данных в теории Капустинского–Яцимирского не учтено периодическое изменение кристаллической решетки химических соединений диэлектриков по мере возрастания размера их ионов. В то же время кристаллохимические критерии, такие как фактор толерантности и другие, предсказывают наличие морфотропных границ на диаграммах состояния, картах структурных полей, влияющих на распределение примесей в кристаллизационных процессах, изменение свойств веществ и другие физико–химические явления [20, 21, 26, 27]. Энтальпия же растворения является разницей между решеточной энтальпией кристаллических соединений и энтальпией гидратации их ионных компонентов и поэтому должна претерпевать изломы на ее микроразмерной зависимости. Это обстоятельство уже отмечалось в некоторых работах по термодинамике процессов растворения, например для соединений редкоземельных и актиноидных элементов [43].

Кроме того, в термодинамике электролитов аналог постоянной Маделунга для жидкого состояния не должен являться монотонным в зависимости от размерного фактора, поскольку наличие системы (сетки) водородных связей задает определенную периодичность в геометрическом соответствии ионов относительно наиболее типичных размеров полостей в структуре жидкой воды [44, 45]. Именно в связи с периодическим изменением структурного фактора главная последовательность кривой растворимости гидроксидов разбивается на четыре ветви, при этом ветвь для лантаноидных элементов имеет две части, соответствующие в основном цериевой и иттриевой подгруппе (квандрант–эффект в химии лантаноидов) [43], рис. 2. Разброс растворимости сужается по мере возрастания размера катионов, что также соответствует известному правилу усиления металлического характера и схожести свойств элементов с увеличением их порядкового номера. В то же время каждая ветвь растворимости, в общем, имеет параболический вид, как и предсказывает классическая теория растворимости [22].

Внутри каждой ветви наблюдаются отдельные выбросы, а также одно отщепление от главной последовательности, обусловленные спецификой химической связи и энергии кристаллической решетки диэлектриков. В частности, они характерны для соединений переходных элементов, отражая наличие специфичных внутрикристаллических полей в кристаллах их соединений [20, 26]. Ветвь наиболее труднорастворимых кристаллических форм соединений золота, таллия, америция, висмута расположена существенно ниже главной последовательности, что также отражается на их поведении в различных природных и техногенных процессах. Одним из таких примеров является длительное сохранение америция в почвах территорий, подвергшихся Чернобыльскому радиоактивному загрязнению.

Ранее зависимость величины растворимости от микроскопических параметров твердой фазы объяснялась также различием электроотрицательности ионов, входящих в химическое соединение [13—15]. При этом с увеличением электроотрицательности произведение растворимости гидроксидов линейно уменьшается [15]. Непосредственное построение нами такой зависимости растворимости от «кристаллической» электроотрицательности [33] тех же катионов, которые представлены на рис. 2, показало, что на

самом деле наблюдается немонотонная кривая с пологими минимумами и максимумами без каких–либо других особенностей.

Изложенные факты указывают на необходимость постоянной перепроверки старых моделей и правил растворимости, широко используемых особенно в политехническом образовании, где высока потребность в учете и анализе всей совокупности эмпирических данных и факторов, реально воздействующих на технологические процессы [15]. Учет же структурного фактора в теории растворимости должен дать более реальную модель, адекватно описывающую эмпирические данные.

Исследование формы кривой границы метастабильности относительно линии фазового равновесия

Несмотря на актуальность данной проблемы в решении фундаментальных вопросов физики и физической химии гетерофазных процессов, протекающих во многих кристаллизационных технологиях, она до сих пор не подвергалась непосредственному экспериментальному тщательному определению. Существующая модель, предполагающая симбатность кривых фазового равновесия и границы метастабильности, основана на относительно старых эмпирических и логических представлениях, развитых еще в середине XX века [7—9]. Реальные же факты наличия температурных аномалий в кинетике нуклеации и роста кристаллов из растворов заставляют усомниться в столь простых предположениях [5, 34—36, 39—41]. Поэтому в соответствии с нашей программой и методологией системного исследования кинетики кристаллизации и устойчивости пересыщенных водных растворов [25, 36] мы изучили эмпирическую границу метастабильности водных растворов хлорида калия особой степени чистоты. Статистическая методика и установка для такого исследования детально описаны в работе [46].

Результаты этого исследования представлены на графике с подобными координатами: на оси абцисс — температура насыщения раствора (фактически — концентрация раствора); на оси ординат — температура начала спонтанной кристаллизации данного раствора (граница метастабильности), рис. 3. Линия фазового равновесия на таком графике является линией равных температур, проходящей как биссектриса между осями координат под углом 45°. Отметим, что все образцы растворов (объем 2 $см^3$, 70 проб) подвергались

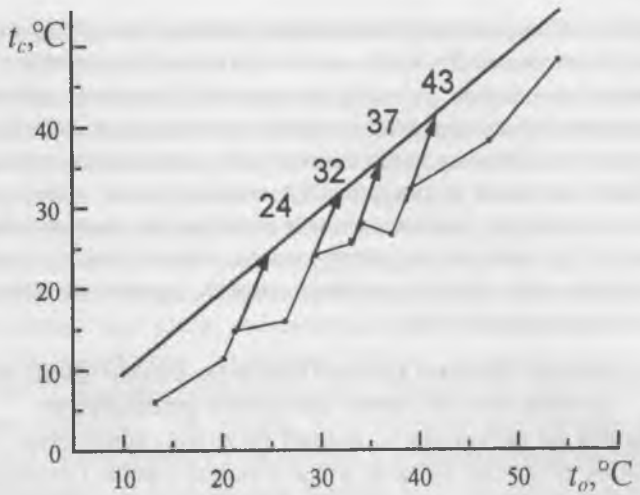


Рис. 3. Верхняя граница метастабильности водных растворов хлорида калия.

одинаковой предварительной предкристаллизационной обработке: перегрев раствора — 4°С, время выдержки — 30 мин. Как правило, начало кристаллизации растворов наблюдается одновременно в 3—5 пробах, что превосходит 5 %–ный статистический интервал. При этом в серии последовательных экспериментов разница в концентрации растворов не превосходила 0.3—0.5 %, так что на всей линии метастабильности получено более 50 экспериментальных оценок верхнего предела этой величины (для заданных начальных условий).

Видно, что реальная граница метастабильности является кусочно–ломанной в подобном температурном представлении так, что отрезки ломанных, продолженные до пересечения с линией фазового равновесия, дают известные и новые температуры «кинетических аномалий», выявленные ранее Ю. О. Луниным [5]. Эти температуры 24, 32, 37 и 43°С, хорошо известные и для других физико–химических и биологических процессов, подтверждают достоверность нашего исследования. Кроме того, отмеченные отрезки можно экстраполировать и в область более низких температур, по-

лучая оценку сдвига линии температурных аномалий при более глубоких переохлаждениях растворов. Отметим, что получить подобный определенный результат для нижней оценки границы метастабильности по температуре кристаллизации последней из 70 проб не удается, так как здесь наблюдается кристаллизация не группы, а действительно одной пробы. Температура же кристаллизации этой одной пробы немонотонно изменяется в серии экспериментов.

В настоящее время изложенные методология и ее результат являются единственными в детальном определении формы эмпирической границы метастабильности. Наличие же выявленной особенности границы метастабильности трудно количественно учесть в разработке программированных методов выращивания кристаллов из растворов методом понижения температуры, поскольку каждое конкретное исследование такой границы является очень трудоемким. Однако при фундаментальных исследованиях кинетических диаграмм кристаллизации важно правильно представлять реальную форму этой границы, так же как и факторы ее определяющие.

Системное исследование сверхрастворимости I–I и III–I электролитов

Наши экспериментальные данные по предельным переохлаждениям (сверхрастворимости) водных растворов показывают, что эта величина тоже изменяется периодически по мере возрастания размеров ионов, образуя ряд симбатных кривых разного уровня переохлаждений для электролитов типа I–I, II–I, I–II, III–I и других [35, 36]. На рис. 4 приведены зависимости предельных переохлаждений растворов нитратов трехвалентных металлов (1), произведения растворимости (2), предельных переохлаждений (3) и показателя «*q*» (4) [14] в концентрационной зависимости активности I–I электролитов в уравнении Кусика–Мейснера от размера катионов. Хорошо видна немонотонность всех величин и их симбатность для I–I электролитов. Таким же образом изменяются и другие свойства солей: поверхностное натяжение растворов, теплота растворения, криотектическая температура и так далее. Положение солей на таких графиках предопределяет и кристаллизационные характеристики их растворов, в частности тип зависимости переохлаждения от величины и длительности перегрева раствора [34—36]. Кроме

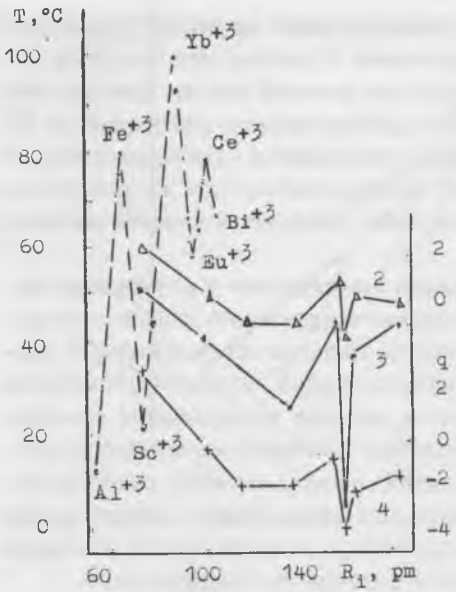


Рис. 4. Зависимость предельного переохлаждения растворов $Me(NO_3)_3$ (1), $MeNO_3$ (3) (ΔT, °C), произведения растворимости (2) и показателя «*q*» уравнения Кусика–Мейснера (4) для солей $MeNO_3$ от радиуса катиона (R_i, pm).

того, сравнение изложенных результатов с многочисленными данными роста кристаллов из водных растворов [1—6] показывают, что возможен предварительный выбор технологии и режимов выращивания кристаллов [41]. Так, соли, растворы которых имеют минимальное предельное переохлаждение (10—30°С), не зависящее от уровня и длительности их предварительного перегрева, могут быть выращены из чистых электролитов при условии прецизионного регулирования температуры процесса. Соли, растворы которых достигают средних предельных переохлаждений (50—60°С), для получения качественных кристаллов требуют введения в состав электролита макро– и микродобавок, способствующих морфологически устойчивому росту граней [42]. Наконец, соли, растворы которых достигают высоких предельных переохлаждений (90—100°С), можно устойчиво выращивать даже ускоренными методами. Отметим, что специфика структуры и взаимодействия конкретных солей с растворителем неизбежно проявляются на изложенной весьма общей картине роста таких разнообразных кристаллов, как ацентричных кристаллов, кристаллов кристаллогидратов и солей с

водородными связями, кристаллов твердых растворов и сложных солей, и так далее. Итоги исследований позволяют прогнозировать уровень предельных переохлаждений, тип кристаллизационных зависимостей, возможные методы и режимы роста кристаллов по известным размерным факторам солей.

Список литературы

1. Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968. 583 с.
2. *Вильке К.–Т.* Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 597 с.
3. *Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980, 408 с.
4. *Козлова О. Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: Изд–во Московского университета, 1980. 357 с.
5. *Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
6. *Клубович В. В., Толочко Н. К.* Методы выращивания кристаллов из растворов. Мн.: Навука і техника, 1991. 296 с.
7. *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
8. *Стрикленд–Констэбл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.
9. *Хамский Е. В.* Пересыщенные растворы. Л.: Наука, 1975. 100 с.
10. *Хамский Е. В.* Кристаллизация в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 343 с.
11. *Трейвус Е. Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд–во Ленинградского университета, 1979. 248 с.
12. *Скрипов В. П., Коверда В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Зарождение кристаллов в жидкостях и в аморфных твердых телах М.: Наука, 1984. 230 с.
13. *Черняк А. С.* Химическое обогащение руд. М.: Недра, 1976. 296 с.
14. *Кумок В. Н., Кулешова О. М, Карабин Л. А.* Произведение растворимости, Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
15. *Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Белявская Л. В.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1983. 339 с.
16. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М.–Л.: Гос. изд–во техн.–теоретич. литературы, 1941. 344 с.
17. *Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 374 с.
18. *Дейк К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М., 1976. 567 с.
19. *Герасимов Я. И., Гейдерих В. А.* Термодинамика растворов. М.: Изд–во Московского университета, 1980. 183.
20. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
21. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

22. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985.
23. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
24. *Степин Б. А., Цветков А. А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994. 608 с.
25. *Kidyarov B. I.* // The Third M. V. Mokhosoev Memorial Int. Seminar on New Materials. ISNM-96. Abstracts, Irkutsk—Novosibirsk, 1996. P. 62.
26. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Московского университета, 1987. 275 с.
27. *Годовиков А. А.* Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 303 с.
28. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Effective crystal radii in oxides and fluorides // Acta Crystallogr. 1969. V. B25. P. 925—946.
29. *Whittaker J. W. and Muntus R.* Ionic radii for use in geochemistry // Geochem. And Cosmochem. Acta. 1970. V. 34. P. 945—956.
30. *Shannon R. D.* Revised ionic radii and ystematic studies of interatomic distanses in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. A32. P. 751—767.
31. *Marcus Y.* Ionic radii in aqueous solutions // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 8. P. 1475—1498.
32. *Лях О. Д., Калюский А. Р.* Ионные радиусы и эквивалентные объемы веществ // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 12. С. 1421—1424.
33. *Бацанов С. С.* Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов для кристаллических веществ // ЖНХ. 1975. Т. 20. № 10. С. 2595—2600.
34. *Кидяров Б. И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. 135 с.
35. *Кидяров Б. И., Дроздова О. В.* Влияние перегрева на кинетику зародышеобразования в водных растворах солей калия // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 12. С. 3119—3123.
36. *Кидяров Б. И.* Эффект памяти и размерный фактор в кинетике нуклеации солей из водных растворов // Сибирский химический журнал. 1993. № 2. С. 5—14.
37. *Izmailov A. F., Myerson A. S.* A statistical understanding of homogeneous nucleation. The 12th Int. Conf. on Crystal Growth. Abstracts. Jerusalem, 1998. P. 164.
38. *Тиман Б. Л., Решетняк Ю. Б.* Влияние электростатического взаимодействия ионов в растворе на образование кристаллических зародышей // ЖФХ. 1986. Т. 54. № 1. С. 201—202.
39. *Кидяров Б. И., Дроздова О. В.* Кинетика нуклеации и устойчивость пересыщенных водных растворов // 7-я Всес. конф. по росту кристаллов. Расширен. Тез. Т. 2. М.: АН СССР, 1988. С. 39—40.
40. *Kidyarov B. I.* Nucleation and metastability boundary in potash chloride solutions // The 11th Int. Conf. on Crystal Growth. Collected Abstracts. The Hague, 1995. P. 449.
41. *Kidyarov B. I.* Crystal solubility, nucleation and growth in aquosystem: nano-picospacing reccurence low // The 12th Int. Conf. on Crystal Growth. Abstracts. Jerusalem, 1998. P. 363.

42. *Кидяров Б. И., Невьянцева Р. Р., Дандарон Н. Д., Зайцева Л. Ф.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. В. 5. № 15. С. 51—55.
43. *Ионова Г. В., Вохмин В. Т., Спицын В. И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. С. 174.
44. *Лященко А. К.* Структуры жидкостей и виды порядка // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 2. С. 281—289.
45. *Родникова М. Н.* Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 2. С. 275—280.
46. *Кидяров Б. И., Дандарон Н. Д., Дроздова О. Я., Николаев И. В.* Статистическое исследование кинетики нуклеации в водных растворах хлорида калия // Теплофизические процессы при кристаллизации веществ. Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1987. С. 55—67.

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КВАРЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH

В. Н. Румянцев

Как известно, химическая среда оказывает существенное влияние на кинетику роста и качество кристаллов кварца. Коллоидные частицы, образующиеся в результате полимеризации растворенного кремнезема, могут захватываться растущими кристаллами, что приводит к ухудшению их физико–технических характеристик [1]. При определенных физико–химических условиях в насыщенных кремнеземом растворах происходит коагуляция коллоидных частиц, приводящая к образованию геля силиката щелочного элемента и расслаиванию. В процессе кристаллизации кварца частицы геля, стекающие по поверхности затравок, консервируются нарастающим кристаллическим материалом в качестве посторонних примесей, что приводит к возникновению дефектов [2, 3].

Водный раствор NaOH является одним из минерализаторов, успешно используемых при гидротермальном выращивании кварца [1, 4]. Кремнеземсодержащий раствор NaOH отличает высокая устойчивость к пересыщению и слабое проявление спонтанной кристаллизации кварца, что предоставляет возможность более широкого варьирования величины температурного перепада и снижает уровень требований к стабильности температурного режима кристаллизации в длительных циклах выращивания. Другой отличительной особенностью кристаллизации кварца в водных растворах NaOH, до настоящего времени не получившей объяснения, является отклонение зависимости скорости роста кварца от линейности в координатах «lg$V$—1/T, K» (установлено для граней пинакоида {0001} c, положительной $\{\bar{1}\bar{1}20\}$ ($+x$) и отрицательной $\{11\bar{2}0\}$ ($-x$) тригональных призм [5]. Раскрытие ее природы представляет основную задачу настоящего исследования. С этой целью рассматриваются особенности строения щелочных силикатных растворов в гидротермальных условиях как кристаллообразующей среды и привлекаются собственные экспериментальные данные по кинетике кристаллизации граней пинакоида, малого $\{01\bar{1}1\}$ r и большого $\{10\bar{1}1\}$ R ромбоэдров в температурном интервале 250—450°C, подтверждающие результаты работы [5] и свидетельствующие о том,

что нелинейная зависимость скорости роста кварца в водном растворе NaOH является общей закономерностью, присущей только этому раствору.

Поликонденсация истинно растворенных форм кремнезема

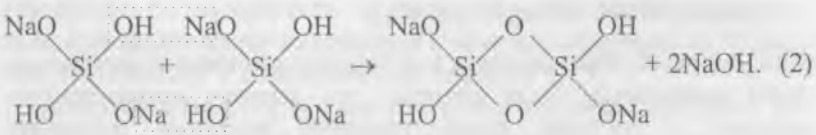
Доказательства ассоциации истинно растворенных форм кремнезема в гидротермальных щелочных растворах получены при изучении растворимости кварца в водных растворах NaOH в работах [6, 7]. В [6] отмечается присутствие в растворе при 250 и 500°С мономерных $Na_2H_2SiO_4$ (или, в виде более удобном для понимания последующей эволюции состава силикатных частиц, $Na_2[SiO_2(OH)_2]$), образующихся непосредственно при растворении кремнезема по реакции

$$SiO_2 + NaOH \rightarrow Na_2[SiO_2(OH)_2], \quad (1)$$

и полимерных, образующихся в результате ассоциации мономеров, форм кремнезема, среди которых при высоких концентрациях кремния в растворе преобладающими являются тетрамеры $Na_2H_2Si_4O_{10}$ (или, в иной записи, $Na_2[(SiO_2)_4(OH)_2]$). Сохранение растворенного вещества в мономерном состоянии, как следует из систематизированных в обзорной работе [6] литературных данных, возможно лишь в растворах с низким (порядка 0.7 г/л) содержанием кремнезема. Автором [7] показано, что тетрамеры указанного состава являются предельными по размерам полимерными группировками, в виде которых возможно существование водных растворов силикатов щелочных элементов в качестве истинных растворов в широком диапазоне температур (150—450°С) и давлений (500—2200 бар). Для оценки степени ассоциации силикатных частиц в равновесных условиях был использован кремнеземистый модуль ($M_k = \text{мол}\,\frac{SiO_2}{Na_2O}$), рассчитываемый из экспериментальных данных по содержанию SiO_2 и Na_2O в растворе. Величина M_k всегда отличается от целочисленных значений, что свидетельствует о наличии в растворах смеси силикатных частиц различной степени ассоциации: от мономеров ($M_k = 1$) до тетрамеров ($M_k = 4$). Соотношение раличных истинно растворенных форм кремнезема в растворе не остается постоянным и при повышении температуры смещается в

сторону увеличения доли полимерных группировок. Увеличение концентрации раствора действует на ассоциацию силикатных частиц в том же направлении, как и повышение температуры [8].

Кристаллохимический анализ различных вариантов сочленения кремнекислородных тетраэдров (объединение через общие вершины, через общие ребра с отщеплением в качестве низкомолекулярного продукта воды или щелочи), с учетом установленных значений M_k, приводит к выводу [8], что наиболее вероятным способом ассоциации истинно растворенных форм кремнезема в растворе, приводящим в конечном итоге к образованию тетрамеров, является поликонденсация с отщеплением щелочи, осуществляемая путем объединения кремнекислородных тетраэдров через общие ребра, например



Реализация подобного механизма химического взаимодействия силикатных частиц в водных щелочных растворах связана с наличием в их составе ОН–групп (кислород силанольной связи Si–OH обладает электронно–донорными свойствами благодаря наличию свободной электронной пары [9, 10]) и дипольных образований O^-Na^+ [11], атом натрия в которых имеет свободную орбиталь и выступает в качестве акцептора электронов. Благодаря наличию у комплексных силикатных частиц подобных реакционных центров они способны вступать во взаимодействие как друг с другом, так и с комплексными частицами других элементов, обладающих донорно–акцепторными свойствами. В последующем они могут захватываться в качестве примесей при кристаллизации кварца.

Необходимо отметить, что согласно правилу Л. Полинга [12], наличие в структуре вещества общих ребер уменьшает ее устойчивость вследствие значительного (почти вдвое в случае объединения тетраэдрами) сокращения расстояния между катионами и усиления эффекта отталкивания их друг от друга. Особенно существен этот эффект для катионов с высокой валентностью и небольшим координационным числом, к каковым относится Si^{4+} с координационным числом 4. Правило Л. Полинга позволяет объяснить метаста-

бильность в водных растворах кремнекислородных соединений, образованных объединением тетраэдров через общие ребра. В литературе отмечалась метастабильность так называемого волокнистого кремнезема (кремнезем W), образованного таким способом [13]. Гидросиликаты натрия, образующиеся при растворении кремнезема в водных растворах NaOH, могут находиться в метастабильном состоянии, по–видимому, длительное время. Так, при обычных условиях закалочные растворы всегда были прозрачными и оставались таковыми в течение продолжительного (до 2 мес.) периода наблюдения без всяких следов появления в системе осадков кремнезема или силикатов натрия [7]. В работе [6] приводятся данные о сохранении устойчивости пересыщенных кремнеземом щелочных растворов при обычных условиях и при более длительном (в течение года) их хранении.

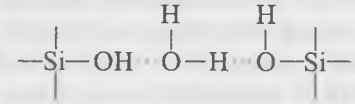
Сопоставление величин кремнеземистого модуля в сосуществующих разбавленном силикатном растворе (M_k = 2.5—2.8) и «тяжелой фазе» (M_k = 2.7—3.5) при температурах 250—450°С (давление насыщенного пара) [7] свидетельствует о близости их абсолютных значений, несмотря на скачкообразное увеличение содержания кремнезема в «тяжелой фазе». Это свидетельствует о том, что участие поликонденсации в процессе ассоциации силикатных частиц, завершающейся в конечном итоге расслаиванием, ограничивается образованием тетрамеров в истинных растворах, а формирование силикатных частиц более крупного размера в коллоидных растворах происходит без изменения величины кремнеземистого модуля путем полимеризации при участии иных механизмов. Прежде чем перейти к их рассмотрению, попытаемся ответить на вопрос: какова причина ограниченного развития процесса поликонденсации истинно растворенных форм кремнезема?

По нашему мнению, при поисках ответа на поставленный вопрос необходимо исходить из того, что ассоциация силикатных частиц при поликонденсации, как следует из реакции (2) и отчетливо выраженной тенденции усиления процесса с температурой (вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости воды по мере повышения температуры [14]), осуществляется по типу ион–ионных взаимодействий. Как показано в работе [15], тенденция к ассоциации в гидротермальных растворах усиливается при увели-

чении заряда и уменьшении радиуса иона. Поэтому для сравнительной оценки интенсивности процесса ассоциации ионов может быть использован ионный потенциал e/r^2 (e — заряд, r — радиус иона), или, как еще его называют, сила ионного поля [16]. Как видим, интенсивность ассоциации обратно пропорциональна квадрату ионного радиуса, поэтому при укрупнении силикатных частиц в ходе поликонденсации сила ионного поля должна существенно уменьшаться. Оценка ее изменения при ассоциации силикатных ионов в истинном растворе от мономерного состояния (радиус иона SiO_4^{4-} 2.4 Å [17]) до тетрамера (радиус иона $Si_4O_{10}^{4-}$ 5 Å [18]) свидетельствует о том, что к моменту, предшествующему коллоидообразованию, сила ионного поля кремнекислородных анионных комплексов уменьшается примерно в 4 раза. Таким образом, ограниченное развитие процесса поликонденсации истинно растворенных форм кремнезема может быть объяснено значительным ослаблением способностей крупных силикатных частиц к межионным взаимодействиям. Такое объяснение согласуется с известными из аналитической химии кремния данными, свидетельствующими о том, что при образовании гетерополисоединений химическую активность проявляют лишь низкомолекулярные (мономерные и димерные) формы кремнезема [19]. Полимерные частицы кремнезема прежде чем вступить во взаимодействие с молибденовой кислотой, как отмечается, должны сначала деполимеризоваться.

Коллоидо– и гелеобразование

Коллоидообразование при участии водородных связей. Особенности строения силанольных групп, атом водорода в составе которых частично протонизирован, а атом кислорода имеет свободную неподеленную пару электронов, допускают возможность образования водородных связей молекул воды как с водородом, так и с кислородом силанольных групп [20]. Учитывающая указанные особенности схема позволяет представить механизм полимеризации силикатных частиц, приводящий к коллоидо– и гелеобразованию, следующим образом:



(3)

Эта схема была предложена в 1947 г. Планком [21] для объяснения механизма образования межмицеллярных связей при коагуляции коллоидных частиц. В пользу этой схемы свидетельствует высокая, исчисляемая минутами при обычных условиях, даже при невысоком (2—5 мас. %) содержании кремнезема в растворе [21, 22], и секундами при температуре около 150°С [23] скорость гелеобразования, что характерно для процессов, протекающих при участии водородных связей [24].

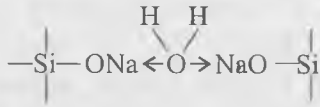
Есть основания говорить о важной роли водородных связей при полимеризации силикатных частиц в водных щелочных растворах и при более высоких (до 300°С) температурах. Важной структурной характеристикой воды, позволяющей проследить за наличием или отсутствием водородных связей между молекулами воды при повышении температуры, является диэлектрическая проницаемость (ε_{H_2O}). Уменьшение ε_{H_2O} приводит к потере водой свойств ионизирующего растворителя, следствием чего являются уменьшение степени диссоциации электролитов и развитие процессов ассоциации растворенного вещества, интенсивное ассоциатообразование в гидротермальных растворах отмечается при температурах выше 300°С, когда величина ε_{H_2O} становится менее 20 [14]. С этими данными хорошо согласуются результаты рентгенодифракционного исследования строения воды при повышенных температурах (давление 1000 бар), в соответствии с которыми тетраэдрическое упорядочение в воде сохраняется до 300°С [25].

Механизм высокотемпературного (> 300°С) коллоидо– и гелеобразования. Как свидетельствуют данные Дж. В. Мори и Дж. М. Хессельгессера [26], в опытах которых контакт жидкой и твердой фаз осуществлялся непосредственно при температуре эксперимента — 400°С, т. е. при параметрах, когда участие водородных связей в полимеризации силикатных частиц исключается, процесс гелеобразования протекает в высокотемпературных условиях беспрепятственно. Учитывая эту особенность, а также наличие воды в составе неструктурной примеси, реакционные особенности мономерных молекул воды и силикатных частиц, обусловленные присутствием в составе последних атомов щелочных элементов, можно предположить, что ассоциация силикатных частиц, приво-

дящая к высокотемпературному коллоидо– и гелеобразованию, также протекает при участии воды, но уже по иному механизму.

Возможность участия в процессе полимеризации силикатных частиц мономерных молекул воды следует из особенностей ее строения и повышенной реакционной способности. При обычных температурах содержание мономеров H_2O в воде (ассоциированная жидкость) незначительно [27]. Однако при увеличении температуры, вследствие разрушения водородных связей между молекулами воды, оно непрерывно возрастает и при повышенных температурах достигает значительной величины. Так, по данным ИК–спектров паров воды при 350°С и 158 бар (плотность 0.1 г/см^3), в мономерном состоянии находятся 20 ± 5 % молекул, а 80 ± 5 % всех молекул воды ассоциированы в димеры [28]. По этой же причине содержание мономеров H_2O должно возрастать при снижении давления и повышении концентрации раствора. Как отмечается в [29], ионы вносят в диэлектрическую проницаемость воды отрицательный вклад (что свидетельствует о разрушении водородных связей), величина которого линейно зависит от концентрации электролита.

Освобожденная от водородных связей с другими молекулами, молекула воды способна, благодаря наличию у атома кислорода двух свободных неподеленных пар электронов [30], вступать в донорно–акцепторное взаимодействие одновременно с двумя атомами натрия, входящими в состав соседних силикатных частиц и выступающими в роли акцептора электронов, с образованием мостиковой связи между ними



(4)

Возможность участия ионов щелочных элементов при полимеризации силикатных частиц допускал Р. К. Айлер, отмечавший, что «полимеризация или агрегация молекул силикатов щелочных металлов происходит благодаря ионам металлов, а не силоксанным связям» [31, стр. 30]. Однако механизм процесса не обсуждался.

В результате полимеризации силикатных ионов по указанному механизму, представляющему по своей сути гидратацию, происходит образование коллоидных частиц, содержащих химически свя-

занную воду и устойчивых, судя по присутствию неструктурной примеси в кристаллах синтетического кварца и ее поведению при нагревании, в широком диапазоне температур.

Коллоидная природа неструктурной примеси доказывается результатами исследования светорассеяния, химического состава синтетических кристаллов кварца, содержащих эту примесь, а также электронномикроскопического изучения ее размеров [1]. В таких образцах обнаруживается тиндалевское рассеяние света и повышенное содержание натрия. Размер частиц варьирует от десятков до нескольких сотен Å, возрастая при увеличении щелочности раствора и пересыщения в зоне кристаллизации, регулируемого величиной температурного перепада между зонами растворения шихты и кристаллизации на затравках.

О наличии воды в составе неструктурной примеси и химически связанной форме ее нахождения свидетельствуют наблюдения, полученные при электронномикроскопическом исследовании образцов кварца, подвергнутых высокотемпературному отжигу. Установлено, что изменения, связанные с уменьшением количества частиц неструктурной примеси при одновременно происходящем увеличении их размеров, фиксируются лишь, начиная с 450°С, и полностью завершаются при 600—700°С, когда кристаллы кварца приобретают молочно–белую окраску. Указанные особенности можно объяснить тем, что коллоидные частицы в высокотемпературных условиях превращаются по существу в микроскопические газово–жидкие включения [3], вскрытие которых вследствие высокого давления, развиваемого в замкнутом пространстве отделившейся легко летучей жидкой фазой, приводит (как это многократно наблюдалось при исследовании природных кристаллов кварца и других минералов гидротермального происхождения, содержащих реликты минералообразующих растворов) к развитию микротрещиноватости во вмещающем твердом теле и утечке содержимого включений.

Конечным результатом полимеризации силикатных ионов по механизму гидратации (4) является образование крупных полимерных группировок со значительным молекулярным весом и потому подверженных действию силы тяжести и концентрирующихся в нижней части автоклава. При этом раствор истощается и растворение кристаллической кварцевой шихты возобновляется. В резуль-

Таблица 1

Барические условия расслаивания в щелочных растворах полумолярной концентрации при гидротермальной кристаллизации кварца (температура в зоне роста 400°С, температурный перепад 30°С)

№	Состав раствора	Давление, бар	Наличие (+) или отсутствие (–) расслаивания
1	NaOH	1100	+
2	то же	1300	–
3	KOH	500	+
4	то же	900	+
5	"	1100	–
6	"	1300	–
7	CsOH	500	+
8	то же	900	–
9	"	1300	–

тате смещения равновесия происходит скачкообразное увеличение содержания кремнезема в растворе — условие, необходимое для расслаивания [32].

В пользу гидратации как механизма высокотемпературного гелеобразования и расслаивания в щелочных силикатных растворах в гидротермальных условиях свидетельствует более ограниченное, по сравнению с Na–средами, протекание процесса расслаивания в системах, содержащих K и Cs (табл. 1). Эти экспериментальные наблюдения получены при исследовании гидротермальной кристаллизации кварца. Температура в зоне роста в опытах составляла 400°С, величина температурного перепада 30°С, концентрация раствора 0.5 моль/л, детали методики проведения экспериментов сообщаются в работе [33]. Как следует из приведенных данных, в сопоставимых условиях область расслаивания расширяется при переходе от CsOH к KOH и NaOH, коррелируя с энергией гидратации щелочных элементов (теплота гидратации Cs^+, K^+ и Na^+ составляет, соответственно, 67, 81 и 101 ккал/моль [34]), осуществляемой в результате донорно–акцепторного взаимодействия.

Спусковым механизмом коагуляции коллоидных частиц и гелеобразования в системе в условиях ростового эксперимента может являться пересыщение раствора в зоне с более низкой температурой, способствующее снижению агрегативной устойчивости коллоидно растворенного кремнезема [35]. В пользу этого предположения свидетельствуют отмеченные выше наблюдения о захвате частиц геля растущими кристаллами кварца, размещенными в этой зоне.

Необходимо отметить, что расслаивание в водных растворах неорганических веществ — довольно распространенное явление [36]. Оно наблюдается, например, в водных растворах Na_2CO_3, используемых в качестве минерализатора при гидротермальном синтезе кристаллов. Можно предположить, что расслаивание в водно–солевых растворах имеет сходную с образованием «тяжелой фазы» природу, связанную с деструктурированием воды при повышенных параметрах, и должно проявляться у соединений, способных вступать в донорно–акцепторное взаимодействие с мономерами H_2O. Действительно, все известные к настоящему времени вещества, в водных растворах которых при высоких температурах и давлениях наблюдается расслаивание ($KLiSO_4$, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, Na_2CO_3, $BaCl_2$ и UO_2F_2 [36, 37]) имеют в своем составе сильно гидратирующиеся ионы (теплота гидратации SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и Ba^{2+} составляет, соответственно, 243, 332 и 320 ккал/моль [34]).

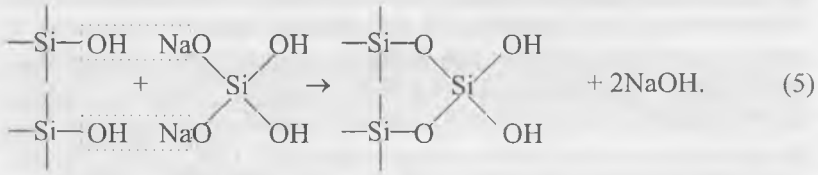
Механизм и кинетика кристаллизации кварца

Из приведенных выше данных, свидетельствующих о структурном несоответствии истинно растворенных полимерных форм кремнезема (образованы путем сочленения кремнекислородных тетраэдров через общие ребра) и кварца (объединение кремнекислородных тетраэдров в кристалле происходит через их вершины), следует, что необходимым условием кварцеобразования (спонтанного и на затравках) является наличие в маточном растворе мономерных форм кремнезема, обладающих высокой химической активностью и способных встраиваться в кристаллическую решетку кварца. Наличие в растворе химически активных мономеров кремнезема является необходимым, но еще не достаточным условием для кристаллизации кварца на затравках. В этом случае необходимо еще наличие у затравочных кристаллов способности к реакци-

онным взаимодействиям. Такая способность приобретается кварцем в водной среде благодаря гидроксилированию поверхности.

Как установлено спектроскопическими исследованиями, гидроксильные группы, образующиеся на поверхности кремнезема в результате хемосорбции, прочно связаны с атомами кремния и сохраняются при температурах вплоть до 1000°С [38]. Кислород силанольной связи Si—OH, в отличие от силоксановой связи Si—O, является, как отмечалось выше, эффективным донором электронов и способен вступать в донорно–акцепторное взаимодействие с атомами щелочных элементов, имеющими свободные орбитали.

Учитывая необходимость для формирования кристаллической структуры кварца «подходящих посадочных площадок» [1, стр. 150] в виде двух гидроксильных групп, принадлежащих двум различным тетраэдрам и выполняющих роль активных центров кристаллизации, механизм роста кварца на затравках можно представить следующим образом:



затравка раствор затравка

В ходе элементарного акта кристаллизации, представляющего собой процесс донорно–акцепторного взаимодействия активных центров поверхности с мономерными формами кремнезема из раствора, как видно из реакции (5), сопряженно происходят дегидроксилирование поверхности кварца и присоединение силикатной частицы к затравке. При этом уничтожение имевшихся на поверхности кварца активных центров сопровождается возникновением по соседству с ними новых активных центров, что обеспечивает сохранение реакционной способности поверхности кварца и возможность непрерывной его кристаллизации при наличии в растворе питательного материала в виде химически активных форм кремнезема. Такой способ химической кристаллизации конкретизирует применительно к кварцу схему Н. А. Фигуровского и Т. А. Комаровой

(«цепной механизм кристаллизации»), рассматривавших растущий в жидкой среде кристалл как свободный радикал с активными центрами кристаллизации, отличающимися от остальных участков поверхности наличием свободных валентностей [39]. Правильность этой схемы подтверждается результатами исследований кинетики кристаллизации кварца в водных растворах NaOH, приводимыми ниже.

Кинетические исследования проводились в лабораторных автоклавах емкостью 0.35 л, изготовленных из коррозионностойкой стали 1Х18Н9Т. Нагрев осуществлялся в двухсекционных электрических печах, что позволяло путем регулирования электросопротивления поддерживать в опыте требуемый температурный режим. Основные детали методики проведения эксперимента приведены в [33]. Отличительной особенностью данной серии опытов было использование при температурах 325°С и выше (в условиях, при которых, как известно, возможно заметное влияние на скорость роста отношения поверхности к поверхности затравочных пластин) единичных затравок стандартного размера (6.5×1.0×0.2 см) при постоянном количестве шихты (60 г). Опыты проводились в условиях, исключающих расслаивание в системе. Учитывая сильное влияние плотности раствора на скорость кристаллизации кварца при температурах выше 500°С [4, 33], величина коэффициента заполнения в этих условиях поддерживалась постоянной (0.75). При температурах 250—300°С с целью сохранения гомогенного состояния раствора процесс проводился при более высоких заполнениях в изобарических (500 бар) условиях. Продолжительность экспериментов в стационарном режиме составляла, в зависимости от температуры кристаллизации, от 4 до 76 сут. Скорость роста оценивалась на одну сторону от затравки.

Результаты экспериментального изучения зависимости скорости роста кварца (грани пинакоида, большого и малого ромбоэдров, а также гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ m) в водном растворе 0.5 М NaOH от температуры в интервале 250—450°С при величине температурного перепада 20°С представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, зависимость логарифма скорости кристаллизации всех граней от обратной температуры заметно отклоняется от линейности (практически неощутимо подобное отклонение лишь в случае

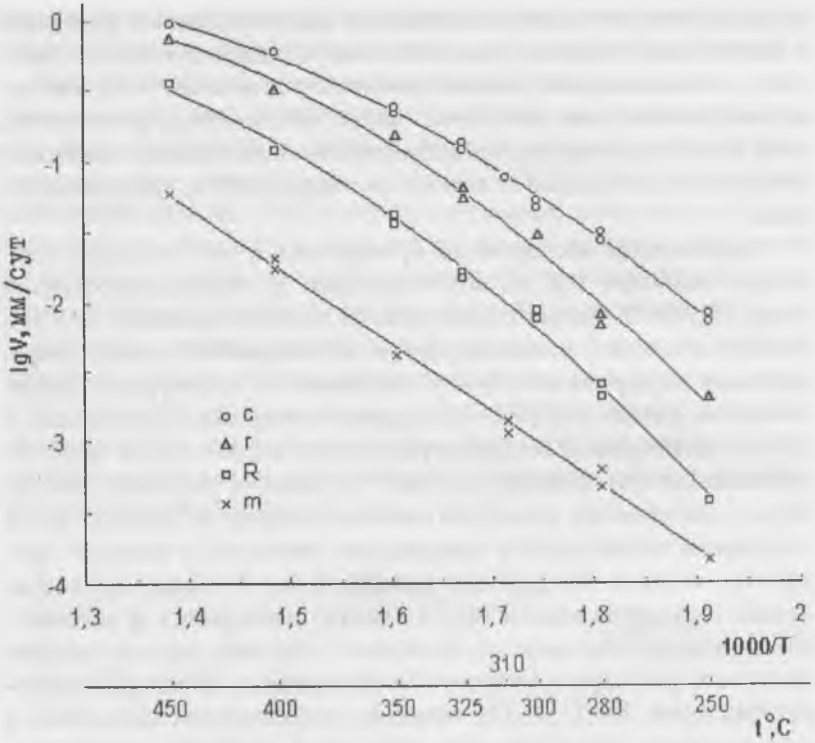


Рис. 1. Кинетика кристаллизации кварца в 0.5 М NaOH.

гексагональной призмы, что связано, возможно, с низкими абсолютными значениями скорости роста этой грани). Сходный характер кривых для пинакоида, положительной и отрицательной тригональных призм в водном растворе 0.5 М NaOH и пинакоида в водном растворе 0.5 М KOH в интервале температур 330—400°С (коэффициент заполнения 0.75) получен ранее А. А. Черновым и В. А. Кузнецовым [5]. Таким образом, есть все основания говорить о том, что отклонение температурной зависимости скорости роста кварца от линейности носит характер общей закономерности, присущей всем граням, и что оно обязано своим происхождением каким–то особенностям кристаллообразующей среды.

Математическая обработка результатов опытов свидетельствует о том, что вся совокупность экспериментальных точек для c, r и R наилучшим образом описывается уравнениями параболы

$$\lg v_c = -3.5965 \cdot x^2 + 7.8136 \cdot x - 3.926 \quad (R^2 = 0.996), \tag{6}$$

$$\lg v_r = -5.013 \cdot x^2 + 11.541 \cdot x - 6.5005 \quad (R^2 = 0.990), \tag{7}$$

$$lg v_R = -4.5744 \cdot x^2 + 9.5781 \cdot x - 4.9892 \quad (R^2 = 0.996), \tag{8}$$

где $x = 1000/T$, R^2 — коэффициент корреляции.

В то же время в пределах кривых в интервале температур 250—325°С и 325—450°С для пинакоида и малого ромбоэдра, 250—300°С и 300—450°С для большого ромбоэдра могут быть выделены практически прямолинейные участки, описывающиеся следующими уравнениями

$$\lg v_c\,(250—325°C) = -5.0437 \cdot x - 7.5345 \quad (R^2 = 0.991), \tag{9}$$

$$\lg v_c\,(325—450°C) = -3.0869 \cdot x + 4.2965 \quad (R^2 = 0.981), \tag{10}$$

$$\lg v_r\,(250—325°C) = -6.3423 \cdot x + 9.4064 \quad (R^2 = 0.980), \tag{11}$$

$$\lg v_r\,(325—450°C) = -3.7319 \cdot x - 5.0666 \quad (R^2 = 0.978), \tag{12}$$

$$\lg v_R\,(250—325°C) = -8.0053 \cdot x + 11.853 \quad (R^2 = 0.994), \tag{13}$$

$$\lg v_R\,(300—450°C) = -4.6229 \cdot x + 5.9614 \quad (R^2 = 0.994). \tag{14}$$

Рассчитанные на этих участках кривых значения энергии активации кристаллизации приведены в табл. 2. В ней приведена и энергия активации роста гексагональной призмы, рассчитанная из уравнения линейной зависимости

$$\lg v_m\,(250—450°C) = -4.891 \cdot x + 5.5244 \quad (R^2 = 0.9960). \tag{15}$$

Необходимо отметить, что с равной долей вероятности зависимость скорости роста гексагональной призмы от обратной температуры описывается уравнением параболы

$$\lg v_m\,(250—450°C) = 0.531 \cdot x^2 - 6.6361 \cdot x + 6.9431 \quad (R^2 = 0.9963). \tag{16}$$

Таблица 2

Энергия активации роста некоторых граней кварца

Грань	Температурный интервал, °С	E, ккал/моль
{0001} c	325—450	14.1
То же	250—325	23.1
$\{01\bar{1}1\}$ r	325—450	17.1
То же	250—325	29.0
$\{10\bar{1}1\}$ R	300—450	21.2
То же	250—400	36.6
$\{10\bar{1}0\}$ m	250—450	22.4

Однако выделение прямолинейных участков на ней и оценка величины энергии активации кристаллизации в пределах этих участков приводит к неправдоподобному результату — несколько более высокому значению энергии активации в высокотемпературной области. Поэтому оценка энергии активации роста гексагональной призмы произведена для всего исследованного интервала температур по уравнению (15).

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, значения энергии активации роста граней c, r и R в низкотемпературных (250—300 ÷ 325) и высокотемпературных (300 ÷ 325—450°С) условиях существенно различаются. Высокие (более 20 ккал/моль) значения энергии активации при температурах ниже 300—325°С свидетельствуют о том, что кристаллизация протекает в кинетическом режиме, т. е. в условиях, когда скорость роста лимитируется кинетикой процессов на фазовой границе кристалл—маточный раствор. Полученные данные в совокупности с результатами изучения кинетики растворения кварца в водных щелочных растворах [40, 41] позволяют считать, что кинетические затруднения процесса кристаллизации граней c, r и R кварца при температурах ниже 300—325°С связаны с наличием на гидроксильном покрове (мономолекулярном по толщине) полимолекулярного слоя физически адсорбированных (по механизму установления водородных связей) молекул воды (ФАМВ). В настоящее время судить о толщине этого слоя на поверхности кварца в гидротермальных условиях не представляется возможным. В [42] по результатам исследования методом ЯМР по-

казано, что влияние поля дальнодействующих поверхностных сил кварца на состояние воды в комнатных условиях проявляется на 6—7 тыс. монослоев. При 150°С состояние воды в поле поверхностных сил сохраняется еще измененным по сравнению с водой в объеме. Удаление физически адсорбированной воды с гидроксилированной поверхности кварца происходит в вакууме при длительной откачке до 100—200°С [43]. В водной среде в замкнутой системе возможности сохранения физически адсорбированной воды в составе адсорбированной водной пленки (АВП) возрастают.

Как отмечается в [42], растворенные в водной среде компоненты оказывают разрушающее воздействие на приповерхностный слой воды, причем интенсивность этого воздействия зависит от гидратационных свойств ионов. Действительно, как установлено в результате исследования кинетики растворения кварца (плоскость пинакоида) в водных растворах NaOH, KOH, CsOH, Na_2CO_3 и NaCl одномолярной концентрации при температуре 200°С и давлении 500 бар константы скорости растворения закономерно меняются в рядах катионов $Na^+ > K^+ > Cs^+$ (в растворах гидроокисей щелочных элементов) и анионов $CO_3^{2-} > OH^- > Cl^-$ (в растворах карбоната, гидроокиси и хлорида натрия), коррелируя с энергией гидратации этих ионов и резко возрастая по сравнению с чисто водной средой [41]. Существование слоя ФАМВ в составе АВП на поверхности кварца при более высоких температурах, вплоть до 275—300°С, при давлении 500 бар в водных растворах 1 М NaOH доказывается переходом процесса растворения при этих температурах из кинетической в диффузионную область. Для сравнения укажем, что во фторидных растворах, в которых физическая адсорбция молекул воды проявляется значительно слабее [44] , соответствующий переход происходит при температурах 200—250°С [40]. Существенным различиям щелочных и фторидных растворов по кинетическим характеристикам процесса растворения отвечают и значительные различия по начальным температурам кристаллизации кварца в этих растворах. Как отмечается в [45], экспериментально ощутимая нижняя температурная граница кристаллизации кварца составляет около 100°С во фторидных и 200—250°С — в щелочных растворах.

Высоким значениям энергии активации растворения и кристаллизации кварца (и, соответственно, низким скоростям этих процес-

сов) при наличии на его поверхности слоя ФАМВ может быть дано следующее объяснение. Благодаря проявлению на поверхности кварца, как и у других минералов, дальнодействующих сил, распространяющих свое влияние на расстояния порядка 1500—2000 Å [46] , даже полимолекулярный слой ФАМВ толщиной в этих пределах не является непреодолимым препятствием для протекания процессов растворения и кристаллизации. Однако этот слой оказывает значительное сопротивление диффузии сквозь него отрываемых от твердого тела частиц при растворении или частиц питательного вещества к поверхности затравки при кристаллизации. По мере увеличения температуры и постепенного разрушения слоя ФАМВ его тормозящее влияние ослабевает, а скорость растворения и кристаллизации увеличивается. Таким образом, есть основания говорить о том, что применительно к процессам гидротермального растворения и кристаллизации кварца, как, по–видимому, и другим неорганическим соединениям с АВП, соблюдается известное в органической химии правило Палита [47], гласящее: «Если активный центр, участвующий в реакции, блокируется водородной связью или другим взаимодействием с данным растворителем, то скорость в этом растворителе будет уменьшаться» (цитировано по [48, стр. 216]).

Основываясь на данных по кинетике растворения кварца в водных растворах NaOH, свидетельствующих о смене при температуре около 300°С, после полного разрушения слоя ФАМВ, кинетического режима диффузионным (величина энергии активации становится менее 10 ккал/моль [40]), можно было ожидать подобное и для кристаллизации. Этого, однако, не происходит, и рост кварца по направлениям [0001], [01$\bar{1}$1] и [10$\bar{1}$1], по крайней мере вплоть до 450°С, продолжает протекать в кинетическом (грань *R*) или переходном режиме (грани *r* и *c*), несмотря на исчезновение энергетического барьера, каковым является слой ФАМВ.

Эта особенность требует специального рассмотрения. Учитывая характер отклонения кинетических кривых от линейности (рис. 1) по мере увеличения температуры (в сторону более низкой скорости кристаллизации по сравнению с ожидаемой, исходя из линейной зависимости) и состав истинно растворенных форм кремнезема в этих условиях, ее можно объяснить низким содержанием реакционноспособных мономеров в растворе, которое при температурах

выше 500—525°С начинает лимитировать скорость роста. Действительно, в работе [7] отмечалось, что при повышении температуры количество мономерных форм кремнезема в растворе снижается. Так, в температурном интервале 150—300°С кремнеземистый модуль имеет величину 1.3—1.7, что соответствует смеси мономеров и димеров $Na_2[(SiO_2)_2(OH)_2]$ ($M_k = 2$). При температурах 350—400°С превалирующей формой нахождения кремнезема в растворе являются димеры, а при 450°С — димеры и тримеры. Таким образом, несмотря на высокую скорость конвекции гидротермального раствора в термоградиентных условиях, исчисляемую — по данным визуальных наблюдений [49, 50] — сантиметрами в секунду, и поступление из зоны растворения раствора, насыщенного кремнеземом, в зоне кристаллизации возникает дефицит питательного вещества, не ощутимый лишь для медленно растущей грани гексагональной призмы.

Экстраполяция в высокотемпературную область выявляет положение вершин парабол при температурах ~ 600—700°С (рис. 2). При дальнейшем повышении температуры скорости роста граней *c*, *r* и *R* начинают снижаться. Следуя логике объяснения природы отклонения зависимости скорости роста от линейности на восходящей ветви параболы, эту особенность следует связать с резким уменьшением содержания питательного вещества в растворе. Чем оно может быть вызвано?

Согласно современным молекулярно–кинетическим представлениям, в водных растворах электролитов проявляются одновременно различные виды взаимодействий между частицами (ион–ионные, ион–дипольные, диполь–дипольные), причем изменение взаимодействий одного типа приводит автоматически к изменению взаимодействий другого типа [51—53]; при повышении температуры в результате опережающего ослабления связей вода—вода, обладающих большей направленностью по сравнению со связями ион—вода, ближняя гидратация ионов в растворе усиливается. Выше при рассмотрении наиболее вероятного механизма высокотемпературного коллоидо– и гелеобразования отмечалось, что эти процессы протекают при участии мономерных молекул воды и по своей сути представляют собой гидратацию. Исследования ИК–спектров дейтероаналогов воды при температурах до 550°С и давлениях до 500

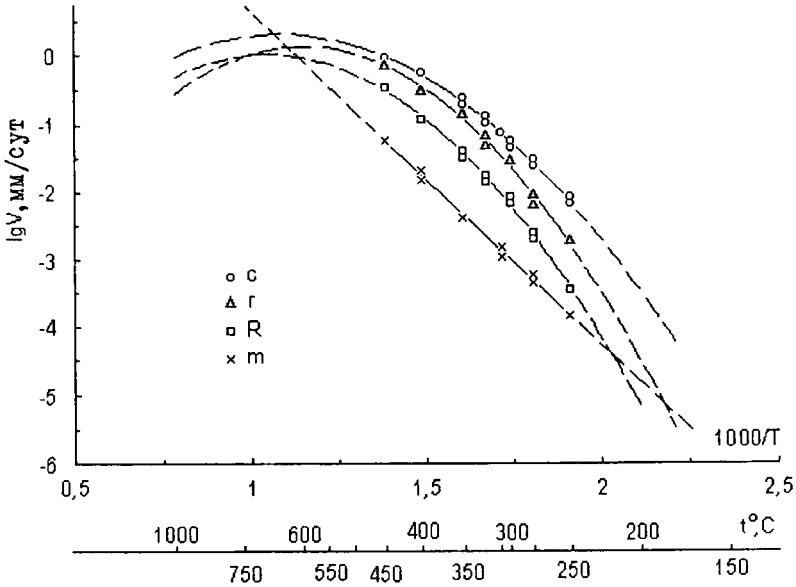
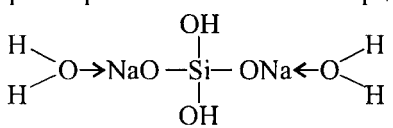


Рис. 2. Кинетика кристаллизации кварца в 0.5 М NaOH при температурах от 200 до 1000°С (экспериментальные и экстраполированные данные).

бар свидетельствуют о том, что «состояние надкритической фазы при изохорическом нагреве непрерывно изменяется в сторону большей «газоподобности» [54, стр. 53]. Другими словами, при повышении температуры в изохорических условиях количество ассоциированных молекул H_2O непрерывно уменьшается, а доля мономерных молекул H_2O возрастает. Процесс образования прочных гидратных комплексов, приводящий к выводу химически активных мономеров кремнезема из сферы реакции кристаллизации кварца в водных растворах NaOH может быть представлен следующим образом



(17)

Экстраполяция в высокотемпературную (> 450°С) и низкотемпературную (< 250°С) области свидетельствует о том, что в этих

условиях скорости роста основных формообразующих граней *m*, *r* и *R* кварца начинают сближаться, а при температурах выше 600°С и ниже 200°С скорость роста гексагональной призмы может превосходить скорости роста граней *r* и *R* (рис. 2). Эти данные находятся в хорошем согласии с природными наблюдениями о зависимости габитуса кристаллов кварца от температуры его образования. По Маухеру, Кальбу и Вировлянскому [55] кристаллы кварца магматического и так называемого кумберлендского типа или вообще не имеют граней гексагональной призмы, или они развиты очень слабо. В. С. Балицкий с сотрудниками [56], проведя кристаллизацию β–кварца при температурах 600—680°С и давлениях от 500 до 1500 бар, установили, что в щелочных и кислых фторидных растворах, благодаря близости скоростей роста гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды, кристаллы имеют изометричный облик.

Выводы

1. Показано разнообразие механизмов ассоциации силикатных частиц в щелочных гидротермальных растворах, представляющих собой смесь истинно растворенных (мономерных и полимерных) форм и коллоидных частиц. Ассоциация растворенных частиц начинается с химического взаимодействия мономеров кремнезема $Na_2[SiO_2(OH)_2]$ по механизму поликонденсации с образования димеров, тримеров и — в качестве предельных по размерам истинно растворенных форм — тетрамеров $Na_2[(SiO_2)_4(OH)_2]$. Дальнейшая ассоциация силикатных частиц, приводящая к коллоидо– и гелеобразованию, происходит при участии воды по механизмам установления водородных связей (при температурах до ~ 300°С) и гидратационного взаимодействия (в более высокотемпературных условиях).

2. Соотношение истинно растворенных форм кремнезема при повышении температуры смещается в сторону увеличения доли полимерных группировок, приводя к дефициту в растворе мономеров кремнезема, принимающих непосредственное участие в элементарном акте кристаллизации кварца. Эта особенность является причиной отклонения зависимости скорости роста всех граней кварца (исключая медленно растущую гексагональную призму) от

линейности в координатах «lgv—1/T, K» при температурах от 300—325°С до ~ 600—700°С.

3. При более высоких температурах, как следует из экстраполяции экспериментальных данных для граней c, r и R, должна произойти инверсия характера зависимости скорости роста от температуры. Причиной снижения скорости кристаллизации указанных граней в высокотемпературных условиях может явиться вывод химически активных мономеров кремнезема из сферы реакции в результате образования прочных гидратных комплексов. Образование последних происходит в ходе донорно–акцепторного взаимодействия атома кислорода в составе молекул воды (донор электронов) с атомами натрия в составе силикатных частиц, выступающих в роли акцептора электронов.

4. Хемосорбированные на поверхности кварца гидроксильные группы (слой мономолекулярной толщины) и полимолекулярный слой физически адсорбированных молекул воды в составе адсорбированной водной пленки выполняют различные функции. Благодаря способности атомов кислорода в составе ОН–групп к донорно–акцепторному взаимодействию, поверхностные гидроксильные группы выступают в качестве активных центров кристаллизации кварца. Слой ФАМВ оказывает тормозящее влияние на диффузию силикатных частиц к растущей кристаллической поверхности, которая выступает в качестве лимитирующей стадии процесса кристаллизации. Момент разрушения слоя ФАМВ (300—325°С) фиксируется по резкому уменьшению величины энергии активации роста кварца.

5. Различная зависимость скорости кристаллизации основных формообразующих граней кварца от температуры: линейная — у гексагональной призмы, параболическая — у большого и малого ромбоэдров, определяет непостоянство отношения их скоростей роста и изменение габитуса кристаллов.

Автор приносит глубокую благодарность В. А. Клипову за затравочный материал, предоставленный для исследований.

Список литературы

1. *Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др.* Синтез минералов. Т. I. М.: Недра, 1987. 487 с.

2. *Лемлейн Г. Г., Цинобер Л. И.* // Труды ВНИИ пьезооптич. минеральн» сырья. М.: Госгеолтехиздат, 1962. Т. 6. С. 15.
3. *Балакирев В. Г., Хаджи В. Е.* // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 5. С. 614.
4. *Laudise R. A* .// J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 5. P. 562.
5. *Чернов А. А., Кузнецов В. А.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 879.
6. *Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н.* // Геохимия. 1972. № 5. С. 575.
7. *Румянцев В. Н.* // Журн. неорган, химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 42.
8. *Румянцев В. Н.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 2. С. 196.
9. *Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И.* Физико–химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1980. 256 с.
10. Радиационно–химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. М.: Энергоиздат, 1981. 119 с.
11. *Вертопрахов В. Н., Кучумов Б. М., Сальман Е. Г.* Строение и свойства структур Si–SiO_2. М.—Новосибирск: Наука, 1981. 96 с.
12. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.–Л.: ГХИ, 1947. 440 с.
13. *Черкинский Ю. С.* Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л.: Химия, 1967. 224 с.
14. *Мартынова О. И.* // Ж. физ. химии. 1964. Т. 38. № 5. С. 1065.
15. *Машовец В. П., Крумгальз Б. С., Дибров И. А., Матвеева Р. П.* // Ж. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 10. С. 2342.
16. *Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1971. 652 с.
17. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд–во АН СССР, 1951. 251 с.
18. *Мархасев Б. И., Седлецкий И. Д.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 604.
19. *Мышляева Л. В., Краснощеков В. В.* Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 212 с.
20. *Карякин А. В., Кривенцова Г. А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
21. *Plank C. J.* // *J. Colloid Sci.* 1947. V. 2. № 4. P. 413.
22. *Merrill R. C., Spencer R. X.* // J. Phys. Colloid Chem. 1950. V. 54. № 6. P. 806.
23. *Rowe J. J. Fournier R. O., Morey G. W.* // Inorgan. Chem. 1967. V. 6. № 6. P. 1183.
24. *Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978. 216 с.
25. *Горбатый Ю. Е., Демьянец Ю. Н.* // Ж. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 66.
26. *Мори Дж. В., Хессельгессер Дж. М.* // Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: изд–во иностр. лит., 1954. С. 7.
27. *Горбунов Б. З., Наберухин Ю. И.* // Ж. структур, химии. 1975. Т. 16. № 4. С. 703.
28. *Юхневич Г. В., Ветров А. А.* // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 34. № 4. С. 672.
29. *Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 1. P. 1.

30. *Самойлов О. Я., Носова Т. А.* // Ж. структур, химии. 1965. Т. 6. № 5. С. 798.
31. *Айлер Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. 288 с.
32. *Шахпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: изд–во техн.–теор. литературы, 1956. 507 с.
33. *Румянцев В. Н.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 500.
34. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
35. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.
36. *Равич М. И.* Водно–солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
37. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
38. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
39. *Фигуровский Н. А., Комарова Т. А.* // Ж. неорган, химии. 1959. Т. 4. № 3. С. 522.
40. *Румянцев В. Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 2. С. 321.
41. *Румянцев В. Н.* // Неорган, материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1420.
42. *Блох А. М., Моисеев Б. М., Миловидова Н. Д., Федоров Л. И.* // Кинетика и динамика геохимических процессов. М.: ВИМС, 1971. С. 197.
43. *Жданов С. П., Киселев А. В.* // Ж. физ. химии. 1957. Т. 31. № 10. С. 2213.
44. *Неймарк И. Е.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 151.
45. *Балицкий В. С., Цинобер Л. И.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 5. С. 1142.
46. *Дистлер Г. И.* // Рост кристаллов. Т. 8. М.: Наука, 1968. С. 108.
47. *Palit S. R.* // J. Organ. Chem. 1947. V. 12. № 6. P. 752.
48. *Амис Э.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
49. *Петровский В. А., Трошев С. А., Щанов М. Ф.* Взаимодействие кристалла и среды. Сыктывкар: Коми республиканская типография, 1992. 328 с.
50. *Клещев Г. В., Брызгалов А. Н., Буторин П. П. и др.* // Записки ВМО. 1973. Ч. 102. Вып. 6. С. 681.
51. *Самойлов О. Я.* // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967. С. 31.
52. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 303 с.
53. *Лященко А. К.* // Термодинамика и строение растворов. Иваново: ИХТИ, 1976. Вып. 3. С. 22.
54. *Бондаренко Г. В., Горбатый Ю. Е.* // Очерки физико–химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. 6. С. 46.
55. Минералы. Справочник. Т. 2. Вып. 2. М.: Наука, 1965. 342 с.
56. *Балицкий В. С., Бубликова Т. М., Балицкая Л. В.* // Докл. АН. 1996. Т. 351. № 1. С. 96.

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ

В. Т. Томас, С. П. Демин, Д. А. Фурсенко, Т. Б. Беккер

Постановка задачи

Кристаллы, выращенные в гидротермальных условиях, характеризуются ростовой зональностью, параллельной фронту роста. Предварительные работы авторов по выращиванию кристаллов берилла в гидротермальных условиях показывают, что наблюдается статистически значимая корреляция между нерегулируемыми колебаниями температуры (в результате несовершенства регулирующей аппаратуры) и зональностью в выращенных кристаллах. Повышение точности поддержания температуры (±0.5°C на автоклаве и ±0.1°C на нагревателе) способствует уменьшению зональности, но не приводит к полному исчезновению последней.

Моделирование процессов тепломассопереноса в автоклавах при гидротермальном росте кристаллов [1, 2] показало, что массообмен между нижней, более горячей, частью автоклава (как правило, это — зона растворения шихты) и верхней, более холодной (зоной роста), происходит пульсационно. В результате этого при турбулентном характере конвекции внутри ростового сосуда происходят самопроизвольные колебания температуры, возможно и являющиеся одной из причин возникновения ростовой зональности в гидротермально выращенных кристаллах. Конвективный тепло– и массообмен, как причина появления ростовой зональности, отмечался для процесса роста кристаллов из расплавов [3], однако обсуждения этого вопроса применительно к гидротермальным системам, в доступной для нас литературе, найти не удалось.

Для изучения колебаний температуры в процессе гидротермального роста кристалла как возможной причины появления ростовой зональности было решено: 1) в реальных экспериментах по росту кристаллов берилла в гидротермальных условиях определить чувствительность растущего кристалла к температурным колебаниям различной амплитуды и частоты; 2) с помощью модельных экспериментов при нормальных условиях оценить возможность возникновения (в результате турбулентного характера тепло– и массообмена) колебаний температуры, достаточных для того, чтобы при-

вести к возникновению оптических неоднородностей в растущем кристалле, проявляющихся в виде зональности.

Методика экспериментов

Ростовые эксперименты. Опыты проводились в гидротермальных условиях по обычной автоклавной методике. Выращивание кристаллов осуществлялось методом температурного перепада, путем перекристаллизации шихты природного берилла на затравки — плоскопараллельные пластинки, выпиленные параллельно плоскости {5.5.$\bar{10}$.3}. Средняя температура выращивания $T_{ср} = (T_н + T_в)/2 \equiv 600°C$ и $\Delta T = T_н - T_в \equiv 70°C$, где $T_н$ и $T_в$ — температура низа и верха автоклава соответственно. Давление задавалось пятидесятипроцентным заполнением свободного объема автоклава, что для чистой воды при этих температурах соответствует приблизительно 1.5 кбар. Длительность опытов составляла 15—25 суток.

Регулирование, контроль и запись температуры осуществлялись автоматически с помощью программно–аппаратного комплекса. В состав последнего входят: микропроцессорные прецизионные регуляторы температуры «Протерм–100», объединенные в локальную приборную сеть; управляющий контроллер и IBM–совместимый компьютер с оригинальным программным обеспечением для задания и контроля температурного режима. Управление температурой ростовых экспериментов производилось путем задания закона изменения температуры донного нагревателя ростовой печи от времени. Опрос записываемых параметров $T_н$ и $T_в$ производился с интервалами 1 или 8 мин.

Для исследования внутреннего строения из выращенных кристаллов изготавливались полированные плоскопараллельные пластинки толщиной до 1 мм, перпендикулярные плоскости затравки (шлифы).

Оптическое изучение заключалось в получении изображения оптических неоднородностей с помощью установки, состоящей из микроскопа МИН–8 и проекционного сканера «УНИСКАН» с размером рабочего поля 2048×2448 пикселов, соединенного с компьютером. Графики изменения оптической плотности получены после обработки захваченных изображений оригинальной и фирменными программами.

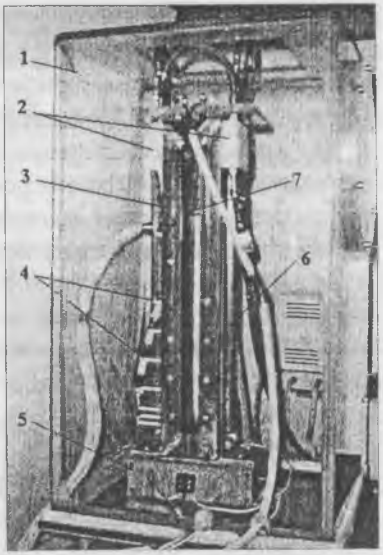


Рис. 1. Вертикальный плоский слой — установка для моделирования процессов тепло–массообмена в автоклаве.
1 — термостатирующий чехол; 2 — холодильники; 3 — корпус ВПС (материал — титан); 4 — коса термопар для измерения температуры стенки ВПС; 5 — нагреватель; 6 — вертикальная щель для подсветки — «оптический нож»; 7 — уровень воды в ВПС.

Модельные эксперименты. В качестве модельной установки (схема ее приведена на рис. 1) использовался вертикальный плоский слой (далее ВПС), подогреваемый снизу и охлаждаемый сверху [1, 2]. Его фронтальная и тыловая стенки изготовлены из оргстекла, боковые — из титановых пластин толщиной 10 мм. В левой боковой стенке в 2 мм от рабочего объема фиксировались 10 хромель–алюмелевых термопар для измерения температуры стенок ВПС. По всей длине противоположной стенки была сделана щель шириной 5 мм с герметично вклеенным окном. Окно позволяло производить подсветку рабочего объема «световым ножом».

Нагреватель представлял собой массивный медный брусок с находящимися в нем нихромовой спиралью и регулирующей хромель–алюмелевой термопарой. Температуру нагревателя регулировали с помощью регулятора ПИТ–3 с точностью ±0.1°С. Охлаждение верха ВПС осуществлялось прокачкой термостатированной воды через холодильники.

Отношение ширина/толщина ВПС были выбраны таким образом, чтобы теплообмен на фронтальной и тыловой стенках не оказывал существенного влияния на конвективные потоки в осевой

плоскости, параллельной фронтальной стенке. На этой установке моделируется конвективный тепло– и массообмен в осевой плоскости автоклава с диаметром внутренней полости 20 мм, находящегося в тепловом поле, симметричном относительно его оси.

Для проведения экспериментов ВПС заполняли дистиллированной водой на 290 мм от его основания. Задания нагревателя и охлаждающего термостата были постоянными в течение всего эксперимента. Для визуализации конвективных потоков в ВПС добавлялся порошок мелких ($\varnothing \sim 0.1$ мм) шариков оргстекла. За процессом наблюдали с помощью телекамеры, изображение с которой поступало на монитор и параллельно в компьютер, где в результате обработки определялись мгновенные вектора скоростей конвективных потоков.

Измерение температуры в объеме ВПС осуществляли дифференциальной хромель–алюмелевой термопарой (диаметр проволоки — 0.01 мм) по оси ВПС. Один из спаев был постоянно закреплен на высоте 1 см от дна, положение второго (верхнего) — меняли. Предпочтение измерению разности температур между неподвижным и перемещаемым спаями ΔT вместо непосредственного измерения температуры в точках на оси ВПС было отдано из–за лучшей воспроизводимости результатов измерений ΔT в различных экспериментах с одинаковыми задаваемыми параметрами (высота столба воды, задания на нагревателе и охлаждающем термостате). Термопарный зонд вводили через свободный верхний торец плоского слоя. Измерения ЭДС термопары производили микровольтметром Ф4833, подключенным через согласующий интерфейс к параллельному порту IBM–совместимого компьютера. Разрешение Ф4833 — 1 мкВ, следовательно, чувствительность хромель–алюмелевой термопары составляет 0.025°С. Погрешность единичного измерения температуры, определенная по 163 840 замерам температуры термостатированной водо–ледяной смеси равна ±0.1°С (доверительный интервал 0.99). Показания термопары регистрировали и записывали с помощью оригинальных программ обработки данных. Опрос показаний термопары производился со скоростью 16 изм/с. Для каждого положения подвижного спая термопары производилось 163 840 замеров температуры. В ряде случаев записывались не мгновенные показания дифференциальной термопары, а ус-

Рис. 2. Зональность в шлифе из кристалла берилла, обусловленная 15 –минутными отключениями питания печи (a) и 1–, 3– или 5–минутными отключениями (b).

Между двумя зонами b — тонкая самопроизвольно появившаяся зональность. Области 1, 2 — пятиминутные; 3, 4 — трехминутные; 5, 6 — одноминутные отключения питания печи.

редненные за 5 минут. Такие значения накапливались в течение 1 суток.

Результаты и обсуждение

Ростовые эксперименты. Для определения минимальной амплитуды колебаний температуры, способных породить ростовую зональность был поставлен эксперимент по выращиванию кристаллов берилла, в котором с интервалом в 2—3 суток производили 15–минутное отключение электропитания печи (в результате чего средняя температура автоклава снижается на 15°C). Внутри каждого такого интервала производили 5–, 3– или 1–минутные отключения. В результате этих отсечек средняя температура автоклава снижается на 3.5°C, 1.2°C и 0.7°C соответственно. Длительность снижения температуры для всех трех случаев ~10 мин. Изображение части шлифа, снятого в косом освещении, приготовленного из такого кристалла приведено на рис. 2.

Как видно из рисунка, в кристалле берилла фиксируются даже самые кратковременные отключения, в результате которых средняя температура автоклава снижается на 0.7°C. Как и следовало ожидать, колебания оптической плотности на индуцированных зонах тем больше, чем сильнее колебания температуры. В ряде случаев между индуцированными зонами (как, например, между двумя зонами, отмеченными на рис. 2 литерой b) наблюдается самопроизвольно появившаяся зональность.

Исходя из предположения, что самопроизвольно появляющаяся зональность так же обусловлена колебаниями температуры, интенсивность последних можно попытаться оценить по изменению оптической плотности. Сопоставляя изменение оптической плотности

на зонах, появление которых индуцировано отключением печи с таковой для самопроизвольно появившейся зональности, получаем, что размах колебаний температуры, которые могли бы вызвать появление такой зональности, лежит в интервале 0.4—1°С.

Предварительные эксперименты показали, что на контрастность ростовой зональности влияет не столько размах колебаний температуры, сколько величина dT/dl, где dT – изменение температуры, dl – толщина слоя, наросшего за время, в течение которого температура изменилась на величину dT. Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что ростовая зональность отчетливо проявляется при $dT/dl = 0.1$—0.4 град/мкм. При уменьшении этой величины ниже 0.05 град/мкм индуцированная зональность маскируется самопроизвольно появляющейся ростовой зональностью. Поэтому для изучения влияния параметра dT/dl на появление ростовой зональности изменение температуры в другой серии экспериментов задавалось по периодическому (синусоидальному) закону. В этом случае появление строго периодического компонента в зональности наросшего слоя должно было однозначно показать связь между колебаниями температуры и появлением оптических неоднородностей типа ростовой зональности. Для синхронизации колебаний температуры автоклава и ростовой зональности в кристалле, через каждые 5—6 суток производили 15–минутное отключение печи, что фиксировалось в наросшем слое в виде четко различимых зон. Для доказательства наличия периодической составляющей в индуцированной зональности в данном образце значения температуры и оптической плотности шлифов обрабатывались с помощью математического аппарата спектрального анализа случайных временных рядов.

Эксперименты с применением описанной выше методики, в которой менялись амплитуда и период колебаний температуры, показали, что отчетливо видимая регулярная зональность, индуцированная колебаниями температуры в интервале 1—4°С, наблюдается при $dT/dl \geqslant 0.02$ град/мкм. Уменьшение величины dT/dl ниже 0.02 град/мкм вызывает размывание зон. Увеличение этой величины выше 0.1 град/мкм за счет уменьшения периода колебаний температуры также приводит к потере периодичности индуцированной ростовой зональности. Это происходит, по–видимому, в результате

того, что расстояние между двумя соседними зонами становится соизмеримым с длиной волны видимого света, в результате чего некоторые из соседних зон визуально сливаются, приводя к потере регулярности индуцированной зональности. Интересно, что на шлифах некоторых из таких кристаллов наблюдается эффект дифракции видимого света — т. е. отдельные зоны играют роль штрихов дифракционной решетки. Таким образом, возможность наблюдения зональности, индуцированной высокочастотными колебаниями температуры, возможно, является лишь вопросом разрешающей способности оптических методов.

Резюмируя сказанное выше, подчеркнем, что колебания температуры с амплитудой 0.7°С и выше фиксируются в кристаллах берилла, выращенного гидротермальным методом, в виде характерных оптических неоднородностей — ростовой зональности. Критерием их появления может служить величина *dT/dl*. Ростовая зональность начинает проявляться при $dT/dl \geqslant$ град/мкм.

Модельные эксперименты. Все эксперименты проводились при одинаковом температурном режиме, контролировавшемся по температурам боковой стенки на уровне нижней ($T_d = 59 \pm 0.1$°С) и верхней ($T_u = 45 \pm 0.2$°С) кромок залитой в ВПС воды. Температура от T_d к T_u меняется S–образно, причем на основной протяженности плоского слоя (~ 80 % высоты) локализована относительно небольшая разность температур ~ 4°С.

При таком температурном режиме в отсутствие каких–либо перегородок внутри вертикального плоского слоя в последнем существует два круга конвекции (нижний и верхний) с зоной смешения между ними. Причем, как ранее установлено [1], бóльшую часть времени эти круги не взаимодействуют и лишь периодически «взрывообразно» в зоне смешения перегретые порции жидкости из нижнего круга конвекции проникают в верхний и наоборот. Пример визуализированной картины движения конвективных турбулентных потоков в ВПС приведен на рис. 3. Направление движения и скорость этих потоков непостоянны, сохраняются лишь общие черты: в нижнем круге конвекции подъемные потоки в пристеночной области ВПС, опускные — в его осевой части; в нижнем — наоборот, в осевой части подъемные потоки, а в пристеночной — опускные. Средние скорости движения потоков в пристеночных

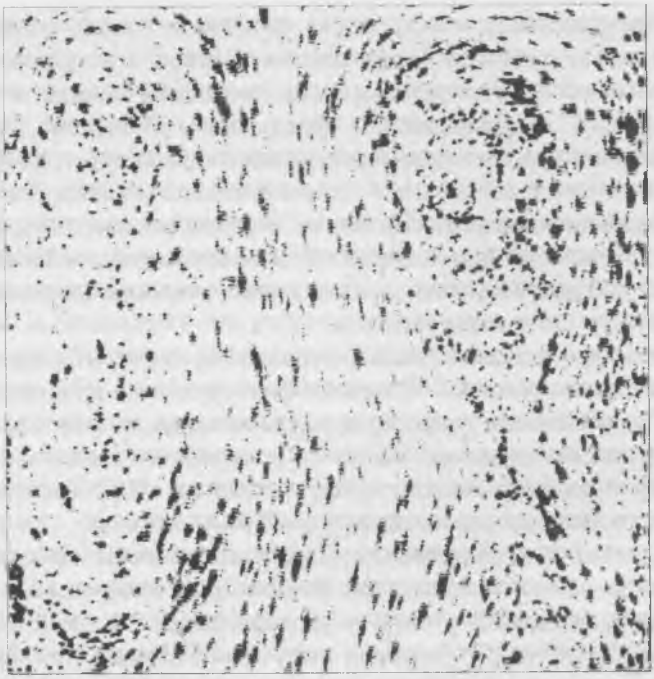
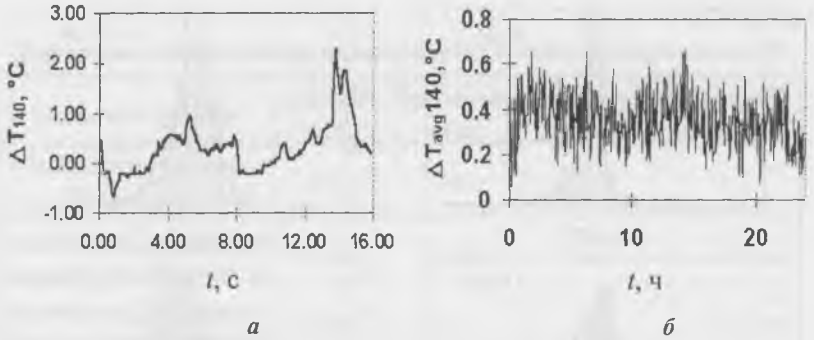


Рис. 3. Треки частичек оргстекла, визуализирующие турбулентные потоки в верхней части ВПС.

областях 17 мм/с, в осевых — 3.5 мм/с; максимальные — в 4—5 раз выше.

Измерения температуры в жидкости по оси ВПС (напомним, что эта температура измерялась с помощью дифференциальной термопары, как разность температур ΔT_h между неподвижным, закрепленным на высоте 10 мм от дна ВПС спаем и спаем перемещаемым; индекс h обозначает расстояние между перемещаемым спаем и дном ВПС в миллиметрах) согласуются с описанным в предыдущих работах пульсационным характером массообмена. На рис. 4, *а* приведен фрагмент временной развертки пульсации температуры ΔT_{140}. Развертка усредненных по 4800 измерениям температур (т. е. за 5 мин) на той же высоте ($\Delta T_{ср\ 140}$) приведена на рис. 4, *б*. Схожая картина наблюдается и в других точках по оси вертикального плос-



а *б*

Рис. 4. Фрагмент временной развертки колебаний температуры на высоте 140 мм от дна автоклава (*а*) — ΔT_{140} и развертка за 20 ч усредненных по 4800 измерениям температур (т. е. по 5 мин) на той же высоте (*б*) — ΔT_{avg140}.

кого слоя. Для проверки периодичности этих пульсаций мы воспользовались математическим аппаратом спектрального анализа случайных временных рядов. Обсчет проводился по 1024 замерам. Изучались: *а*) мгновенные пульсации величины ΔT_h; *б*) величины ΔT_h, усредненные по 16 значениям (т. е. за 1 с); *в*) значения величины $\Delta T_{cp\ h}$. Для двух первых случаев проводилась фильтрация спектра белого шума путем усреднения спектров, полученных с 8 независимых пакетов данных. Процедура усреднения мгновенных значений ΔT позволяет разделять более и менее высокочастотные колебания.

Исследование показало, что для случаев *а* и *в* колебания величины ΔT являются непериодическими. В то же время, в спектре колебаний величины ΔT, усредненных за 1 с (случай *б*) в различных точках по оси ВПС наблюдается четкий пик для периодической составляющей с периодом колебаний около 1 мин. Наиболее четко этот пик проявляется на высоте 140 мм — т. е. в точке, близкой к статистическому центру зоны смешения. Также наблюдаются и еще более низко частотные периодические колебания с периодом около 2.0 мин. Определенные таким образом частоты пульсации температуры оказываются близкими к ранее визуально оцененным частотам пульсационного массообмена [1].

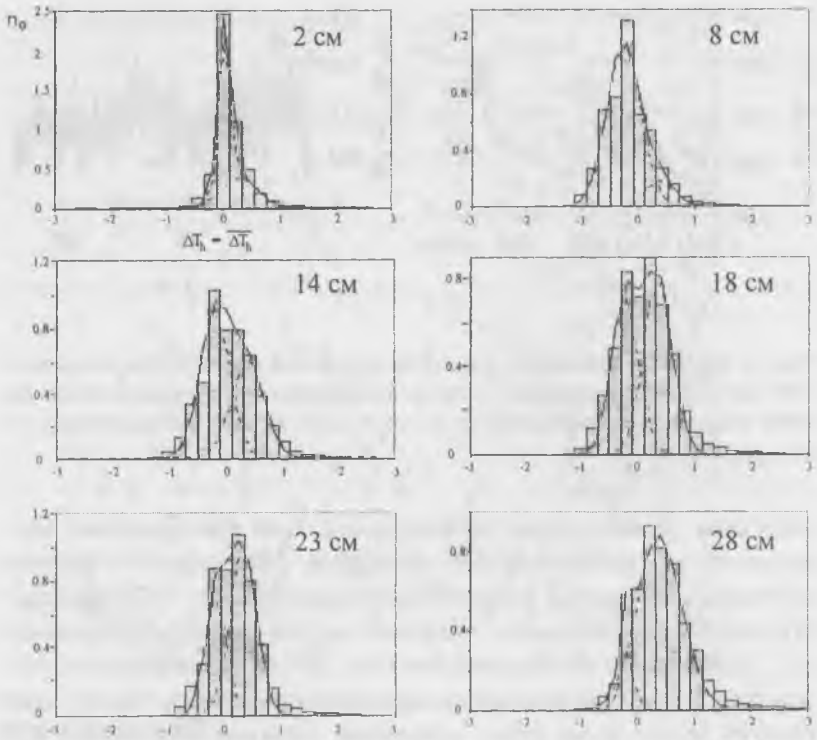


Рис. 5. Относительные частоты n_0 попадания в интервалы ΔT_h—ΔT_h (ΔT_h — мгновенные пульсации величины ΔT на высоте h, указанной на каждом графике, $\overline{\Delta T_h}$ — среднее значение ΔT_h) — гистограмма и результаты аппроксимации гистограммы суперпозицией двух гауссиан — сплошная линия. Каждая из гауссиан обозначена пунктиром.

Для оценки интенсивности пульсации величин ΔT мы воспользовались величиной размаха колебаний, определенной, как разница между максимальным и минимальным значением ΔT на временном окне определенного размера, скользящего по всему набору точек. Полученные значения размаха колебаний приведены в табл. 1.

Отметим большой размах колебаний величины ΔT, даже для низкочастотных колебаний достигающий 0.7°C, что превосходит среднюю разность температур между точками на высоте 10 мм и

Таблица 1

Значения размаха для различных частот колебаний величины ΔT

Источник данных	Область частот	Временное окно	Наибольший размах, °C	Средний размах, °C
Мгновенные значения ΔT (случай *а*)	~ 0.1 с$^{-1}$	20 с	3.8	1.6
Значения ΔT, усредненные за 1 мин (случай *б*)	~ 1 мин$^{-1}$	2 мин	2.5	1.0
Значения ΔT, усредненные за 5 мин (случай *в*)	~ 1 ч$^{-1}$	2 ч	0.7	0.3

280 мм (0.5 ± 0.05°C), колебания же мгновенной величины ΔT_{140} достигают 3.8°C. Конечно, прямой перенос результатов модельных экспериментов на процессы реального роста кристаллов является преждевременным, поскольку пока не исследовано влияние вязкости среды на частотные и амплитудные характеристики пульсационного тепломассообмена (вязкость водного флюида при температуре 600°C и давлении 1.5 кбар на два порядка ниже таковой для воды при нормальных условиях). Однако, если допустить, что в автоклаве реализуются такие же колебания температуры, как и в модели, то эти колебания, как следует из предыдущего раздела, должны однозначно фиксироваться в наросшем слое в виде ростовой зональности.

Результаты статистического анализа колебаний мгновенной разности температур ΔT_h на разных высотах ВПС приведены на рис. 5 (гистограммы). Перед построением гистограмм исходные данные были поправлены с учетом тренда температуры в его линейном приближении. Каждая гистограмма построена по 163 840 измерениям величин ΔT_h. Закономерное изменение геометрии гистограмм с высотой ВПС побудило нас попытаться приблизить экспериментально полученные распределения $F(t)$ суперпозицией двух гауссовских распределений

$$F(t) = \alpha_1 f_1(t) + \alpha_2 f_2(t), \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1,$$
$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-\tau)^2}{2\sigma^2}\right]. \qquad (1)$$

Аппроксимация проводилась согласно критерию минимума суммы квадратов отклонений вычисленных значений от экспериментальных. Результаты аппроксимации приведены в табл. 2 и также на рис. 5.

Таблица 2

Результаты аппроксимации гистограмм, построенных по экспериментальным значениям суперпозицией двух гауссиан

Расстояние от дна ВПС до перемещаемого спая термопары, см	2	8	14	18	23	28
ΔT_h средняя ±0.05°C	0.09	0.06	0.25	0.35	0.40	0.56
τ_1, °C	0.027	–0.006	0.00	0.04	0.02	0.00
σ_1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1
α_1	0.7	0.9	0.6	0.4	0.4	0.1
τ_2, °C	0.26	0.59	0.57	0.53	0.49	0.57
σ_2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4
α_2	0.3	0.1	0.4	0.6	0.6	0.9

Как видно из результатов аппроксимации, значения центров тяжести гауссиан τ_1 и τ_2 остаются постоянными в пределах ошибки измерения (±0.05°C) во всех точках на оси ВПС и составляют в среднем соответственно 0.01 и 0.50°C. Отметим также, что величины среднеквадратичных отклонений σ_1 и σ_2 также слабо изменяются с высотой. Постоянство значений τ_1 и τ_2 можно объяснить существованием в ВПС двух компонентов жидкости — горячего (τ_1) и холодного (τ_2), слабо взаимодействующих друг с другом. Об их слабом взаимодействии говорит факт незакономерного изменения значений величин σ_1 и σ_2. Эти компоненты (рис. 3), локализованы в виде турбулентных вихрей или струй. Превращение одного компонента в другой происходит при контакте струи с поверхностью теплообмена — металлическими дном и стенками ВПС. Сделанное предположение объясняет и сильные пульсации мгновенной величины ΔT_h — струи, двигаясь со скоростью до 10 см/с, случайным образом пересекают спаи дифференциальной термопары. Значительные величины среднеквадратичных отклонений σ_1 и σ_2 $[2(\sigma_1 + \sigma_2) > (\tau_2 - \tau_1)]$ могут объясняться как различной длитель-

ностью контакта струи с поверхностью теплообмена, так и значительным градиентом температуры стенки ВПС (~4°С).

В рамках традиционных представлений о росте кристаллов в гидротермальных условиях считается, что растущий кристалл окружен слоем некоторой толщины, через который массообмен между кристаллом и основной, конвективно перемешивающейся, массой раствора происходит диффузионно. Принимается, что в этом слое существует градиент концентрации растворенного ростового компонента от средней концентрации в растворе $C_{ср}$ до концентрации, близкой к концентрации насыщенного раствора, у поверхности кристалла $C_{нас} = f(T)$, $(C_{ср} > C_{нас})$ Рост кристаллов осуществляется за счет стационарно устанавливающегося пересыщения на границе «кристалл—раствор».

Если наши модельные эксперименты адекватно описывают реальный гидротермальный ростовой процесс, то можно утверждать, что растущий кристалл находится в постоянном контакте с холодными и горячими компонентами (струями) раствора. В этом случае локальные, мгновенно возникающие пересыщения у растущей поверхности могут появляться также в результате охлаждения участка диффузионного слоя подошедшей к нему холодной струей. Т. е. рост кристалла может осуществляться в результате двух различных процессов: диффузии вещества к кристаллу (традиционное представление) и диффузии тепла, от кристалла в раствор. Поскольку скорость диффузии вещества зависит от размеров диффундирующих частиц (см., например, уравнение Эйнштейна–Стокса [4] для коэффициента диффузии: $D = kT/(6\pi \cdot \eta \cdot r)$, где r — радиус большой молекулы, η — динамическая вязкость растворителя), существует такой размер частиц, когда скорость диффузии вещества будет меньше скорости диффузии тепла.

Проведенные нами оценки показывают, что пересыщение на границе «кристалл—раствор», создаваемое в результате диффузии вещества из пересыщенного раствора к этой поверхности будет соизмеримо с таковым, получающимся в результате охлаждения диффузионного слоя подошедшей холодной струей при радиусе диффундирующих частиц ~10 Å (т. е. 1 элементарная ячейка берилла). Конечно, существование таких крупных ростовых частиц остается недоказанным (как, впрочем, не доказано и их отсутствие), однако

ряд авторов (как, например, [5]) считают, что рост осуществляется именно за счет таких частиц.

Принятие данной модели приводит к допущению пульсационного характера отложения вещества на поверхности кристалла (вплоть до появления актов его локального растворения), причем эти пульсации реализуются не на уровне элементарных актов встраивания–удаления ростовых частиц на ростовой поверхности, а на «макроуровне».

Выводы

1. Эксперименты на установке, моделирующей при нормальных условиях процессы тепломассопереноса в автоклаве, показали, что колебания температуры с амплитудой более 0.7°С (т. е. надежно фиксирующиеся в наросшем слое) могут наблюдаться при гидротермальном росте кристаллов в результате пульсационного тепло– и массообмена между зонами растворения и роста.

2. Согласно оценкам, при росте кристаллов за счет фрагментов размером более 10 Å, процесс роста может осуществляться по механизму локального мгновенного охлаждения диффузионного слоя холодными компонентами гидротермального раствора. Принятие этого механизма позволяет объяснить наблюдающуюся спонтанно возникающую ростовую зональность пульсационным характером турбулентного тепломассопереноса в отсутствие колебаний температур нагревателя и холодильника.

Авторы хотели бы поблагодарить проф. А. Г. Кирдяшкина (Институт Минералогии и Петрографии СО РАН) за участие в плодотворных дискуссиях. Они также весьма признательны А. З. Лешко, В. Ф. Запорожко и В. В. Рубанову (JV «Tairus») за помощь в разработке и изготовлении оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 980565196. Техническая и финансовая помощь в разработке и изготовлении экспериментального оборудования оказана СП «Тайрус» (Новосибирск, Россия).

Список литературы

1. *Кирдяшкин А. Г., Фурсенко Д. А., Фурсенко И. Б.* Турбулентная свободная конвекция в вертикальном плоском слое в условиях неустойчивой стратификации. // ПМТФ. 1994. № 1.

2. *Thomas V. G., Foursenko D. A., Danilova T. B.* The modeling of mass transfer under the hydrothermal crystal growth processes // The XI Int. Conf. of Crystal Growth. Thes. 1995. P. 267.
3. *Чернов А. А. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980, 408 с.
4. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
5. *Асхабов А. М., Рязанов М. А.* // Докл. Акад. Наук. 1998. Т. 5. С. 362.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин

Введение

Монокристаллы оргтогерманата висмута ($Bi_4Ge_3O_{12}$) представляют большой научный и практический интерес, так как по совокупности сцинтилляционных характеристик превосходят наиболее широко используемые в качестве сцинтилляторов кристаллы NaI(Tl) и CsI(Tl) [1].

Использование в качестве шихты для выращивания монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ из расплава мелкокристаллического ортогерманата висмута, полученного в гидротермальных растворах, позволяет улучшить сцинтилляционные характеристики выращенных монокристаллов [2].

Эксперимент

Эксперименты по получению мелкокристаллического $Bi_4Ge_3O_{12}$ проводились в автоклавах, футерованных фторопластом–4 объемом 250 мл. В качестве растворителя использовали раствор NH_4F, шихта — смесь оксидов Bi_2O_3 и GeO_2 квалификации ХЧ или ЧДА. Смесь оксидов после взвешивания помещали в автоклав, заливали раствором, тщательно перемешивали, ставили диафрагму, коэффициент открытости которой составлял от 5 до 15 %. После этого доливали раствор до необходимого объема. Автоклавы помещались в групповые печи с резистивным двухсекционным нагревателем, позволяющим получать необходимый температурный перепад. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель–копелевых термопар, точность поддержания температуры составляла ±3°. Давление рассчитывалось по *P—V—T*–диаграммам, максимальная температура в опытах составляла 583 K. В данной работе исследовалось влияние различных физико–химических параметров на выход мелкокристаллического ортогерманата висмута: концентрации растворителя, температурного градиента, соотношения компонентов в шихте. Особо рассматривался вопрос создания необходимого окислительного потенциала, поскольку в растворах NH_4F происходит восстановление оксида висмута до металла. Полученные кристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$ спонтанного зарождения после извлечения из автоклава

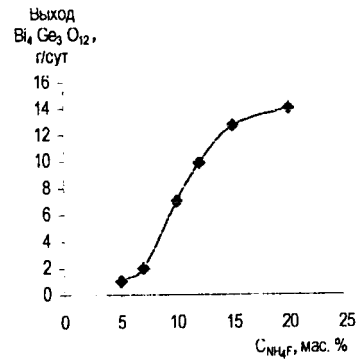


Рис. 1. Зависимость выхода кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ от концентрации раствора NH_4F.

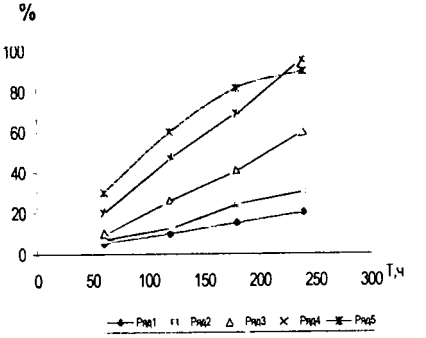


Рис. 2. Зависимость выхода $Bi_4Ge_3O_{12}$ от времени при разной концентрации раствора NH_4F.
1 — 5 %; 2 — 7.5 %; 3 — 10 %, 4 — 12 %; 5 — 15 мас. % NH_4F.

промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались. Они представляют собой прозрачные, бесцветные тригонтритетраэдры, размер кристаллов колеблется от 0.3 до 0.7 см при продолжительности опыта 10 суток.

Результаты и обсуждение

Влияние концентрации растворителя на выход спонтанных кристаллов изучали при постоянной степени открытости диафрагмы составляющей 10 % и количестве загружаемой шихты (рис. 1, 2).

Выход спонтанных кристаллов ортогерманата висмута, как видно из рис. 1, немонотонно растет с увеличением концентрации растворителя. На кривой можно выделить три области: зона низких концентраций (менее 10 мас. %), в которой скорость выхода кристаллов низка и составляет 1 г/сут, зона средних значений концентраций растворителя от 5 до 15 мас. %, в которой скорость выхода возрастает и достигает 12 г/сут. При дальнейшем увеличении концентрации раствора наблюдается уменьшение скорости выхода кристаллов. При общей тенденции увеличения выхода продукта с увеличением концентрации раствора было отмечено, что с увеличением концентрации растворителя выше 12 % при стехиометричес-

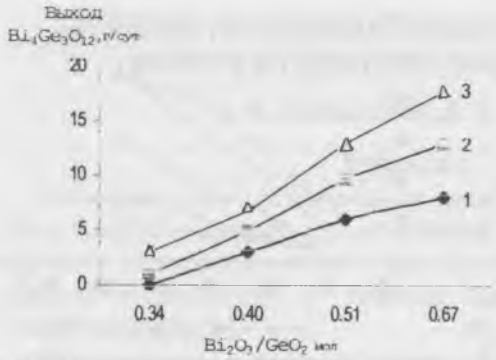


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ от соотношения компонентов в шихте.
1 — 10 мас. % NH_4F; 2 — 12 мас. % NH_4F; 3 — 15 мас. % NH_4F.

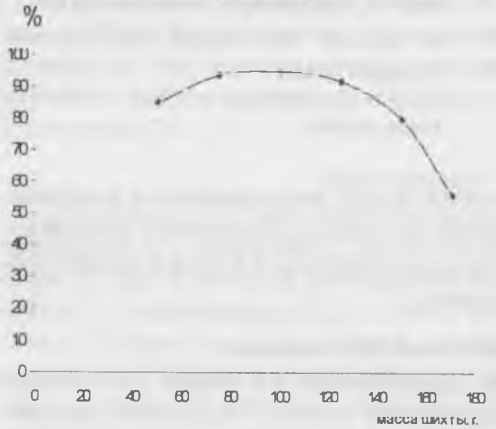


Рис. 4. Зависимость выхода кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ от количества шихты.
Концентрация раствора 12 мас. %, коэффициент открытости диафрагмы 10 %, длительность опыта 240 ч).

ком соотношении оксидов в шихте в зоне роста наряду с ортогерманатом висмута кристаллизуется оксифторид висмута (BiOF).

Зависимость массопереноса от соотношения компонентов в шихте. Как видно из рис. 3, скорость массопереноса зависит от соотношения оксидов в шихте, скорость массопереноса уменьшается по мере увеличения содержания GeO_2, увеличение количества Bi_2O_3 в шихте увеличивает скорость массопереноса, приводя, однако, к появлению второй фазы (BiOF).

Зависимость скорости массопереноса от количества шихты. Использовали навески в 50, 75, 100, 150, 175 г смеси оксидов при постоянной концентрации растворителя (рис. 4). При увеличении массы шихты более 100 г скорость массопереноса уменьшается,

что можно объяснить тем, что избыток шихты затрудняет конвекцию раствора в автоклаве.

Одна из проблем, с которой сталкиваются в экспериментах с участием оксида висмута заключается в том, что окислительно–восстановительный потенциал системы $Bi/Bi_{мет}$ относительно высок и составляет 0.317 в [3] и поэтому висмут достаточно легко восстанавливается до металла. Были проведены эксперименты по поиску условий, позволяющих избегать восстановления висмута. Использование в качестве буфера системы Cu—CuO позволяло избегать восстановления висмута поскольку окислительно–восстановительный потенциал пар Cu/Cu_2O и Cu/CuO выше потенциала пары $Bi_2O_3/Bi_{мет}$, однако в условиях эксперимента происходило загрязнение спонтанных кристаллов, в которых часто наблюдались включения кристаллов Cu_2O. Применение в качестве окислителя раствора перекиси водорода, несмотря на то, что во многих экспериментах позволяло избегать восстановления висмута, так же не решало задачи, поскольку не обеспечивало воспроизводимости опытов в силу технологических трудностей введения перекиси водорода в систему. Многочисленные эксперименты показали, что наиболее подходящими окислителями в наших условиях являются азотнокислый висмут и азотная кислота, которые не только позволяют избегать восстановления висмута, но и увеличивают скорость массопереноса (рис. 5).

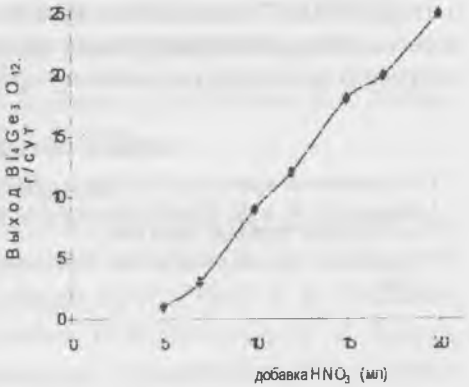


Рис. 5. Влияние добавок азотной кислоты на выход кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$.

Заключение

Изучено влияние ряда физико–химических факторов на выход кристаллов ортогерманата висмута спонтанного зарождения. Скорость массопереноса и процент выхода кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ определяется величиной концентрации раствора, соотношением жидкой

и твердой фаз, соотношением компонентов в шихте и величиной пересыщения. Экспериментально подобраны оптимальные условия получения мелкокристаллического ортогерманата висмута.

Список литературы

1. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982.
2. *Каргин Ю. Ф. и др.* Способ получения монокристаллов ортогерманата висмута // Патент 1266248. 20.09.1993.
3. *Гаррелс Р. М., Крайст И. Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА ИЗ ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИТОВ

А. Д. Есиков, В. А. Бобров, В. В. Дронов, В. И. Лютин, В. Е. Хаджи, Д. А. Есиков

Введение

В работе обобщаются результаты изучения распределения изотопов углерода по объему кристалла кальцита, выращенного в лабораторных условиях сотрудниками ВНИИСИМС В. И. Силаевым, В. П. Кузнецовым, В. И. Лютиным, В. В. Дроновым, В. Л. Бородиным, В. Е. Хаджи, В. Н. Филиповым. Эти кристаллы были исследованы сотрудником Коми филиала РАН В. А. Петровским, изучавшим декрептоактивность кальцита с целью обнаружения неоднородностей, возникших при его синтезе [11].

Коллектив ВНИИСИМС осуществлял гидротермальный синтез кальцита из шихты, приготовленной из исландского шпата, отобранного на одном из месторождений Сибирской платформы, изучал свойства выращенных кристаллов и передавал в МГРИ (МГГА) образцы для изотопных исследований.

В МГРИ эти работы, начиная с 1978 г. выполняли О. Н. Кропотова, А. И. Кравцов, М. И. Кучер и В. А. Бобров [1, 2].

В 1979 г. коллективом авторов ИВП РАН и сотрудником ВСЕГИНГЕО А. В. Якубовским были опубликованы результаты изучения образцов исландского шпата из коллекции А. В. Агеева (МГУ), отобранные на месторождении Среднее в нижнем течении р. Нижняя Тунгуска [3].

Результаты этих исследований были частично опубликованы, но, по мнению авторов настоящей работы, возникла необходимость еще раз вернуться к их обсуждению, поскольку при изучении природных образований, включающих кальцит, могут возникать проблемы при интерпретации результатов. Это может вызваться неоднородным распределением концентраций изотопов углерода и кислорода в кальците и водорода, кислорода и углерода, содержащихся в кальците газово–жидких включений.

Изотопный состав углерода кальцитов, синтезированных в лаборатории

Методика гидротермального синтеза кальцитов подробно изложена в работах сотрудников ВНИИСИМС [11].

Методика гидротермального синтеза кальцитов. Синтез кристаллов кальцита осуществлялся в автоклавах объемом 24 л, с футеровкой плавающего типа, изготовленной из титанового сплава СТ–1. Футеровка представляет собой камеру, разделенную по высоте на две части диафрагмой. Нижняя часть используется для растворения шихты, а в верхней осуществляется выращивание синтезируемых кристаллов.

Пространство между футеровкой и стенками автоклава заливается водой. Автоклав оборудован устройствами для измерения температуры и электронагревателями, позволяющими поддерживать в нем температуру в интервале 220—340°С. Реактор заполнялся растворителем, объем которого составлял 0.80—0.85 от объема реактора, что давало возможность поддерживать в реакционном объеме давление порядка 50—100 МПа при рабочей температуре 260—290°С. Во время синтеза кальцита в камере растворения температура поддерживается на 2—5°С выше, чем в камере роста, в результате чего обеспечивается конвективный перенос вещества между камерами.

В камеру растворения помещается шихта, состоящая из обломков природного или искусственного кальцита или таблеток карбоната кальция. В камере роста на 5 разных уровнях подвешиваются на фторопластовых нитях затравочные стержни или пластины природного или синтетического кальцита. Процесс выращивания кристалла в хлоридной системе обычно продолжается от 20 до 200 суток.

Учитывая, что перенос веществ в реакторе от шихты к растущим кристаллам осуществляется за счет конвективного перемешивания раствора, происходящего с незначительной скоростью, можно ожидать, что в автоклаве могут сформироваться участки, имеющие различия в изотопном составе переносимого углерода. Это обстоятельство неизбежно должно проявиться в виде изотопной неоднородности вещества синтезируемых кристаллов.

Таблица 1

Средний изотопный состав углерода кристалла кальцита и углекислого газа его газово–жидких включений при среднем изотопном составе углерода шихты –10.0 ‰ PDB

Уровень снизу, №	Кальцит включений ‰, PDB	Углекислый газ фракционирования ‰, PDB	Величина	
			К–Ш	ГЖВ–Ш
1	–14.2	–15.6	–4.2	–5.6
2	–14.5	–17.1	–4.5	–7.1
3	–15.2	–16.3	–5.2	–6.3
4	–15.8	–19.8	–5.8	–9.8
5	–17.2	–21.1	–7.2	–11.1

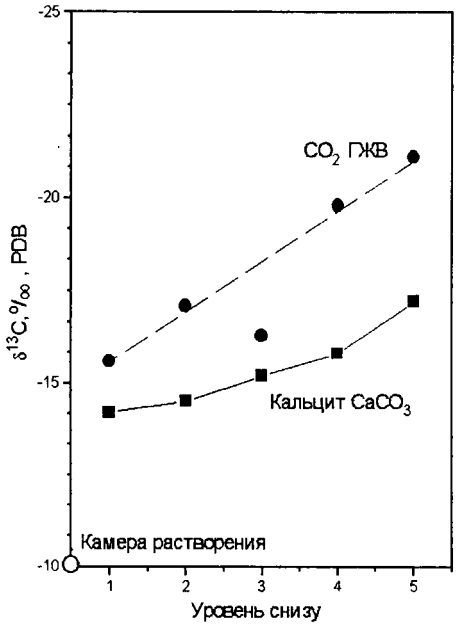
К–Ш — кальцит — шихта, ГЖВ–Ш — газово–жидкие включения — шихта.

Сказанное было подтверждено как распределением величин $\delta^{13}C$ по пирамидам роста одного кристалла кальцита, так и существенными различиями в изотопии кристаллов, размещенных на различных позициях внутри автоклава. Действительно, средний изотопный состав углерода кристаллов кальцита, выращенных на 5 различных уровнях, распределяется снизу вверх в соответствии с данными, приведенными в табл. 1.

Следует отметить, что погрешность масс–спектрометрических измерений не превышает величину ±0.2 ‰ [8, 9] и потому обнаруженный эффект выходит далеко за рамки ошибок исследования и, следовательно, может служить надежной базой для поиска процессов, способных обеспечить наблюдаемое фракционирование изотопов углерода.

Понятно, что при температуре раствора в реакторе, равной 275°С и перепаде температур между его верхней и нижней частями в 2—3°С, термодинамическим эффектом разделения изотопов углерода можно пренебречь, ввиду его незначительной величины [12, 13].

Следовательно, причина наблюдаемого фракционирования изотопов связана с кинетическим особенностями растворения шихты, переноса растворенного вещества к растущим кристаллам и взаимодействием этих кристаллов с маточным раствором. В этих усло-



виях возможно возникновение нелинейных колебательных процессов, наличие которых приведет к периодическому изменению концентраций изотопных форм углерода в растворе.

Чтобы проверить справедливость последнего допущения, следовало изучить распределение величин $\delta^{13}C$ в углекислом газе газово–жидких включений, образовавшихся в кальците в процессе его роста, предполагая при этом, что законсервированный в них флюид сохранил состав маточного раствора [14, 10].

С этой целью кроме изотопного состава углерода кристаллов кальцита нами были определены величины $\delta^{13}C$ углекислого газа газово–жидких включений в выращенных кристаллах.

Среднее значение $\delta^{13}C$ газово–жидких включений по уровням автоклава снизу вверх приведены в табл. 1. Эти данные подтверждают сделанный ранее вывод о негомогенном распределении изотопного состава углерода в растворе по высоте автоклава. Изотопный состав газово–жидких включений в начальный и конечный этапы роста заметно меняется. Так, для внутренних слоев одного из кристаллов изотопный состав углерода газово–жидких включений был равен –19.2 ‰ (для кристалла –17.0), а во внешнем слое $\delta^{13}C$ = –12.7 ‰ (для вещества кристалла –11.0).

На рисунке обобщены данные, полученные в рассматриваемом эксперименте. С этой целью построен график зависимости величин $\delta^{13}C$ для углекислого газа газово–жидких включений и углерода выращенных кристаллов в зависимости от их уровня в автоклаве.

Величина $\delta^{13}C$ для шихты равна –10 ‰ PDB, и потому соответствующая ей точка помещена на графике, на нулевом уровне.

Изучение зависимости, представленной на рисунке, позволяет сделать очевидный вывод о том, что изотопный состав углерода в кальците меняется монотонно в зависимости от положения кристалла в камере роста, причем наименьшая величина фракционирования отмечена для уровня 1, а наибольшая — для уровня 5.

Величина $\delta^{13}C$ углерода углекислого газа газово–жидких включений также меняется, сохраняя в общем случае тенденцию, отмеченную для кристаллов кальцита. Действительно, линия, проведенная с использованием метода наименьших квадратов через все точки, отражающие изотопию ГЖВ, подтверждает общий вывод о монотонном изменении изотопии углерода маточного раствора по высоте автоклава.

По всей вероятности, сильно выпадающая из монотонной кривой точка, представляющая ГЖВ уровня 3, появилась в результате наложения на стационарный процесс синтеза кристалла колебаний величин $\delta^{13}C$ в маточном растворе. Эти колебания сказываются на углероде ГЖВ в значительно большей степени, чем на веществе кристалла, так как масса углерода, заключенная в вакуоли во много раз меньше, чем в кальците такого же объема.

По–видимому, наиболее точно характеризовать процесс будут графические зависимости, построенные без учета точек, представляющих уровень 5. Исключение этих точек из рассмотрения практически не повлияет на вид графика для кальцита, в то время как график для ГЖВ примет вид, свидетельствующий о верности тенденций во фракционировании изотопов углерода, отмеченных для кальцита и для заключенных в нем газово–жидких включений. Окончательный вид графической зависимости показан на рисунке.

Указанные закономерности характерны и для других исследованных кристаллов. Очевидно, с течением времени в растворе меняется соотношение между легким и тяжелым изотопами углерода, причем это изменение носит колебательный характер. Кроме того, полученные данные свидетельствуют в пользу процесса разделения изотопов при осаждении кальцита из раствора.

Таким образом, основные этапы фракционирования изотопов углерода при выращивании кальцита в автоклавах связаны с про-

Таблица 2

Изотопный состав кислорода и углерода кальцитов из месторождения исландских шпатов сибирской платформы

№ обр.	Описание образца	Температура образов, °С	$\delta^{18}O$ ‰, SMOW	$\delta^{13}C$ ‰, PDB
Кальцит				
17	1 ген.	180	13.1 (+3.2)	–1.3 (–1.7)
18	2 ген.	180	13.2 (+3.3)	–1.9 (–2.3)
19	3 ген.	83	14.8 (–3.3)	–2.8 (–6.0)
9	4 ген.	60	14.9 (–6.3)	–3.1 (–10.0)
11		58	14.9 (–6.5)	–2.8 (–9.9)
10	5 ген.	52	14.1 (–8.4)	–7.1 (–14.6)
Исландский шпат				
7	5 ген.	70	13.3 (–6.4)	–2.0 (–8.1)
15	5 ген.	80	12.5 (–6.0)	–0.6 (–6.0)
16	5 ген.	60	7.0 (–14.2)	–12.8 (–19.7)
24	5 ген.	60	13.9 (–7.3)	–5.4 (–12.3)
14	5 ген.	55	14.8 (–7.3)	–6.9 (–14.2)
20	5 ген.	55	15.1 (–6.9)	–3.8 (–11.1)
21	5 ген.	55	14.5 (–7.5)	–6.3 (–13.6)
25	5 ген.	50	14.3 (–8.5)	–2.9 (–10.6)

Температура определена методом гомогенизации газово–жидких включений. Порядок генерации кальцитов и температура их образования определены А. Н. Агеевым.

цессами растворения и кристаллизации кальцита, а также переноса вещества раствором.

Изотопный состав кислорода и углерода природных кальцитов

Выводы, сформулированные в результате изучения фракционирования изотопов углерода при искусственном выращивании кальцитов, позволяют применить полученные знания при интерпретации результатов, полученных при изотопных исследованиях природных кальцитов.

В табл. 2 представлены результаты изучения кальцитов и исландских шпатов, отобранных на месторождении Среднее Сибир-

ской платформы. В табл. 2 (в скобках) также приведены теоретически ожидаемые значения величин $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ для кальцитов, рассчитанные для найденных температур образования кальцитов.

Температуры образования кальцитов определялись методом гомогенизации газово–жидких включений [Ермаков, 1965] [6]. Для изученных образцов они изменяются в среднем от 180°С (для кальцитов ранних генераций 1 и 2) до 50°С для исландских шпатов (4 генерация кальцитов).

В указанном интервале температур следует ожидать увеличения $\delta^{13}C$ кальцита на 7.3 ‰, по мере уменьшения температуры их образования [4, 5, 7, 13].

Как видно из таблицы, наблюдаемые изменения величин $\delta^{13}C$ кальцитов совершенно не соответствуют теоретическим предположениям. Следовательно, температура в рассматриваемом случае не является определяющим фактором, объясняющим наблюдаемые вариации изотопного состава углерода кальцитов, и потому причину фракционирования следует искать не в различии термодинамических условий, сопровождающих синтез, а в разном изотопном составе углерода карбонатного вещества, послужившего источником для образования гидротермальных флюидов.

В качестве таких источников могут служить как карбонатные отложения различного возраста, так и органический углерод осадочных отложений. Эти два источника будут иметь разный изотопный состав углерода. Однако можно предположить, что наблюдаемые в природе вариации величин $\delta^{13}C$ в кальцитах обусловлены действием кинетических факторов. Как было показано выше, кинетические эффекты могут существенно изменить изотопный состав углерода исходного вещества, особенно в тех случаях, когда создаются условия для многократного его переотложения. В этом случае фракционирование изотопов углерода может оказаться столь большим, что кальцит на завершающей стадии процесса потеряет первоначальную изотопную метку, характеризующую генетические особенности источника углерода.

Выводы

Выполненный в настоящей работе сравнительный анализ причин фракционирования изотопов углерода в кальцитах, образованных в природных условиях и синтезированных в лаборатории, по-

зволил сделать выводы о главнейших факторах, вызывающих наблюдаемое распределение величин $\delta^{13}C$ в кристаллах.

Однако исчерпывающего объяснения в данной работе все же не получено, так как остается неясным вопрос о сохранности в газово–жидких включениях кристалла химического и изотопного состава гидротермального раствора.

По всей вероятности, эта трудность может быть преодолена повторной постановкой исследований, в которых были бы учтены недостатки ранее выполненных работ.

В качестве основного требования, предъявляемого к планируемым экспериментам, следует признать необходимость существенного расширения перечня изотопов, необходимых для полной характеристики объекта исследования, а также обязательного отбора маточного раствора из автоклава на всех стадиях синтеза. Кроме того, следует провести детальное изучение хотя бы одного кристалла с отбором проб для изотопного анализа через малые интервалы вдоль кристаллографических осей.

Список литературы

1. *Бобров В. А., Кучер М. И., Кравцов А. И. и др.* Возможные причины фракционирования изотопов углерода при гидротермальном выращивании кальцитов // Тез. докл. Всесоюзного совещания по геохимии углерода. М., 1981. С. 111—113.
2. *Бобров В. А., Лютин В. И., Дронов В. В. и др.* Фракционирование изотопов углерода при гидротермальном синтезе кальцитов // VII Всесоюзный симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. Тез. докл. М., 1978. С. 191. (ГЕОХИ АН СССР).
3. *Власова Л. С., Агеев А. Н., Есиков А. Д. и др.* Происхождение гидротермальных растворов по данным изотопного состава кислорода, углерода и водорода // В кн.: «Изотопные исследования природных вод». М.: Наука, 1979. С. 93—110.
4. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 224 с.
5. *Галимов Э. М.* Некоторые вопросы изотопно–геохимического изучения гидротермальных процессов // Изв. АН СССР, сер. геологическая. 1984. № 8. С. 3—15.
6. *Ермаков Н. П.* Термометрия глубинных процессов рудообразования // В кн.: «Минералогическая термометрия и барометрия». М.: Наука, 1965.
7. *Есиков А. Д.* Изотопная гидрология геотермальных систем. М.: Наука, 1990. 204 с.
8. *Есиков А. Д.* Масс–спектрометрический анализ природных вод. М.: Наука, 1980. 204 с.

9. Методические указания по прецизионному масс-спектрометрическому методу определения изотопного состава водорода и углерода. М.: ВНИИЯГ, 1975.
10. *Омото Х., Рай Р. О.* Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождения Куроко, Япония // В кн.: «Стабильные изотопы и проблемы рудообразования». М.: Мир, 1977. 598 с.
11. *Петровский В. А., Силаев В. И., Бобров В. А. и др.* Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита // В кн.: «Минералы и минеральные комплексы Европейского Северо-востока СССР. Сыктывкар, 1983. С. 71—78. (Труды Ин-та геологии Коми филиала АН СССР, вып. 40).
12. *Хефс И.* Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1985. 198 с.
13. *Bottinga Y.* Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in system calcite-carbon dioxidegraphite-methane-hydrogen-water vapor // Geochim. et cosmochim. acta. 1969. V. 33. № 1.
14. *Rye R. O.* The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia Lacatecas, Mexico // Econ. Geol. 1966. V. 61.

Дополнительная литература

1. *Касьяненко Е. В., Дигонский С. В., Скропышев А. В., Бобров В. А.* О природе почернения желтых кристаллов исландского шпата при термообработке // Геохимия. 1982. №1. С. 142—144.
2. *Дривер Дж.* Геохимия природных вод. М.: Наука, 1985. 440 с.
3. Природные изотопы гидросферы. М.: Недра, 1975.
4. *Ферронский В. И., Поляков В. А.* Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 280 с.

SUPRAMOLECULAR CRYSTALLISATIONS IN CONCENTRATED SUSPENSIONS OF MONODISPERSE SPHERICAL SILICA PARTICLES

V. V. Serdobintseva, D. V. Kalinin

According to Williams, Grandall, Wojtowicz [1, 2], Okubo [3], diluted (to several vol. %) deionized suspensions of monodisperse spherical silica particles (MSSP) as well as polystyrene 100 nm is size exhibit the ability to volume crystallization. It was assumed that regular structures result from the gravitational particle packing [4, 5]. As found, the concentrated (50 vol. %) soles of large MSSP stabilized with alkali or ammonia in a particular range of the stabilizer concentration can crystallize as metal alloys. Parameters of crystallization and the mechanism of growth of such over molecular crystals from MSSP are of interest from the point of general regularities of the over molecular crystallization and the problems of mesoporous material synthesis.

MSSP suspension 200 10 nm is size were prepared by tetraethoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ hydrolysis in aqueous–alcohol solutions in the presence of ammonia [6, 7]. Ammonia concentration determines the electrical properties and dimensions of the double diffusion layer around particles. For the given size of MSSP, the ammonia concentration was 0.0001—0.0002 mol/l in fresh suspensions. Using the equation $æ = (8\pi e^2 z^2 n/\varepsilon kT)^{1/2}$, where z and n are charge and concentration of an counter ion in the solution, ε is the dielectric constant of alcohol, we have calculated the Debye parameter, which is about $(1.2—1.3)\cdot 10^5$ c^{-1}. The thickness of the charged diffusion zone of counter ions (1/æ) is about 70—80 nm.

The structural units of supramolecular crystals are the MSSP with (d) diameter together with the surrounding double diffusion layers containing ions as a whole. They are measured by effective diameter ($d_e = d + 2/æ$). Therefore, the solid particles in crystals are at some distances from each other and are divided by liquid.

The rate of the volumetric crystallization process in suspensions with a volume concentration > 50 % is defined by physical interaction of particles, and the diffusion is limited only by their motion on the crystal–suspension interface with the run length correlated with the MSSP diameter. The kinetic curve of crystalline mass output is of S–1ike character-arid is satisfactorily described by

$$A = 1 - \exp(Kt^n) \quad (1)$$

equation, obtained by Kolmogorov [8] from the model system statistic analysis. There K — is rate constant, it is defined as $K = \pi/4 \cdot \alpha \cdot R^3$ where $\overline{R}$ — linear rate of crystal growth, α — probability of the formation of one crystallization center during (t) time per a volume unit (V). The total number of crystals (N) formed during crystallization is estimated as

$$N \sim 0.9 \cdot V(\alpha / R)^{4/3} \quad (2)$$

The morphology of volumetric crystallization is similar to the metal crystallization with cell growth phenomena.

Even for minimum sizes, the crystals are not cut. Their shape is usually close to the isometric one with twisting or angle outlines on accretion. The polycrystal structure is similar to the structure of metals. This crystallization morphology indicates an isotropic growth of crystals [9, 10]. The rough surface of growing crystals is nicely observed at the optical range. An electron microscope permits one to observe a twisting and difficult-to-detect interface that is masked by structurally ordered blocks 1000 nm in size presented in the suspension. Most probably, these, blocks are involved in crystal formation. However, the formation exhibits the properties characteristic of the mechanism of continuous growth by the Jackson model [10].

Using a horizontal microscope supplied with test glasses, in which crystallization occurs, we have observed the crystal growth, and measured linear rates $\overline{R}$ of crystal growth. The optical measurements of provide high values at $(0.5—1.5)10^{-3}$ mm/min and indicate a direct dependence between rate of growth $\overline{R}$ and ΔT. For normal growth, Hilling and Turnbull [11] suggested to calculate by a simple equation:

$$\overline{R} = D \cdot \Delta S \cdot \Delta T / L \cdot T_0 , \quad (3)$$

where ΔS is the molar melting entropy, D is the diffusion coefficient, and L is the length of a particle path. An approximate value of ΔS can be found from the concentration dependence (2) and it is 8—12 J/mol·grad. These low values of ΔS agree with the presence of the apparent nearest order in the suspension. The value of D with an allowance for size and weight of MSSP can be assumed as $2 \cdot 10^{-6}$ mm^2/min. When the particle

path range is about 100 nm, $\Delta T = 5°C$, and $\Delta S = 10$ J/mol · grad, $\overline{R}$ is about $0.4 \cdot 10^{-3}$ mm/min, which agree satisfactorily with the measured results.

According to the calculations of the total potential energy of MSSP binary interaction performed by the DLVO theory (Deryagin, Landau, Verwey, Overbeek) [12], crystallization goes under predominant action of the electrostatic repulsion of particles at æ from $1.2 \cdot 10^5$ cm^{-1} to $3.5 \cdot 10^5$ cm^{-1}, and, consequently, it requires strained conditions that may be generated by gravitational concentration. Using $\overline{R}$–values in equation (2) it is possible to estimate (N) and to obtain the medium size of isometric crystals with the cube edge of about 0.3 nm, which correlates with the experimental observations. Actual distances (H) between particles in the crystal structure formed are always 25—30 nm lower than $2/æ$. This may be attributed to rearrangement in the density of diffusion ion atmospheres around particles on crystallization. Because the parameter of crystal lattice has the same order as the length of white light waves, the crystals are clearly seen due to their bright diffraction coloring. The Bragg equation permits one to estimate distance H between the particles by the maximal wave length (λ).

So, the crystallization of concentrated suspensions of MSSP is determined by parameters such as MSSP concentration, effective particle diameter, which depends on the electrolyte concentration, and temperature. There is a slight linear growth in To when the MSSP concentration increases. Moreover, as ж increases, the crystallization isotherms shift to the region of lower temperatures. As a result, a simple model of the normal growth may transform into a more complex growth with a degraded interface [13] and cluster growth. Such transformations were experimentally observed but this fact is the concern of a separate publication.

The volumetric crystallization of the concentrated suspensions with low æ values occurs predominantly during the formation of noble opal in nature. The analogy of morphological features evidences for this fact. The technology of mineral synthesis is usually related to the particle sedimentation, which maintains a necessary high concentration. It is significant that all the concentration estimations concern to the concentration of the MSSP effective volumes in suspension. Besides their own physical volume, they contain of double diffusion layer. The improve-

ment of the technology is on its way to the reduction of fraction sedimentation. This directions was being explained of the authors [14–18].

References

1. *Williams R., Crandall R. S.* // Phys. Lett. 1974. V. 48A. P. 225.
2. *Williams R., Crandall R. S., Wootowicz J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 348.
3. *Okubo T.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 1.
4. *Jones J. B., Segnit E. R.* // Austr. Journ. Sci. 1966. V. 29. P. 129.
5. *Darragh P. J. et al.* // Nature. 1966. V. 209. № 5018, P. 13.
6. *Stober W., Fink A., Bohn E.* // J. Coll. and Interph. Sci. 1968. V. 26. P. 62.
7. *Shimohira T., Tomuro N.* // J. Jap. Soc. 1976. V. 23. P. 137.
8. *Kolmogorov A. N.* // Izvestiya AN SSSR. Math series. 1937. № 3. P. 355—359.
9. *Jackson K. A.* // Liquid Met. and Solidification. Clevland: ASM, 1958. P. 174.
10. *Jackson K. A. et. al.* // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. P. 1.
11. *Hilling W., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 914.
12. Colloid Science. V. 1. 1952. P. 538.
13. *Cahn J. W., Hilling W. B., Sears G. W.* // Acta Metall. 1964. V. 12. P. 1421.
14. *Kalinin D. V., Vosel S. V., Serdobintseva V. V.* A new interpretation of the structure of noble opal and energetic analysis of the interaction of the spherical particles of silica during its format ion // J. Geology and Geophysics. 1998. V. 39. № 7. P. 1013—1016.
15. *Serdobintseva V. V., Kalinin D. V., Vocel S. V.* The form of colloid silica participating in the formation of noble opal and the mechanism of silicificatlon of its gel crystals // J. Geology and Geophysics. 1998. V. 39. № 8. P. 1116—1120.
16. *Serdobintseva V. V., Kalinin D. V.* Potch–opal and its genetic significance // J. Geology and Geophysics. 1998. V. 39. № 12. P. 1805—1812.
17. *Serdobintseva V. V., Kalinin D. V., Danilyuk A. F.* Mechanism of structural ordering in concentrated alcohol suspensions of mono–disperse spherical silica particles // Reaction Kinetics & Catalisis Letters. 1999, to be published.
18. *Serdobintseva V. V., Kalinin D. V., Danilyuk A. F., Rudina N. A.* Supramolecular crystal growth in concentrated suspensions of charged monodisperse spherical silica particles // Reaction Kinetics & Catalisis Letters. 1999, to be published.

РОЛЬ УГЛОВ РОСТА И СМАЧИВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА

В. В. Баковец

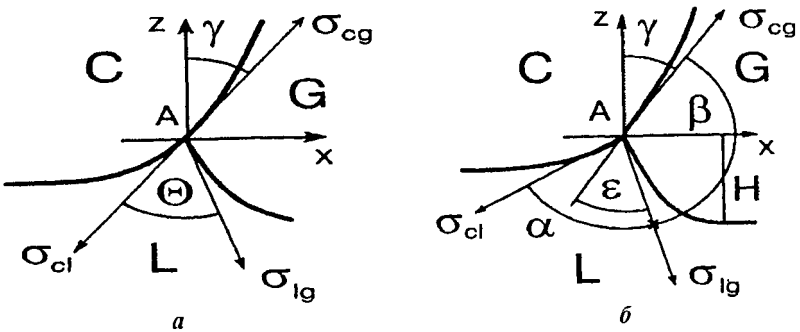
Введение

Равновесные угол роста ε_0 — угол между границами газ—кристалл и расплав—газ — и угол смачивания θ_0 — угол между границей газ—расплав и поверхностью твердого тела — являются независимыми термодинамическими параметрами, которые определяют взаимное равновесное расположение границ раздела трех фаз в области линии их пересечения (периметр смачивания — ПС) [1]. Пространственное смещение локальных отрезков ПС в процессе вытягивания кристалла из расплава определяет форму внешней поверхности кристалла (границы кристалл—газ). Вращение вытягиваемого кристалла приводит к усложнению закономерностей смещения ПС, что в заметной степени влияет на форму кристалла при малых скоростях вращения и малых переохлаждениях на фронте кристаллизации. Вариации положения отрезков ПС определяются случайными изменениями локальных градиентов температуры в области данного отрезка и характером равновесия границ раздела на ПС: равновесный угол роста, угол смачивания, безразличное равновесие [1].

Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей смещения ПС в различных состояниях трех границ раздела и определении условий образования устойчивых гранных форм на внешней поверхности кристалла, вытягиваемого по методу Чохральского.

Равновесное состояние границ раздела на ПС

На рис. 1 представлены в обобщенном виде двумерные модели взаимного расположения трех границ раздела, соответствующие реализации угла смачивания θ (рис. 1, *а*), равновесного угла роста ε_0 (рис. 1, *б*) и безразличного равновесия (рис. 1, *б*) при $\varepsilon \neq \varepsilon_0$. В частных случаях границы кристалл—газ (К—Г) и кристалл—расплав (К—Р) могут быть представлены низкоиндексными гранями кристалла. Равновесный угол роста ε_0 является константой мате-



а *б*

Рис. 1. Радиальное сечение области ПС с углом смачивания θ (*а*) и углом ε (*б*).
С — кристалл; L — расплав; G — газ.

риала [2] и реализуется при условии замкнутого треугольника сил поверхностных натяжений σ_i; границ раздела (уравнения Херринга–Гиббса) [3]:

$$\Sigma\sigma_i = 0. \tag{1}$$

Равновесный угол смачивания θ_0 реализуется при выполнении уравнения Юнга [4]:

$$\sigma_{cg} = \sigma_{cl} + \sigma_{lg}\cos\theta_0, \tag{2}$$

где σ_{cg}, σ_{cl} и σ_{lg} — поверхностные натяжения границ раздела (К—Г), (К—Р) и (Р—Г), соответственно. Необходимо учитывать, что угол θ может быть не всегда равновесным, а чаще углом натекания θ_a или оттекания θ_r. Причем $\theta_a > \theta_0 > \theta_r$.

Условие безразличного (индифферентного) равновесия границ раздела описывается неравенствами:

$$\varepsilon \neq \varepsilon_0,\ \varepsilon < \theta_a \mid_{cg},\ \alpha > \theta_r \mid_{cl}. \tag{3}$$

Углы $\theta_a \mid_{cg}$, $\theta_r \mid_{cl}$ являются углами натекания расплава на границу (К—Г) и оттекания его по границе (К—Р), соответственно.

Анализ известных величин углов роста ε_0 и смачивания θ для кристаллов Ge и Si [1] показал, что они близки в пределах погрешности определения. Попытки регистрации этих углов в процессе

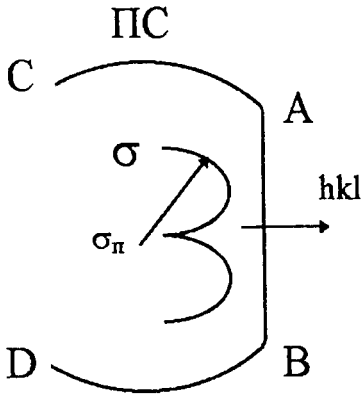


Рис. 2. Вид на ПС по оси вытягивания кристалла.
Отрезки CA и DB с индифферентным равновесием. Отрезок AB с ε_0 или θ.
$\sigma_п$ — поверхностное натяжение поликристалла.

роста кристаллов сталкиваются с неопределенностью реального положения границ раздела в области ПС и, следовательно, найденные величины не могут быть однозначно интерпретированы. Это же относится и к углу ε, отвечающему безразличному равновесию. Представляется, что идентификация экспериментально найденных углов может быть проведена с помощью анализа морфологии внешней поверхности кристаллов (в общем случае с учетом морфологии фронта кристаллизации, что часто в процессе роста неизвестно) в сочетании с сопоставлением величин σ_i трех границ раздела на характерных отрезках ПС. Однако необходимо предварительно теоретически проанализировать особенности формообразования кристаллов при реализации равновесного угла ε_0, углов смачивания θ_0, θ_a и θ_r или индифферентного угла ε.

Основные положения

1. Прежде всего необходимо определить масштаб области ПС, процессы кристаллизации в которой определяют конечную форму внешней поверхности кристалла. Размеры этой области необходимо рассмотреть в двух плоскостях: в плоскости, в которой лежит локальный отрезок ПС; в плоскости радиального сечения кристалла, вытягиваемого из расплава. Угол между этими плоскостями может в общем случае отличаться от 90°. Масштаб области ПС в плоскости, содержащей локальный отрезок, определяется кристаллической структурой и, в результате, видом диаграммы Вульфа поверхностного натяжения границы (К—Г) рис. 2. Если сечение объемной диаграммы Вульфа, перпендикулярное оси вытягивания, содержит сингулярные минимумы для данного типа кристаллов, то существует вероятность появления гранных форм на внешней по-

верхности параллельно оси вытягивания. При формировании грани образуется характерный отрезок АВ на ПС. На этом отрезке $\sigma_{cg} = \sigma_{hkl}$. Длина этого отрезка определяется скоростью вращения кристалла (чем больше скорость вращения, тем меньше длина отрезка АВ) и разностью радиальных градиентов температур ΔT_{AC}, ΔT_{AB} и ΔT_{BD} на отрезках АС, АВ и BD, соответственно. На искривленных отрезках АС и DB нет сингулярных минимумов на диаграмме Вульфа, нет, соответственно, и гранных форм. Поверхностное натяжение σ_{cg} на этих отрезках можно принять равным поверхностному натяжению изотропного твердого тела σ_{isot}, причем σ_{isot} больше σ_{hkl} любой низкоиндексной грани в соответствии с диаграммой Вульфа. Более реально величина σ_{cg} в каждой точке этого отрезка будет равна σ_n поликристалла. Последнюю можно выразить для кубических кристаллов в первом приближении как

$$\sigma_n = (\sigma_{111} + \sigma_{110} + \sigma_{311} + \sigma_{211} + \sigma_{100})/5. \quad (4)$$

Участок АВ может появляться также при образовании псевдограней, состоящих из полосок граней, наклонных к оси вытягивания кристаллов.

Масштаб области ПС в плоскости радиального сечения определяется длинной пробега адатома по поверхности границы раздела до окончательного встраивания в структуру твердого тела. Так как нас, в основном, интересуют закономерности формообразования внешней поверхности, то масштаб области ПС будет определяться длиной пробега адатома от точки А (рис. 1) по границе (К—Г). Это означает, что в области ПС граница (К—Г) может быть искривленной, но в результате достраивания искривленной области конечная поверхность может быть гранной формой. Длина пробега адатома будет сравнима с радиусом кривизны r границы (К—Г), величина которого может быть определена по известной формуле [5]:

$$r = T\sigma_{cg}/Q\Delta T, \quad (5)$$

где T — температура кристаллизации, Q — теплота плавления на единицу объема, ΔT — переохлаждение на ПС.

Масштаб области ПС также может определяться наличием тонкой жидкой пленки на границе (К—Г) [2]. Однако для Si и Ge образование такой пленки маловероятно [1]. В общем случае высота по-

лоски тонкой пленки жидкости определяется расклинивающим давлением [5].

2. Рассматриваемая модель метода Чохральского предусматривает наличие свободной горизонтальной поверхности расплава, так что случайные смещения ПС в радиальном направлении не вызывают изменений кривизны расплава и, следовательно, изменений величины и направления любого вектора поверхностного натяжения σ_{lg} в области ПС. На характерных отрезках ПС AC и DB анизотропные свойства кристалла не проявляются, и высота поднятия мениска расплава и его кривизна будут постоянными во всех точках отрезка. На анизотропном отрезке AB это может не выполняться.

3. Равновесный угол роста ε_0 соответствует замкнутому треугольнику сил поверхностных натяжений на ПС — уравнение (1). При выращивании, например, кристаллов Si и Ge в направлении [111] треугольник сил замыкается только для ряда граней форм {111}, {211} и {011} [1]. Из них только грани (011), (101), (110), (101) и (110) параллельны оси вытягивания, остальные наклонные. Если замкнутый треугольник сил формируется для наклонных граней, то рост соответствующей грани приводит к локальному расширению (сужению) кристалла. Так как общая масса кристаллизуемого вещества в единицу времени постоянна, то локальный радиальный сдвиг ПС в определенный момент времени должен изменить направление. Это практически означает размыкание треугольника сил — уравнение (1). Отметим, что выход из равновесного состояния (1) потребует дополнительной энергии для образования внешней поверхности с более высоким значением σ_{cg} в соответствии с диаграммой Вульфа. Это в свою очередь будет сопровождаться увеличением локального переохлаждения на ПС, увеличением скорости кристаллизации и сохранением устойчивости низкоиндексной грани. Наконец, радиальный сдвиг отрезка ПС настолько сильно изменит ΔT в области ПС (в печи с внешним нагревом ΔT уменьшится), что локальная скорость кристаллизации уменьшится, и локальная ориентация внешней поверхности кристалла выйдет из сингулярного минимума диаграммы Вульфа. Грань потеряет устойчивость, треугольник сил разомкнется, а равнодействующая сил R приведет к изменению направления смещения ПС. В этом случае либо образуется другая низкоиндексная грань с «отрицательным»

наклоном относительно оси вытягивания с $\varepsilon \neq \varepsilon_0$, если это разрешено диаграммой Вульфа, либо формируется искривленная поверхность с изотропным поверхностным натяжением σ_{iso}. Равнодействующая R изменит знак. Локальное сужение кристалла приведет к увеличению ΔT, что увеличит скорость локальной кристаллизации расплава в области ПС. В этом случае должен наступить момент, когда граница (К—Р) станет продолжением границы (К—Г) и формируется угол смачивания θ . В результате гистеризиса угла θ ПС локально закрепляется на поверхности кристалла и поднимается с ней. При этом угол θ уменьшается до θ_r, после чего расплав соскользнет по внешней поверхности вниз до состояния с $\theta \approx \theta_0$. Когда скорость кристаллизации достигнет больших значений, то состояние закрепления ПС сопровождается кристаллизацией расплава под мениском в области ПС. При этом локальный фронт кристаллизации приобретает отрицательный наклон относительно оси вытягивания. Это приводит к углу $\theta < \theta_r$, ПС соскальзывает и обнажает соответствующую внешнюю поверхность. Далее формируются условия начала описанного цикла. Повторение этих циклов в конечном счете формирует псевдогрань на внешней поверхности кристалла.

4. Если не принимать дополнительных мер, то циклы, описанные выше, будут реализоваться и в случае, когда имеется вероятность образования гранных форм, параллельных оси роста. Цикл может инициироваться случайными вариациями локальных условий кристаллизации.

5. Система с углом смачивания θ на ПС характеризуется гистерезисными явлениями, связанными с микроморфологией поверхности кристалла. При вытягивании кристалла из расплава в основном угол θ будет изменяться от θ_0 до θ_r, причем $\theta_0 > \theta_r$. Затем происходит срыв расплава, и угол θ меняется скачком от θ_r до $\sim \theta_0$. Время такого скачка по нашим измерениям составляет 10^{-1}—1 с. Такие малые времена соответствуют выдергиванию кристалла из расплава с большой скоростью, при этом возникшая поверхность границы (К—Г) сохранит форму предшествующего фронта кристаллизации. Равновесный угол смачивания θ_0 сильно зависит от азимутального направления на грани кристалла [6], поэтому отре-

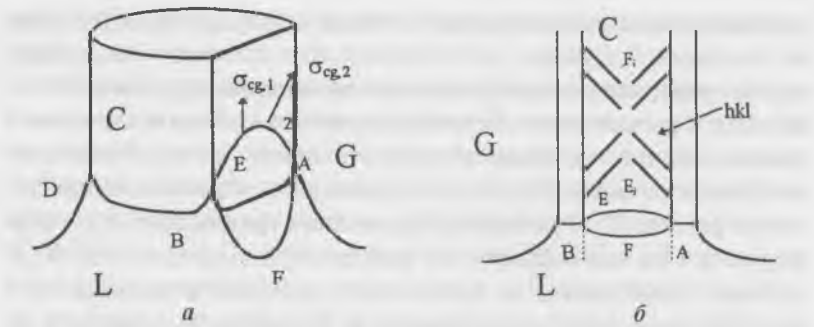


Рис. 3. Формы ПС при выращивании кристалла по методу Чохральского (*а*) и (*б*).

Отрезок DB с индифферентным равновесием, отрезок BA с ε_0, отрезки BEA и BFA с различными углами θ. F_i и E_i, соответствующие ступени роста на грани hkl (*б*).

зок ПС на растущей грани должен иметь куполообразный прогиб в направлении вытягивания.

6. На участках CA и DB (рис. 2, 3) осуществление условий замкнутого треугольника сил маловероятно. По крайней мере, для кристаллов Si и Ge это невозможно [1]. На этих участках формируется безразличное равновесие. При повороте границ раздела вокруг ПС значения σ_i в этом случае не изменяются. Однако равнодействующая векторного сложения $\Sigma\sigma = R$ изменяется, и ПС стремится занять такое положение, при котором R минимальна. Необходимо отметить, что в этом случае высота поднятия мениска и, следовательно, положение вектора σ_{lg}, а также профиль фронта кристаллизации и положение σ_{cl} определяются профилем изотермы кристаллизации (если в области ПС нет гранных форм на фронте кристаллизации). Следовательно, для минимизации R возможны изменения направления σ_{cg} и ориентации внешней границы. Это является движущей силой локального расширения или сужения периметра смачивания. В конечном счете создается циклическая ситуация, описанная ранее. Отличие заключается в том, что в данном случае образующиеся ступени (штриховка и т. п.) состоят из изотропных, искривленных в двух плоскостях полосок.

7. Вращение кристалла при вытягивании его из расплава приводит к выравниванию температурных полей на ПС и, следовательно,

способствует сглаживанию описанных выше эффектов. При этом ширина отрезков ПС с гранными формами будет уменьшаться с увеличением скорости вращения, а отрезки CA и DB будут увеличиваться.

Особенности морфологии внешней поверхности выращиваемого кристалла

Из предыдущего раздела следует, что при реализации углов ε_0, ε или θ внешняя поверхность будет представлена совокупностью ступеней гранных или искривленных. Подобные совокупности ступеней являются обычным явлением в практике формообразования кристаллов по методу Чохральского и достаточно подробно описаны в литературе. Это отличает формообразование кристаллов от формообразования стеклянного стержня, вытягиваемого из расплава. В последнем случае фактически отсутствует линия ПС, и поверхность застывшего стекла гладкая, а в худшем случае волнистая.

Рост при формировании угла ε. Сечение области ПС при формировании угла ε представлено на рис. 1, *б*. При этом возможно образование равновесного угла ε_0 или индифферентного угла ε.

Морфология внешней поверхности при равновесном ε_0. Формирование равновесного угла роста ε_0 означает равновесие сил поверхностного натяжения на ПС ($R = 0$). Так как совпадение угла ε_0 с углом ε на отрезках CA и DB с безразличным равновесием маловероятно [1], то образование ε_0 означает формирование грани (псевдограни) на внешней поверхности кристалла. Отрезок AB ПС (рис. 3, *а*) не может быть криволинейным, как, например, AEB, исключая, конечно, точки A и B. Действительно, величины $\sigma_{cg,1}$ и $\sigma_{cg,2}$ неравны между собой из–за азимутальной анизотропии, а соответсвующие величины $\sigma_{cl,1}$ равна $\sigma_{cl,2}$ почти на порядок меньше первых двух. Тогда, при $\sigma_{lg} = const$, состояние треугольника сил в основном зависит от величин σ_{cg}. Поэтому, если в точке 2 реализуется угол ε_0, то в любой точке 1 на отрезке AEB этот угол уже не реализуется. В результате на ПС возникает равнодействующая R, которая будет способствовать реформированию отрезка AEB в прямую AB. Учитывая особенности роста с углом ε_0, можно заключить, что морфология внешней грани при этом должна представлять совокупность ступеней, перпендикулярных оси роста. Одна из

поверхностей этих ступенек, как минимум, будет представлена низкоиндексной гранью.

Морфология внешней поверхности при индифферентном ε. Этот случай характерен безразличному равновесию на участках CA и DB. В любой точке этого отрезка $\varepsilon_{cg} = const$, $\sigma_{lg} = const$ и высота мениска над свободной поверхностью расплава постоянна, исключая сами точки D, B, A, C. Тогда ПС на этих отрезках лежит в плоскости, перпендикулярной оси роста, и представляет собой дугу окружности. В связи с тепловыми колебаниями в области ПС, внешняя поверхность будет представлена волнообразной кривой, длина волны которой будет определяться частотой тепловых колебаний (в прямой зависимости от скорости вращения) и скоростью вытягивания кристалла.

Морфология внешней поверхности при реализации угла θ. Формирование угла смачивания θ имеет место, когда внешняя поверхность распространяется в расплав без резких изменений кривизны на ПС и таким образом плавно переходит в фронт кристаллизации. Рассматриваемая поверхность может быть плавно искривленной или низкоиндексной гранью.

Морфология искривленной внешней поверхности. Если смачиваемая поверхность плавно искривлена, то анизотропия величин σ_{cg} и σ_{cl} пренебрежимо мала. Форма ПС аналогична отрезку DB рис. 3 с радиальным сечением подобным рис. 1, *а*. Свойства смачиваемой поверхности близки к свойствам изотропной поверхности. Внешняя поверхность гладкая без явно выраженных ступеней либо волнообразная. Этот случай не отличим по внешним признакам от безразличного равновесия.

Морфология внешней грани. Если внешняя поверхность представлена гранью, то она имеет азимутальную анизотропию смачивания. Тогда в каждой точке отрезка BEA угол смачивания будет различен (плавно изменяется). Отрезок ПС может быть представлен либо кривой BEA, либо кривой BFA. Вытягивание кристалла в этом случае будет сопровождаться гистерезисными эффектами. Угол θ в каждой точке ПС будет изменяться от $\theta_{r,\tau}$ до $\theta_{0,\tau}$. Здесь символ τ означает азимутальное направление на грани. Морфология внешней грани в этом случае будет ступенчатой, но ступени образуют угол с вершинами E_i или F_i (рис. 3, *б*). Стороны образую-

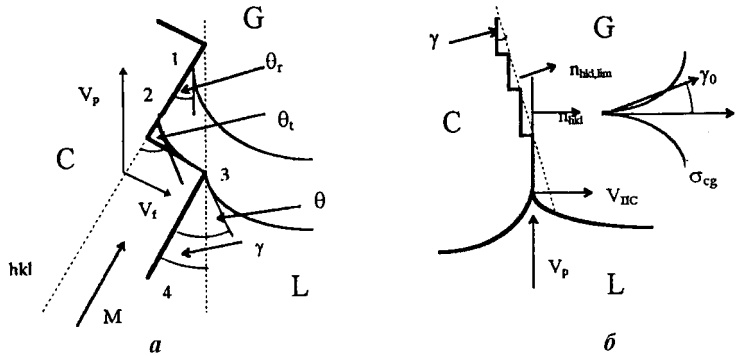


Рис. 4. Двумерная модель формирования гранной формы при реализации угла смачивания θ (*а*) и угла ε_0 (*б*).

щихся углов связаны с кристаллографическими направлениями, а поверхности ступеней могут быть низкоиндексными гранями либо искривленными поверхностями. Зацепление ПС при θ_r может вызывать кристаллизацию локального радиального нароста на грани. В общем случае высоты поверхностей каждой ступени должны сильно отличаться, так как время закрепления ПС и время пробега ПС от θ_r до θ_0 отличаются во много раз. Рост с углом θ может продолжаться длительное время, пока радиальный сдвиг ПС не приведет к значительному изменению ΔT в области ПС. В результате морфология внешней поверхности в данной области кардинально изменится, а ПС вернется в область среднего по ПС градиента температуры. Дальше процесс может повториться. Условие устойчивого роста грани может быть представлено выражением:

$$\gamma = \arcsin(V_n / V_p), \qquad (6)$$

где V_n и V_p — скорость роста грани в направлении нормали и скорость вытягивания кристалла, соответственно (рис. 4, *а*). При соскальзывании расплава при $\theta < \theta_r$ ПС перейдет скачком из точки 1 в точку 2. Затем по сформированной за счет движения эшелона слоев М ступени 2—3 ПС перейдет в точку 3, так как на участке 2—3 угол θ тем более меньше θ_r .

Устойчивый рост внешней грани, параллельной оси роста

Формирование низкоиндексной грани на внешней поверхности растущего кристалла происходит при реализации равновесного угла роста ε_0 с ПС, идентичным отрезку АВ (рис. 3, *а*). Случайные вариации температуры на этом отрезке ПС могут привести к изменению локальной скорости кристаллизации на ПС и соответственно к радиальному сдвигу ПС в ту или иную сторону. Примем во внимание, что грань сохраняет устойчивость пока угол γ будет меньше угла выхода из сингулярного минимума диаграммы Вульфа (рис. 4, *б*) γ_0. Следовательно, условием сохранения устойчивости будет

$$V_{nc}/V_p < tg\,\gamma_0. \qquad (7)$$

Так как величина $\gamma_0 \approx 2$ град, то условие устойчивости можно представить как

$$V_{nc}/V_p < 0.035. \qquad (8)$$

Заключение

Таким образом, характер смещения ПС определяется реализацией угла роста ε_0, угла смачивания θ и индифферентного угла ε, что отражается на морфологии внешней поверхности кристалла, вытягиваемого по методу Чохральского. Так как параметры ε_0 и θ в настоящее время достоверно не различимы в процессе роста, то результаты исследования морфологии внешней поверхности могут быть использованы для идентификации того или иного состояния границ на ПС при описании модели роста.

Для реализации роста кристаллов с устойчивыми гранными или псевдогранными формами необходимо учитывать предельно допустимые соотношения скоростей смещения граней по нормали и скорости вытягивания кристалла. Представляется, что эти соотношения могут быть использованы для последующего расчета предельно допустимых колебаний переохлаждений в области ПС. Последнее важно учитывать в системах с автоматизированным управлением процесса выращивания кристалла.

Список литературы

1. *Bakovets V. V.* // J. Cryst. Growth. 1998. V. 193. C. 720—727.
2. *Воронков В. В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 2. С. 249—256.
3. *Herring G., Kingston W. E.* (Ed.) The Physics of Powder Mettallurgy. New York: McGraw–Hill, 1951. P. 143—179.
4. *Naidich Yu., Grigorenko N. F., Perevertailo V. M.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 53. № 2. P. 261—272.
5. *Padday F. J.* (Ed.) Thin Liquid Films and Boundary Layers. London: Academic Press Inc, 1970. P. 64—74.
6. *Баковец В. В.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 5. С. 1051—1052.

МОРФОЛОГИЯ ГРАНЕЙ РОСТА И ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИЗУМРУДА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ФЛЮСА

В. В. Федотова, Г. Л. Бычков, С. В. Ширяев, Л. А. Курневич, С. Н. Барило, В. Т. Коява, Т. В. Смирнова, Н. И. Леонюк

Введение

Изумруд — наиболее привлекательный драгоценный камень зеленого цвета — относится к семейству бериллов (циклических алюмосиликатов бериллия с формулой $Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr) и является драгоценным камнем первой категории. Кроме ювелирного применения изумруд используется в малошумящих СВЧ–усилителях и служит наиболее эффективной лазерной средой в диапазоне 450—600 нм [1, 2]. Кристаллы его принадлежат к дигексагональному дипирамидальному классу симметрии гексагональной сингонии (D^3_{6h} — P6/mcc), проявляют хорошо развитые грани призмы $(10\bar{1}0)$ и пинакоида (0001), тогда как грани дипирамид $(11\bar{2}1)$, $(10\bar{1}1)$ и призмы $(11\bar{2}0)$ встречаются реже [3].

Температура плавления минерала 1420°С. Ярко–зеленый цвет изумруда обусловлен, как правило, примесью трехвалентного хрома, изоморфно замещающего в структуре берилла алюминий. Содержание хрома колеблется от 0.15 % в светлоокрашенных изумрудах до 0.6 % в темно–зеленых.

Поскольку добыча природных камней изумруда из года в год сокращается (например, по данным Reuters в 1997 г. объем продаж изумрудного сырья из Колумбии снизился до 120.9 млн. долларов, что составило 1/3 от максимальной продажи в 1995 г.) в последнее время наметился устойчивый рост потребности на выращенный изумруд. Из–за инконгруэнтного плавления берилла [4] приходится прибегать к методам выращивания, которые позволяют вести процесс ниже температуры плавления — это кристаллизация из раствора в расплаве, гидротермальный способ и газотранспортные реакции. Наиболее полный сравнительный анализ дефектности и морфологии роста выращенного изумруда показал, что его морфология и, в конечном счете, дихроизм ограненных ювелирных вставок определяются методом выращивания, ориентацией затравочного кристалла и скоростью роста (степенью пересыщения раствора) [5]. Эти же три условия в основном определяют характер и плот-

ность распределения основных дефектов роста. Например, изумруды (Gilson), выращенные на затравках, параллельных базисной плоскости чаще всего характеризуются таблитчатым габитусом кристалла, ограниченным плоскостями гексагональной и дигексагональной призм. С другой стороны, выращенные при значительно больших скоростях друзы кристаллов в виде вытянутых вдоль *c*–оси гексагональных призм (Chatham) характеризуются наиболее развитыми гранями призмы и проявляют заметный дихроизм в огранках с расположенной параллельно им плоскостью рундиста. При гидротермальном выращивании (Linde) используются скошенные под определеным углом к *c*–оси затравочные пластины, что приводит к таблитчатой морфологии, образованной двумя параллельными гранями дипирамиды, ограниченной гранями призмы первого и второго порядка, а иногда и плоскостями базопинакоида и дипирамиды второго порядка. В этом случае плоскость рундиста вставки ориентирована под углом 60° к *c*–оси, что приводит к существенному дихроизму. Характер двухфазных включений в изумрудах, выращенных гидротермальным способом и из флюса, также существенно различен [5]. Для гидротермального изумруда наиболее характерны включения жидкости, пузырьки газа и обусловленные использованиием скошенной затравки каскады клинообразных воронок. Чтобы избежать такого типа дефектов с захватами флюса, при выращивании из раствора в расплаве используют только ориентированные перпендикулярно основным кристаллографическим направлениям затравки. Наиболее характерными включениями в этих кристаллах являются включения флюса в виде вуали или пера, состоящие из затвердевшего стекла с пузырьками газа и крайне редко из игольчатых кристаллов с высоким двулучепреломлением (литий–молибдатные или литий–вольфраматные растворители) или, в случае флюсов на основе V_2O_5, из агрегатов его игольчатых кристаллов и встречающихся редко тончайших стеклянных волокон, состоящих из смеси аморфного пентаоксида ванадия и растворенного вещества [6]. Наиболее часто встречающимся включением сокристаллизующихся фаз как при гидротермальном, так и флюсовом способах выращивания является фенакит, кристаллизующийся в тригональной сингонии ромбоэдрического класса симметрии. В этом случае паразитные кристаллы имеют вид вытяну-

тых гексагональных призм, ограниченных гранями ромбоэдра [5]. Изредка при выращивании флюсовым методом наблюдаются также включения непрозрачных изометрических кристаллов хризоберилла.

В данной работе исследован процесс кристаллизации изумруда из раствора в расплаве на ориентированную затравку в динамическом режиме. Как было недавно показано [7], этот процесс позволяет выращивать монокристаллы высокого ювелирного качества с развитой морфологией граней, контролируя их цветовые и оптические характеристики. В целом близкая к совершенной структура всех развитых граней кристаллов позволила впервые изучать механизм их застройки в зависимости от кристаллографического индекса, степени пересыщения раствора–расплава и гидродинамических факторов эксперимента.

Результаты эксперимента и обсуждение

Рост кристаллов. Изучая растворимость природного берилла и термическую стабильность трех систем растворов–расплавов на основе Li_2O—MoO_3, PbO—V_2O_5 и PbO—V_2O_5—WO_3, мы выбрали растворитель в двойной системе оксидов свинца и ванадия [7]. Как показали длительные ростовые эксперименты в растворах–расплавах с соотношением V_2O_5/PbO от 8/2 до 2/8, предпочтительно использовать растворители с равным или слегка смещенным в пользу V_2O_5 мольным соотношением оксидов. В этом случае в исследованном интервале температуры рост кристалла проходит исключительно в поле первичной кристаллизации изумруда. Несмотря на неплохие реологическиие свойства растворов с преимущественным содержанием оксида свинца с ростом его концентрации увеличивается вероятность сопутствующей кристаллизации фенакита, а в низкотемпературной области и хризоберила. Установлено, что при соотношениях 3/7 и менее наблюдается устойчивый рост фенакита совместно с фазой изумруда. В пользу избытка пентаоксида ванадия свидетельствует также то, что кривая растворимости берилла во флюсе (20—40) мол. % PbO—(80—60) мол. % V_2O_5 имеет классический вид параболы. При этом изменение концентрации насыщения в области температур 1250—900°С составляет 6—8 %, что позволяет успешно выращивать крупные монокристаллы изумруда высокого оптического качества.

Чтобы получить кристаллы изумруда с развитой морфологией роста, близкой к совершенной застройкой граней и однородным распределением цвета в объеме, мы использовали метод выращивания на ориентированных затравках в динамическом режиме. Указанный метод позволяет также подбирать цвет выращиваемого камня на стадии определения темпертур насыщения и спонтанной кристаллизации, используя пробные затравочные кристаллы. Преимуществом метода выращивания на затравках в динамическом режиме является также возможность поддерживать оптимальные концентрационные соотношения в растворе–расплаве у фронта кристаллизации путем его эффективного перемешивания. В качестве затравок использовали срезы монокристаллов, параллельные плоскостям призмы $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ и пинакоида (0001). Как видно из рис. 1, затравки располагали параллельно друг другу в плоскостях, перпендикулярных поверхности раствора–расплава и фиксировали на кристаллодержателе специальной формы из платины. Такая конфигурация эксперимента обеспечивала непрерывное омывание поверхности кристалла и перемешивание расплава с оптимальной скоростью порядка 30 об/мин. Общую площадь затравочных пластин варьировали от 600 до 2000 мм^2 в зависимости от объема тигля и массы раствора–расплава. Основные контролируемые параметры экспериментов в тиглях различного объема сведены в табл. 1. Мы попытались максимально возможным образом повысить эффективность и унифицировать процесс роста изумруда. С этой целью сравнительные эксперименты были проведены в единых циклах термоустановок с

Рис. 1. Монокристаллы изумруда, выращенные из высокотемпературного флюса, на кристаллодержателе из платины.

Таблица 1

Данные избранных экспериментов по выращиванию изумруда

№ оп.	Мольное отн. V_2O_5/PbO в растворе–расплаве	Диапазон снижения температуры, °С	Длит. процесса, сут	Скорость охлаждения раствора–расплава, °С/сут	Общая площадь затравок, $мм^2$	Скорость роста грани, мм/сут	Общий массовый выход, г	Качество (сопутствующие фазы)
Тигель: диаметр 70 мм, высота 70 мм								
1	1.5	1170—1049	19	5—8	—	—	23.82	плохое
2	1.0	1152—1132	18	1—1.6	—	—	6.54	высокое (нет)
3	1.5	1118—881	20	4—16	—	—	22.18	плохое
Тигель: диаметр 100 мм, высота 100 мм								
4	1.0	1132—1012	89	0.3—2.7	5066	—	40	высокое (нет)
5	0.9	1120—1012	85	0.4—2.2	6274	0.044	40.2	высокое (нет)
6	0.85	1081—1018	40	1.2—2	—	—	21.18	хорошее (нет)
7	0.8	1130—1012	92	0.3—2.0	5332	—	45	высокое (нет)
8	0.7	1117—1030	76	0.4—2.2	6032	0.036	40.0	хорошее (фенакит иглы)
9	0.58	1111—1000	87	0.4—2.2	6298	0.029	28	хорошее (фенакит, хризоберилл)
10	0.45	1123—1010	88	0.3—2.7	7044	0.05	68	хорошее (фенакит иглы)

Таблица 1 (окончание)

№ оп.	Мольное отн. V_2O_5/PbO в растворе–расплаве	Диапазон снижения температуры, °С	Длит. процесса, сут	Скорость охлаждения раствора–расплава, °С/сут	Общая площадь затравок, $мм^2$	Скорость роста грани, мм/сут	Общий массовый выход, г	Качество (сопутствующие фазы)
Тигель: диаметр 120 мм, высота 120 мм								
11	—	1146—1093	26	2—2.4	—	—	41.63	плохое
12	0.9	1100—1006	117	0.25—1.2	6828	—	61.2	высокое, нет
13	0.85	1113—1018	102	025—1.6	5444	—	65	высокое, нет
14	0.39	1099—1003	87	0.3—2.0	6482	0.053	51	хорошее (фенакит иглы)
Тигель: диаметр 130 мм, высота 230 мм								
15	0.53	1060—992	93	0.3—1.0	10 132	0.034	57	удовлетворительное (фенакит объемн. и иглы)
16	1.0	1130—1030	140	0.25—1	—	—	122.7	высокое (нет)
17	0.8	1030—962	96	0.25—1	—	—	49.05	высокое (нет)

Таблица 2

Данные экспериментов по выращиванию изумруда в едином цикле 4–х установок с одинаковыми тиглями (80 мм в диаметре и 80 мм высотой) в зависимости от ориентации затравки

Параметры процесса	Номер термоустановки			
	I	II	III	IV
Масса растворенного вещества, г	90	85	90	90
Температура насыщения раствора–расплава, °С	1104	1083	1114	1092
Диапазон пересыщения, °С	95	100	100	110
Скорость охлаждения, °С/сут	1.6	1—2.4	0.5—1.6	1—2.4
Длительность процесса, сут	53	66	94	78
Число затравок	10	10	12	8
Ориентация затравок	*c, m*	*c*	*a*	*a, m*
Скорость перемешивания раствора, об/мин	14	32	32	32
Общий массовый выход кристаллов, г	16.5	16.3	16.0	15.0
Оптическое качество кристаллов	приемлемое	плохое	отличное	высокое

одним объемом тигля, но различной ориентацией затравочных кристаллов, а также установок с одной ориентацией (параллельно грани призмы $(10\bar{1}0)$) затравки, но различным объемом тигля. Результаты указанных экспериментов представлены в табл. 1 и 2. Как показали опыты, наиболее развитая огранка кристалла, наименьшая шероховатость застройки растущих граней и лучшее оптическое качество кристаллов достигалось при скоростях охлаждения раствора–расплава в диапазоне 0.25—2.0°С/сут. В этих условиях обеспечивался квазиравновесный рост в направлениях $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$ с практически равной скоростью ~ 0.05 мм/сут. Установлено, что изумруд растет наиболее эффективно на срезах, параллельных граням гексагональной призмы первого и второго порядка $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ (в табл. 2 эти грани обозначены как плоскости *m* и *a*, соот-

Рис. 2. Ограненные вставки из изумруда, выращенного из V_2O_5—PbO растворителя.

ветственно). Анализ экспериментов показал, что общая масса кристаллов высокого оптического качества в среднем в 6 раз выше, чем полезный выход в случае, когда в качестве затравки использовали срез, параллельный самой медленно растущей грани пинакоида (0001) (*c*–плоскость в табл. 2). Оптимальная длительность цикла выращиваниия составляла 3—4 месяца. Лучшие монокристаллы имели почти идеальные оптические характеристики и достигали массы до 150 карат (рис. 1). Эти образцы демонстрировали развитую огранку и чрезвычайно высокую устойчивость при обработке. Тестовые эксперименты по огранке показали возможность получения ювелирных вставок любой классической огранки (рис. 2) массой до 7 карат, соответствующих высшей категории качества.

Оптические и рентгеновские спектры и качество монокристаллов. Измерения спектров поглощения, пропускания и комбинационного рассеяния света (КРС), рентгено–флюоресцентный анализ (РФА), а также микроскопия были использованы для изучения оптического качества, химического состава и структуры дефектов в объеме выращенных монокристаллов изумруда. Были использованы спектрометры: «Varian» (спектры пропускания и отражения), ДФС–52 с возбуждением аргоновым лазером (λ 480 нм) — КРС, рентгеновского излучения с кремний–литиевым детектором и анализатором импульсов «Nokia LP–4900» и поляризационный микро-

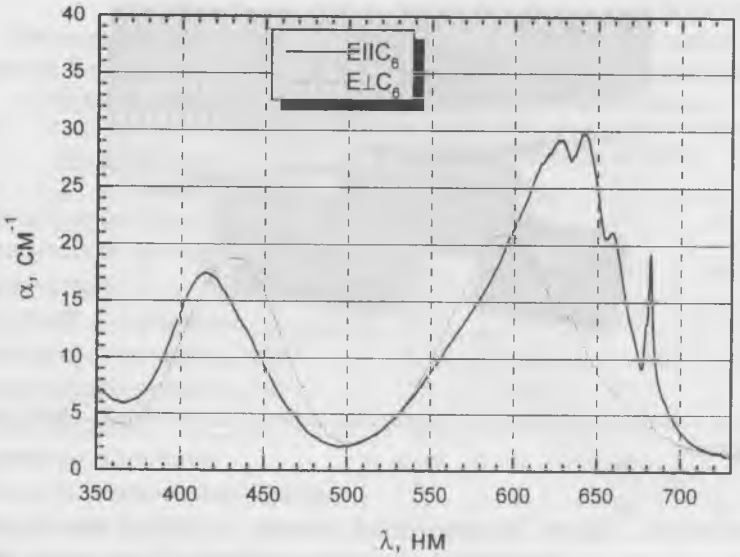


Рис. 3. Спектр поглощения изумруда в видимой области.

скоп NU–2 (Карл Цейс, Йена). Спектры поглощения всех исследованных образцов подтвердили структуру и высокое оптическое качество монокристаллов. Установлено, что в спектрах наблюдаются яркие полосы поглощения в видимом (0.3—0.7 мкм), обусловленные хромотворными добавками хрома и железа, и инфракрасном (более 4.5 мкм) диапазонах, отвечающие решеточным возбуждениям берилла [8]. Такие спектры поглощения характерны для кристаллов, выращенных из флюса. Как видно из рис. 3, спектр поглощения в видимой области проявляет широкую зону с пиками при 595 нм для ординарного луча (E ⊥ C6), 642 нм (E ∥ C6) — экстраординарный луч, а также 475 нм (E ⊥ C6) и 430 нм (E ∥ C6). Линии соответствуют переходам из основного состояния 4A2 к возбужденным из–за искажения симметрии 4T2 и $4T1_a$ состояниям Cr^{3+} в октаэдриической координации. Два острых максимума в области 680 нм (*R*–линии) относятся к запрещенному по спину переходу в 2E состояние. Образцы проявляют сильный коэффициент поглощения при 600 и 640 нм (21 и 30 $см^{-1}$, соответственно) и небольшое

паразитное поглощение в области усиления. Спектр поглощения выращенного изумруда в этой области почти идеально совпадает со спектром лучших природных изумрудов из месторождения Мюсо в Колумбии [8]. Измеренное время жизни излучения составило 45 ± 5 мкс. Чтобы подтвердить высокое качество кристаллов был проведен лазерный эксперимент для определения порога генерации. Был использован рамановский $Ba(NO_3)_2$ лазер с предварительной накачкой Nd:YAG лазером. Для накачки изумруда мы использовали вторичное стоксово излучение при 600 нм. Близкая к полусфере лазерная ячейка была сформирована с помощью вогнутого зеркала с радиусом кривизны 20 см и отражением на уровне 99.9 % в области 700—780 нм и плоского выходного зеркала (кауплера) с пропусканием, меньшим 1 %. Расстояние между зеркалами составляло 170 нм. Луч накачки фокусировали на образец линзой с фокальным расстоянием 40 см. Лазерное усиление было достигнуто при пороге поглощенной энергии 0.6 мДж, что соответствует потоку 1.9 Дж/см^2. Эта величина значительно меньше сообщавшейся ранее как для гидротермального, так и флюсового изумруда [9, 10].

Метод РФА был использован для усредненного по объему сравнительного анализа содержания примесей в природных бериллах, эталонах цвета изумруда, полученных гидротермальным выращиванием, и выращенных из флюса монокристаллах с различной глубиной и тоном окраски. Как видно из табл. 3, повышенное содержание свинца и ванадия наблюдается только в образцах изумруда с видимыми в микроскоп включениями флюса (строки 1, 2, 5). Природные бериллы независимо от месторождения показывают заметный избыток железа и рубидия, который сохраняется, хотя и в меньших количествах, и во флюсовом изумруде при использовании берилла в качестве основного сырья.

Изучение выращенных монокристаллов изумруда в оптическом микроскопе NU–2 (Карл Цейс, Йена, × 200 и более) показало, что при оптимально малой степени пересыщения раствора (табл. 1), ориентация исходной затравки проявляется в морфологии кристалла и, как будет обсуждаться далее, в особенностях скульптуры роста различных граней, но не оказывает решающего влияния на массовый выход изумруда высокого ювелирного качества. Приблизительно одинаковой является также картина дефектов, обуслов-

Таблица 3

Данные сравнительного рентгено–флюоресцентного анализа примесного состава монокристаллов выращенного изумруда и природного берилла

Описание образца	Cr, мас. %	Fe, мас. %	V, мас. %	Pb, мас. %	Rb, мас. %
Изумруд флюсовый темный, зеленый с голубизной тон	0.52	0.016	0.033	0.013	< 0.0005
Изумруд флюсовый светлый, зеленый с голубизной тон	0.18	0.151	0.045	< 0.005	0.0016
Изумруд флюсовый темный, зеленый с желтизной тон	0.50	0.086	< 0.01	< 0.005	< 0.0005
Изумруд флюсовый светлый, зеленый с желтизной тон	0.24	0.166	< 0.01	< 0.005	0.0006
Изумруд (спонтанная кристаллизация) темно–зеленый с голубизной	1.06	< 0.01	0.083	0.035	< 0.0005
Изумруд светлый гидротермальный	0.32	0.284	< 0.01	< 0.005	< 0.0005
Изумруд темный гидротермальный	0.37	0.133	< 0.01	< 0.005	< 0.0005
Берилл — голубой тон	0.016	0.57	< 0.01	< 0.005	0.0011
Берилл — желтый тон	0.014	0.628	< 0.01	< 0.005	0.0016

ленных захватами флюса (типа вуали или пера) вблизи трещин и других макродефектов затравки. Однако, насколько нам известно, мы впервые отмечаем высокую вероятность образования локализованных областей дефектов с повышенной оптической активностью в кристаллах, выращенных на затравках, параллельных грани призмы. Указанная вероятность существенно повышалась при мольном соотношении оксидов $V_2O_5/PbO < 2/3$ в растворителе. Невооруженным глазом эти области регистрировались только при определенных углах падения света к плоскости типа $(10\bar{1}0)$, но могли приводить к частичной или практически полной потере «игры» света в ограненной вставке при соответствующем выборе ориента-

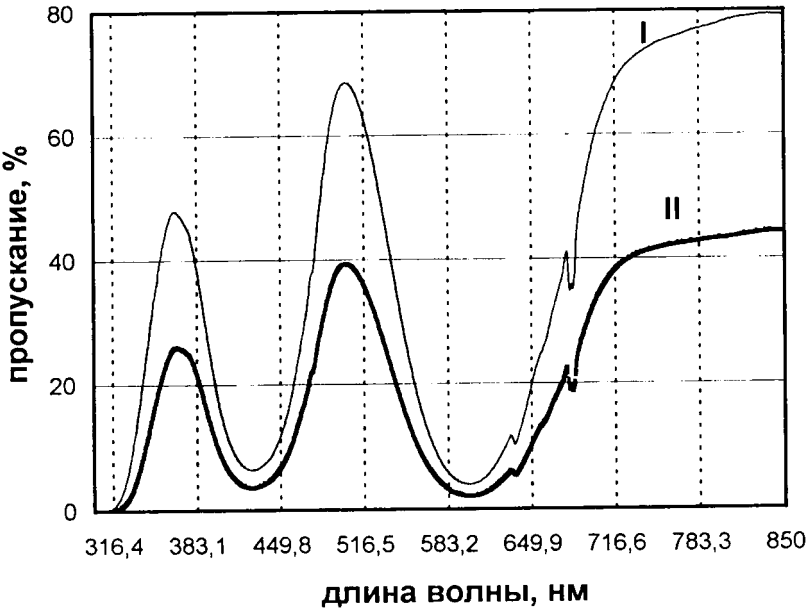


Рис. 4. Спектр пропускания монокристалла изумруда в двух различных областях: оптически прозрачной (I) и содержащей ориентированные агрегаты игольчатых кристаллов фенакита (II).

ции плоскости рундиста. В оптическом микроскопе дефектные области представляли собой каскады ориентированных вдоль большего размера (2—3 мкм), вытянутых кристаллитов с сечением округлой формы (~ 1 мкм в диаметре). Направление ориентировки кристаллитов практически идеально совпадало с кристаллографической осью $[10\bar{1}0]$ материнского кристалла. Дефекты этого типа были иногда транслированы по объему, но чаще всего локализованы вблизи затравки, образуя область повышенной оптической активности. Это, в частности, проявилось в уменьшении оптического пропускания на 40 % в диапазоне длин волн 0.6—2 мкм (рис. 4). Более того, как спектры пропускания, так и отражения демонстрировали заметное отличие в области 2.5—3.0 мкм для монокристалла, с характерной картиной ориентированных дефектов. Следует отметить, что подобного рода оптически активные вытянутые крис-

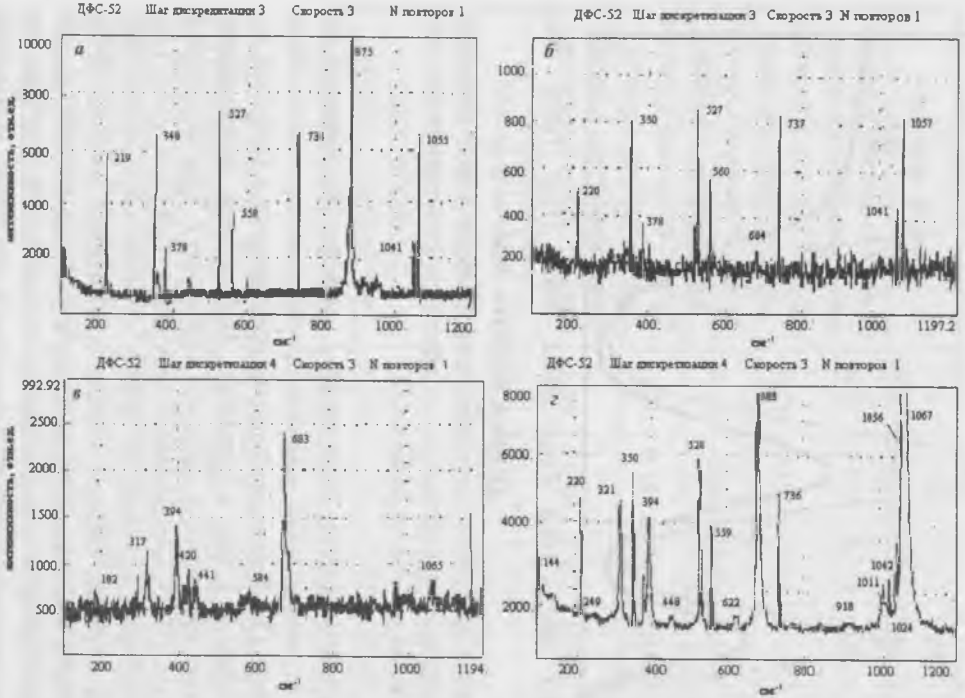
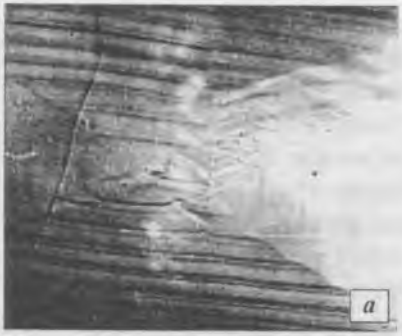


Рис. 5. Спектры КРС для: *а*) бесцветного, без видимых дефектов монокристалла фенакита; *б*) части монокристалла изумруда, содержащей область ориентированных прозрачных кристаллитов; *в*) остальной части того же монокристалла без видимых в микроскоп кристаллических включений; *г*) практически бесцветного природного монокристалла берилла из месторождения «Шерлова Гора», Россия (без кристаллических включений в объеме).

таллические дефекты достаточно распространенное явление в природных изумрудах и бериллах и наиболее часто встречаются в Володарск–Волынском месторождении на Украине и месторождении изумруда «Малышево» на Урале. Однако в отличие от выращенных монокристаллов в природном камне мелкие вытянутые кристаллиты чаще всего транслированы по объему и не имеют явно выраженного общего направления. Ввиду малости процентного содержания ориентированных дефектов послойный рентгено–дифракционный и РФА анализ монокристалла в области оптической активности не дал возможности установить природу кристаллической дефектной фазы, как это было сделано для областей захвата флюса с выпадением фаз пентаоксида ванадия и окиси свинца. В частности, длительные наборы спектров РФА позволили обнаружить лишь присутствие несущественного избытка свинца в дефектной области. Все это позволяет утверждать, что бесцветная кристаллическая фаза не является соединением на основе свинца. Чтобы установить природу дефектной фазы мы провели сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния четырех различных монокристаллических образцов: 1) бесцветного, без видимых дефектов монокристалла фенакита (выращенного из того же раствора–расплава, что и изумруд, но в области совместной кристаллизации); 2) части монокристалла изумруда (образец 315а), содержащей обширную область ориентированных прозрачных кристаллитов; 3) другой части того же монокристалла (образец 315б) без видимых в микроскоп кристаллических включений; 4) практически бесцветного природного монокристалла берилла из месторождения «Шерлова Гора», Россия (без кристаллических включений в объеме). Во всех случаях спектры снимали от естественных граней гексагональной призмы. Из сравнения спектров КРС для всех указанных образцов (рис. 5, *а—г*) можно утверждать, что дефектная область образована тончайшими ориентированными кристаллами фенакита, т. к. в спектре изумруда с дефектной областью присутствуют все рамановски активные моды этого минерала. Кроме того, в спектре отсутствуют линии рамановских мод всех модификаций кварца, что полностью исключает фазу тридимита.

Морфология роста и источники послойной застройки граней изумруда. Исследования морфологии застройки растущих граней



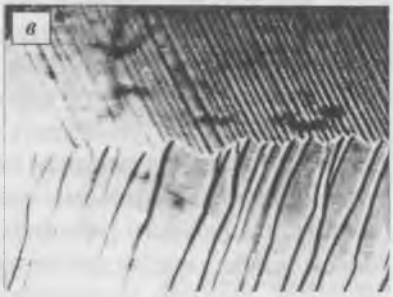


Рис. 6. Ступени роста (× 200 и × 400) на естественных гранях $(10\bar{1}0)$ — *а*, $(11\bar{2}0)$ — *б* и (0001) — *в* выращенного изумруда.

изумруда наряду с изучением кинетики роста дают возможность делать выводы о механизме его кристаллизации на ориентированных затравках. Скульптуру роста на различных гранях изумруда, а также типы и характер расположения дефектов как на поверхности, так и в объеме монокристаллов изучали в поляризационном микроскопе NU–2 (Карл Цейс, Йена). На рис. 6, *а, б, в* представлены фотографии (× 200 и × 400) естественных граней $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ и (0001), соответственно. Как уже отмечалось, кристаллографический срез исходного затравочного кристалла определяет, какая из перечисленных граней остается наиболее развитой гранью кристалла в течение типичной длительности цикла (90 суток). Исключение составляет лишь использование грани дигексагональной призмы, которая растет значительно быстрее грани призмы 1–го порядка, а поэтому постепенно замещается ею. Кроме того, два других фактора приводят к развитию морфологии роста изумруда и появлению граней дипирамид $(11\bar{2}1)$, $(10\bar{1}1)$: минимальная (< 0.5°C/сут) ско-

рость пересыщения раствора–расплава и заметное смещение в сторону оксида свинца мольного соотношения $V_2O_5/PbO < 1/2$. Как видно из анализа специального эксперимента табл. 1, в последнем случае скорость роста даже вдоль направлений быстрого роста $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$ уменьшается существенно. Наиболее вероятная причина этого в совместной кристаллизации двух фаз при оптимальном пересыщении раствора и, следовательно, в недостатке кристаллообразующих компонентов вблизи фронта кристаллизации. На рис. 6, *а, б, в* представлены фотографии (× 200 и × 400) скульптур роста на гранях призмы и базопинакоида, соответственно. При соответствующем увеличении можно видеть, что характер застройки слоев роста на грани базопинакоида коренным образом отличается от застройки граней призмы. Даже невооруженным глазом, а особенно при 200–кратном увеличении, для кристаллов высокого оптического качества видна тенденция выклинивания наиболее быстрорастущих граней призмы 1–го и 2–го порядка с образованием граней дипирамиды высших порядков. С другой стороны, мы отмечаем практически бездислокационый (сингулярный) вид медленно растущей грани (0001). При большем в два раза увеличении на грани пинакоида крайне изредка видны ступени роста в виде спирали с шагом порядка 20 мкм (вблизи дислокации и увеличивающимся многократно в направлениях распространения слоя) и высотой в среднем около 200 нм, обусловленные выходом единичных винтовых дислокаций (рис. 6, *б*). Мы отмечаем проявление небольших линейных участков на спирали, что говорит о наличии сингулярных минимумов скорости роста слоя. В свою очередь, картина параллельных ступеней роста, сходящихся на ребрах дипирамиды высшего порядка и уменьшающихся по мере приближения к ее вершине (рис. 6, *а*), говорит о двумерных зародышах как основных источниках слоев на быстрорастущих гранях призмы. Отмеченное различие механизма застройки граней призмы и пинакоида подтвердил специальный эксперимент по декристаллизации этих граней при температуре, слегка превышающей температуру насыщения, который показал аналогичный механизм травления ступеней роста. Можно отметить также заметно меньший шаг слоев роста на более быстро растущих гранях дигексагональной призмы и особенно дипирамиды по сравнению с гранью призмы первого

порядка (рис. 6, *в*). Об этом же соотношении скоростей роста перечисленных граней говорит и то обстоятельство, что грани $(11\bar{2}0)$ всегда менее развиты в сравнении с гранью $(10\bar{1}0)$. Следует отметить, что развитие граней $(11\bar{2}1)$, $(10\bar{1}1)$ и вовсе носит случайный характер для квазиравновесно выращенного изумруда, и требует либо исключительно малой степени пересыщения раствора–расплава, либо проявляется в кристаллах, выросших в фазовом поле сокристаллизации нескольких фаз (табл. 1). Как видно из рис. 6, *а*, характер застройки граней дипирамиды высших порядков также различен, и его механизм требует дальнейшего изучения.

Выводы

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы: 1) чтобы получить максимальный массовый выход монокристаллов изумруда при выращивании из высокотемпературного .флюса, нужно использовать динамический метод роста на ориентированных затравках из растворителя с близким к единице мольным отношением оксидов ванадия и свинца; 2) при величине указанного соотношения, близкой к половине, возрастает вероятность совместной кристаллизации изумруда и фенакита, что может приводить к образованию вблизи затравок с ориентацией гексагональной призмы $(10\bar{1}0)$ дефектных областей повышенной оптической активности, состоящих из бесцветных, ориентированных перпендикулярно затравке игольчатых кристаллов фенакита, которые приводят к частичной или полной потере игры света в ограненных вставках изумруда; 3) у монокристаллов изумруда, выращенных в условиях, близких к равновесным, морфология застройки основных граней базопинакоида, призмы 1–го и 2–го порядков и дипирамиды различаются как по источникам формирования слоев роста (винтовая дислокации для (0001) грани и/или двумерные зародыши для остальных), так и по периоду и высоте ступеней роста, которые существенно меньше у быстрорастущих граней дипирамиды и дигексагональной призмы.

Работа выполнена при поддержке государственного комитета по науке и технологии Республики Беларусь в рамках задания 3265/1.17 ГНТП «Алмазы».

Список литературы

1. *Goodwin F. E.* // J. Appl. Phys. 1961. V. 32, P. 1624.
2. *Payne S. A., Chase L. L., Smith L. K. et al.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 1051.
3. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. С. 371.
4. *Miller R. P., Mercer R. A.* Mineralogist Mag. 1965. V. 35. № 27. P. 250.
5. *Flanigen E. M., Breck D. W., Mumbuch N. R., Taylor A. M.* // American Mineralogist. 1967. V. 52. P. 744—772.
6. *Weyl W. A., Marboe E. C.* // Glass Industry. 1960. V. 41. P. 429—433, 463—464, 487—491, 526—527, 549—553, 509, 620—627, 658—659.
7. *Barilo S. N., Bychkov G. L., Kumevich L. A. et al.* ICCG-XII Conf. Proceedings, Jerusalem, July 26—31, 1998 (to be published in J. Cryst. Growth. 1999).
8. *Wood D. L., Nasau K.* // American Mineralogist. 1968. V. 53. № 3. P. 777—800.
9. *Buchert J., Katz A., Alfano R. R.* // IEEE Quant. Electr. 1983. V. 19. P. 281.
10. *Гулев В. С., Елисеев Ф. П., Солнцев В. П. и др.* // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. С. 1990.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ САМОАКТИВИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМФТОРИДОВ

С. С. Коляго, Р. Л. Дунин-Барковский, О. В. Дроздова, В. А. Смирнов

Введение

Среди разнообразных люминофоров существует довольно многочисленное семейство безактиваторных источников внутрицентровой люминесценции, которые по природе центров и свойствам их излучения являются промежуточными между двумя типами люминофоров: кристаллами с ионами активаторов — с одной стороны, и кристаллами с центрами окраски — с другой. Таковы кристаллы солей оксикислот, у которых в центре комплексного иона находится катион тяжелого переходного металла (V, Nb, Ta, Mo и пр.). Некоторые из таких ванадатов, ниобатов, танталатов, молибдатов, вольфраматов давно используются в люминесцентной практике: например, вольфрамат кальция — первый и до сих пор важный источник света рентгеновских экранов. Абсорбционные и эмиссионные свойства таких самоактивированных люминофоров определяются условиями их синтеза и последующей термообработки, а ряд других физических свойств (температура плавления, твердость, показатели преломления) зависят от характера и прочности химических связей в комплексных ионах. Эти свойства можно целенаправленно изменить, заменив двухвалентный кислород в данных анионах одновалентным галогеном.

Мы произвели такую замену, синтезировав параллельно ряду известных самоактивированных люминофоров — вольфраматов щелочно-земельных металлов — ряд двойных и тройных вольфрамфторидов этих металлов. Оказалось, что в результате значительно уменьшились твердость и показатели преломления; сохранилась способность к преобразованию в видимый свет энергии катодных и рентгеновских лучей; спектроскопические характеристики излучения не претерпели существенных изменений; увеличилась яркость люминесценции.

Синтез

Синтез вольфрамфторидов и других фторидных соединений производили в концентрированной плавиковой кислоте. Исходны-

ми веществами были карбонаты, окислы или гидроокислы бария, стронция, вольфрама, взятые в эквимолярных количествах. Синтез вели в автоклавах конструкции ВНИИСИМС с фторопластовым вкладышем (рис. 1) при температурах не более 280°С.

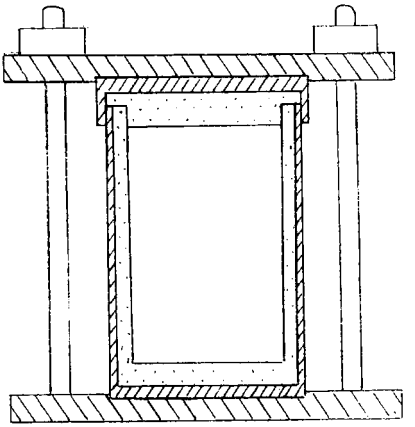


Рис. 1. Конструкция автоклава.

Время синтеза составляло обычно 2—3 ч. Продукты синтеза многократно промывали водой, после чего оставались лишь фазы, не растворимые в воде. Они представляют собой порошки из прозрачных хорошо ограненных кристаллов размером в десятые доли миллиметра. Определяли показатели преломления синтезированных кристаллов, их твердость и удельный вес; для определения состава использовали химический, эмиссионный спектральный и рентгеноспектральный анализы (на микрозонде «Камебакс»).

С помощью импульсного ультрафиолетового излучения эксимерных лазеров возбуждали люминесценцию продуктов синтеза и визуально контролировали яркость свечения; продукты с наиболее ярким свечением отбирали для дальнейших исследований. Среди многих десятков двойных и тройных фторидов в числе лучших оказались: двойной фторид бария и вольфрама с излучением золотисто–желтого цвета; тройной фторид бария, сурьмы и вольфрама с излучением чисто белого цвета [1, 2]; двойной фторид стронция и вольфрама с ультрафиолетовым излучением [3].

Состав и свойства кристаллов

Продукты синтеза представляют собой мелкокристаллический порошок со средними размерами кристаллов около 100 мкм. Кристаллы бесцветные, призматически удлиненные; их габитус представлен комбинациями тетрагональных, ромбических призм и пинакоидов. Твердость кристаллов 3—3.5 по шкале Мооса; удельный

Таблица 1

Характеристики полос возбуждения и излучения

Состав	Возбуждение		Излучение	
	максимум, нм	полуширина, нм	максимум, нм	полуширина, нм
$SrWF_8$	220	80	330	80
$BaWF_8$	290	100	550	115
$BaSbWF_{11}$	265	120	540	125

вес 4.2—4.9 г/см^3, спайность отсутствует; показатели преломления от 1.475 до 1.490; двупреломление слабое.

Химический и микрозондовый анализы указывают на эквимолярные содержания в них фторидов стронция и вольфрама; бария и вольфрама; бария, сурьмы и вольфрама. Можно предположить, что двойные фториды имеют структуру перовскитового типа, образованную каркасом из кубов $[WF_8]^-$, между которыми находятся катионы стронция или бария; вследствие искажения кубов симметрия ячейки понижена до тетрагональной.

Фотолюминесценция

Фотовозбуждение люминесценции происходит под действием УФ–излучения ртутной лампы, эксимерных и азотного лазеров; полосы возбуждения охватывают диапазон 180—400 нм; положение полос внутри этого диапазона представлено в табл. 1. С точки зрения эффективности использования излучения паров ртути в люминесцентных лампах дневного света, наилучшей является полоса возбуждения стибиовольфрамфторида бария: она наиболее широка, и ее максимум почти совпадает с сильной линией излучения ртути — 254 нм. Характеристики полос фотолюминесценции приведены в табл. 1. Следует подчеркнуть, что полоса излучения вольфрамфторида стронция лежит в спектральной области безэритемного (наиболее полезного) загара [4]; излучение вольфрамфторида бария имеет красивый золотисто–желтый цвет, а максимум полосы излучения совпадает с максимумом кривой видности, т. е. максимумом чувствительности человеческого глаза; излучение стибиовольфрамфторида бария имеет чисто белый цвет, что важно для светотех-

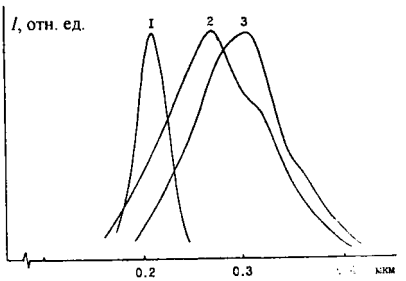


Рис. 2. Спектры возбуждения вольфрамфторидов стронция (1), бария (3) и стибиовольфрамфторида бария (2).

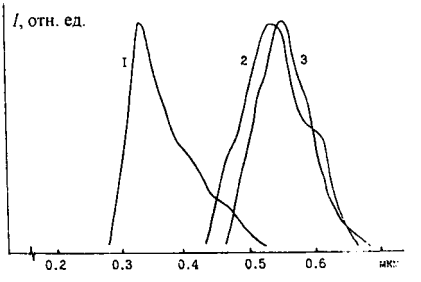


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции вольфрамфторидов стронция (1), бария (3) и стибиовольфрамфторида бария (2).

ники. На рис. 2 показаны спектры возбуждения вольфрамфторидов, а на рис. 3 — спектры фотолюминесценции.

Рентгенолюминесценция

Порошки синтезированных люминофоров с размером зерен 50—100 мкм наносили с помощью резинового клея на алюминиевую фольгу; измеряли при разных температурах спектры люминесценции и зависимость интенсивности свечения от мощности рентгеновского излучения при $U = 90$ кВ. Для измерений использовали микропечь и кювету с жидким азотом. Интенсивность свечения сравнивали с эталонной; эталоном служил промышленный сцинтиллятор NaI:Tl.

На рис. 4 показаны спектры свечения вольфрамфторидов при комнатной температуре. Полосы однотипны; на их длинноволновых склонах имеются два скрытых максимума. С увеличением радиуса катиона от стронция к барию полосы излучения смещаются в длинноволновую сторону. В спектре свечения стибиовольфрамфторида бария проявляется характерная полоса сине-зеленого излучения сурьмы в виде скрытого максимума на коротковолновом склоне полосы свечения вольфрама. Зависимость интенсивности люминесценции от мощности рентгеновского излучения для всех образцов оказалась линейной. Температурная зависимость измерялась в режиме остывания в интервале от +180°С до –140°С. Оказалось,

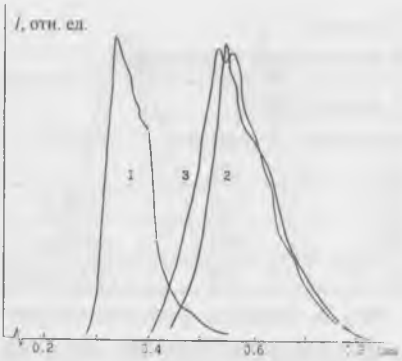


Рис. 4. Спектры рентгенлюминесценции вольфрамфторидов стронция (1), бария (3) и стибиовольфрамафторида бария (2).

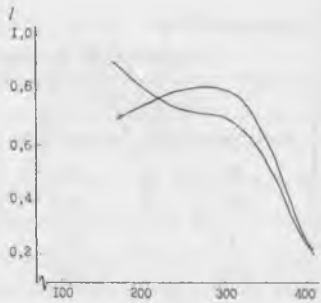


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности рентгенлюминесценции вольфрамфторидов бария и стронция от температуры.

что при температурах от –20°С до +20°С интенсивность максимальна для $BaWF_8$ и составляет 75 % от максимальной для $SrWF_8$; она мало зависит от температуры в интервале от –60°С до +60°С; сильное тушение люминесценции наблюдается выше +60°С.

На рис. 5 показана зависимость от температуры относительной интенсивности $I_{отн} = I_o/I_э$, где I_o и $I_э$ — интенсивность свечения образца и эталона.

Катодолюминесцения

С помощью импульсного ускорителя электронов (энергия 300 кэВ, длительность импульса 1 нс, плотность мощности 0.5—1 кА/см^2) возбуждали катодолюминесценцию вольфрамфторидов и регистрировали спектры свечения на анализаторе OSA WP–4 с дифракционной решеткой 100 штр/мм. Спектры свечения подобны спектрам рентгенлюминесценции, представлены суперпозициями из нескольких сильно перекрывающихся полос с главными максимумами при 330 нм для $SrWF_8$ и при 550 нм для $BaWF_8$. В спектре катодолюминесценции стибиовольфрамфторида бария присутствует дополнительная субполоса излучения сурьмы в виде скрытого максимума при 480—510 нм; полоса излучения при этом расширена в коротковолновую сторону на 35 нм (рис. 6).

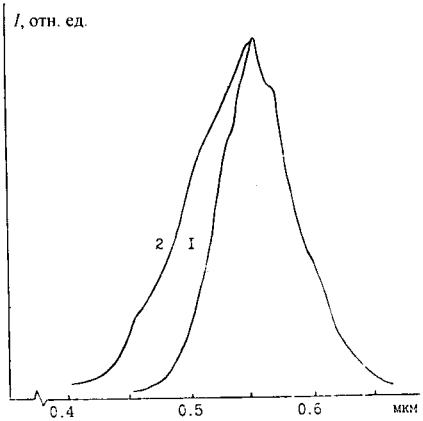


Рис. 6. Спектры катодолюминесценции вольфрамфторида бария (1) и стибиовольфрамафторида бария (2).

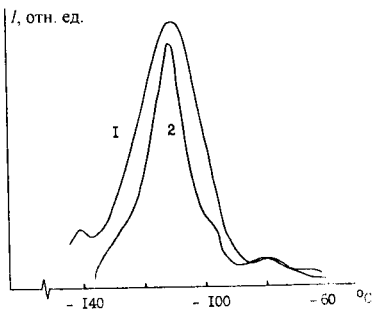


Рис. 7. Спектры термолюминесценции вольфрамфторидов бария (1) и стронция (2).

Кинетика затухания катодолюминесценции носит экспоненциальный характер; послесвечение не наблюдается; время затухания составляет 180—240 мкс (для сравнения: у синтезированного в воде вольфрамата кальция оно составило 3 мкс). Время затухания люминесценции стибиовольфрамфторида бария, кроме того, содержит быструю компоненту 0.6 мкс. Необходимо отметить, что под действием мощных импульсов электронного облучения деградации вольфрамфторидов за время экспериментов не наблюдалось, тогда как при облучении синтезированных образцов оксидов различного состава нередко наблюдалось их выгорание.

Термолюминесценция

Устойчивость синтезированных вольфрамфторидов к действию мощного высокоэнергетичного излучения заслуживает особого внимания. Действительно, недостатком столь важного для светотехники люминофора, как галофосфат кальция, является постепенное снижение его светоотдачи под действием жесткой части излучения ртутного разряда в люминесцентных лампах; причиной этого является накопление центров окраски [5]. Возникает вопрос: почему они не образуются в вольфрамфторидах под действием УФ и более жестких излучений?

Таблица 2

Максимумы термовысвечивания

Состав	Температура, °С
$SrWF_8$	–112
$BaWF_8$	–110
$BaSbWF_{11}$ (1)	–102
$BaSbWF_{11}$ (2)	–130; –115
$BaSbWF_{11}$ (3)	–113; –28

Образцы (1—3) синтезированы из шихт, несколько различных по составу.

Мы попытались ответить на этот вопрос с помощью исследования термолюминесценции. Образцы облучали рентгеновским излучением ($U = 80$ кВ, $I = 4$ мА) в течение 10 мин при температуре –140°С. Доза облучения составляла 80 Р. Затем образцы подвергались линейному нагреву до 180°С со скоростью 7—8 град/мин, и регистрировалось излучение. Полученные спектры термовысвечивания представлены на рис. 7, максимумы пиков — в табл. 2.

Оказалось, что центры окраски в синтезированных вольфрамфторидах образуются, но только при низких температурах. При температурах вблизи комнатных они неустойчивы и накопления их не происходит, что объясняет устойчивость данных люминофоров к действию высокоэнергетичного облучения при комнатной температуре. Однако это справедливо только для малых доз облучения. При длительном облучении не исключено образование агрегатных центров окраски и в конечном счете — коллоидов металла. Таким образом, вопрос о стабильности данных люминофоров при длительном облучении и о характере изменения их светоотдачи при длительной эксплуатации остается открытым.

Природа люминесценции

Свойства люминесценции синтезированных вольфрамфторидов свидетельствует о том, что она имеет внутрицентровый характер, осложненный миграционными и рекомбинационными процессами при электронном возбуждении.

Возникает вопрос о природе центров свечения. Известно, что среди оксидных, халькогенидных, галогенидных люминофоров существуют безактиваторные (самоактивированные) люминофоры, у которых источником излучения служат не атомы активирующей примеси, а вещество самой кристаллической матрицы, находящейся в аномальном состоянии [6].

В одних случаях (нарушение стехиометрии с недостатком анионов) это дефекты типа центров окраски (люминофоры Al_2O_3:Al; ZnO:Zn; ZnS:Zn, NaCl:Na и др.); в других случаях это катионы переходных металлов, находящихся в аномальной, пониженной (обычно на единицу) валентности (ванадаты, вольфраматы и др.). В таком классическом рентгенлюминофоре, как вольфрамат кальция, излучение возникает при межконфигурационных $5d$—$4f$ переходах в содержащих один d–электрон катионах пятивалентного вольфрама, замещающих часть катионов шестивалентного вольфрама в оксианионах $[WO_4]^{--}$ [7, 8]. Мы полагаем, что такова же природа центров свечения в синтезированных вольфрамфторидах: катиона W^{5+} в комплексных анионах $[WF_7]^{--}$. Восстановительные условия синтеза способствуют образованию ионов пятивалентного вольфрама в значительных количествах, что обеспечивает высокую яркость люминесценции.

Возможные применения

Благодаря способности преобразовывать в свет УФ, рентгеновское и β–излучение (а также излучение более высоких энергий), высокой эффективности преобразования, бесцветности, низким показателям преломления, негигроскопичности, нерастворимости в воде синтезированные материалы имеют широкий спектр возможных применений.

Как фотолюминофоры они могут быть использованы в люминесцентных лампах дневного света, лампах с желтым излучением и в медицинских лампах для безэритемного загара; как рентген– и катодолюминофоры они могут найти применение в усиливающих рентгеновских экранах для рентгенографии, рентгеновской дефектоскопии и в экранах кинескопов; заслуживает внимания возможность их использования для детектирования частиц высоких энергий.

Представляют также интерес возможные их применения в лазерной технике. С одной стороны, они могут служить конверторами, преобразующими энергию излучения эксимерных лазеров, рентгеновских лучей и пучков ускоренных электронов в излучение накачки твердотельных лазеров на ионах переходных и редкоземельных металлов. С другой стороны, нельзя исключить и возможность создания на основе монокристаллов вольфрамфторидов ши-

рокополосных «желтых» и «белых» лазеров, а также лазеров с плавной перестройкой излучения от синего до красного цвета.

Список литературы

1. *Коляго С. С. и др.* // Патент РФ № 2031918. Самоактивированный люминофор с излучением в области 0.5—0.7 мкм и способ его получения. БИ, № 9. Оп. 27.04.95.
2. *Коляго С. С., Дунин-Барковский Р. Л., Дроздова О. В., Смирнов В. А.* Самоактивированный люминофор с излучением белого цвета // Люминесценция и сопутствующие явления. Иркутск. 1997.
3. *Коляго С. С., Дунин-Барковский Р. Л., Дроздова О. В., Смирнов В. А.* Новый фторидный ультрафиолетовый люминофор // Люминесценция и сопутствующие явления. Иркутск, 1997.
4. *Лазарев Д. Н.* Ультрафиолетовая радиация. М.–Л., 1950.
5. *Александров А. Н., Золотков В. Д., Мордюк В. С.* Ростовые и радиационные дефекты кристаллов люминофоров для источников света. Новосибирск: Наука, 1986.
6. *Гурвич А. М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1982.
7. *Гурвич А. М., Ильмас Э. Р., Савихина Т. И., Томбак М. И.* // Журн. прикладной спектроскопии. 1971. Т. 14. С. 1027.
8. *Гурвич А. М., Гутан В. Б., Михалев А. А.* // Труды ВНИИ люминофоров. 1975. Вып. 12. С. 30.

О ФАЗЕ Ag_5GaS_4 В СИСТЕМЕ Ag—Ga—S

Б. Г. Ненашев, В. С. Павлюченко

Тиогаллат серебра, $AgGaS_2$, относится к семейству тройных халькогенидов со структурой халькопирита, обладающих интересными физико-химическим свойствами. Он является, в частности, перспективным материалом для оптоэлектронных приборов. Для подобного использования монокристаллы тиогаллата серебра должны обладать высоким оптическим качеством, т. е. должны иметь высокое оптическое разрешение и не должны содержать трещин, двойников, включений, например, других фаз своей системы Ag—Ga—S. Известно, что в данной системе из тройных фаз, кроме $AgGaS_2$, найдены еще: α– и β–Ag_9GaS_6 и $Ag_2Ga_{20}S_{31}$ [1]. В работах [2, 3] приводятся условия существования еще одной тройной фазы состава Ag_5GaS_4 и уточняется диаграмма состояния системы Ag—Ga—S. В более поздних работах о фазе состава Ag_5GaS_4 не упоминается, например, в [4]. В работах [1, 3, 4] отмечается, что максимум плавления не соответствует стехиометрическому составу тиогаллата серебра, а лежит примерно в 1—2 мол. % в сторону Ga_2S_3. В работе [5] состав расплава с максимальной температурой плавления определен как ~ 51 ат. % S и $Ga/(Ag + Ga) = 0.505$, т. е. этот состав не лежит на разрезе Ag_2S—Ga_2S_3.

В [4] отмечается, что на верхнем конце були $AgGaS_2$ после роста всегда обнаруживалась тонкая полоска черного материала, идентифицированная как фаза состава Ag_9GaS_6, а наилучшие результаты по выращиванию качественных монокристаллов $AgGaS_2$ всегда получаются, если в исходной шихте присутствует ±1 % Ag_2S.

Монокристаллы тиогаллата серебра нами выращивались методом Бриджмена—Стокбаргера из шихты составов 49.877—50.535 ат. % S и $0.4926 < Ga/(Ag + Ga) < 0.501$; в верхней части кристаллов всегда образовывался материал черного цвета. Скорость выращивания монокристаллов составляла ~ $1.157 \cdot 10^{-7}$ м/с. Ампулы для выращивания монокристаллов, как и контейнеры для синтеза и контейнеры для термообработки, изготавливали из трубок особо чистого кварцевого стекла. Исходные материалы (серебро, галлий и сера) были высокой степени чистоты (не хуже 6N), при очистке которых

Таблица

Рентгенографические данные образцов материалов черного цвета (обр. № 1 и 2) и Ag_2S после термообработки совместно с булей тиогаллата серебра (обр. № 3)

Обр. № 1		Обр. № 2		Обр. № 3		$AgGaS_2$ {27-615}		α–Ag_9GaS_6 [1]		Ag_2S {14–72}		Ag_5GaS_4 [2]	
d/n, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$
				6.25	25			6.27	25				
6.21	2			6.22	30			6.22	35			6.20	3
								5.40	7				
5.04	15	5.02	5			5.02	4						
				3.96	5					3.96	10		
								3.82	18				
3.81	1			3.80	15			3.81	12			3.82	2
										3.571	6		
				3.44	14					3.437	35		
				3.38	12					3.383	20		
3.27	2	3.27	2	3.27	35			3.28	55				
3.25	3			3.25	47			3.25	60			3.25	7
3.20	100	3.18	100			3.193	100						
				3.12	47			3.13	65				
3.10	8	3.10	2	3.10	100			3.11	100			3.09	10
										3.080	60		
2.95	5	2.94	5			2.948	4	2.995	3				
2.88	20	2.87	30			2.878	10	2.890	6				
				2.84	42					2.836	70		
2.70	1							2.708	14				
2.69	2	2.69	2	2.69	26			2.693	30				
				2.67	26					2.664	45	2.67	4
				2.60	32					2.606	100		
2.58	5	2.57	8	2.58	26	2.576	4			2.583	70		
2.50	10	2.49	15	2.49	42	2.499	4	2.500	55				
								2.483	60				
2.47	5	2.47	5	2.47	74		2.475	55			2.47	9	
				2.46	74			2.467	35	2.456	70		
								2.434	16	2.440	80		
								2.419	80	2.421	60		
2.41	5	2.41	5	2.41	90			2.410	35			2.41	9
				2.38	40					2.383	75		
2.205	1	2.195	2	2.209	32			2.219	20	2.213	45	2.20	5
										2.093	16		
2.085	2			2.084	40					2.083	45		

Таблица (окончание)

Обр. № 1		Обр. № 2		Обр. № 3		$AgGaS_2$ {27-615}		α–Ag_9GaS_6 [1]		Ag_2S {14–72}		Ag_5GaS_4 [2]	
d/n, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$	*d/n*, Å	*I/I*$_0$
2.063	3	2.060	3	2.070	30	2.059	2			2.072	16	2.07	6
				2.053	15					2.047	16		
2.036	25	2.032	40	2.041	10	2.036	16						
				1.993	5					1.995	16		
				1.964	6					1.965	20		
		1.940	2			1.940	< 1						
										1.935	4		
1.921	30	1.917	80	1.922	7	1.920	25			1.918	4		
												1.909	3
1.902	1			1.903	20					1.903	14		
1.889	2	1.886	5			1.885	2					1.893	3
				1.865	5					1.866	16		
				1.837	5								
1.818	1	1.824	1	1.819	10					1.816	4	1.816	4
		1.786	1	1.803	5					1.798	4	1.793	1
										1.733	12		
1.717	40	1.714	75	1.712	5	1.717	25			1.718	20		
1.702	1											1.703	3
										1.691	6		
												1.630	3
						1.608	< 1			1.610	4		
1.598	5	1.597	10			1.598	4						
										1.587	14		
1.583	8	1.581	20			1.583	6			1.579	10	1.579	1
										1.554	8	1.547	2
										1.540	8		
										1.513	12	1.504	2
										1.483	10	1.493	2
										1.470	10		
1.448	2	1.447	3			1.448	1			1.459	14		
1.439	5	1.438	10			1.440	4			1.379	6	1.436	4

Обр. № 1 — материал черного цвета на торце були тиогаллата серебра, выращенной из шихты с избытком Ag_2S + S. Обр. № 2 — материал черного цвета на торце були тиогаллата серебра, выращенной из шихты с избытком Ga_2S_3 + S. Обр. № 3 — Ag_2S после термообработки с булей тиогаллата серебра, выращенной из шихты с избытком Ga_2S_3 + S. 27-616, 14-72 — номера карточек из: Powder Diffraction Files. Sets 27 (1977), 14 (1962).

обращалось особое внимание на удаление из них газообразных и газообразующих примесей. Для навесок тиогаллата серебра использовали кварцевые контейнеры и аналитические весы типа Mettler H–315 (точность весов ±0.1 мг). Синтез проводили в двухзонной печи. Термообработку пластинки, вырезанной из монокристаллической були тиогаллата серебра, проводили в кварцевом контейнере в присутствии Ag_2S при температуре около 920°C в течение 15 суток. Кварцевые ампулы и контейнеры эвакуировали и отпаивали на вакуумном посту при давлении ~ 10^{-3} Па. Рентгенографический фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН–3, излучение CuK_α с графитовым монохроматором на отраженном пучке; скорость съемки — 1 град/мин.

В таблице приведены данные рентгенографического анализа образцов черного материала, присутствующего в верхней части монокристаллических були тиогаллата серебра после роста, и Ag_2S после термообработки совместно с пластинкой, вырезанной из були тиогаллата серебра. Анализ данных таблицы дал следующие результаты. Видно, что образцы № 1 и 2 в основном состоят из фазы состава $AgGaS_2$. В образце № 2 присутствует также фаза состава Ag_5GaS_4, а в образце № 1 — Ag_5GaS_4 и α–Ag_9GaS_6. Одновременное присутствие фаз составов Ag_5GaS_4 и α–Ag_9GaS_6 можно объяснить, по–видимому, тем, что не во всех случаях неравновесные условия существования фазы состава Ag_5GaS_4 (какими является рост кристаллов и быстрое охлаждение после роста) способствуют обязательному ее распаду. Дебаеграмма Ag_5GaS_4 [2] и дифрактограмма α–Ag_9GaS_6 [1] близки по положению дифракционных линий, но имеются, с нашей точки зрения, существенные различия. Например, на дебаеграмме отсутствуют такие интенсивные линии, как 2.483 и 2.419, которые также отсутствуют и на наших дифрактограммах. Однако присутствие на наших дифрактограммах дуплетов 6.25—6.22 и 3.27—3.25, соответствующих дуплетам 6.27—6.22 и 3.28—3.25 [1], свидетельствует о том, что в нашем образце № 1 кроме фазы состава Ag_5GaS_4 присутствует и фаза α–Ag_9GaS_6. В пользу фазы состава Ag_5GaS_4 говорит и тот факт, что на дебаеграмме между линиями 2.47 и 2.41 другие линии отсутствуют, в противовес дифрактограмме фазы α–Ag_9GaS_6. (Отметим также, что некоторые линии на дифрактограмме образца

№ 2, не указанные в таблице, но соответствующие, например, линиям 2.07, 1.909, 1.703, 1.630 из [2], находятся на уровне шумов прибора).

Следует также отметить, что, по–видимому, на состав фаз в материале черного цвета влияет состав шихты, из которой выращен монокристалл. В образце № 2, который был приготовлен из були тиогаллата серебра, выращенной из шихты с избытком Ga_2S_3, мы не обнаружили фазу α–Ag_9GaS_6. В образце № 1, который был приготовлен из були тиогаллата серебра, выращенной из шихты с избытком Ag_2S, мы обнаружили фазу α–Ag_9GaS_6.

В [4] утверждается, что вещество Ag_2S после 10—15 дней термообработки при температуре 900°C совместно с пластинкой, вырезанной из були тиогаллата серебра, превращается в $AgGaS_2$ + жидкость. Состав жидкости не указан. Из дебаеграммы образца № 3 видно, что, с учетом вышеизложенных рассуждений о фазах составов Ag_5GaS_4 и α–Ag_9GaS_6, он явно не содержит фазу $AgGaS_2$, но содержит фазы Ag_2S, Ag_5GaS_4 и α–Ag_9GaS_6. Отметим также, что после термообработки на поверхности слитка Ag_2S присутствуют дендриты серебра (по данным рентгеноструктурного анализа). Кроме того, анализ баланса масс образцов Ag_2S и $AgGaS_2$ до и после термообработки свидетельствует о том, что масса образца $AgGaS_2$ уменьшается на величину, на которую увеличивается масса образца Ag_2S.

Таким образом, проведенный нами анализ дифрактограмм образцов материала черной фазы, образующейся в верхней части буль тиогаллата серебра после роста, и образца Ag_2S после совместной термообработки с кристаллами тиогаллата серебра при температуре около 920°C в течение 15 суток показал присутствие в них фазы состава Ag_5GaS_4.

Список литературы

1. *Brandt G., Krämer V.* Phase investigations in the silver—gallium—sulphur system // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. № 11. P. 1381—1388.
2. *Ненашева С. Н. и др.* Ag_5GaS_4 — новая фаза в системе Ag—Ga—S // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 846—848.
3. *Ненашева С. Н., Синякова Е. Ф.* Фазовая диаграмма системы Ag_2S—Ga_2S_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 10. С. 1622—1625.

4. *Feigelson R. S., Route R. K.* Recent developments in the growth of chalcopyrite crystals for nonlinear infrared applications // Opt. Eng. 1987. V. 26. № 2. P. 113—119.
5. *Федорова Ж. Н., Синякова Е. Ф., Ненашев Б. Г.* Поверхность ликвидуса системы Ag—Ga—S // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991, Т. 27. № 3. С. 1622—1625.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $BaBiO_{3\pm y}$

С. В. Ширяев, А. Г. Солдатов, С. Н. Барило, В. М. Финская

Введение

Широкозонный полупроводник $BaBiO_{3\pm y}$ интересен тем, что является исходной матрицей семейства интеркалированных сверхпроводников $Ba_{1-x}Me_xBiO_{3\pm y}$, где Me = K, Rb и $0.3 < x < 0.5$. Стехиометрический $BaBiO_3$ с кубической структурой должен был бы иметь нечетное число электронов на каждую элементарную ячейку и быть металлом [1]. Однако он оказался полупроводником. Более того, составы с дефицитом кислорода относятся к ферроэлектрикам [2]. Причиной является диспропорционирование заряда Bi, которое приводит к сильному решеточному искажению и связанной с ним волне зарядовой плотности (ВЗП). Из оптических спектров удалось определить ширину щели ~ 1 эВ, обусловленную ВЗП [3]. Считается, что в легированных висмутатах ВЗП упорядочение нарушается, и материал становится проводником. Соединения на основе $BaBiO_3$ применяются в качестве катализаторов в окислительно–восстановительных процессах ввиду устойчивости высшего окисного состояния Bi [4]. Кроме того, $BaBiO_{3\pm y}$ в виде монокристаллических пластин является перспективным материалом подложек для эпитаксии пленок указанных выше сверхпроводников [5, 6].

Получение близких к совершенным по структуре: немозаичных, не содержащих микротрещин и других макродефектов монокристаллических подложек является проблемой ввиду наличия ряда структурных фазовых переходов в диапазоне от температуры образования до криогенных, а также высокой подвижности кислорода в решетке [7, 8]. Основные исследования кислородной нестехиометрии и связанных с ней кристаллоструктурных превращений в системе $BaBiO_{3\pm y}$ проведены на керамических [9, 10] образцах или монокристаллах малого размера [11].

В данной работе обсуждаются условия выращивания монокристаллов $BaBiO_{3\pm y}$ в режиме зарождения и разращивания монокристаллического слоя на поверхности сверхстехиометрического расплава в зависимости от геометрических параметров эксперимента. Изучено также влияние традиционных факторов, определяющих качество монокристаллов при выращивании из расплава: способа

подготовки исходного состава, температурного режима и атмосферы в реакционной камере.

Техника эксперимента

Выращивание монокристаллов проводили в термоустановках с резистивным нагревом в условиях малого положительного градиента температуры. Нагревателями служили стержни SiC, специально подобранные по исходной величине сопротивления. Использовали корундовые тигли с высотой расплава до 2 см и площадью поверхности до 6 $см^2$ или лодочки с соответственными параметрами 5 мм и 35 $см^2$. Гомогенность катионного состава в расплаве, по закаленным пробам на стадии поиска их оптимального соотношения, и в выращенных кристаллах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). На начальной стадии эксперимента стехиометрическая по катионам смесь Bi_2O_3 и $BaCO_3$ в корундовом тигле помещалась в зону с минимально возможным градиентом температуры в печи (< 0.2°C). Отсчет времени гомогенизации начинался с момента внесения тигля в рабочую камеру. Плавку проводили при 970°C и 1050°C со временем гомогенизации 1 и 2 ч для каждой температуры. После закаливания пробы на воздухе их разрезали на три части по высоте расплава. Каждую часть отдельно перетирали и прессовали в виде таблетки. Возбуждение характеристического рентгеновского излучения элементов в образце осуществлялось радиоизотопным источником ^{109}Cd (γ — 22.1; 88.04 кэВ). Вторичное характеристическое излучение регистрировали рентгеновским спектрометром с полупроводниковым Si(Li)–детектором с разрешением 200 эВ на линии 5.9 кэВ. Соотношение элементов определяли по интенсивности линии L_α для Bi и K_α для Ba.

Рентгенофазовый анализ проводили в CuK_α излучении на автоматизированном дифрактометре «ДРОН–3», используя режим непрерывного сканирования.

Результаты и обсуждение

Определение гомогенности исходного расплава $BaBiO_3$. Результаты измерений образцов закаленных проб расплава показали значительную негомогенность распределения катионов только для пробы с температурой плавления 970°C и временем гомогенизации 1 ч (табл. 1). В этой пробе наблюдается монотонное увеличение со-

Таблица 1

Распределение катионного состава по объему тигля в расплаве $BaCO_3$—Bi_2O_3 по данным РФА

№ пробы	Температура, °С	Время гомогенизации, ч	Соотношение Ba/Bi в объеме тигля, моль		
			нижняя часть	средняя часть	верхняя часть
1	970	1	83:100	95:100	122:100
2	970	2	101:100	99:100	100:100
3	1050	1	102:100	99:100	99:100
4	1050	2	100:100	99:100	101:100

держания бария по направлению к поверхности расплава. По–видимому, это связано с первоочередным плавлением оксида висмута, который не успевал прореагировать с карбонатом бария и протекал на дно тигля. Для других проб отклонение от гомогенности не превышало ошибки измерения.

Ренгенофазовый анализ закаленных образцов показал, что они состоят в основном из аморфного вещества. Присутствие незначительного количества фазы $BaBiO_{3\pm y}$ с моноклинной структурой, вероятно, связано с образованием тонкого слоя этого соединения на поверхности расплава при закалке. Кроме того, для нижней части пробы 1 (табл. 1) мы отмечаем наличие рефлексов значительной интенсивности, соответствующих тетрагональной фазе $BaBiO_{2.31}$ с параметрами решетки a = 4.39 Å и c = 4.50 Å [8]. Этот образец имел красный цвет и был устойчивым на воздухе. В свою очередь, все остальные образцы этой пробы имели темно–коричневый цвет и быстро деградировали на воздухе. В пробе 3 мы также наблюдали следы тетрагональной фазы, а пробы 2 и 4 были аморфными. Присутствие в расплаве тетрагональной фазы с низким кислородным индексом в начальный период процесса и ее последующий распад связаны, по–видимому, с частичным разложением оксида висмута (III) с выделением кислорода и его испарением из расплава совместно с выделяющимся углекислым газом:

$$Bi_2O_3 + 2BaCO_3 = 2BaBiO_{2.5-x} + CO_2\uparrow + xO_2\uparrow. \qquad (1)$$

Однако уже через час гомогенизации начинался обратный процесс насыщения расплава кислородом воздуха, и тетрагональная фаза распадалась.

Выбор оптимального состава расплава и параметров выращивания монокристаллов. Анализ результатов ряда экспериментов по выращиванию монокристаллов из расплавов с различным мольным соотношением исходных компонентов шихты позволил оптимизировать состав сверхстехиометрического расплава для выращивания монокристаллических слоев $BaBiO_{3\pm y}$ достаточной площади и с низкой мозаичностью. Были испытаны следующие мольные соотношения Bi_2O_3 и $BaCO_3$ в исходной шихте: 0.5/0.98, 0.5/1.0, 0.5/1.02, 0.5/1.05 и 0.5/1.10. Как показали первые эксперименты выращивания в тиглях с высотой расплава порядка 2 см и площадью поверхности расплава до 6 $см^2$, как стехиометрическое, так и преимущественное содержания оксида висмута в расплаве приводит к множественному зарождению и в результате конкурентному росту большого количества монокристаллов на поверхности. Противоположная картина наблюдалась в опытах по выращиванию из расплавов с небольшим преимущественным содержанием $BaCO_3$ (состав 0.5/1.02). На поверхности расплава были получены мозаичные слои толщиной ~ 1 мм, состоявшие из монокристаллических блоков площадью до 0.5 $см^2$ и мозаичностью до 15 угл. мин., а на дне тигля были обнаружены агрегаты игольчатых кристаллов алюмината бария $BaAl_2O_4$. Совместная кристаллизация двух фаз висмутата и алюмината бария объясняет необходимость избыточного содержания оксида бария в исходном расплаве. Результаты экспериментов в тиглях позволили сделать вывод о нецелесообразности использования геометрии эксперимента с высокими уровнями и малой поверхностью расплава по трем причинам: 1) закристаллизованный поверхностный слой затрудняет диффузию кислорода от поверхности в объем расплава, что сдвигает термодинамическое равновесие в системе и приводит к спонтанной кристаллизации серии фаз висмутата бария с дефицитом по кислороду [11], вызывая замедление, а затем и прекращение роста близкой к стехиометрической по кислороду фазе; 2) указанная геометрия эксперимента не позволяет сливать избыток вязкого расплава даже на стадии, когда не вся поверхность закристаллизована;

Таблица 2

Технологические параметры выращивания и характеристики монокристаллов висмутата бария

№ опыта	Химический состав шихты, моль	Среда в реакционном объеме печи	$t_{гом}$, ч	$T_{гом}$, °С	$T_р$, °С	Δ, угл. мин.	S, $см^2$
1	$0.5Bi_2O_3$ + $1.02BaCO_3$	воздух, O_2 после роста	0.25	1033	1032	28—35	~ 1
2	$0.5Bi_2O_3$ + $1.02BaCO_3$	O_2 от 520°С	0—0.2	1040	1034	13—25	~ 2
3	Bi_2O_3 + $0.02BaCO_3$	O_2 от 450°С	0.1	1064	1055—1054	9—30	~ 0.3
4	$0.5Bi_2O_3$ + $1.02BaCO_3$	воздух	30	1060	1055	14—28	~ 7
5	$0.5Bi_2O_3$ + $1.02BaCO_3$	O_2 от 450°С	21	1060	1047	20—33	~ 2
6	$BaBiO_3$	O_2 от 450°С	7	1060	1040	7—17	~ 0.5

$t_{гом}$ — время гомогенизации; $T_{гом}$ — температура гомогенизации; $T_р$ — температура роста; Δ — полуширина кривой брэгговского отражения; S — максимальная площадь моноблоков.

3) последнее приводит к растрескиванию монокристаллической пластины на поверхности расплава из–за различия коэффициентов термического расширения стехиометрической фазы и закристаллизованного объема тигля, состоящего из агрегатов мельчайших кристаллов паразитных фаз. Чтобы избежать перечисленных недостатков геометрия эксперимента была изменена: рост в корундовых лодочках позволил существенно, до 35 $см^2$, увеличить площадь поверхности расплава и одновременно уменьшить его высоту до 5 мм. Как видно из табл. 2, увеличение времени гомогенизации расплава, а также послеростового отжига закристаллизованного слоя на поверхности позволяет существенно развить площадь монокристаллов хорошего качества. Однако перечисленное изменение геометрии и длительности эксперимента не сказалось заметно на совершенстве структуры монокристаллов. Основная причина высокой мозаичности и тенденции к растрескиванию даже лучших об-

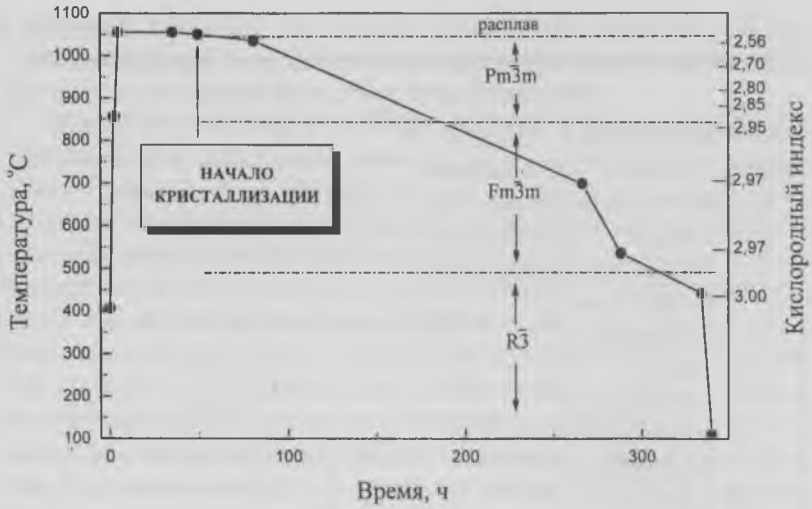


Рис. 1. Оптимальный температурный режим выращивания и послеростового охлаждения монокристаллов $BaBiO_{3\pm y}$.

разцов кроется в том, что по мере охлаждения на воздухе от температуры выращивания до комнатной в монокристалле имеют место два структурных фазовых перехода при 850 и 500°С, соответственно. Кроме того, при температурах выше 600°С заметно повышается десорбция кислорода с образованием нестехиометрических фаз [11]. Чтобы уменьшить нестехиометрию кислорода в кристаллах, мы проводили сравнительные эксперименты в проточном кислороде и на воздухе, но с минимально возможными скоростями охлаждения, чтобы учесть кинетику обмена кислородом между кристаллом и окружающей средой (табл. 2). Мы должны констатировать, что до настоящего времени эксперименты с продувкой кислорода не привели к улучшению качества кристаллов, причем быстро (за 1—10 ч) охлажденные образцы растрескивались. По–видимому, кинетика взаимодействия кислорода воздуха с поверхностью и диффузии его в объем монокристалла определила гораздо лучшие результаты экспериментов при существенно более медленном охлаждении монокристаллического слоя. Не более 3—5 крупных монокристаллических блоков было обнаружено на поверхности за-

твердевшего расплава в сплошном кристаллическом слое $BaBiO_{3\pm y}$ толщиной 1.5—2.0 мм в результате указанного эксперимента. Лучшие монокристаллы $BaBiO_{3\pm y}$ имели размеры порядка 10×10×1.5 мм без макротрещин и полуширину кривой брэгговского отражения до 10′. Температурный режим для оптимального на данный момент эксперимента приведен на рис. 1. На рис. 2 представлен внешний вид типичного монокристалла, полученного в этом эксперименте. Все кристаллы, выращенные таким образом, имели полуширину кривой брэгговского отражения до 20′.

Рис. 2. Монокристаллический фрагмент $BaBiO_{3\pm y}$.

Выводы

Оптимизированы состав сверхстехиометрического расплава, а также временные и температурные интервалы его приготовления, и геометрия ростового эксперимента при выращивании монокристаллических слоев $BaBiO_{3\pm y}$ большой площади, пригодных для использования в качестве подложек при жидкофазной эпитаксии пленок сверхпроводника $Ba_{1-x}K_xBiO_3$.

Показано, что монокристаллы высокого качества могут быть выращены из расплава с превышением содержания оксида бария по сравнению со стехиометрическим составом на 2 мол. % при высоте расплава 5 мм и площади его поверхности до 35 $см^2$ при условии соблюдения определенной программы послеростового отжига. В результате оптимального эксперимента на поверхности затвердевшего расплава получали сплошной кристаллический слой $BaBiO_{3\pm y}$ толщиной 1.5—2.0 мм, содержавший не более 3—5 крупных монокристаллических блоков с относительно низкой мозаичностью.

Список литературы

1. *Matheiss L. F. and Hamann D. R.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 4227.
2. *Venevtsev Y. N.* // Mat. Res. Bul. 1971. V. 6. P. 1095.
3. *Tajima S., Uchida S., Masaki A. et al.* Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 6302.

4. *Beyerlein R. A., Jacobson A. J., Yacullo L. N.* Mat. Res. Bul. 1985. V. 20. P. 877.
5. *Shiryaev S., Barilo S., Orlova N. et al.* // J. Cryst. Growth. 1997. V. 172. P. 396.
6. *Barilo S., Shiryaev S., Bychkov G. et al* // IEEE Transact. Appl. Supercond. 1997. V. 7. № 2. P. 1154.
7. *Pei S., Jorgensen J. D. et al.* // Mat. Res. Bull. 1990. V. 25. P. 1467.
8. *Клинкова Л. А., Филатова М. В., Барковский Н. В., Батова Д. Е.* Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 3. С. 547.
9. *Nakamura T., Kose S., Sata T.* // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. P. 1284.
10. *Abbatista F., Vallino M., Delmastro A. et al.* // J. Sol. St. Chem. 1995. V. 117. P. 55.
11. *Chaillout C., Remeika J. P.* // Sol. St. Commun. 1985. V. 56. № 10. P. 8.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

В. Г. Косушкин

Увеличение размеров монокристаллических слитков полупроводниковых материалов, используемых в электронике, является одной из важнейших тенденций развития этого направления в технике. Однако решение этой проблемы сдерживается не только техническими трудностями работы с расплавами большой массы, но и отсутствием развитой теории процессов выращивания кристаллов по методу Чохральского, применимой для кристаллов диаметром более 50 мм. Проблема моделирования таких процессов относится к фундаментальным, и общее решение задачи в настоящее время отсутствует. В связи с этим большое значение имеют эмпирические методы решения задачи выбора оптимальных условий выращивания кристаллов, обладающих высоким структурным совершенством и однородностью свойств.

Целью настоящей работы было исследование особенностей формирования дислокационной структуры монокристаллов германия диаметром более 120 мм с плотностью дислокаций менее $1 \cdot 10^3$ см$^{-2}$.

Из существующей в настоящее время теории дислокаций реальных кристаллов следует, что дислокационная структура монокристаллов формируется под действием множества технологических факторов, но принципиально может быть описана в рамках теории термоупругих напряжений с учетом кинетических особенностей процессов движения и размножения дислокаций. Известные общие закономерности формирования дислокационной структуры монокристаллов, выращиваемых по методу Чохральского могут быть применены к кристаллам любого диаметра, однако, как показали наши эксперименты, особенно важную роль для крупногабаритных слитков играют процессы перестройки дислокационной структуры в твердой фазе сформировавшего кристалла, приводящие к образованию таких дефектов структуры как малоугловые границы. Исследованию этого вопроса и было уделено основное внимание в работе, так как до сих пор получить кристаллы диаметром более 80 мм, не содержащие малоугловых границ, не удавалось.

В работе мы использовали, в основном, эмпирические методы и опирались на известные теории движения дислокаций и стандартные металлографические методы контроля этого параметра.

Методика экспериментов

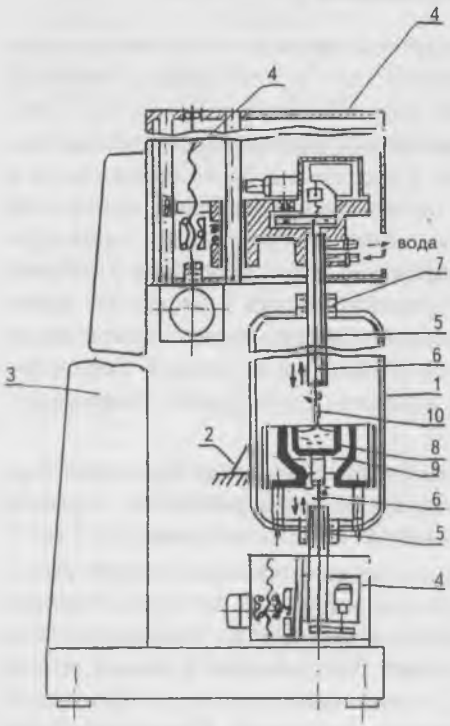


Рис. Схема установки выращивания монокристаллов «Астра».
1 — камера; 2 — узел независимого крепления камеры; 3 — основание и узлы крепления приводов установки; 4 — приводы перемещения и вращения штоков установки; 5 — шток перемещения кристалла; 6 — шток для вращения кристалла; 7 — уплотнение штоков; 8 — тигель с расплавом; 9 — нагреватель; 10 — затравка.

Монокристаллы германия выращивали на стандартной установке вытягивания кристаллов по методу Чохральского «Астра», схема которой показана на рисунке. Использовали стандартную технологию, включавшую расплавление материала, затравливание на затравку ориентации (100), разращивание монокристалла до заданного диаметра, вытягивание цилиндрической части, отрыв от расплава и охлаждение выращенного слитка. Тепловой узел включал систему нагревателей — нагревателя тигля и нагревателя растущего кристалла. Эта система позволяла обеспечить тепловые условия устойчивого монокристаллического роста и близкие к изотермическим условия охлаждения слитков.

Для определения количества и распределения дислокаций от верхней и нижней частей выращенного монокристалла отре-

зали пластины, которые травили в стандартном селективном травителе, и по стандартной методике определяли распределение и среднюю плотность дислокаций в сечении слитков.

Результаты и обсуждение

Как сказано выше, основное внимание в исследованиях было уделено проблеме формирования малоугловых границ в растущих монокристаллах. Из предшествующих работ известно, что в настоящее время нет единой точки зрения на механизм образования малоугловых границ при росте кристаллов, что связано с наличием нескольких механизмов, проявление которых зависит от природы материала и конкретных условий выращивания [1]. Однако в случае достаточно чистых кристаллов (когда можно пренебречь эффектами, связанными с концентрационным переохлаждением на фронте роста), определяющая роль отводится движению дислокаций в поле термических напряжений.

Считается, что субграницы формируются в результате перераспределения образовавшихся под действием напряжений дислокаций. Имеются, по крайней мере, три механизма образования субструктуры.

1. Полигонизация скольжением в результате упругого взаимодействия дислокаций одного знака в параллельных плоскостях скольжения.

2. Образование ячеек в результате поперечного скольжения. Этот процесс требует термической активации, энергия которой уменьшается с увеличением действующего напряжения. Поэтому он проявляется в области достаточно высоких температур и напряжений. Кроме того, образование ячеистой дислокационной структуры по этому механизму существенно зависит от степени расщепления дислокаций.

3. Полигонизация переползанием дислокаций, которая также возможна лишь при высоких температурах и при наличии не очень сильно расщепленных дислокаций.

Дислокационные стенки, образующиеся в результате полигонизации скольжением и переползанием, однотипны. Единственное их различие состоит в том, что расстояние между дислокациями вдоль стенки, образовавшейся при скольжении, не постоянно. Когда действует одна система скольжения, образуется грубая полигональная

субструктура, состоящая из семейства протяженных параллелльных субграниц наклона, перпендикулярных направлению скольжения. При наличии же нескольких активных систем скольжения образуется более тонкая субструктура. Соседние дислокационные стенки могут «срастаться» в результате диффузионного перемещения дислокаций с образованием одной субграницы с удвоенной плотностью дислокаций. Этот механизм объясняет наблюдаемое в ряде случаев перестраивание тонкой ячеистой субструктуры в более грубую с протяженными плотными субграницами.

Теоретически можно показать, что при относительно более низком уровне напряжений дислокационные стенки, образующие ячеистую субструктуру, могут возникать при более низкой средней плотности дислокаций в кристалле, что важно для рассматриваемого нами случая. Это объясняет, почему в кристаллах полупроводников в ряде случаев при низком уровне термоупругих напряжений слабо выраженная ячеистая дислокационная структура наблюдается даже при относительно невысокой плотности дислокаций (менее $5 \cdot 10^3$ см$^{-2}$). Физически это является следствием зависимости устойчивости дислокационной стенки по отношению к действующему напряжению от линейной плотности дислокаций в стенке.

Таким образом, величину средней плотности дислокаций в кристалле нельзя рассматривать как однозначный критерий зарождения или отсутствия субструктуры. Действительно, для формирования выраженного ячеистого распределения дислокаций нужны соответствующие кинетические условия, определяемые температурой и уровнем действующих напряжений. Поэтому, например, увеличение скорости выращивания, не приводящее к заметному изменению плотности дислокаций, или повышение концентрации легирующих примесей, уменьшающих подвижность дислокаций, может существенно снижать тенденцию к образованию ячеистой дислокационной структуры.

Можно предположить, что образование блоков с минимальной разориентацией происходит по механизму полигонизации скольжением. Одним из наиболее вероятных механизмов, контролирующих формирование ячеистой субструктуры, является комбинация поперечного скольжения винтовых дислокаций и переползания. Это качественно согласуется с температурным диапазоном образования

ячеистой субструктуры. Отмеченная зависимость энергии активации поперечного скольжения от напряжения позволяет объяснить размытие полос скольжения и образование ячеистой дислокационной структуры в периферийных областях кристалла, где действуют максимальные термоупругие напряжения. Особенно эта тенденция характерна для кристаллов большого диаметра. На основе этого механизма можно понять существенное снижение вероятности образования субграниц в легированных кристаллах полупроводников. Легирующие примеси могут приводить к увеличению ширины расщепления дислокаций, что затрудняет их поперечное скольжение и переползание.

Существует несколько точек зрения на возможный механизм возникновения протяженных малоугловых границ, формирующих макроблоки, вытянутые вдоль направления роста. Наиболее распространены из них следующие три.

1. Согласно первой гипотезе, малоугловые границы образуются в результате смыкания нескольких разориентированных участков нарастающего слоя, зародившихся в различных местах фронта кристаллизации. В соответствии с этим, например, рост кристалла германия в направлении (111) с тремя малоугловыми границами, направленными под углом 120° друг к другу от «неявных» граней, происходит при наличии трех независимых двумерных зародышей, образовавшихся на вогнутой поверхности роста в области «явных» граней. Этот механизм представляется физически недостаточно обоснованным и не может объяснить многие случаи формирования макроблоков в реальных условиях роста кристаллов.

2. Согласно второй гипотезе, малоугловые границы являются результатом полигонизации, происходящей по механизму скольжения или переползания дислокаций в зоне роста кристалла, близко примыкающей к фронту кристаллизации. Эти границы могут достичь фронта кристаллизации, после чего они наследуются растущим кристаллом, образуя макроблоки, ориентированные вдоль оси роста. Важную роль механизм наследования дислокационных стенок растущим кристаллом играет для полупроводников. Для предотвращения образования субструктуры по этому механизму необходимо, прежде всего, понизить уровень термоупругих напряжений

в непосредственной близости от фронта кристаллизации, т. е. сместить зону пластической деформации к более низким температурам.

3. Третий вероятный механизм заключается в том, что в условиях больших пробегов дислокаций ($I \sim D$) последние перемещаются под действием термических напряжений в области кристаллов, у которых сдвиговые напряжения равны нулю, образуя таким образом устойчивые скопления дислокаций, в частном случае — протяженные малоугловые границы.

Для истинной малоугловой границы должно выполняться условие Франка:

$$\vec{V} \times \vec{\alpha} = \sum \vec{b_i} (N_i \cdot \vec{V})$$

для любого вектора $\vec{V}$ в плоскости границы с нормалью $\vec{n}$, где $\vec{N_i} = N_i (\vec{n} \times \vec{\xi_i})$, $N_i = (1/2) d_i \sin(\theta/2)$, d_i — расстояние между дислокациями i–го набора в границе с вектором Бюргерса $\vec{b_i}$, $\vec{\xi_i}$ — единичный вектор вдоль оси дислокации i–го набора; $\vec{\alpha}$ — единичный вектор вдоль оси вращения, θ — угол вращения.

Исходя из возможных типов дислокаций в алмазной решетке по классификации Хорнстра в работе были определены все возможные типы малоугловых границ, образованные дислокациями одного и двух наборов с $b = 1/2\langle 110 \rangle$, удовлетворяющими условию.

Конечно, не все типы малоугловых границ равновероятны в реальных кристаллах, выращенных из расплава. Возникнет ли определенная граница при росте кристалла зависит от того, имеются ли в кристалле дислокации нужных типов, во–вторых, соберутся ли они в равновесное скопление в плоскости границы. Последнее определяется полем термических напряжений в растущем кристалле и кристаллографическим направлением выращивания.

Сила F, действующая на единицу длины дислокации в поле напряжений σ, определяется уравнением $F = (\vec{b} \cdot \vec{\sigma})$ с составляющей в плоскости скольжения $F = [(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) \times \vec{\xi}] [\vec{\xi} \times (b \times \vec{\xi})] / (\vec{b} \times \vec{\xi})$.

Это выражение задает величину и направление силы, определяющей движение дислокации в плоскости скольжения. В соответствии с указанным механизмом образования устойчивых дислокационных стенок, дислокации, двигаясь в своих плоскостях сколь-

жения, будут собираться в областях, где выполняется условие $F_{ск} = 0$.

Зная тензор термоупругих напряжений в кристалле σ и возможные типы дислокаций, можно из написанных ранее выражений найти типы и распределение малоугловых границ в кристалле данной ориентации. Выполненные нами расчеты термоупругих напряжений в кристалле с учетом определенных экспериментально типов дислокаций позволили определить, что в предположении об определяющей роли радиального теплоотвода, радиальные градиенты температуры в твердой фазе растущего кристалла не должны превышать 1—1.5 град/см для обеспечения «радиальной закалки» имеющихся в кристалле дислокаций и предотвращения их перераспределения в линии скольжения и малоугловые границы.

Модельные эксперименты по выращиванию «коротких» кристаллов в относительно изотермических условиях подтвердили теоретические выводы — формирования дислокационных стенок и малоугловых границ в этих условиях не происходило.

Использованная нами тепловая система из двух независимо управляемых нагревателей позволила обеспечить небольшие градиенты температуры в твердой фазе и при выращивании кристаллов большой длины, что, в конечном итоге, привело к решению задачи получения крупногабаритных слитков германия со средней плотностью дислокаций менее $5 \cdot 10^3$ см$^{-2}$, не содержащих малоугловых гра..

В результате выполнения работы впервые установлено, что формирование малоугловых границ в крупногабаритных слитках германия, выращиваемых по методу Чохральского, происходит преимущественно за счет движения дислокаций в твердой фазе выращиваемого кристалла под действием радиального градиента температуры.

Список литературы

1. *Мильвидский М. Г., Освенский В. Б.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 256 с.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ α–Bi_2O_3 ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

Ю. Ф. Каргин, А. В. Егорышева, Э. А. Кравченко, В. Ю. Воеводский

Оксид висмута (III) характеризуется наличием четырех полиморфных модификаций. Стабильными являются моноклинная α–Bi_2O_3, которая превращается при 1003 K в высокотемпературную гранецентрированную δ–Bi_2O_3, устойчивую до плавления при 1098 K. При охлаждении из расплава (или области устойчивости δ–фазы) фиксируются экзотермические эффекты при 1097 K (кристаллизация δ–фазы), 923 и 813 K (последовательные $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$) или 913 и 813 K ($\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$), отвечающие образованию метастабильных промежуточных модификаций: тетрагональной β–Bi_2O_3 и кубической объемно–центрированной γ–Bi_2O_3 [1—4].

Оптические характеристики Bi_2O_3 изучены ограниченно. В работах [5—7] представлены данные по оптическому поглощению аморфных и поликристаллических слоев оксида висмута (β–модификация), полученных напылением в вакууме на подложки из стекла. Авторы [5] полагают, что оптическое поглощение поликристаллического β–Bi_2O определяется разрешенными непрямыми переходами с шириной щели 1.74 ± 0.05 эВ и прямыми запрещенными переходами с $h\nu = 2.6$ эВ. В работе [6] межзонный переход при 2.6 эВ интерпретирован как непрямой. Результаты измерения дисперсии показателя преломления для различных оптических осей монокристаллов α–Bi_2O_3, полученных кристаллизацией из расплава [7], приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что величина двупреломления кристаллов α–Bi_2O_3 $\Delta = n_z - n_x = 0.21$ (при 0.589 мкм) больше, чем у кальцита $CaCO_3$.

Спектры отражения пленок δ–Bi_2O_3 в области энергий 1.0—40.0 эВ получены в работе [8]. Исходя из рассчитанных значений действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, авторы считают связи в Bi_2O_3 преимущественно ионными. Предполагается, что валентная зона формируется $2p$–орбиталями кислорода, а зона проводимости $6p$–орбиталями атомов висмута. При этом полагают, что Bi^{3+} катионы октаэдрически координированы O^{2-} анионами кислорода. Зона проводимости состоит из трех подзон за счет расщепления вырожденной $6p$–зоны в октаэдрическом кристалли-

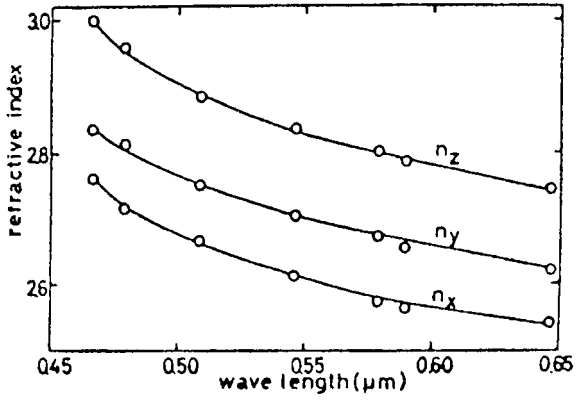


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления n_x, n_y, n_z в монокристалле α–Bi_2O_3 [7].

ческом поле анионов. Уровни энергии Bi 6*s*– и O 2*p*–орбиталей близки, и вклад Bi 6*s*–орбиталей в валентную зону нельзя исключить. Расчеты электронной структуры оксида висмута в литературе отсутствуют.

Необычные свойства были установлены в α–Bi_2O_3 и ряде других соединений висмута при исследовании спектров ядерного квадрупольного резонанса ^{209}Bi [9—12]. Обнаруженное расщепление всех резонансных линий ^{209}Bi в нулевом внешнем магнитном поле свидетельствует, по мнению авторов [10, 11], о существовании в α–Bi_2O_3 внутренних локальных магнитных полей порядка 200 Гс. Природа необычных магнитных свойств α–Bi_2O_3 остается невыясненной. В [14] обсуждаются особенности свойств α–Bi_2O_3 в области температур 450—570 K (аномалии на кривых ТСТ, ДСК, диэлектрической проницаемости, электропроводности) и высказываются гипотезы о наличии антисегнетоэлектрического упорядочения или существовании в электронной подсистеме возбужденного состояния ($E_g \sim 0.4$ эВ), близкого к основному. Однако отсутствие заметных структурных изменений в α–Bi_2O в этой области температур является препятствием, практически исключающим первое предположение. Недавние исследования колебательных спектров α–Bi_2O_3 в широкой области температур [15, 16] выявили отсутствие жесткого положения в моноклинной элементарной ячейке осей эллипсоида диэлектрической восприимчивости и возможность их «вращения» при изменении температуры.

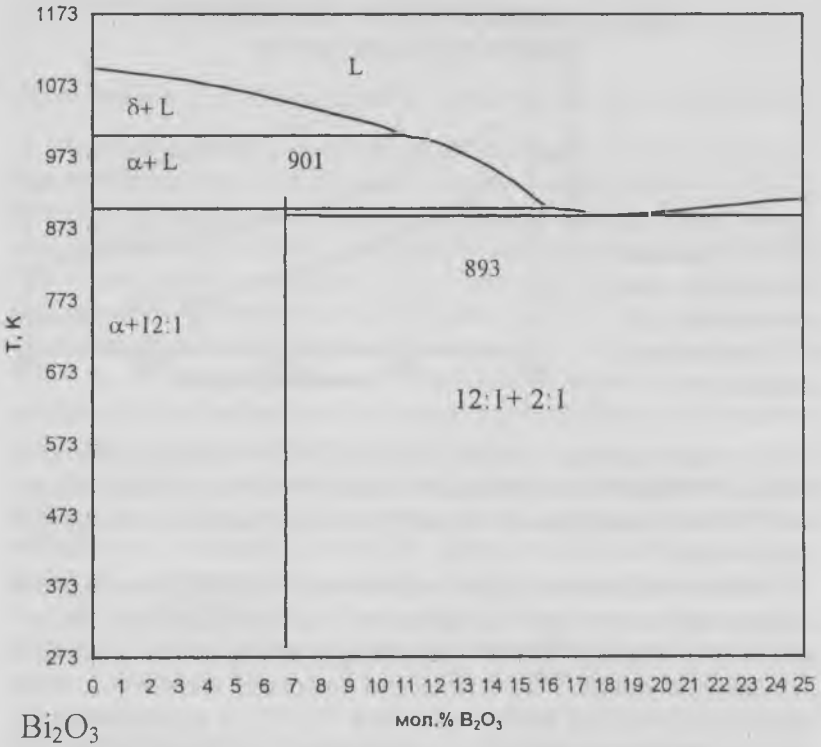


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3—B_2O_3 в области концентраций 0—25 мол. % оксида бора.

Монокристаллы α–Bi_2O_3 выращены нами методом кристаллизации из высокотемпературного раствора в расплаве. Состав исходной шихты выбирали в соответствии с областями кристаллизации α–Bi_2O_3 в системах Bi_2O_3—Li_2O [17] и Bi_2O_3—B_2O_3 (рис. 2): 6—7 мол. % Li_2CO_3 или 10—11 мол. % B_2O_3. Отметим, что специально проведенные нами эксперименты по синтезу указанного в [18] (и ошибочно нами [19]) конгруэнтно плавящегося бората висмута $3Bi_2O_3$:$1B_2O_3$ не подтверждают его существование. При кристаллизации расплава состава $3Bi_2O_3$:$1B_2O_3$ и при синтезе в твердой фазе (890 K, 10—15 суток) образцы представляли смесь силленита $Bi_{24}B_2O_{39}$ и бората висмута $2Bi_2O_3$:$1B_2O_3$. Спектр ЯКР

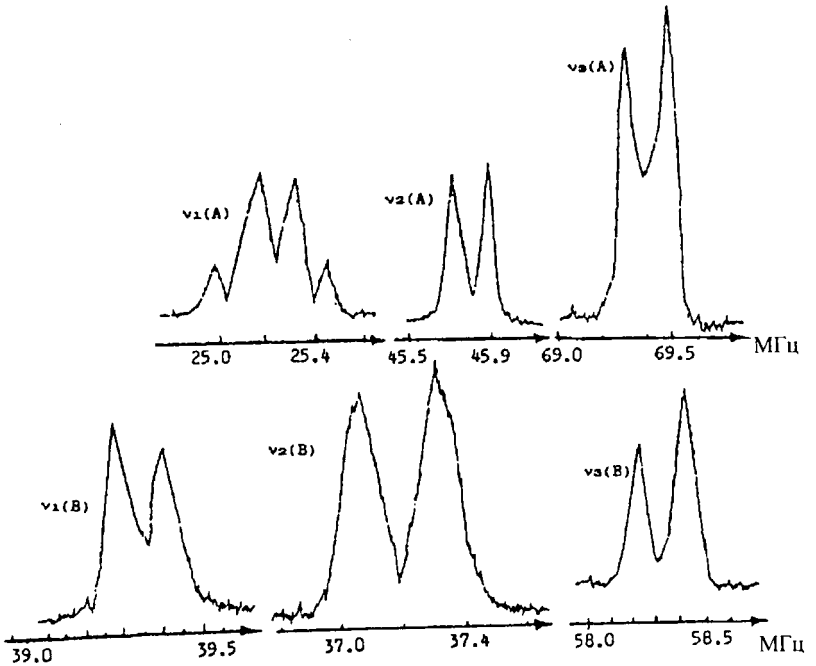


Рис. 3. Запись линий ^{209}Bi в спектре ЯКР α–Bi_2O_3 при 77 K для A–позиций ($e^2Qq/h \approx 556.7$ МГц, $\eta \approx 0.10$) и B–позиций ($e^2Qq/h \approx 482.6$ МГц, $\eta \approx 0.40$).

^{209}Bi этих образцов оказался тождественным спектру соединения $2Bi_2O_3{:}1B_2O_3$.

Выращивание кристаллов α–Bi_2O_3 проводили на воздухе из платиновых тиглей (∅ = 30, h = 70 мм) на установке «Донец–1» с резистивным нагревателем. В качестве затравки использовали Pt стержень. Скорость вытягивания составляла 0.1—0.5 мм/ч, вращения затравки — 8—20 об/мин. Скорость снижения температуры не превышала 1.5 град/ч. Были получены були желтого цвета диаметром до 15 мм и длиной до 30 мм. В нижней части були обычно реализовывался ячеистый рост с заметным количеством включений (растворителя) зеленовато–серого цвета по границам блоков. Для измерения спектров поглощения в видимой области, спектров ЯКР,

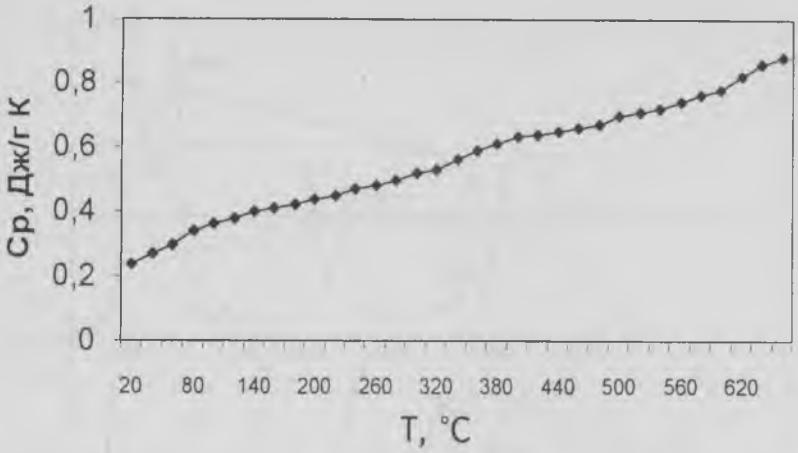


Рис. 4. Зависимость теплоемкости монокристалла α–Bi_2O_3 от температуры.

ДТА, ДСК из выращенных кристаллов вырезали образцы, не содержащие включений.

Результаты исследования кристаллов α–Bi_2O_3 подтвердили наличие в спектрах ЯКР расщепления всех резонансных линий ^{209}Bi в нулевом (земном) внешнем магнитном поле (рис. 3). На кривых ДТА, ТГ, ДСК в области температур до 500°С аномалий не обнаружено. В качестве иллюстрации на рис. 4 приведена температурная зависимость теплоемкости монокристалла α–Bi_2O_3 (прибор DSC 404, Netzsch). Совокупность результатов высокотемпературных исследований динамики решетки α–Bi_2O_3 и данные по нейтронной дифракции позволяют предположить, что аномалии физических свойств (в частности, максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости) оксида висмута в области 500—600 К обусловлены изменениями в его электронной подсистеме. Согласно данным СКВИД–магнитометрии [12, 13], α–Bi_2O_3 обладает положительной (парамагнитной) восприимчивостью, и 6*sp*–оболочка атомов висмута имеет эффективный магнитный момент порядка 0.1 магнетона Бора, который создает на ядрах Bi сверхтонкое поле порядка 50 Э, что согласуется с оценками по расщеплениям спектров ЯКР соединений висмута. Т. е. локальные магнитные поля на ядрах висмута с большой долей вероятности являются

сверхтонкими полями, и принципиально важным представляется вопрос о механизме их упорядочения, которое в α–Bi_2O_3 наблюдается в температурном интервале от 30 до 400 K. Малая величина эффективного магнитного момента и широкий интервал температур не позволяют использовать привычные представления о косвенных (или суперобменных) взаимодействиях, объясняющих антиферромагнитное упорядочение в соединениях переходных или редкоземельных элементов. Вероятно, что в соединениях висмута магнитное упорядочение является следствием локального упорядочения электрических дипольных моментов. Механизмом, связывающим магнитные и электрические свойства соединений висмута и ответственным за магнитное упорядочение, может служить продольный магнетоэлектрический эффект, экспериментально обнаруженный у α–Bi_2O_3 при 4.2 K [13].

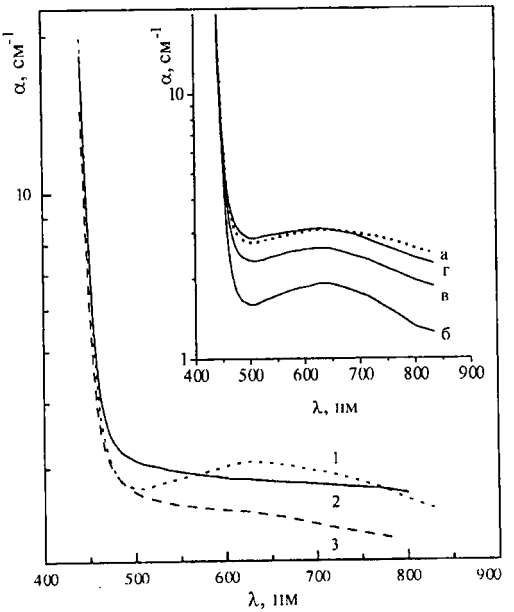


Рис. 5. Спектр поглощения образцов α–Bi_2O_3, вырезанных из кристаллов № 1, 2, полученных в системе Bi_2O_3—Li_2O и № 3 — Bi_2O_3—B_2O_3. На вставке: спектры поглощения кристалла 1 до термообработки (а); после отжига в вакууме 650°C, $t = 2$ ч (б); отжига на воздухе 500°C, $t = 60$ ч (в); отжига в вакууме 500°C, $t = 2$ ч (г).

Край фундаментального поглощения кристаллов α–Bi_2O_3 соответствует оптическим переходам с $h\nu \approx 2.8$ эВ (рис. 5). В спектрах поглощения некоторых кристаллов, выращенных из раствора в расплаве в системе Bi_2O_3—Li_2O, в области 500—800 нм наблюдается

широкая бесструктурная полоса, природа которой не изучена. Ее появление, возможно, связано со структурными дефектами, возникающими в процессе роста кристалла. Высокотемпературный отжиг образцов на воздухе или в вакууме, а также фотовозбуждение светом из интервала длин волн 350—500 нм не оказывают влияния на интенсивность этой полосы. Интересная особенность наблюдается при отжиге кристаллов α–Bi_2O_3. Первый отжиг в вакууме ($P = 2.6—10^{-2}$ Па) при температуре 650°С в течение 2 ч приводит к «просветлению» кристалла равномерно во всем исследованном спектральном диапазоне (после каждой термообработки образцы полировали). Возможно, что это просветление обусловлено залечиванием микропустот, находящихся вблизи поверхности кристалла. Последовательные последующие отжиги на воздухе (T = 500°С, t = 60 ч) и в вакууме (T = 500–С, t = 2 ч) увеличивают величину коэффициента поглощения, возвращая ее к исходному значению (рис. 5). Дальнейшие отжиги в вакууме и на воздухе практически не влияют на поглощение кристаллов.

При отжиге кристаллов α–Bi_2O_3 на воздухе или в вакууме при 500—650°С поверхность полированных образцов становится шероховатой и мутнеет. Предположение о том, что в процессе отжига происходит возможный распад твердого раствора на основе α–Bi_2O_3 и выделение второй фазы не подтверждается данными РФА поверхности таких образцов. По мере увеличения длительности отжига в вакууме на рентгенограмме, кроме основных максимумов с *hkl*, отвечающих ориентации поверхности образца, проявляются дифракционные максимумы, соответствующие поликристаллическому α–Bi_2O_3. Т. е., по–видимому, при отжиге в вакууме вследствие испарения компонентов происходит термическое «травление» кристалла (источниками которого являются дислокации, границы блоков, дефекты механической полировки и т. п.) и нарушается монокристалличность поверхности образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 96-03-34238.

Список литературы

1. *Sillen L. G.* X–ray studies of Bismuth Trioxide // Arkiv Kemi. miner. geologi. 1937. Ser. A12.№ 18. P. 1—15.

2. *Gattow G., Schutze D.* Uber ein Wismut(III)-oxid mit hoherem Sauerstoffgehalt (β-Modifikation) // Z. anorg. allg. Chem. 1964. V. 328. № 1—2. P. 44—68.
3. *Levin E. M., Roth R. S.* Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi_2O_3 // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. № 2. P. 189—195; II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi_2O_3. P. 197—206.
4. *Harwig H. A.* // On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ, and δ-Phases // Z. anorg. allg. Chem. 1978. V. 444. P. 151—166.
5. *George J., Pradeep B., Joseph K. S.* Opical Properties of β-Bi_2O_3 Thin Films // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 103. P. 607—612.
6. *Debies T. P., Rabalais J. W.* X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi_2X_3, X = O, S, Se, Te // Chem. Phys. 1977. V. 20. № 2. P. 277—283.
7. *Yyoshio I.* Single crystal growth of α-Bi_2O_3 // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 1551—1556.
8. *Agasiev A. A., Bagiev V. E., Mamedov A. M., Guseinov Ya. Yu.* VUV Reflection Spectra and Electron Structure of Bi_2O_3 // Phys. stat. sol. (b). 1988. V. 149. P. K191—K195.
9. *Kravchenko E. A., Orlov V. G., Suan Hai Fam, Kargin Yu. F.* *sup*209Bi NQR and Magnetic Properties of Bismuth Oxide-Based Compounds // Z. Naturforsch. 1998. V. 53a. P. 504—513.
10. *Семин Г. К., Парыгин А. В., Богуславский А. А.* Спектры ЯКР *sup*209Bi и локальные магнитные поля на атомах висмута в α-Bi_2O_3 // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1412—1414.
11. *Kravchenko E. A., Orlov V. G.* Local Magnetic Fields in some Bismuth Compounds. A Survey of Experimental Evidences // Z. Naturforsch. 1994, V. 49a. P. 418—424.
12. *Ainbinder N. E., Volgina G. A., Kravchenko E. A. et al.* // *sup*209Bi NQR Powder Spectra Influenced by Local and Applied Magnetic Fields // Z. Naturforsch. 1994. V. 49a. P. 425—432.
13. *Kharkovskii A. I., Nizhankovskii V. I., Kravchenko E. A., Orlov V. G.* Magnetic Properties of Bismuth Oxide α-Bi_2O_3 // Z. Naturforsch. 1996. V. 51a. P. 665—666.
14. *Орлов В. Г., Буш А. А., Иванов С. А., Журов В. В.* Аномалии физических свойств α-формы оксида висмута // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 3. С. 865—870.
15. *Kuz'menko A. V., Tishchenko E. A., Orlov V. G.* Transverse optic modes in monoclinic α-Bi_2O_3 // J. Phys.: Condens. Mater. 1996. V. 8. P. 6199—6212.
16. *Denisov V. N., Ivlev A. N., Lipin A. S.* Raman spectra and lattice dynamics of single-crystal α-Bi_2O_3 // J. Phys.: Condens. Mater. 1997. V. 9. P. 4967—4978.
17. *Levin E. M., Roth R. S.* Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi_2O_3 // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1964. V. 68A. № 2. P. 197—206.
18. *Заргарова М. И., Мустафаев Н. М., Шустер Н. С.* Система CuO—B_2O_3 // Неорганич. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 74—79.
19. *Каргин Ю. Ф., Егорышева А. В.* Синтез и особенности строения $Bi_{24}B_2O_{39}$ со структурой силленита // Неорганич. материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 859—863.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdTe И $Cd_{1-x}Zn_xTe$

П. Г. Криницын, С. П. Попов, Ю. А. Чульжанов, Г. М. Рылов

В настоящее время для решения многих задач науки и техники требуется точное знание свойств ионизирующих излучений в широком диапазоне энергий. Перспективным материалом для спектрометрии рентгеновского и γ–излучения является CdTe и твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ с $x = 0.1—0.3$. Теоретические значения величин детекторных характеристик $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe являются рекордными по сравнению с большинством традиционных полупроводниковых материалов [1]. Кроме того, детекторы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe не требуют глубокого охлаждения, (как, например, германиевые детекторы) и, следовательно, гораздо удобнее и практичнее. Для получения высококачественного $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe с необходимыми спектрометрическими характеристиками необходимо решение целого ряда сложных технологических задач. Важнейшим фактором, определяющим все свойства материала, особенно электрофизические, является содержание остаточных фоновых примесей. Это справедливо, в том числе, для $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe — широкозонных материалов, собственная концентрация свободных носителей заряда у которых находится на уровне 10^6 $см^{-3}$ [2]. Поэтому любая электрически активная примесь, концентрация которой превышает эту величину, заметно влияет на электрические свойства кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe. Отсюда ясна основная трудность в получении $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe спектрометрического качества. Поэтому важным представляется получение материала из высокочистых исходных веществ, имеющих низкое содержание не только примесей металлов, но и газообразных и газообразующих примесей, таких как кислород, углерод и др.

Высокочистые исходные вещества получали по оригинальным методикам с использованием комплекса методов очистки. Специальная методика подготовки кварцевых ампул, включающая многократную мойку, сушку, высокотемпературную прокалку под вакуумом позволила свести к минимуму влияние примесей материала контейнера на чистоту исходных кадмия, цинка, теллура. Высокочистый теллур получали, используя химические, дистилляционные

и кристаллизационные методы очистки. Полученный теллур чистоты 7N не имеет аналогов по содержанию газообразных и газообразующих примесей. Кадмий и цинк очищали при помощи многократной дистилляции через слой окиси в динамическом вакууме и других операций. Очищенные кадмий и цинк имеют общее содержание основного вещества на уровне 99.99999 и 99.99995 мас. % соответственно. Удаление примесных газов из свободного объема ампулы после каждой стадии очистки позволило снизить концентрацию газообразных и газообразующих примесей на финальных стадиях очистки до уровня менее $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %. Легирующую добавку ($CdCl_2$) также дополнительно очищали дистилляцией и направленной кристаллизацией.

Для сведения к минимуму влияния примесей, попадающих в материал при взятии навески, исходные вещества загружали в подготовленную кварцевую ампулу в герметичном боксе, позволяющем вести процесс загрузки исходной шихты и точного взвешивания компонентов в инертной атмосфере. После загрузки вещества ампулу подключали к вакуумной системе, и отпаивали при давлении порядка $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Поскольку давление паров кадмия при температуре плавления CdTe (1092°C) превышает 10 атм, то велика вероятность взрыва ампулы при непосредственном сплавлении компонентов. Кроме того, чем выше температура процесса, тем выше скорость диффузии примесей из стенок кварцевого контейнера. Нами была разработана оригинальная методика синтеза, позволяющая вести процесс при температурах на 300—400°C ниже точки плавления CdTe. Разработанная методика исключает возможность разгерметизации ампулы и сводит к минимуму загрязнение материала примесями из стенок контейнера.

После синтеза проводили многократную дополнительную очистку CdTe от примесных газов. Процессы синтеза, очистки и выращивания кристалла совмещены в одной ампуле, что позволяет быстро и с минимальными затратами получать материал спектрометрического качества.

Кристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe выращивали из стехиометрического расплава методом Бриджмена и из раствора в расплаве теллура в вертикальной трехзонной печи. Были проведены эксперименты

по определению влияния условий кристаллизации $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe из стехиометрического расплава и раствора–расплава с различной концентрацией теллура на кристаллическое совершенство получаемых слитков. Установлена важная роль осевого температурного градиента G вблизи фронта кристаллизации и скорости роста на процесс формирования слитка $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe. Поскольку при кристаллизации из обогащенного теллуром расплава происходит постоянное обогащение жидкой фазы теллуром, так как CdTe уходит в твердую фазу, то при отсутствии охлаждения, и даже при условии постоянства скорости охлаждения раствора–расплава, темп кристаллизации, то есть скорость роста, замедляется [4]. Это приводит к тому, что при постоянной скорости опускания ампулы скорость кристаллизации к концу роста изменяется более чем в 200 раз. Кроме того, фронт кристаллизации оказывается движущимся относительно выбранной точки печи. Эти факторы могут ухудшить качество кристаллов. Поэтому необходимо знание точной зависимости скорости охлаждения раствора–расплава от скорости роста, состава и геометрии контейнера. Так, для случая кристаллизации раствора–расплава в цилиндрической части ампулы не трудно получить зависимость текущей температуры от времени, прошедшего с начального момента кристаллизации $T(t)$.

$$T = T_{\mathrm{CdTe}} - \left[\frac{1}{T_{пл} - T_0} - \frac{\rho S V_{кр}\, t}{const \cdot M}\right]^{-1}, \qquad (1)$$

где M — масса навески (г), ρ — плотность CdTe (г/см^3), S — сечение ампулы (см^2), $V_{кр}$ — скорость кристаллизации (см/ч), T_0 — температура (°С), от которой происходит программируемое охлаждение раствора–расплава с температурой плавления $T_{пл}$ (°С), T_{CdTe} — температура плавления CdTe (°С), *const* — константа, зависящая от формы линии ликвидуса.

В случае кристаллизации в конической части ампулы зависимость высоты затвердевшей части конуса от температуры имеет вид:

$$h = \sqrt[3]{\frac{12MH^2}{\pi\rho\Phi^2}\int_{T_2}^{T_1} i(T)dT},$$

где h — текущая высота (см), H — высота конуса (см), Φ — максимальный диаметр конуса (см), $i(T)$ — темповая функция (скорость изменения доли твердой фазы от температуры) [4], вид которой зависит от формы линии ликвидуса.

Поскольку $V_{кр} = V_{охл} \cdot dh/dTx$, можем получить выражение для скорости кристаллизации в конической части:

$$V_{кр} = 4i(T)V_{OX}\left(\frac{M}{\pi\rho}\right)^{1/3}\left(\frac{H}{12\Phi}\right)^{2/3}\left[g(T) - g(T_0)\right]^{-2/3}, \qquad (2)$$

где T — текущая температура, T_0 — температура, соответствующая началу кристаллизации данного состава, $g(T)$ — зависимость доли закристаллизовавшегося CdTe от температуры.

Аналогично, как и в случае кристаллизации в цилиндрической области (1), можем написать уравнение, позволяющее найти зависимость $T(t)$ для кристаллизации в конусе, которая соответствует постоянной скорости кристаллизации:

$$t = \frac{1}{V_{кр}}\int_{T_0}^{T} f(T)dT, \qquad (3)$$

где $f(T)$ — правая часть уравнения (2).

Сложный для аналитического решения интеграл (3) вычисляли с использованием численных методов интегрирования.

Заданный режим охлаждения печи поддерживали при помощи микропроцессорного программируемого регулятора температуры «Протерм 100», для чего расчетную кривую охлаждения разбивали на несколько линейных участков.

Для контроля качества кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe использовали оптическую микроскопию. На основе обычного проекционного микроскопа и проекционного сканера фирмы «Унискан» (г. Новосибирск) было создано устройство, позволяющее проводить исследования материалов, прозрачных в ближнем ИК–диапазоне [3].

Сканер через специальный переходник закрепляли на тубусе микроскопа так, чтобы фоточувствительная линейка помещалась в плоскости действительного изображения, построенного объективом микроскопа. Значение освещенности в каждой точке оцифровывалось 8–разрядным АЦП. Связь с компьютером осуществлялась по кабелю через контроллер, установленный на шине ISA компьютера. Программное обеспечение сканера позволяет получать изображение на экране компьютера, выбирать нужный фрагмент изображения объекта для последующей записи на диск, проводить коррекцию коэффициента контрастности и диапазона яркостей. Запись выбранного фрагмента изображения на диск осуществляется в формате TIFF, который совместим с большинством графических редакторов, применяемых для обработки изображений. Оптическое разрешение системы позволяет наблюдать дефекты с размерами порядка 1 мкм. С помощью этой установки изучали особенности захвата включений теллура в кристаллах, выращенных в разных условиях.

Найдено, что температура начала программируемого охлаждения раствора–расплава в широком диапазоне температур не влияет на монокристалличность получаемых слитков. В области твердой фазы, сформировавшейся до начала программируемого охлаждения и в самом его начале, всегда обнаруживали крупные включения теллура с ограненным краем, ориентированным в направлении роста кристалла. Слитки CdTe в этой области были, как правило, монокристаллическими.

Установлено, что при осевом температурном градиенте 0.4—0.6 град/мм, независимо от скорости роста, слитки содержат крупные, видимые невооруженным глазом включения теллура, сосредоточенные вблизи оси слитка. При градиенте более 1.2 град/мм крупные включения отсутствуют. При градиенте порядка 1.5—1.8 град/мм и условии $G_{тв} > G_{ж}$ содержание включений размером больше 10 мкм не превосходит $5 \cdot 10^3$ см$^{-3}$, а их распределение близко к равномерному.

Установлено, что легирование хлором не приводит к заметному изменению концентрации включений и их размеров.

При выращивании CdTe из стехиометрического расплава, общее содержание включений меньше, чем при выращивании из раство-

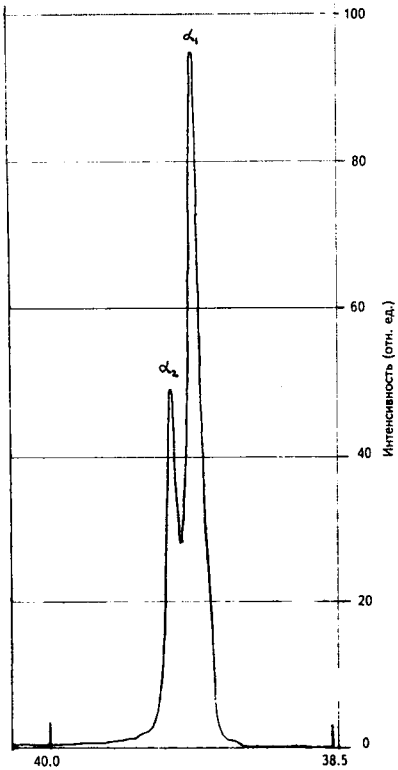


Рис. 1. КДО поверхности скола образца CdTe.

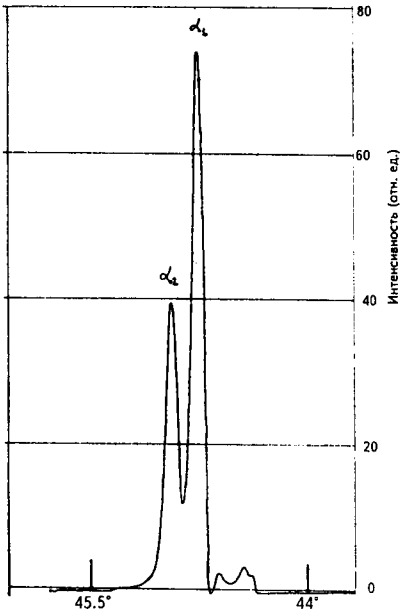


Рис. 2. LiF, эталонный образец. $N_d < 10^3$ см$^{-2}$.

ра–расплава. Это можно объяснить миграцией включений на внутренние границы и поверхность кристалла при высоких температурах, требующихся при выращивании стехиометрического CdTe. Установлено, что высокотемпературный отжиг CdTe позволяет устранить из объема образца все включения, видимые в ИК–микроскоп.

Проведены исследования зависимости свойств и структурного совершенства кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe от условий роста, легирования и термообработки.

Крупные монокристаллы CdTe были изучены на рентгеновской установке [5] с целью оценки совершенства кристаллической решетки. Микрофокусный источник рентгеновских лучей (CuK_α–излучение), длинный коллиматор и малые размеры рентгеновского пучка позволяют измерять разориентировки менее 30″. Измерения на гониометре и запись кривых дифракционного отражения (КДО) рефлекса CuK_α показали достаточно малое значение полуширины КДО, то есть $\Delta\omega_{1/2}$, равное 1.8—2.4′ в разных точках и различных образцах CdTe (рис. 1, 2). Поскольку КДО измерялась не по стандартной схеме двухкристального спектрометра, то оценка дефектности решетки проводилась посредством сравнения с известными эталонными кристаллами LiF, Ge, алмаза. Полуширина КДО рефлекса 200 CuK_α кристалла LiF с плотностью дислокаций $N_d = 10^3$ $см^{-2}$ равна $\Delta\omega_{1/2}$ угловых минут. Для малодислокационных (N_d = 10—10^2 $см^{-2}$) кристаллов Ge и алмаза (рефлекс 111 $CuK_{\alpha 1}$) $\Delta\omega_{1/2}$ = 1.7′ и $\Delta\omega_{1/2}$ = 1.8′ соответственно. На основании сравнения с приведенными выше значениями можно сделать заключение, что N_d кристаллов CdTe не превышает уровня 10^4 $см^{-2}$.

Рентгеновские исследования и измерения величины произведения подвижности носителей заряда на время их жизни ($\mu\tau$) показали близкие значения $\Delta\omega_{1/2}$ и $\mu\tau$ для кристаллов, выращенных в разных условиях. Для кристаллов, выращенных из раствора–расплава с разной степенью легирования, величины $\mu\tau$ и удельного сопротивления ρ различаются незначительно: удельное сопротивление — на порядок, $\mu\tau$ — в 2—3 раза. Полученные кристаллы характеризуются достаточно высоким спектрометрическим качеством. Энергетическое разрешение по линии γ–квантов изотопа Am^{241} не превышает 1.5 кэВ для лучших образцов, а по линии Fe^{55} 0.57 кэВ (рис. 3). В случае выращивания кристаллов из стехиометрического расплава характеристики $\mu\tau$ и ρ совершенно не обеспечивают спектрометрического качества материала. Установлено, что концентрация легирующего элемента в матрице кристалла значительно меньше (более чем на порядок) концентрации, вводимой в исходную навеску.

Исследования ИК–спектров пропускания позволили сделать вывод о близости примесного состава легированных кристаллов, подвергнутых термообработке и без нее, а также кристаллов с вы-

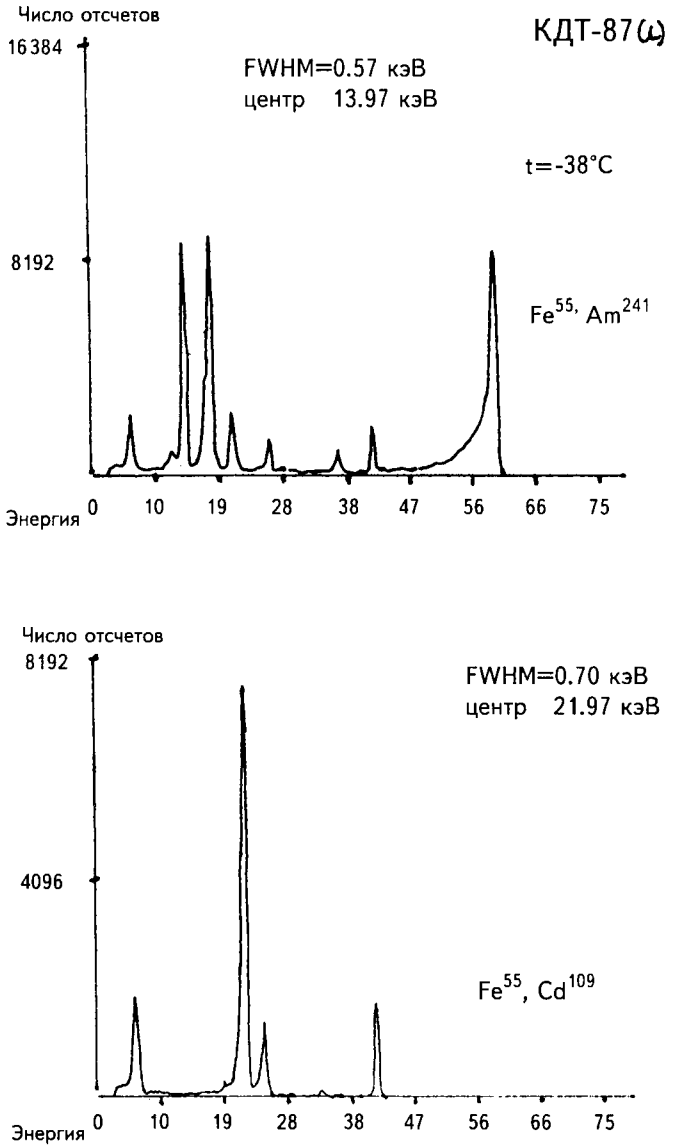


Рис. 3. Спектры γ–квантов изотопов Fe^{55}, Cd^{109}, Am^{241}.

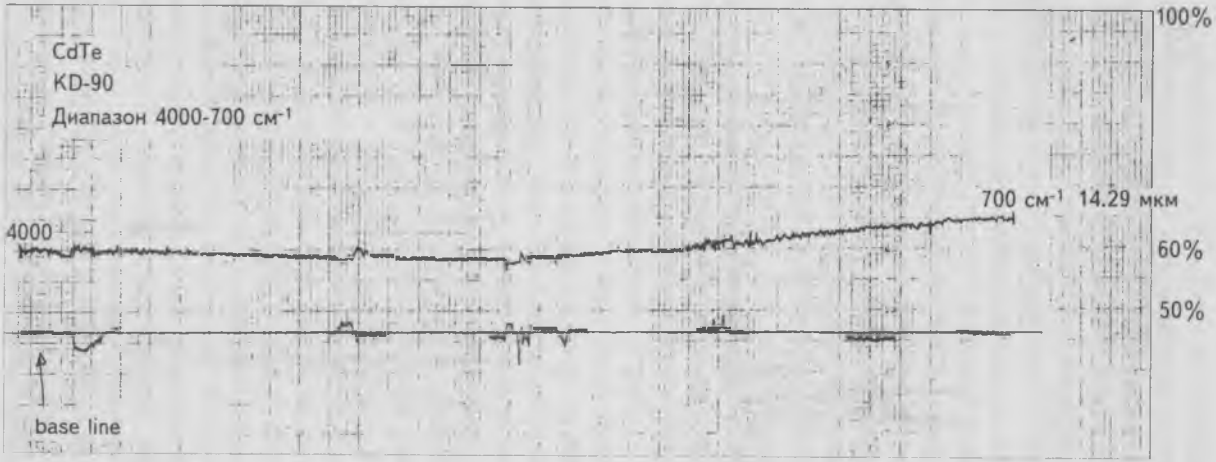


Рис. 4. Спектр ИК–пропускания CdTe в диапазоне 3—14 мкм.

соким и низким содержанием включений. Установлено возрастание коэффициента пропускания в длинноволновой области спектра (рис. 4), что, вероятно, связано с присутствием в материале включений, не разрешаемых в оптический микроскоп.

Таким образом, разработана технологическая цепочка получения кристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe спектрометрического качества. В результате исследования кристаллов различными методами установлено, что их свойства, такие как энергетическое разрешение, полуширина КДО, размеры и концентрация включений теллура, пропускание в дальней ИК–области и др. отвечают лучшим кристаллам $Cd_{1-x}Zn_xTe$ и CdTe, полученным в настоящее время.

Список литературы

1. *Акимов Ю. К., Игнатьев О. В., Калинин А. И., Кушнирук В. Ф.* Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике. М.: Энергоатомиздат, 1989. 344 с. ISBN 5-283-02944-1.
2. *Oda O., Hirata K. et al.* Applied Physics. Jap. 1986. V. 55. № 11. P. 1084—1900.
3. *Чульжанов Ю. А., Фурсенко Б. А., Молчанов В. К. и др.* Простое устройство для изучения материалов, прозрачных в ближнем ИК–диапазоне // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 3. С. 137—138.
4. *Тимофеева В. А.* Рост кристаллов из растворов–расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
5. *Рылов Г. М.* Рентгеновский спектрометр на основе гониометра ГУР–5 для измерения параметров элементарной ячейки больших и малых кристаллов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1982. № 27. С. 104—110.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАВЛЕНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.33; 0.50; 0.67)

Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов

Наиболее термодинамически устойчивым зарядовым состоянием церия в соединениях с кислородом является Ce^{4+}. Вероятно, поэтому в литературе отсутствуют данные по синтезу и свойствам соединения $CeMnO_3$ и твердых растворов на его основе с $Me^{II}MnO_3$ (Me^{II} = Ca, Sr, Ba). Можно предполагать, что такие соединения со структурой перовскита могут быть синтезированы в восстановительных условиях (аргон, вакуум, температура выше 1500°C). Однако легкая восстанавливаемость кислородных соединений марганца при повышенных температурах может создавать дополнительные препятствия для синтеза этих соединений.

Авторами настоящей работы изучена возможность синтеза и получения кристаллических материалов составов $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ для x = 0.33; 0.50; 0.67 методом прямого индукционного плавления в холодном тигле в воздушной атмосфере. Использованы исходные материалы CeO_2, $SrCO_3$, MnO_2 марки ОСЧ. Ранее этим методом при проведении процесса плавления и кристаллизации в воздушной атмосфере (T = 1800—2100 K) нами были получены небольшие монокристаллы соединений $CeAlO_3$, $CeNbO_4$, $CeTaO_4$, что, вероятно, обусловлено стабилизирующим влиянием второго компонента (Al^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+} для получения степени окисления Ce^{3+} [1].

По данным ТГ анализа и изотермического отжига (T = 1150 K, 3 ч), увеличение веса плавленых образцов не превышает 0.25 % (см. таблицу). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ показал, что полученные плавленые неотожженные материалы не однофазны (см. таблицу). Так, если $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ в основном содержит фазу со структурой перовскита псевдокубической симметрии с a_0 = 3.872 Å (~ 90 %), то содержание этой фазы с a_0 = 3.859 Å в составе $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ составляет ~ 60—70 %, а в составе $CeMnO_3$ она практически отсутствует, к тому же он оказался плохо кристаллизованным, содержащим в качестве основы фазу флюорита с a = 5.428 Å.

Измерения температурной зависимости электропроводности полученных материалов в интервале 77—380 K показали, что соста-

Таблица

Исходный состав	Фазовый состав плавленого материала		$\frac{R_{max}}{R_{293}}$	T_{max}, K	Δp, %
	основная фаза	примеси			
$CeMnO_3$	флюорит, a = 5.428 Å		$R_{293} > 10^9$		0.224
$Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	перовскит, a_0 = 3.859 Å ~ 60—70 %	флюорит, a = 5.43 Å, MnO	4.3	164	0.139
$Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_4$	перовскит, a_0 = 3.872 Å ~90 %	флюорит, a = 5.43 Å	5.1	176	0.173
$Ce_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$	кубический перовскит, a_0 = 3.865 Å	ромбическ. перовскит, a = 5.45 Å, b = 5.48 Å, c = 7.73 Å			

вы, содержащие фазу со структурой перовскита, имеют величины сопротивлений R = 2—150 Ом и при T = 164—176 K максимумы R, характерные для материалов с гигантским магнетосопротивлением.

Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости мостовым методом в интервале температур 77—300 K свидетельствуют, что резкое возрастание значений χ наблюдается с температур, близких к R_{max}. Образцы этих составов, охлажденные до жидкого азота, интенсивно притягиваются к магниту до температуры ~150 K. На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления ρ без магнитного поля и в магнитном поле H = 27 кЭ, а также магнетосопротивления $\delta(\rho(27\ кЭ) - \rho(0))/\rho(0)$ неотожженных образцов для двух составов системы $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$. Видно, что максимумы магнетосопротивления находятся при T = 150 K и достигают значения ~70 %.

Таким образом, проведенные измерения позволяют сделать вывод о проявлении в синтезированных составах $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ и $Ce_{0.5}Sr_{0.2}MnO_3$ ферромагнетизма и гигантского магнетосопротивления, аналогично наблюдаемым в твердых растворах $Ln_{1-x}M^{II}_xMnO_3$

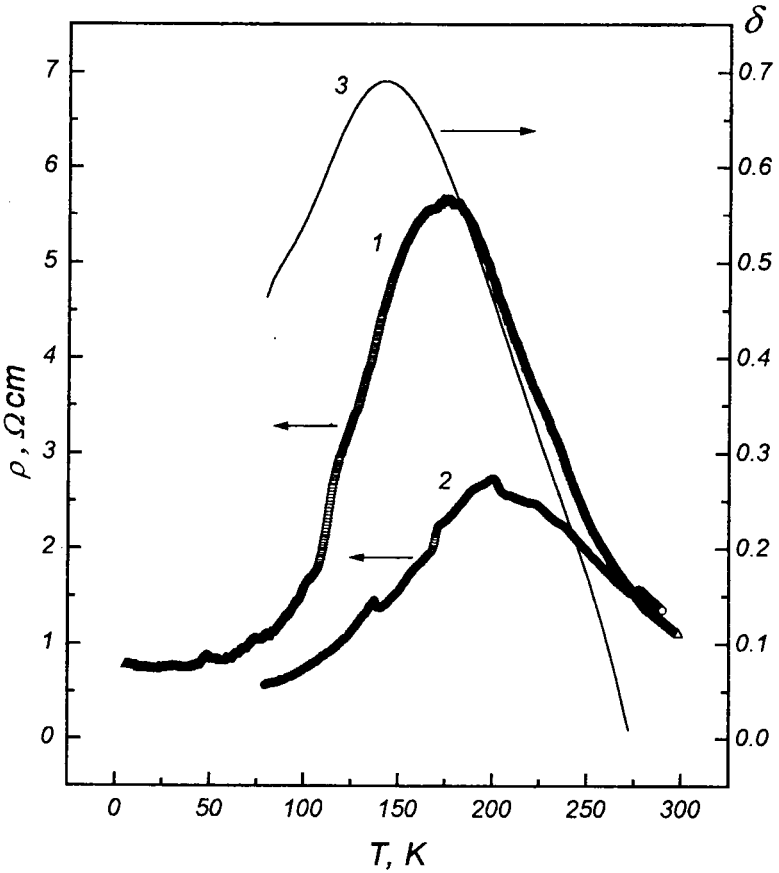


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления без магнитного поля (*1*), в магнитном поле $H = 27$ кЭ (*2*) и магнетосопротивления δ (*3*) для состава $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$.

других лантаноидов и связанных с возникновением в кристаллической решетке со структурой перовскита сопоставимых концентраций ионов разновалентного марганца.

Раво с сотрудниками [2] указали на возможность синтеза (по керамической технологии) твердых растворов $Ca_{1-x}Me_xMnO_3$ (Me = Ce^{4+}; Th^{4+}), проявляющих свойства ферро– или антиферромагнети-

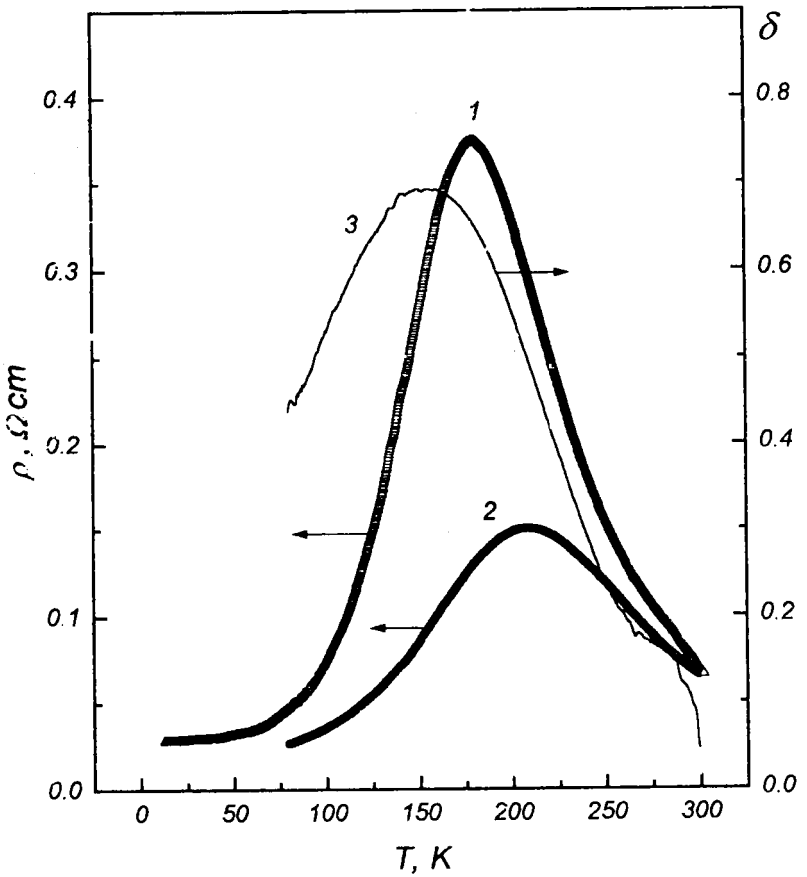


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления без магнитного поля (1), в магнитном поле $H = 27$ кЭ (2), и магнетосопротивления δ (3) для состава $Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

ков при концентрациях $0 < x < 0.12$. В [3] при исследовании эффекта Холла в керамических образцах $La_{0.6}Ce_{0.07}Sr_{0.33}MnO_3$ сделан вывод, что церий имеет валентность +4 и играет роль однозарядного донора.

Определение зарядового состояния Се в полученных в настоящей работе составах является предметом дальнейших исследований авторов.

Список литературы

1. *Шелых А. И., Жданович Н. С., Мелех Б. Т. и др.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 3. С. 817—821.
2. *Raveau et al.* Abstracts MRS Fall Meeting, Boston, 30.XI—04.XII, 1998. P. 321.
3. *Зайнуллина Р. И., Бебенин Н. Г. и др.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 11. С. 2085—2088.

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$ (Ln = La—Eu, Me^{II} = Sr, Ca), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ВЧ ПЛАВЛЕНИЯ

Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов, Ю. М. Байков, Л. И. Арутюнян

Повышенный интерес к твердым растворам $Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$ (Ln = La—Eu; Me^{II} = Sr, Ca), объясняется тем, что у них вблизи температуры Кюри T_c наблюдается колоссальное магнетосопротивление [1, 2]. Близкие по составу аналогичные соединения с частичным замещением марганца на кобальт являются также перспективными электродными материалами для высокотемпературных электрохимических ячеек с твердым электролитом.

Основным методом синтеза этих материалов из–за высокой температура плавления ($T_{пл}$ = 2100 K) и в настоящее время остается твердофазное спекание. Немногочисленные успешные попытки получения монокристаллов этих соединений достигнуты лишь при использовании метода оптической зонной плавки, как завершающего этапа операций синтеза, прессования, спекания и зонной перекристаллизации полученной заготовки.

В настоящей работе обобщен опыт авторов по применению метода прямого ВЧ плавления в холодном тигле для синтеза и кристаллизации плавленых твердых растворов $Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$ (Ln = La—Eu; Me^{II} = Sr, Ca), а также изучению магнитных и электрических свойств этих материалов. Использовались ВЧ генератор, мощностью 60 кВт с рабочей частотой 5.28 МГц, «холодные тигли» диаметром 50—80 мм, исходные материалы Ln_2O_3, $Me^{II}CO_3$, MnO_2 марки ОСЧ. Плавление и направленная кристаллизация расплава со скоростью 10—12 мм/ч проводились в воздушной атмосфере.

Полученные слитки, весом до одного килограмма, имели зональное строение: донный и боковой гарниссаж, «крышу» и срединную часть, в верхней области которой, примыкающей к крыше, могут обеспечиваться наилучшие температурные условия кристаллизации расплава.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что описанным методом удается синтезировать твердые растворы $Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$ заданного состава со структурой перовскита и плотностью 95 % от

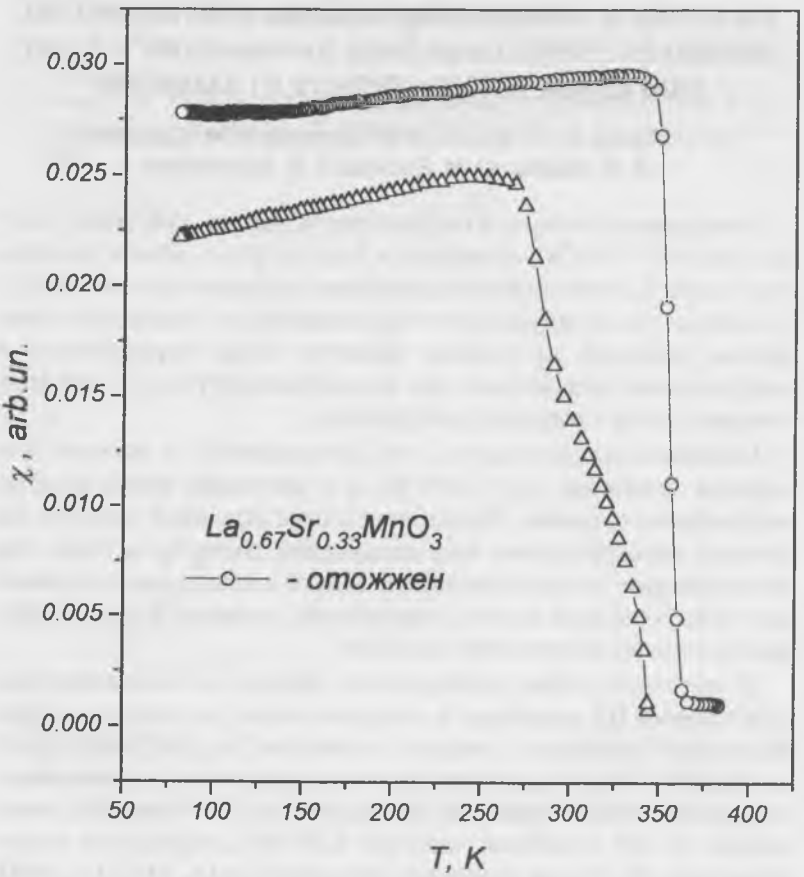


Рис. 1. Зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от температуры для неотожженного и отожженного образцов $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$.

рентгеновской практически во всем объеме слитка, однако степень их кристаллической сформированности оказывается различной в вышеуказанных зонах. Так, если донный, боковой гарниссаж и нижняя часть середины слитка для всех составов являются мелкокристаллическими, то для составов $Ln_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, как правило,

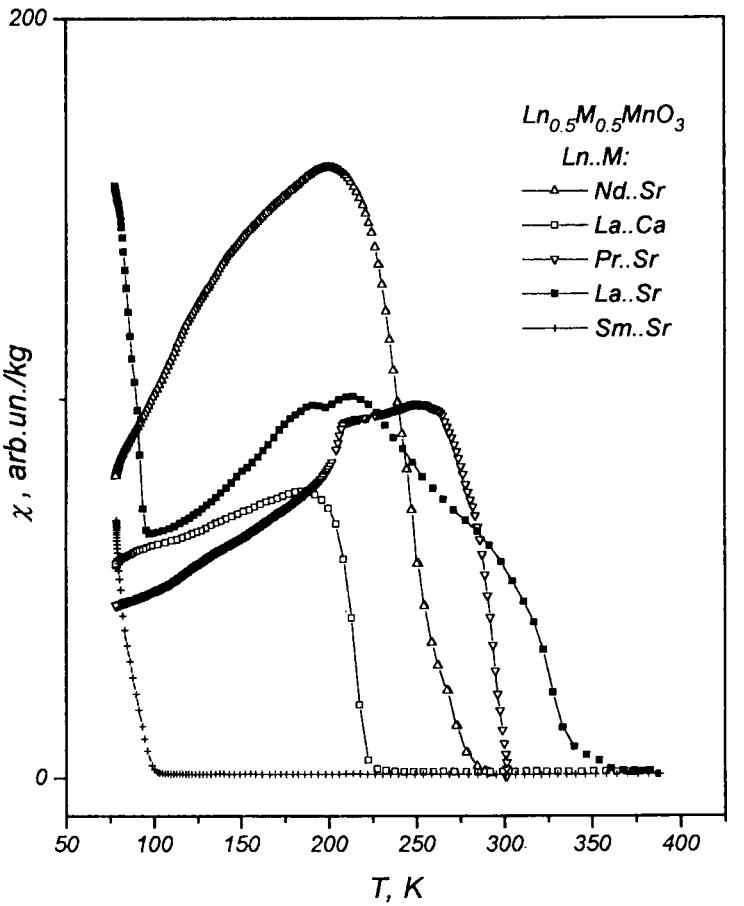


Рис. 2. Зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от температуры для отожженных образцов систем $Ln_{0.5}M_{0.5}MnO_3$.

прилегающая к крыше верхняя область средней части, высотой 5—10 мм, состоит из небольших столбчатых, диаметром 0.1—0.8 мм, сросшихся ограненных кристаллов. Для концентраций лантаноидов $1 - x = 0.33$ эта зона также состоит из столбчатых внизу и трансформирующихся в пластинчатые вблизи крыши кристаллов. Для $Ln_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ подобные кристаллы в указанной зоне отсутству-

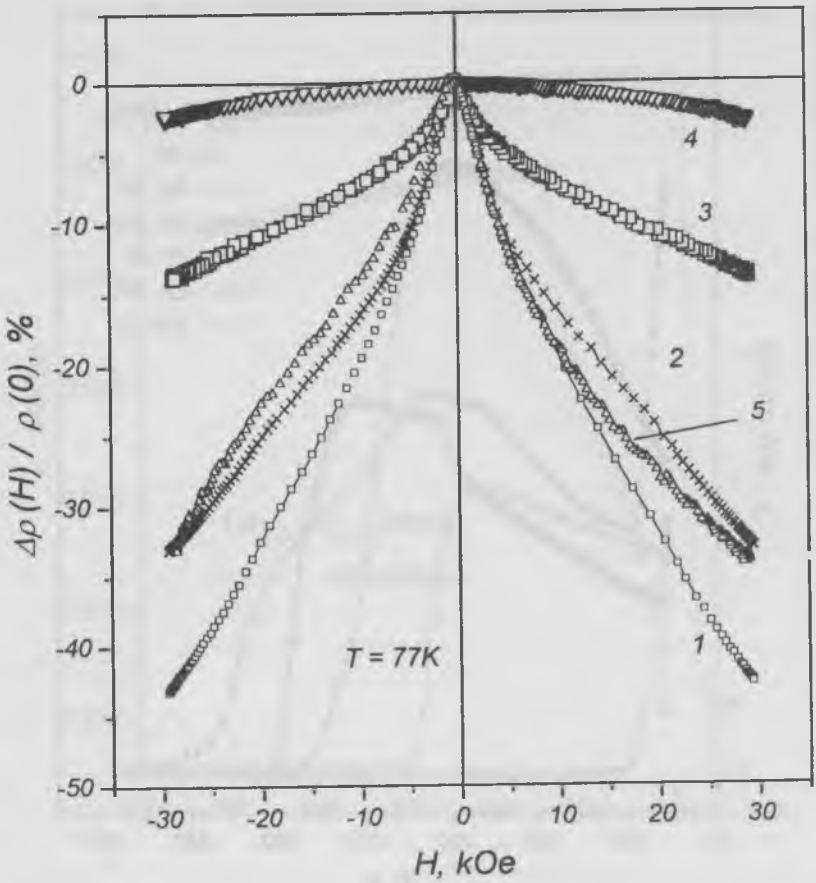


Рис. 3. Магнетосопротивление при $T = 77$ K отожженных и неотожженных образцов:

1 — $La_{0.97}Ca_{0.33}MnO_3$ (отожжен.); *2* — $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$; *3* — $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$; *4* — $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$ (отожжен.); *5* — $La_{0.33}Ca_{0.67}MnO_3$.

ют. Для системы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ лишь при x = 0.5 можно обнаружить признаки столбчатой кристаллизации.

По данным ТГ анализа, полученные плавленые материалы имеют дефицит кислорода (нестехиометричны), увеличивающийся с увеличением концентрации Me^{II} (Sr, Ca). Это может объяснять

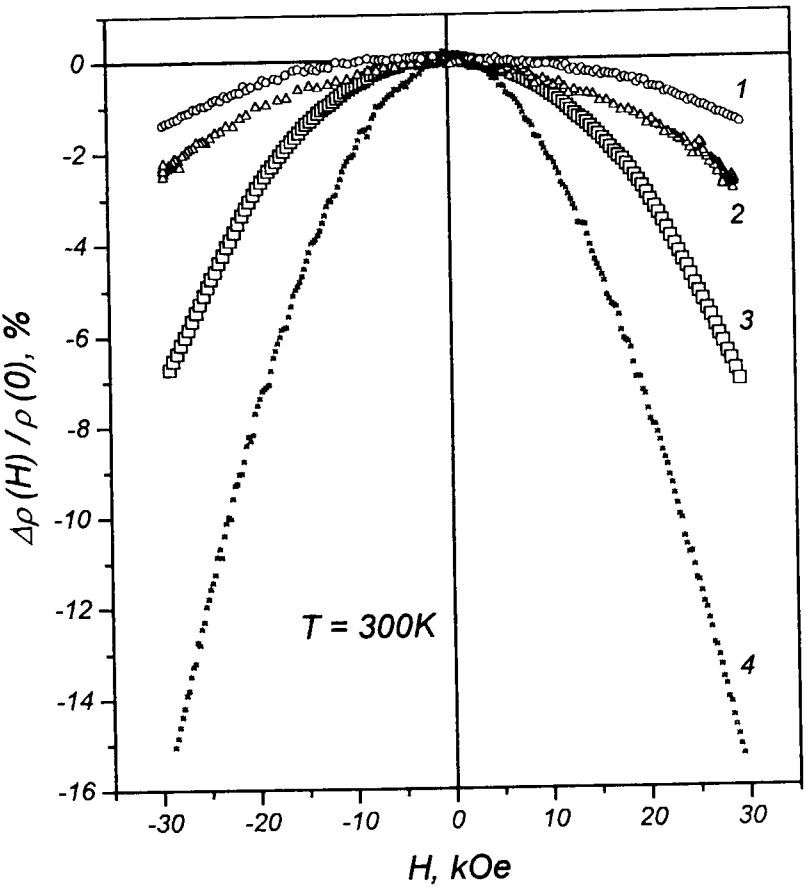


Рис. 4. Магнетосопротивление при $T = 300$ K отожженных и неотожженных образцов:
1 — $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$, *2* — $La_{0.33}Ca_{0.66}MnO_3$, *3* — $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_3$ (отожжен.), *4* — $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$. $T = 300$ K от магнитного поля наблюдается у $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

различную степень сформированности их фазового состава, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Отжиг при $T =$ 850—900°C в течение 3—4 ч устраняет дефицит кислорода и приводит к улучшению фазовой сформированности полученных материалов (появлению ромбических искажений и др.).

Таблица

$Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$			Температ. перехода в ФМС T_c, K						$\Delta\rho$, %
			неотожжен.			отожжен.,			
Ln—Me^{II}	1 – x	x	нач.	оконч.	ΔT	нач.	оконч.	ΔT	
La—Sr	0.85	0.15	252	220	32				0.000
	0.72	0.28	339	320	19	350	331	19	0.167
	0.67	0.33	344	268	76	363	345	18	0.353
	0.62	0.38	350	320	30	350	330	20	0.164
	0.50	0.50	87	*)		350	218	132	0.535
	0.33	0.67	260	217	43	**)			0.794
Pr—Sr	0.67	0.33	220	140	80	300	246	54	0.274
	0.50	0.50	260	175	85	302	264	38	0.250
	0.33	0.67	до 77 K ФМС не обнаружено						0.975
Nd—Sr	0.67	0.33	217	166	51	248	180	68	0.271
	0.50	0.50	225	171	54	286	205	81	0.452
	0.33	0.67	87	*)		87	*)		0.825
Sm—Sr	0.67	0.33	130	*)		145	*)		0.240
	0.50	0.50	90	*)		100	*)		0.686
	0.33	0.67	85	*)		96	*)		1.197
Eu—Sr	0.67	0.33	85	*)		110	*)		0.138
La—Ca	0.67	0.33	153	140	13	248	169	79	0.390
	0.50	0.50	158	90	68	223	192	31	0.263
	0.33	0.67	257	197	60				1.100

* Окончание перехода в ФМС — ниже температуры 77 K.

** Большой разброс T_c по зонам слитка.

По результатам измерений дифференциальной магнитной восприимчивости как отожженных, так и неотожженных составов в интервале температур 77—380 K определены температуры T_c начала и окончания их перехода в ферромагнитное состояние (ФМС) (см. таблицу).

Из таблицы следует: значения T_c отожженных образцов выше, чем неотожженных; наибольшие значения T_c в системах Ln—Sr имеет система с лантаном — T_c = 350—363 K (рис. 1), которые за-

кономерно уменьшаются при замене лантана на празеодим, неодим, самарий, европий, (рис. 2). По–видимому, максимальные значения T_c для изученных твердых растворов соответствуют интервалу концентраций $1 - x = 0.67—0.50$.

Для отожженных и неотожженных составов системы $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ и $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ измерены зависимости удельного сопротивления ρ от температуры и магнетосопротивление $\Delta\rho(H)/\rho(0)$ при $T < 77$ K (рис. 3) и $T = 300$ K (рис. 4) в магнитных полях до $H = 30$ кЭ. Наиболее сильная зависимость магнетосопротивления при $T = 300$ K от магнитного поля наблюдается у $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

Работа проведена при частичной поддержке РФФИ, проект № 97-03-33466а.

Список литературы

1. *Нараев Э. Д.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833.
2. *Ramirez A. P.* // J. Pnys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 39. P. 8171.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $LnMnO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er)

Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов, Ю. М. Байков

Соединения $LnMnO_3$ (Ln = La—Eu) со структурой перовскита являются одним из основных компонентов недавно открытых материалов с эффектом гигантского магнетосопротивления, а также материалов электродов высокотемпературных электрохимических ячеек с твердым электролитом [1, 2]. До настоящего времени основным методом синтеза этих материалов является керамическая технология. Это объясняется как высокими температурами плавления (2100 K), так и химической агрессивностью расплавов этих соединений, что практически исключает применение тигельных методов для получения их кристаллов. В последнее время в ряде работ для получения кристаллов некоторых из этих соединений был использован метод оптической зонной плавки.

В настоящей работе впервые для синтеза и выращивания кристаллов ортоманганитов редкоземельных элементов был применен метод прямого индукционного (ВЧ) плавления в холодном тигле. Параметры установки: генератор мощностью 60 кВт с рабочей частотой 5.28 МГц; «холодные тигли» диаметром 50—80 мм. Плавление и направленная кристаллизация (опускание тигля из створа индуктора) проводились в воздушной атмосфере. Использовались исходные материалы марки ОСЧ (оксиды редкоземельных элементов и марганца).

Полученные слитки имели зональное строение с четко выраженными зонами бокового и донного гарниссажа, «крыши», а также срединной, прилегающей к крыше части, в которой обеспечиваются наилучшие температурные условия кристаллизации расплавов. Эксперименты по плавлению и направленной кристаллизации ортоманганитов редкоземельных элементов, проведенные авторами, показали, что именно в этой части слитка образуется зона, состоящая из столбчатых (разделяющихся или сросшихся) ограненных кристаллов, монокристалличность которых в ряде случаев удается подтвердить получением лауэграмм. В качестве примера на рис. 1 приведена лауэграмма для $EuMnO_3$. Размеры кристаллов (диаметр

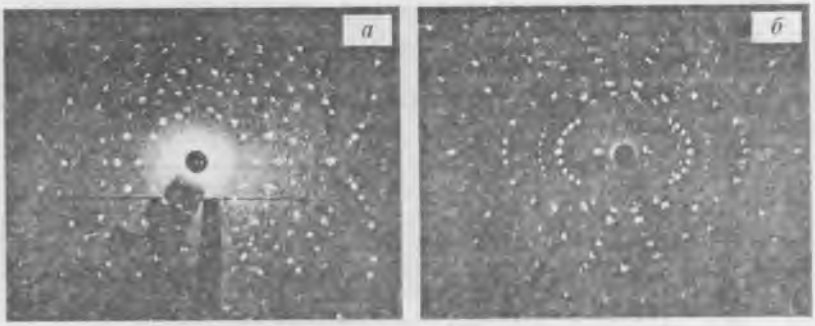


Рис. 1. Лауэграммы выращенных в холодном тигле кристаллов $EuMnO_3$. *а* — выход оси [001]; *б* — выход оси [100].

∅ и длина L) приведены в таблице. По данным ТГ анализа, полученные материалы имеют небольшой дефицит кислорода, который может быть устранен дополнительным отжигом при $T = 1150$ K в течение 3.5—4 ч (графа Δp в таблице).

Таблица

Соединение	Размер крист., мм		Симметрия	Параметры реш., Å			E_g, эВ	Δp, %
	∅	L		a	b	c		
$LaMnO_3$	3—5	8—10	ромб.	5.526	7.678	5.735	0.23	0,09
$PrMnO_3$	2—3	8—12	"	5.453	7.583	5.836	0.25	0.044
$NdMnO_3$	1—2	8—12	"	5.434	7.554	5.850	0.24	0.032
$SmMnO_3$	0.8—1	5	"	5.372	7.480	5.858	0.25	0.058
$EuMnO_3$	0.8—1	5—7*	ромб.	5.332	7.460	5.854	0.25	0.006
$EuMnO_3$	0.5	2—3*	гекс.	6.117		11.445		0.271

* Сросшиеся кристаллы.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ показал, что плавленые материалы, в основном, однофазны и имеют структуру перовскита. Данные по параметрам решетки и симметрии выращенных кристаллов ортоманганитов редкоземельных элементов (см. таблицу) свидетельствуют, что увеличение атомного номера РЗЭ сопровождается закономерным уменьшением параметров ромбической ячейки.

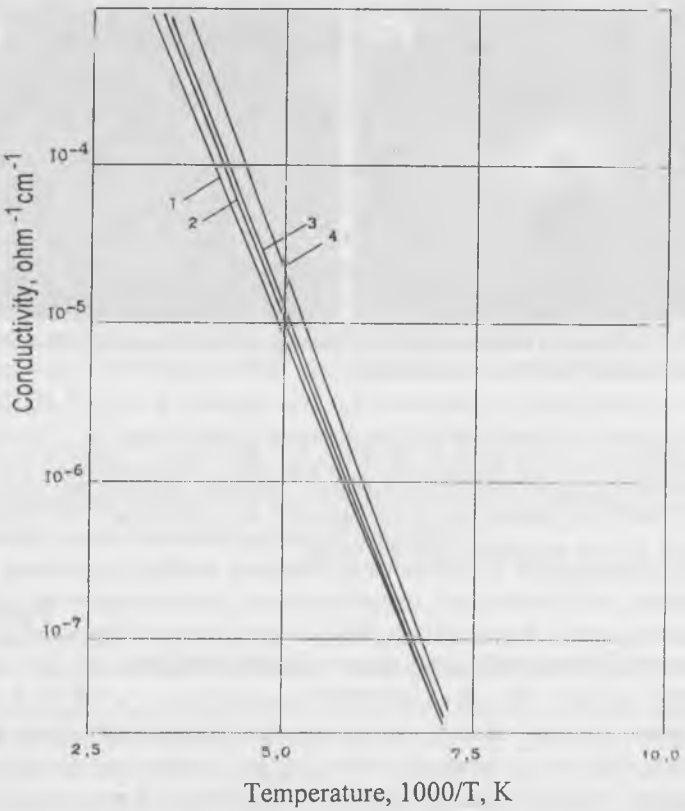


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности соединений $LnMnO_3$.
1 — La; *2* — Eu; *3* — Nd; *4* —Pr.

На полученных кристаллах измерена температурная зависимость электропроводности в диапазоне 293—130 K. Графики $\lg C = f(T^{-1})$ для всех изученных ортоманганитов имеют линейный характер без заметных изломов (рис. 2).

Таким образом, указанные соединения являются оксидными полупроводниками с E_g = 0.23—0.25 эВ.

Работа проведена при частичной поддержке РФФИ, проект № 97-03-33466а.

Список литературы

1. *Нагаев Э. Л.* // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833.
2. Тезисы докладов XI конференции по физической химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов, УрО РАН, Екатеринбург, 1998. Т. 2. С. 16, 20, 45, 49.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$, ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА

Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, А. И. Шелых, Н. Ф. Картенко, Ю. М. Байков

Твердые растворы на основе диоксида церия с оксидами РЗМ (Y, Sm—Gd) являются перспективными ионными электролитами, рабочие температуры которых могут быть на 100—150°С ниже, чем у соответствующих циркониевых [1]. Основным методом синтеза этих материалов является керамическая технология, температуры их плавления $\geqslant 2600$ К. В настоящей работе впервые показана возможность получения прозрачных кристаллов твердых растворов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ методом прямого ВЧ плавления в холодном тигле (ХТ). Ранее авторами этим методом были выращены крупные $\geqslant 1$ $см^3$ монокристаллы диоксида церия, которые, однако, даже после дополнительного просветляющего отжига оставались непрозрачными (цвет светло–кремовый) из–за присутствия в их объеме большого количества микротрещин. Причиной их возникновения может быть наличие как в расплаве, так и соответственно в образующихся кристаллах значительного количества ионов Ce^{3+}, которые по мере остывания слитка, переходя в Ce^{4+}, могут создавать термические напряжения, приводящие к образованию микротрещин в кристаллах. При кристаллизации расплавов диоксида церия, содержащих значительные количества ионов РЗМ со стабильной валентностью +3, можно было ожидать существенного уменьшения этого эффекта. Действительно, прямое ВЧ плавление и направленная кристаллизация в ХТ диаметром 80 мм со скоростью 10—12 мм в воздушной атмосфере составов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (при $x = 0.2; 0.3$) показало, что на периферии слитков (донный и боковой гарниссаж) могут быть выращены небольшие, размером (3—5)×(2—4) мм прозрачные (после просветляющего отжига) кристаллы желтовато–оранжевого цвета. Однако серединная часть слитка состояла из полупрозрачных крупных, столбчатых диаметром до 8 мм и высотой 10—15 мм кристаллов соответствующего состава. Данные РФ и РС анализа показали (см. таблицу), что полученные кристаллы однофазны, имеют структуру флюорита и параметры решетки, хорошо согласующиеся с соответствующими значениями для твердых растворов

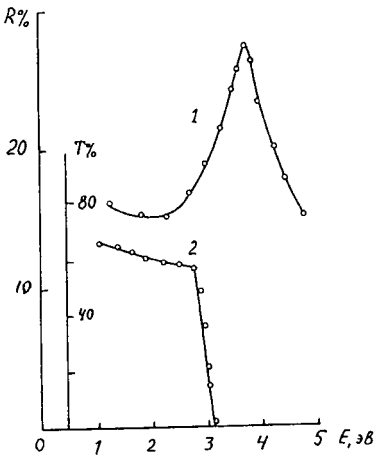


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения R (*1*), пропускания T (*2*) пластинки толщиной 0.075 см монокристалла $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-y}$.

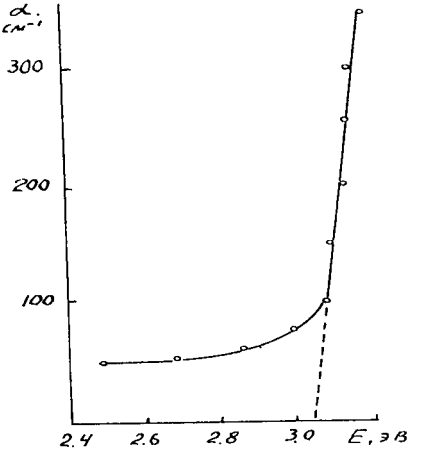


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения α пластинки монокристалла $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-y}$ толщиной 0.025 см.

$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (x = 0.2; 0.3), синтезированных по керамической технологии [2].

Таблица

Состав	Тип структуры	Параметры реш., Å		$\frac{D_{эксп}}{D_{рент}}$, %
		наст. работа	[2]	
CeO_2	флюор.	5.411	5.4109	
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-y}$	"	5.4229	5.4229	99.33
$Ce_{0.7}Gd_{0.3}O_{2-y}$	"	5.4274	5.4279	99.53

Получение прозрачных кристаллов позволило провести исследование их оптических свойств, а именно изучить спектры пропускания, отражения (см. рис. 1), а также спектральную зависимость коэффициента поглощения (рис. 2). Из этих данных была оценена оптическая ширина запрещенной зоны $\Delta E_{опт} = 3.04$ эВ, а также показатель преломления $n \sim 2.3$ ($\lambda = 0.6328$ мкм) твердых растворов $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$.

Для определения коэффициента диффузии ионов кислорода в кристаллической решетке и интенсивности гетерофазного обмена газ—оксид был использован изотопный обмен кислорода O^{16}—O^{18} в системе O_2—$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (x = 0.2; 0.3). В условиях наших экспериментов (размер зерна 80 мкм, P_{O_2} ~ 3—10 кПа, T = 770—870 K) получена оценка нижнего предела величин $D_0 > 10^{-10}$ см^2/с. По данным исследований диффузии O^{18} в $Ce_{0.7}Gd_{0.3}O_{2-y}$ методом ВИМС, значения D_0 составляют $3 \cdot 10^{-9}$ и $1.7 \cdot 10^{-8}$ см^2/с при 840 и 910 K соответственно, что по соотношению Нернста—Эйнштейна дает σ_{ion} = 0.03 и 0.17 См·см$^{-1}$.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант № 98-03-32702а.

Список литературы

1. *Balazs G. B., Glass R. S.* // Sol. St. Ionics. 1995. V. 76. № 1/2. P. 155—162.
2. *Brauer G., Gradiner H.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1954. V. 276. № 5—6. S. 209—216.

РАСТВОР–РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СОСТАВ, ОДНОРОДНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ (Y, Nd)$Al_3(BO_3)_4$ И (Y, Gd)$Al_3(BO_3)_4$

Е. В. Копорулина, Н. И. Леонюк, А. В. Мохов, П. Н. Самородский

Введение

Неодим–иттрий–алюминиевый и гадолиний–иттрий–алюминиевый бораты — $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ (НИАБ) и $Gd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ (ГИАБ) — представители обширной группы новых полифункциональных материалов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R = Y или RE, а M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga [1]. В частности, нецентросимметричные кристаллы $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ с x = 0.04—0.08 являются эффективной активно–нелинейной средой для малогабаритных лазеров с полупроводниковой накачкой. В этих кристаллах можно получать значительные коэффициенты усиления благодаря низкому концентрационному тушению люминесценции при значительных содержаниях неодима. Бораты $Gd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$, x = 0.6—0.8 характеризуются аномально низким поглощением волн в СВЧ диапазоне.

Функциональные свойства кристаллов твердых растворов НИАБ и ГИАБ зависят как от объемного содержания в них неодима и гадолиния, так и в значительной мере от однородности химического состава. Кристаллохимическая особенность их заключается в том, что один из крайних членов $YAl_3(BO_3)_4$ — изоструктурен карбонату — хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ с пространственной группой *R32*, а два других — $NdAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$, имеют по крайней мере по две структурные модификации: низкотемпературную ромбоэдрическую, т. е. хантитовую, и высокотемпературную моноклинную *C2/c* ($NdAl_3(BO_3)_4$) или *C2* ($GdAl_3(BO_3)_4$). Все это ограничивает возможности изоморфных замещений. Кроме того, до сих пор нет достаточных сведений по распределению редкоземельных катионов между раствором–расплавом и твердой фазой. В предлагаемом сообщении показана корреляция между условиями выращивания, составом, морфологией и структурными особенностями кристаллов НИАБ и ГИАБ.

Эксперимент

Кристаллы НИАБ (x = 0.05, 0.1, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75) и ГИАБ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.65, 0.7 и 0.75) были получены из раствора в расплаве на основе $K_2Mo_3O_{10}$ в результате спонтанной кристаллизации. Концентрация твердого раствора в исходной шихте, как правило, составляла 20 мас. %. В качестве растворителя для ГИАБ использовалась смесь B_2O_3—$K_2Mo_3O_{10}$, и более сложная система $(Nd, Y)_2O_3$—B_2O_3—$K_2Mo_3O_{10}$ в случае НИАБ. Тигли с шихтой нагревались до 1070—1100°C, и после выдержки при этой температуре в течение нескольких часов раствор–расплав охлаждался до 900°C со скоростью 0.5—2°C/ч, а затем до 350°C по 10—15°C/ч.

Состав, однородность и морфология кристаллов полученных твердых растворов изучались с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа JSM–5300, оснащенного энергодисперсным спектрометром Link ISIS. Подавляющее количество изображений получено в отраженных электронах в режиме «COMPO», с последующей цифровой обработкой. Однородность кристаллов также исследовалась на рентгенвычислительном микротомографе ВТ–50–1 «ГЕОТОМ».

Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между раствором–расплавом и твердой фазой рассчитывались по формуле $K = C_{тв}/C_{ж}$, где $C_{тв}$ — концентрация Nd (Gd) в кристалле, а $C_{ж}$ — количество RE в растворенном борате.

Результаты и их обсуждение

Кристаллы с размерами в среднем 4×4×6 мм имеют характерный для этого семейства габитус: комбинацию двух тригональных призм $\{11\bar{2}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ и ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$. У ГИАБ с большой концентрацией гадолиния кроме этого зафиксированы грани с более высокими индексами $\{22\bar{0}1\}$. Поверхность граней этой простой формы неоднородная и «чешуйчатая», а ребра со смежными гранями зачастую притупляются. Вероятно, примесь, адсорбированная изломами и ступенями, часто «отравляет» их, блокируя присоединение новых частиц. Соответствующие изломы/ступени не имеют возможности продвигаться дальше до тех пор, пока частица примеси не вытесняется или не «замуровывается» основным «строительным материалом» кристалла. При увеличении числа изломов, гладкая, послойно растущая грань постепенно переходит в атомно–ше-

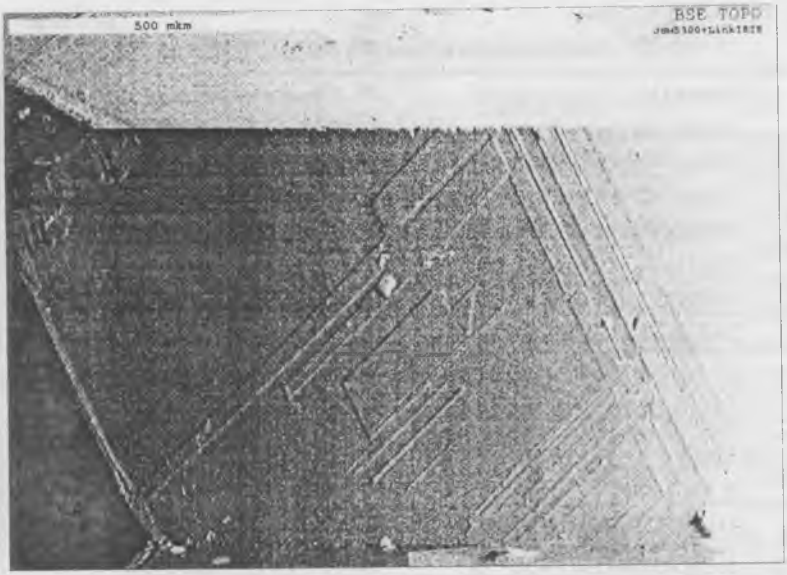


Рис. 1. Поверхность граней тригональных призм кристалла $(Gd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4$ со штриховкой и элементами роста в отраженных электронах (режим ТОРО).

роховатую, что, вероятно, и объясняет такую их поверхностную неоднородность. Подобное явление зафиксировано на гранях всего одной простой формы, поскольку в условиях значительного пересыщения интенсивность захвата примеси ступенью зависит не только от индексов грани, но, как известно, определяется также кристаллографической ориентацией ступеней на ее поверхности [2].

Кроме того, на гранях тригональных призм кристаллов ГИАБ наблюдается отчетливая штриховка, параллельная ребрам основного ромбоэдра (рис. 1). Она становится более грубой с повышением содержания Gd в исходном растворе–расплаве. На кристаллах же твердых растворов НИАБ штриховка проявляется редко и выражена слабо. Ее происхождение в том и в другом случае может объясняться ступенчатой структурой граней призмы, как следствие заблокированных по тем или иным причинам слоев роста. Это могут быть также «следы» спайности, которая параллельна основному

Таблица 1

Состав кристаллов $(Y, Nd)Al_3(BO_3)_4$

Состав $(Nd, Y)Al_3(BO_3)_4$ в растворе–расплаве	Состав кристалла $(Nd, Y)Al_3(BO_3)_4$	K
$(Nd_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.42
$(Nd_{0.1}Y_{0.9})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.08}Y_{0.92})Al_3(BO_3)_4$	0.82
$(Nd_{0.6}Y_{0.4})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.41}Y_{0.59})Al_3(BO_3)_4$	0.68
$(Nd_{0.65}Y_{0.35})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.60}Y_{0.40})Al_3(BO_3)_4$	0.92
$(Nd_{0.7}Y_{0.3})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.66}Y_{0.34})Al_3(BO_3)_4$	0.94
$(Nd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4$	$(Nd_{0.74}Y_{0.28})Al_3(BO_3)_4$	0.98

Таблица 2

Состав кристаллов $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$

Состав $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4$ в растворе–расплаве	Состав кристалла $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$	K
$(Gd_{0.1}Y_{0.9})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.06}Y_{0.92})Al_3(BO_3)_4$	0.75
$(Gd_{0.2}Y_{0.8})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.19}Y_{0.78})Al_3(BO_3)_4$	0.93
$(Gd_{0.3}Y_{0.7})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.29}Y_{0.69})Al_3(BO_3)_4$	0.97
$(Gd_{0.4}Y_{0.6})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.39}Y_{0.51})Al_3(BO_3)_4$	0.99
$(Gd_{0.6}Y_{0.4})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.59}Y_{0.41})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Gd_{0.7}Y_{0.3})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.68}Y_{0.32})Al_3(BO_3)_4$	0.97
$(Gd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4$	$(Gd_{0.74}Y_{0.26})Al_3(BO_3)_4$	0.98

ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$. Кроме того, весьма вероятно, что причины ее возникновения связаны с реальной структурой и составом кристаллов, что и будет показано ниже.

Коэффициент распределения неодима в НИАБ преимущественно меньше 1 и изменяется от 0.42 до 0.98 (табл. 1) как вероятный результат существенного различия в размерах катионов неодима и иттрия. Количество неодима в кристаллах, так же, как и коэффициент его распределения между жидкой и твердой фазами, увеличивается с повышением концентрации неодима в исходной шихте. Подобная тенденция, кстати, отмечалась ранее при кристаллизации НИАБ из раствора в расплаве $Na_2B_4O_7$ [3].

Коэффициент же распределения гадолиния, в отличие от неодима, близок к единице и составляет 0.9—1.0 (табл. 2), как следствие,

Таблица 3

Распределение Gd (Y) в кристаллах (Y, Gd)$Al_3(BO_3)_4$

Состав бората в растворе–расплаве	№ точки*	Состав кристалла	K
$Y_{0.25}Gd_{0.75}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.2}Gd_{0.8}Al_3(BO_3)_4$	1.06
	t2	$Y_{0.28}Gd_{0.72}Al_3(BO_3)_4$	0.96
	t3	$Y_{0.23}B_{0.77}Al_3(BO_3)_4$	1.03
	t4	$Y_{0.26}Gd_{0.74}Al_3(BO_3)_4$	0.98
$Y_{0.3}Gd_{0.7}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.24}Gd_{0.76}Al_3(BO_{34}$	1.08
	t2	$Y_{0.38}Gd_{0.62}Al_3(BO_3)_4$	0.89
	t3	$Y_{0.28}Gd_{0.72}Al_3(BO_3)_4$	1.03
	t4	$Y_{0.33}Gd_{0.67}Al_3(BO_3)_4$	0.96
	t5	$Y_{0.35}Gd_{0.65}Al_3(BO_3)_4$	0.93
$Y_{0.35}Gd_{0.65}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.25}Gd_{0.75}Al_3(BO_3)_4$	1.15
	t2	$Y_{0.38}Gd_{0.62}Al_3(BO_3)_4$	0.95
	t3	$Y_{0.35}Gd_{0.65}Al_3(BO_3)_4$	1.0
	t4	$Y_{0.24}Gd_{0.76}Al_3(BO_3)_4$	1.11
	t5	$Y_{0.34}Gd_{0.66}Al_3(BO_3)_4$	1.02
	t6	$Y_{0.35}Gd_{0.65}Al_3(BO_3)_4$	1.0

* № точки соответствует обозначениям на рис 2, *а—в*.

Таблица 4

Распределение Nd (Y) в кристаллах (Y, Nd)$Al_3(BO_3)_4$

Состав бората в растворе–расплаве	№ точки	Состав кристалла	K
$Y_{0.95}Nd_{0.05}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.96}Nd_{0.04}Al_3(BO_3)_4$	0.8
	t2	$Y_{0.94}Nd_{0.06}Al_3(BO_3)_4$	1.2
	t3	$Y_{0.93}Nd_{0.07}Al_3(BO_3)_4$	1.4
	t4	$Y_{0.96}Nd_{0.04}Al_3(BO_3)_4$	0.8
$Y_{0.6}Nd_{0.4}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.58}Nd_{0.62}Al_3(BO_3)_4$	1.15
	t2	$Y_{0.74}Nd_{0.26}Al_3(BO_3)_4$	0.65
	t3	$Y_{0.58}Nd_{0.42}Al_3(BO_3)_4$	1.05
	t4	$Y_{0.79}Nd_{0.21}Al_3(BO_3)_4$	0.53
$Y_{0.25}Nd_{0.75}Al_3(BO_3)_4$	t1	$Y_{0.27}Nd_{0.73}Al_3(BO_3)_4$	0.97
	t2	$Y_{0.38}Nd_{0.62}Al_3(BO_3)_4$	0.83
	t3	$Y_{0.32}Nd_{0.68}Al_3(BO_3)_4$	0.91
	t4	$Y_{0.56}Nd_{0.44}Al_3(BO_3)_4$	0.59
	t5	$Y_{0.26}Nd_{0.74}Al_3(BO_3)_4$	0.99

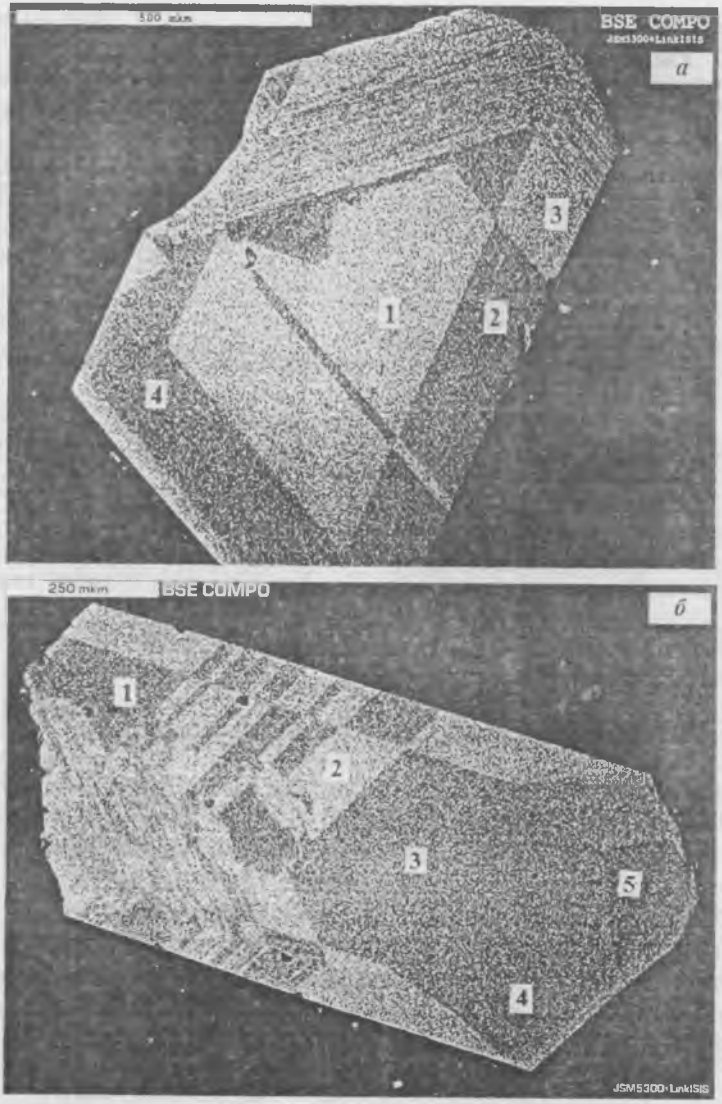
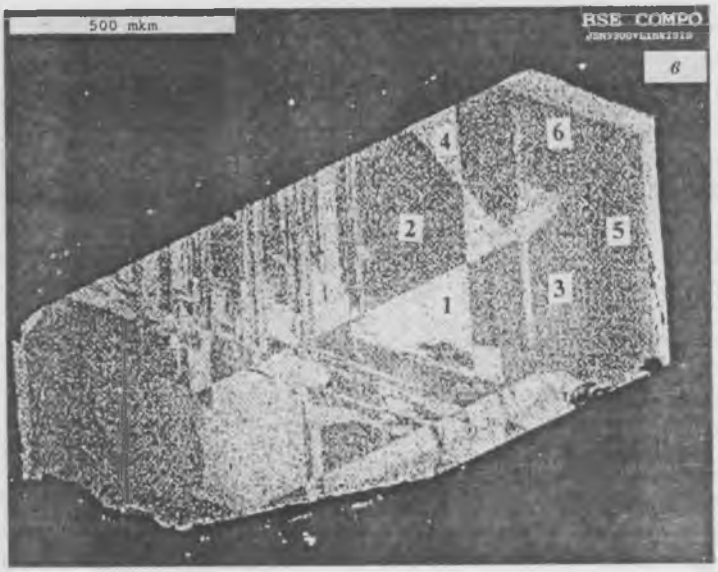


Рис. 2. Характерная неоднородность состава одного из сечений кристаллов $(Gd_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$.

а) x = 0.75, *б*) x = 0.7, *в*) x = 0.65. Более светлые участки соответствуют повышенному содержанию Gd, а более темные — Y (см. табл. 3).



скорее всего, тех же геометрических причин, учитывая относительную близость радиусов катионов Y^{3+} и Gd^{3+}.

В кристаллах всех изученных твердых растворов НИАБ и ГИАБ отмечена необычная закономерность в распределении редкоземельных элементов. Обедненные иттрием, и, соответственно, обогащенные неодимом (гадолинием) слои, параллельные $\{10\bar{1}1\}$, чередуются в шахматном порядке (рис. 2, *а—в*). В пределах одного такого слоя состав варьирует незначительно, но при переходе к другому слою соотношение Y/Nd (Gd) меняется весьма контрастно (табл. 3, 4, рис. 3).

Рентгеновская томография объемных сечений (слоев) толщиной 30 мкм кристаллов $(Nd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4$ и $(Gd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4$ с шагом 300 мкм в направлении [0001] показала, что весь объем кристалла делится на области обедненные неодимом (гадолинием) и обогащенные ими.

Участки с разным содержанием редкоземельных элементов попеременно повторяются в том же направлении, что и выделенные в работе [4] композиционные слои состава $[Al_2B_2O_{10}]_{\infty\infty}$ и $[TRAl_2B_2O_{10}]_{\infty\infty}$ из алюминиевых тетраэдров и редкоземельных

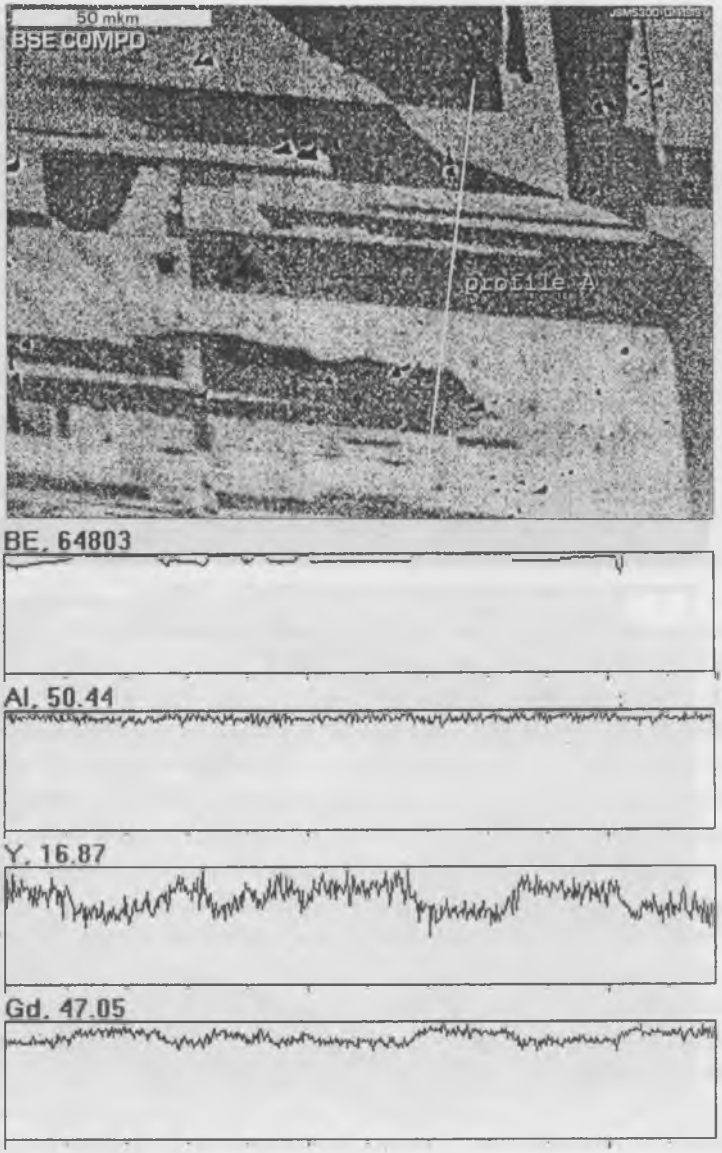


Рис. 3. Распределение Y, Gd и Al по профилю А.

призм в политипных модификациях тригонального YAl–бората и моноклинных NdAl– и GdAl–боратах. Таким образом, можно полагать, что скорее всего твердые растворы НИАБ и ГИАБ состоят из двух политипов: обогащенного иттрием, хантитового (*R32* модификация), и моноклинного (*C2* или *C2/c*) с повышенным содержанием Gd (Nd). По–видимому, в существенно неравновесных условиях спонтанной кристализации образование подобных «полосчатых» кристаллов энергетически выгоднее, чем «сокристаллизация» хантитовой и моноклинной модификаций или формирование твердого раствора «усредненного» состава для каждой точки кристалла.

Заключение

В результате спонтанной кристаллизации из молибдатных растворов–расплавов получены кристаллы (Nd, Y)$Al_3(BO_3)_4$ и (Gd, Y)$Al_3(BO_3)_4$. Изучено распределение иттрия, неодима и гадолиния между раствором–расплавом и кристаллами. Коэффициент неодима меньше 1 и меняется от 0.42 до 0.98. Содержание неодима в твердой фазе возрастает с увеличением его количества в исходной шихте. Для гадолиния значение коэффициента распределения близко к единице. Показано, что в неравновесных условиях распределения близко к единице. Показано, что в неравновесных условиях спонтанной кристаллизации контрастно проявляется закономерное разупорядочение состава твердых растворов в пределах одного кристалла, связанное с принадлежностью крайних членов этих серий к разным структурным типам. Работа выполнена при частичной поддержке проекта INTAS № 97-515.

Список литературы

1. *Leonyuk N. I., Leonyuk L. I.* Prog. Crystal and Charact. 1995. V. 31. P. 179—278.
2. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980.
3. *Nikolov V., Peshev P.* // J. Crystal Growth. 1994. V. 144. P. 187—192.
4. *Белоконева Е. Л., Тимченко Т. И.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. Вып. 6. С. 1118—1123.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА

Е. П. Шванский, Н. И. Леонюк, Д. Бочелли, Л. Риги

Введение

Боросиликаты лантана и неодима с общей формулой $LnBSiO_5$ относятся к структурому типу стиллвеллита. Они принадлежат к новому семейству ферроэлектриков с нелинейно–оптическими и пьезоэлектрическими свойствами, причем боросиликат лантана имеет фазовый переход второго рода при 140°C [1]. Кристаллы синтетического неодимового стиллвеллита могут рассматриваться в качестве перспективного лазерного материала.

Впервые боросиликат лантана был синтезирован в результате твердофазных реакций и в гидротермальных условиях (до 0.2—0.3 мм) [2], а затем и из раствора в расплаве (до 1—2 мм) [3]. Показана также возможность твердофазного и гидротермального синтеза неодимового аналога [2, 4].

Вместе с тем, системы Ln_2O_3—B_2O_3—SiO_2 до сих пор остаются слабо изученными в области существовании расплавов как с точки зрения получения искусственных редкоземельных стиллвеллитов, так и других боросиликатов. Одна из причин связана со сравнительно высокими температурами и/или инконгруэнтным характером плавления этих соединений. В предлагаемой работе предпринято исследование фазообразования в боросиликатных системах лантана и неодима в присутствии легкоплавких компонентов типа $K_2Mo_3O_{10}$, KF, LiF, PbO:

$LaBSiO_5$—KF—$K_2Mo_3O_{10}$, (I)

Nd_2O_3—B_2O_3—SiO_2—KF–$K_2Mo_3O_{10}$, (II)

La_2O_3—B_2O_3—SiO_2—PbO, (III)

$LaBSiO_5$—LiF—$K_2Mo_3O_{10}$, (IV)

$(La, Nd)BSiO_5$—KF—$K_2Mo_3O_{10}$. (V)

В двух системах, II и III и IV соотношение оксидов Ln_2O_3, B_2O_3 и SiO_2 в ряде случаев варьировалось, а в остальных (I, IV и V) — не менялось.

Основное внимание акцентировалось на составах в окрестностях областей устойчивости $LnBSiO_5$. Таким образом осуществлялась раствор–расплавная кристаллизация стиллвеллитоподобных и сопутствующих фаз.

Фазообразование

В качестве исходной шихты использовались оксиды La_2O_3, (99.93), Nd_2O_3 (99.93), SiO_2 (ХЧ), LiF (ХЧ), PbO (ХЧ) и борная кислота H_3BO_3 (ХЧ). Фторид калия KF был получен при отжиге двухводного $KF{\cdot}2H_2O$ (ХЧ). Тримолибдат калия синтезировали при 650°C из K_2MoO_4 (Ч) и H_2MoO_4 (ЧДА) по следующей схеме:

$$K_2MoO_4 + 2H_2MoO_4 = K_2Mo_3O_{10} + 2H_2O\uparrow.$$

Концентрация стиллвеллитообразующих компонентов в исходной шихте в системах I, II, IV менялась от 15 до 50 мол. % (доля KF в растворителе составляла 2—30 мол. %), а в системе III она варьировалась от 30 до 50 мол. %. Приготовленная смесь в Pt–тиглях емкостью около 15 мл нагревалась до 1100°C. После 24–часовой выдержки температура понижалась до 200°C со скоростью 3°C/ч. Основные данные по условиям спонтанной кристаллизации приведены в табл. 1.

Полученные фазы идентифицированы методом порошкового рентгенофазового анализа на установке ДРОН–1УМ (Co–излучение, $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.7889$ Å, Fe–фильтр, шаг гониометра 0.05°, экспозиция 2 с). Состав кристаллов изучен с помощью количественного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (микроанализатор «CAMEBAX»).

В системе I La–стиллвеллит кристаллизуется в узком концентрационном интервале исходной шихты: от 25 до 35 вес. % $LaBSiO_5$, а доля KF в растворителе составляла 10—20 вес. % (табл. 2). При этом, кристаллы стиллвеллита имеют: длиннопризматический и короткостолбчатый габитус с гранями призмы и ромбоэдра. Увеличение концентрации раствора–расплава выше 35 вес. % приводит к уменьшению доли короткопризматических индивидов, а выше 40 вес. % — стиллвеллит вообще не кристаллизуется. При этом температура плавления шихты превышает 1150°C. С уменьшением концентрации раствора–расплава до 25 вес. % и ниже шихта становится более легкоплавкой, однако, в этом случае стиллвеллит также не

Таблица 1

Результаты экспериментов по фазообразованию в системах I—V (вес шихты 15 г)

Тип системы	Состав растворителя, вес. %				Условия кристаллизации			Полученные фазы	
	KMO	KF	LiF	PbO	C, вес. %	T, °C	V, °C/ч	Состав	l, мм
I	90	10			30	1140—750	2	$LaBSiO_5$	0.5—1
	80	20			30	1145—720	2	"	2—3*
	90	10			35	1150—700	2	"	1—1.5
	80	20			35	1150—700	2	"	1.5—2
	90	10			40	1150—700	2	"	0.5—1
	80	20			40	1150—700	2	"	1—2
II	90	10			30	1140—750	2	$KLa(MoO_4)_2$	5—10
	80	20			30	1145—720	2	"	"
	90	20			35	1150—700	2	"	"
	80	20			35	1150—700	2	"	"
	90	10			40	1150—700	2	"	"
	80	20			40	1150—700	2	"	"
III				100	30—50	1150—700	2	$LaBO_3$	до 1
IV	80		20		30	1068—837	2	$La_3BSi_2O_{10}$	2—3
V	80	20			30	1140—750	2	$(La,Nd)BSiO_5$	0.5—1.5

* В опытах, где вес шихты составлял 30 г, кристаллы достигали 5 мм.

KMO — $K_2Mo_3O_{10}$; T — температурный интервал; C — концентрация раствора; V — скорость охлаждения; l — размер.

Таблица 2

Пределы устойчивости La–стиллвеллита в системе I

Концентрации стиллвеллитообразующих оксидов, вес. %	Полученные фазы
< 25	$KLa(MoO_4)_2$
25—35	$LaBSiO_5$
> 35	$KLa(MoO_4)_2$

Таблица 3

Диффрактограмма $La_3BSi_2O_{10}$

d	I/I_{max}	*d*	I/I_{max}	*d*	I/I_{max}	*d*	I/I_{max}
5.867	10	2.921	88	1.983	7	1.574	5
5.717	12	2.889	36	1.971	20	1.562	15
4.708	10	2.831	24	1.947	38	1.557	8
4.599	27	2.759	19	1.924	20	1.544	11
4.152	53	2.618	19	1.895	11	1.541	9
4.049	8	2.341	12	1.881	20	1.518	6
3.883	5	2.249	5	1.848	14	1.516	5
3.641	12	2.204	13	1.833	12	1.506	6
3.590	13	2.196	7	1.814	16	1.499	5
3.363	12	2.186	6	1.809	19	1.394	6
3.296	42	2.168	18	1.749	12	1.375	5
3.255	16	2.099	16	1.686	7	1.321	9
3.198	20	2.067	24	1.601	7	1.311	7
3.132	100	2.045	11	1.588	6	1.304	5
3.074	54	2.034	7	1.583	7		
2.998	10	2.025	6	1.579	6		

Таблица 4

Результаты МРСА анализа твердых растворов, полученных в системе V, мол. %

№	SiO_2		La_2O_3		Nd_2O_3		B_2O_3		La_2O_3/Nd_2O_3		ж/кр
	ж	кр	ж	кр	ж	кр	ж	кр	ж	кр	
1	50.001	51.186	23.750	24.600	1.250	1.306	24.999	22.908	18.998	18.838	1.008
2	49.953	50.496	22.479	23.690	2.498	1.872	25.070	23.941	9.000	12.652	0.711
3	49.999	50.819	12.500	12.940	12.500	13.454	25.001	22.787	1.000	0.962	1.040

образуется. Монофазная область устойчивости $LaBSiO_5$ соответствует 10—20 вес. % фторида в растворителе.

В большинстве случаев в системах I, II и IV при температурах на 50°С ниже начала кристаллизации стиллвеллита устойчивы молибдаты лантана и щелочных металлов. Самыми низкотемператур-

Таблица 5

Дифрактограмма фазы, полученной в системе IV

d	I/I_{max}	d	I/I_{max}	d	I/I_{max}	d	I/I_{max}	d	I/I_{max}
6.702	10	4.423	10	3.376	7	2.529	7	2.068	17
6.659	10	4.368	6	3.355	9	2.509	6	2.062	16
6.554	7	4.332	9	3.308	22	2.450	10	2.049	7
6.219	8	4.279	7	3.257	13	2.437	7	2.036	21
6.038	8	4.244	13	3.218	46	2.426	9	2.031	14
5.722	20	4.177	14	3.194	31	2.389	7	2.011	18
5.539	22	4.056	64	3.147	21	2.379	9	2.001	7
5.354	12	4.002	11	3.062	100	2.349	6	1.994	9
5.092	14	3.964	17	3.018	65	2.324	14	1.939	22
4.994	12	3.869	6	2.989	6	2.303	11	1.924	12
4.959	11	3.820	6	2.940	10	2.291	9	1.916	25
4.923	11	3.694	14	2.877	80	2.243	6	1.890	34
4.810	10	3.649	9	2.847	67	2.231	6	1.865	11
4.691	6	3.587	10	2.810	18	2.205	12	1.852	16
4.639	14	3.545	15	2.781	28	2.184	13	1.823	15
4.578	15	3.527	18	2.722	9	2.165	15	1.808	6
4.558	14	3.504	18	2.698	14	2.130	15		
4.471	26	3.403	9	2.577	22	2.110	6		

ными являются фазы $K(Li)Ln(MoO_4)_2$. Эти достаточно крупные, прозрачные тетрагонально–бипирамидальные кристаллы выделяются на заключительной стадии процесса.

В системе II при концентрациях раствора–расплава от 25 до 35 вес. % Nd–стиллвеллит не образуется. Формируются лишь различные модификации $KNd(MoO_4)_2$. Увеличение содержания борного ангидрида от 5 до 20 мол. % не меняет характера фазовых соотношений в этой системе. Несмотря на более низкую температуру плавления Nd_2O_3 по сравнению с La_2O_3 (1900°C и 2315°C соответственно) шихта аналогичных составов с неодимом более тугоплавкая (на 50—70°C).

В интервале концентраций стиллвеллитообразующих компонентов от 30 до 60 мол. % в системе III первым выпадает $LaBO_3$. Крис-

Таблица 6

Условия эксперимента и кристаллографические данные $La_3BSi_2O_{10}$

Химическая формула	$La_3BSi_2O_{10}$
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	*Pbca*
Параметры ячейки: *a* (Å)	9.977 (2)
b (Å)	7.269 (2)
c (Å)	23.410 (2)
V ($Å^3$)	1697.8 (6)
Z	8
ρ_{calc} ($г/см^3$)	5.037
μ_{calc} ($см^{-1}$)	152.20
Диффрактометр	Phillips PW110
Излучение, длина волны (Å)	MOK_α, 0.71069
Число измеренных отражений	2469
Число отражений с $I > 2\sigma$ (I)	1719
Число уточняемых параметров	66
R_1 для $I > 2\sigma$	0.037
R_2 для всех рефл.	0.059
R_w	0.089
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2 Fo + (0.0405P)^2]$
Комплекс программ:определение	SIR97 [8]
уточнение	SHELX93 [9]

таллы имеют изометричный бипирамидальный габитус. Для составов с 40—70 мол. % PbO и 5—30 мол. % SiO_2 они также образуются в первую очередь. Дальнейшее повышение избытка кремнезема приводит к росту температуры плавления исходной смеси до 1170—1200°С.

При замене калиевого фторида на литиевый (система IV) шихта становится на несколько десятков градусов более легкоплавкой, но стиллвеллит не кристаллизуется. В случае избытка окиси бора (до

Таблица 7

Относительные координаты атомов ($\times 10^4$) и U_{iso} ($\times 10^4$ Å^2) для $La_3BSi_2O_{10}$

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	U_{iso}
La1	–2322(1)	5922(1)	3176(1)	15(1)
La2	–1346(1)	3291(1)	1626(1)	21(1)
La3	–92(1)	8592(1)	724(1)	14(1)
Si1	–604(2)	8181(3)	2213(1)	9(4)
O11	–965(6)	8692(8)	2875(2)	22(11)
O12	–1518(6)	6351(8)	2099(3)	62(13)
O13	1040(6)	7981(8)	2211(3)	31(12)
O14	–1083(7)	9684(9)	1735(3)	81(13)
Si2	1256(2)	3538(3)	781(1)	13(4),
O21	0422(7)	5328(9)	999(3)	86(13)
O22	2725(6)	3502(8)	1095(3)	46(12)
O23	1392(6)	3374(9)	81(3)	55(12)
O24	0484(6)	1753(8)	1050(3)	41(12)
B1	2434(10)	8503(13)	–300(4)	22(17)
O1	1301(6)	9241(9)	–85(3)	69(13)
O2	–2631(7)	2219(10)	815(3)	149(15)

10 мол. %) здесь образуется фаза — $La_3BSi_2O_{10}$, которая является новым боросиликатом лантана (табл. 3).

Особенности раствор–расплавной кристаллизации твердых растворов боросиликатов лантана и неодима

При постепенном замещении в системе La_2O_3—B_2O_3—SiO_2—KF—$K_2Mo_3O_{10}$ лантана на неодим твердые растворы (La, Nd)$BSiO_5$ кристаллизуются вплоть до 50 ат. % Nd. Состав их приведен в табл. 4. Последующее увеличение доли неодима инициирует появление еще одной новой фазы (табл. 5). Предварительный состав этого Nd–соединения ближе всего отвечает формуле $Nd_4Si_3O_{12}$ [2]. Хотя наши данные не согласуются с результатами [2], не исключено, что это — неизвестная полиморфная модификация $Nd_4Si_3O_{12}$ или смесь нескольких фаз, например, $Nd_4Si_3O_{12}$ и Nd_2SiO_5. Тем не менее, по данным МРСА, в некоторых точках образцов фиксируется бор до 4 мас. %.

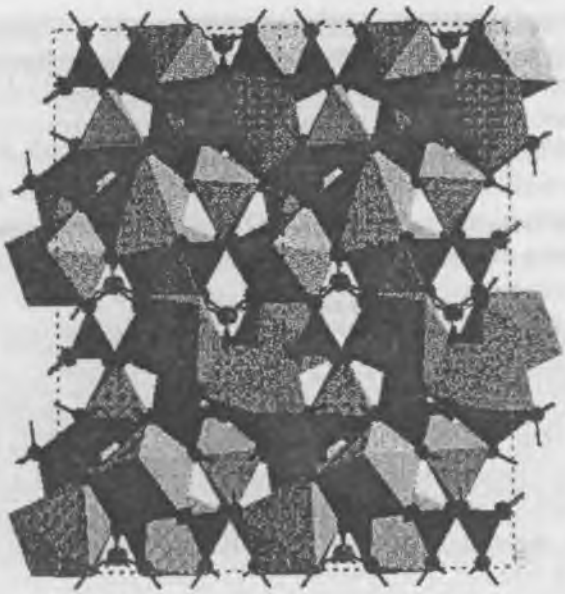


Рис. Проекция структуры $La_3BSi_2O_{10}$ на плоскость [110].

Структура нового боросиликата $La_3BSi_2O_{10}$

Для съемки был выбран бесцветный кристалл призматической формы с размерами 0.03×0.04×0.13 мм. Структурные характеристики и условия экспериментов приведены в табл. 6. Поправки по Лоренцу и на поляризацию были учтены в процессе редактирования данных [5], в то время как поправка на абсорбцию была введена по методу Уолкера и Стюарта [6] с помощью программы [7]. Структура была расшифрована прямыми методами с помощью программы SIR97 [8] и уточнена с помощью программы SHELX93 [9], используя изотропные термические параметры.

Координаты независимых атомных позиций и эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 7. На рисунке представлена проекция структуры $La_3BSi_2O_{10}$ на плоскость [110].

Атомы лантана находятся в семивершиннике из атомов кислорода. Координационный полиэдр представляет собой комбинацию тригональной призмы и расположенную на одном из ее оснований

тригональную пирамиду. Атомы кремния имеют обычную тетраэдрическую координацию. Все длины связей Si—O близки друг к другу и находятся в интервале от 1.627(3) до 1.650(1) Å, хотя, напротив, расстояния La—O существенно отличаются, их значения лежат в интервале от 2.395(1) до 2.685(2) Å.

La–тригональные призмы и Si–тетраэдры образуют слои, перпендикулярные оси *c*. Плоские BO_3–группы «вставлены» между этими слоями на уровне 0 и 1/2 оси *c*.

Заключение

В результате поисковых работ получены кристаллы La стиллвеллита размерами до 5 мм, а также «стиллвеллитовые» твердые растворы (La, Nd)$BSiO_5$–аналога стиллвеллита с содержанием неодима до 50 ат. %. Коэффициент распределения неодима в шихте и в кристалле близок к единице. Впервые синтезирован La боросиликат $La_3BSi_2O_{10}$ и выполнена полная расшифровка его структуры.

Авторы выражают благодарность И. А. Брызгалову и Н. Н. Коротаевой за помощь в получении результатов микрорентгеноспектральных анализа.

Работа выполнялась при частичной поддержке гранта «Университеты России»

Список литературы

1. *Стефанович С. Ю., Сигаев В. Н., Дечев А. В. и др.* Сегнетоэлектрические свойства боросиликатов $LnBSiO_5$ (Ln = La, Pr) в структурном семействе стиллвеллита // Неорг. Материалы. 1995. Т. 31. С. 819.
2. *Некрасов И. Я., Некрасова Я. А.* // ДАН СССР. 1971. Т. 201. С. 1102.
3. *Самыгина В. Я., Генкина Е. А., Максимов Б. А., Леонюк Н. И.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 61.
4. *Shi Y., Liang J. K., Zhang H. et al.* // Alloys Comp. 1997. V. 259. P. 163.
5. *Belletti, Febo D.* A new hardware and software system for the Philps Pw1100O single crystal diffractometer // Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C. N. R. Parma, Internal report. 1996. 1/96.
6. *Walker N., Stuart D.* // Acta Cryst. 1983. V. A39. P. 158—166.
7. *Gluzinski P.* Set of Programs for X–ray Structural calculations. IchO // Polish Academy of Sciences, Warszawa, Poland, 1989.
8. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo G. et al.* SIR97 Package for crystal structure solution by direct methods and refinement // Private communication. 1997.
9. *Sheldric G. M.* SHELX93 Program for the Refinement of Crystal Structures // Univ. of Gottingen, Germany. 1993.

ОСОБЕННОСТИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Ge (Ga) В УСЛОВИЯХ ОСЛАБЛЕННОЙ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ

Ю. А. Серебряков, Б. Г. Захаров, Е. Н. Коробейникова, В. Н. Власов, А. В. Егоров, И. А. Прохоров

Одной из важнейших задач в области материаловедения является получение монокристаллов полупроводников с высокой однородностью состава и свойств. В значительной степени микрооднородность выращенных кристаллов определяется процессами гидродинамики и тепломассопереноса (ТМП) в расплаве и, прежде всего, вблизи фронта кристаллизации [1]. Интенсивная нестационарная конвекция может приводить к флуктуациям температуры у фронта кристаллизации (ФК), изменению микроскопической скорости роста и, как следствие, к формированию микронеоднородности распределения состава в виде примесных полос роста [1, 2].

Ослабленная термогравитационная конвекция позволяет получить более стабильные условия кристаллизации, что является, в частности, логическим обоснованием целесообразности проведения экспериментов по росту кристаллов в невесомости. Однако и в этом случае возможно появление микронеоднородностей, причинами которых являются нестационарные конвективные процессы в расплаве и у фронта кристаллизации, обусловленные особенностями гидродинамики и ТМП, которые не проявляются при превалирующей естественной конвекции. В этих условиях начинают оказывать влияние капиллярные виды конвекции, возрастает роль диффузии в массопереносе, что позволяет при наземной отработке приближаться к условиям проведения экспериментов в космосе.

Процесс сегрегации примесей при росте монокристаллов в условиях, близких к диффузионному массопереносу, происходит в переходном режиме [3, 4] при более значительном увеличении концентрации примеси на фронте кристаллизации, чем при перемешивании расплава за счет интенсивной естественной конвекции. Это может привести к усилению проявления в процессах кристаллизации концентрационного переохлаждения. Время достижения стационарной концентрации при применяемых на практике значениях скорости роста (несколько мм/ч) может более чем на порядок пре-

вышать длительность процесса кристаллизации [3]. Это делает проблематичным обработку результатов по обычно применяемым уравнениям направленной кристаллизации, полученным для стационарных условий [4].

Количественная оценка роли и влияния конвекции на процессы переноса тепла и массы в расплавах полупроводников в связи с изменением внешних условий, приводящих к ослаблению конвективных течений, проведена в [5, 6]. Показано, что в условиях слабой естественной конвекции при близких значениях величин конвективного и диффузионного массопереноса и преимущественно диффузионном характере теплопереноса в расплаве образование микронеоднородностей в кристаллах происходит под влиянием того распределения примесей у фронта кристаллизации, которое формируется конвективными течениями. Свойства полупроводниковых расплавов, представляющих собой жидкие среды с малой вязкостью и большими величинами коэффициента поверхностного натяжения, приближаются к модели идеальной жидкости. Это определяет высокую чувствительность этих сред и формируемого в них распределения примесей к различного рода внешним воздействиям вибрационного или иного вида.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей сегрегации примеси при направленной кристаллизации полупроводников в условиях ослабленной термогравитационной конвекции и определению возможностей управления этим процессом с помощью вращающегося магнитного поля. Германий, легированный галлием, в данном случае выбран как модельный полупроводниковый материал.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Рост кристаллов проводили на установке «Константа–02В1» вертикальным методом Бриджмена при осевом тепловом потоке, направленном сбоку и сверху вниз. Установка предназначена для проведения ростовых экспериментов на борту космических аппаратов. Часть исходного монокристаллического образца Ge диаметром $\varnothing = 28.5$ мм и длиной $L = 125$ мм с концентрацией галлия $[Ga] \approx 10$ см$^{-3}$ расплавляли и рост монокристалла проводили в направлении <111> снизу вверх, используя нерасплавленную часть образца в качестве затравки. Температурный

градиент между верхней более нагретой поверхностью расплава и фронтом кристаллизации в ходе эксперимента составлял $\Delta T/\Delta L \approx 5$ град/см, радиальный перепад температуры, по оценке [8], не превышал 3. Модельные расчеты [5, 6] и эксперименты [9] показали, что такие условия проведения ростового эксперимента обеспечивают значительное снижение интенсивности естественной конвекции в расплаве, при которой в отсутствие дополнительных источников возмущений примесные полосы не образуются. Для предотвращения развития конвекции Марангони верхняя свободная поверхность расплава была закрыта графитовой пластинкой. Неконтролируемые источники вынужденных конвективных течений в виде вибраций от механизма перемещения образца имели уровень $g \sim 10^{-3} g_0$ и, как показали экспериментальные результаты, не оказывали влияния на конвекцию и образование микронеоднородностей.

Установка оснащена магнитным индуктором, позволяющим воздействовать на расплав вращающимся магнитным полем (ВМП) частотой $f = 400$ Гц и индукцией $B_1 = 1.18$ мТл и $B_2 = 4.26$ мТл. ВМП развивает в расплаве вынужденные конвективные течения разной интенсивности в зависимости от величины индукции. Кроме того, во время кристаллизации с целью изучения влияния на конвекцию и возможности постановки меток производили ударные воздействия, вызывающие вибрации образца в частотном диапазоне 10—30 Гц с уровнем возмущения $g \approx 10^{-1} g_0$ в течение времени $t \approx 1$ с.

Образец находился в вакуумированной кварцевой ампуле, с наружной стороны которой находились три термопары T_1, T_2, T_3 для измерения температур в ходе кристаллизации. Термопары располагались на расстояниях $L_1(T_1) = 10$ мм (граница затравливания), $L_2(T_2) = 37$ мм и $L_3(T_3) = 120$ мм относительно нижнего торца монокристалла.

Циклограмма эксперимента (рис. 1) включала в себя следующие этапы: регулируемый разогрев печи до рабочей температуры (1 ч), выдержку при этой температуре для проплавления исходного монокристалла на нужную глубину и гомогенизации расплава (2.5 ч), перемещение ампулы (18 ч) и регулируемое охлаждение. Скорость перемещения ампулы дискретно изменялась и на разных времен-

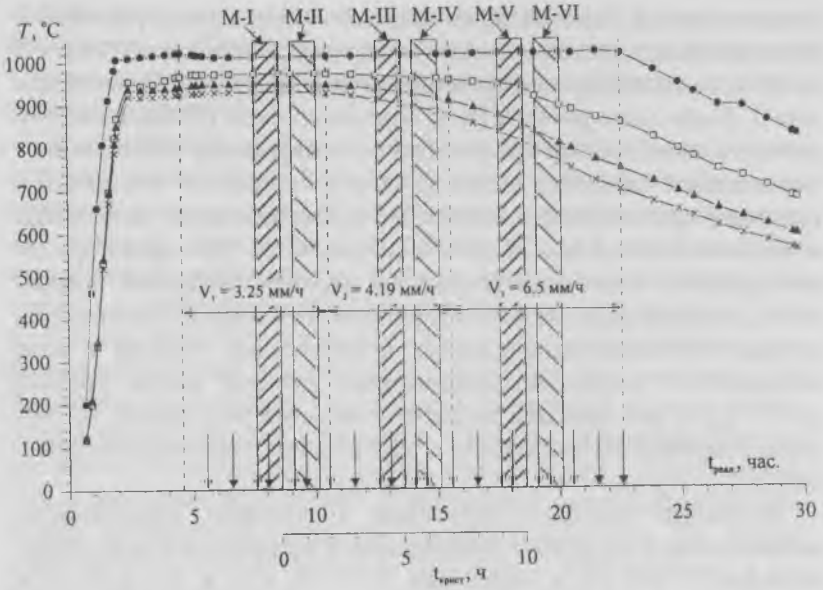


Рис. 1. Циклограмма процесса кристаллизации.
M–I, M–III, M–V — периоды ВМП–взаимодействий (B_1 = 1.18 мТл);
M–II, M–IV, M–VI — периоды ВМП–взаимодействий (B_2 = 4.26 мТл);
Нижняя шкала соответствует времени кристаллизации;
↓ — моменты нанесения ударных воздействий;
●—●— — температура нагревателя;
-x—x— — T_1;
-▲—▲— — T_2;
-□—□— —

ных интервалах имела значения V_1 = 3.25 мм/ч (6 ч), V_2 = 4.19 мм/ч (5 ч) и V_3 = 6.5 мм/ч (7 ч). На этапе перемещения через каждый час производили ударное воздействие и в пределах каждого временного интервала с той или иной скоростью перемещения включали индуктор сначала с B_1 = 1.18 мТл, а затем через 0.5 ч с B_2 = 4.26 мТл. Продолжительность воздействия ВМП (M–I, M–II, ... M–VI) составляла 1 ч.

Для изучения особенностей распределения концентрации легирующей примеси в выращенных монокристаллах использовали металлографию и электрофизические методы измерения удельного сопротивления и сопротивления растекания R_s [7].

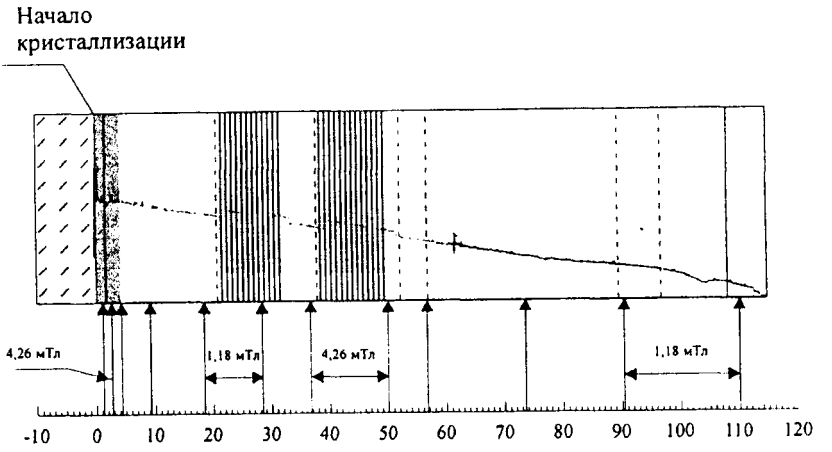


Рис. 2. Схематическое представление структурных особенностей образца Ge (Ga) в сопоставлении с результатами измерения сопротивления растекания R_s.

- группы полос роста;
- } видимые границы (сплошные линии — резкие границы, пунктир — слабые);
- перемещение со скоростью $V_1 = 3.25$ мм/ч;
- перемещение со скоростью $V_2 = 4.19$ мм/ч;
- перемещение со скоростью $V_3 = 6.5$ мм/ч;
- положения ударных воздействий (по результатам расчетов).

Результаты и их обсуждение

В результате эксперимента был получен образец с длиной затравочной части $L_з = 10$ мм и длиной перекристаллизованной части $L_{кр} = 115$ мм. Для проведения исследований слиток был разрезан вдоль направления роста на пластины с ориентацией {110}. На рис. 2 приведено схематическое изображение структурных особенностей, выявленных химическим травлением, в сопоставлении с результатами измерения сопротивления растекания R_s, отражающими характер распределения примеси по длине кристалла. Наблюдаются участки без примесных полос, отдельные полосы и участки с серией полос. В верхней части слитка при $L_{кр} > 70$ мм произошел срыв монокристаллического роста с формированием блочной

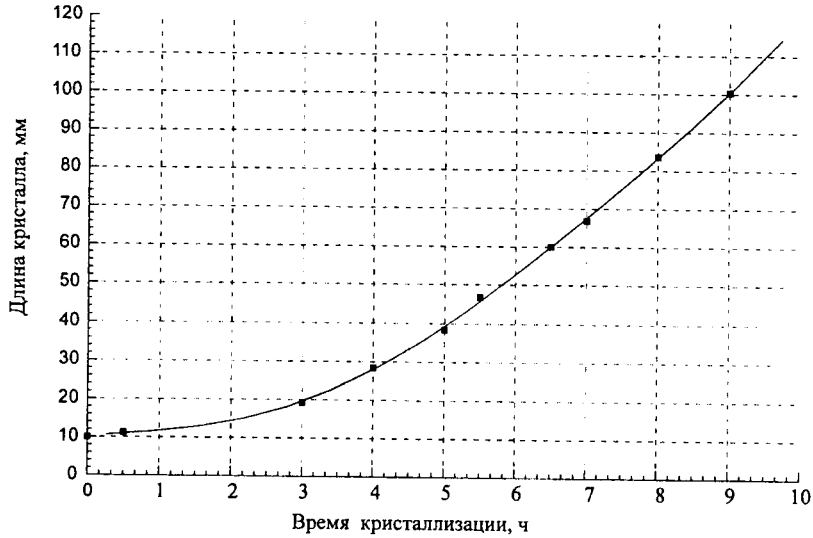


Рис. 3. Зависимость положения фронта кристаллизации от времени. Рассчитана из данных измерений температуры периферийными термопарами; усреднено в приближении полинома 5–го порядка.

структуры. На кривой сопротивления растекания имеются участки с резкими изменениями R_s, местоположение которых совпадает с появлением примесных полос. Объяснение выявленных особенностей с привязкой к оказываемым воздействиям на расплав было проведено после получения данных о кинетике процесса кристаллизации.

По результатам обработки показаний термопар T_1, T_2, T_3 было прослежено перемещение точки, соответствующей температуре плавления германия $T_{пл} = 937°C$. В предположении, что фронт кристаллизации перемещается таким же образом, был сделан вывод о том, что процесс кристаллизации начался через 4 ч после включения привода перемещения, продолжался в течение 10 ч и закончился, когда температура T_1 сравнялась с температурой плавления $T_{пл}$ германия (на рис. 1 в этот момент при $t_{крист} = 10$ ч наблюдается перегиб на кривой T_1, связанный с изменением баланса тепла при завершении кристаллизации). На рис. 1 приведена шкала времени

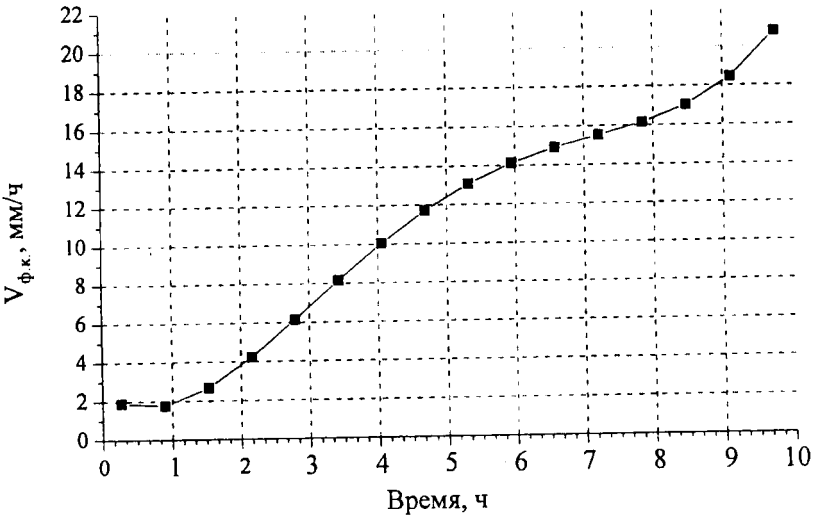


Рис. 4. Зависимость скорости перемещения фронта кристаллизации от времени процесса.

$t_{крист}$ непосредственно процесса кристаллизации, относительно которой проводилось дальнейшее рассмотрение. На этот временной интервал приходится только часть оказываемых воздействий ВМП: М–II, М–III, М–IV, М–V. Начало процесса кристаллизации приходится на момент окончания воздействия М–I. Возмущение М–VI было произведено после завершения процесса роста. Были построены профили температуры вдоль образца и определены положения фронта кристаллизации $L_{ФК}(t_{кр})$ при пересечении этих профилей с $T_{пл}$ для разных моментов времени (рис. 3). На основании этих данных рассчитана скорость роста, значения которой непрерывно возрастают и отличаются от скорости перемещения ампулы (рис. 4). На этапах перемещения ампулы со скоростями $V_1 = 3.25$, $V_2 = 4.19$ и $V_3 = 6.5$ мм/ч скорость роста изменяется, соответственно, в интервалах $V \approx$ (2—4); (4—15) и (15—22) мм/ч. Это связано с соответствующим изменением баланса тепла по мере уменьшения высоты расплава и усиливающимся теплоотводом через закристаллизовавшуюся часть образца.

Исходя из зависимости $L_{ФК}(t_{кр})$ (рис. 3), зная время воздействия возмущений на расплав, можно было определить возможное местоположение «отпечатка» этого возмущения в кристалле. Эти результаты приведены на рис. 2. С учетом специфики измерения температуры не на самом образце, а с наружной стороны ампулы, и вносимых при этом ошибок, наблюдается вполне удовлетворительное совпадение результатов расчета с реальной картиной микронеоднородностей, что говорит о соответствии полученных кинетических данных реальному процессу. Следует отметить, что магнитные воздействия М–II, М–III, М–IV и М–V независимо от использованных значений индукции магнитного поля приводят к образованию примесных полос, расположение которых отвечает длительности воздействия ВМП. Формирование отдельных примесных полос можно приписать ударным меткам.

Наблюдаемые на регистрограммах продольного распределения R_s особенности (рис. 2) также совпадают с оказываемыми воздействиями М–II, М–III, М–IV и М–V и могут быть объяснены за счет усиления конвекции при воздействии ВМП. При включении индуктора концентрация примеси на фронте кристаллизации уменьшается за счет интенсификации перемешивания расплава. На кривой R_s это отражается в увеличении сопротивления растекания. Наиболее четко проявляются возмущения М–III(B_1) и М–IV(B_2). Возмущение М–II(B_2) не так явно проявилось на кривой R_s. Тенденция к увеличению и уменьшению R_s, соответственно, при воздействии и прекращении ВМП сохраняется. Но на кристалле при существующих в этот момент малых значениях скорости роста это возмущение приходится на участок протяженностью примерно 2 мм и при измерении сопротивления растекания четко не разрешается. Кроме того, начало процесса кристаллизации приходится на момент окончания возмущения М–I, и это также сказывается на разрешении при измерении сопротивления растекания на небольших расстояниях. Более четко оказываемый магнитным полем М–II эффект обнаруживается при металлографических исследованиях в виде примесной полосы с резкими границами. При воздействии М–V(B_1) сопротивление растекания R_s плавно возрастает и уменьшается, что говорит, соответственно, о более медленном развитии и затухании конвекции при начале и окончании магнитных возмущений. При этом ВМП не

оказывает явно выраженного влияния на образование примесных полос, как в предыдущих случаях, хотя концентрация примеси в расплаве на этой стадии кристаллизации заметно увеличивается (по оценкам в ≈ 2—4 раза) по сравнению с начальной стадией процесса. Качественно такую ситуацию можно объяснить следующим образом. Согласно оценкам [5, 6], уровень естественной конвекции с уменьшением высоты расплава возрастает. И если при больших высотах расплава все определялось в основном вынужденными течениями (воздействия М–II, М–III и М–IV), то на конечном этапе кристаллизации характер изменения R_s будет определяться эффектами взаимодействия естественной и вынужденной конвекции. Оказывают влияние, по нашему мнению, и кинетические параметры процесса кристаллизации.

Отметим, что заметно выраженной зависимости образования микронеоднородностей от величины использованных значений магнитной индукции не отмечается. Магнитное поле уже при значениях индукции B_1 эффективно инициирует вынужденную конвекцию до уровня, достаточного для образования примесных полос. Дальнейшая интенсификация конвекции при увеличении величины индукции не приводит к существенным количественным и качественным изменениям в распределении примеси.

Срыв монокристаллического роста и развитие блочной структуры при $L_{кр} > 70$ мм обусловлены, на наш взгляд, превышением максимально допустимой скорости роста V_m, при которой еще обеспечиваются условия баланса тепла на фронте кристаллизации [10]. Оценка этого значения при существующем в твердой фазе градиенте температуры $\Delta T/\Delta L \approx 10$—$15$ град/см дает величину $V_m \geqslant 17$ мм/ч. Именно такие значения скорости роста по расчетам и наблюдались при кристаллизации рассматриваемых участков образца (см. рис. 4).

Выводы

1. Использованный в работе подход позволяет рассчитать положение и скорость перемещения фронта кристаллизации в процессе роста. Это существенно расширяет возможности обработки результатов эксперимента с привязкой оказываемых на расплав воздействий к формируемым при росте монокристалла микронеоднородностям.

2. Воздействие на расплав Ge (Ga) вращающегося магнитного поля частотой $f = 400$ Гц и индукцией $B_1 = 1.18$ мТл, $B_2 = 4.26$ мТл приводит к развитию вынужденной конвекции, обусловливающей формирование микронеоднородностей в виде примесных полос. Результат определяется взаимодействием естественной и вынужденной конвекции, а также влиянием кинетических параметров процесса кристаллизации. Изменение характера конвективных течений проявляется на регистрограммах распределения сопротивления растекания.

3. Для оптимизации конвекции в расплаве германия с помощью вращающегося магнитного поля и определения условий проведения процесса, обеспечивающих формирование структуры выращиваемых кристаллов без полос роста, необходимо использовать ВМП с меньшими значениями магнитной индукции, что требует проведения дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 149 с.
2. *Carlberg T.* Some aspects on the formation of striations during crystal growth from the melt // J. Crystal Growth. 1987. V. 85. P. 32—39.
3. *Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д.* Технология материалов электронной техники. Теория процессов полупроводниковой технологии. М.: МИСИС. 1995. 493 с.
4. *Jung T., Müller G.* Effective segregation coefficients: a comparison of axial solute distributions predicted by analitical boundary layer models and numerical calculations // J. Crystal Growth, 1996. V. 165. P. 463—470.
5. *Волков П. К., Захаров Б. Г.* Гидродинамика и конвективный тепломассоперенос в условиях слабой гравитации // ДАН. 1998. Т. 361. № 5. С. 616—619.
6. *Волков П. К.* Подобие в задачах гидромеханики невесомости // УФН. 1998. Т. 168. № 12. С. 1323—1329.
7. *Егоров А. В., Серебряков Ю. А., Захаров Б. Г. и др.* Направленная кристаллизация Ge(Ga) при периодических тепловых воздействиях на расплав // Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур. Труды второго Российского симпозиума. Обнинск, 1997. С. 195—200.
8. *Марченко М. П., Фрязинов И. В., Волков П. К., Серебряков Ю. А.* Численное моделирование нестационарного процесса выращивания монокристалла германия методом Бриджмена в капсуле с использованием комплекса программ КАРМА 1 // Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур. Труды второго Российского симпозиума. Обнинск, 1997. С. 130—139.

9. *Zakharov B. G., Ossipyan Yu. A., Serebryakov Yu. A. et al.* Peculiarities of the Ge (Ga) directional crystallization from thin layers of the melt // Proc. Xth European and VIth Russian symp. on physical sciences in microgravity. V. 2. St. Petersburg, 1997; Moscow, 1997. P. 114—118.
10. *Шашков Ю. М.* Выращивание монокристаллов методом вытягивания. М.: Металлургия, 1982. 312 с.

ИЗМЕРЕНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСТУЩЕЙ ИЗ РАСПЛАВА ГРАНИ (211) $Ge_4Bi_3O_{12}$

В. Д. Голышев, М. А. Гоник, В. Б. Цветовский

Введение

По современным теоретическим представлениям в процессе роста монокристалла из расплава на межфазной границе формируется переохлаждение $\Delta T_i = T_m - T_i$, где T_m — температура плавления, T_i — температура межфазной границы. Величина этого переохлаждения зависит от механизма межфазной кинетики. Если ориентация поверхности раздела фаз близка к сингулярной плоскости кристаллической решетки кристалла, то кристалл растет с помощью послойного механизма роста.

Для определения закономерностей межфазной кинетики при послойном механизме роста, необходимы данные о зависимости величины переохлаждения грани от скорости роста, количества и состава примеси, кристаллографического направления [1]. Однако до сих пор прямые измерения переохлаждения при росте диэлектрических монокристаллов из высокотемпературных расплавов выполнены не были, а описание процессов межфазной кинетики опирается на косвенные оценки величины переохлаждения, получаемые из данных по градиенту температуры и размерам грани.

В работе [2] был предложен метод *in situ* измерения переохлаждения межфазной поверхности при росте монокристалла BGO из расплава. В работах [3—5] представлены данные о зависимости переохлаждения от скорости роста BGO в кристаллографическом направлении [211], полученные тремя различными методами.

В настоящей работе сравниваются возможности этих методов. Анализируются условия их применения и источники погрешностей при измерении *in situ* переохлаждения растущей грани. Анализируется влияние морфологии растущей поверхности на измерение переохлаждения.

Описание метода и установки для измерения переохлаждения

Установка для измерения переохлаждения создана на базе установки для выращивания монокристаллов в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ–метод роста) [6,

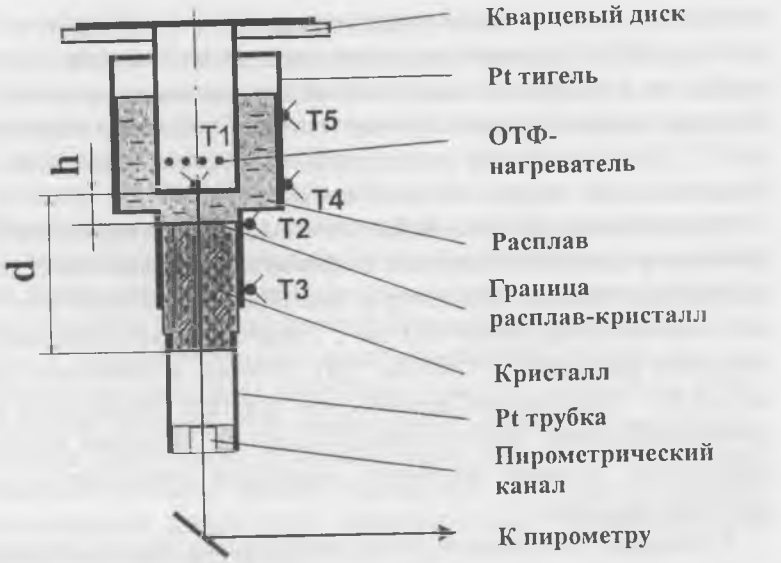


Рис. 1. Схема размещения исследуемого образца и расплава.

7]. Установка состоит из следующих основных частей: теплового узла, устройства для размещения исследуемого кристаллического образца и расплава, узла вытягивания кристалла, оптической схемы и компьютерной системы управления.

На рис. 1 показана схема устройства для размещения исследуемого образца и расплава, которое представляет собой платиновый тигель и ОТФ–нагреватель. В нижней части тигля диаметром 25 мм устанавливается монокристаллический образец BGO цилиндрической формы с плоскопараллельными полированными торцами. Верхний торец образца упирается в плоское дно корпуса ОТФ–нагревателя. Распределение температуры подбирается таким образом, чтобы слой расплава между дном ОТФ–нагревателя и монокристаллом составлял 1—3 мм. Это обеспечивает горизонтальность и плоскую форму межфазной границы, а также малую интенсивность естественной конвекции.

Нижний (холодный) торец образца выводится через отверстие в дне тигля. Через этот торец измеряется величина переохлаждения

межфазной границы. Оптическая схема состоит из оптического пирометра ЛОП–72 и зеркала. Зеркало установлено внутри опорной трубки на фиксированном расстоянии от границы расплав—кристалл под углом 45° к оси. Чувствительность пирометра составляет ±0.3°С. Диаметр образца составлял 25 мм. Высота образца 50 мм. Более подробно схема установки описана в [2].

Метод измерения основан на особенностях оптических свойств расплава и кристалла. Величина коэффициента поглощения (k_c) монокристалла вблизи температуры плавления в диапазоне 0.5—4.0 мкм составляет величину 0.03 $см^{-1}$, а величина коэффициента поглощения расплава $k_m > 200$ $см^{-1}$ [8]. Поэтому в диапазоне длин волн 0.65—4 мкм можно полагать, что кристалл прозрачен, а расплав не прозрачен. Такие оптические свойства позволяют измерять собственное тепловое излучение межфазной поверхности через растущий кристалл.

Суммарное тепловое излучение, покидающее образец определяется температурой межфазной поверхности: $I_{sum} = (1 - r)\sigma T_i^4$. Более подробно этот вывод приведен в работе [9]. Таким образом, в первом приближении, сигнал пирометра, определяется температурой межфазной поверхности. Поэтому изменение величины сигнала пирометра (U) при изменении скорости роста будет определяться только изменением величины температуры межфазной поверхности, т. е. возникновением переохлаждения растущей грани.

Методика измерения переохлаждения заключается в следующем. Регистрируется сигнал пирометра, соответствующий значению температуры межфазной поверхности в отсутствие роста кристалла, т. е. соответствующий температуре плавления, которая хорошо известна. Это значение сигнала U_m является репером. Затем начинается процесс роста с заданной скоростью и формирование переохлаждения на межфазной поверхности. Уровень сигнала U_i падает по сравнению с реперным сигналом. Разница между этими двумя сигналами $\Delta T_i = U_m - U_i$ и является величиной переохлаждения, установившегося для выбранной скорости роста. Таким образом, реализуются относительные измерения величины переохлаждения.

Методы определения зависимости переохлаждения от скорости роста

Метод определения переохлаждения в момент окончания кристаллизации (I). Переохлаждение измеряется в ходе охлаждения расплава в неподвижном тигле.

Сначала образец плавится сверху на глубину h с помощью ОТФ–нагревателя. Затем полученный расплав кристаллизуется путем охлаждения ОТФ–нагревателя с заданным темпом, a_1. Величина переохлаждения фиксируется в момент времени, близкий к концу процесса кристаллизации. В этот момент толщина слоя расплава — порядка нескольких долей миллиметра, поэтому темп охлаждения расплава равен известному темпу a_1 охлаждения ОТФ–нагревателя, фиксируемому термопарой T_i (рис. 1). После завершения цикла кристаллизации, образец снова плавится и снова кристаллизуется с новым темпом охлаждения a_2. В конце процесса кристаллизации фиксируется переохлаждение, соответствующее новому темпу охлаждения a_2.

Величина скорости роста определяется из выражения $v = a/\mathrm{grad}T$, где a — темп охлаждения, $\mathrm{grad}T$ — градиент температуры в расплаве. Градиент температуры определяется после окончания измерения переохлаждения по известным температурам и толщине слоя расплава. Толщина слоя расплава определяется после быстрого затвердевания расплава путем измерения толщины закристаллизовавшегося слоя в твердом образце. Более подробно этот метод измерения зависимости переохлаждения от скорости роста описан в [3]. На рис. 2 (кривая 1) приведены данные о зависимости переохлаждения от скорости роста, полученные этим методом. При использовании этого метода требуется проведение такого числа экспериментов с разными темпами охлаждения, сколько значений скорости роста требуется для построения зависимости переохлаждения от скорости роста.

Измерение переохлаждения в процессе охлаждения ОТФ–нагревателя с заданным темпом (II). Кристалл растет также путем уменьшения температуры в точке T_1 (рис. 1) с заданным темпом a. В отличие от предыдущего метода в этом методе фиксируется изменение переохлаждения в течение всего процесса охлаждения расплава. В эксперименте одновременно фиксируются значения тем-

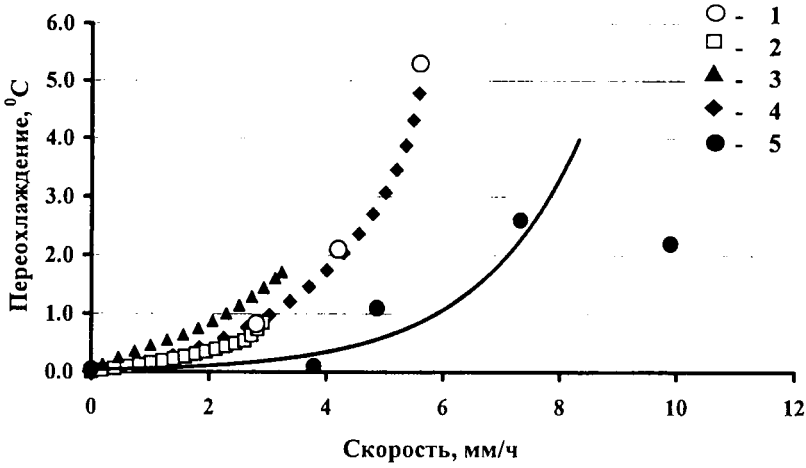


Рис. 2. Зависимость переохлаждения от скорости роста.
1 — измерение переохлаждения в конце кристаллизации, 2—4 — охлаждение ОТФ–нагревателя с заданным темпом, 5 — рост ОТФ–методом.

пературы в точках T_1—T_3 и показания оптического пирометра. Зная граничные условия по температуре и теплофизические свойства расплава и кристалла, рассчитываются значения скорости роста в каждый момент времени. Из сравнения экспериментальной зависимости переохлаждения от времени и рассчитанной зависимости от времени скорости роста определялась зависимость переохлаждения от скорости роста. Более подробно методика изложена в работе [4]. Исследования по методам I и II выполнялись на образцах, выращенных после трехкратной кристаллизации шихты низкоградиентным методом Чохральского в ИНХ СО РАН [10].

На рис. 2 (кривые 2—4) приведены данные о зависимости переохлаждения от скорости роста для трех разных темпов охлаждения, полученные этим методом. Видно, что данные для разных темпов охлаждения лежат близко друг к другу и находятся в пределах погрешности эксперимента. Это говорит о том, что определение зависимости переохлаждения от скорости роста, основанное на измерении временной зависимости переохлаждения для заданного темпа охлаждения ОТФ–нагревателя и расчете временной зависимости

скорости роста, позволяет получить искомую зависимость в ходе только одного эксперимента.

Сравнение результатов, полученных с помощью описанных двух методов, показывает, что они дают близкие результаты. Поэтому подход, описанный в настоящем разделе, является более перспективным, чем метод I, так как требует существенно меньшего времени измерений.

Определение переохлаждения в процессе вытягивания тигля вниз (III). Для получения зависимости переохлаждения от скорости роста скорость вытягивания изменяется ступенчато. Для определения скорости роста, соответствующей каждой скорости вытягивания, решалось одномерное квазистационарное уравнение переноса тепла. Скорость роста V рассчитывалась как $V = \partial H/\partial t$, где H — высота выросшего кристалла. Высота кристалла H, в свою очередь, находилась из уравнения:

$$\lambda_p \frac{T_{гор} - T_i}{d - H} + \rho V J = \lambda_{кр} \frac{T_i - T_{хол}}{H} + \varepsilon \sigma n^2 (T_i^4 - T_{хол}^4),$$

где λ_p и $\lambda_{кр}$ — теплопроводности расплава и кристалла, ρ — плотность, J — теплота кристаллизации, ε — приведенная степень черноты платины и границы расплав—кристалл, σ — постоянная Стефана–Больцмана, n — показатель преломления кристалла, d — суммарная высота кристалла и слоя расплава.

Подгонка тепловой модели производилась по известному начальному положению межфазной границы, регистрируемому визуально в уже выросшем кристалле. Более подробно процедура получения зависимости переохлаждения от скорости роста описана в [5, 9]. Результаты с использованием этого метода были получены на образцах, выращенных после однократной кристаллизации шихты во ВНИИСИМС традиционным методом Чохральского (рис. 2, кривая 5). Видно, что переохлаждение заметно зависит от количества примеси в расплаве.

Анализ источников погрешности

Роль градиента температуры в расплаве. Величина переохлаждения определяется как разность сигналов пирометра: $\Delta T_i = U_m - U_i$. Величина реперного сигнала $U_m \approx T_m + (h_1 \mathrm{grad} T_m)/2$.

В сигнал U_i тоже входит компонент $1/2(h_1 \mathrm{grad} T_m)$. В наших экспериментах градиент температуры в расплаве $\mathrm{grad} T_m > 100$ град/см. Поэтому $1/2(h_1 \mathrm{grad} T_m) < 0.5$ K. Для уменьшения систематической ошибки определения ΔT_i, вызванной этой причиной, необходимо в процессе эксперимента поддерживать постоянной величину потока тепла от фронта кристаллизации, Q. В наших исследованиях величина Q изменялась не более чем на 10 %. Соответственно, величина $\mathrm{grad} T_m$ также изменялась не более чем на 10 %. Поэтому систематическая ошибка была не больше чем 0.05 K. Она заметно меньше чувствительности пирометра и не влияла на погрешность данных по переохлаждению.

Влияние сторонних излучений. Сторонние излучения будут оказывать влияние на погрешность измерения переохлаждения, если их интенсивность заметна в сравнении с излучением межфазной границы и меняется в процессе эксперимента. Для уменьшения интенсивности сторонних излучений образец закреплен на платиновой трубке. Кроме того, геометрия рабочей зоны установки выбрана таким образом, чтобы в канал пирометра не могло попасть прямое стороннее излучение. Для схемы, приведенной на рис. 1, в канал пирометра может попасть только диффузная компонента отражения от холодного торца образца. Роль сторонних излучений экспериментально определялась по влиянию различных температурных условий на характер сигнала пирометра в работе [3]. В пределах точности измерений его влияния не обнаружено.

Ухудшение пропускания холодного торца образца. На изменение сигнала может оказать влияние ухудшение качества поверхности холодного торца образца. Это ухудшение может возникнуть из-за действия высоких температур. Для уменьшения действия этого фактора предусмотрено предотвращение попадания паров расплава и атмосферы из высокотемпературной зоны установки в зону под образцом. Эксперименты показали, что действительно за несколько суток пропускание образца уменьшается на несколько процентов. Однако несколько часов выдержки (время измерения зависимости переохлаждения от скорости роста с момента записи реперной точки) не дают изменения пропускания, которое следует учитывать при расчете погрешности.

Формирование грани. Для того чтобы измерить переохлаждение грани определенного индекса, необходимо создать тепловые условия, при которых межфазная поверхность формируется в виде грани только этого индекса. Наличие на межфазной поверхности граней других индексов, для которых может быть другое переохлаждение, или участков с нормальным механизмом роста с малой величиной переохлаждения может привести к неопределенности результата.

Для получения межфазной поверхности в виде одной грани необходимо точная кристаллографическая ориентация образца и создание плоской изотермы, отклоненной на небольшой угол от сингулярной поверхности. Градиент температуры в расплаве, $\mathrm{grad}T_m$, величина максимального переохлаждения грани, $\Delta T_i^{\max}$, и угол отклонения γ плоскости фронта кристаллизации от направления сингулярной плоскости связаны между собой соотношением:

$$D \cdot \mathrm{tg}\,\gamma\ \mathrm{grad}T_m \approx \Delta T_i^{\max},$$

где D — диаметр образца. При γ, большем, чем величина, определяемая из этого соотношения, грань перестает формироваться по всему сечению растущего кристалла, а при достаточно больших γ грань не будет формироваться вообще [1].

Для того, чтобы добиться малого отклонения плоскости фронта кристаллизации от сингулярной плоскости, необходимо установить малую толщину слоя расплава h. В этом случае изотермичность плоского дна ОТФ–нагревателя должна обеспечить плоскую форму межфазной границы и ее ориентацию, близкую к ориентации дна ОТФ–нагревателя. В исходном состоянии ОТФ–нагреватель устанавливается на полированный торец образца. В наших экспериментах торец образца ориентирован относительно плоскости (211) с точностью 30′. Таким образом, может быть обеспечена точность ориентации плоского фронта кристаллизации относительно сингулярной грани порядка $\gamma \approx 30'$. Градиент температуры в расплаве должен удовлетворять условию:

$$\mathrm{grad}T_m^i < \Delta T_i^{\max}/(D \cdot \mathrm{tg}\,\alpha) \approx \Delta T_i/0.022.$$

Рис. 3. Внешний вид межфазной границы.

Величина $\Delta T_i^{\max}$ заранее не известна. Поэтому оптимальные величины grad + T_m' и h находятся экспериментально методом подбора.

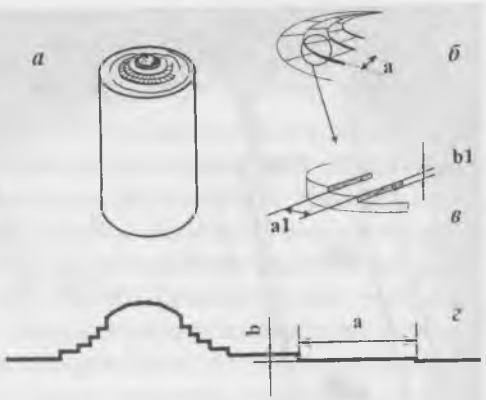
Морфология межфазной поверхности и измерение переохлаждения

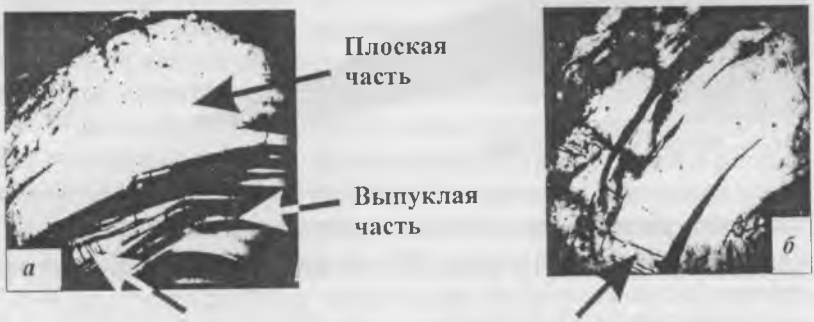
Морфология межфазной поверхности. На рис. 3 представлен внешний вид межфазной границы, имевший место в процессе измерения по методам III и II. Эта картина была получена путем специальной технологии скола быстро закристаллизовавшейся части расплава. Хорошо видны макроступени, сформировавшиеся на межфазной границе, показывающие наличие послойного механизма роста.

На рис. 4 представлена схема образовавшихся в этом эксперименте макроступеней. Межфазная поверхность (рис. 4, *а*) представляет собой систему макроступеней в виде спиральных лент (рис. 4, *б*), вдоль которых также наблюдаются макроступени (рис. 4, *в*). В поперечном сечении (которое показывает характер макроступеней, образованных спиральными лентами) от центра к периферии высота ступеней уменьшается, а расстояние между ними (ширина ленты) возрастает (рис. 4, *г*).

На рис. 5 показан внешний вид макроступеней. Макроступени наблюдаются двух типов: в виде спиральных лент и поперечных макроступеней на лентах. В центральной сильно выпуклой области межфазной границы набор лент носит нерегулярный характер, и их

Рис. 4. Схема образования макроступеней.
а — общий вид; *б* — макроступени в виде лент; *в* — поперечные макроступени на лентах; *г* — поперечное сечение межфазной границы.





Поперечные макроступени на ленте

Поперечные макроступени на ленте

Рис. 5. Морфология межфазной поверхности.
а — внешний вид лент на выпуклой части вблизи перехода; *б* — характер лент в плоской части.

высота (*b*) меняется в диапазоне 200—400 мкм. В дальнейшем от края центральной области к периферии кристалла в области практически плоской зеркальной межфазной границы *b* падает от 120—200 мкм до 40—50 мкм. Ширина ленты (*a*) растет от 3 мм до 5 мм.

Поперечные макроступени возникают на лентах как в центральной области, так и на периферии. Высота этих макроступеней *b*1 изменяется в диапазоне от 40 до 5 мкм. Расстояние между ними

Рис. 6. Эшелон макроступеней.

($a1$) также растет с уменьшением высоты ступени. Например, на широкой ленте оно меняется от 500 мкм до 3 мм (рис. 3). Каждая из поперечных макроступеней представляет собой эшелон более мелких макроступеней (рис. 6). Причем видно, что для большинства из них произошло нарушение морфологической устойчивости.

Распределение температуры по межфазной поверхности. Показанный на рис. 3 рельеф межфазной границы сформировался в процессе охлаждения ОТФ–нагревателя с темпом 30 К/ч к моменту образования переохлаждения величиной 2.2 К, измеренного пирометром. Время формирования переохлаждения 50 мин. В дальнейшем рост кристалла был остановлен на один час, в течение которого переохлаждение не менялось. Затем оставшаяся часть расплава была быстро закристаллизована и отделена от выросшего кристалла. Это позволило определить величину осевого градиента температуры в расплаве ($\mathrm{grad}T_m$) в момент измерения переохлаждения величиной 2.2 К по известным температурам и толщине слоя распла-

ва: $\mathrm{grad}T_m = (T_1 - T_i)/h$, где h — толщина слоя расплава. Толщина слоя расплава определялась по толщине быстро закристаллизовавшегося слоя расплава.

Зная величину $\mathrm{grad}T_m$, который был равен 67 К/см, можно оценить величину перепада температуры вдоль растущей поверхности, а значит и по площади визирования пирометра. В пределах центральной области межфазной границы на сильно выпуклой части фронта перепад составил 1.4—2.8° на макроступень образованную лентой. На более плоской части фронта кристаллизации, если двигаться поперек спиральной ленты, перепад температуры (высота ступени 40—200 мкм) был порядка 0.3—1.4°, вдоль спиральной ленты перепад температуры между соседними террасами (высота ступени 5—40 мкм) был порядка 0.03—0.3°.

Таким образом, поверхность, с которой пирометром регистрируется тепловое излучение, представляет собой набор проекций отдельных частей спиральных лент, образованных ее дугообразными краями и краями поперечных макроступеней. В пределах каждой части температура меняется как вдоль, так и поперек в соответствии с высотами ступеней. Наличие эффекта лоскутности в распределении температуры по межфазной поверхности приводит к тому, что в эксперименте регистрируется средняя величина переохлаждения: $\Delta T^{ev} = (\sum S_i \Delta T_i^{ev})/S$, где S — площадь визирования пирометра, S_i — площадь i–го лоскута, ΔT_i^{ev} — среднее переохлаждение по i–му лоскуту.

Для определения кинетических констант необходимо знать распределение величины ΔT_i и ее зависимость от скорости роста по межфазной поверхности. Чем больше макроступеней (лоскутов на площади визирования пирометра), тем труднее это сделать по величине ΔT^{ev}. Наличие большого количества неравномерно расположенных макроступеней ведет к тому, что результаты становятся чувствительны к месту положения площадки визирования.

В наших исследованиях использовался оптический пирометр с исчезающей нитью ЛОП–72. Его площадь визирования составляла 8 мм в диаметре. Место положения площади визирования пирометра, найденное после завершения эксперимента, показано на рис. 3. Видно, что площадь визирования пирометра включала в себя и об-

ласть сильно выпуклой части фронта кристаллизации, и область практически плоской грани с относительно малыми высотами макроступеней.

Таким образом, полученное в эксперименте значение переохлаждения 2.2 K, соответствующее скорости роста 4 мм/ч, является средним значением переохлаждения в основном по двум участкам (рис. 3): сильновыпуклому и плоскому.

Учитывая высоты макроступеней, можно определить распределение переохлаждения по площади визирования.

Зависимость переохлаждения от скорости роста. Если бы площадка визирования пришлась на другую область межфазной границы, то значение среднего переохлаждения, регистрируемого пирометром, было бы иное. Однако эта ситуация — не только недостаток, связанный с характером конкретной морфологии межфазной границы. Она является неизбежной в таких измерениях. Поскольку температура меняется вдоль растущей грани, то любое измерение, связанное с фиксацией энергии, собираемой с определенной площади, будет давать значение средней величины переохлаждения по этой площади. Из этой ситуации существует два выхода. Первый — это уменьшение площади визирования пирометра. Такой подход обеспечит одновременно исследование распределения переохлаждения по грани. Этот подход ограничен возможностями приборов. Второй подход — это создание условий, когда по площади визирования изменение переохлаждения мало. Для этого надо сформировать грань с малым числом макроступеней. Последний вариант наиболее перспективен для изучения явлений межфазной кинетики и определения кинетических констант. Он требует создания условий, когда межфазная плоскость близка к сингулярной плоскости.

Таким образом, при измерении функциональной зависимости $\Delta T_i = f(v)$, где v — скорость роста, фактически измеряется зависимость $\Delta T^{ev} = F(v)$. Причем более точно v — не скорость роста, а скорость роста той части межфазной поверхности, где находится площадка визирования пирометра. Так как скорость движения ступеней пропорциональна локальному переохлаждению, а скорость роста в направлении нормали к участку поверхности пропорциональна произведению скорости ступеней на их плотность, то в

общем случае величина v тоже может быть величиной средней по площади визирования.

В случае, представленном на рис. 3, нам удалось восстановить распределение и величину переохлаждения и сопоставить их с конкретной областью межфазной границы, поскольку была известна ее морфология и место площадки визирования.

При измерении зависимости переохлаждения от скорости роста и получении зависимостей типа представленных на рис. 2 нет возможности определить морфологию межфазной границы для каждой скорости роста. Это, в общем случае, может привести к неопределенности функциональной зависимости $\Delta T_i = f(v)$, так как величина ΔT_{ev} зависит от морфологии межфазной поверхности. Однако при получении данных, представленных на рис. 2 (кривые 1—4), эксперименты выполнялись в одинаковых тепловых условиях и на одном и том же образце. В этом случае можно предположить, что морфология поверхности во всех этих экспериментах была близка. А так как место положения площадки визирования не менялось, можно полагать, что регистрируемое изменение переохлаждения связано только с изменением скорости роста. В этом случае достаточно обосновано считать, что вид функциональной зависимости $\Delta T_i = f(v)$ и $\Delta T^{ev} = f(v)$ совпадает. Для зависимости 5 рис. 2 в конце эксперимента, по–видимому, произошло изменение морфологии межфазной границы, что и отразилось на значении переохлаждения при скорости роста 10 мм/ч.

Наличие выпуклой в расплав центральной части фронта кристаллизации (рис. 3, рис. 4) объясняется наличием пирометрического отверстия (рис. 1). Несмотря на малую толщину слоя расплава (h = 4 мм), это пирометрическое отверстие привело к выпуклости фронта в данном конкретном эксперименте из–за появления воздушного зазора между расплавом и ОТФ–нагревателем. Воздушный зазор появился в процессе вторичного плавления образца за счет заполнения зазоров. В других экспериментах такой формы фронта не наблюдалось (рис. 7). Природа же образования морфологии межфазной поверхности в виде представленной на рис. 3 и 4 связывается нами так же с имевшим место механизмом генерации ступеней.

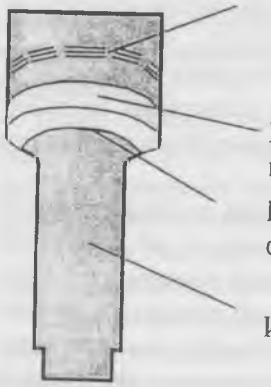


Рис. 7. Форма фронта кристаллизации при измерении переохлаждения методом ОТФ.

Видно, что наиболее крупные макроступени расположены в виде спиральных лент. Это говорит о дислокационном механизме генерации ступеней [1]. Для дислокационного механизма генерации характерна квадратичная зависимость переохлаждения от скорости роста. Однако наши экспериментальные данные (рис. 2) не аппроксимируются ни чисто квадратичной, ни чисто экспоненциальной зависимостью, которая характерна для двумерного зарождения ступеней. На возможность двумерного зарождения ступеней указывает наличие системы макроступеней, распространяющихся вдоль спиральных лент. Выявленные экспериментальные зависимости, по–видимому, отражают комбинированный механизм образования ступеней. Комбинированный характер экспериментальной зависимости переохлаждения от скорости роста может быть объяснен тем, что площадь визирования пирометра приходилась на область межфазной поверхности, включающей оба механизма образования ступеней. Для проверки предположения о возможности существования одновременно двух механизмов генерации ступеней при росте из расплава кристалла BGO в направлении [211] необходимы дополнительные исследования зависимости переохлаждения от числа дислокаций. Эти исследования должны проводиться при существенно меньшей площадке визирования пирометра и должны обеспечить исследование зависимости переохлаждения от положения точки на растущей межфазной поверхности в условиях, когда межфазная поверхность близка к сингулярной плоскости.

Рис. 8. Скол быстро закристаллизовавшейся части кристалла.

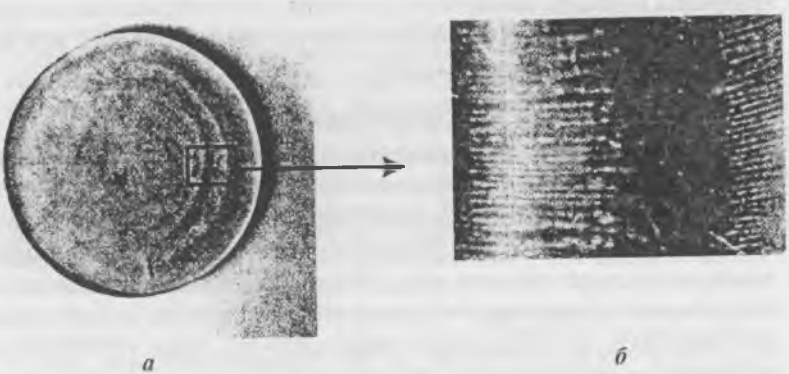
Таким образом, при исследовании процессов межфазной кинетики большое внимание должно быть уделено созданию условий получения малых углов отклонения межфазной поверхности от сингулярной поверхности, приводящих к отсутствию макроступеней больших размеров. Эти исследования откроют возможность определения таких фундаментальных параметров, как удельная свободная энергия ступени (α) и кинетический коэффициент (ρ). При двумерном зарождении ступеней переохлаждение очень чувствительно к α и слабо чувствительно к β. Если источником образования ступеней являются дислокации, то функциональная зависимость переохлаждения от скорости роста чувствительна к комбинации (α/β) [11].

Однако появление макроступеней — это признак нарушения морфологической устойчивости. Этот процесс представляет самостоятельный интерес для исследований. В этом случае рассмотренный в этой работе анализ результатов представляет собой самостоятельную методику исследований этого процесса. Наличие скола быстро закристаллизованного расплава, зафиксировавшего морфологию межфазной поверхности (рис. 8), дает возможность сопоставить морфологию макроступеней, а также величину и распределение переохлаждения с составом примеси на поверхности ступеней.

Ведь при быстрой кристаллизации расплава примесь оказалась как бы замороженной в тех местах, где она была при росте.

Нарушение морфологической устойчивости межфазной поверхности и характер дефектов при росте монокристаллов BGO. Характер нарушения морфологической устойчивости межфазной поверхности определяется, при прочих равных условиях, формой изотермы, соответствующей температуре плавления ($T_{пл}$), и механизмом образования ступеней. Например, в центральной сильно выпуклой зоне межфазной границы, показанной на рис. 3, образование макроступеней в большей степени вызвано двухмерностью теплового поля. В области плоской межфазной границы в большей степени управляют процессы кинетики. Представленная на рис. 3 форма фронта сформировалась при толщине расплава 4 мм и наличии воздушного зазора. Если воздушного зазора нет, то характер формы изотермы $T_{пл}$ определяется толщиной слоя расплава h и радиальным градиентом температуры. Плоская форма изотермы $T_{пл}$ формировалась практически по всему сечению растущего кристалла при h около 2 мм. При отсутствии воздушного зазора влияния пирометрического канала до $h = 5$ мм не наблюдается: в центральной части форма изотермы $T_{пл}$ оставалась плоской. На рис. 8 приведена форма межфазной поверхности, когда при измерении переохлаждения был увеличен радиальный градиент температуры. Видно, что увеличение радиального градиента температуры привело к появлению набора граней разных индексов на растущей поверхности при больших скоростях роста и больших величинах переохлаждения. При этом в течение всего процесса центральная часть межфазной границы оставалась плоской. Зависимость 5 переохлаждения от скорости роста, представленная на рис. 2, была получена при визировании пирометра именно на эту центральную область.

Полученные в настоящем исследовании результаты позволяют объяснить появление некоторых дефектов, наблюдаемых ранее при росте традиционным методом Чохральского во ВНИИСИМС. На рис. 9 представлен внешний вид этих дефектов. Обнаруженная нами возможность формирования морфологии межфазной поверхности BGO в виде спиральных образований с поперечными макроступенями (рис. 4) позволяет предположить, что показанная на рис. 9 система коротких поперечных полос сформировалась в ре-



а *б*

Рис. 9. Дефекты в виде спиральной системы (*а*) коротких полос, (*б*) получаемых при росте монокристаллов BGO традиционным методом Чохральского.

зультате захвата примеси входящими углами макроступеней, расположенных поперек спиральных лент. Дефекты, показанные на рис. 9, сформировались на фронте кристаллизации, имеющем вид конуса с углом в вершине около 60°. Так же как и в случае, показанном на рис. 5, эти дефекты сформировались при большом градиенте температуры в расплаве. Таким образом, из–за обнаруженной нами большой величины переохлаждения BGO, эффекты влияния морфологической неустойчивости на захват примеси наблюдаются и при больших градиентах температуры в расплаве.

Это говорит о том, что в процессе роста традиционным методом Чохральского, даже при больших градиентах температуры и существенно конусном фронте кристаллизации, реализуется механизм послойного роста, а на захват примеси большое влияние оказывают процессы межфазной кинетики. С учетом большой вязкости расплава и малой величины коэффициента диффузии примеси влияние межфазной кинетики на захват примеси должно быть определяющим при росте BGO независимо от метода выращивания. Можно утверждать, что поскольку вхождение примеси определяется в основном механизмом межфазной кинетики, большое влияние (учитывая данные настоящей работы) будет оказывать состав примесей и их количество в расплаве, а также дислокационная структура

кристалла и формы изотермы $T_{пл}$: в общем все те причины, которые оказывают влияние на морфологическую неустойчивость межфазной границы при послойном росте.

Заключение

На основе анализа роли различных источников систематических ошибок при измерении переохлаждения показано, что основное влияние на точность определения переохлаждения и ее функциональной зависимости от скорости роста оказывает характер морфологии межфазной поверхности. Показано большое влияние тепловых условий вблизи фронта кристаллизации и механизма межфазной кинетики на морфологию межфазной поверхности. Обращено внимание на необходимость получения ориентации межфазной поверхности, близкой к ориентации сингулярной поверхности, и получения экспериментальных данных о распределении локальной температуры по грани.

Выполненные исследования позволили впервые получить прямые данные о зависимости переохлаждения межфазной поверхности от скорости выращивания кристалла при его росте из расплава. Обнаружено, что переохлаждение достигает больших величин (4—5 K) и нелинейно зависит от скорости роста. Исследования показали, что переохлаждение чувствительно к наличию примесей в расплаве. Делается предположение о комбинированном характере источников образования ступеней при росте монокристаллов BGO. Дается объяснение природы образования ряда дефектов в выросшем традиционным методом Чохральского кристалле BGO. Делается вывод о существенном влиянии процессов межфазной кинетики на захват примеси при выращивании BGO. Отмечается перспективность разработанных методов для определения фундаментальных констант межфазной послойной кинетики.

Авторы выражают признательность В. В. Воронкову и А. А. Чернову за обсуждение постановки задач исследования.

Исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-03-32980).

Список литературы

1. *Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. М.; Наука, 1980. С. 407.

2. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б.* Метод и установка для определения in situ переохлаждения межфазной границы при росте монокристаллов из расплава // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 735—738.
3. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б. и др.* // Изв. РАН. Сер. Неорганические материалы. 1999. № 5. Будет опубликовано.
4. *Васильев Я. В., Голышев В. Д., Гоник М. А. и др.* Определение зависимости переохлаждения грани (211) BGO от скорости роста из данных по зависимости переохлаждения от времени // Письма в ЖТФ. 1999. Будет опубликовано.
5. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б.* Испытание возможности определения зависимости от скорости роста переохлаждения грани (112) при выращивании монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$ ОТФ–методом // Изв. Высших учебных заведений, Материалы электронной техники. 1999. № 6. Будет опубликовано.
6. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* A temperature field investigating in case of crystal growth from the melt with plane interface on exact determined thermal condition // Cryst. Prop. And Preparation. 1991. V. 36—38. P. 623—630. Trans. Tech. Publications, Switzerland.
7. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* Proc. of the microgravity science and applications session. Inter. Aerospace congress. Moscow, august 16—17, 1994. Moscow, 1995. P. 167—171.
8. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* Apparatuses and methods for high-temperature measurements of the thermophysical properties of semitransparent media // High Temp.-High Pres. 1994. V. 26. P. 595—603.
9. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б.* Измерение переохлаждения растущей грани $Bi_4Ge_3O_{12}$ // Труды ВНИИСИМС. 1999. Т. XV. С. 133—144.
10. *Vasiliev Ya. V. et al.* BGO crystal growth by a low thermal gradient Czochralski technique // Nuclear Instr. and Method in Phys. Res. A 8491. 1996. P. 1—3.
11. *Voronkov V. V.* // Crystals Growth, Properties and Applications, Springer. 1983. P. 75—111.

ХАРАКТЕР ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЙ ПРИ РОСТЕ Ge МЕТОДОМ ОТФ

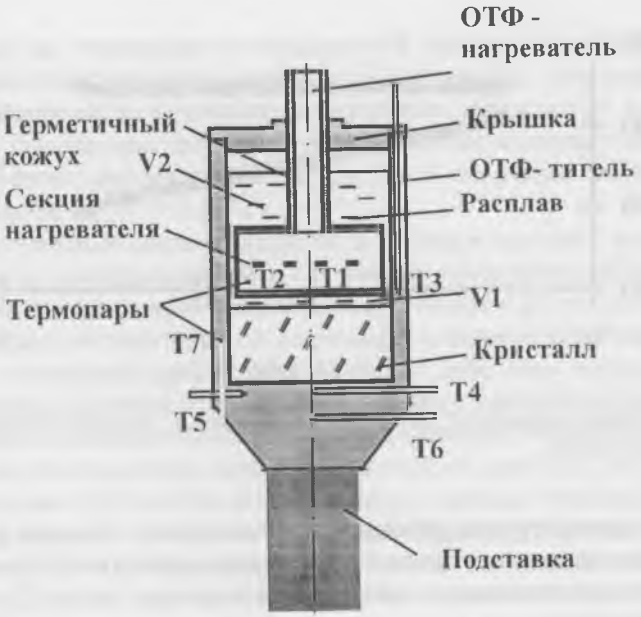
В. Д. Голышев, М. А. Гоник, М. П. Марченко, И. В. Фрязинов, В. Б. Цветовский

Введение

Новые методы выращивания в Осевом Тепловом потоке вблизи Фронта кристаллизации (ОТФ–методы) были предложены для выращивания крупногабаритных монокристаллов в условиях точного знания условий тепло– и массопереноса вблизи фронта кристаллизации. Их особенность — контроль за температурными граничными условиями и подавление естественной конвекции вблизи фронта кристаллизации [1, 2].

Выполненные ранее исследования показали возможность получения точных данных о тепловых условиях и условиях переноса массы на фронте кристаллизации и перспективность использования ОТФ–методов для исследования влияния условий выращивания на процессы межфазной кинетики [1—6]. В связи с этим метод был использован для измерения переохлаждения на фронте кристаллизации [7, 8]. Для исследования процессов межфазной кинетики очень важно точно знать распределение концентрации примеси и скорости течения расплава на том участке межфазной поверхности, где измеряется переохлаждение. Поэтому важно определить закономерности переноса массы при использовании ОТФ–методов.

На базе параметрических расчетов в работах [3, 4] было показано, что при выращивании легированного Ge ОТФ–методом характер распределения примеси вдоль фронта кристаллизации определяется характером течения. В работе [5] отмечается высокая точность определения продольного распределения средней по сечению концентрации примеси (5—10 %). Однако отмечается, что характер расчетных и экспериментальных зависимостей радиального распределения концентрации примеси в выросшем кристалле не совпадают. В работе [6] показано, что при изменении абсолютного значения температуры на границе расчетной области на несколько градусов (что находится в рамках систематической погрешности термопар) изменяется характер распределения примеси. Это говорит о чувствительности массопереноса в методе ОТФ к характеру температурного поля.



(А)

Рис. 1. Схема ОТФ1а кристаллизатора.

Цель настоящих исследований заключалась в определении основных закономерностей при выращивании Ge методом ОТФ изменения температурного поля в системе кристалл—расплав при изменении граничных условий.

Экспериментальная процедура и подготовка данных для расчета

На рис. 1 приведена схема графитового ОТФ1а–кристаллизатора [2], использованного при росте легированного Ge. Монокристаллы выращивались со скоростью 9 мм/ч. Показания термопар и значение величины d фиксировались в эксперименте с помощью компьютерной системы управления.

Совокупность условий поддержания температуры в процессе роста на границах системы расплав—кристалл называется в даль-

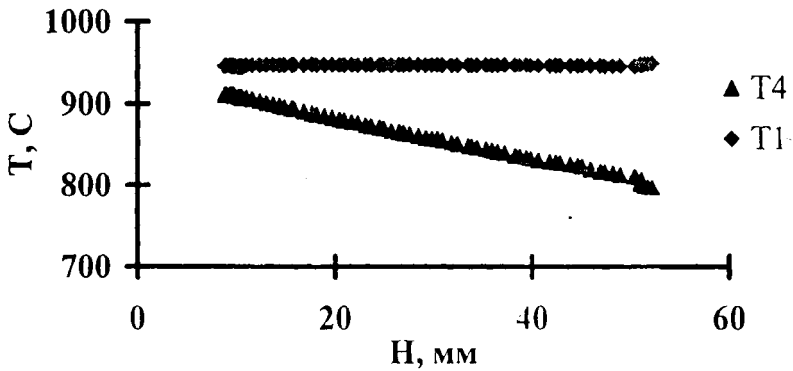


Рис. 2. Пример временной зависимости измеренных значений температур в реальном цикле.

нейшем температурным режимом кристаллизации. Температурный режим кристаллизации зависит от цели эксперимента. Как правило в процессе кристаллизации значения температур в точках $T_1 < T_2 < T_3$ поддерживались постоянными, а температуры в точках T_4 и T_6 изменялись по закону:

$$T_{4,6}(t) = T_{4,6}(0) - kt, \tag{1}$$

где k — коэффициент пропорциональности, t — время. На рис. 2 приведен пример временной зависимости измеренных значений температур в реальном цикле.

Осевой градиент температуры на дне тигля определялся из выражения

$$\mathrm{grad}T_{ax} = \frac{T_4 - T_6}{\Delta}, \tag{2}$$

где Δ — расстояние между термопарами T_4 и T_6 (как правило, $\Delta = 1$ см).

Данные по температурам после предварительной обработки использовались как граничные условия при численном расчете. Предварительная обработка заключалась во введении поправок к измеренным значениям температуры. Эти поправки включали в себя: поправку на отток тепла по термопарам, поправку на толщину

стенки, на отклонение от стандартной градуировки, поправку на пирометрический канал, поправку на контактное теплосопротивление. Поправка на неточность градуировки определялась путем касания фронта кристаллизации дном ОТФ–нагревателя и фиксации отклонения значения температуры T_1 от величины температуры плавления.

Полученные после введения всех поправок значения температур содержат систематический и случайный компоненты, обусловленные характеристиками измерительного канала и не исключенными остатками систематической погрешности. Величины систематической и случайной ошибок, обусловленных действием измерительного канала, определялись экспериментально с помощью образцового сигнала подаваемого вместо сигнала термопары. Исследования показали, что величина этой систематической ошибки находится в диапазоне ±(0.1—0.2) К в зависимости от канала. Она исключалась путем введения поправки. Случайный компонент составлял величину ±(0.1—0.2) К независимо от канала. Случайный компонент, который может привести к неправильной величине при определении колебания скорости роста, исключался с помощью процедуры сглаживания.

Значение величины q использовалось как подгоночный параметр при коррекции граничных условий. Необходимость коррекции возникала из–за неисключенного остатка систематической погрешности данных по температуре. При легировании Ge сурьмой точное значение поправок на систематическую ошибку определялось по положению фронта кристаллизации, выявляемому травлением выросшего кристалла.

Распределение и концентрация примеси определялись по электрическому удельному сопротивлению монокристалла, измеряемому четырехзондовым методом.

Описание метода расчета

Численные расчеты выполнялись с использованием модифицированного комплекса программ КАРМА1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампуле [9]. Математическая задача, описывающая нестационарный процесс выращивания монокристаллов методом ОТФ1а, включает в себя описание следующих процессов:

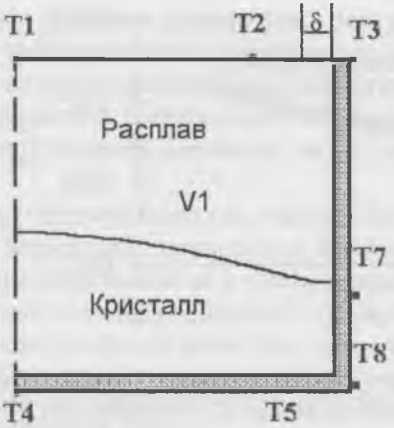


Рис. 3. Схема расчетной области с указанием точек контроля температуры (T_8 — рассчитываемая точка).

- конвективное движение жидкой фазы;
- тепло– и массоперенос в расплаве;
- процессы сегрегации на межфазной границе;
- перемещение межфазной границы (задача Стефана);
- теплоперенос в кристалле и в стенке тигля.

Рассматривается двумерная задача в нестационарной постановке. Область переменных описывается в цилиндрических координатах (r, z).

Уравнения обезразмериваются на радиус кристалла R_c, на $t_0 = R_c/v_0$, на $v_0 = \nu R_c^{-1} Re$, где Re — число Рейнольдса, ν — вязкость. ΔT, $T \to (T - T_0)/\Delta T$, где T_0 — температура плавления.

Безразмерные параметры: числа Грасгоффа Gr, Рэлея Ra, Прандтля Pr, Шмидта Sc, Пекле Pe, Стефана St.

$$Pe = RePr, \quad Pr = \nu/\chi_L, \quad Sc = \nu/D_L, \quad Pe_d = ReSc, \quad Re = \sqrt{Gr},$$

$$St = \gamma\rho_s/(\rho_L c_{pL}\Delta), \quad Gr = \beta_T g R_c^3 \Delta T/\nu^2, \quad Ra = Gr \cdot Pr$$

где β — коэффициент объемного расширения, g — ускорение свободного падения, χ_L — температуропроводность расплава, D — коэффициент диффузии.

Теплопроводность κ, теплоемкость c, плотность ρ обезразмериваются на их величину в расплаве κ_L, c_{pL}, ρ_L

$$\bar{\kappa} = \kappa/\kappa_L, \quad \bar{c}_p = c_p/c_{pL}, \quad \bar{\rho} = \rho/\rho_L.$$

На рис. 3 приведена схема рассчитываемой области. В зоне расплава V_1 рассматриваются уравнения Навье — Стокса для несжимаемой вязкой жидкости в приближении Буссинеска для функции тока ψ, и вихря ω:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + D(\psi)\omega = \frac{1}{Re \cdot r}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial (r^2\omega)}{r\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial (r^2\omega)}{\partial z}\right)\right] + \frac{Gr}{Re^2 \cdot r}\frac{\partial T}{\partial r}.$$

Здесь

$$D(\psi)Q = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(Q\frac{\partial \psi}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(Q\frac{\partial \psi}{\partial r}\right),$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial z}\right) + \omega = 0$$

уравнения конвективной теплопроводности и конвективной диффузии

$$\frac{\partial T}{\partial t} + D(\psi)T = \frac{\Delta T}{Pe},$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + D(\psi)c = \frac{div(grad\ c)}{Pe_d};$$

в области, занятой кристаллом и стенками тигля, рассматривается уравнение теплопроводности:

$$\bar{c}_p \rho \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{div\ \bar{\kappa} \cdot grad\ T}{Pe}.$$

На внешней границе тигля, нагревателе и зазоре δ между нагревателем и стенкой тигля задаются значения температуры, полученные из эксперимента, как функции времени в точках расположения термопар. Между этими точками температура определялась с помощью интерполяции. На границах между фазами предполагается скачок коэффициентов κ, c_p, ρ и непрерывность температуры и потока тепла.

$$[T] = 0, \quad \left[\bar{\kappa}\frac{\partial T}{\partial n_z}\right] = 0;$$

На оси задается условие симметрии, на искомой границе фазового перехода — условия Стефана.

$$T = T_0, \qquad \left[\kappa \frac{\partial T}{\partial n_z}\right] + St v_n = 0.$$

Для скорости течения жидкости на твердых стенках рассматриваются условия непротекания и прилипания, на зазоре вертикальный компонент скорости задается из условия баланса массы.

Для концентрации легирующей примеси на оси рассматривается условие симметрии, на стенке тигля и нагревателе — равенство нулю концентрационного потока, на фронте кристаллизации задается условие баланса концентрационного потока и связь концентрации в твердой и жидкой фазах, определяемая коэффициентом равновесного распределения примеси.

Предполагается, что над ОТФ–нагревателем в зоне V_2 (рис. 1) расплав хорошо перемешивается, а примесь в этой зоне зависит от времени. Из баланса массы определялся концентрационный поток из верхней зоны внутрь зазора δ. В зазоре для концентрации рассматривалось одномерное уравнение конвективной диффузии со скоростью переноса, определяемой балансом массы. На нижней границе зазора δ (участок границы между T_2 и T_3, рис. 3) ставились условия непрерывности концентрации примеси и потока.

$T(z) = T_0$ была установлена в начальный момент времени для всей области. Начальная скорость расплава равнялась нулю.

Решение задачи осуществлялось методом конечных разностей с предварительным отображением областей расплава и кристалла в квадраты. В каждом квадрате вводились неравномерные, сгущающиеся к границам жидкой зоны сетки. Для аппроксимации уравнений и краевых условий использовались консервативные, монотонные, безусловно устойчивые неявные разностные схемы на расширенных шаблонах с монотонизирующими схему регуляризаторами третьего порядка относительно шага пространственной сетки [10]. На каждом шаге по времени определялись функция тока, вихрь, температура и концентрация, затем вычислялась скорость перемещения фронта фазового перехода и его новое положение. Для решения систем алгебраических уравнений использовался прямой метод Гаусса.

Обсуждение результатов

Параметрические расчеты проводились путем вариации δT_i значений температур в точках T_1—T_9 на основании экспериментальных значений температуры без поправок на ошибку градуировки $T_i^{\exp}(t)$. Значения температур изменялись во времени:

$$T_i^{var}(t)=T_i^{\exp}(t) + \delta T_i.$$

В соответствии с использованным температурным режимом значения температуры в точках T_1—T_3 менялись во времени незначительно. В точках T_4—T_7 температуры во времени менялись по закону, близкому к линейному, в соответствии с формулой (1).

Значения температур в точках T_1—T_7 использовались для определения распределения температуры по границам расчетной области. На верхней поверхности расчетной области распределение температуры находилось как квадратичная или четвертой степени аппроксимация по значениям температуры в точках T_1, T_2, T_3. На нижней поверхности распределение температуры находилось как квадратичная аппроксимация по значениям температуры в точках T_4 и T_5. Значение температуры в точке T_7 находили экстраполяцией этой зависимости. На боковой стенке рассматривались два варианта. По первому варианту из рассмотрения исключалась термопара T_7, а по боковой стенке задавалось линейное распределение между термопарами T_3 и T_8. По второму варианту термопара T_7 учитывалась, а распределение по стенке тигля задавалось как линейное между точками T_3 и T_7 и между T_7 и T_8.

Всего было рассчитано около 30 вариантов. В таблице приводятся значения температур в начальный момент времени $T_i^{var}(0)$ для тех вариантов, данные о которых приводятся в работе в качестве иллюстраций. В расчетах определялись: температурное поле в системе расплав—кристалл, форма фронта кристаллизации, толщина слоя расплава h, осевой градиент температуры на дне тигля, который сравнивался с экспериментальным, найденным по формуле (2), структура течения и поле концентрации примеси в расплаве и кристалле. Эти расчеты показали, что даже не очень значительное изменение температур на уровне нескольких градусов может приводить к заметному изменению решения.

Таблица

Вариация граничных условий по температуре

№	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_7	Комментарий
1	946.7	949.4	953.9	910	913.2	—	исходные экспериментальные данные, T_7 не учитывается
2	946.7	949.4	953.9	910	913.2	951	исходные экспериментальные данные, учет T_7
3	943.7	946.4	948	910	913.2	—	исходные данные с поправкой на ошибку градуировки, T_7 не учитывается
4	943.7	949.4	948	910	913.2	948	исходные данные с поправкой на ошибку градуировки, учет T_7
5	943.7	949.4	948	913	916	948	увеличение температуры дна тигля
6	946.4	943.7	948	910	913.2	948	инверсия значений T_1 и T_2
7	946.4	943.7	948	923	926	948	инверсия значений T_1 и T_2, увеличение температуры дна тигля

Форма фронта кристаллизации. Исследования показали, что можно получить самую разную форму фронта кристаллизации: от выпуклой до вогнутой с переходом через плоскую по всему сечению. При этом в диапазоне $0—(0.7 \div 0.9)r$, где r — радиус тигля, наблюдается практически плоский фронт кристаллизации. За пределами этого диапазона, вблизи стенки тигля, форма фронта реагирует на изменение граничных условий. Форма фронта кристаллизации следует в основном за изменением распределения температуры по ОТФ–нагревателю и стенке тигля. При учете T_7 положение фронта кристаллизации выше и он более выпуклый в расплав, чем для случая линейного распределения температуры по боковой поверхности. При уменьшении в точках T_1, T_2, T_3 абсолютного значения температуры на три градуса (характерная ошибка градуировки вольфрам–рениевых термопар) толщина слоя расплава падает, а

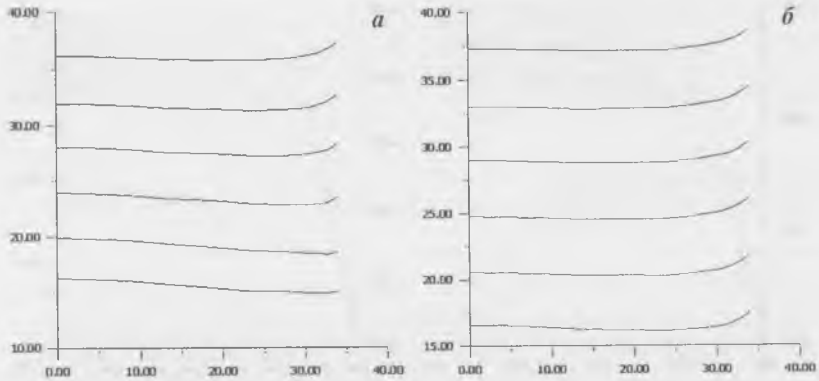


Рис. 4. Изменение формы фронта в процессе роста для различных граничных условий.
а — вариант № 2 (таблица); *б* — вариант № 1 (таблица).

форма фронта становится более выпуклой. Изменение распределения температуры по дну тигля оказывает меньшее влияние на форму фронта. Из полученных данных следует, что формой фронта кристаллизации вблизи стенок тигля можно управлять, меняя распределение температур на ОТФ–нагревателе, или на стенке тигля. Расчеты показали, что форма фронта реагирует даже на степень аппроксимационного полинома при задании распределения температуры на границе.

Обнаружено, что форма фронта кристаллизации меняется в процессе роста. Изменение формы фронта в процессе выращивания носит общий характер, однако степень изменения зависит от характера распределения температуры на границах. Изменение формы фронта в процессе роста обусловлено тем, что в условиях используемого температурного режима кристаллизации теплоперенос по стенке тигля и изменение общего теплосопротивления в ходе выращивания влияют на температурное поле вблизи ОТФ–нагревателя. Наиболее сильное изменение формы фронта в процессе роста связано с изменением распределения температуры по стенке тигля. На рис. 4 показано сравнение изменения формы фронта в процессе роста при учете и неучете термопары T_7 на боковой поверхности. Поддержание градиента температуры вблизи дна тигля (учет тер-

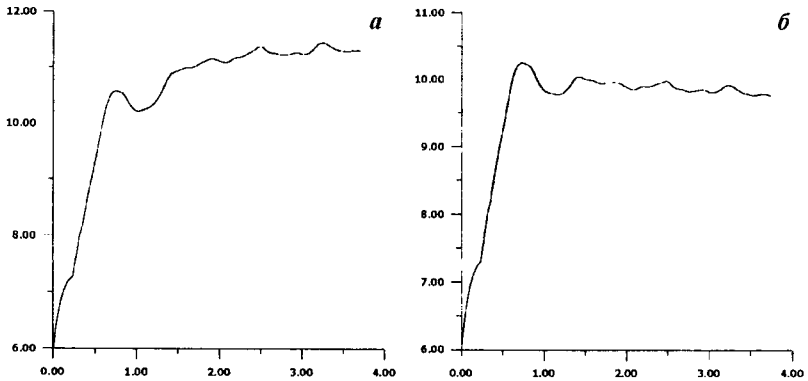


Рис. 5. Изменение средней по сечению толщины слоя расплава.
а — вариант № 2 (таблица); *б* — вариант № 1 (таблица).

мопары T_7) приводит в начале роста к выпуклой форме фронта кристаллизации. В дальнейшем термодатчик T_7 отдаляется от фронта кристаллизации и для заданного распределения температуры по ОТФ–нагревателю и заданной скорости роста форма фронта становится вогнутой.

Толщина слоя расплава. Расчеты показали, что наиболее сильное влияние на толщину слоя расплава оказывает абсолютное значение температур на границе. Обнаружено, что и изменение распределения по боковой стенке, и изменение характера распределения температуры по ОТФ–нагревателю приводят к изменению и толщины слоя расплава, и характера его изменения в процессе роста. Основной вклад в изменение толщины слоя расплава в процессе роста вносит то обстоятельство, что линейный характер изменения температуры в точке T_4 (рис. 1) не обеспечивает постоянства осевого градиента температуры на дне тигля grad T_{ax} в связи с изменением градиента температуры в печи при опускании тигля.

Характер изменения толщины слоя расплава в процессе роста зависит от типа граничных условий по стенке тигля. На рис. 5 показан характер изменения средней по сечению толщины слоя расплава при учете и неучете термодатчика T_7. Изменение формы фронта кристаллизации в процессе роста также приводит к изменению средней по сечению кристалла толщины слоя расплава. Однако это

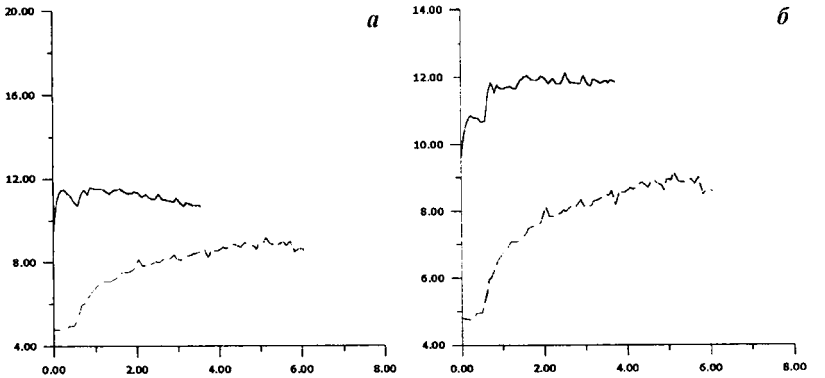


Рис. 6. Изменение во времени осевого градиента температуры на дне тигля.

а — вариант № 1 (таблица); *б* — вариант № 2 (таблица).

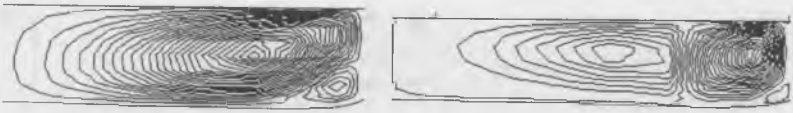
изменение меньше изменения, вызванного изменением абсолютного значения температур на границе и изменением величины grad T_{ax}.

Осевой градиент температуры на дне тигля. Расчеты показали, что использованный в эксперименте температурный режим кристаллизации, который характеризуется постоянством распределения температуры в точках T_1, T_2, T_3 (рис. 1) и изменением температуры в точке $T_{4,6}$ в соответствии с уравнением

$$T_{4,6}(t) = T_{4,6}(0) - kt,$$

в общем случае приводит к изменению осевого градиента grad T_{ax}, изменению толщины слоя расплава и к изменению формы фронта кристаллизации. Другой причиной, вызывающей изменение осевого потока на дне тигля, является характер управления распределением температуры по стенке тигля. При уменьшении температуры на ОТФ–нагревателе тепловой поток у дна меняется не сильно.

На рис. 6 приведено сравнение рассчитанных временных зависимостей значений grad T_{ax} при учете и неучете термопары T_7. Видно, что характер зависимостей существенно отличается. Поэтому для получения правильных расчетных данных необходимо знание распределения температуры по стенке тигля. Замена реального



а *б*

Рис. 7. Структура течения.
а — вариант № 4 (таблица); *б* — вариант № 2 (таблица).

распределения температуры линейным распределением, получаемым по экспериментальным данным в точках T_3 и T_8, может привести к ошибке. Таким образом, величина и характер временной зависимости grad T_{ax} могут служить критерием правильности определения тепловых условий.

Особенности течения расплава. Характер течения сильно зависит от температурных условий. В зависимости от величины зоны расплава и распределения температуры по ОТФ–нагревателю формируется один или два вихря. Вид структуры течения, формируемый в процессе роста, в зависимости от условий представлен на рис. 7. Как правило, при толщинах расплава до 1 см и выпуклом фронте кристаллизации формируется один вихрь. При этом расплав течет от центра к периферии кристалла. Два вихря формируются при увеличении толщины слоя расплава, а также при условии $T_1 \geqslant T_2$. В этом случае в центральной части кристалла расплав течет от периферии к центру. Структура течения в этом случае может меняться в процессе роста. Изменение структуры и интенсивности течения приводит к изменению распределения концентрации примеси в выросшем кристалле.

Распределение концентрации примеси в выросшем кристалле. На рис. 8 показано изменение радиального и осевого распределения Ga в Ge при изменении характера граничных условий. Эти исследования показывают, что в методе ОТФ тепловые условия оказывают значительное влияние на распределение примеси за счет изменения характера течения расплава.

Заключение

Выполненные исследования показали, что при использовании методов ОТФ тепловая и вынужденная конвекции расплава не вли-

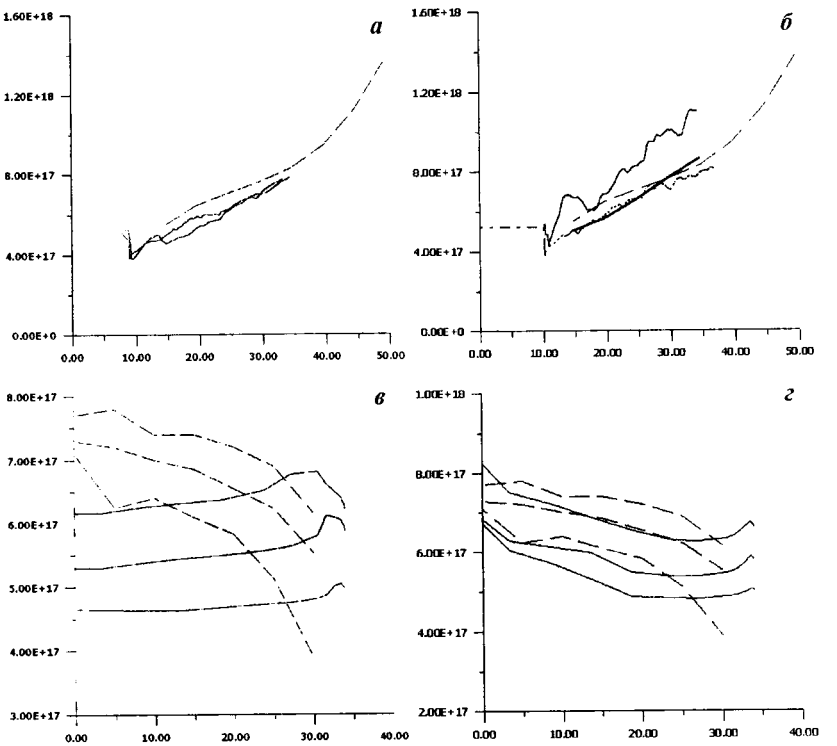


Рис. 8. Радиальное и осевое распределение Ga в Ge.
а — осевое распределение (пунктир — эксперимент), вариант № 2 (таблица); *б* — осевое распределение (пунктир — эксперимент, жирная линия — расчет среднего по сечению), вариант № 4 (таблица); *в* — поперечное распределение на разных высотах выросшего кристалла (пунктир — эксперимент), вариант № 2 (таблица); *г* — поперечное распределение на разных высотах выросшего кристалла (пунктир — эксперимент), вариант № 4 (таблица).

яют на перенос тепла, поэтому форма фронта кристаллизации, толщина слоя расплава и величины потоков тепла определяются только процессами переноса тепла теплопроводностью в расплаве и кристалле. Изменение распределения температуры по ОТФ–нагревателю и боковой стенке тигля приводит к изменению толщины слоя расплава, формы фронта и осевого градиента температуры.

Эти изменения в общем случае приводят к изменению характера и интенсивности течения расплава. Изменение в процессе роста тепловых условий выращивания при температурном режиме кристаллизации, характеризуемом постоянством распределения температуры по ОТФ–нагревателю и постоянным темпом изменения температуры на дне тигля, вызывается двумя причинами. Первой причиной является необеспечение при выбранном температурном режиме кристаллизации постоянства осевого теплового потока. Второй причиной является изменение в процессе роста распределения температуры по стенке тигля. Эти причины также могут вызвать изменение характера и интенсивности течения расплава. Найдено, что характер течения расплава влияет на характер переноса массы и распределение примеси вдоль межфазной границы. Таким образом, изменение тепловых условий влияет на изменение распределения примеси через изменение течения расплава.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 96–01–00978 и проект № 97–03–32980), а также при финансовой поддержке Science and Technical Advisory Council (STAC) NASA/RSA, проект ТМ–4 и договора № 007 от 03.01.1997 с Международным центром полезных космических нагрузок.

Список литературы

1. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* // Cryst. Prop. Preparation. 1991. V. 36—38. P. 623—630. Trans. Tech.P ublications, Switzerland.
2. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* Proc. of the microgravity science and applications session // Inter. Aerospace congress. M.:, 1995. P. 167–171.
3. *Бураго Н. Г., Голышев В. Д., Гоник М. А. и др.* Характер вынужденной и естественной конвекции и его влияние на распределение примесей в кристалле при росте методом ОТФ1а // Труды III международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСМС, 1997. С. 239–259.
4. *Бураго Н. Г., Голышев В. Д., Гоник М. А.* Экспериментальное и математическое исследование распределения примеси при выращивании монокристаллов в условиях осевого теплового потока (ОТФ1а–метод). // Труды 2ого международного симпозиума HT&CG'97, Обнинск, 1997.
5. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Марченко М. П., и др.* Численно– экспериментальное исследование точности определения поля концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации при использовании ОТФ1а – метода выращивания.// Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 1999, № 6, (будет опубликовано).

6. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Марченко М. П. и др.* Влияние осевого и радиального градиента температуры на распределение Ga в монокристалле Ge, выращенном методом ОТФ // Труды ВНИИСИМС. 1999. Т. XV. С. 56 —63.
7. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б.* Измерение in situ переохлаждения межфазной границы при росте монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ из расплава // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 153—157.
8. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б. и др.* Испытание метода in situ измерения переохлаждения грани при выращивании монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$ // Изв. РАН. Сер. Неорганические материалы. 1999. № 6. С. 715—719.
9. *Марченко М. П., Фрязинов И. В.* Комплекс программ КАРМА1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампулах // ЖВМ и МФ. 1997. Т. 37. № 8. С. 988—998.
10. *Мажорова О. С., Марченко М. П., Фрязинов И. В.* Монотонизирующие регуляризаторы и матричные методы решения уравнения Навье–Стокса для несжимаемой жидкости // Матем. моделирование. 1994. Т. 6. № 12. С. 97—116.

УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫМ ПОЛЕМ И ПРОЦЕССОМ КОНВЕКЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ

А. Е. Кох, Н. Г. Кононова, П. В. Мокрушников

Конфигурация теплового поля и процессы конвективного тепломассопереноса в кристаллизационной среде являются основополагающими факторами при выращивании кристаллов многих материалов. В данной работе представлены некоторые новые технические решения, направленные на расширение возможности управления и оптимизации данных факторов при выращивании кристаллов.

Тепловое поле

Наиболее распространенным инструментом создания тепловых полей в области рабочих температур до 1200—1400°С являются резистивные нагревательные печи. Типичным конструктивом таких печей является нагреватель спиралевидной формы. Он представляет собой навитую из жаропрочной проволоки диаметром 1.0—2.5 мм спираль диаметром $D = 10$—18 мм, которая располагается по спирали вокруг цилиндрического муфеля — трубы из кварца или керамики. Нагреватели из проволоки с большим диаметром сечения для более высоких рабочих температур изготавливаются путем непосредственного размещения одинарной проволоки по спирали вокруг муфеля на специальных опорах из изоляционной керамики. С целью создания необходимого распределения температуры в ростовой печи нагреватель может быть секционирован с управлением зонами нагрева от отдельных терморегуляторов. Для этой же цели часто применяют различную плотность намотки спирали и/или изменяют шаг расположения большой спирали вокруг муфеля [1].

Недостаток печи подобной конструкции заключается в отсутствии осевой симметрии теплового поля, особенно в торцевых частях нагревателя [2], и связанной с этим сложности изготовления секционированных многозонных нагревателей с осесимметричным тепловым полем на границах между зонами (секциями) нагрева.

На рис. 1 показаны полярные диаграммы изменения температуры в горизонтальном сечении ростовой печи со спиралевидным нагревателем. Ряды *1* и *2* на первой диаграмме соответствуют температурам, измеренным по окружностям с радиусами 47 и 33 мм, соответственно, в пустой печи. Внутренний диаметр муфеля был

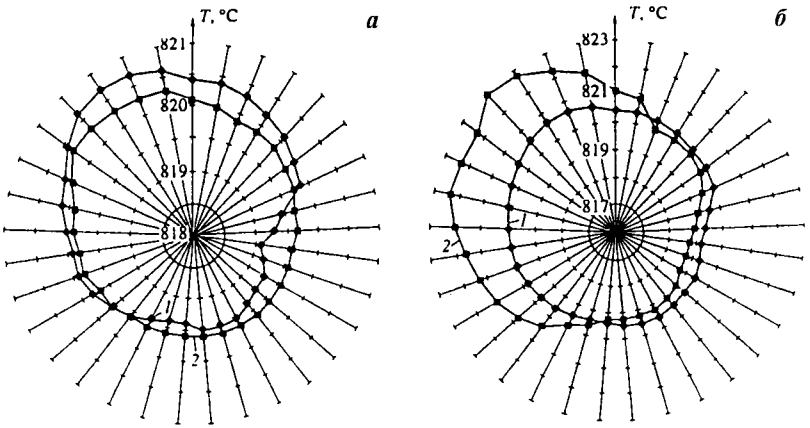


Рис. 1. Полярная диаграмма распределения температуры в горизонтальном сечении ростовой печи со спиралевидным нагревателем.
(*1*) $R = 47$ мм: *а* — в пустой печи, (*2*) $R = 33$ мм; *б* — с установленным платиновым тиглем, (*2*) $R = 47$ мм.

равен 99 мм. На второй диаграмме показана кривая *1* с первой диаграммы в сравнении с кривой значений температуры, полученных при перемещении измерительной термопары по окружности с радиусом 47 мм при помещенном в ростовую печь платиновом тигле диаметром 80 мм с толщиной стенок 1.5 мм. Из первой диаграммы видно, что нарушение симметрии теплового поля по большому радиусу составляет около 1.5°. Наиболее высокая температура отмечена в области пересечения большой спиралью горизонтальной плоскости, в которой проводились измерения. Стремление создать тепловое поле с радиальным градиентом температуры порядка 1 град/см привело к смещению оси симметрии теплового поля от центра и к образованию отрицательного радиального градиента в 150°–угловом секторе. Интересно заметить, что при расположенном в печи платиновом тигле эффект асимметрии теплового поля вблизи внутренней поверхности муфеля возрос до 4°.

Очевидно, что измеренная величина радиальной асимметрии теплового поля не имеет существенного значения при выращивании кристаллов при значениях температурных градиентов порядка 10 град/см и более. Однако в последнее время наблюдается устой-

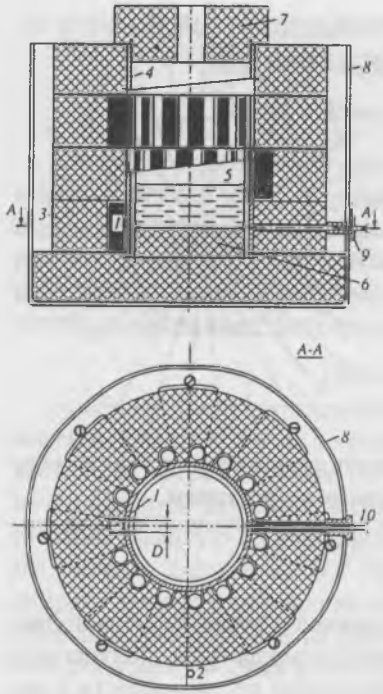


Рис. 2. Прецизионная нагревательная печь для выращивания кристаллов.

1 — нагревательный элемент; *2* — токоподводы; *3* — каркас из теплоизоляционного материала с вертикальными пазами для нагревательных элементов; *4* — цилиндрический муфель; *5* — ростовой тигель с расплавом; *6* — подставка; *7* — крышка; *8* — корпус; *9* — термопарный кронштейн; *10* — термопара.

чивая тенденция к поиску оптимальных условий выращивания кристаллов при значениях температурных градиентов порядка 1 град/см и менее [3—6]. Дело в том, что наиболее качественные кристаллы для технических целей получены именно в низкоградиентных тепловых условиях. И в данном случае пренебрегать первоначальной радиальной асимметрией теплового поля уже нельзя.

На рис. 2 показана оригинальная конструкция цилиндрической трехзонной печи с осесимметричным тепловым полем и четкими горизонтальными границами между зонами нагрева — прецизионная нагревательная печь (ПНП) [7]. Каждая зона нагрева ПНП состоит из нескольких (в данном случае 15) нагревательных элементов, представляющих собой фрагменты спирали, используемой в типичной конструкции. Но в данном случае эти фрагменты располагаются вертикально вокруг муфеля. Длина нагревательного элемента соответствует ширине зоны нагрева.

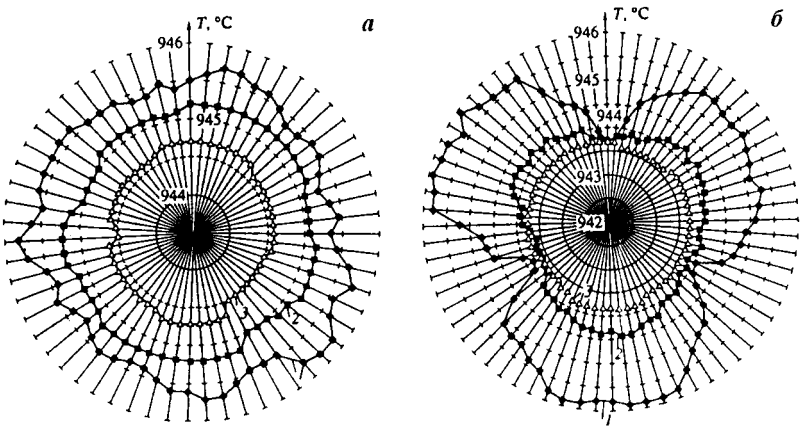


Рис. 3. Полярная диаграмма распределения температуры в горизонтальном сечении прецизионной печи.
(*1*) $R = 47$ мм, (*2*) $R = 33$ мм, (*3*) $R = 16$ мм: *а* — тепловое поле с осью симметрии бесконечного порядка; *б* — тепловое поле с осью симметрии третьего порядка.

Конструкция позволяет достаточно просто перейти к изготовлению печей с различным диаметром муфеля. Ремонт таких печей также прост и гарантирует высокую воспроизводимость теплофизических параметров при замене нагревательных элементов.

На рис. 3, *а* показана полярная диаграмма значений температуры в горизонтальном сечении прецизионной печи. Ряды *1*, *2* и *3* соответствуют радиусам измерения 47, 33 и 16 мм, соответственно. Геометрические параметры печи: внутренний диаметр муфеля — кварцевой трубы — 99 мм, внешний — 108 мм; угловое расстояние между нагревательными элементами вокруг муфеля — $24 \pm 0.5°$; расстояние между осями нагревательных элементов — 25.6 мм. При таких геометрических параметрах, как следует из диаграммы, ось симметрии теплового поля 15-го порядка с точностью до ошибки измерения можно принять за ось симметрии бесконечного порядка. Причем ось симметрии теплового поля практически совпадает с осью симметрии печи, а положительный радиальный градиент температуры сохраняется во всех направлениях.

Нагревательные элементы соединены последовательно: в этом случае разброс в длине токоподводов не имеет заметного значения,

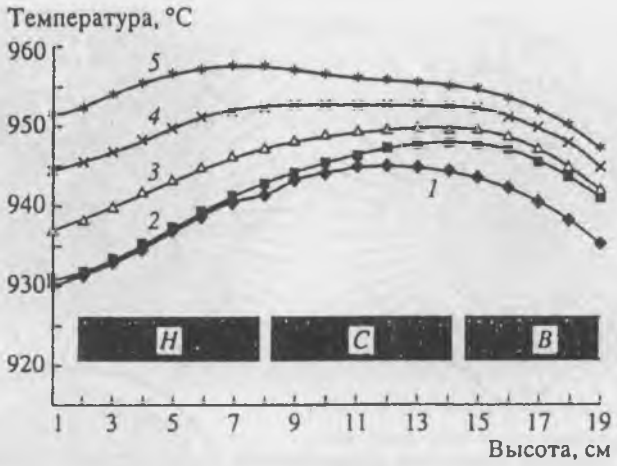


Рис. 4. Осевое распределение температуры в трехзонной прецизионной печи при различных уставках терморегуляторов (в мкВ):

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Верхняя зона — В	8000	8100	8100	8100	8100
Средняя зона — С	8000	8000	8000	8000	8000
Нижняя зона — Н	8000	8000	8100	8200	8300

так как одинаковая теплоотдача нагревательных элементов обеспечивается их точным геометрическим сходством и равенством протекающего по ним тока.

Печь на рис. 2 выполнена трехзонной с равными ширинами зон — 60 мм и расстояниями между зонами — 4 мм. Рис. 4 иллюстрирует возможность управления тепловым полем вдоль оси печи путем изменения соотношения токов, подводимых к зонам нагрева. Это изменение производится установкой различных напряжений задатчиков терморегуляторов, управляющих токами нагрузки зон печи по сигналам регулирующих Pt—Pt/Rh (10 %) термопар, рабочие спаи которых помещаются вблизи нагревательных элементов в средней части каждой из зон. Кривые *1*—*5* соответствуют значениям температуры, измеренным вдоль оси печи, при различных уставках напряжений задатчиков терморегуляторов верхней и ниж-

ней зон. Напряжение задатчика терморегулятора средней зоны оставалось неизменным. Из рис. 4 видно, что в шахте печи можно установить протяженный (около 8 см) изотермический участок — кривая *4*, а также создать тепловое поле с небольшим отрицательным (кривая *3*) или положительным (кривая *5*) градиентом температуры в месте расположения ростового тигля.

Особенности конструкции нагревателя прецизионной печи предоставляют исследователям некоторые дополнительные возможности формирования тепловых полей. Например, достаточно просто изготовить печь с овальной, квадратной, гантелевидной и другой формой муфеля.

Другая возможность изменения конфигурации теплового поля состоит в способе расположения нагревательных элементов вокруг муфеля. На полярной диаграмме на рис. 3, *б* показаны ряды значений температуры, измеренные по окружностям с радиусами 47, 33 и 16 мм в печи, геометрические параметры которой полностью соответствуют печи, показанной на рис. 3, за исключением того, что нагревательные элементы в трех местах через 120° расположены вокруг муфеля с увеличенным интервалом до 30 мм. В результате в печи получено тепловое поле с осью симметрии 3–го порядка. Подобное конфигурирование теплового поля может оказаться полезным, например, при выращивании кристаллов тригональной сингонии без вращения.

Конвективный тепломассоперенос

Традиционное рассмотрение данного вопроса основано на определении вкладов естественной (термогравитационной и термокапиллярной) и вынужденной конвекции в гидродинамической структуре расплава. Классическим примером здесь может послужить выращивание кристаллов парателлурита из расплава. При выращивании в направлении [110] на фронте кристаллизации в зависимости от технологических параметров может быть сформирована плоская грань тетрагональной призмы (110). Вынужденный компонент конвекции в данном случае полностью определяется линейными размерами и угловой скоростью вращения кристалла в соответствии с безразмерным числом Рейнольдса [5].

При выращивании некоторых материалов (например, боратов) из растворов–расплавов, обладающих высокими значениями дина-

мической вязкости, конвективное движение жидкости проявляется в очень малой степени. Вследствие недостаточной перемешиваемости нарушается однородность раствора–расплава, что может приводить к гравитационной или иной дифференциации, и получение качественного кристалла становится проблематичным или даже невозможным. Явление концентрационного переохлаждения и ячеистый рост являются типичными для таких систем. В таких случаях принудительное перемешивание раствора–расплава может быть достигнуто использованием формообразователя–мешалки (ФМ), расположенной соосно с ростовым тиглем и внутри него [8—10]. При вращении ростового тигля относительно неподвижной ФМ в ростовом тигле инициируется принудительная конвекция, охватывающая практически весь объем жидкости. Кроме того, свободное пространство между тиглем и ФМ позволяет достаточно эффективно реализовать схему подпитки растущего кристалла [11] (рис. 5).

Бесконтактное возбуждение вынужденной конвекции

Рассмотренные выше и другие до сих пор известные методы активизации вынужденной конвекции так или иначе основаны на активном (контактном) воздействии какого-либо конкретного физического тела на расплав. Это либо вращающийся кристалл (и тигель) в методе Чохральского, либо знакопеременное ускоренное вращение тигля в ACRT–методе [12], либо действие различного рода перегородок, выступов, мешалок [13—15]. Этим методам, как правило, сопутствуют вибрации вращательных механизмов и необходимость создания зазоров и/или уплотнений, усложняющих ростовые установки и, главное, вносящих элемент случайных возмущающих воздействий на процесс роста кристалла и являющихся просто–напросто источниками загрязнений. Здесь предлагается новый подход, основанный на бесконтактном возбуждении азимутальных (круговых) течений — вынужденной конвекции в расплаве посредством ротации теплового поля. Ротация теплового поля обеспечивается особым управлением нагревательными элементами ПНП. Поочередное подключение нагревательных элементов создает вращающийся тепловой фронт на внешних стенках ростового тигля. И здесь закономерно возникает предположение, а не будут ли при этом индуцироваться круговые течения в расплаве?

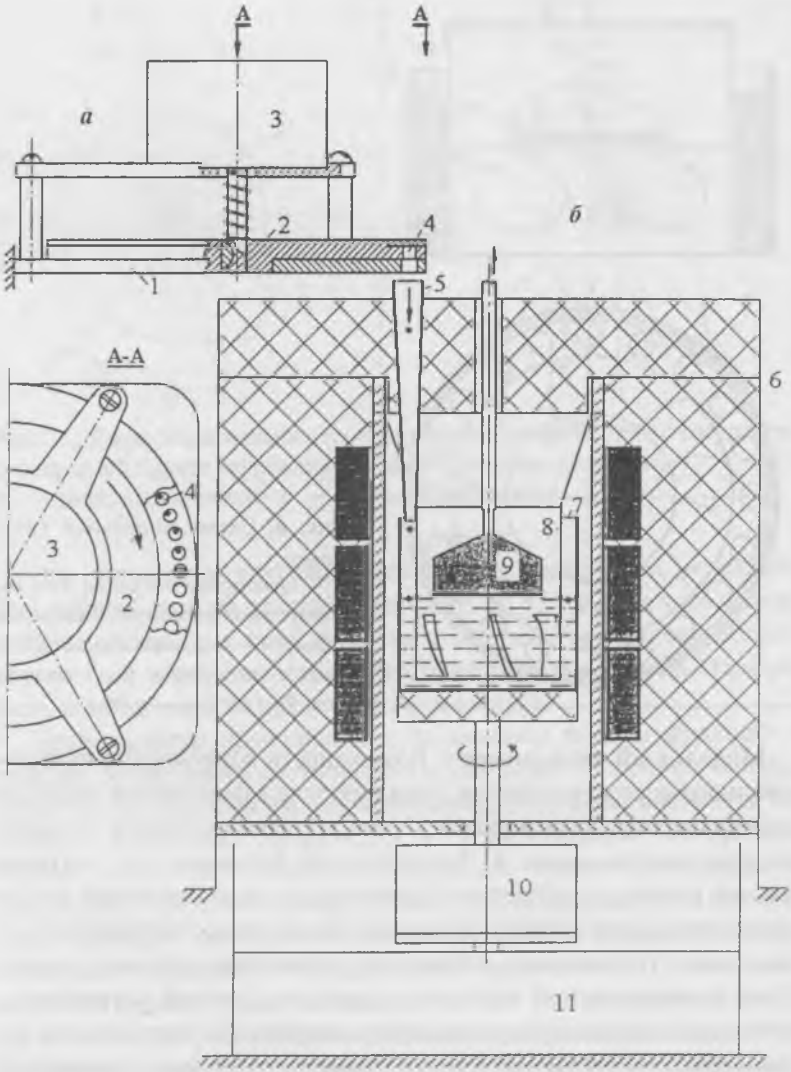


Рис. 5. Схема установки для выращивания кристаллов с подпиткой.
а — устройство для подпитки растущего кристалла: плита (*1*); диск (*2*); двигатель с редуктором (*3*); отверстие — лунка (*4*).
б — ростовая установка: трубка (*5*); нагревательная печь (*6*); тигель с раствор–расплавом (*7*); формообразователь–мешалка (*8*); кристалл (*9*); механизм вращения (*10*); датчик веса (*11*).

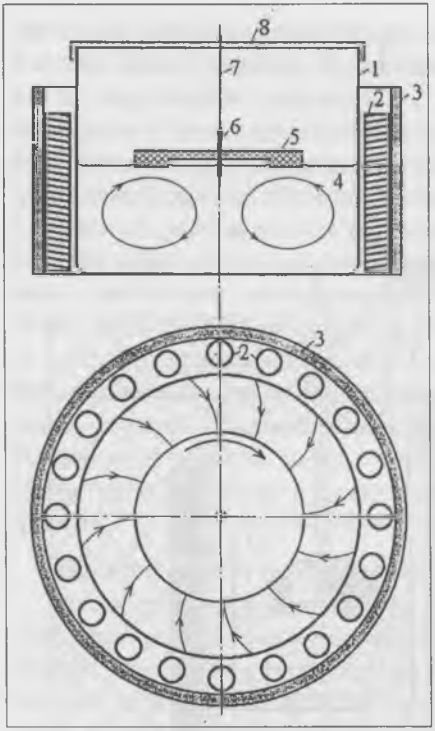


Рис. 6. Схема модельной установки.
1 — цилиндрический сосуд; 2 — нагревательный элемент; 3 — кварцевое кольцо; 4 — модельная жидкость; 5 — диск из пенопласта; 6 — стальная игла; 7 — нить; 8 — крышка.

Модельный эксперимент. Возможность возбуждения индуцированного кругового течения была показана в физическом эксперименте на модельной жидкости. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 6. Тепловое поле формировалось нагревательной печью, состоящей из 20 равномерно расположенных по окружности внутри кварцевого кольца резистивных нагревательных элементов. Тиристорное устройство управления позволяло поочередно с определенной частотой подавать на каждый нагревательный элемент регулируемую величину напряжения. Внутри печи устанавливался стеклянный стакан диаметром 80 мм с модельной жидкостью. В качестве модельной жидкости использовалась смесь глицерина с водой, что позволяло изменять динамическую вязкость модельной жидкости в широком интервале значений от 1400 до 1 сР.

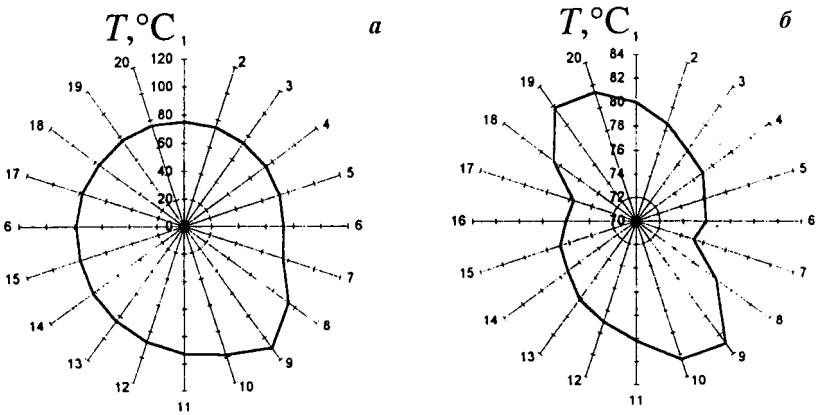


Рис. 7. Диаграмма изменения температуры на внешней стенке сосуда при поочередной подаче напряжения на нагревательные элементы.
а — однозаходной режим; *б* — двухзаходной режим.

Для индикации кругового течения на поверхность жидкости был опущен диск из пенопласта диаметром 55 мм. Для того, чтобы диск не смещался к стенкам стакана под действием электростатических сил, через отверстие в его центре была опущена стальная игла, подвешенная на нитке вдоль оси стакана.

Эксперименты проводились с изменением высоты жидкости в стакане, процентного соотношения смеси вода—глицерин, частоты переключения подачи напряжения на нагревательные элементы, величины подаваемого напряжения, а также в режиме поочередной подачи мощности на один нагревательный элемент (однозаходной режим) или в режиме одновременной подачи мощности на два противоположных нагревательных элемента (двухзаходной режим). Изменение температуры на наружной стенке стакана соответствовало диаграммам, представленным на рис. 7. Измерения проводились Pt/Pt—10 % Rh термопарой диаметром 0.3 мм, расположенной напротив 7–го нагревательного элемента на 5 мм ниже уровня жидкости. Таким образом, тепловой фронт, создаваемый на боковых стенках сосуда, представляет собой изображенный на рис. 7, *а* вращающийся «эксцентрик» для однозаходного режима и «двухлопастной пропеллер» (рис. 7, *б*) для двухзаходного режима. Высота

жидкости в стакане составляла 38—40 мм, жидкость представляла собой смесь из 50 ± 10 % глицерина, остальное вода. Частоты подачи напряжения на нагревательные элементы для обоих случаев были равны 0.18 Гц. Величина тока, протекающего через нагревательный элемент, была несколько ниже для двухзаходного режима, но при этом температуры в центре стакана на глубине 5 мм были приблизительно одинаковыми 71.2 ±0.3°С. И при этом средние скорости вращения пенопластового диска составили 0.022 мин$^{-1}$ и 0.005 мин$^{-1}$ для одно– и двухзаходного режимов, соответственно. Эффективность двухзаходного режима, в данном случае, оказалась ниже вследствие меньшего перепада температуры на внешней стенке стакана при формировании циклического теплового фронта.

Таким образом, в результате беглого перебора вышеперечисленных параметров было зафиксировано круговое движение пенопластового диска как при однозаходном, так и при двухзаходном режиме. Открытие данного явления представляет возможность принципиально нового способа управления конвекцией в жидкости и, возможно, не только при выращивании кристаллов. Здесь открываются широкие возможности для систематического изучения этого явления методами физического и численного моделирования при циклически изменяющихся граничных условиях.

Математическая модель. Для анализа картины течения, возникающего в тигле, рассматривается ламинарная стационарная конвекция в плоском горизонтальном слое жидкости с радиальным градиентом температуры на границах слоя. Движение рассматриваемого вида возникает в средней части цилиндрического тигля с расплавом при создании на стенке тигля стационарного неоднородного распределения температуры типа «двухлопастной пропеллер» для двухзаходового режима (рис. 7, *б*). Такое распределение температуры на стенке тигля можно аппроксимировать как $T_{cm}(z, \varphi) = T_0 + 0.5|\Delta T|(\xi + 1/3)\cos(k\varphi)$, где T_0 — средняя температура жидкости в тигле; ΔT — разность между максимальной и минимальной температурой на стенке тигля; φ — угол; k — число перегретых нагревателей (в нашем случае $k = 2$), $\xi = z/h$. Тепловая волна по стенке при этом не бежит.

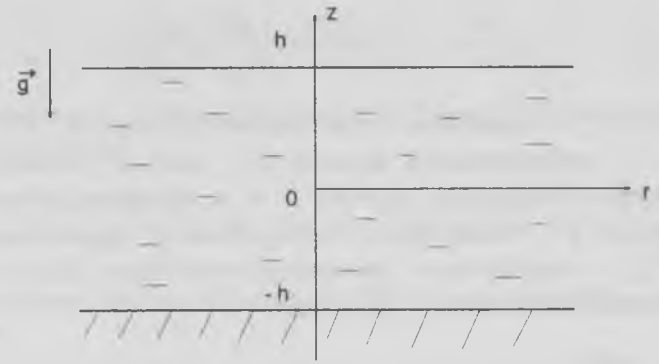


Рис. 8. Плоский бесконечный слой жидкости.

Пусть толщина бесконечного слоя жидкости $d = 2h$, ось OZ направлена вертикально вверх (рис. 8). Нижняя граница жесткая плоскость, верхняя — свободна.

Для расчета полей скорости и температуры используем стационарные уравнения Навье–Стокса в приближении Буссинеска для несжимаемой вязкой жидкости в цилиндрических координатах (z, r, φ) [16]:

$$(V\nabla)V_r - \frac{V_\varphi^2}{r} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial r} + \nu\left(\Delta V_r - \frac{V_r}{r^2} - \frac{2}{r^2}\frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi}\right), \tag{1}$$

$$(V\nabla)V_\varphi + \frac{V_r V_\varphi}{r} = -\frac{1}{\rho r}\frac{\partial P}{\partial \varphi} + \nu\left(\Delta V_\varphi - \frac{V_\varphi}{r^2} + \frac{2}{r^2}\frac{\partial V_r}{\partial \varphi}\right), \tag{2}$$

$$(V\nabla)V_z = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z} + \nu\Delta V_z + g\beta T\,. \tag{3}$$

Уравнение непрерывности:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial (rV_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial V_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0\,. \tag{4}$$

Уравнение теплопроводности:

$$V_r\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{V_\varphi}{r}+V_z\frac{\partial T}{\partial x}=\chi\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right), \quad (5)$$

где V_r, V_φ, V_z — соответствующие компоненты скорости, P — давление, ν — кинематическая вязкость, ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения, β — коэффициент объемного расширения, T — температура, отсчитываемая от средней температуры T_0, χ — коэффициент температуропроводности. Ищем решение системы уравнений (1)—(5) в виде:

$$V_r=\frac{A(z)}{r^2}\cos(k\varphi), \quad (6)$$

$$V_\varphi=\frac{\Omega(z)}{r^2}\sin(k\varphi), \quad (7)$$

$$V_z=\frac{Z(z)}{r^3}\cos(k\varphi), \quad (8)$$

где $k = 2, 3, 4 \ldots, n$; $r > 0$.

Подставим (6)—(8) в (4):

$$-A(z)+k\Omega(z)+Z'(z)=0 \quad (9)$$

при $\cos(k\varphi) \neq 0$. Если $\cos(k\varphi) = 0$, то (4) выполняется автоматически.

Подставим (6)—(8) в (1)—(3). Будем искать приближенное аналитическое решение получившейся системы обыкновенных дифференциальных уравнений. При больших r ($r/h > 1$) члены уравнений с множителями r^{-n} при $n > 4$ становятся малыми параметрами, ими можно пренебречь. Получим вырожденную систему уравнений:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial R}=\nu\cos(k\varphi)\left[\frac{1}{r^4}\left(3A(z)-k^2A(z)-2k\Omega(z)\right)+\frac{A''(z)}{r^2}\right], \quad (10)$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial \varphi}=\nu\sin(k\varphi)\left[\frac{1}{r^3}\left(3\Omega(z)-k^2\Omega(z)-2kA(z)\right)+\frac{\Omega''(z)}{r}\right], \quad (11)$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\nu\cos(k\varphi)Z''(z)}{r^3} + g\beta T. \qquad (12)$$

Избавимся от P. Продифференцируем (10) по z, (12) по r и приравняем правые части:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\nu\cos(k\varphi)}{g\beta}\left[\frac{1}{r^4}\left((3-k^2)A'(z) - 2k\Omega'(z) + 3Z''(z)\right) + \frac{A'''}{r^2}\right]. \qquad (13)$$

Продифференцируем (11) по z и (12) по φ и приравняем правые части:

$$\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\nu\sin(k\varphi)}{g\beta}\left[\frac{1}{r^3}\left((3-k^2)\Omega'(z) - 2kA'(z) + kZ''(z)\right) + \frac{\Omega'''}{r}\right]. \qquad (14)$$

Проинтегрируем (13) по r:

$$T(r, z, \varphi) = -\frac{\nu\cos(k\varphi)}{g\beta} \times$$
$$\times\left[\frac{1}{3r^3}\left((3-k^2)A'(z) - 2k\Omega(z) + 3Z''(z)\right) + \frac{A'''}{r}\right] + C(z). \qquad (15)$$

Можно проинтегрировать по φ уравнение (14) и тоже получить $T(r, z, \varphi)$. Для совпадения $T(r, z, \varphi)$, полученных из (14) и (15), необходимо, чтобы:

$$kA'(z) = \Omega'(z), \qquad (16)$$

при $k = 3$ $T(r, z, \varphi)$, полученные из (14) и (15), автоматически совпадают. Из уравнений (13), (14), (15) получим все члены для уравнения (5). Подставим их в (5) и пренебрежем членами с множителем r^{-5} и r^{-6}. Оставшиеся группы членов с одинаковыми множителями r^{-n} $(n < 5)$ по отдельности приравняем к нулю, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} &A'''(z) = 0,\\ &\Omega'''(z) = 0,\\ &Z^{IV}(z) = 0,\\ &C'(z) = 0. \end{aligned} \qquad (17)$$

Функции $A(z)$ и $\Omega(Z)$ являются полиномами второй степени, а $Z(z)$ полиномом третьей степени. Коэффициенты находим из граничных условий:

- прилипания на дне

$$Z(-h) = A(-h) = \Omega(-h) = 0\,, \tag{18}$$

- на верхней свободной поверхности вертикальная скорость равна нулю

$$Z(h) = 0 \tag{19}$$

- и условия замкнутости потока:

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{-h}^{h} V_r r d\varphi dz = 0\,, \tag{20}$$

$$\int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\infty} V_z r d\varphi dr = 0\,, \tag{21}$$

$$\int_{-h}^{h} \int_{0}^{\infty} V_\varphi dz dr = 0\,. \tag{22}$$

Из (21) следует, что $k = 1, 2, 3 \ldots$, из (17), (18), (19) следует , что при $k = 1$ система имеет неинтересное для нас тривиальное решение $Z(z) = A(z) = \Omega(z) = 0$. Для $k = 2, 3, 4 \ldots$ получаем:

$$V_r(\xi, \eta, \varphi) = \frac{G}{k^2 - 1} \frac{\xi^2 + \frac{2}{3}\xi - \frac{1}{3}}{\eta^2} \cos(k\varphi)\,, \tag{23}$$

$$V_\varphi(\xi, \eta, \varphi) = \frac{kG}{k^2 - 1} \frac{\xi^2 + \frac{2}{3}\xi - \frac{1}{3}}{\eta^2} \sin(k\varphi)\,, \tag{24}$$

$$V_z(\xi, \eta, \varphi) = -\frac{G}{3} \frac{\xi^3 + \xi^2 + -\xi - 1}{\eta^3} \cos(k\varphi)\,, \tag{25}$$

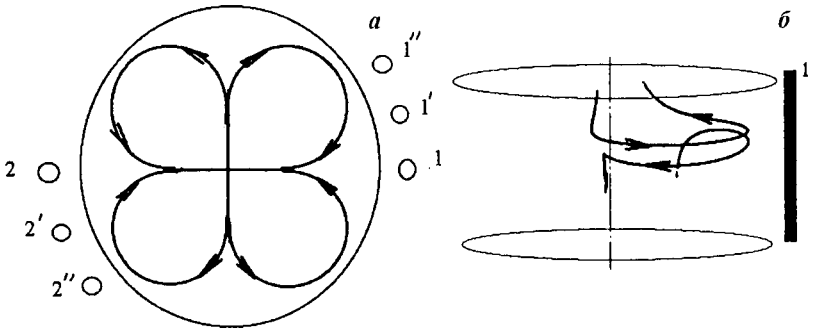


Рис. 9. Линии тока жидкости.
а — вид сверху, число перегретых нагревателей (*1* и *2*) равно двум ($k = 2$);
б — вид сбоку, представлен только один сектор.

$$T(\xi, \eta, \varphi) = -\frac{R^3 \Delta T}{2h^3} \frac{\xi + \frac{1}{3}}{\eta^3} \cos(k\varphi), \tag{26}$$

где $\eta = r/h$, $\xi = z/h$, $G = -3g\beta R^3 \Delta T / 16\nu h$, ΔT — максимальная разность температуры между дном и поверхностью слоя жидкости на расстоянии R от центра

$$\Delta T = T(\xi = -1, \eta = {}^{R}/_{h}, \varphi 0°) - T(\xi = 1, \eta = {}^{R}/_{h}, \varphi = 0°).$$

При перегретом верхе $\Delta T < 0$, полученное в нашей задаче распределение температуры в слое жидкости на расстоянии R от центра совпадает с полем температуры на стенке тигля радиуса R, создаваемым при перегреве k нагревателей, равномерно расположенных вокруг тигля. Можно предположить, что в середине тигля поля скорости и температуры жидкости будут близки к (23)—(26).

Линии тока имеют вид:

$$2\ln(\xi + 1) + \ln(\xi - 1) = (1 - k^2)\ln\eta + b, \tag{27}$$

$$\ln\eta = (1/k^2)\ln(\sin(k\varphi)) + c, \tag{28}$$

где b и c — константы.

На рис. 9 представлены линии тока для случая $k = 2$, т. е. когда перегреты два противоположных нагревателя, имеющие координа-

ты $\varphi = \pm 90°$. Около нагревателей жидкость на поверхности движется от горячей стенки к холодному центру, около дна движется от центра к стенке. Частичка жидкости движется внутри одного из четырех секторов, на которые разбивается весь объем жидкости. Каждый сектор разбивается еще на два замкнутых вихря (рис. 9, *б*) — донный и поверхностный, вращающиеся в разные стороны. На поверхности расплава возникает четырехлепестковая «ромашка». Подобного рода течения описаны в работах [17—19].

Течение жидкости в тигле (поля скорости и температуры) полностью определяются тепловыми условиями на стенке тигля. Положение подъемного и опускного потоков задается положением перегретых нагревателей около тигля. Отсюда очевидно, что если мы пустим по стенке тигля тепловую волну, т. е. перегретыми станут не нагреватели 1—2 (рис. 9, *а*), а соседние с ними 1′—2′, затем 1″—2″ и т. д., то и картина течения жидкости также начнет поворачиваться вокруг оси, проходящей через центр тигля. Ромашка начнет вращаться вслед за тепловой волной. Линии тока изменятся по сравнению с изображенными на рис. 9 и, вероятно, секториальная картина течения сохранится. Появится дополнительная составляющая азимутальной скорости течения жидкости $\Delta V_\varphi \sim \gamma$, где γ — угловая скорость движения пика тепловой волны на стенке тигля. Таким образом будет осуществляться бесконтактное возбуждение вынужденной конвекции.

Выращивание кристаллов в условиях управляемой (модулированной) конвекции кристаллизационной среды посредством ротации теплового поля. Первым делом рассмотрим построение системы терморегулирования. Из соображений симметрии следует, что при разработке системы терморегулирования печи, работающей в динамическом режиме переключений нагрузки на нагревательные элементы, сигналом отрицательной обратной связи может быть либо э.д.с. от одной термопары, расположенной на оси нагревательной печи, либо э.д.с. от такого количества термопар, равного числу нагревательных элементов и расположенных синхронно с ними. Очевидно, что второй вариант будет обеспечивать гораздо более устойчивое терморегулирование.

На рис. 10, *а* представлена схема кристаллизатора для выращивания кристаллов из водных растворов, созданного по типу модель-

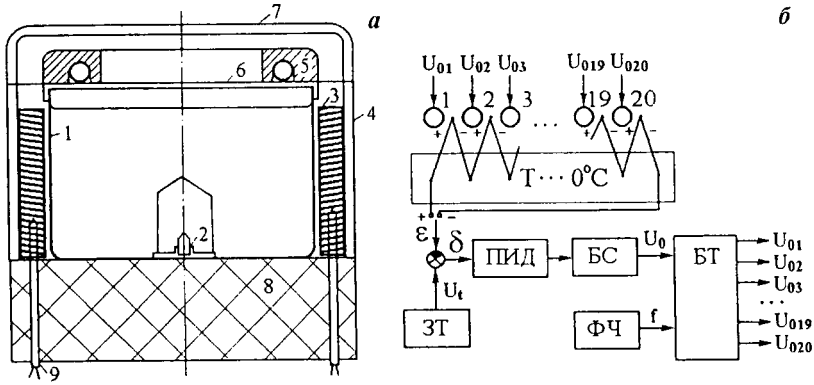


Рис. 10. Устройство кристаллизатора для выращивания кристаллов из водных растворов.

а — стакан с раствором (1), затравочный кристалл с держателем (2), нагревательный элемент (3), кварцевая труба (4), верхний нагреватель (5), крышки (6, 7), подставка (8), термопара (9);

б — схема терморегулирования: (1) ... (20) — нагревательные элементы, ПИД — регулятор, БС — силовой блок, БТ — тиристорный блок, ЗТ — задатчик температуры, ФЧ — формирователь частоты, δ — ошибка регулирования.

ной установки. На плотно прилегающей к стакану первой крышке был установлен дополнительный кольцевой нагреватель для предотвращения образования на ней конденсата. Между нагревательными элементами укреплены 20 последовательно соединенных медь–константановых термопар, холодные спаи которых помещены в термостат при 0°С. Следует отметить, что при последовательном соединении регулирующих термопар в 20 раз повышается дискретность задания температуры.

Управление тепловым полем и вместе с тем конвективным тепломассопереносом в кристаллизаторе осуществлялось согласно схеме, представленной на рис. 10, *б*. Суммарная э.д.с. от 20 термопар ε — сигнал отрицательной обратной связи — сравнивалась с напряжением задатчика температуры U_t, и образующийся при этом разностный сигнал ошибки регулирования δ поступал на вход ПИД–регулятора, который управлял силовым блоком. На выходе силового блока формировалось напряжение нагрузки U_0, которое в тиристорном блоке поочередно коммутировалось на нагреватель-

ные элементы U_{01}, U_{02} ... U_{020} с частотой f. Частота переключений f вырабатывалась в формирователе частоты.

Задатчик температуры, ПИД–регулятор и силовой блок выполнены на базе терморегулятора типа РИФ–101. Разработанная схема терморегулирования в динамическом режиме подключения нагревательных элементов позволяет поддерживать температуру в зоне роста кристалла с высокой точностью и при этом имеется возможность задания амплитуды и частоты колебаний температуры в широком диапазоне значений.

В данном кристаллизаторе были выращены прозрачные кристаллы KDP объемом в несколько $см^3$.

Для выращивания кристаллов из раствор–расплавных систем была испльзована динамическая ПНП с диаметром муфеля 85 мм. Вокруг муфеля располагалось 15 нагревательных элементов длиной 19 см. Внутри печи на подставке устанавливался платиновый тигель диаметром 80 мм и высотой 85 мм, содержащий раствор–расплав псевдобинарной системы $CsLiB_6O_{20}$—$LiCsMoO_4$ [20]. Сверху печь закрывалась крышкой с центральным отверстием для ввода затравкодержателя и двух боковых отверстий для подсветки и визуального наблюдения. Регулирующая термопара представляла собой сложное изделие, состоящее из 15 последовательно соединенных спаев хромель–алюмелевой проволоки. Спаи располагались между нагревательными элементами печи. При таком встречно–последовательном соединении нечетного числа термопарных спаев результирующая э.д.с. в приближении до ошибки регулирования равна э.д.с. одной термопары для стационарного теплового поля, т. е. для случая, когда через все 15 нагревателей протекает одинаковый ток нагрузки.

Исследование теплового поля и выращивание кристаллов CLBO ($CsLiB_6O_{10}$) производилось в трехзаходном режиме, т. е. 15 нагревательных элементов были соединены последовательно группами по 3 штуки через 120°. В таком варианте рабочие токи в нагревательных элементах в области рабочих температур 700—850°C составляли 10—12 А, что гарантировало долговечность работы нагревательной печи.

На рис. 11 представлены результаты измерения температуры в центре и вблизи внутренней стенки тигля на глубине 5 мм в рас-

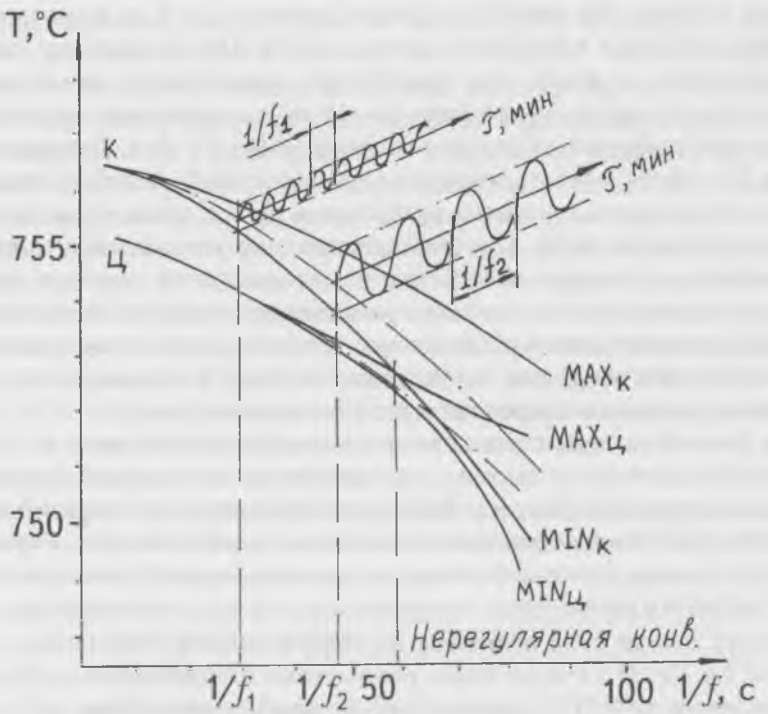


Рис. 11. Изменение температуры у края (К) и в центре (Ц) тигля в зависимости от частоты *f* ротации теплового поля.

твор–расплаве в зависимости от частоты переключении *f* нагрузки на нагревательных элементах. Кривые MAX и MIN показывают амплитудные значения температуры. Возникновение колебаний температуры в центральной части при малых значениях *f* связано, по–видимому, с потерей осевой симметрии вынужденных конвективных потоков, т. е. в тигле устанавливается нерегулярная конвекция. Такой конвективный режим может использоваться для гомогенизации раствор–расплавных систем.

Первые опыты были связаны со спонтанным зарождением и разращиванием кристалла, свободно плавающем на поверхности раствор–расплава. Частота *f* составляла 0.033 Гц. Визуальное наблюде-

ние показало, что кристалл–зародыш размером до 5 мм в поперечнике находился в состоянии покоя в центре. При дальнейшем разращивании кристалл стал приобретать вращательное движение. Когда кристалл достиг размера 12—15 мм в поперечнике, скорость его вращательного движения составляла около 5.0 об./ч. При размере 25—30 мм скорость вращения снизилась до 0.8—1.0 об./ч. Затем кристалл совсем прекратил вращаться и вскоре причалил к внутренней стенке тигля. Выловив кристалл, мы установили, что его толщина составляла около 12 мм, значит замедление скорости вращения кристалла было связано с увеличением его массы. Этот опыт послужил еще одним убедительным доказательством возможности возбуждения круговых вынужденных течений в цилиндрическом тигле с расплавом посредством ротации теплового поля.

Затем был осуществлен процесс выращивания кристалла на монокристаллическую затравку, прикрепленную к неподвижному затравкодержателю. Затравка была ориентирована вдоль направления [100] (CLBO кристаллизуется в тетрагональной сингонии). Перед затравлением в тигель был опущен спонтанно выросший кристалл. С целью его растворения и гомогенизации раствор–расплава температура в печи была повышена на 50°С, а частота f уменьшена до 0.01 Гц. После 12 часов такого режима гомогенизации частота была увеличена до 0.033 Гц, а температура снижена до значения, на 3—4°С превышающего равновесную температуру. После нескольких касаний и оплавлений затравки определялась равновесная температура (после каждого оплавления температура снижалась на 0.5—0.7 градуса) и начинался процесс разращивания кристалла при скоростях охлаждения от 0.3 до 1.0 град/сут.

Было проведено три опыта при частотах 0.067, 0.033 и 0.021 Гц. Первый кристалл имел около 20 % визуально прозрачного объема, остальное — молочно–белая масса. Во втором опыте доля прозрачной части в кристалле увеличилась до 80—90 %. Третий кристалл был лишен визуально видимых включений почти полностью и имел высокую оптическую однородность. Этот результат подтверждает потенциально высокие возможности нового метода выращивания кристаллов с учетом того, что оптимизация f–параметра требует детального как теоретического, так и экспериментального исследования применительно к каждому конкретному материалу.

Представляется, что дело здесь не только в возбуждении круговых вынужденных течений в расплаве, что само по себе может чрезвычайно благоприятно влиять на процесс роста кристалла, препятствуя накоплению примесей и растворителя перед фронтом кристаллизации. Вместе с этим происходит циклическое движение тепловой волны по периметру растущего кристалла. И это является мощным энергетическим фактором, обусловливающим формирование структурно-совершенного кристалла с минимальной поверхностной энергией. Надо полагать, существует большое отличие в подобном циклическом движении тепловой волны по периметру растущего кристалла и в простом периодическом изменении температуры стационарного теплового поля [21]. В последнем случае, в отличие от первого, не создается условий обновления кристаллизационной среды вблизи фронта кристаллизации в результате вынужденных конвективных течений.

Возможность гомогенизации раствор–расплава при низких значениях f без активного механического перемешивания также представляет собой существенное достоинство нового метода.

Обозначения:

ν — кинематическая вязкость;

P — давление;

β — коэффициент объемного расширения;

χ — коэффициент температуропроводности;

ΔT — разность между максимальной и минимальной температурой на стенке тигля;

V_r, V_q, V_z — компоненты скорости в цилиндрических координатах;

T_0 — средняя температура жидкости в тигле;

T — температура, отсчитываемая от средней температуры T_0;

g — ускорение свободного падения;

k — число перегретых нагревателей;

$d = 2h$ толщина бесконечного слоя жидкости;

ρ — плотность жидкости;

$\xi = z/h$;

$\eta = r/h$;

R — радиус тигля;

z, r, φ — цилиндрические координаты;

$G = -3g\beta R^3 \Delta T/16\nu h$.

Список литературы

1. *Фельдман И. А.* Расчеты и исследования многозонных электропечей сопротивления прецизионного нагрева. М.: ВНИИЭМ, 1966. С. 14.
2. *Фельдман И. А., Гутман М. Б., Рубин Г. К., Шадрич Н. И.* Расчет нагревателей электрических печей сопротивления. М.: Энергия, 1966.
3. *Tang, Zeng W. R., Zhao Q. L.* // J. Crystal Growth. 1992. V. 123. P. 445.
4. *Markgraf, Furukawa Y., Sato M.* // J. Crystal Growth. 1994. V. 140. P. 343.
5. *Кох А. Е., Ипатьева О. Е.* // Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС. 1997. С. 136—142.
6. *Павлюк А. А., Юданова Л. И., Потапова О. Г.* // Неорганические материалы. 1997. Т. 33.№ 1. С. 72.
7. *Кох А. Е., Кох В. Е., Гец В. А., Кононова Н. Г.* Прецизионная нагревательная печь для выращивания кристаллов // ПТЭ. 1998. № 4. С. 153—158.
8. *Kokh A.* Crystal growth through forced stirring of melt or solution in Czochralski configuration // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 774—778.
9. *Kokh A. E., Kononova N. G.* Crystal growth through forced stirring of melt or solution in Czochralski configuration // J. Crystal Growth. 1999. V. 198—199. P. 161—164.
10. *Кох А. Е.* Устройство для выращивания монокристаллов. Решение о выдаче патента РФ на изобретение. Заявка № 97111347/25 (011823) с приоритетом от 2 июля 1997 г.
11. *Кох А. Е., Кох В. Е., Кононова Н. Г.* Устройство для подпитки растущего кристалла // ПТЭ. 1999. № 2. С. 145—147.
12. *Scheel H. J., Schulz–Dubois E. O.* Flux growth of large crystals by accelerated crucible–rotation technique // J. Crystal Growth. 1971. V. 8. P. 304—306.
13. *Jafri I. H., Prasad V., Anselmo A. P., Gupta K. P.* Role of crucible partition in impruving Czochralski melt conditions // J. Crystal Growth. 1995. V. 154. P 280—292.
14. Гидромеханика и тепломассообмен при получении материалов. М.: Наука, 1990. 296 с.
15. *Кервалишвили П. Д., Ремизов И. А.* О возможности улучшения перемешивания расплава при выращивании кристаллов по методу Чохральского // Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 10. С. 1727—1732.
16. *Ландау Л. Д., Лившиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. С. 76.
17. *Croquette V., Le Gal P., Pocheau A., Guglielmetti R.* Large–scale, flow characterization in a Rayleigh—Benard convection Pattern // Europhysics Letters. 1986. V. 1(8). P. 393—399.
18. *Pocheau A.* Transition to turbulence of convective flows in a cylindrical container // J. Phys. France. 1988. V. 49. P. 1127—1145.
19. *Takagi K., Fukazawa T., Ishii M.* Inversion of the direction of the solid–liquid interface on the Czochralski growth of GGG crystals // J. Crystal Growth. 1976. V. 32. P. 89—94.
20. *Pylneva N. A. et al.* Top seed solution growth of CLBO crystals // Proceedings SPIE. 1999. Vol. 3610. To be published.
21. *Яковлев Ю. О., Калаков Б. А.* Кристаллизатор для выращивания кристаллов из растворов в лабораторных условиях // ПТЭ. 1998. № 2. С. 157—161.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСЕВОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ У ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ β-BaB_2O_4

В. А. Гец, О. С. Ильина, А. Е. Кох

Совершенство растущего монокристалла, в частности, распределение в нем примесей и газовых включений, во многом определяется тепловыми условиями вблизи фронта кристаллизации. Сведения об этих условиях обычно пытаются получить путем вращивания в кристаллы специальных термопар, что является довольно сложной операцией, особенно при выращивании тугоплавких кристаллов. Интерпретацию результатов измерений температуры при помощи термопары сильно затрудняют возникающие при выращивании монокристалла в условиях высоких температурных градиентов спонтанные колебания температуры как в самом расплаве, так и над ним [1].

В данной работе предлагается новая методика оценки осевого градиента температуры в жидкой фазе у фронта кристаллизации для роста монокристаллов методом Чохральского. Она основана на определении увеличения высоты столбика расплава, возникающего на границе кристалл—жидкая фаза, которое происходит при небольшом повышении задания терморегулятора, после установления корреляции между показаниями терморегулятора и температурой на поверхности расплава в центре тигля.

Теоретические основы

При выращивании кристаллов из расплава методом Чохральского на границе сред за счет сил поверхностного натяжения возникает столбик расплава (рис. 1). Его высота определяется диаметром кристалла и тепловыми условиями кристаллизации. Из [2] известно, что для осевого температурного градиента вблизи фронта кристаллизации в расплаве выполняется следующее приближенное выражение:

$$\frac{dT}{dz} \approx \frac{T_ц - T_m}{z},$$

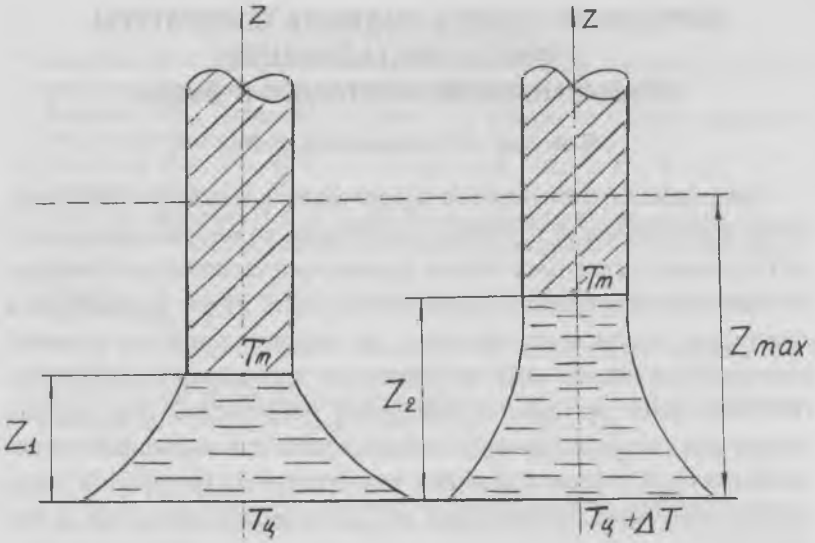


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая перемещение фронта кристаллизации при повышении температуры жидкой фазы.

где $T_ц$ — температура в объеме расплава у основания мениска, T_m — температура затвердевания, z — высота мениска.

Предположим, что при малых (несколько градусов) изменениях общей температуры расплава величина осевого градиента температуры в мениске расплава не меняется. Тогда в результате повышения температуры расплава от $T_ц$ до $T_ц + \Delta T$ произойдет соответствующее изменение высоты фронта кристаллизации над расплавом от z до $z + \Delta z$ так, что

$$\frac{T_ц - T_m}{z} = \frac{(T_ц + \Delta T) - T_m}{z + \Delta z}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{(T_ц - T_m)\cdot\Delta z}{z(z + \Delta z)} = \frac{\Delta T}{z + \Delta z},$$

или

$$\frac{dT}{dz} \approx \frac{T_ц - T_m}{z} = \frac{\Delta T}{\Delta z}.$$

Следовательно, для определения осевого градиента температуры в расплаве у фронта кристаллизации достаточно знать не абсолютные значения температуры расплава и высоты мениска, а изменение одной величины при изменении другой.

Экспериментальная часть

Измерения проводились в тепловой зоне установки с датчиком массы, использовавшейся для выращивания кристаллов β–BaB_2O_4 из раствора–расплава. В качестве растворителя применялся Na_2O. Уровень раствора–расплава в платиновом тигле диаметром 60 мм и высотой 120 мм находился на 55 мм ниже верхней кромки тигля. Автоматическое регулирование температуры однозонной печи осуществлялось при помощи прецизионного программного терморегулятора РИФ–101. Датчиком температуры печи служила платино–платинородиевая термопара (10 % Rh).

Температурные измерения. Предлагаемая методика, подобно приведенной в работе [3], позволяет избежать измерений температуры и ее изменений вблизи фронта кристаллизации, заменив их отсчетами по шкале автоматического прецизионного регулятора температуры.

Для этого строится градуировочная кривая. С помощью платино–платинородиевой (10 % Rh) термопары измеряется температура $T_ц$ на поверхности раствора–расплава в центре тигля при разных показаниях терморегулятора U и строится зависимость $T_ц = f(U)$ вблизи точки равновесия (рис. 2). Аб-

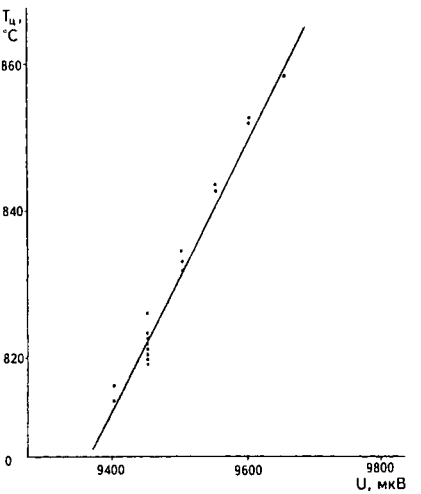


Рис. 2. Зависимость температуры на поверхности жидкой фазы в центре тигля от показаний терморегулятора (градуировочная кривая).

солютное значение $T_ц$ по рис. 2 надежно определить нельзя (разброс усредняемых в течение 3 минут температур достигал 13°), но производная $\partial T_ц / \partial U = k$ находится с точностью, достаточной для определения ΔT по ΔU, поскольку в первом приближении эту зависимость можно считать линейной.

Измерения высоты отрыва мениска. Известно [4], что максимальная высота z_{max}, на которую может быть поднят кристалл над расплавом и при которой мениск теряет свою устойчивость и срывается, для данного вещества является функцией только радиуса кристалла.

Кристалл β–BaB_2O_4 постоянного поперечного сечения приводился в контакт с раствором–расплавом и выдерживался в течение суток для установления равновесия. Затем включался медленный подъем кристалла (6 мм/ч), производился отрыв кристалла от жидкости, который регистрировался как визуально, так и по датчику массы. С помощью микрометрического индикатора определялось перемещение, потребовавшееся для отрыва кристалла и равное $z_{max} - z_1$. Затем кристалл снова приводился в контакт с раствором–расплавом, устанавливался на первоначальную высоту по индикатору, потом повышалось задание терморегулятора, и после суточной выдержки опять производился отрыв с регистрацией потребовавшегося для этого перемещения $z_{max} - z_1$.

Из рис. 1 видно, что

$$(z_{max} - z_1) - (z_{max} - z_2) = z_2 - z_1 = \Delta z$$

Результаты измерений и их обсуждение

Измерения проводились в интервале уставок терморегулятора от 9490 мкВ до 9600 мкВ. Площадь сечения использовавшегося для измерений кристалла составляла 4×4 $мм^2$. При отрыве на минимальном задании терморегулятора увеличения диаметра кристалла обнаружено не было, при повышении задания терморегулятора выше 9600 мкВ кристалл самопроизвольно отплавлялся в течение нескольких часов. Полученная зависимость $z = f(U)$ (рис. 3) близка к линейной, что подтверждает сделанное предположение о постоянстве осевого градиента температуры в жидкости у фронта кристаллизации при небольших изменениях общей температуры расплава.

Из градуировочного графика (рис. 2) видно, что при повышении уставки терморегулятора в интервале от 9400 мкВ до 9700 мкВ на 1 мкВ температура в точке касания поверхности расплава термопарой в центре тигля возрастает на ≈ 0.17 K. Это вызвано существованием значительного радиального градиента температуры на поверхности жидкой фазы в тигле. При нагреве тигля с шихтой от комнатной температуры до ~ 7000 мкВ по терморегулятору радиальный градиент постепенно возрастает, что приводит к меньшему увеличению температуры в центре тигля по сравнению с ее увеличением у стенок. В дальнейшем радиальный градиент снижается, обусловливая большее возрастание температуры в центре тигля по сравнению с ее ростом на нагревательной спирали. Из этого следует, что градуировочную кривую допустимо аппроксимировать прямой лишь при небольших изменениях уставок терморегулятора, поскольку угол наклона ее с ростом температуры меняется в несколько раз.

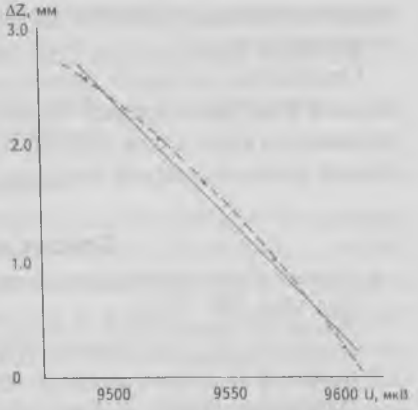


Рис. 3. Зависимость перемещения, необходимого для отрыва мениска от показаний терморегулятора.

Определенный из графика на рис. 3 осевой градиент температуры в мениске жидкости с учетом поправочного коэффициента k = 0.17 K/мкВ из градуировочной кривой составил ~ 7.5 K/мм.

Изучение влияния величины осевого градиента температуры в расплаве на качество выращиваемого кристалла β–BaB_2O_4 показало, что при высоком осевом градиенте можно достичь длины прозрачной части монокристалла до 25—30 мм, но в нем появляются большие напряжения, приводящие к растрескиванию кристалла при охлаждении или при распиловке. При малом осевом градиенте температуры не удается вырастить кристаллы β–BaB_2O_4 требующейся длины из–за быстрого наступления концентрационного

переохлаждения на фронте кристаллизации и начала поликристаллического роста.

Описанная методика оценки осевого градиента температуры в жидкой фазе была применена для тиражирования установок по выращиванию кристаллов β–BaB_2O_4 высокого оптического качества с длиной цилиндрической части до 20 мм.

Список литературы

1. *Шашков Ю. М.* Выращивание монокристаллов методом вытягивания. М.: Металлургия, 1982. 312 с.
2. *Уэлхоф В., Гертнер К. Ю.* // В кн. «Рост кристаллов». Ереван: Изд-во Ереванского университета, 1977. Т. 12. С. 238—243.
3. *Цивинский С. В., Затуловский Л. М., Копылов В. А., Кравецкий Д. Я.* // Кристаллография. 1982. Т. 27. Вып. 3. С. 578—583.
4. *Mika K., Uelhoff W.* // J. Cryst. Growth. 1975. V. 30. P. 9—20.

МОНОКРИСТАЛЛЫ $NaBi(WO_4)_2$ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ЧЕРЕНКОВА ЧАСТИЦ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский, Г. Л. Ахметова

Введение

В предыдущих публикациях нами было показано, что монокристаллы двойного вольфрамата натрия–висмута $NaBi(WO_4)_2$ (NBW) имеют перспективы применения в качестве черенковских радиаторов электромагнитных калориметров в физике высоких энергий [1, 2]. Это подтвердили испытания прототипа ЭМ–калориметра, кристаллическая матрица которого наряду с ячейками PWO и GGG содержала 4 ячейки NBW [3]. Данные обстоятельства обосновали продолжение работ по NBW с целью адаптации технологии выращивания и качества кристаллов для этого их конкретного применения.

Кристаллы NBW обладают структурным типом шеелита, пространственная группа $C_{4h}^6 = I4_1/a$ [4]. При этом катионы Na^+ и Bi^{3+} распределены статистически по структурным позициям 4*a* (структурно–статистическое разупорядочивание). Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Оптически NBW одноосный отрицательный [5]. В спектре фотолюминесценции наблюдаются две полосы λ_{max}=458 и 580 нм [6]. Интенсивность максимума спектра рентгенолюминесценции при $\lambda_{max} \cong 520$ мм составляет 3 % от BGO [2] . Установлена анизотропия упругих свойств NBW [5] и наличие двух плоскостей несовершенной спайности по (001) и (101). Ряд известных физико–химических характеристик NBW приведен в табл. 1.

В настоящем сообщении представлены результаты по выращиванию кристаллов NBW длиной 200—240 мм и данные измерений некоторых их определяемых условиями роста характеристик.

Эксперимент

Кристаллы NBW выращивали методом Чохральского на установке резистивного нагрева (рис. 1). Установка была оборудована системой автоматического контроля диаметра кристалла с использованием датчика веса тигля с расплавом. В зоне вывода закристаллизованной були устанавливался дополнительный нагреватель. Ис-

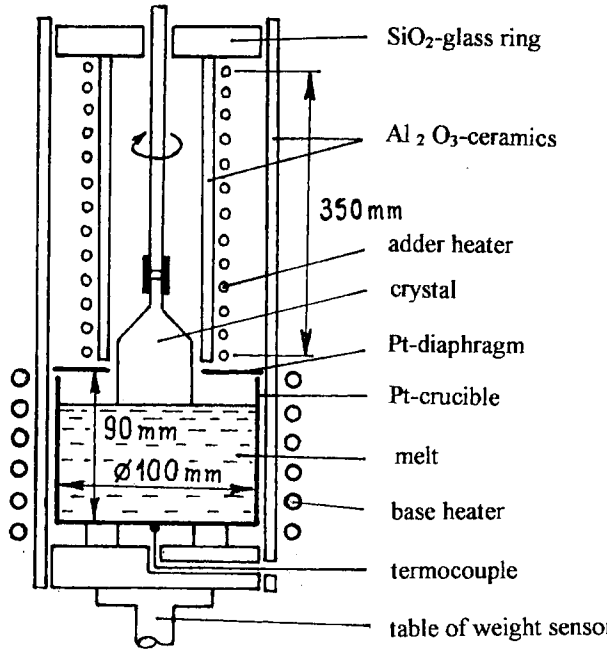


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов NBW.

Таблица 1

Физико — химические характеристики NBW

Параметры элементарной ячейки, Å [4]:	
a	5.28
c	11.50
Плотность, г/см^3 [4]	7.57
$T_{плавл}$, °C [4]	920 ± 20
Твердость по шкале Мооса [7]	4.9
Коэффициент оптического преломления:	
n_o [5]	2.195
n_e [5]	2.124
n_{mix} при λ = 632.8 нм [7]	2.15
Коэффициент теплопроводности, Вт·см$^{-1}$·K^{-1} [7]	0.024
Гигроскопичность	нет

пользовали платиновые тигли. Атмосфера выращивания — воздух. В качестве шихты применяли механическую смесь реактивов Na_2CO_3, Bi_2O_3, WO_3 взятых в стехиометрическом соотношении. Реактивы использовали стандартных промышленных марок: WO_3 — «особо чистый для оптического стекловарения», Bi_2O_3 — «особо чистый для выращивания монокристаллов», Na_2CO_3 — «особо чистый». При этом концентрации в исходных компонентах каждой из сертифицированных примесей составляли 10^{-4}—10^{-5} мас. %.

Суммарное содержание примесей в шихтовой смеси не превышало 0.04 мас. %. Температуру контролировали Pt—Pt:10 % Rh–термопарами. Одна из них была установлена у дна тигля, ряд в зоне вывода кристалла. При выращивании максимальная температура стенок тигля составляла 960°С.

Исходные затравки ориентированы рентгенодифракционным методом. При физико–химических исследованиях шихты, расплава и кристаллов использовали дифференциально–термический и рентгеновский фазовый анализ. Спектры пропускания кристаллов снимали при комнатной температуре на спектрометрах «Specord — M40» (видимая область) и «Specord — M80» (инфракрасная). Облучение образцов NBW проводили от источника ^{60}Co со скоростью набора дозы от 50 до 140 крад/ч.

Результаты и их обсуждение

Шихта и расплав. Диаграмма состояния тройной системы Na_2CO_3—Bi_2O_3—WO_3 не исследована. Однако известные двойные диаграммы состояния компонентов этой системы [8, 9] указывали, что получение расплава NBW будет являться многостадийным процессом с образованием промежуточных продуктов и выделением газовых составляющих. Реакции этих взаимодействий и температуры их активации были установлены по данным термо– и рентгенографического анализа проб шихты и расплава (рис. 2, *а*, табл. 2).

Кроме выделения газовых составляющих было отмечено испарение расплава, о чем свидетельствовало образование малых количеств налета на оснастке камеры. На рентгенодифрактограммах проб налета основная часть рефлексов принадлежит соединениям, производным от Na_2WO_4, а именно $Na_2W_2O_7$, $Na_2W_4O_{13}$, и Na_xWO_3 ($0.02 \leqslant x \leqslant 1$). Существенно меньше рефлексов отвечает Bi_2WO_6 и весьма незначительное их количество соответствует WO_3. Преиму-

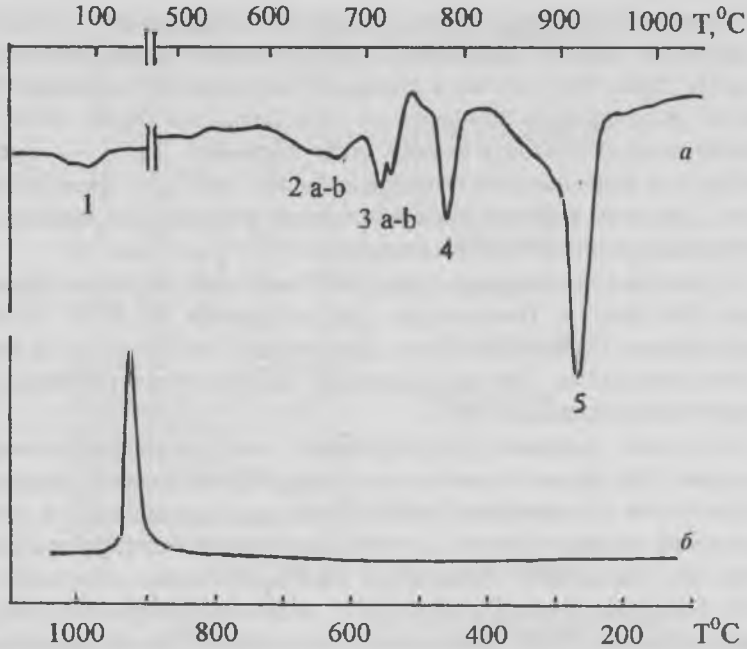


Рис. 2. Дифференциальные термограммы шихты (*а*) и кристалла NBW (*б*).

Таблица 2

Реакции в шихте NBW

№	*T*, °C	I/I_5, %	*M*, мас. %	Реакция
1	70—105	12	⩽ 6.5	$Na_2CO_3 \cdot nH_2O \rightarrow Na_2CO_3 + n \cdot H_2O\uparrow$
2 (а–б)	600—700	18	⩽ 20	*а*) $Na_2CO_3 + WO_3 \rightarrow Na_2WO_4 + CO_2\uparrow$ *б*) плавление Na_2WO_4
3 (а–б)	720	33	35	*а*) α–$Bi_2O_3 \rightarrow \delta$–$Bi_2O_3$* *б*) $Bi_2O_3 + WO_3 \rightarrow Bi_2WO_6$
4	780	70	45	Плавление Bi_2WO_6
5	930	100	100	Плавление всей массы с реакцией $Na_2WO_4 + Bi_2WO_6 + 2WO_3 \rightarrow 2NaBi(WO_4)_2$

*Структурный переход псевдоромбической модификации в кубическую.

№ — номер термоэффекта (рис. 2, *а*); I/I_5 — относительная интенсивность термоэффекта; *M* — количество шихты, участвующее в реакции.

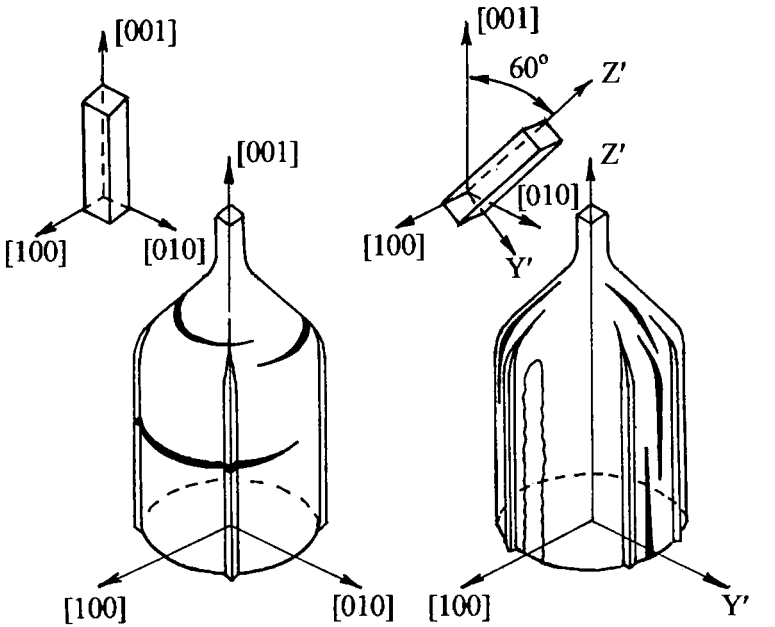


Рис. 3. Схемы ориентации затравок и кристаллов NBW, выращенных в направлении [001] (*а*) и с поворотом на 60° (*б*).
◢ — ориентация трещин в булях.

щественное испарение Na_2WO_4 как наиболее легкоплавкого продукта определяется сильным перегревом его расплава при температурах свыше 700°С до вступления в реакцию с Bi_2WO_6.

Реализованный в итоге этих исследований режим получения расплава NBW предусматривал термообработку шихты при 110—120°С, быстрый подъем температуры до плавления всей массы и гомогенизацию расплава при 960—980°С.

Последовательные отборы проб при длительной выдержке расплава, а также в процессе выращивания кристаллов, не выявили, несмотря на испарение ощутимых нарушений его стехиометрии.

Рост и макродефектность кристаллов. Кристаллы выращивали по направлению [001] и с поворотом от него вокруг оси [100] на 60° (рис. 3, 4). Скорость вытягивания варьировала в диапазоне 1.0 — 15.0 мм/ч, скорость вращения кристалла 30—45 $мин^{-1}$. Форма

Рис. 4. Буля и кристаллический элемент NBW.

фронта роста — выпуклая в расплав. При выращивании в этих условиях кристаллов диаметром до 36 и длиной до 240 мм не отмечалось эффектов нарушения стабильности цилиндрической формы кристаллов и потери устойчивости фронта роста. Захват твердых или газовых включений при скоростях вытягивания до 8.0 мм/ч отсутствовал. Полученные из стехиометрической шихты кристаллы NBW имеют слабую желтую окраску. На цилиндрической поверхности буль присутствуют слабовыраженные проявления собственных элементов огранения кристаллов NBW — это продольные выступы и плоские участки. Наличие этих морфологических признаков существенно облегчало предварительную ориентировку кристаллов при их обработке.

Термо– и рентгенограммы полученных кристаллов показали, что рост NBW в указанных условиях не сопровождается сокристаллизацией побочных соединений. Кристаллы при охлаждении от температуры кристаллизации (930°C) до комнатной (рис. 2, *б*) не испытывают полиморфных превращений. Фазовый состав кристаллов однороден по всему объему, в том числе и для образцов максимальных размеров, и соответствует тетрагональному $NaBi(WO_4)_2$. Рассчитанные по рентгенограммам параметры элементарной ячей-

ки и плотность составили: $a = 5.281 \pm 0.001$ Å, $c = 11.510 \pm 0.002$ Å и $\rho = 7.588 \pm 0.004$ г/см^3, что совпало с известными данными [4].

Послеростовой отжиг кристаллов на воздухе при 750—800°С и длительности порядка 24 ч заметно интенсифицирует (на 7—10 %) рефлексы на рентгенограммах и приводит к возникновению новых разрешенных для NBW слабых отражений. Это явно свидетельствует о протекании процессов структурного упорядочивания кристалла. Отжиг при $T > 800$°С вызывал замутнение хвостовой зоны були, что сопровождалось появлением слабого рентгеновского отражения (310), принадлежащего γ–Bi_2O_3. Окраска кристаллов при отжиге практически не изменяется.

Основным и достаточно трудноустранимым макродефектом кристаллов является их растрескивание. Растрескивание наблюдалось при росте, охлаждении и механической обработке кристаллов. Подверженность растрескиванию возрастает с увеличением размеров кристаллов. Развитие трещин чаще всего начинается с хвостовой конической зоны були. Как правило, растрескивание происходит по плоскостям (001) и (101).

Ясно, что причиной растрескивания является напряженность NBW. Исследование фазового состава кристаллов позволяет исключить возникновение напряженности, связанной с неоднородностью и фазовыми превращениями при охлаждении. Источником напряженности являются термоупругие напряжения, развивающиеся под влиянием градиентов температуры в камере при росте и охлаждении кристалла. Значительная часть этих напряжений фиксируется в кристалле после его остывания. Из ориентации трещин следует, что присутствуют как осевой, так и окружной компоненты напряжений. Для плоскостей кристалла (001) и (101) критические для растрескивания значения напряжений резко понижены вследствие анизотропии упругих свойств и теплового расширения. При этом разрушение происходит в тех зонах були, где любая из этих плоскостей ориентирована перпендикулярно осевому или окружному компоненту напряжений. Соответственно этому кристаллы, выращиваемые по направлению [001], наиболее критичны к осевым, выращиваемые с поворотом на 60° — к радиальным термоградиентам. Напряженность хвостовой конической зоны усиливается возрастанием осевых градиентов температуры на фронте роста при его

смещении к поверхности расплава в процессе вывода из контакта с ним кристалла.

Свободные от растрескивания кристаллы были получены лишь при использовании дополнительного малоградиентного нагревателя в зоне вывода кристалла. При выращивании нагреватель обеспечивал стационарное с заданными осевыми и радиальными перепадами поле температур в закристаллизованной части були, а в режиме охлаждения — снижение температуры со скоростью, гарантирующей релаксацию остаточных напряжений. Экспериментально установленные ограничения для кристаллов максимального размера составили: осевые термоградиенты $\leqslant$ 5—6 К/см, радиальные $\leqslant$ 13—15 К/см, скорость охлаждения в начальной стадии не более 15 К/ч, в конечной до 40 К/ч. Основными условиями неразрушения кристаллов NBW при механической обработке являлись первоначальное удаление хвостовой зоны и исключение возникновения со стороны обрабатывающего инструмента усилий, расклинивающих кристалл по плоскостям (001) и (101).

Оптическое пропускание и радиационная стойкость NBW. Край оптического поглощения NBW, измеренный на пластинках толщиной 0.3—0.4 мм, лежит при 342 нм. Край поглощения, фиксируемый на образцах длиной 200—240 мм, находится в районе 380 нм. Диапазон оптической прозрачности NBW простирается до 5550 нм. В видимой области кристаллы не имеют явно выраженных полос поглощения (рис. 5). В кристаллах, полученных из чистых реактивов, продольная от головной к хвостовой зоне неравномерность пропускания при $\lambda = 450$—500 нм не превышает 0.25 % / см. Загрязнение кристаллов примесями Fe, Co, Ni интенсифицирует желтую окраску, резко снижает пропускание и увеличивает его неравномерность (рис. 6). Оценочные значения показателей отражения R и преломления n (табл. 3) получены из известных [10] выражений (1, 2) и соотношения Френеля с использованием экспериментальных T для разных толщин образца NBW 1.21×1.85×2.20 см.

$$T = \frac{(1 - r)^2 exp(-\alpha x)}{1 - r^2 \exp(-2\alpha x)}, \qquad (1)$$

$$r = R[1 + Texp(-\alpha x)], \qquad (2)$$

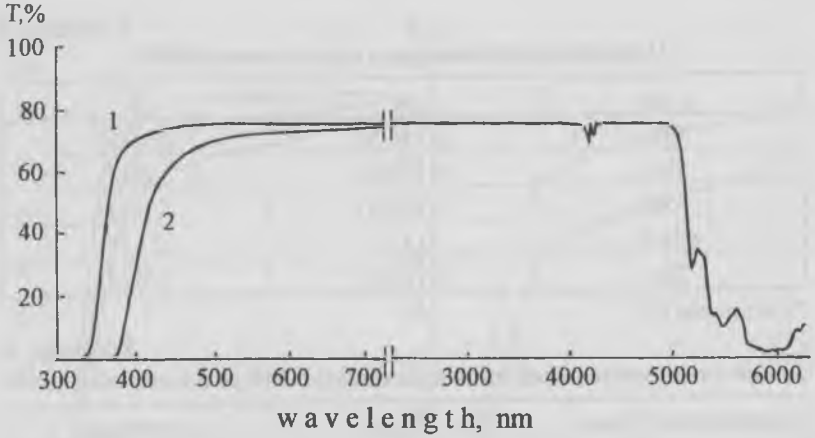


Рис. 5. Спектры пропускания пластины NBW толщиной 0.4 мм (1) и монокристалла длиной 21.5 см (2).

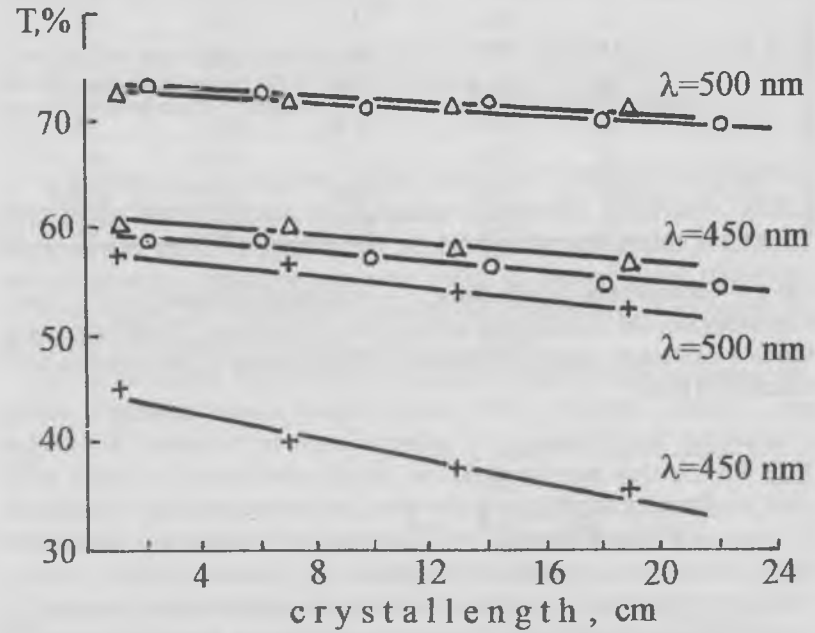


Рис. 6. Изменение по длине оптического пропускания чистых кристаллов NBW (Δ , ○) и загрязненных примесями Fe, Co, Ni (+).

Таблица 3

Показатели отражения и преломления NBW

λ, нм	*R*	*n*
450	0.156(9)	2.31(2)
500	0.141(2)	2.20(3)
550	0.135(2)	2.16(2)
632.8	0.133	2.15*
720	0.125(3)	2.09(6)

* По данным [7].

Таблица 4

Длина оптического ослабления кристаллов NBW до и после облучения

Длина кристалла, см	Доза, Мрад	λ = 450 нм		λ = 500 нм	
		T, %	*L*, см	*T*, %	*L*
2.15	0	70.4	55.9	73.5	94.8
	1	70.2	55.7	73.4	94.8
	10	63.1	15.4	68.2	22.0
	100	54.8	7.9	61.0	10.6
21.5	0	53.0	54.8	61.1	98.0
	3	35.9	31.3	45.0	42.9
24.0	0	55.2	88.6	61.9	128.1
	3	32.0	29.9	40.3	39.1

где α — показатель ослабления; *x* — толщина образца; *r* и *R* — экспериментальный и реальный показатели отражения. Приведенные в табл. 4 значения длин оптического ослабления *L* рассчитаны согласно [11] по:

$$L = \frac{l}{\ln \dfrac{T(1 - T_s)^2}{\sqrt{4T_s^4 + T^2(1 - T_s^2)^2} - 2T_s^2}}; \qquad (3)$$

$$T_s = \frac{1 - R}{1 + R}, \qquad (4)$$

где *l* — длина кристалла (см).

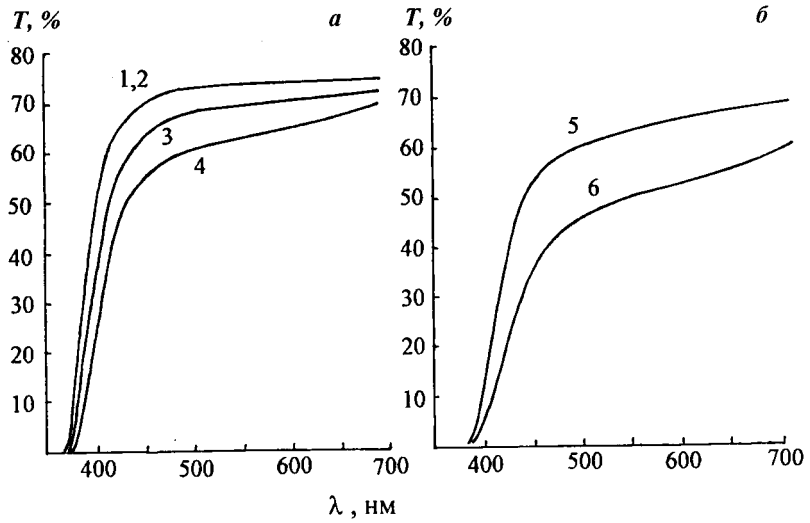


Рис. 7. Спектры пропускания кристаллов NBW длиной 2.15 см (а) и 21.5 см (б) в зависимости от поглощенной дозы γ–излучения (^{60}Co).
1, 5 — до облучения; 2 — 1 Мрад; 3 — 10 Мрад; 4 — 100 Мрад; 6 — 3 Мрад.

γ–облучение кристаллов NBW приводит к общему по спектру снижению пропускания, не вызывая появления локальных полос поглощения (рис. 7). При дозах до 1 Мрад не отмечено снижения пропускания и длины поглощения (табл. 4). Исключение составляют кристаллы, загрязненные указанными примесями, в которых изменения начинаются уже при дозах 0.2 Мрад.

Не детализируя структуру и механизм образования центров окраски и радиационных повреждений NBW, отметим, однако, что известные данные о центрах окраски и радиационных дефектах в ряде простых шеелитоподобных вольфраматов и молибдатов [12] указывают на определяющую роль при их создании дефектов в кислородном окружении вольфрама. Это кислородные вакансии и дырки, локализованные на вольфрам–кислородных анионах. При облучении концентрация дырочных центров возрастает, а их стабильность зависит от наличия ловушек для выбитых электронов на кислородных вакансиях и атомах примесей [13]. По–видимому, именно образование системы стабильных дырочных центров по-

Таблица 5

Основные свойства кристаллов NBW, PbF_2, PWO и некоторых свинцовых стекол

Параметры	NBW	PbF_2 [14]	PWO	SF–1 [15]	SF–5 [14, 15]	SF–6 [14, 15]
Плотность, г/см^3	7.588	7.77	8.28	4.47	4.08	5.20
Эффективная атомная масса, а.е.м.	156.46	178.03	170.87	127.1	116.83	143.81
Эффективный атомный номер:						
γ–излучение	76.99	81.46	78.18	51.99	47.99	58.44
электроны	75.58	80.56	77.28	51.30	47.35	57.66
Радиационная длина, см	1.04	0.93	0.89	2.17	2.55	1.70
Радиус Мольера, см	2.14	2.22	2.09	3.61	3.94	3.12
Критическая энергия, МэВ	7.67	7.20	7.51	11.31	12.25	10.06
Минимальные ионизационные потери, МэВ/см	7.37	7.74	8.43	5.21	4.80	5.92
Выход фотоэлектронов, МэВ$^{-1}$	700	1300	—	640	600	900
Коэффициент преломления	2.16	1.82	2.27	1.717	1.673	1.805
Край оптического поглощения, нм	342	~ 250	333	—	—	~ 370

глощения с квазинепрерывным спектром в широком интервале энергий определяет общее снижение прозрачности NBW при облучении. Этому вполне соответствует зафиксированное усиление окраски NBW и снижение его радиационной стойкости в присутствии двухвалентных примесей, в частности Fe, Co, Ni, способствующих образованию и стабилизации дополнительных дырочных центров.

Заключение

По ряду своих фундаментальных параметров, определяющих перспективы применения NBW в физике высоких энергий, этот материал близок к известным кристаллам PbF_2 и PWO и значительно превосходит свинцовые стекла (табл. 5, рис.8).

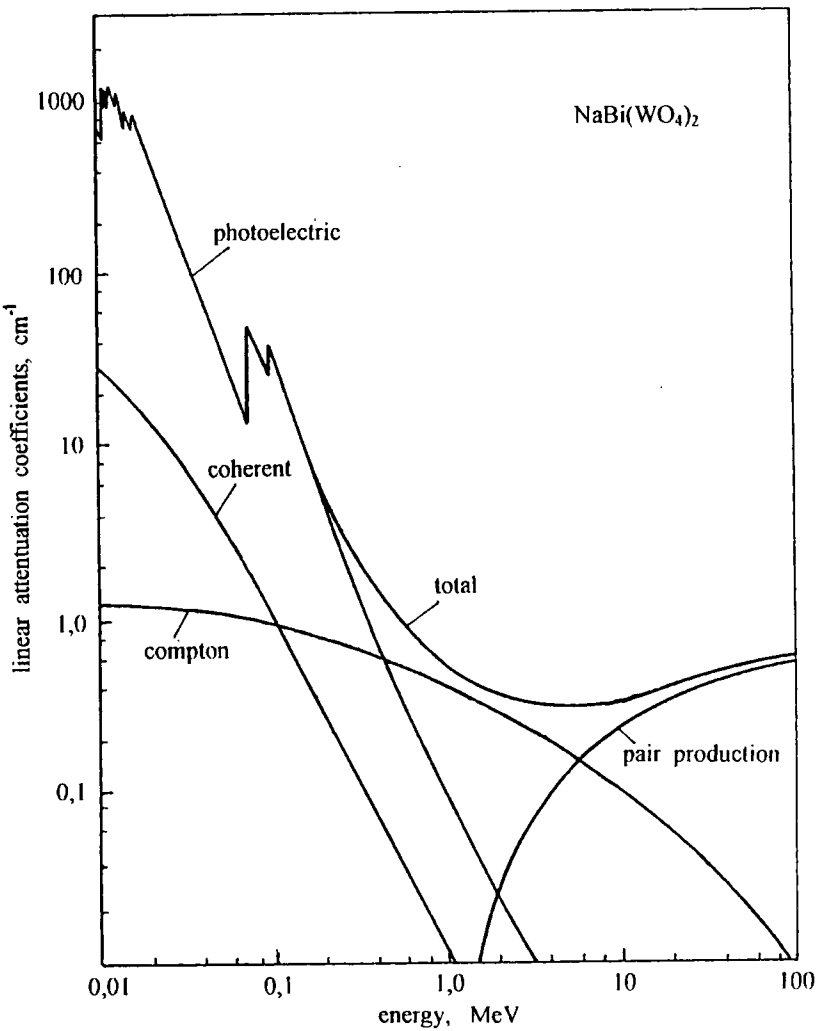


Рис. 8. Зависимость линейных коэффициентов ослабления NBW от энергии γ–излучения.

Энергия края поглощения: K–край (Bi) = 90.53 кэВ; L_1–край (Bi) = 16.39 кэВ.

Обозначения на графике (сверху вниз): фотоэлектрическое поглощение, когерентное рассеяние, полное поглощение, комптоновское рассеяние, образование пар.

Характеризуя на основании полученных данных технологические особенности NBW, отметим следующее.

Расплав NBW, несмотря на трехкомпонентный исходный состав и протекание ряда промежуточных реакций, не подвержен расслоению и образованию стабильных побочных фаз. Дестехиометризация расплава NBW вследствие испарения, если и имеет место, то незначительна. Рост NBW в направлениях кристаллографических осей и при отклонении от них обладает морфологической устойчивостью и в широком диапазоне скоростей вытягивания не сопровождается захватом включений. Фазовый состав кристаллов однороден, и при остывании они не испытывают полиморфных превращений. В результате этого для снижения остаточной напряженности NBW применимы стандартные технологические приемы и технические средства. Выращивание NBW не требует использования защитной атмосферы. Вследствие относительно невысокой температуры расплава NBW оптимально применение печей резистивного нагрева, обладающих по сравнению с индукционными малой энергоемкостью и не нуждающихся в принудительном охлаждении. Снижение термической нагрузки на тигель и относительно небольшое содержание химически активных к платине висмутовых компонентов расплава существенно повышает стойкость тигля. Так, зафиксированные безвозвратные потери платины при выращивании NBW были на порядок ниже, чем при росте PWO и $Bi_4Ge_3O_{12}$. Наличие у NBW меньшего, чем у PWO, числа плоскостей спайности и ее менее выраженный характер определяют большую устойчивость NBW к разрушению при механической обработке, чем PWO.

Реализованные режимы выращивания и обработки обеспечили получение кристаллов NBW с хорошей оптической прозрачностью и малой ее продольной неравномерностью и изготовление из них элементов длиной до $20X_0$—$23X_0$ со всесторонней оптической полировкой. Достигнутая радиационная стойкость полученных кристаллов NBW приемлема для практического их использования как радиаторов в ЭМ–калориметрии частиц высоких энергий. Это убедительно доказано работами группы доктора Козлова В. А. (Физический институт Российской Академии наук) в эксперименте «HERMES» (DESY).

Вместе с тем, последние экспериментальные данные (являющиеся предметом отдельного сообщения) показывают, что NBW имеет ресурс повышения своих характеристик. Так, контролируемая дестехиометризация расплава позволяет снизить вплоть до полного устранения желтую окраску кристаллов и повысить их радиационную стойкость. Последнее достигается также введением некоторых изоморфных примесей.

В заключение авторы выражают благодарность доктору Козлову В. А. (ФИРАН) за постоянный интерес к работам по NBW и критическое обсуждение их результатов.

Список литературы

1. *Нефедов В. А., Заднепровский Б. И., Нефедов П. В., Суворов В. М.* Детектор Черенкова // Патент СССР. №1817932, с. 3 (Приоритет от 6.06.1991).
2. *Baryshevsky V. G. et al.* // Nucl. Instr. and Meth. 1992. V. A322. P. 231—234.
3. *Bujanov O. V. et al.* Beam studies of EM-calorimeter prototype builf of $PbWO_4$ crystals // IHEP Preprint 93-144. Protvino, 1993. P. 12.
4. *Клевцов П. В., Винокуров В. А., Клевцова Р. Ф.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1192—1197.
5. *Alexandrov K. S. et al.* // Sol. Stat. Phys. 1988. V. 30. P. 602—612.
6. *Ефендиев Ш. М., Дарвишев Н. Г., Боброва Е. Ю.* // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 3171—3174.
7. *Kaminski A. A. et. al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 144. P. 713—719.
8. *Скориков В. М., Каргин Ю. Ф.* Химия оксидных соединений висмута, исследования по неорганической химии и химической технологии. М.: Наука, 1988. С. 261—278.
9. *Reau J. M. et al.* // Rev. chim. miner. 1970. V. 7. P. 975—988.
10. *Van Loo W.* // Phys. stat. sol. (a). 1975. V. 27. P. 565—574.
11. *Ma D. A., Zhu R. Y.* // Nucl. Instr. and Meth. 1993. V. A333. P. 422—427.
12. *Самойлович М. И.* Исследование радиационных дефектов и центров окраски в облученных кристаллах методом ЭПР // Дисс... докт. физ.-мат. наук. Александров: ВНИИСИМС, 1973. С. 420.
13. *Самойлович М. И., Новожилов А. И., Поткин Л. И.* // Журнал структурной химии. 1966. Т. 7. С. 618—620.
14. *Anderson D. F., Ramberg E. J.* Recept Developments in High-Speed, Non-Sampling EM-calorimetry // Preprint FERMILAB — CONF — 90/46. Batavia. 1990. P. 9.
15. *Рабин Н. В.* // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 6. С. 8—74.

К ПРОБЛЕМЕ СИНТЕЗА РЕАЛЬНОГО ЛАЗУРИТА

В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, К. Е. Кузнецов

Введение

Лазурит, довольно редкий в природе минерал с ценными ювелирными качествами, принадлежит к группе содалита и может рассматриваться среди структурно и химически сходных минералов полисоматической серии «гаюин, нозеан, сульфидный содалит ($Na_{4.5}Ca_2K_1[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_{1.5}(OH)_{0.5}$, $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]SO_4{\cdot}H_2O$, $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_x$)». В идеализированном виде состав лазурита может быть выражен через миналы гаюина и полисульфидного содалита следующим образом:

$$(Na, Ca)_8Al_6Si_6O_{24}(SO_4, S_x)_{1\text{-}2} \text{ (лазурит)}$$
$$\Downarrow$$
$$Na_8Al_6Si_6O_{24}S_x \text{ } (S_x\text{–содалит}),\ Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2 \text{ (гаюин)}$$

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии в лазурите установлены многочисленные сверхструктуры, разнообразие которых объяснено модуляциями структуры минерала — соразмерными и несоразмерными. Можно сказать, что все природные лазуриты характеризуются модуляциями структуры того или иного типа [1]. Это явление обнаруживается и для других представителей сульфат–содалитовой группы [2]. Кубический лазурит, широко распространенный на месторождениях Прибайкалья, характеризуется трехмерной несоразмерной модуляцией структуры с параметром модуляции $n = 0.217$ (величина, обратная данному параметру, показывает, во сколько раз период модуляции больше размера субъячейки). Подобная трехмерная сверхструктура отмечалась также и в изотропном гаюине, обнаруженном в гаюинсодержащем фонолите из мезозойских вулканических пород на Северо–Востоке Китая [3]. При этом высказывалось мнение, что модулированные структуры в гаюине, нозеане и лазурите с различными периодами модуляции и геометрией структуры являются метастабильными промежуточными состояниями между разупорядоченными, высокотемпературными структурами с симметрией $P\bar{4}3n$ и полностью упорядоченными, низкотемпературными структурами $P23$. Таким образом, заключают [2, 3], что сверхструктуры образуются в результате блокирования фазового

превращения при упорядочении кластеров $[Na_3Ca(SO_4)]^{3+}$ и $[(Na, K)_4OH]^{3+}$ (гаюин) или $[Na_3Ca(SO_4)]^{3+}$ и $[Na_3CaS]^{3+}$ (лазурит) в кубооктаэдрических полостях каркаса. Нами на основании исследования устойчивости трехмерной модуляции Прибайкальского лазурита на диаграмме «температура—активность двуокиси серы» предлагался несколько иной сценарий образования модуляций [4]. Согласно ему, при любой температуре на диаграмме T—f_{SO_2} существует довольно обширная область, в пределах которой кластеры располагаются в структуре случайным образом, и сверхструктура не образуется. Уже один этот факт свидетельствует о том, что при постоянном общем давлении температура не может быть единственным фактором, определяющим устойчивость или неустойчивость модуляции, как это имело бы место в случае полиморфного превращения. При повышении активности SO_2 начинает проявляться неустойчивость полисульфидного (S_x–содалитового) минала, но в некоторых пределах изменения T и f_{SO_2} система способна реагировать на вызываемые этой неустойчивостью структурно–химические превращения путем частичного упорядочения кластеров или формирования микроструктуры кристаллов (в частности, доменной структуры). Если в некотором интервале параметров состояния системы выигрыш за счет энергии упорядочения или конденсации кластеров компенсируется увеличением энергии упругой деформации структуры, то превращение может быть полностью заблокировано и в системе установится равновесие вследствие баланса между двумя противоположными по знаку энергетическими термами. Представления о балансе сил и энергетическом компромиссе связаны с тем, что с позиций континуальной теории упругости трехмерная синусоидальная модуляция в общем случае неустойчива, так как для нее не выполняются условия равновесия упругой среды и любые флуктуации в такой системе должны приводить к исчезновению модуляции. Поэтому следует полагать, что в модуляцию вовлечены ионы, находящиеся в полостях каркаса структуры, смещения которых не вызывают значительных внутренних напряжений, то есть деформация по своему характеру близка к пластическому течению, при котором условия механического равновесия выполняются автоматически. Логика применяемого подхода лучше всего соответствует так называемой теории вынужденных равновесий

[5], а предполагаемое в этом случае термодинамическое состояние системы может быть определено как метастабильное вынужденное равновесие II типа [4]. Основные его особенности: для него вынуждающий фактор вызывает компромиссное состояние с фиксированным внутренним параметром (в нашем случае — определенным периодом модуляции), и не все общие условия равновесия выполняются (может отсутствовать химическое равновесие), но появляется дополнительное условие, выражающее баланс энергетических термов [4]. Таким образом, в отличие от предыдущих авторов [2, 3], мы полагаем, что возникновение модуляции связано не с полиморфным превращением при понижении температуры, а с определенной химической обстановкой в минералообразующей среде при росте кристаллов лазурита. Вместе с тем, только осуществив синтез реального лазурита, можно будет надежно установить факторы, определяющие устойчивость тех или иных типов модуляций структуры, решить принципиальный вопрос о том, образуются ли модуляции в процессе роста кристаллов или же они являются следствием пострстовых структурных превращений. К сожалению, имеющиеся в литературе описания методов синтеза лазурита [6, 7] позволяют утверждать, что целевой продукт никогда не являлся реальным лазуритом, а представлял собой лишь окрашенный в синий цвет галогенсодалит. Об этом, в частности, говорят условия заключительной термообработки, которые должны были приводить к снятию модуляции, даже если она могла быть создана в процессе синтеза продукта (на что, впрочем, нет указаний). Напомним, что все или почти все природные лазуриты характеризуются той или иной модуляцией структуры, поэтому синтез лазурита без модуляции на основе содалитовой матрицы в действительности является синтезом несульфатного содалита, окрашенного в синий цвет.

Надо заметить, что природа окраски лазурита также не может считаться однозначно установленной. Распространенное мнение о том, что синий цвет обязан радикалу S_3^-, противоречит отсутствию данной частицы в водных средах, поэтому важный в генетическом отношении вопрос — на каком этапе и за счет каких процессов природный лазурит приобрел свою характерную окраску — остается в значительной степени открытым.

Настоящая работа не преследует цели окончательного решения всех поставленных выше сложных вопросов, а призвана только обосновать и наметить, на основе экспериментальных данных, пути синтеза реального лазурита.

Рекристаллизация природного лазурита в «сухих» условиях

Принципиальный для синтеза лазурита вопрос состоит в том, имеют ли модулированные структуры (хотя бы некоторые из них) собственные поля устойчивости на фазовой диаграмме лазуритовой системы. Для ответа на него мы выбрали путь кинетических исследований поведения модуляции прибайкальского лазурита при его изотермическом отжиге. Действительно, на основе данных работы [8] следует ожидать сильного влияния летучих компонентов (прежде всего, активности SO_2) на кинетику снятия модуляции. Например, при 600°C в условиях избытка серы модуляция снимается за 25 ч опыта на 72 %, тогда как при буфере Ag + Ag_2S — только на 19 % [8]. Поэтому можно предполагать существование таких условий, при которых модуляция будет кинетически устойчивой. Если в этих условиях осуществить и рост кристаллов, то поставленная задача будет, в принципе, решена, причем наиболее простым и эффективным способом.

Основываясь на данных [8], мы выбрали следующие параметры эксперимента: T = 600°C, кислородный буфер Ni + NiO, индикатор — пирротин (Fe_xS). Опыты выполнены в ампулах из кварцевого стекла, в которые были помещены золотые и платиновые пробирки с лазуритом, буфером f_{O_2} и индикатором f_{S_2}. Продолжительность экспериментов составила от 2.5 до 980 ч. После опыта с помощью рентгеновских методов определяли следующие параметры: отношение интенсивности отражения сателлита ($4 + n$, $4 - n$, 1) к интенсивности рефлекса (332) субъячейки, по которому рассчитывали степень протекания реакции снятия модуляции ξ [8]; фазовый состав кислородного буфера на предмет присутствия обеих фаз буферной пары; атомный процент Fe в пирротине, используемый для расчета летучести серы в эксперименте [9].

Результаты опытов представлены в табл. 1. Исходный кубический лазурит состава $(Na, Ca)_{7\text{-}8}Si_6Al_6O_{24}(SO_4, S, Cl)_2$ с четко выраженной трехмерной несоразмерной модуляцией структуры с параметром n = 0.217 использовался в истертом состоянии с размером

Таблица 1

Кинетика снятия модуляции в прибайкальском лазурите, отожженном в кварцевых ампулах при 600°С в условиях кислородного буфера Ni + NiO

№ оп.	Продолжит., ч	Фазы в пирротиновом индикаторе	Мол. доля FeS в пирротине	ξ	$\lg f_{SO_2}$ (1)*, бар	$\lg f_{SO_2}$ (2)*, бар
1	25	Po	0.964	0.25	–4.38	—
2	25	Po	0.959	0.23	–4.10	—
3	100	Po + Mt	0.959	0.45	–4.10	–4.28
4	250	Po + Mt	0.958	0.80	–4.05	–4.29
5	500	Po + Mt	0.959	0.88	–4.10	–4.28
6	840	Po + Mt	0.959	1.0	–4.10	–4.28
7	980	Po + Mt	0.960	1.0	–4.14	–4.26

* Расчет по реакциям (1) и (2) соответственно. Обозначения фаз: Po — пирротин, Mt — магнетит.

зерен < 0.01—0.02 мм. Отжиг в упомянутых выше условиях приводит к увеличению интенсивности синей окраски лазурита, а начиная примерно со 100 ч опыта — к заметному укрупнению частиц, причем в интервале 250—980 ч часто фиксируются идиоморфные монокристаллические новообразования размером до 0.2 мм в диаметре, т. е. укрупнение исходных частиц достигает порядка величины. Начиная со 100 ч опыта, в пирротиновом индикаторе появляется фаза магнетита, что обеспечивает возможность независимого расчета летучести SO_2 в этих опытах по реакциям

$$\frac{1}{2}S_2 + O_2 = SO_2, \qquad (1)$$

$$\frac{3}{x}Fe_xS + \left(\frac{3}{x} + 2\right)O_2 = Fe_3O_4 + \frac{3}{x}SO_2. \qquad (2)$$

Табл. 1 демонстрирует превосходное согласие результатов расчета f_{SO_2} по реакциям (1) и (2) и свидетельствует о том, что равновесие между буфером и индикатором достигается уже за 25 ч опыта, и процесс снятия модуляции происходит при постоянной лету-

чести двуокиси серы $\lg f_{SO_2} = -4.2 \pm 0.1$ бар. Из табл. 1 также видно, что реакция снятия модуляции в изученных условиях идет до конца, хотя сам процесс сильно заторможен (для сравнения, на воздухе при той же температуре модуляция снимается за 24 ч [10]). Поэтому мы полагаем, что используемый подход к синтезу реального лазурита путем перекристаллизации природного материала, в принципе, правомерен, но необходима дальнейшая работа по более точному подбору T—f_{SO_2}–условий, при которых модуляция устойчива. Достигнутые в наших экспериментах параметры хотя и близки к границе устойчивости модулированной структуры, но, по–видимому, несколько ниже нее по f_{SO_2}.

Гидротермальный синтез

Наиболее близко к предполагаемой области кинетической устойчивости модулированной структуры лазурита подходят условия, достигаемые в гидротермальных опытах с кислородным буфером Ni + NiO при 550°C и общем давлении 1000 бар. В этих условиях лазурит сохраняет синюю окраску, но модуляция в нем не обнаруживается [4, 8], что заставляет предполагать необходимость в данном случае более высоких f_{SO_2}, чем установленная в опыте величина $10^{-5.38}$ бар.

С целью более подробного исследования образования фаз в указанных условиях мы провели ряд опытов, используя в качестве шихты стекло нефелинового состава и стекло состава $Na_2SiO_3 \cdot Al_2O_3$. Опыты выполнены в золотых пробирках, куда помещали шихту, водные растворы солей различного состава (сульфат и сульфид натрия, к которым в ряде случаев добавляли хлориды кальция или натрия), а также две платиновые пробирки — одну пережатую, с пирротиновым индикатором, другую — заваренную, с буфером Ni + NiO + H_2O. Продолжительность опытов составляла 12 ч и 12 сут, опыты заканчивали подачей проточной воды в рабочее пространство печи, закалка осуществлялась изобарически (P = 1000 бар).

В результате опытов были получены нозеан или его смеси с гаюином и некоторыми другими фазами (Cl–содалитом при использовании NaCl). Как правило, образовывалась плотная белая поликристаллическая масса с размером отдельных кристаллов от < 0.05 до 0.2 мм (наиболее крупные фазы получены в отдельных

опытах продолжительностью 12 сут). Сверхструктуры в продуктах опытов не зафиксированы; вероятно, необходим более точный подбор условий по T—f_{SO_2}, как и в предыдущем случае.

Моделирование окраски

Существует сомнение, что синюю окраску лазурита удастся воспроизвести непосредственно при гидротермальном синтезе минерала по причине неустойчивости в водных средах красящей частицы S_3^-. Однако характерную окраску можно придать лазуриту путем нагревания синтезированных кристаллов в «сухих» условиях. Особенности этого процесса рассматриваются ниже на примере как самого лазурита, так и некоторых других минералов его полисоматической группы.

Как уже упоминалось, глубокая синяя окраска лазурита обычно связывается с сульфидной серой в полисульфидных группировках S_x, по аналогии с ультрамарином, «неупорядоченной формой лазурита» [11, 12]. Вместе с тем известно, что в случае окрашенного серой содалита (гидроксил– или галогенсодалита) смена окраски связана с появлением различных состояний окисления серы и образованием промежуточных серу– и кислородсодержащих радикалов [13]. В последней работе отнесение спектров ЭПР произведено косвенным образом, по аналогии с веществами других классов, поэтому уверенно можно говорить только о существовании парамагнитных центров с низкой симметрией (ромбические спектры), конкретные же радикалы вряд ли можно считать надежно установленными. Имея в виду это обстоятельство, приведем наблюдавшуюся в обсуждаемой работе смену окраски и соответствующих состояний серы, полученную для содалита с содержаниями S до 0.5 ат. % при 900°C в эвакуированных никелевых ампулах (над стрелкой — время, ч):

$$\text{бесцветный } (S^-?) \xrightarrow{0.5} \text{белый}(SO_3^-) \xrightarrow{1} \text{желтый}$$

$$(SO_3^- + S_2O^-) \xrightarrow{2} \text{зеленый}(SO_3^- + S_2O^- + S_3^-) \xrightarrow{>2} \text{синий}(S_3^-).$$

Нам было интересно выяснить, действителен ли этот ряд и для лазурита и при каких условиях он может реализоваться. Для того чтобы максимально исключить влияние химического состава (по

Таблица 2

Изменения окраски лазурита при отжиге на воздухе

№ оп.	T, °C	Продол-жит., ч	Контей-нер*	Наблюдения над окраской образца
1ц	700	48	А	белый, но неоднородный: отдельные наиболее крупные зерна остаются синими
2ц	900	1	А	неоднородный: мелкие зерна обецветились
3ц	900	2	А	увеличилось число обесцвеченных зерен, но цвет остается неоднородным
4ц	900	3	К	подобен предыдущему
5ц	900	24	А	белый, зерна полность обесцвечены
6ц	900	24	К	то же

* А — алундовый тигель; К — кварцевая пробирка.

крайней мере, катионного), был использован один и тот же образец лазурита из Прибайкалья (образец Л), и приготовленный из него сульфидный содалит, полученный путем отжига Л в запаянной кварцевой пробирке в условиях буфера летучести серы Fe + FeS при 700°С в течение 3 сут [8, 14] (образец СЛ). Продукт отжига представляет из себя серовато–белый порошок с размером частиц от ~ 0.01 до ~ 0.1 мм. В качестве еще одного исходного материала был взят сульфидный содалит, приготовленный из нозеана отжигом в запаянной кварцевой пробирке в условиях буфера Fe + FeS при 800°С в течение 4 сут (образец СП). Порошок нозеана помещали в Pt пробирку, поскольку при использовании в качестве контейнера для него кварцевой пробирки происходило химическое взаимодействие и разрушение пробирки; при этом кроме S–содалита образовывался нефелин. Исходный нозеан получен в гидротермальных условиях (см. выше) в системе «нефелиновое стекло—$CaCl_2$—Na_2SO_4—Na_2S—H_2O».

Исходный лазурит, истертый до ~ 0.01—0.1 мм, отжигали на воздухе в муфельной печи с силитовыми нагревателями в открытом алундовом тигле либо в открытой кварцевой пробирке. Результаты (табл. 2) показывают, что в течение первых часов отжига окраска лазурита становится неоднородной: мелкие зерна полностью

Таблица 3

Изменения окраски сульфидного содалита (образцы СЛ и СН, полученные из лазурита и нозеана соответственно) при отжиге на воздухе в открытом алундовом тигле

№ оп.	*T*, °C	Исходный материал	Продолжит., ч	Наблюдения над окраской образца
7ц	700	СЛ	48	цвет из серовато–белого стал голубым с зеленоватым оттенком
8ц	700	СЛ	48 + 192*	голубой, но с менее интенсивной окраской, чем исходный лазурит
9ц	900	СЛ	0.1	зеленый со слабым голубым оттенком; светлый
10ц	900	СЛ	0.5	бирюзовый, светлый
11ц	900	СЛ	2	бирюзовый, темный
12ц	900	СЛ	5	голубой
13ц	900	СЛ	24	синий, но окраска светлее исходного лазурита
14ц	900	СН	1	бледно–голубой
15ц	900	СН	24	белый, со слабым голубоватым оттенком

*Продолжение отжига образца оп. 7ц.

обесцвечиваются, тогда как более крупные (≥ 0.03—0.05 мм) остаются синими и даже темнеют. Этот эффект размера зерна уже отмечался нами ранее [8], но природа его не обсуждалась. Через 24 ч опыта, независимо от материала контейнера, обесцвечиваются все зерна лазурита.

При отжиге образца СЛ (табл. 3) в открытом алундовом тигле также в силитовой печи был получен ряд изменения окраски, подобный приведенному выше по данным [13]. Важно отметить, что при достаточно продолжительном отжиге на воздухе сульфидный содалит, полученный из лазурита, приобретает устойчивую голубую (700°С) или синюю (900°С) окраску, оставаясь во всех случаях менее интенсивно окрашенным по сравнению с исходным лазуритом. По–иному ведет себя сульфидный содалит, полученный из но-

Таблица 4

Окраска сульфидного содалита (СЛ), отожженного в условиях буфера Ni + NiO при 900°С

№ оп.	Продолжит., ч	Наблюдения над окраской образца
16ц	0.1	синий; цвет более темный, чем у исходного лазурита, есть зерна ярко–синие, но есть и серовато–белые, как у исходного образца СЛ
17ц	0.5	синий, темнее исходного лазурита
18ц	1	то же
19ц	2	то же
20ц	24	синий, но окраска светлее, практически идентична исходному лазуриту

зеана (табл. 3, обр. СН): он сначала приобретает бледно–голубую окраску, которая в течение 24 ч практически полностью исчезает; образец становится белым с едва уловимым голубоватым оттенком. Наконец, в условиях кислородного буфера Ni + NiO, СЛ при отжиге в запаянной кварцевой пробирке сразу же приобретает синюю окраску более темного оттенка, чем у исходного лазурита. Однако после суточного отжига образец несколько осветляется и становится практически идентичным исходному лазуриту (табл. 4).

Итак, мы наблюдали две различные схемы изменения окраски изученных образцов при их термообработке. Первой схеме, приводящей в конечном итоге к обесцвечиванию зерен, подчиняются исходный лазурит и сульфидный содалит, полученный из нозеана:

Л, на воздухе, 900°С:

синий $\xrightarrow{1–3}$ синий + белый(неоднородный) $\xrightarrow{24}$ белый, (Iа)

СН, на воздухе, 900°С:

белый $\xrightarrow{1}$ бледно–голубой $\xrightarrow{24}$ белый. (Iб)

Вторая схема характерна для сульфидного содалита, полученного из лазурита; она состоит в приобретении образцом устойчивой синей окраски непосредственно (в условиях никель–бунзенитового

буфера) или через ряд промежуточных состояний (при отжиге на воздухе):

СЛ, буфер Ni + NiO, 900°C:

белый $\xrightarrow{0.1-2}$ синий (темный) $\xrightarrow{24}$ синий (яркий), (IIа)

СЛ, на воздухе, 900°C:

белый $\xrightarrow{0.1}$ зеленый $\xrightarrow{0.5-2}$ бирюзовый $\xrightarrow{5}$ голубой $\xrightarrow{24}$ синий. (IIб)

Учитывая ранее полученные данные [4, 8], следует полагать, что окраска определяется состоянием окисления серы в кристаллах и возможность изменения окраски в ту или иную сторону связана с соотношением сульфидной и сульфатной серы, которое, в свою очередь, определяется летучестями компонентов в газовой фазе.

Обсуждение результатов

Мы видели, что процесс снятия модуляции может быть сильно заторможен в некоторой области параметров T—f_{SO_2}. Согласно полученным данным и результатам предыдущей работы [4], при 600°C зона кинетической устойчивости модуляции должна располагаться в интервале $\sim -1 > \lg f_{SO_2} > -4$ бар, т. е. она достаточно узкая. Вне этой зоны происходит разложение лазурита на более простые соединения при более высоких f_{SO_2} либо снятие модуляции при более низких. Эксперимент по рекристаллизации природного модулированного лазурита должен быть организован таким образом, чтобы f_{SO_2} соответствовала указанной области, а температура была достаточно высока для начала процесса. Согласно [4, 8], поле устойчивости модулированной структуры выклинивается при температуре выше ~ 650°C, так что сделанный нами выбор в пользу 600°C представляется обоснованным. Остается неясным, будет ли модуляция сохраняться в процессе роста и в какой степени. Решение может быть однозначно положительным в пользу ее сохранения только в случае термодинамической стабильности модулированной структуры. Однако данное состояние, скорее всего, метастабильно (хотя и может интерпретироваться как вынужденно–равновесное, см. Введение). В таком случае только рост более крупных кристаллов по механизму ликвидации границ между мелкими

(«контактное спекание») в области кинетической устойчивости модулированной структуры может привести к желаемому результату.

При гидротермальном синтезе основная проблема, очевидно, будет заключаться в совместном введении SO_4^{2-} и S_x^{2-} групп в определенной пропорции в структуру кристаллов, в условиях T—f_{SO_2}–поля устойчивости модуляции. Наши эксперименты показывают, что в подобных условиях преимущественно кристаллизуется нозеан, поэтому, возможно, следует искать другой путь и синтезировать сначала полисульфидный содалит, в котором затем частично окислить серу в нужной области T—f_{SO_2}–параметров. Наши наблюдения над изменениями окраски при отжиге S–содалита подтверждают, что таким образом можно добиться характерного цвета лазурита, однако вопрос о способе организации модуляции структуры требует дополнительного исследования. Следует подчеркнуть, что S–содалит, полученный из нозеана, не приобретает нужной окраски при отжиге на воздухе. Причина этого пока не вполне ясна.

В заключение остановимся на интересном «размерном цветовом эффекте» в кристаллах природного лазурита. Будем придерживаться той точки зрения, что синий цвет обязан некоторой полисульфидной частице S_x, для определенности (и согласно [12, 13]) будем считать, что это радикал S_3^-. Рассматривая поведение лазурита при его отжиге на воздухе, можно заключить, что поскольку кристаллы содержат и сульфат–, и сульфид–ионы, то могут иметь место следующие реакции, вызываемые участием кислорода воздуха (заряды частиц опускаем):

$$SO_4 + S_3 + O_2 = 2SO_3 + S_2, \qquad (3)$$

$$SO_4 + S_3 + O_2 = 2SO_3 + 2S. \qquad (4)$$

С другой стороны, параллельно с ними в глубине зерен происходит конденсация имеющихся в кристаллах частиц серы по схеме

$$S_2 + S = S_3 \qquad (5)$$

с образованием дополнительных центров окраски. Такая же реакция может происходить и между продуктами реакций (3) и (4), т. е. на фронте окисления, но для мелких зерен фронт окисления успевает продвинуться слишком далеко и процесс «внутренней» генерации центров (5) не может его компенсировать. В случае же круп-

ных зерен сумма концентраций накопленных на фронте окисления и за счет процесса (5) в объеме «полимерных» радикалов серы может оказаться столь значительной, что обесцвечивание прекратится. Опыт показывает, что в очень крупных зернах оно может прекратиться полностью — на этом основан известный с древности способ облагораживания лазурита путем его обработки огнем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-05-64280).

Список литературы

1. *Сапожников А. Н., Иванов В. И., Левицкий В. И., Пискунова Л. Ф.* // ЗВМО. 1993. Вып. 1. С. 108—115.
2. *Hassan I., Buseck P. R.* // Amer. Miner. 1989. V. 74. № 3/4. P. 394—410.
3. *Xu H., Veblen D. R.* // Amer. Miner. 1995. V. 80. P. 87—93.
4. *Таусон В. Л., Акимов В. В., Сапожников А. Н., Кузнецов К. Е.* // Труды III Междунар. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 486—521.
5. *Tauson V. L., Akimov V. V.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 23. P. 4935—4943.
6. *Dudzik F.* // Pat. US 3516947, 1970.
7. *Балицкий В. С., Лисицына Е. Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: Недра, 1981. С. 144.
8. *Таусон В. Л., Акимов В. В., Сапожников А. Н., Кузнецов К. Е.* // Геохимия. 1998. № 8. С. 803—820.
9. *Toulmin P., III, Barton P. B., Jr.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. № 5. P. 641—671.
10. *Сапожников А. Н., Медведев А. Я., Иванов В. Г. и др.* // ЗВМО. 1994. № 2. С. 82—88.
11. *Klmowski J., Carr S. W., Tarling E., Bames P.* // Nature. 1987. V. 330. № 6143. P. 56—58.
12. *Tarling S. E., Bames P., Klinowski J.* // Acta Cryst. (B). 1988. V. 44. № 2. P. 128—135.
13. *McLaughlan S. D, Marshall D. J.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 6. P. 1359—1363.
14. *Расцветаева Р. К., Сапожников А. Н., Таусон В. Л., Кашаев А. А.* // ДАН. 1997. Т. 356. № 6. С. 773—776.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СПЛАВА 30 % Cr–15 % Co–3 % Mo–0.3 % Al

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

Одним из направлений получения кристаллической текстуры в высококоэрцитивных сплавах на основе системы Fe—Co—Cr—Mo с повышенным содержанием Co и Cr является выращивание монокристаллов с помощью рекристаллизации, развивающейся после фазового наклепа в результате $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращения. При этом, исследования, выполненные на сплавах Х30К15М3, легированных Ti, показывают, что наибольший размер рекристаллизованных кристаллитов достигается после «критической» степени фазового наклепа, который существенно зависит от количества и морфологии выделений σ–фазы [1]. Кроме Ti для легирования сплавов Х30К15М3 используют и другие α–стабилизирующие элементы, однако их роль при формировании структуры однофазного α–твердого раствора в процессе рекристаллизации практически не изучена. Особый интерес в этой связи представляет Al, который в отличие от Ti не способствует развитию $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращения, а частично подавляет его [2]. Такое влияние Al на $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращение открывает перспективу создания сплавов, в которых более надежно, чем при легировании Ti, можно будет получить «критическую» степень фазового наклепа.

Исследования выполняли на сплаве, содержащем 15.3 % Co, 29.1 % Cr, 3.5 % Mo, 0.3 % Al (ост. Fe и его технические примеси) и выплавленном в индукционной печи в атмосфере Ar в основном тигле из стандартных шихтовых материалов (кобальт — К1, хром — ХОО, молибден — спеченый, титан — ВТ–1, алюминий — А7, железо — карбонильное). Вес плавки составлял 5 кг. Полученный в результате выплавки слиток подвергали горячей ковке и прокатке при 1200—1000°C на полосу сечением 2×40 мм и пруток диаметром 8 мм. Холодную прокатку полосы проводили на двухвалковом лабораторном стане в гладких валках диаметром 120 мм. Термическую обработку проводили в муфельных печах, температуру в которых поддерживали и контролировали с помощью приборов ВРТ, КСП–4 и термопары ТПП–1 с точностью ±2°C. Магнитные свойства сплава измеряли на гистерезисграфе УИ–И–400/5–003, твердость

— на приборе Роквелла типа ТК–2М. Рентгеновский фазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН–3М. Микроструктуру изучали на микроскопе ММР–4 при увеличении до 800×. Травление шлифов проводили в электролите, состоящем из 880 мл H_3PO_4 (плотность — 1.7 г/см^3) и 120 г Cr_2O_3, при напряжении разомкнутой цепи 5—10 мВ. Объемную долю σ–фазы определяли по намагниченности насыщения — $V = (J_{s1} - J_{s2})100/J_{s1}$, где J_{s2} и J_{s1}, соответственно, намагниченность насыщения образцов, находящихся в двухфазном α + σ и однофазном — α–состоянии.

Фазовый состав сплавов при различных температурах исследовали по следующей методике: образцы нагревали до 1200°С (температуры существования однофазного α–раствора), выдерживали в течение 1 ч и закаливали в воде, затем вновь нагревали до определенной температуры в интервале 1200—700°С, выдерживали 1 ч и фиксировали полученное состояние путем повторной закалки в воде. На полученных таким образом образцах измеряли $4\pi I_s$, HRC и проводили металлографический и рентгеновский фазовый анализ.

При температуре 1200—1100°С сплав является однофазным. Металлографический и рентгеновский анализ образцов, закаленных от этих температур, фиксируют в них лишь однофазный α–твердый раствор (рис. 1, *а*). Намагниченность насыщения сплава после закалки из этого интервала температур практически не изменяется и составляет около 1.2 Тл, а твердость понижается с уменьшением температуры от 21 до 16 HRC. Закалка от температур 1050—1000°С приводит к понижению намагниченности насыщения сплава и некоторому повышению твердости. На рентгенограммах этих образцов помимо отражений от α–фазы появляются отражения и от σ–фазы. Металлографический анализ сплава после отжига при 1050—1000°С показал, что σ–фаза (рис. 1, *б, в*) образуется, как правило, по границам зерен и после выдержки в течение 1 ч имеет вид достаточно крупных частиц. С понижением температуры отжига количество σ–фазы быстро растет (рис. 2). Она интенсивно образуется как по границам зерен, так и внутри зерна, при этом частицы ее приобретают игольчатый вид, значительно возрастает их дисперсность (рис. 1, *г*). Наибольшее количество σ–фазы: 68 % (здесь и далее указана объемная доля) образуется при температуре 800°С. При этом 62 % σ–фазы выделяется в сплаве во время изо-

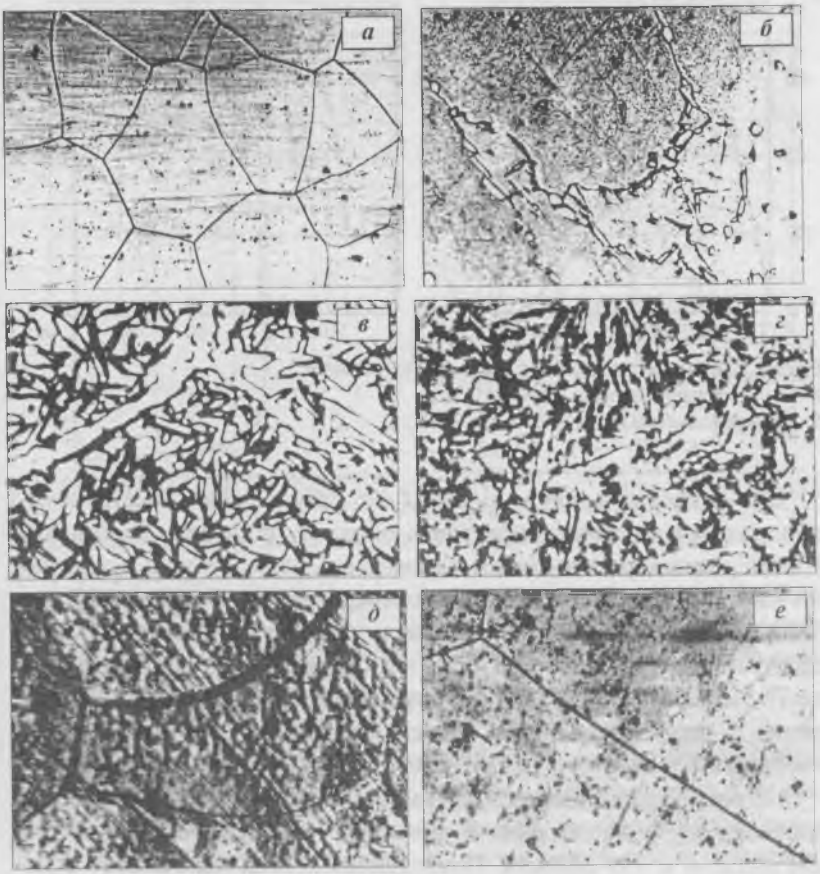


Рис. 1. Микроструктура сплава после отжига.
а — 1200°С, 20 мин. (100×); *б* — то же, что *а* + 1050°С, 1 ч (100×); *в* — то же, что *а* + 900°С, 1 ч (600×); *г* — то же, что *а* + 800°С, 1 ч (600×); *д* — то же, что *г* + 1150°С, 30 с (100×); *е* — то же, что *г* + 1150°С, 15 мин (100×).

термической выдержки при 800°С уже в первые 30 мин (рис. 2, *б*), а увеличение продолжительности обработки от 0.5 до 1.5 ч ведет к повышению количества σ--фазы всего лишь от 62 до 70 %.

При температурах 700—650°С после выдержки в течение 1 ч структура сплава представляет собой однофазный α–твердый раствор.

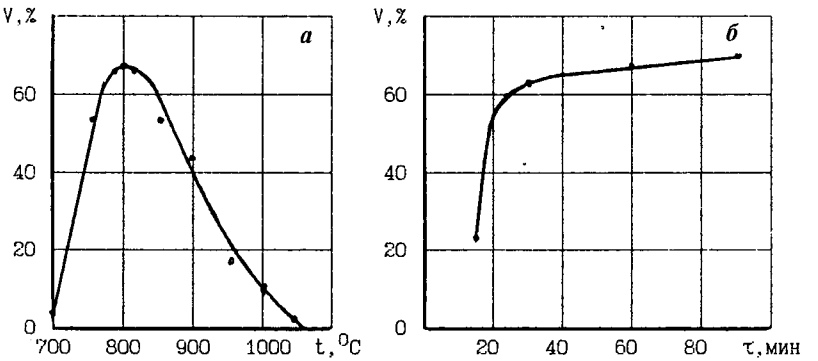


Рис. 2. Зависимость количества σ–фазы в сплаве.
а — от температуры отжига в течение 1 ч;
б — от продолжительности отжига при 800°С.

Для изучения влияния $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращения на структуру однофазного α–твердого раствора образцы отжигали 20 мин при 1200°С, закаливали в воде и затем вновь выдерживали в течение 15—90 мин при определенной температуре в интервале 1000—750°С с последующим охлаждением на воздухе. Такая обработка позволила получить образцы с $\alpha + \sigma$ структурой, содержащей от 8 до 70 % σ–фазы, и с различной морфологией ее выделений. Растворение σ–фазы проводили в области однофазного α–твердого раствора при температуре 1100—1150°С.

На рис. 3 представлена зависимость величины зерна α твердого раствора после растворения σ–фазы при 1150°С от ее количества в двухфазной $\alpha + \sigma$–области. Приведенная кривая напоминает фрагмент классической зависимости размера зерна после отжига от степени деформации для однофазного твердого раствора, когда ее величина лишь на немного превышала «критическую» [3]. После отжига при 950—850°С, когда в сплаве выделяется около 15—55 % σ–фазы и частицы ее имеют сравнительно крупный размер и округлую форму, фазовый наклеп, по–видимому, оказывается небольшим и рекристаллизация в области однофазного α–раствора не развивается. Отжиг при 790 и 810°С приводит к выделению в сплаве около 65—66 % σ–фазы и созданию в нем такой структуры, которая вызывает «критическую» степень фазового наклепа. После рас-

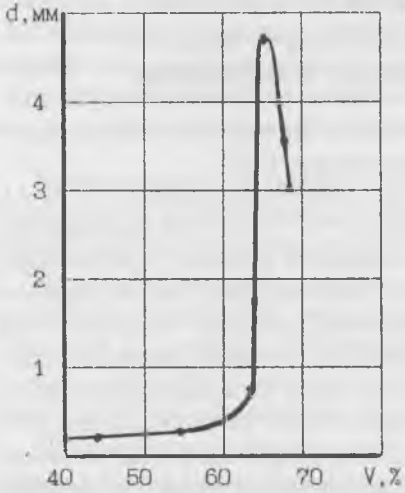


Рис. 3. Влияние количества σ–фазы на размер зерна, полученного после ее растворения в ходе отжига в течение 1 ч при 1150°С.

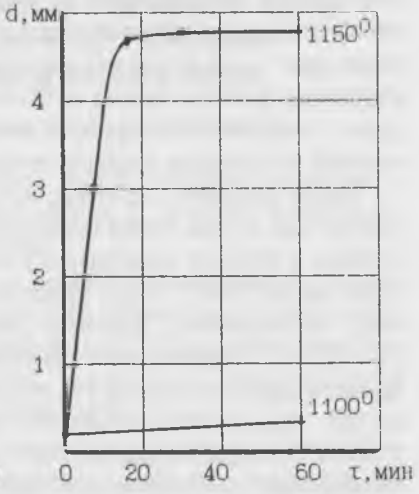


Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности отжига сплава в области существования однофазного α–твердого раствора после фазового наклепа при 800°С на величину зерна.

творения σ–фазы в области однофазного α–раствора у образцов, отожженых при 790 и 810°С, наблюдается сильное увеличение размера зерна. Несколько меньший размер рекристаллизованное зерно однофазного α–твердого раствора имеет после предварительного отжига при 800°С, когда в сплаве образуется около 68—70 % σ–фазы.

Исследование температуры рекристаллизации однофазного α–твердого раствора и кинетики роста зерна после фазового наклепа, вызванного выделением σ–фазы в районе 800°С, показало, что, хотя σ–фаза исчезает в сплаве уже при температуре 1100°С, рост рекристаллизованного зерна α–твердого раствора происходит лишь при более высокой температуре (рис. 4). Это обстоятельство, по–видимому, связано с присутствием в структуре сплава до температуры 1100°С карбидов хрома, которые и сдерживают рост зерна. При температуре 1150°С зерно в сплаве начинает расти уже в ходе

растворения σ–фазы (рис. 1, *д*) и после 15 мин отжига достигает своей максимальной величины, прорастая на полную толщину образца (рис. 1, *е*). Следует отметить, что при растворении σ–фазы в структуре данного сплава не было отмечено образование субструктуры, появление которой стабильно отмечали при растворении σ–фазы в структуре сплавов, легированных Ti [1].

Таким образом, в сплавах Х30К15М3, легированных 0.3 % Al, так же как и при легировании их 0.5 % Ti [1], при растворении σ–фазы в области однофазного α–твердого раствора, при температурах выше 1100°С, идут процессы рекристаллизации, обусловленные, по–видимому, фазовым наклепом, который возникает при $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращении. Зависимость величины рекристаллизованного зерна от количества σ–фазы, существовавшей в нем, напоминает зависимость величины зерна после рекристаллизации от степени холодной пластической деформации однофазных сплавов. Наибольшее увеличение рекристаллизованного зерна, по площади до 20—25 мм^2, наблюдается после присутствия в сплаве 65—66 % σ–фазы. «Критическое» количество σ–фазы существенно зависит от морфологии ее выделений. При выделении в сплавах σ–фазы меньше «критического» увеличение величины зерна во время отжига практически не происходит.

Список литературы

1. *Шубаков В. С., Менушенкова Н. В., Кондрашенко А. В., Самарин Б. А.* О влиянии $\alpha <=> \alpha + \sigma$ превращения на структуру сплавов Fe—Cr—Co—Mo // Известия РАН. Металлы. 1996. № 2. С. 42—45.
2. *Самарин Б. А., Шубаков В. С., Вульф Л. Б., Дементьева Г. П.* Исследование влияния титана и алюминия на фазовое состояние и магнитные свойства высококоэрцитивных сплавов Fe—Co—Cr // Электронная техника. Металлы. 1980. № 11. С. 8—12.
3. *Горелик С. С.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА КАДМИЯ И НИОБАТА ЛИТИЯ

В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, А. А. Деревянко

Использование вторичного сырья имеет большое значение, в частности, с технологической точки зрения. В отходах теряется огромное количество ценных элементов.

В этом направлении ведутся серьезные исследования с целью разработки технологий, направленных на извлечение ценных компонентов и улучшение окружающей среды. Перед разработчиками технологий ставится задача создания безотходных (малоотходных) технологий при комплексном использовании сырья.

До последнего времени мало внимания уделялось некоторым видам отходов маломасштабных производств, таких, например, как производство монокристаллов ниобата лития и вольфрамата кадмия.

Несмотря на маломасштабность таких отходов, ценность их не вызывает сомнений.

Технология синтеза и практика выращивания монокристаллов показывают, что в отходы на различных стадиях передела уходит более 40 % ценного сырья. Существенны отходы и на стадии резки монокристаллов при изготовлении изделий.

Опубликованные в этом направлении работы предполагают многостадийные переделы с использованием агрессивных реагентов и экологически небезопасны.

В данной работе представлены результаты исследований по переработке и утилизации отходов монокристаллов вольфрамата кадмия и ниобата лития с извлечением соединений вольфрама, кадмия, ниобия, лития.

Утилизация отходов монокристаллов вольфрамата кадмия ($CdWO_4$)

Для регенерации вольфрама и кадмия из отходов проведены физико–химические исследования по вскрытию вольфрамата кадмия ($CdWO_4$). Исследовали взаимодействие монокристаллов с растворами щелочных реагентов (NaOH, Na_2CO_3), а также минеральных

кислот (HCl, H_2SO_4, HNO_3). В работе использовали порошок монокристаллов крупностью 45 мкм (70 %). Термодинамический анализ реакций взаимодействия монокристаллов с растворами щелочей показал, что предпочтительнее использовать растворы гидроксида натрия. Константа равновесия для NaOH составляет 426.6, для растворов Na_2CO_3 1.82.

Кинетическими исследованиями установлено, что кажущаяся энергия активации составляет 61.7 кДж/моль, а порядок реакции 0.8. На основании этого можно полагать, что процесс в основном контролируется химической стадией. Разложение вольфрамата кадмия происходит по следующей реакции:

$$CdWO_4\,(т) + 2NaOH\,(р–р) = Na_2WO_4\,(р–р) + Cd(OH)_2\,(т). \quad (1)$$

При оптимальном режиме разложения $CdWO_4$ растворами гидроксида натрия в раствор извлекается 98—99 % вольфрама в виде вольфрамата натрия.

Конверсию вольфрамата натрия в вольфрамат аммония осуществляли с использованием амфолита ВП–14К. Предварительно для избранного амфолита были определены основные термодинамические и кинетические характеристики сорбции полианионов вольфрама. Обменная емкость ионита по WO_3 равна 1400 мг/г смолы.

Десорбцию вольфрама со смолы производили 10 %–ным раствором аммиака в статических условиях в течение 24 ч, причем в процессе десорбции наблюдалось частичное выделение кристаллов паравольфрамата аммония (ПВА), что происходит, по–видимому, из–за малой скорости деполимеризации полианионов $H_2W_{12}O_{44}^{-}$, связанной со структурной перестройкой октаэдрической координации (WO_4) в полимерах в тетраэдрическую (WO_4) группировку.

Извлечение WO_3 на стадии десорбции составило 97.5 %. Карбонат кадмия ($CdCO_3$) получали из осадков $Cd(OH)_2$ растворением последнего в разбавленной серной кислоте с последующим осаждением $CdCO_3$ раствором карбоната аммония. Предложенная схема обеспечивает извлечение 97.5 % по WO_3 и 98.5 % по CdO.

В кислотных вариантах $CdWO_4$ разлагают минеральными кислотами (HCl, H_2SO_4 и HNO_3), в результате чего образуется осадок вольфрамовой кислоты, а кадмий переходит в раствор.

$$CdWO_4\,(т) + 2H^+\,(р–р) = Cd^{2+}\,(р–р) + WO_3{\cdot}H_2O\,(т). \qquad (2)$$

Величина $K_a = 5.25{\cdot}10^4$ указывает на практическую необратимость реакции разложения $CdWO_4$ кислотами.

Кинетическими исследованиями установлено, что $CdWO_4$ наиболее активно реагирует с соляной кислотой, далее следуют азотная и серная кислоты. Однако во всех случаях наблюдается торможение процесса разложения плотными пленками вольфрамовой кислоты, образующимися на исходных частицах вольфрамата кадмия.

Взаимодействие $CdWO_4$ с азотной и серной кислотами в начальный период характеризуется нулевым порядком по реагенту с высокими практически равными значениями энергии активации $E_{каж}(H_2SO_4) = 159$ кДж/моль, $E_{каж}(HNO_3) = 163.2$ кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области, причем лимитирующей стадией является структурное превращение $CdWO_4$. Для дальнейших исследований была выбрана соляная кислота, как наиболее активная из трех указанных выше кислот.

На основании полученных результатов была принято двухстадийное разложение $CdWO_4$ избытком HCl. При растворении $WO_3{\cdot}H_2O$ в аммиачной воде с последующей кристаллизацией в кристаллы ПВА переходит примерно 69 % WO_3 от содержания в исходном продукте.

В целом предложенная схема обеспечивает общее извлечение 95.8 % WO_3 и 97 % Cd.

По чистоте полученный по обоим вариантам WO_3 ($5{\cdot}10^{-4}$—$5{\cdot}10^{-3}$ % примесей) в основном отвечает требованиям по содержанию примесей в синтезированном $CdWO_4$.

Утилизация отходов монокристаллов метаниобата лития ($LiNbO_3$)

Известны несколько способов переработки отходов монокристаллов $LiNbO_3$. Из них наиболее часто используются:

1. Восстановление Nb^{5+} до Nb^{4+} водородом при 850—1200°C с последующей обработкой полученного продукта кислотами [1].

2. Обработка отходов серной кислотой (сульфатный способ) с получением оксосульфатов ниобия и сульфата лития [1].

В первом способе требуется тонкое измельчение исходного материала и высокая температура процесса восстановления глубоко осушенным водородом, при длительности процесса 4—5 ч.

В сульфатном способе осадки оксосульфатов трудно фильтруются и отмываются, кроме того, при осаждении требуется тонкая регулировка pH среды, чтобы избежать образования смеси полисоединений.

Все это осложняет применение вышеуказанных способов.

В связи с дальнейшей разработкой способов вскрытия отходов монокристаллов $LiNbO_3$ и регенерацией оксида ниобия (Nb_2O_5) и солей лития были опробованы способы спекания $LiNbO_3$ с углекислым литием (Li_2CO_3) и гидроксидом лития (LiOH):

$$LiNbO_3\ (т) + Li_2CO_3\ (т) = Li_3NbO_4\ (т) + CO_2\ (г)\uparrow, \quad (3)$$

$$LiNbO_3\ (т) + 2LiOH\ (т) = Li_3NbO_4\ (т) + H_2O\ (г)\uparrow. \quad (4)$$

Экспериментально опробованы обе реакции. Реакция (4) идет при температуре значительно ниже, чем реакция (3), но для ее протекания необходим многократный избыток литиевой щелочи. Кроме того, часть лития испаряется, что требует герметизации аппарата, улавливания и утилизации вредных выбросов. Расплав LiOH очень агрессивен, поэтому осложняется выбор конструкционных материалов. Реакция (3) протекает в твердой фазе, не требует значительного избытка реагентов.

Полученный в результате спекания ортониобат лития (Li_3NbO_4) — менее устойчивое соединение, чем $LiNbO_3$, легко разрушается под действием кислот с образованием водорастворимой соли лития и осадка гидратированного оксида ниобия.

В докладе представлены результаты определения некоторых термодинамических констант твердых продуктов разложения Li_3NbO_4, проведена термодинамическая оценка вероятности протекания реакций разложения Li_3NbO_4 различными кислотами и экспериментально подтверждены расчетные данные термодинамических характеристик по разложению Li_3NbO_4 серной, соляной и азотной кислотами.

Соли лития достаточно хорошо растворимы (в порядке возрастания растворимости): гидроксид, сульфат, хлорид, нитрат, бромид

и иодид [2—4]. Следовательно, для вскрытия Li_3NbO_4 можно использовать серную, соляную, азотную, бромисто– или иодистоводородную кислоты. Ниже представлены возможные уравнения соответствующих реакций. Для сопоставимости дальнейших расчетов реакции написаны для одного моля Li_3NbO_4.

$$Li_3NbO_4\,(т) + 2H_2O\,(ж) = 1/2(Nb_2O_5{\cdot}H_2O)\,(т) + 3LiOH\,(р\text{–}р)\,; \qquad (5)$$

$$Li_3NbO_4\,(т) + 3/2H_2SO_4\,(р\text{–}р) = 1/2(Nb_2O_5{\cdot}3H_2O)\,(т) + 3/2Li_2SO_4\,(р\text{–}р); \qquad (6)$$

$$Li_3NbO_4\,(т) + 3HCl\,(р\text{–}р) = 1/2(Nb_2O_5{\cdot}3H20)\,(т) + 3LiCl\,(р\text{–}р); \qquad (7)$$

$$Li_3NbO_4\,(т) + 3HNO_3\,(р\text{–}р) = 1/2(Nb_2O_53H_2O)\,(т) + 3LiNO_3\,(р\text{–}р); \qquad (8)$$

$$Li_3NbO_4\,(т) + 3HBr\,(р\text{–}р) = 1/2(Nb_2O_5{\cdot}3H_2O)\,(т) + 3LiBr\,(р\text{–}р); \qquad (9)$$

$$Li_3NbO_4\,(т) + 3HI\,(р\text{–}р) = 1/2(Nb_2O_5{\cdot}3H_2O)\,(р\text{–}р) + 3LiI\,(р\text{–}р). \qquad (10)$$

Термодинамические характеристики Li_3NbO_4, определенные нами расчетным путем и на основании экспериментальных данных, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики Li_3NbO_4

ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$T_{пл}$, К	$c_p = a + bT + cT^{-2}$			
			Дж/(моль·К)			ΔT, К
			a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^5$	
–1928.9	145.0	1681	222.844	12.815	–33.520	298—1681

Необходимые для дальнейших расчетов термодинамические характеристики остальных соединений, участвующих в реакциях, взяты из [5—6].

Гидратированные оксиды ниобия $Nb_2O_5{\cdot}H_2O$ и $Nb_2O_5{\cdot}3H_2O$ можно представить как HNO_3 и H_3NbO_4. Кислотные свойства этих соединений выражены весьма слабо [1].

В литературе отсутствуют некоторые термодинамические характеристики вышеуказанных соединений. В частности, нет данных о значениях теплоемкости $HNbO_3$, а также энтальпии, энтропии и теплоемкости H_3NbO_4.

Для определения недостающих термодинамических констант $HNbO_3$ и H_3NbO_4 были использованы методы приближенного расчета [5, 6]. В табл. 2 представлены расчетные значения термодинамических констант гидратированных оксидов ниобия.

Таблица 2

Расчетные значения термодинамических констант $HNbO_3$ и H_3NbO_4

Соединение	ΔH^0_{298}, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	c_p
$HNbO_3$	—	—	128.5 (расч)
H_3NbO_4	–1435.8 (расч)	126.2 (расч)	189.6 (расч)

Для определения термодинамического потенциала (ΔG^0_T) реакций (7)—(12) использовали энтропийный метод во втором приближении, т. е. принимали, что изменение теплоемкостей не зависит от температуры и равно алгебраической сумме теплоемкостей веществ, участвующих в реакции при 298 К. Таким образом:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta c_p \cdot 298 \cdot (T - 298) \qquad (11)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta c_p \cdot 298 \cdot \ln(T/298) \qquad (12)$$

Расчет проводили для температур в пределах 0—373 К.

Результаты расчетов представлены на рис. 1. Как видно, значения энергии Гиббса для реакции водного выщелачивания Li_3NbO_4 при температурах 273—373 К находятся в положительной области, т. е. термодинамически протекание реакции невозможно.

В случае кислотного разложения оптимальной, с точки зрения термодинамики, является H_2SO_4 ($\Delta G^0_{373} = -393$ кДж/моль), затем HCl и HNO_3, для которых ΔG^0_{373} примерно одинаковы и составляют –265 кДж/моль.

Учитывая дефицитность и относительно высокую стоимость бромисто– и иодистоводородной кислот, сложность переработки и утилизации их литиевых солей, эти кислоты не могут быть рекомендованы в технологии переработки отходов для разложения Li_3NbO_4.

Как было показано выше, наиболее оптимальными, с точки зрения термодинамики, для разложения Li_3NbO_4 являются H_2SO_4, HCl

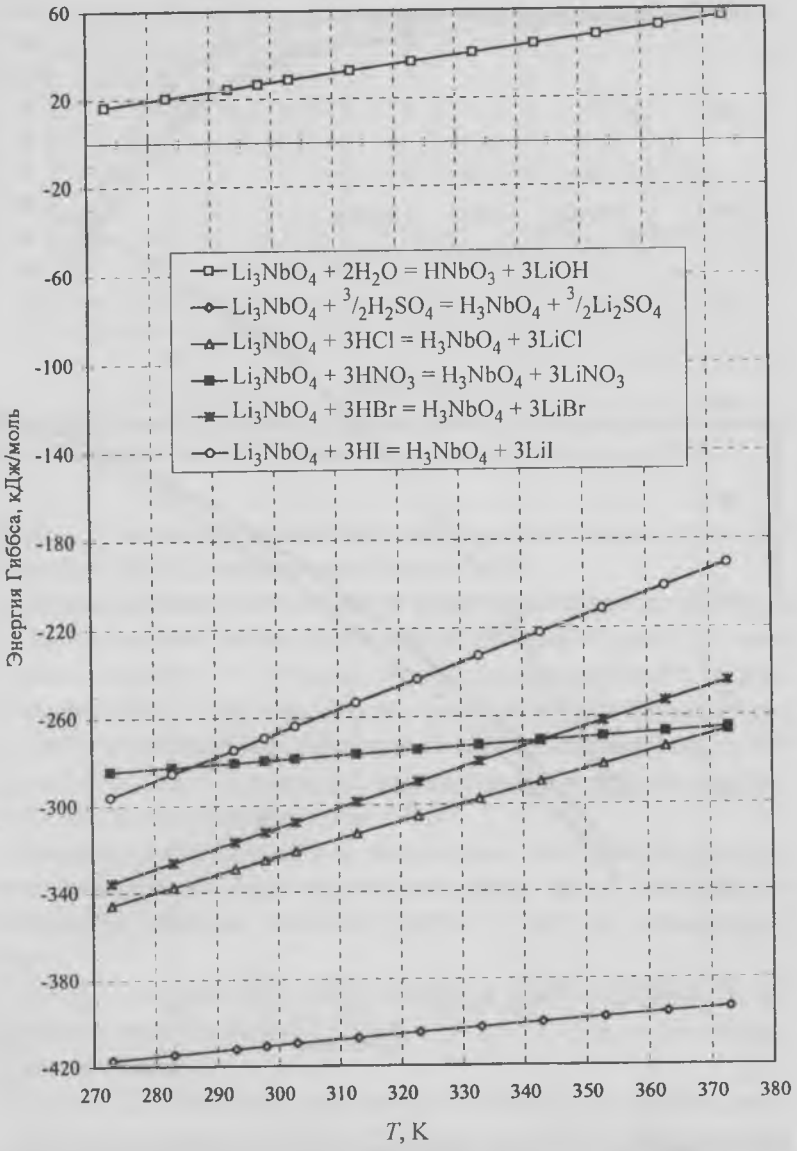


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакций выщелачивания ортониобата лития.

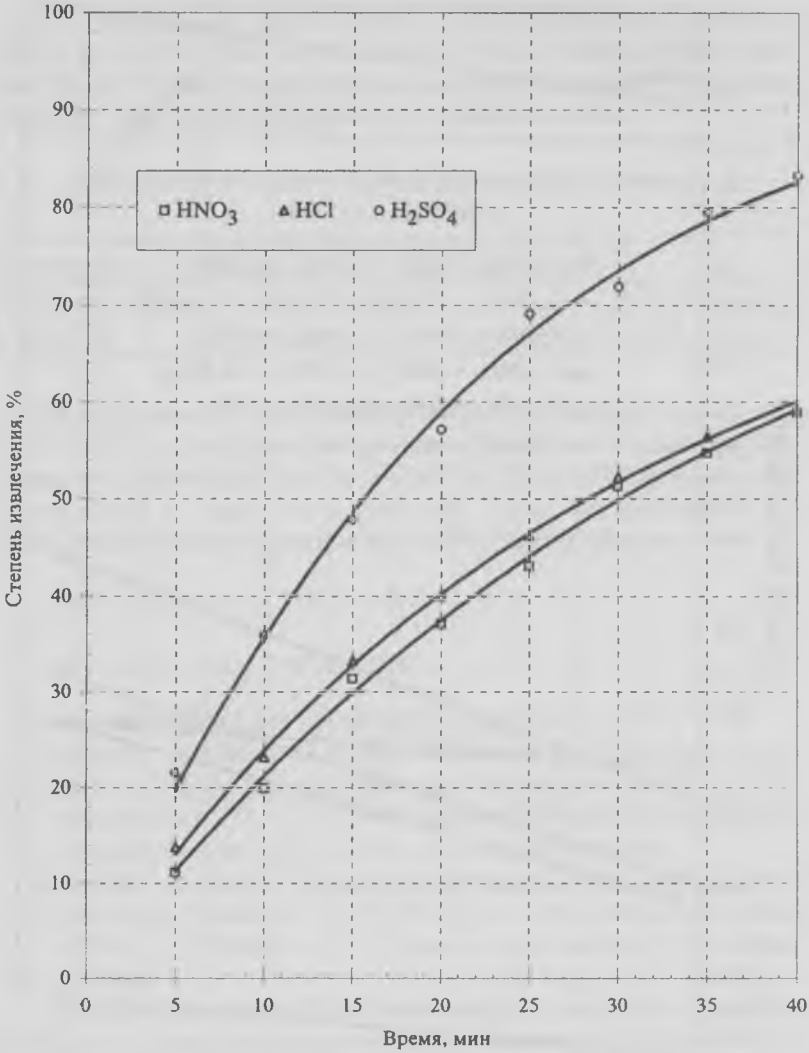


Рис. 2. Зависимость степени протекания реакции выщелачивания ортониобата лития различными кислотами (20 %) от времени при 60°С.

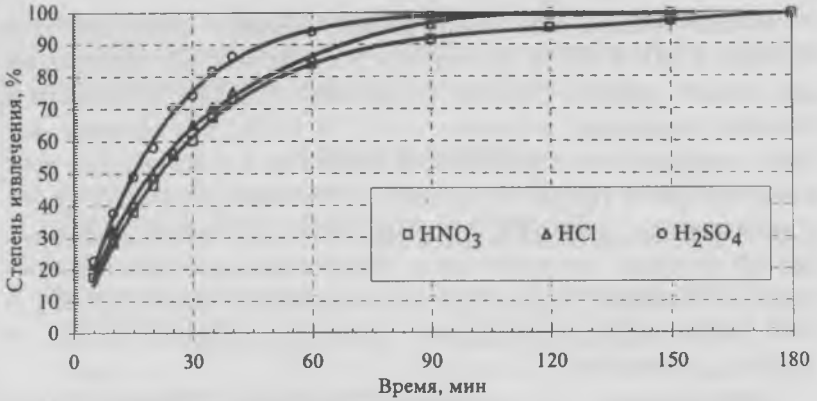


Рис. 3. Зависимость степени извлечения лития в раствор при выщелачивании ортониобата лития 20 %-ными кислотами от времени при 60°С.

и HNO_3. В связи с этим нами были проведены исследования по разложению Li_3NbO_4 вышеуказанными кислотами.

Предварительно полученный в результате спекания $LiNbO_3$ и Li_2CO_3 ортониобат лития измельчали в агатовой ступке. Согласно ситовому анализу ≈ 72 % частиц порошка имели крупность 78 мкм, остальные 28 % — 48 мкм. Опыты проводились при температурах 20—60°С и интенсивном перемешивании навески порошка со 100 мл раствора кислоты в стакане, установленном в термостате (точность поддержания температуры ± 1°С).

Большой избыток кислоты обеспечивал практически постоянство концентрации реагента в течение опыта. Через определенные промежутки времени отбирали пробы (2 мл) для определения лития.

Степень разложения Li_3NbO_4 кислотой контролировали по содержанию лития в растворе. Литий определяли спектрофотометрическим методом.

На рис. 2, 3 приведены кинетические зависимости степени взаимодействия порошка Li_3NbO_4 с HCl, HNO_3 и H_2SO_4 с образованием гидратированного оксида ниобия $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ и извлечением в раствор LiCl, $LiNO_3$ и Li_2SO_4.

Можно видеть, что кинетические кривые взаимодействия Li_3NbO_4 с HCl и HNO_3 отличаются от зависимостей, полученных для серной кислоты. Реакция последней с Li_3NbO_4 начинается с большой скоростью, в отличие от HCl и HNO_3, для которых скорость взаимодействия практически одинакова и невелика. Для всех кислот скорость убывает во времени, что связано, с одной стороны, с уменьшением суммарной поверхности частиц порошка Li_3NbO_4, с другой стороны, незначительным торможением реакции образующимися пленками $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ на поверхности частиц Li_3NbO_4, о чем свидетельствует отношение молярных объемов H_3NbO_4 и Li_3NbO_4, равное 0.67.

Определенные по начальным скоростям взаимодействия Li_3NbO_4 с кислотами при различных температурах значения кажущейся энергии активации невысоки ($E_{каж.}HNO_3 = 16.3$ кДж/моль, $E_{каж.}HNO_3 = 22.4$ кДж/моль, $E_{каж.}H_2SO_4 = 23.7$ кДж/моль).

Рассчитанные значения энергии активации и порядок по реагенту указывают на протекание процесса в случае использования HCl и HNO_3 в промежуточной области, близкой к внутридиффузионному. В случае H_2SO_4 процесс идет в промежуточном режиме, близком к кинетическому.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены отсутствующие до настоящего времени термодинамические характеристики гидратированных оксидов ниобия — продуктов разложения Li_3NbO_4 различными кислотами, а также термодинамические характеристики реакций разложения Li_3NbO_4 растворами HCl, HNO_3 и H_2SO_4.

Показано, что оптимальным реагентом, с точки зрения термодинамики, для разложения Li_3NbO_4 является H_2SO_4, затем HCl и HNO_3.

Экспериментально подтверждены расчетные данные термодинамических характеристик по разложению Li_3NbO_4 указанными кислотами.

Определены кинетические параметры реакций разложения Li_3NbO_4 серной, соляной и азотной кислотами. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации и порядок по реагенту указывают на протекание процесса в промежуточном режиме.

Полученные данные по синтезу ортониобата лития, дальнейшему разложению его кислотами позволяют разработать технологию утилизации отходов монокристаллов ниобата лития.

Список литературы

1. *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала. Киев: Наукова думка, 1965. 483 с.
2. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1965.
3. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 407 с.
4. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1980. 671 с.
5. *Цагарейшвили Д. Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниерба, 1977. 262 с.
6. *Морачевский А. Г., Сладков И. Б.* Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. М., Металлургия, 1993.

ADVANCES IN CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATIONS OF GALLIUM PHOSPHATE, $GaPO_4$. COMPARED PROPERTIES OF THE KNOWN QUARTZ–LIKE CRYSTALS

P. Yot, O. Cambon, A. Goiffon, D. Balitsky, E. Philippot, B. Capelle, J. Detaint

Introduction

Since the work of Chang and Barsch [1], many studies have been devoted to growing and characterizing quartz–like materials of general formula $M^{III}X^{IV}O_4$ (M = Al, Ga; X = P, As), such as $AlPO_4$ and $GaPO_4$, and to the modeling of bulk and surface acoustic wave devices made with these materials. It was successively shown that these materials are similar to quartz and possess analogous cuts with zero frequency temperature coefficients, either for bulk or surface wave applications [2—6].

The investigation of the gallium phosphate growth is justified for at least two reasons. Firstly, for the same AT compensated cut, the value of its coupling coefficient is higher than that of quartz [7]. This suggests the possibility of obtaining filters of larger pass–bands. Secondly, there is no $\alpha \leftrightarrow \beta$ quartz transition for this material, so it can be used over a larger range of temperature (cristobalite transition equals 933°C), for filter and sensor devices. We shall present our crystal growth approach with some new results of infrared spectrometry, X–ray topography and resonator measurements.

Solubility investigation

The actual knowledge of the solubility of $GaPO_4$ in different acids being contradictory [8—12], a new investigation, using two complementary methods, has been carried out in phosphoric, sulfuric and hydrochloric acid media and their mixtures. From a general point of view, the solubility of $GaPO_4$ in acid media exhibits a retrograde behavior, i. e. the solubility decreases with the temperature, at «low» temperature ($T < 300$°C) and «low» pressure ($P < 2$ MPa). In more drastic conditions, the solubility becomes direct [13—14]. All our investigations were performed in the first range of temperature and pressure.

A precisely measured weight of $GaPO_4$, dissolved in a determined volume of acid solution, is introduced into a glass tube with a filling between 60 % and 80 % to have a constant crystallization temperature.

This tube, sealed under vacuum, is placed into a transparent silica oven. A slow increase of temperature (1°C/day) allows to observe the first crystallite appearance (1st solubility point or «crystallization temperature»). After this observation, the temperature is quickly risen, giving, after 48 hours, another solubility value by the «weight loss» value. Practically, the first method is used for crystallization temperature $T_c \leqslant 190°C$ and the weight loss for $T_c \geqslant 190°C$. Some results of this new investigation are reported in fig. 1.

Conversely to berlinite, $AlPO_4$, the solubility of $GaPO_4$ in the acid mixtures is not the «mean value» between the both pure acids taken separately. The solubility decreases strongly by adding small quantities of H_3PO_4 in H_2SO_4 medium (10 %) and, when the temperature of crystallization increases, the solubility of $GaPO_4$ in the mixtures converges to the solubility in phosphoric acid. In other terms, the more the acid concentration is, the more the convergence is with the solubility in phosphoric acid.

Strong divergences often appear with the classical «single crystal dissolution» method [12] for high acid concentrations and low temperatures. These differences are too important to be due to an experimental inaccuracy of the solubility methods. Indeed, the single crystal dissolution method leads to systematic lower values of the solubility, fig. 2. The region between the two curves is the metastability range where no crystallization/dissolution process appears. Its accurate knowledge is essential to choose the good crystal growth restart conditions and to avoid the seed dissolution (at lower temperature) or the nucleations at the seed interface (at higher temperature).

Crystal growth studies

All the crystal growth experiments have been carried out by two methods: the horizontal oscillating (or not) gradient method (HOG or HG) in glass vessels, and the reverse temperature gradient method (VTG) in platinum lined autoclaves [2, 5]. In both cases, there are two zones, a «cold» nutrient dissolution zone and a «hot» crystal growth zone, separated by a baffle in the autoclave and a narrowing for the glass vessels. Two different investigations were performed in order to improve the crystal quality and to lengthen the seed dimension along the Y–axis (no natural crystal being available).

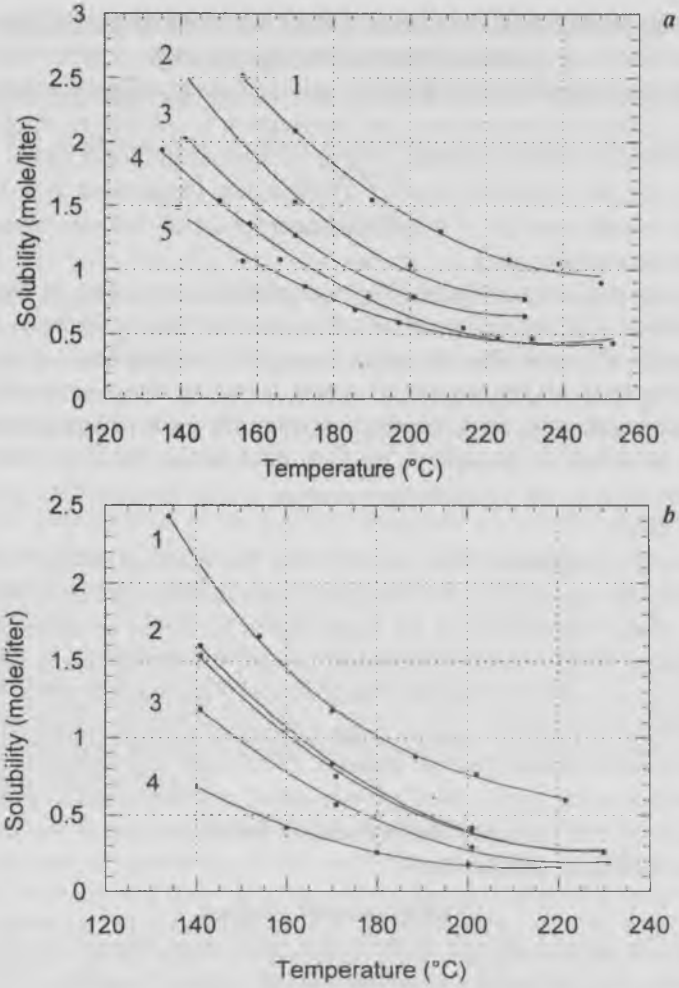


Fig. 1. a) Solubility of $GaPO_4$ in H_2SO_4 9M/l, H_3PO_4 15 M/l and their mixtures.
1 — H_2SO_4; 2 — H_2SO_4/H_3PO_4 (90/10); 3 — H_2SO_4/H_3PO_4 (80/20); 4 — H_2SO_4/H_3PO_4 (50/50); 5 — H_3PO_4.
b) Solubility of $GaPO_4$ in H_2SO_4 6.5M/l, $H_3PO_4$9M/l and their mixtures.
1 — H_2SO_4; 2 — H_2SO_4/H_3PO_4 (80/20); 3 — H_3PO_4 (70/30); 4 — H_3PO_4.

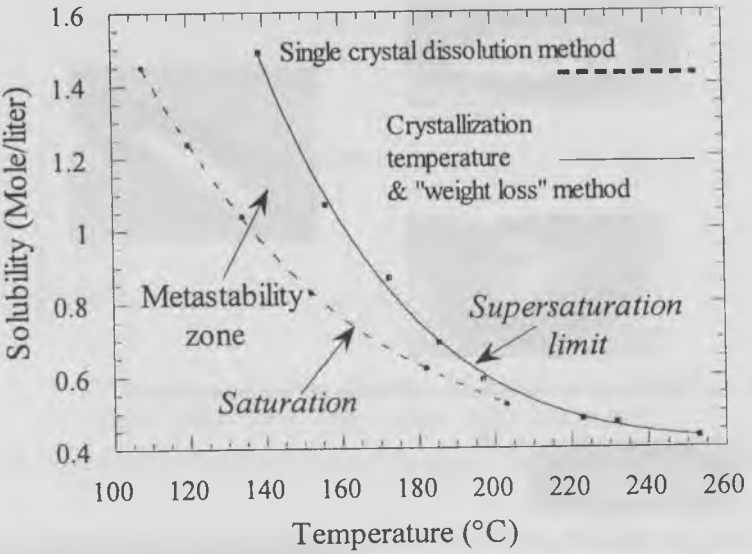


Fig. 2. Compared solubility curves of $GaPO_4$ giving the metastability domain.

Improvement of the crystal quality. From a general point of view, and whatever our crystal growth conditions, the growth rates along the three orthogonal directions underscore a very strong anisotropy ($V_x > V_z > V_y$) [7, 15]. As for quartz and berlinite ($AlPO_4$), V_y is always very weak. On the other hand, in sulfuric acid medium, the V_z growth rate is also very slow ($V_z < 0.01$ mm/day), and, then, this solvent cannot be used for crystal growth purpose [7, 15].

From resulting of our previous investigations [7, 15], all our experiments were carried out in phosphoric acid and in sulfuric/phosphoric acid mixtures in a wide range of temperature (150—240°C) and of concentration (5M/l–15M/l for H_3PO_4 and 6–18M/l for H_2SO_4). Some examples of crystals obtained are given in fig. 3.

Seed lengthening by splicing. Since V_y growth rate is always less than 0.01 mm/day, large crystals cannot be obtained by successive growth of nucleations. This lack of large seeds of $GaPO_4$ requires to develop the lengthening of the crystals by the crystal growth epitaxy on α–

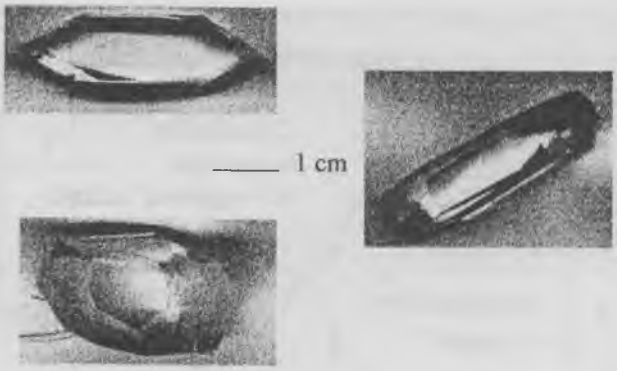


Fig. 3. $GaPO_4$ crystals obtained by different growth processes.

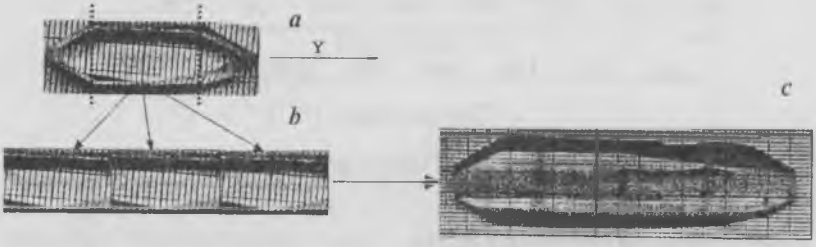


Fig. 4. Principle of the splicing method used to lengthen crystals in the Y–direction and crystal issued from the splicing method.

quartz [16] and $AlPO_4$ [15] seeds or by the «splicing» method, which we have preferred to investigate.

In this way, the growth of large crystals was carried out from several small *Z* or *X* $GaPO_4$ seeds, strictly in line with the *Y*–direction, spliced on a quartz support. In the beginning, well–defined crystals with parallel faces were used [11]. This kind of crystals being relatively rare, a new method was perfected from any kind of crystals, fig. 4. First, fig. 4, *a*, the crystal is accurately sawn perpendicular to the *Y*– direction, in order to eliminate the ends, afterwards, in plates parallel to the *X*– or *Z*–direction. Then, these small seeds are spliced on quartz plates, fig. 4, *b*. Crystal growth experiments are carried out through a modified horizontal composite gradient method (HCTG) (±10° oscillating angle around an horizontal axis perpendicular to the glass vessel), in phosphoric acid me-

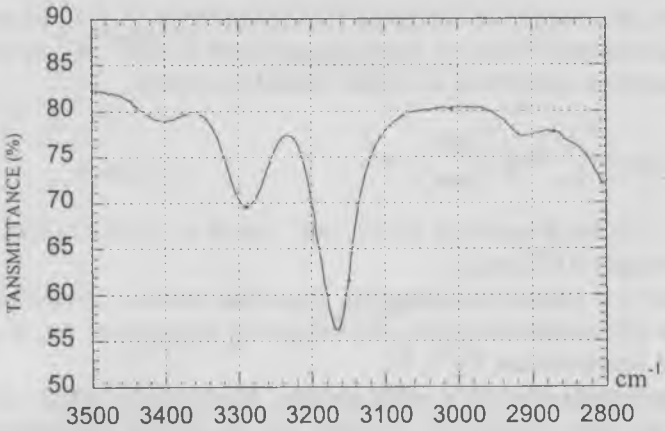


Fig. 5. Typical infrared spectrum of a $GaPO_4$ plate in the OH absorption region.

dium. The resulting crystals show a very flat surface without any obvious defects (such as twins) at the interfaces between small seeds, fig. 4, *c*.

Nevertheless, after this first crystal growth, the X–ray topographs revealed the importance of very high dislocation density close to the seed junction. These defects can be easily and drastically reduced using the «crossed» crystal growth method. For example, if the initial seed is a *Z*–oriented one, the resulting crystal must be sawn in *X*–cuts before a new growth experiment, and so on [17].

At the same time, characterizations of crystals have been undertaken to check:

- the OH content by infrared spectroscopy;
- the crystalline quality by X–ray topography;
- their piezoelectric characteristics.

Characterizations of $GaPO_4$ crystals

OH content determination by infrared spectroscopy. The OH content in crystal is favored by the hydrothermal growth process in acid media and influences the piezoelectric characteristics, specially the Q–factors of the resonators. In the absorption range characteristic of OH groups, the infrared spectrum of $GaPO_4$ exhibits 3 bands at 3400, 3290 and 3170 cm^{-1} which are intrinsic to the material, fig. 5.

From the relation of Steinberg [18] for berlinite, $AlPO_4$, Krempl et al. [19] proposed to use the transmittance value at 3400 cm^{-1} to express the absorption coefficient, α, related to the OH content:

$$\alpha_{3400} = \frac{1}{d_{cm}} \cdot \log\left(\frac{T_{3800}}{T_{3400}}\right) - \alpha^*,$$

where α^* is the absorbance at 3400 cm^{-1} which is not due to OH vibrations (usually 0.078 cm^{-1}).

From our general investigation, two main features can be pointed out: the OH content decreases with the growth temperature, fig. 6, *a*, and the acid concentration, fig. 6, *b*.

Characterization of growth defects. Macroscopic defects are observed by light microscopic: twinning (by the etching figure examination) and cracks. Fig. 7 corresponds to a *X*–seed crystal, previously shown, after soft chemical etching. The only defects observed are small cracks parallel to the seed and due to the growth restart conditions (small nucleations). Conversely, all the other parts of the *Z*–face are free of defects and exhibits typical triangular etch pits due to the trigonal symmetry.

Due to the strong X–ray absorption coefficient of $GaPO_4$, investigation of the microscopic crystal defects was performed by X–ray topography using a high intensity white beam delivered by the DCI storage ring at LURE (Orsay, France). The analysis determines the nature and the density of extended defects, and then assesses crystal quality as a function of growth parameters and seed quality. Of course, the results depend on the seed quality, but also on the growth restart conditions. For example, when the growth temperature is too high for the chosen growth solution (in the crystallization field, fig. 2), crystallites are observed at the interface seed/crystal growth and the resulting crystal is strongly disturbed as shown in fig. 8, *a*. Conversely, for good seeds and good growth restart conditions, slices with a low OH content exhibit no drastic contrasts in their X–ray topographs, fig. 8, *b*.

Piezoelectric properties. An initial investigation on slices of crystals obtained at high temperature (240°C) allowed to find a more accurate angle value [15] of the AT compensated cut at room temperature (zero first order temperature coefficient of the resonance frequency of the fundamental mode) *Y*–15°46′ with a coupling coefficient $k > 16$ %.

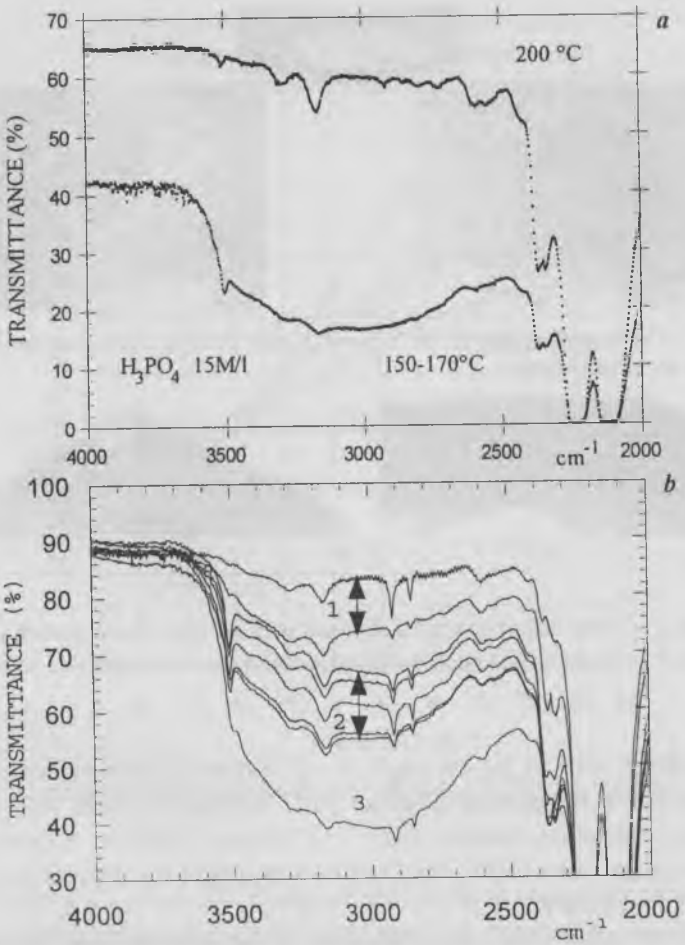


Fig. 6. *a* — Influence of T_c on the OH–content; *b* — Influence of the acid concentration on the OH–content (H_3PO_4 7.5 (1), 9 (2) and 15 (3) M/l).

It was observed that the thermal variations of the resonance frequency for this cut are characterized by a very low value of the second order temperature coefficient of the resonance frequency (TCRF, –8 to $-10 \cdot 10^{-9}$ °C^{-2}). Moreover, this cut displays also an angular sensitivity which is smaller than those observed for the AT cut of quartz and

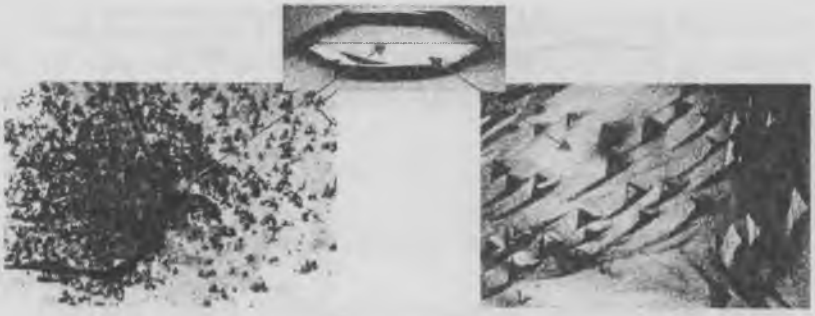


Fig. 7. Crack on the edge of the X–seed (×200). Etching figures on the *Z*–face of the as–grown crystal.

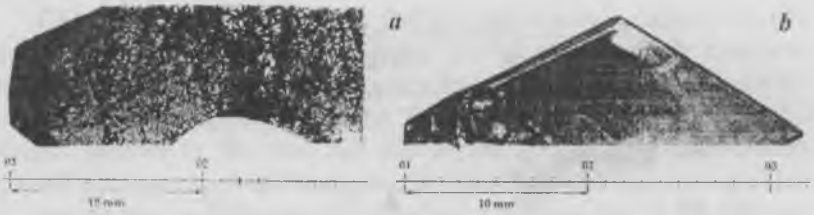


Fig. 8. *a* — Very disturbed crystal obtained with too high restart growth temperature; *b* — Good crystal quality with only the mark of the seed clip on the left part.

berlinite. A shift of the cut angle of –25′ produces only an increase of the inversion temperature of about 40°C. Resonators made with plates having orientations situated near *Y*–13° display inversion temperatures in the range 130—150°C, they can be very useful for high temperature sensor applications.

On the other hand, the comparison of experimental and calculated TCRF for different *Y*–rotated cuts seems to indicate that the best set of known constants is that given by Wallnöfer et al. in 1993 [20], fig. 9.

A complementary investigation has concerned resonators made with four crystalline orientations situated near the AT cut of gallium phosphate. Several aspects were considered in relation either with the properties of the material or with the intrinsic interest of the resonators for frequency control or filtering applications. These investigations were aimed at the experimental determination of the main parameters of test resona-

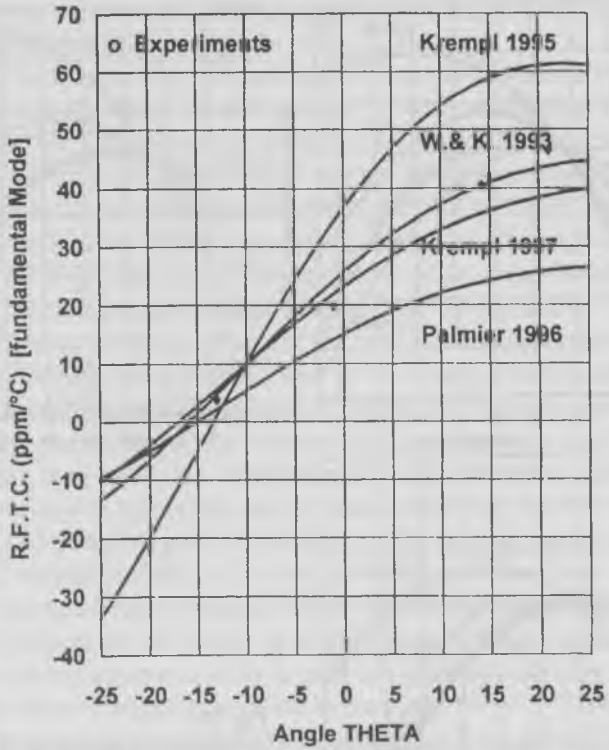


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated TCRF for different Y–rotated cuts.

tors in order to check the results of the previous computations and to precise the necessary knowledge to efficiently design $GaPO_4$ devices.

Plano–convexe resonators were chosen for this determination since they lead to more accurate measurements than for the plane resonators due to their higher Q factors. Their vibration modes (particularly the overtones ones) are generally also less prone to couple with plate modes. Such couplings are often observed for the shear modes of the plane resonators made with a material having a quite large electromechanical coupling coefficient. They are frequently at the origin of anomalies of the thermal variations of the resonance frequencies. The results are given in

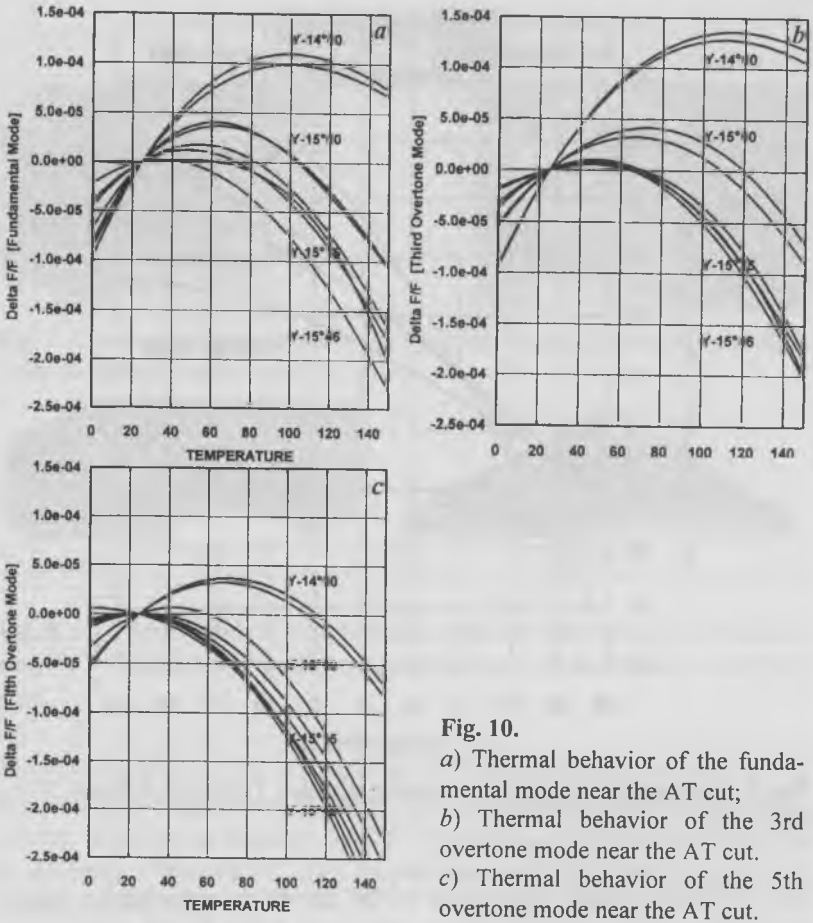


Fig. 10.
a) Thermal behavior of the fundamental mode near the AT cut;
b) Thermal behavior of the 3rd overtone mode near the AT cut.
c) Thermal behavior of the 5th overtone mode near the AT cut.

fig. 10, *a*—*c* respectively for the fundamental mode, the third overtone and the fifth overtone.

It can be observed that, as predicted by the computations previously made, the thermal behavior is slowly varying with the plate orientation (the angular sensitivity is much reduced as compared to the case of AT quartz and AT berlinite). A small angular difference (about 1), is observed with the calculations made considering a one dimensional model

of resonator including fully the piezoelectric effect but not the energy trapping phenomenon.

As for most materials, differences are observed between the different modes so that the optimum orientations for each orientation should be determined for each mode and probably for each main geometry. For some modes (the fifth overtone) it seems, as gallium phosphate possesses a quite large coupling coefficient, that the influence of the temperature coefficients of the piezoelectric and of the dielectric constants could be not negligible and can explain some differences. However here, it seems that the principal effect causing these differences is related to energy trapping effects. In fact, for the energy trapping resonators, the resonance frequencies depend not only of the (rotated) stiffened constant $\overline{C}_{66}$ but also of the quantities M_n and P_n (which are intricate combination of constants depending of the overtone rank) so that their thermal variations may vary with the overtone rank. An interesting observation probably related to this effect, can be made concerning the fifth overtone where a still lower angular sensitivity of the thermal behavior is observed. It results probably of a compensation effect between different factors (computations are being made to get further insight on this important question, the observations of the vibration modes related below give also strong arguments to the hypothesis of energy trapping effects).

As the plate orientation is varied in the range Y–14° ÷ Y–16°, the inversion temperature is changed from about 110°C to about 25°C. This allows a variety of applications (thermostated oscillators, room temperature devices, resonators used in dense equipment with various temperature, sensors for different environments). Around the inversion temperature, a very high thermal stability is obtained (comparable to what is observed near the inflexion temperature of AT quartz). For thermostated devices, a net gain over AT quartz is observed.

Although the objective was not to measure the ultimate value of the Q factor achievable at a given frequency, very interesting values were recorded during this study (of the order of $4.8 \cdot 10^5$ at 5 MHz). These values should be surpassed for overtones of higher rank obtained with resonators made with shorter radius of curvature and improved polishing techniques. An other result of these investigations is the observation of a much lower impedance level as for similar quartz resonators (the inductances are nearly 5 times lower). This is very favorable for oscillator ap-

plications (smaller difference between the loaded and the unloaded Q factor for a given oscillator scheme) and also to obtain filters with more useful termination impedances.

These experiments have confirmed the interest of using gallium phosphate to build piezoelectric devices. This material appears to lead to devices having an outstanding thermal stability, a low acoustic dissipation and a much larger coupling coefficient than those using quartz. The experiments have shown a reasonable agreement with the previous calculations and indicated several new ways to improve the design and the performances of the devices. The following experiments will be mainly devoted to a thorough study of some question mentioned above and to build demonstrators of applications taking fully advantage of the properties of this material (filters and voltage controlled oscillators).

Comparative piezoelectric behavior of quartz and quartz–like materials

Of all the MXO_4 compounds, only three of them are known definitely to be piezoelectric: SiO_2, $AlPO_4$ and $GaPO_4$. For the other materials, sufficiently large crystals are not yet available for piezoelectric characterization. Nevertheless, from the first three known phases, some piezoelectric behavior can be foreseen for the other ones if we consider their structural deformations expressed in terms of the inter–tetrahedral angle M–O–X = θ.

First, if we consider the three well–known compounds, SiO_2, $AlPO_4$ and $GaPO_4$, each of them exhibits a temperature–compensated cut, Y–rotated cut or AT–cut. On the other hand, The coupling coefficient and the Y–rotated angle value for the three known compounds in terms of the M–O–X angle are plotted in fig. 11. Both parameters are linearly related to the structural deformation expressed by θ. Secondly, the coupling coefficient value must be equal to zero for $\theta \approx 154°$, which is the mean value found for the Si–O–Si angle in β–quartz [21, 22] which, although non–centrosymmetric, does not exhibit piezoelectric behavior [23].

Thus, from the linear evolution of the Y–rotated cut angle and k, piezoelectric properties of the AT–cuts can be extrapolated for crystals for which the crystal growth does not yet permit piezoelectric characterization. For example, the known structural distortions of $AlAsO_4$, GeO_2 and $GaAsO_4$ allow us to deduce their piezoelectric behavior:

- $AlAsO_4$ should be similar to $GaPO_4$;

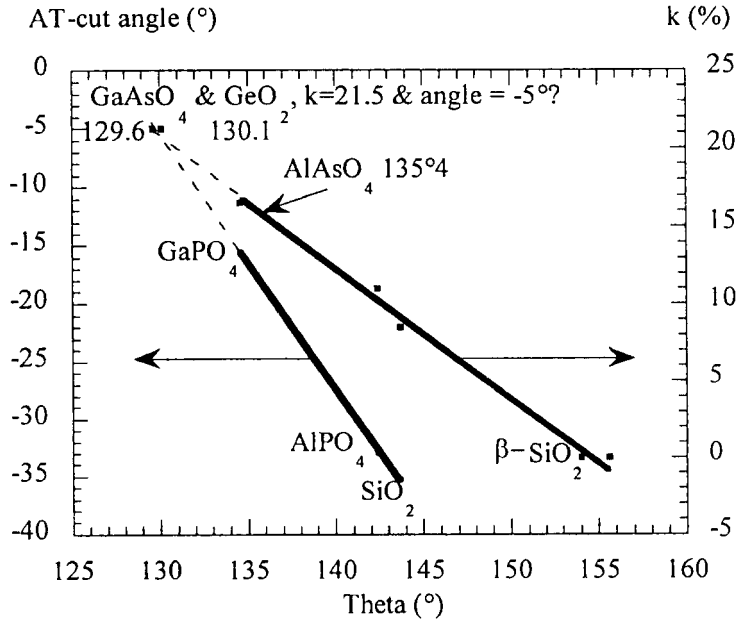


Fig. 11. Coupling coefficient (k) and angle of the AT–cuts in terms of the bridging angle M–O–X.

The structures with the most distorted packing, GeO_2 and $GaAsO_4$, should exhibit the most promising coupling coefficient, $k \approx 21$ %, and a Y–rotated angle close to –5°.

Conclusion

From this investigation, we have demonstrated the feasibility of gallium phosphate crystals with a very good crystal quality and a low OH content. On the other hand, the splicing method appears as a very promising method to lengthen the crystals in the Y–direction. Piezoelectric measurements exhibit a large improvement of these properties by comparison with quartz and berlinite, $AlPO_4$. All these results can be closely related to structural considerations and allow extrapolation of the physical properties of other quartz–like materials. Based on these assumptions, GeO_2 and $GaAsO_4$ crystals appear to be the most promising materials.

Acknowledgment: The authors acknowledge the European Community (Brite–EuRam, Contract № BRPR–CT97–0391) for its financial support.

References

1. *Chang Y. P., Barsch G. H.* // IEEE Trans. Sonics Ultrasonics SU–23. 1976. P. 127.
2. *Jumas J. C., Goiffon A., Capelle B. A. et al.* // J. Crystal Growth. 1987. V. 80. P. 133.
3. *Kolb E. D., Laudise R. A.* // J. Crystal Growth. 1978. V. 43. P. 313.
4. *Chai B. H. T., Shand M. L., Buehler E., Gilleo M. L.* // Proc. IEEE Ultrasonics Symp. 1979. P. 577.
5. *Philippot E., Jumas J. C., Goiffon A. et al.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 713.
6. *Reiter C., Thanner H., Wallnofer W., Krempl P. W.* // Ann. Chim. Sci. Mat. 1997. V. 22. P. 633.
7. *Philippot E., Ibanez A., Goiffon A. et al.* // J. Crystal Growth. 1993. V. 130. P. 195.
8. *Huart F.* // Thesis. University de Montpellier II. France, 1985. P. 14.
9. *Cochez M., Ibanez A., Goiffon A., Philippot E.* // Eur. J. Solid State Chem. 1993. V. 30. P. 509.
10. *El Bouchikhi A.* // Thesis. Ibn Tofail University. Morocco, 1996. P. 27.
11. Palmier D. // Thesis. University of Montpelier II, 1996. P. 31.
12. *Posch U.* // Diplom arbeit. University of Graz. Austria, 1989. P. 33.
13. *Litvin B. N., Popolitov V. I., Simonov M. A. et al.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1987. V. 32. №2. P. 284.
14. *Shigarov A. S., Zvereva O. V., Mininzon Yu. M.* // Crystallogr. Reports. 1994. V. 39. №4. P. 648.
15. *Palmier D., Goiffon A., Capelle B. Et al.* // J. Crystal Growth. 1996. V. 166. P. 347.
16. *Krempl P. W., Krispel F., Wallnöfer W.* // Ann. Chim. Sci. Mat. 1997. V. 22. P. 623.
17. *Détaint J., Schwartzel J., Toudic Y. et al.* // Patent №91 06271. 1991.
18. *Steinberg R. F., Roy M. K., Estes A. K. et al.* // Proc. IEEE Ultras. Symp. 1984. P. 279.
19. *Krempl P. W., Krispel F., Wallnöfer W., Leuprecht G.* // Proc. 9th Europ. Freq and Time Forum. 1995. P. 66.
20. *Walnöfer W., Stadler J., Krempl P. W.* // Proc. 7th Europ. Freq. and Time Forum. 1993. P. 653.
21. Kihara K. // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 63.
22. *Wright A. F., Lehmann M. S.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 36. P. 371.
23. *Dolino G., Bachheimer J. P., Gervais F., Wright A. F.* // Bull. Mineral. 1983. V. 106. P. 267.

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЛМАЗА В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТОВ

Ю. М. Борздов, А. Г. Сокол, А. Ф. Шацкий

В результате успешных исследований по синтезу алмаза при высоких *P—T* параметрах было экспериментально определено, что катализаторами фазового перехода графит—алмаз являются расплавы переходных металлов Fe, Ni, Co, Mn и их сплавы. Дальнейшее развитие аппаратуры и методов высоких давлений позволило получать высококачественные кристаллы, имеющие весьма широкие перспективы применения в высокотехнологичных областях науки и техники. Тем не менее, синтез и выращивание качественных кристаллов алмаза в металл–углеродных системах сопряжены с рядом специфических проблем, обусловленных захватом металлических включений и изоморфным вхождением примесей, например Ni, в структуру алмаза. В связи с этим исследование кристаллизации алмаза в неметаллических растворителях–катализаторах представляет интерес как в плане изучения механизма трансформации графита в алмаз, так и для получения кристаллов с новыми для синтетического алмаза характеристиками. Следует отметить, что для синтеза алмаза с использованием неметаллических катализаторов требуются более высокие *P–T* параметры, чем в металлических системах [1]. Из анализа немногочисленных экспериментальных данных по синтезу алмаза в неметаллических катализаторах следует, что весьма перспективными среди них являются щелочные карбонаты [2—4].

Эксперименты по синтезу алмаза при 7 ГПа и 1700—1750°С проведены на беспрессовой многопуансонной аппаратуре «разрезная сфера» по методике, разработанной ранее [5, 6]. Схема ячейки, изготовленной из материалов, не имеющих фазовых переходов в области рабочих *P–T* параметров, приведена на рис. 1. Давление определяли при комнатной температуре по изменению сопротивления реперных веществ Bi_{I-II} (2.55 ГПа) и PbSe (4.0 и 6.8 ГПа), с последующим построением калибровочных кривых. Температуру контролировали с помощью термопары $PtRh_6/PtRh_{30}$. Термопару предварительно калибровали по плавлению никелевой проволоки ($T_{пл}$ = 1680±40°С) (см. рис. 2).

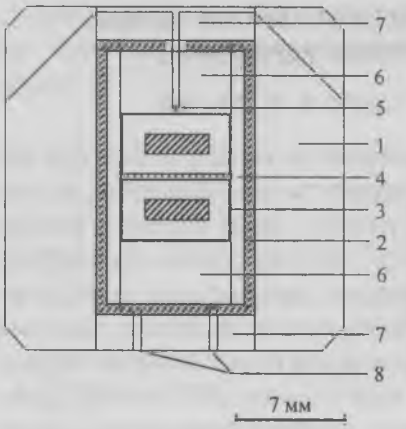


Рис. 1. Схема твердофазной ячейки высокого давления.
1 — контейнер; 2 — графитовый нагреватель; 3 — Pt ампула; 4 — MgO; 5 — термопара; 6 — ZrO_2; 7 — керамика; 8 — электровводы.

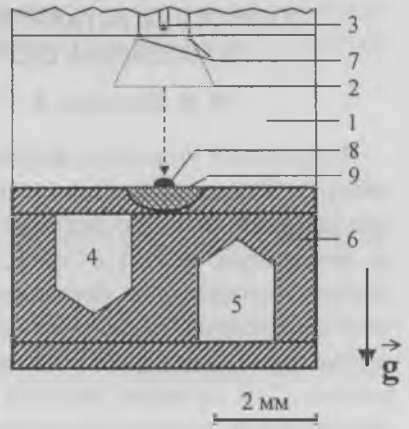


Рис. 2. Схема сборки калибровочного эксперимента.
1 — NaCl; 2 — Ni проволока (исходное положение); 3 — термопара; 4 — K_2CO_3; 5 — Na_2CO_3; 6 — графитовый контейнер; 7 — оплавленная Ni проволока; 8 — капля Ni; 9 — синтез алмаза вокруг капли Ni; $\vec{g}$ — вектор силы тяжести. Пунктирная линия со стрелкой указывает направление перемещения капли расплавленного Ni.

В качестве исходных реактивов использовали графит чистотой не менее 99.99 % и щелочные карбонаты чистотой не менее 99.9 %. Перед экспериментом карбонаты прокаливали в течение 2 ч при T = 500°C (Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3) и 300°C (Cs_2CO_3). В экспериментах применяли схемы кристаллизации алмаза, приведенные на рис. 3. Поскольку при проведении длительных экспериментов (18.5 ч) в графитовых ампулах установлено, что они не обеспечивают достаточной герметичности системы [7], эксперименты длительностью до 2 ч проводили в графитовых ампулах (см. рис. 3, *а*), а для экспериментов большей длительности приготовленные составы помещали в Pt ампулы (рис. 3, *б*) и герметизировали дуговой сваркой.

В экспериментах длительностью до 20 мин в системах Na_2CO_3—C и K_2CO_3—C и до 30 мин в Cs_2CO_3—C алмаз оптически и рентгенографически не обнаружен. В более длительных опытах синтез

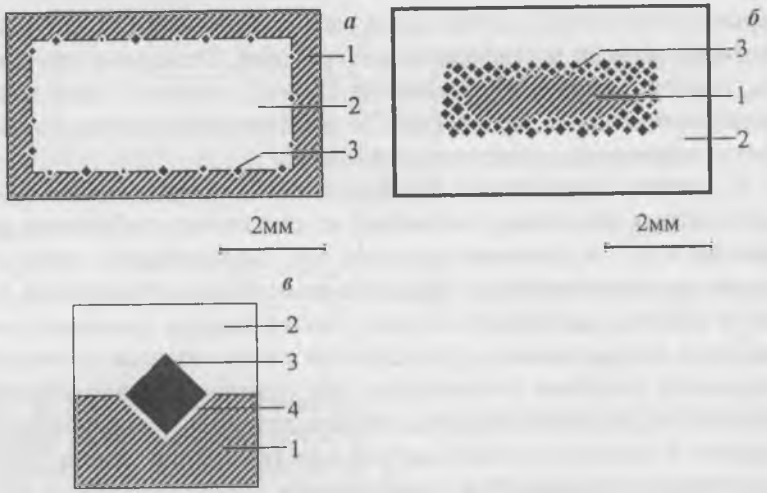


Рис. 3. Схемы кристаллизации алмаза в системах щелочной карбонат—углерод.

а — в графитовой ампуле; *б* — в Pt ампуле; *в* — фрагмент, иллюстрирующий образование алмаза на границе раздела карбонат—графит.

1 — исходный графит; 2 — карбонат; 3 — алмаз; 4 — пленка карбонатного расплава.

кристаллов алмаза зафиксирован во всех системах. Это позволяет выделить индукционный период зародышеобразования алмаза. Установлено, что спонтанное зарождение кристаллов алмаза происходит на фазовой границе карбонатный расплав—графит (рис. 3, *а, б*). Кристаллы алмаза отделены от графита пленкой карбонатного расплава, толщина которой обычно составляет 25—50 мкм (рис. 3, *в*). В длительных экспериментах реакция алмазообразования проходила полностью, и на месте исходного графита образовывался алмаз–карбонатный агрегат. Максимальный размер синтезированных кристаллов алмаза достигает 600—700 мкм. Получены кристаллы октаэдрического и кубоктаэдрического габитуса. На гранях {111} видны отчетливые слои роста, свидетельствующие о тангенциальном механизме роста. Для всех экспериментов характерно большое количество двойников. В длительных экспериментах на октаэдрических кристаллах отмечено полицентрическое строение граней. В системах Li_2CO_3—C и Cs_2CO_3—C кристаллы бесцветные или

серые, для алмазов, полученных в расплавах Na_2CO_3 и K_2CO_3, характерен желтый и зеленовато–желтый цвет. Отдельные кристаллы, синтезированные в системе Na_2CO_3—С, черные и полностью непрозрачные из–за включений. По рентгенографическим данным состав включений соответствует графиту.

С учетом современных представлений о структуре щелочно–карбонатных расплавов, состоящих из достаточно стабильных радикалов CO_3^{2-} и катионов металлов [8], целесообразно провести анализ экспериментальных данных в зависимости от величины радиуса катиона щелочного металла. Эксперименты длительностью два часа, фиксирующие в большинстве систем начальную стадию нуклеации, наиболее показательны для сравнения каталитической активности расплавов щелочных карбонатов. Степень превращения графита в алмаз (α) и число центров кристаллизации алмаза (ЧЦК) закономерно уменьшаются с увеличением радиуса катиона в ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$ (рис. 4, *а, б*). Размеры синтезированных кристаллов также коррелируют с величиной катионного радиуса для всех карбонатов кроме Li_2CO_3 (рис. 4, *в*). Это обусловлено тем, что в серии двухчасовых экспериментов в системах Na_2CO_3—С, K_2CO_3—С и Cs_2CO_3—С кристаллы алмаза, образовавшиеся на фазовой границе карбонат—графит, практически не соприкасались, т. е. имели возможность свободного роста, в то время как в системе Li_2CO_3—С высокая плотность центров кристаллизации препятствовала разрастанию кристаллов алмаза.

Таким образом, интенсивность процесса синтеза алмаза существенно зависит от катионного состава карбонатного расплава. Для полной трансформации графита в алмаз при параметрах экспериментов в системе Li_2CO_3—С достаточно 2 ч, для Na_2CO_3—С и K_2CO_3—С требуется примерно 11 ч, для Cs_2CO_3—С время, необходимое для полного синтеза алмаза, составляет 18 ч. Установленные закономерности изменения каталитических свойств щелочных карбонатов можно выразить общей зависимостью $Li_2CO_3 >> Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Cs_2CO_3$.

Следует отметить, что морфология синтезированных кристаллов также зависит от состава среды кристаллизации и закономерно изменяется от кубоктаэдра к октаэдру в ряду $Li_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow Cs_2CO_3$. Кристаллы, полученные в

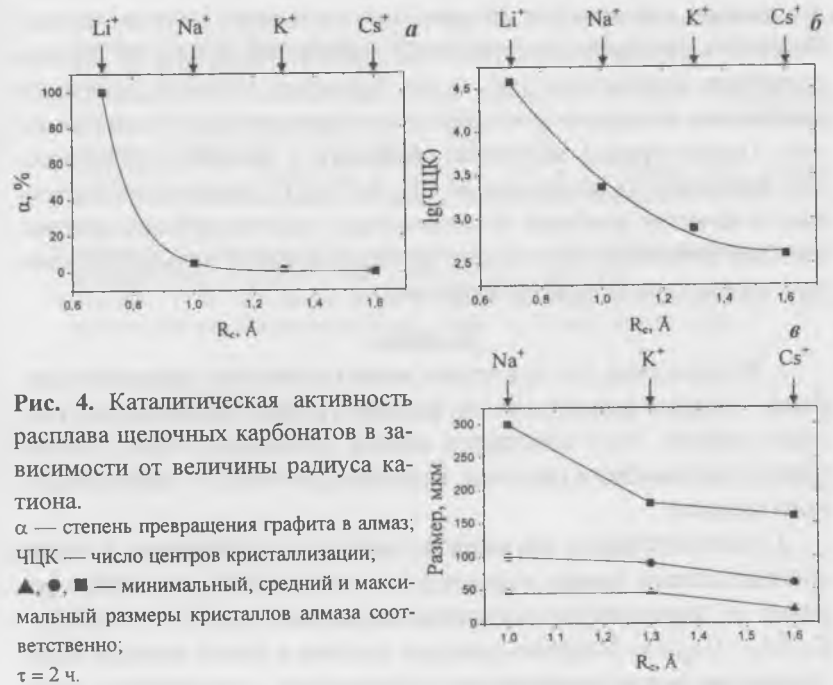


Рис. 4. Каталитическая активность расплава щелочных карбонатов в зависимости от величины радиуса катиона.

α — степень превращения графита в алмаз; ЧЦК — число центров кристаллизации; ▲, ●, ■ — минимальный, средний и максимальный размеры кристаллов алмаза соответственно; τ = 2 ч.

системе Li_2CO_3—C, имеют грани октаэдра, куба и тетрагонтриоктаэдра {*hkk*}. В системе Na_2CO_3—C кристаллы алмаза относятся к ряду октаэдр—кубоктаэдр. Для алмазов, синтезированных в системе K_2CO_3—C, характерны октаэдры, иногда с незначительно развитыми гранями {100}.

Алмазы, полученные в расплаве Cs_2CO_3, представлены исключительно октаэдрами. Выявленная закономерность наглядно показывает, что морфология кристаллов алмаза может определяться не только *P–T* параметрами, как это было установлено ранее на примере металл–углеродных систем, но и составом среды кристаллизации.

Кристаллы алмаза, синтезированные в щелочно–карбонатных системах, во всех случаях характеризуются одномодальным распределением по размерам. В каждой отдельно взятой системе размеры кристаллов варьируют в достаточно узком диапазоне, не пре-

вышающем, как правило, 100 мкм, при этом имеет место четкая зависимость размеров синтезируемых кристаллов алмаза от состава щелочных карбонатов (рис. 4, *в*). Варьируя составом щелочных карбонатов, можно получать кристаллы алмаза определенной фракции. Таким образом, щелочные карбонаты с высокой каталитической активностью, например Li_2CO_3 и Na_2CO_3 следует рассматривать в качестве наиболее перспективных неметаллических растворителей–катализаторов в плане разработки новых технологий синтеза термостойких алмазных порошков.

Выводы

1. Установлено, что нуклеация алмаза в системах щелочной карбонат—графит реализуется на фазовой границе карбонатный расплав—графит. Рост кристаллов алмаза происходит через тонкую пленку карбонатного расплава, отделяющую алмаз от метастабильного графита.

2. Каталитическая активность щелочных карбонатов в плане кристаллизации алмаза кореллирует с величиной катионного радиуса и определяется последовательностью $Li_2CO_3 >> Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Cs_2CO_3$. Скорость реакции синтеза и число центров кристаллизации алмаза закономерно уменьшаются с увеличением катионного радиуса в ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$.

3. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в расплавах щелочных карбонатов, в значительной степени определяется составом системы и закономерно изменяется от кубоктаэдра к октаэдру в ряду $Li_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow Cs_2CO_3$.

Список литературы

1. *Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 6. P. 784—786.
2. *Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.* Synthesis of diamond from graphite–carbonate systems under very high temperature and pressure // Journal of Crystal Growth. 1990. V. 104. P. 578—581.
3. *Taniguchi T., Dobson D., Jones A. P. et al.* Synthesis of cubic diamond in the graphite–magnesium carbonate and graphite–$K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9—10 GPa region // Journal Materials Research. 1996. V. 11. № 10. P. 2622—2632.

4. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Кристаллизация алмаза в системе $Na_2Mg(CO_3)_2$—$K_2Mg(CO_3)_2$—C при 8—10 ГПа // ДАН. 1998. Т. 359. № 5. С. 668—670.
5. *Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др.* Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // ДАН. 1990. Т. 315. № 5. С. 1221—1224.
6. *Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др.* Условия роста и реальная структура синтетического алмаза // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 54—78.
7. *Сокол А. Г., Пальянов Ю. Н., Борздов Ю. М. и др.* Кристаллизация алмаза в расплаве Na_2CO_3 // ДАН. 1998. Т. 361. № 3. С. 388—391.
8. *Tissen J. T. W. M., Janssen G. J. M.* Molecular-dynamics simulation of molten alkali carbonates // Molecular Physics. 1990. V. 71. № 2. P. 413—426.

ОСОБЕННОСТИ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В КАРБОНАТ–УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛ–УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМАХ

А. Г. Сокол, А. А. Томиленко, Г. А. Пальянова

В последнее десятилетие начато активное исследование нового класса катализаторов синтеза алмаза — карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. Сравнительное исследование основных параметров синтеза алмаза в карбонат–углеродных и металл–углеродных системах весьма перспективно в плане изучения природы каталитической активности разных соединений. Экспериментально реализованные минимальные *P–T* параметры синтеза алмаза в присутствии как щелочных, так и щелочноземельных карбонатов превышают минимальные параметры синтеза в металл–углеродных системах [1—4]. Однако, учитывая то обстоятельство, что алмазообразующие процессы в карбонат–углеродных системах в значительной мере лимитируются кинетикой, в работе [4] обоснована возможность снижения минимальных параметров синтеза в присутствии карбонатов. Полученные на сегодняшний день экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в карбонат–углеродных, так же как и в металл–углеродных, системах кристаллизация алмаза может идти, во–первых, через тонкую пленку расплава, отделяющую алмаз от метастабильного графита и, во–вторых, из раствора углерода в расплаве в градиентном поле температур [4, 5].

Одним из важных, но не исследованных параметров процесса является флюидный режим алмазообразования в карбонат–углеродных системах. Термодинамическое моделирование [6], хроматографическое исследование газовых компонентов в образцах металла [7], а также состав флюидных включений в синтетических алмазах [8] свидетельствуют, что кристаллизация алмаза в металл–углеродных системах протекает в восстановительной обстановке. В частности при потенциале кислорода на уровне буфера IW, определяющего f_{O_2} при кристаллизации алмаза в Fe—Ni—C системах, флюид в равновесии с алмазом состоит главным образом из метана (40—90 мол. %), воды (5—10 мол. %) и водорода (до 10—15 мол. %). Экспериментально показано, что даже незначительные добавки H_2O приводят к изменению морфологии растущих кристаллов от

плоскогранных октаэдров до ромбододекаэдров и дендритов [9]. При введении 0.2 вес. % воды прекращается рост алмаза на затравку, а при 0.5 вес. % — синтез алмаза.

В настоящей работе представлены первые экспериментальные данные о флюидном режиме при кристаллизации алмаза в карбонат–углеродных системах, а также проанализированы его принципиальные различия с флюидным режимом алмазообразования в металл–углеродных системах.

Методика

Эксперименты по кристаллизации алмаза в карбонат–углеродных системах проведены на аппаратуре высокого давления «разрезная сфера» [9] при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1700$—1750°C с использованием методики и калибровки, приведенных в работе [4]. Исследование флюидного режима кристаллизации алмаза выполнено в следующих системах: Li_2CO_3—C, Na_2CO_3—C, K_2CO_3—C, Cs_2CO_3—C. В качестве исходных компонентов использовали реактивы карбонатов чистотой не менее 99.9 %, чистота графита составляла не менее 99.99 %. Порошки щелочных карбонатов предварительно прокаливали при $T = 500$°C в течение 2 ч. В дальнейшем исходные вещества хранили при 90°C в сушильном шкафу. Для исследования флюидного режима кристаллизации алмаза образцы карбоната, затравочные кристаллы алмаза и графитовая таблетка помещались в Pt–ампулы внутренним диаметром 5.6 мм, которые герметично заваривались дуговой сваркой. Хотя принципиальная картина флюидного режима при кристаллизации алмаза в металл–углеродных системах достаточно ясна, был проведен контрольный эксперимент в системе Fe_{30}—Ni_{70}—C при $P = 6.0$ ГПа и $T = 1400$°C по методике, подобной экспериментам карбонатной серии. Для этого образцы металла и графита, изолированные втулкой и таблетками из предварительно отожженного ZrO_2, также помещали в Pt ампулу и герметизировали дуговой сваркой.

Анализ газов проведен с использованием хроматографической установки, для которой экспериментально установлены следующие пределы обнаружения (нг): CO_2 — 0.06; H_2O — 0.4; H_2 — 0.13; N_2 — 0.03; CO — 0.5; CH_4 — 0.03; C_2H_2 — 0.05; $C_2H_4 + C_2H_6$ — 0.04; C_3H_8 — 0.05; C_4H_{10} — 0.09; C_5H_{12} — 0.08; C_6H_{14} — 0.1. Установка собрана на базе трех серийных хроматографов ЛХМ–80, по-

добно [11] и оснащена оригинальными устройствами для термического и механического извлечения газов [12]. Pt–ампула с образцом после эксперимента помещалась в специальную кювету, позволявшую вводить и вскрывать ампулу непосредственно в хроматографе. Фазовый состав продуктов эксперимента определен рентгенографически на дифрактометре ДРОН–3.

Моделирование состава флюида, находящегося в равновесии с алмазом (графитом) в системе С—О—Н, проведено с помощью програмного комплекса «Селектор» для интервала температур 1300—1900°С и $P = 7$ ГПа. Флюид рассматривался как идеальная смесь реальных газов H_2, O_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4, CH_4O, C_2H_2, C_2H_2O, C_2H_4, C_2H_4O. Исходные термодинамические константы для газов взяты из прилагающейся к программе «Селектор» базы данных g_reid [13], термодинамические данные для алмаза и графита взяты из базы данных c_holland [14]. Экстраполяция термодинамических характеристик газов в область высоких температур и давлений проводилась по уравнению теплоемкости:

$$C_p = a + b10^{-3}\cdot T + c10^{5}\cdot T^{-2} + d10^{-6}\cdot T^{2} + e10^{-9}\cdot T^{3} + f10^{-12}\cdot T^{4} + g10\cdot T^{-0.5}$$

Изменение мольных объемов газов с температурой и давлением рассчитывалось по уравнению:

$$V_p = V_{298}[1 + A_V(T-298) + B_V(T-298)^2 + C_V(T-298)^3]\cdot[1 - a_V p + b_V p^2],$$

где A_V, B_V, C_V, a_V, b_V — критические параметры газа.

Для учета изменения мольного объема твердых фаз от температуры и давления использовалось уравнение:

$$V_p = V_{298}[1 + \alpha(T - 298)](1 - \beta p).$$

Результаты и обсуждение

Во всех проведенных экспериментах наблюдали как спонтанную кристаллизацию алмаза, так и рост алмаза на затравку в расплавах карбонатов (таблица).

Хроматографический анализ газовых компонентов, выделившихся при вскрытии Pt–ампул с образцами после экспериментов показал, что кристаллизация алмаза в карбонат–углеродных системах осуществлялась в присутствии водно–углекислого флюида, а в

Таблица

Результаты экспериментов

Состав системы	Время, ч	Фазы после эксперимента	T, °C	Содержание газов, $\times 10^{-4}$ вес. %						
				CO_2	H_2O	H_2	N_2	CO	CH_4	C_nH_m
Li_2CO_3—C	18.5	Li_2CO_3 + Dm	150	5	2400	—	—	—	14	3.1
Na_2CO_3—C	19	Na_2CO_3 + Dm	150	—	1100	—	—	—	23	2
K_2CO_3—C	19	K_2CO_3 + Dm	150	550	1600	—	7	—	4	0.4
Cs_2CO_3—C	17.5	Cs_2CO_3 + Gr + Dm	150	10	450	—	—	—	—	—
Na_2CO_3—C	4	Na_2CO_3 +Gr+Dm	200*	10	140	—	—	—	0.2	—
			400	—	680	—	—	—	3	1.7
K_2CO_3—C	7	K_2CO_3 + Gr + Dm	200*	110	1100	—	—	—	0.4	—
			400	150	600	—	—	—	3	0.6
Fe—Ni—C	40	Me + Dm	150	—	—	50	—	—	27	—

Dm — алмаз; Gr — исходный графит; $CaCO_3$(A) — арагонит; Me — тенит (γ–$Fe_{0.3}Ni_{0.7}$); * — термическая дегазация; T — температура экстракции.

системе Fe—Ni—C в присутствии водородно–метанового флюида. Для различных карбонатных систем состав флюида варьировал от практически чистого водного в случае Li_2CO_3—C, Na_2CO_3—C до водно–углекислого в случае K_2CO_3—C. В отдельных экспериментах содержание воды в среде кристаллизации алмаза достигало весьма высоких значений, например, в системе Li_2CO_3—C 0.24 вес. %, а в специально проведенном эксперименте в системе $K_2CO_3 \cdot 0.5H_2O$—C даже существенно превышала 0.5 вес. %. На основании данных, полученных при хроматографическом изучении исходных реактивов, можно сделать заключение, что источником флюида при кристаллизации алмаза карбонат–углеродных системах являлись газовые компоненты, адсорбированные на карбонатах.

Согласно проведенным термодинамическим расчетам (рисунок, *а, б*) и результатам хроматографического анализа (таблица) $\lg f_{O_2}$ в

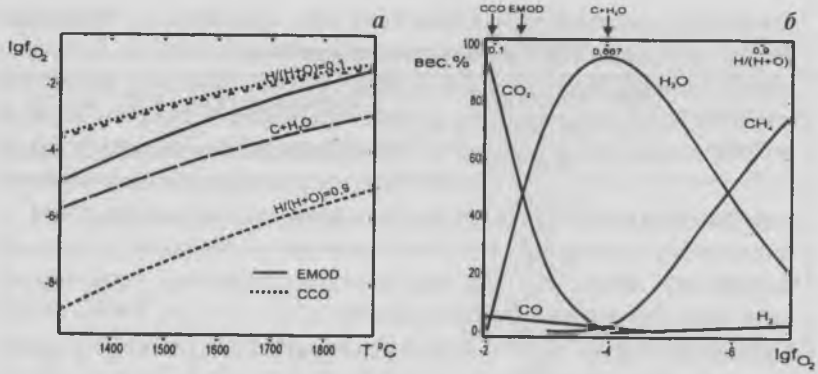


Рис. Результаты термодинамического моделирования системы C—O—H в равновесии с алмазом при P = 7.0 ГПа.

а — изменение фугитивности кислорода в зависимости от температуры и соотношения H/(H + O) во флюиде; *б* — вариации состава флюида при T = 1700°C в зависимости от летучести кислорода.

карбонат–углеродных системах варьировал в пределах от –3 до –4. Следовательно, алмаз в этих системах кристаллизовался в слабо окислительных условиях. Следует обратить внимание на качественное соответствие данных рисунка, *б* и таблицы (значительные отличия касаются лишь концентрации CO).

Кристаллизация алмаза в системе Fe—Ni—C происходила в резко восстановительной обстановке, при потенциале кислорода на несколько порядков ниже, чем в карбонат–углеродных системах. Следует отметить, что методика эксперимента не может принципиально исключить диффузию водорода через стенки Pt ампул, однако после эксперимента H_2 в значительном количестве зафиксирован в системе Ni—Fe—C, при этом длительность данного эксперимента более чем в 2 раза превышала длительность экспериментов с карбонатами. Авторы отдают себе отчет, что уровень современных исследований не позволяет провести анализ флюидного режима непосредственно при кристаллизации алмаза, учесть присутствие карбонатного расплава при термодинамическом моделировании, а также точно оценить степень соответствия между составом проанализированных газов и составом флюида при P = 7 ГПа и T = 1700—

1750°C. Тем не менее полученные результаты позволяют заключить, что потенциал кислорода и флюидный режим кристаллизации алмаза в исследованных системах определялся разными факторами. В системе Fe—Ni—C потенциал кислорода буферировался реакцией железа, находящегося в расплаве, с компонентами флюида, о чем свидетельствуют исследованные ранее включения юстита и магнетита в алмазах, выращенных в Fe—Ni—C системе [10]. Качественное соответствие результатов хроматографического исследования исходных реактивов с данными таблицы, а также отсутствие в полученных после экспериментов образцах продуктов разложения карбонатов, позволяет предположить, что между карбонатами и флюидом не происходило существенного взаимодействия. По–видимому, окислительно–восстановительная обстановка при кристаллизации алмаза в карбонат–углеродных системах задавалась составом захваченной газовой фазы и реакцией C—O—H флюида с графитом. Различное влияние, оказываемое примесью воды на процесс кристаллизации алмаза в карбонат–углеродных и металл–углеродных системах, может быть связано с рядом причин, главной из которых, вероятно, является принципиальное различие в механизмах транспорта углерода и роста алмаза.

Заключение

Полученные экспериментальные результаты позволяют заключить, что кристаллизация алмаза в карбонат–углеродных системах при высоких *P–T* параметрах осуществляется в присутствии водно–углекислого флюида и оценить $\lg f_{O_2}$ в условиях проведенных экспериментов на уровне от –3 до –4. Как показано ранее [6, 7] и дополнительно подтверждено в данной работе, кристаллизация алмаза в металл–углеродных системах характеризуется присутствием метаново–водородного флюида и резко восстановительными условиями. Процессы кристаллизации алмаза в карбонат–углеродных и металл–углеродных системах характеризуются рядом существенных отличий. Например, даже незначительные добавки H_2O (0.2 вес. %) в металл–углеродные системы приводят к прекращению процессов алмазообразования, а присутствие повышенных концентраций воды (более 0.5 вес. %) в карбонат–углеродных системах не оказывает значимого влияния на процесс кристаллизации алмаза.

Список литературы

1. *Akaishi S., Kanda H., Yamaoka S.* Syntesis of diamond from graphite–carbonate systems under very high temperature and pressure // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 578—581.
2. *Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P. et al.* Synthesis of cubic diamond in the graphite–magnesium carbonate and graphite–$K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9—10 GPa region // J. Mater. Res. 1996. V. 11. № 10. P. 2622—2632.
3. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно–карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // ДАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 669—672.
4. *Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Борздов Ю. М., Соболев Н. В.* Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах «карбонат—углерод» в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика. 1998. Т. 40. № 12. С. 1780—1792.
5. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Рост алмаза на затравках в системе $Na_2Mg(CO_3)_2$—$K_2Mg(CO_3)_2$—C при 8—10 ГПа // ДАН. 1998. Т. 359. № 6. С. 818—820.
6. *Федоров И. И., Чепуров А. И., Осоргин Н. Ю. и др.* Экспериментальное и термодинамическое моделирование флюида C—O—H в равновесии с графитом и алмазом при высоких P—T параметрах // ДАН СССР. 1991. Т. 320. № 3. С. 710—712.
7. *Федоров И. И., Багрянцев Д. Г., Чепуров А. А. и др.* Экспериментальное изучение захвата летучих примесей алмазами при их кристаллизации // Геохимия. 1998. № 4. С. 416—421.
8. *Tomilenko A. A., Chepurov A. I., Pal'yanov Yu. N. et al.* Hygrocarbon Inclusions in Synthetic Diamonds // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 1135—1141.
9. *Pal'yanov Yu. N., Khokhriakov A. F., Borzdov Yu. M, Sokol A. G.* On the role of water in growth and dissolution of diamond. Proceed. 8th Int. Symp. On Water-Rock Interaction (WRI-8), Vladivostok. Russia, Balkema, Rotterdam. 1995. 95—98.
10. *Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др.* Условия роста и реальная структура синтетического алмаза // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 54—78.
11. *Jakobsson S., Oskarsson N.* Experimental determination of fluid compositions in system C—O—H at high *P* and *T* and low fO_2 // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 355—362.
12. *Осоргин Н. Ю., Федоров И. И., Сонин В. М., Багрянцев Д. Г.* Изучение химического и молекулярного состава флюида системы C—O—H в экспериментах при *P—T* параметрах синтеза алмаза // В кн: «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. 11. ОИГГМ СО РАН, Новосибирск, 1995. С. 74—80.
13. *Chudnenko K. V., Karpov I. K., Bychinski V. A., Kulik D. A.* Current status of the SELEKTOR software package. Proceed. 8th Int. Symp. On Water–Rock Interaction (WRI–8), Vladivostok, Russia, Balkema, Rotterdam. 1995. 725—727.
14. *Holland T. J. B., Powell L.* An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: K_2O—Na_2O—CaO—MgO—FeO—Fe_2O_3—Al_2O_3—TiO_2—SiO_2—C—H_2—O_2 // J. Metamorphic Geol. 1990. V. 8. P. 89—124.

ФОРМЫ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ $CaCO_3$—С

А. Ф. Хохряков, Д. А. Баев, Ю. Н. Пальянов

Теория роста и растворения кристаллов, а также экспериментальные исследования свидетельствуют о существовании определенной взаимосвязи между формами роста и растворения. До недавнего времени экспериментальное подтверждение такой взаимосвязи для алмаза не представлялось возможным из–за высокой активности расплавов переходных металлов, в которых был реализован контролируемый рост монокристаллов. В последнее время обнаружен ряд веществ, в расплавах которых кристаллизация алмаза происходит с относительно невысокими скоростями. Это относится, в первую очередь, к расплавам щелочноземельных карбонатов, в которых рост алмаза происходит со средними скоростями около 5 мкм/ч [1, 2]. Морфология алмазов в этих системах определяется гранями серии тетрагонтриоктаэдров и тригонтриоктаэдров при подчиненной роли граней {111} и {100} [1]. Необычность морфологии и относительно низкие скорости роста алмаза в системах щелочноземельный карбонат—углерод позволяют рассматривать их как перспективные системы для проведения сравнительного морфологического анализа форм роста и растворения.

Эксперименты по росту и растворению алмаза проведены в системе $CaCO_3$—С длительностью от 10 мин до 18 ч, при давлении 7 ГПа и температуре 1700—1750°С по методике, опубликованной ранее [2]. Предварительно просушенный реактив $CaCO_3$ чистотой 99.9 вес. % и кристаллы алмаза помещали в графитовые или платиновые ампулы. В качестве затравок использовали плоскогранные октаэдрические бесцветные кристаллы природного алмаза и желтые кубооктаэдры синтетического алмаза размером 0.5—0.7 мм. Кристаллы были изучены с применением методов светооптической и растровоэлектронной микроскопии на микроскопах МБС–9, МБИ–15 и JSM–35. Гониометрические измерения выполнены с использованием двулучевой интерферометрии на микроскопе МИИ–4, двукружного гониометра ГД–1 и фотогониометра с цилиндрической фотокамерой [3]. Массу кристаллов до и после экспериментов определяли на весах ВЛР–20 с точностью ± 0.01 мг.

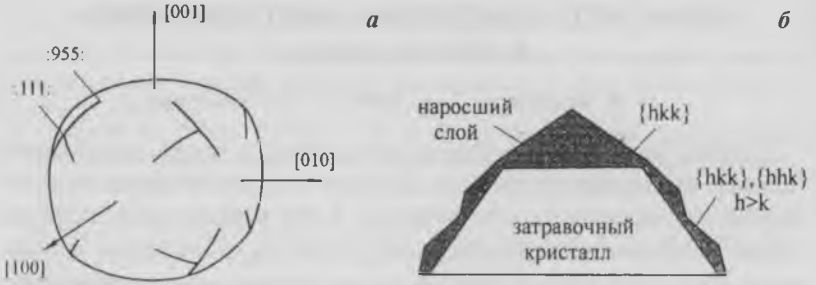


Рис. Схемы стационарной формы растворения (*а*) и фрагмента затравочного кристалла алмаза с наросшим слоем (*б*).

В серии экспериментов по растворению кристаллы алмаза и реактив $CaCO_3$ помещали в платиновые ампулы, которые герметизировали с помощью дуговой сварки. Изменение морфологии алмаза прослежено до 86 % потери исходной массы кристаллов. На начальных этапах на форму растворения большое влияние оказывает исходная морфология кристаллов. Октаэдрические кристаллы приобретают форму ромбододекаэдроидов с округлыми поверхностями, изогнутыми по их коротким диагоналям. Кубооктаэдры преобразуются в комбинационный полиэдроид, сложенный поверхностями тетрагон–триоктаэдроида и тетрагексаэдроида. При дальнейшем растворении при потере исходной массы кристаллов более 60 % как октаэдры, так и кубооктаэдры алмаза приобретают практически идентичную шарообразную форму, которая характеризуется значительной кривизной поверхностей, вершинами :111: и незамкнутой системой выпуклых ребер :111:—:*hhk*: (рисунок, *а*). Ребра расходятся от вершин :111: кристалла в направлении выхода осей симметрии L_4, но не достигают их, исчезая примерно в месте выхода нормалей к граням {955}. Это позволяет сделать заключение, что при потере исходной массы кристаллов более 60 % достигается стационарная форма растворения, которая не зависит от исходной формы кристаллов, а определяется только анизотропией скоростей растворения алмаза в расплаве $CaCO_3$.

Эксперименты по кристаллизации алмаза проведены в графитовых ампулах. Затравочные кристаллы располагали в контакте с графитом. Рост алмаза происходил преимущественно в сторону графи-

та гранями {111} или {100} через пленку карбонатного расплава толщиной 30—50 мкм. Наибольшая скорость роста установлена для граней {100}, которая при увеличении продолжительности эксперимента постепенно возрастала до 60 мкм/ч. В результате грани {100} полностью выклинивались в вершины за время роста более 2 ч. Плоскогранный рост по граням {111} зафиксирован только на начальных этапах в экспериментах длительностью до 1.5 ч. Дальнейшее увеличение времени процесса не приводило к увеличению толщины наросшего слоя по {111}. Рост на октаэдрических гранях затравочных кристаллов продолжался исключительно за счет разрастания тригональных пирамид, сформированных гранями тригон–триоктаэдров и тетрагонтриоктаэдров, основные из которых соответствуют простым формам {955}, {533}, {995} и {221}. При вершинах кристаллов также образуются грани тетрагонтриоктаэдров (рисунок, *б*).

При сопоставительном анализе форм роста и растворения необходимо учитывать соблюдение условий сравнимости, сформулированных еще Г. В. Вульфом [4]:

1. Растворение и рост должны происходить в растворе одного состава.

2. Степень недосыщения этого раствора при растворении кристалла должна быть близка к степени пересыщения при его росте.

При выполнении этих условий в большинстве случаев справедлив закон образования форм растворения В. Гольдшмидта [5], по которому углы и вершины на теле растворения соответствуют полосам граней, а ребра — зонам граней. Прекрасным экспериментальным доказательством справедливости этого закона являются результаты систематических исследований по росту и растворению кристаллов различных веществ, приведенные в [6].

Массовые скорости роста и растворения алмаза в расплаве $CaCO_3$, оцененные нами по результатам экспериментов, имеют близкие значения и составляют около 0.01—0.02 мг/ч, что позволяет провести сравнительный морфологический анализ экспериментально полученных кристаллов, базируясь на сформулированном выше законе образования форм растворения. Исходя из наличия вершин и ребер на форме растворения алмаза в расплаве $CaCO_3$ следует ожидать в качестве основных ростовых граней — грани

{111}, которым соответствуют вершины :111: растворения, а выпуклым ребрам :111:—:*hkk*:, образующимся при растворении — серии граней тетрагонтриоктаэдров. В действительности грани {111}, как и грани {100}, проявляются в огранении кристаллов только на начальных этапах роста. Единственными устойчивыми (стационарными) формами роста являются серии граней тетрагон–триоктаэдров и тригон–триоктаэдров.

Несоответствие в морфологической значимости ожидаемых и реально образующихся гранных форм роста алмаза может быть объяснено только блокирующим действием примесей. Как следует из эксперимента, плоскогранный рост граней {111} полностью прекращается при отличных от нуля пересыщениях, в то время как другие грани продолжают расти. Такой эффект неоднократно отмечался при выращивании кристаллов различных соединений и объясняется адсорбцией поверхностно–активных примесей, в качестве которой может выступать непосредственно растворитель [7—10].

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования по росту и растворению алмаза в системе $CaCO_3$—C при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1700$—1750°C, позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Стационарная форма растворения алмаза при условиях экспериментов имеет шарообразную форму со значительной кривизной образующих ее поверхностей, вершинами :111: и незамкнутой системой ребер :111:—:*hkk*:.

2. Стационарной формой роста при аналогичных P, T–условиях является полиэдр, образованный серией граней тетрагон–триоктаэдров и тригон–триоктаэдров.

3. Отсутствие взаимосвязи между экспериментально полученными формами роста и растворения алмаза обусловлено, по–видимому, блокировкой роста граней {111} примесями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-05-64700).

Список литературы

1. *Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Борздов Ю. М. и др.* Кристаллизация алмаза в системах $CaCO_3$—C, $MgCO_3$—C и $CaMg(CO_3)_2$—C // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 2. С. 230—233.

2. *Пальянов Ю. Н., Сокол А. Г., Борздов Ю. М., Соболев Н. В.* Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах «карбонат—углерод» в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // Геология и геофизика. 1998. № 12. С. 1780—1792.
3. *Хохряков А. Ф.* Фотогониометрия форм растворения синтетического алмаза // В кн.: «Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах». Сб. научн. тр. АН СССР, Сиб. отд-е, Ин-т геологии и геофизики. Новосибирск, 1983. С. 46—56.
4. *Вульф Г. В.* В кн.: «Избранные труды по кристаллофизике и кристаллографии». М.-Л., Изд-во техн.-теор. лит. 1952. С. 17—113.
5. *Goldschmidt V., Wright Fr. Fr. E.* Ober Losungskorper und Losungs-Geschwindigkeiten // N. Jahrb. Mier. 1904. Beil. V. 18.
6. *Мокиевский В. А.* Морфология кристаллов: Методическое руководство // Л.: Недра, 1983. 295 с.
7. *Чернов А. А.* О влиянии примеси на рост кристалла // В сб. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1961. Т. 3. С. 47—51.
8. *Гликин А. Э., Глазов А. И.* Проблема генетической интерпретации формы кристаллов // Зап. ВМО. 1979. Ч. 108. Вып. 5. С. 536—551.
9. *Петров Т. Г.* Влияние среды на рост кристаллов азотнокислого калия из водных растворов // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 4. С. 541—546.
10. *Кузнецов В. Д.* Кристаллы и кристаллизация // М.: Изд-во техн.-теор. лит., 1954. 411 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА НА ПРОЦЕССЫ РОСТА АЛМАЗА В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ–УГЛЕРОД

Ю. М. Борздов, И. Н. Куприянов, А. В. Ефремов, Ю. Н. Пальянов

Вариации физических и механических свойств алмаза определяются в первую очередь концентрацией и формой примесных центров азота, который является основной структурной примесью в природных и синтетических кристаллах. Концентрация азота в природных алмазах может достигать 5000 ppm, при этом азот находится в основном в агрегативной форме (центры А, В1 и В2), а в синтетических алмазах азот преобладает в форме одиночных замещающих атомов (С–центры), концентрация которых без специальных добавок составляет в среднем 200—300 ppm. Уменьшение концентрации примесного азота при использовании геттеров, как правило, сопряжено с ухудшением качества выращенных кристаллов [1].

Настоящая работа содержит результаты изучения влияния повышенных концентраций азота в металле–растворителе на кристаллизацию алмаза. Эксперименты проведены на беспрессовом аппарате типа «разрезная сфера». Методика экспериментов достаточно детально описана ранее [2]. Кристаллизацию алмаза осуществляли в системе Ni—Fe—C в интервале давлений 55—70 кбар и температуре от 1400 до 1700°С методом температурного градиента. Движущей силой процесса является разность концентраций углерода, задаваемая перепадом температур. В качестве затравок использовали синтетические алмазы размером 350—450 мкм, которые ориентировали по направлению <111>. Источником углерода являлся графит МГ–1, содержание азота в котором, по справочным данным, не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ ат. %. Металл–растворитель прессовали из смеси порошков железа и никеля чистотой 99.9 %. Концентрацию азота изменяли за счет добавления в систему нитрида железа Fe_3N. Нитрид железа был синтезирован из карбонильного железа, путем азотирования газообразным аммиаком при температурах 400—500°С в проточном реакторе. Качество и глубину реакции нитридообразования определяли рентгенографически.

Результаты экспериментов приведены в таблице. Концентрация азота (C_N), введенного в виде Fe_3N, дана в атомарных процентах к

Таблица

Результаты экспериментов по кристаллизации алмаза в системе Ni—Fe—C—N

№	C_N, ат. %	T, °C, P, ГПа	Синтез алмаза	Рост на затравку	$\frac{dm}{d\tau}$, мг/ч	N, ppm	N_C, ppm	N_A, ppm	Кол–во ламелей, шт/мм^2	Кол–во блоков, шт/мм^2
1	0	1400°C 5.5 ГПа	+	мкА	4	203.8	212.8	9.8	0	0
2	0.005		+	мкА	4	324.4	293.1	31.3	0.17	0
3	0.01		+	мкА	4.8	176.2	172.8	3.4	1.6	3
4	0.025		+	акА	4.4	126	126	0	10.0	9.6
5	0.05		+	акА	1.94	222	222	0	3.7,	
6	0.1		+	акА	2.55	240	240	0	10.6	12.5
7	0.2		+	акА	4.2	240	240	0	12.6	16.7
8	0.3		+	акА	5.04	315	301	14		20.8
9	0.4		+	ркГ	3					
10	1.3		–	ркГ	5.2					
11	3		–	ркГ	6.8					
12	4.5		–	ркГ	5.4					
13	0.4	1600°C 6 ГПа	+	акА	3.8	392.1	215.7	76.4	10.3	9.4
14	3	1900°C 7 ГПа	+	мкА	4.7	418	370	48	1.5	2.5

C_N — концентрация азота в расплаве металла; мкА — монокристалл алмаза; акА — агрегативный кристалл алмаза; ркГ — расщепленные кристаллы графита; N — суммарная концентрация азота в алмазе; N_C — концентрация азота в форме С–дефектов; N_A — концентрация азота в форме А–дефектов.

массе металла–растворителя. Для сравнения показаны результаты эксперимента без дополнительного введения азота.

Кристаллы алмаза, полученные при 0.005 ат. % азота, имеют кубооктаэдрический габитус с большим развитием граней {111}, чем {100}. Все грани ровные. Цвет кристаллов коричневато–желтый.

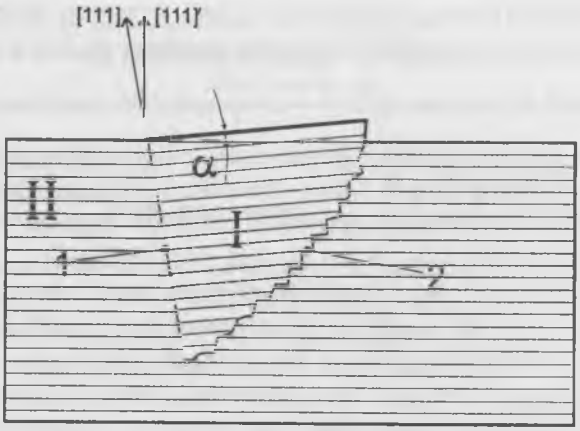


Рис. 1. Схема взаимоотношения кристалла (II) и субиндивида расщепления (I):
1 — граница сопряжения; 2 — индукционная граница между кристаллом и субиндивидом; [111]′ и [111] — направление оси симметрии LT, кристалла и субиндивида соответственно; α — угол разориентации кристалла и субиндивида.

Кристаллы, выросшие при 0.01 ат. % азота, имеют октаэдрический габитус, содержат многочисленные двойниковые ламели толщиной до 100 мкм, которые проявляются в виде ступенек на гранях {111}. На центральных участках граней {111} отчетливо фиксируется мозаичная микроблочность, образованная субиндивидами расщепления. По определению, данному в [3], под расщеплением понимаем образование блоков, разориентированных относительно исходного кристалла на небольшой угол и приобретающих по мере роста характеристики самостоятельных субиндивидов, структурно сопряженных с основным кристаллом (рис. 1). На кристаллах алмаза ось поворота субиндивидов расположена в плоскости (111) основной грани. Углы разориентировки α достигают 7°. В поперечных срезах кристаллов хорошо видно, как двойниковые ламели, пересекая кристалл, изгибаются в соответствии с отклонением субиндивидов. Этот факт подтверждает, что блочность является следствием расщепления. Кроме микроблочности и двойниковых ламелей рельеф граней {111} осложнен грубослоистым вициальным строением. Склоны вициналей образуют с гранью {111} углы до 5°. Центры

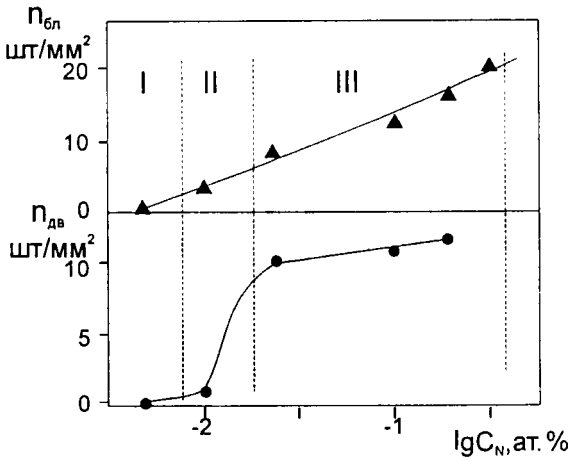


Рис. 2. Зависимость количества субиндивидов расщепления ($n_{бл}$) и двойниковых ламелей ($n_{дв}$) в кристаллах алмаза от концентрации азота в расплаве металла (C_N).

I — рост монокристалла; II — рост монокристалла с микродвойниками и субиндивидами расщепления; III — рост агрегативного кристалла.

роста вициналей приурочены к двойниковым ламелям или к субиндивидам расщепления. Грани {100} кристаллов алмаза при этом плоские и ровные.

При концентрации азота свыше 0.01 ат. % алмаз на затравке кристаллизовался в виде агрегата, морфология которого определяется интенсивностью развития полисинтетического двойникования и расщепления. Установлено, что количество субиндивидов и двойниковых ламелей на единицу ростовой поверхности алмаза возрастает с увеличением концентрации азота в среде кристаллизации (рис. 2). Все кристаллы синтетического алмаза, на которых наблюдается мозаичный рост, сильно напряжены. Это проявляется в их аномальном двупреломлении при наблюдении в поляризованном свете. Двупреломление характеризуется высокими цветами интерференции (до красного и синего). Напряжения имеют ориентированный характер, а именно: различные цвета интерференционной окраски локализованы в виде систем полос, параллельных граням {111}. Обычно в таких кристаллах наблюдается несколько пересе-

кающихся систем напряжений, образующих сетчатый узор двупреломления. В кристаллах этого типа наблюдаются включения, форма которых обычно неправильная, с прямолинейными и остроугольными очертаниями, повторяющими контуры многочисленных углублений между субиндивидами–микроблоками на гранях {111}. С помощью рентгенографического исследования фрагментов таких кристаллов в камере Гандольфи установлено, что состав включений соответствует составу растворителя — тэниту. Алмаз в агрегативных кристаллах имеет желтовато–зеленый цвет.

Для количественного сравнения результатов экспериментов использовали скорость массопереноса $dm/d\tau$, где m (мг) — масса перекристаллизованного углерода, T (ч) — длительность кристаллизации. Установлено, что величина $dm/d\tau$ сильно зависит от концентрации примесного азота в расплаве (рис. 3), при прочих равных параметрах. Особый интерес представляет зависимость концентрации азотных центров в алмазе от концентрации азота в расплаве (рис. 3). Корреляция между содержанием структурного азота в алмазе и скоростью массопереноса отсутствует.

При концентрации азота выше 0.3 ат. % установлен синтез алмаза в графите, а в низкотемпературной зоне вместо алмаза кристаллизовался графит. При C_N более 0.4 ат. % синтез алмаза в графите не наблюдался, в результате чего реализовалась перекристаллизация графита методом температурного перепада. Кристаллы графита, выросшие в «холодной» зоне, так же сильно расщеплены по плоскости {0001}. Исследование аншлифов металла–растворителя после экспериментов показало отсутствие принципиальных различий в фазообразовании при кристаллизации расплава Ni—Fe—C и Ni—Fe—C—N. Можно лишь отметить увеличение количества сферических неоднородностей расплава металла размером от 0.1 мм до 0.4 мм с увеличением концентрации азота в расплаве. Визуализация неоднородностей расплава определяется интенсивностью выделения мелкокристаллического углерода при закалке.

Для понимания механизма образования расщепленных кристаллов алмаза целесообразно привлечь данные по росту других кристаллов, приведенные в ряде экспериментальных работ [3—5]. Необходимыми условиями для реализации этого процесса являются напряжения в кристалле и кинетический режим роста. Причиной

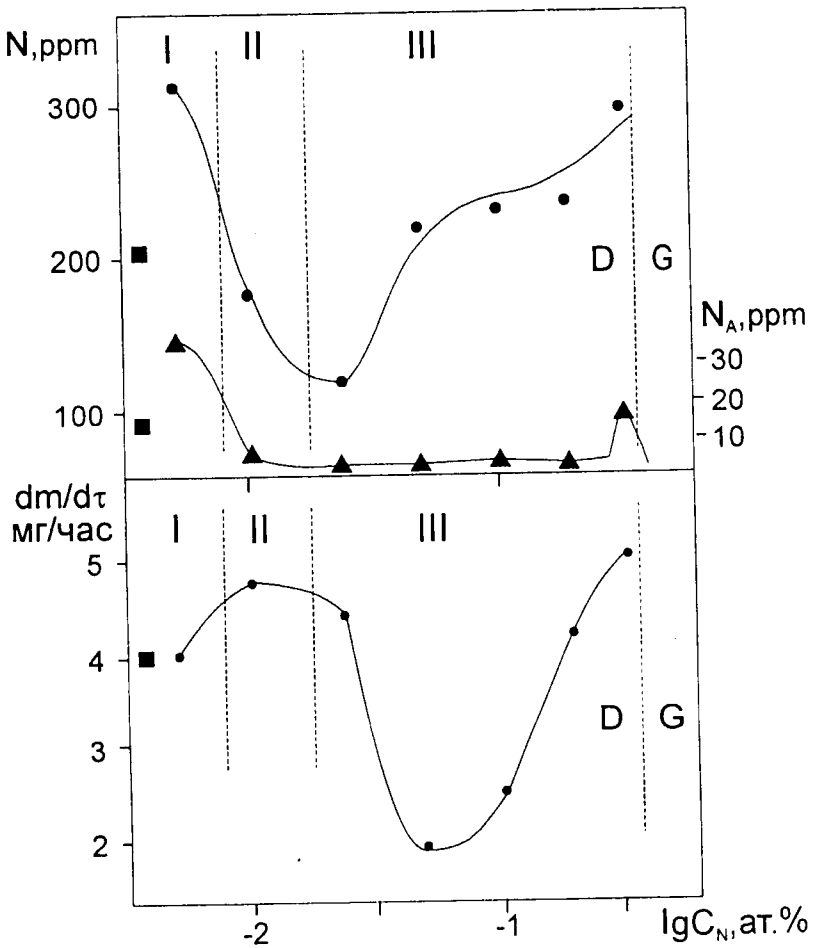


Рис. 3. Зависимость общей концентрации азота (N), концентрации A–центров (N_A) в алмазе и скорости массопереноса ($dm/d\tau$) от концентрации азота в расплаве (C_N).

I — рост монокристалла; II — рост монокристалла с микродвойниками и субиндивидами расщепления; III — рост агрегативного кристалла; ■ — данные для кристаллов без добавок Fe_3N; ● — концентрация N_C; ▲— концентрация N_A; D, G — области кристаллизации алмаза и графита соответственно.

возникновения напряжений может являться структурная примесь и неструктурные неоднородности (микро– и макровключения). Кинетический режим роста может быть реализован при снижении температуры роста [6] или при адсорбционном воздействии поверхностно–активной примеси [7]. И в том и другом случае происходит снижение скорости поверхностных процессов встраивания элементарных частиц при почти неизменной скорости массообмена между средой и поверхностью кристалла.

Как следует из результатов экспериментов, скорость роста алмаза резко снижается с увеличением концентрации азота (рис. 3). Принимая во внимание, что площадь поверхности при переходе монокристалла в агрегативный кристалл увеличивается в несколько раз, можно утверждать, что реальная удельная скорость роста поверхности алмаза уменьшается более значительно, чем это следует из полученной зависимости. Следующее за этим повышение скорости роста агрегативных кристаллов с увеличением CN, вероятно, определяется в первую очередь интенсивным развитием площади ростовой поверхности агрегата в результате двойникования и расщепления. На наш взгляд, логично объяснить снижение скорости роста алмаза и увеличение морфологической значимости граней {111} можно только «торможением» распространения слоев роста на гранях {111} в результате адсорбции поверхностно–активной примеси с участием азота. Это косвенно подтверждается появлением грубослоистых вициналей на кристаллах. Слои зарождаются на мощных центрах роста, приуроченных к двойниковым ламелям и местам сопряжения субиндивидов, но тангенциальная скорость их распространения значительно меньше, чем при отсутствии азота или его малой концентрации в расплаве. Механизм избирательного «торможения» граней {100} и {110} алмаза в системе металл—углерод был отмечен ранее при добавлении водосодержащей примеси в систему кристаллизации [8].

Как известно, напряжения в кристалле приводят, в первую очередь, к автодеформационному двойникованию и лишь затем к возникновению блочности [4, 5]. Эта последовательность хорошо прослеживается на кристаллах алмаза, выросших при повышенных значениях C_N (рис. 2). Одной из причин появления напряжений в кристалле алмаза предположительно являются микровключения,

которых в расщепленных алмазах достаточно много. В качестве процесса, приводящего к захвату включений можно предложить известный механизм «стопор с ямкой» (двумерное эпитаксиальное или адсорбционное образование). Углубление в поверхности с последующим захватом включения образуется в результате огибания слоев роста инородного микрообразования. Подобное явление изучено при росте расщепленных кристаллов графита [9]. Маловероятно, что причиной напряжений в алмазе является структурная примесь азота, концентрация которой в кристаллах алмаза не коррелирует с интенсивностью расщепления и скоростью роста алмаза. Расщепление графита и алмаза в наших экспериментах происходит, вероятно, по одной и той же причине, в пользу чего свидетельствует близость структурных мотивов грани {111} алмаза и грани {0001} графита. Аномально высокое двупреломление в расщепленных алмазах является следствием суммарного действия «первичного» напряжения от микровключений и «вторичного», обусловленного блочностью.

Рассмотрим изменение концентрации примеси структурного азота в алмазе с повышением концентрации азота в расплаве металла. С точки зрения равновесного распределения примеси между кристаллом и средой, явление снижения концентрации азотных дефектов в алмазе необъяснимо. Однако в работах [7, 10] показано, что достижение равновесного коэффициента распределения примеси возможно либо вблизи температуры плавления кристалла, либо в кинетическом режиме кристаллизации (процессы массообмена не определяют скорость роста кристалла). Как правило, кристаллы алмаза в системе металл—углерод растут в режиме диффузионного лимитирования [2]. Выше было показано, что снижение величины $dm/d\tau$ является следствием замедления скорости поверхностных процессов по механизму «торможения» слоев роста и, как следствие, смещения режима кристаллизации алмаза из преимущественно диффузионно–лимитированного в смешанный диффузионно–кинетический. Изменение скорости и режима роста отдельных слоев и грани в целом сопровождается изменением эффективного коэффициента распределения примеси, как это показано при теоретическом рассмотрении вхождения примеси в структуру кристаллов [7].

Увеличение скорости поверхностных реакций, в том числе десорбции, достигается путем повышения температуры процесса. Результаты экспериментов при повышенной температуре приведены в таблице. Прекращение интенсивного расщепления кристаллов алмаза и кристаллизации графита при концентрации азота 0.4 ат. % и даже 3 ат. % реализовано соответственно при 1600°С и 1900°С, что свидетельствует об активационном характере действия азотсодержащей примеси, образующейся в расплаве и оказывающей заметное влияние на кристаллизацию алмаза и графита.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что от концентрации азота зависит не только характер кристаллизации алмаза, но и фазообразование в системе металл–углерод.

Выводы

1. Увеличение концентрации азота в расплаве металлов приводит к избирательному торможению граней {111} алмаза и потере их морфологической устойчивости.

2. Эффективный коэффициент распределения структурной примеси азота зависит не только от концентрации примеси в расплаве, но и в значительной степени от кинетики роста кристалла алмаза.

3. Увеличение концентрации азота в расплаве металла приводит к кристаллизации графита в поле термодинамической стабильности алмаза.

Авторы благодарят М. Ю. Михайлова за проведенную работу по синтезу Fe_3N.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-05-65 195) и гранта ЗН 32698.

Список литературы

1. *Sumiya H., Satoh S.* High–pressure synthesis of high–purity diamond crystal // Diamond Relat. Mater. 1996. V. 5. P. 1359.
2. *Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М и др.* Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 882—918.
3. *Ульянова Т. Г., Петров Т. Г., Лунин Ю. О.* Морфология расщепления кристаллов при росте // Уч. Зап. ЛГУ. 1973. № 377. Вып. 2. С. 101—115.

4. *Лунин Ю. О.* Образование автодеформационных дефектов при росте кристаллов из растворов // В сб. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1983. Т. 14. С. 108—116.
5. *Лунин Ю. О.* Расщепление кристаллов // Зап. ВМО. 1981. Вып.6. С. 666—686.
6. *Чернов А. А. и др.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3.
7. *Чернов А. А., Любов Б. Я.* Вопросы теории роста кристаллов // В кн. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1965. Т. 5. С. 11—33.
8. *Pal'yanov Yu. N., Khokhriakov A. F., Borzdov Yu. M., Sokol A. G.* On the role of water in growth and dissolutions of diamond // Proceeding of 8 Int. Symp. on Water–Rock Interaction (WRI–8), Vladivostok, Russia, 1995, Balkema, Roterdam. P. 95—98.
9. *Минкофф И., Никсон В. С.* Наблюдение взаимодействия между адсорбированными примесными атомами и растущими кристаллами графита с помощью растрового электронного микроскопа // В сб. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1968. С. 30—40.
10. *Темкин Д. Е.* Кинетические условия на фронте роста смешанного кристалла // В сб. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 134—142.

НОВЫЕ «КАРБОНАТНЫЕ» СИНТЕЗЫ АЛМАЗА В РАСТВОРАХ-РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(Na, K, Li)_2(Ca, Mg)(CO_3)_2$—УГЛЕРОД ПРИ 8.5—9.5 ГПа

Ю. А. Литвин, К. А. Алдушин

Введение

Система $(Na, K, Li)_2(Ca, Mg)(CO_3)_2$—С интересна для синтеза алмаза при высоких давлениях, так как близка по составу к флюидизированным первичным включениям в природных алмазах мантийного генезиса; вещество этих включений, как было обосновано [1], представляет собой пробы материнского раствора, из которого кристаллизовались природные алмазы в условиях мантии Земли. Химический состав этого раствора изменчив. Например, содержания главных элементов в материнских растворах для 13 алмазов из кимберлитовых трубок Ботсваны (по данным 601 анализа с использованием метода локального микрорентгеноспектрального анализа с электронным лучом, сфокусированным до диаметра 0.1 мкм) варьируют в следующих пределах: SiO_2 23.9—52.3, TiO_2 4.2—5.1, Al_2O_3 2.0—6.2, FeO 8.8—17.5, MgO 4.4—10.9, CaO 3.2—16.3, Na_2O 0.3—3.0, K_2O 11.5—22.2, P_2O_5 0.5—2.6, Cl 0.7—1.7 (мас. %), а содержания главных флюидных компонентов характеризуются следующими колебаниями — H_2O 19—506 (ppm) и CO_2 15—940 (ppm). Эти составы были аппроксимированы [1] с помощью двух модельных граничных составов — водно-кремнеземистого (SiO_2 58.4, TiO_2 4.3, Al_2O_3 6.8, FeO 7.6, MgO 3.3, CaO 0.0, Na_2O 2.2, K_2O 12.3, P_2O_5 0.7, Cl 0.9) и карбонатитового (SiO_2 13.6, TiO_2 4.6, Al_2O_3 0.8, FeO 19.5, MgO 13.2, CaO 20.5, Na_2O 2.2, K_2O 20.7, P_2O_5 2.4, Cl 1.3). В природном «синтезе» алмаза — в соответствии с наиболее вероятной версией — ключевая роль принадлежит карбонатитовой составляющей. В молекулярном выражении базовыми компонентами карбонатитового граничного состава оказываются K_2O, Na_2O, CaO, MgO, FeO, CO_2. Это подсказывает перспективность поиска новых процессов синтеза алмаза в щелочных карбонатных системах на основе карбонатов со смешанными катионами щелочных, щелочноземельных элементов и железа.

Целью настоящей работы является осуществление новых «карбонатных» синтезов алмаза в системах $K_2Ca(CO_3)_2$—С и

$Na_2Ca(CO_3)$—C, включающих природные компоненты, и в подобных системах с литием — $Li_2Ca(CO_3)_2$— C и $Li_2Mg(CO_3)_2$—C. Исследования фокусировалось на получении эффектов спонтанной нуклеации и кристаллизации алмаза, а также его роста на затравочных монокристаллах.

Первые синтезы алмаза, относящиеся к рассматриваемой проблеме, осуществлены в расплавах–растворах систем $K_2Mg(CO_3)_2$— C (графит) при 9—10 ГПа [2, 3], а также систем $Na_2Mg(CO_3)_2$—C и $NaKMg(CO_3)_2$—C при 7—11 ГПа [4].

По термодинамическим и экспериментальным данным, а также по результатам изучения изотопии углерода, показавшей, что источником углерода для алмаза является графит, а не карбонат [2, 3, 5], процессы интерпретированы как кристаллизация алмаза из раствора углерода в щелочно–карбонатном расплаве [3], т. е. физико–химически процессы образования алмаза в карбонат–углеродных системах подобны известным металл–углеродным синтезам алмаза [6], механизм которых рассмотрен в работах [7, 8]. Металл–углеродные синтезы алмаза по своей сущности являются разновидностями металлургических процессов с участием углерода и широко освоены в промышленном производстве синтетических алмазов. «Карбонат–углеродный» синтез алмаза в химическом отношении отличается от металл–углеродного. Растворителем углерода служит карбонатный расплав, и алмазы, кристаллизующиеся из карбонатных расплавов–растворов, по особенностям роста и реальной структуры являются новым алмазным материалом, по существу новым синтетическим алмазом. Данные сканирующей и спектральной катодолюминесценции позволяют сделать выводы о близости физических свойств «карбонат–углеродных» алмазов к природным безазотным алмазам типа IIa и установить принципиально важные различия между алмазами «карбонат–углеродных» синтезов, с одной стороны, и «металл–углеродных», с другой [9, 10].

В настоящей работе сообщается о новых «карбонат–углеродных» синтезах алмаза при 8—10 ГПа в системах: $Na_2Ca(CO_3)_2$—C, $K_2Ca(CO_3)_2$—C, $Li_2Ca(CO_3)_2$—C и $Li_2Mg(CO_3)_2$—C. В этих же системах проведено наращивание слоев «карбонат–углеродного» алмаза на затравках синтетического «металл ($Ni_{50}Mn_{50}$)–графитового» алмаза.

Методика эксперимента

В качестве стартовых для экспериментов веществ были взяты реактивы K_2CO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3, $CaCO_3$ и $MgCO_3$, которые смешивались в стехиометрических соотношениях, давая составы, отвечающие определенным карбонатным соединениям со смешанными щелочным и щелочноземельным катионами: $Na_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$, $Li_2Ca(CO_3)_2$ и $Li_2Mg(CO_3)_2$. В свою очередь, такие стехиометрические смеси перемешивались с порошками графита марки МГ—ОСЧ в соотношениях 1:1 по массе. Полученные карбонат–графитовые смеси размещались в уплотненном виде в графитовых ампулах длиной 5 мм и диаметром 3 мм (толщина стенки 0.5 мм), которые закрывались графитовыми пробками толщиной 1 мм с обеих сторон. Затравочные кристаллы «металл–углеродного» синтетического алмаза, как правило, кубооктаэдрической формы находились в центральной части снаряженной ампулы. Графитовые ампулы размещались в центральных отверстиях ячеек высокого давления из литографского камня и в опытах при высоких давлениях и температурах одновременно служили электрическими нагревателями сопротивления. В экспериментах использовались аппараты высокого давления типа наковальня с лункой с тороидальным уплотнением ячейки [11]. Давление в ячейке при комнатной температуре определялось с точностью ± 0.01 ГПа по калибровкам усилия пресса, приложенного к аппарату высокого давления, на основе стандартных реперных полиморфных переходов в Bi и Sn, температура в ячейке — с точностью ± 15°C по калибровкам мощности тока нагрева, потребляемого графитовым нагревателем, с использованием термопары $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$. Поправки для давления при высоких температурах не вводились. Особенности кристаллизации алмаза изучались методом сканирующей электронной микроскопии (прибор CamScan, кафедра петрологии МГУ, оператор Е. В. Гусева) в режимах отраженных и вторичных электронов; на исследуемые образцы напылялась золотая пленка.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В процессах спонтанной кристаллизации в щелочно–карбонатных системах формируются полногранные бесцветные прозрачные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса размерами до 50—60 и редко 100 мкм (рис. 1, 2). Плотность зародышеобразования высока,

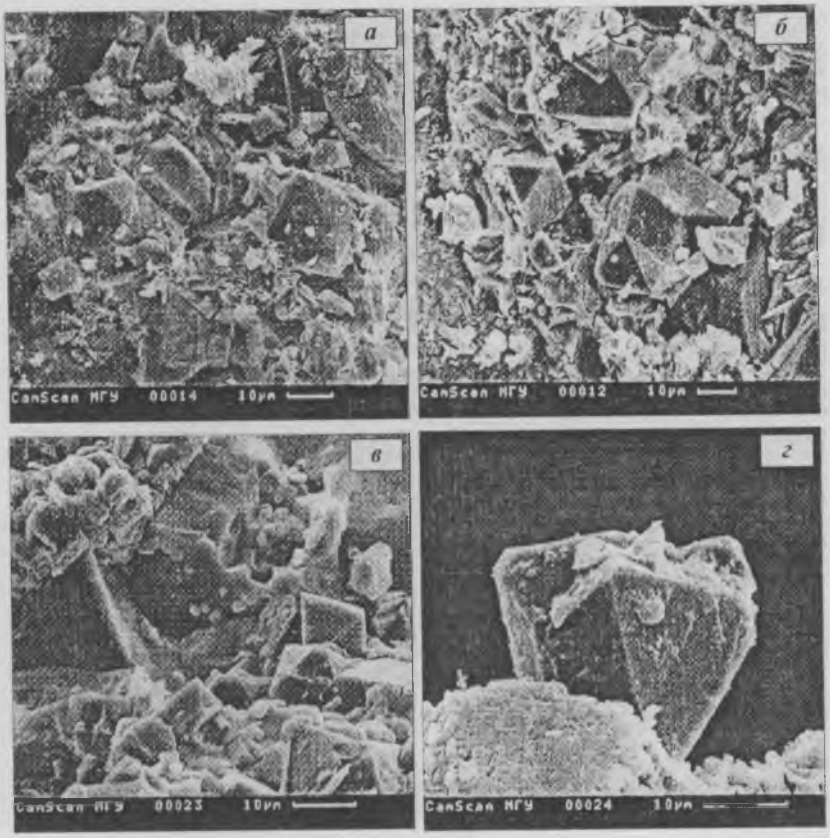


Рис. 1. Спонтанная кристаллизация алмаза.
а — обр. 304, система $Na_2Ca(CO_3)_2$—C, 9.5 ГПа, 1800°C, выдержка 60 мин.; *б* — обр. 303, система $Na_2Ca(CO_3)_2$—C, 8.5 ГПа, 1750°C, выдержка 65 мин; *в, г* — обр. 308, система $K_2Ca(CO_3)_2$— C, 9.5 ГПа, 1800°C, выдержка 40 мин.

и обычны срастания кристаллов, их неравномерное развитие. Развитие притупляющих гладких граней куба {100} не наблюдается (рис. 1, *а, в*). Характерно развитие процессов двойникования по шпинелевому закону — попарные срастания сдвойникованных кристаллов (рис. 1, *г* и 2, *а*), реже — более сложные срастания полисинтетического характера (рис. 1, *б*). Иногда можно наблюдать псевдокубические шероховатые грани, поверхности которых сфор-

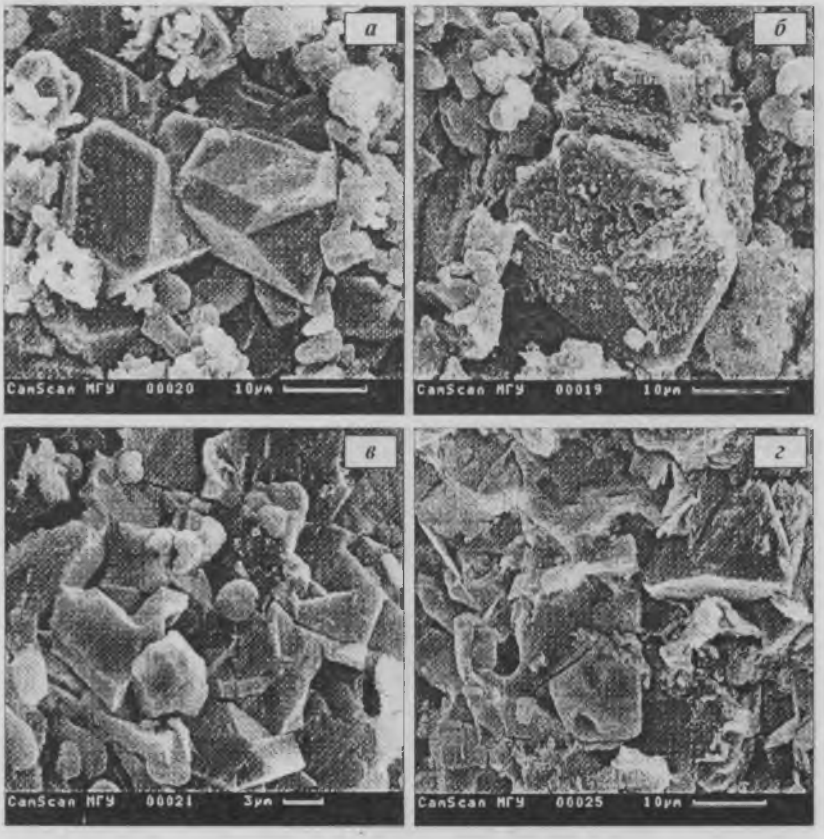


Рис. 2. Спонтанная кристаллизация алмаза.
а, б — обр. 307, система $Li_2Ca(CO_3)_2$—C, 9.5 ГПа, 1800°C, выдержка 35 мин.; *в* — обр. 308, $K_2Ca(CO_3)_2$—C, 9.5 ГПа, 1750°C, выдержка 40 мин; *г* — обр. 309, система $Li_2Mg(CO_3)_2$—C, 9.0 ГПа, 1750°C, выдержка 64 мин.

мированы слоями тесно сросшихся октаэдрических монокристаллов, как это отмечалось для природных кристаллов кубического габитуса [12]. Все представленные электронномикроскопические изображения кристаллов алмаза сделаны в разломах экспериментальных образцов, поэтому вместе с алмазами можно видеть и карбонатную фазу. Она наблюдается на кристаллах в виде слоистого покрытия (рис. 2, *б*), сферовидных образований (рис. 1, *в, г* и 2, *в*),

сформировавшихся в процессах затвердевания карбонатных расплавов при быстром охлаждении образцов по окончании экспериментов. Рис. 2, *в* показывает спонтанную кристаллизацию непосредственно на границе с затравочным кристаллом — в отпечатке, оставшемся после удаления затравочного монокристалла. Плотность спонтанного зародышеобразования и кристаллизации алмаза столь высока, что спонтанно образованный слой кристаллов экранирует грань затравочного кристалла. Объемные затруднения массопереноса могут привести к развитию ограненных полостей на кристаллах (отрицательных кристаллов) (рис. 2, *г*).

Введение затравочных кристаллов алмаза в эксперименты имело вспомогательное значение, в основном для тестирования границы между *P,T*–областями спонтанной кристаллизации алмаза (т. е. областью лабильных растворов ОЛР [8, 15]) и затравочного роста алмаза (т. е. областью метастабильных пересыщений ОМП [8, 15]), и в принципе не преследовало задачу управляемого выращивания кристаллов алмаза на затравках. Тем не менее, эффекты затравочного нарастания новых карбонат–углеродных слоев алмаза имели место, и кристалломорфология таких слоев представляет интерес. На рис. 3, 4 представлены морфологические формы роста слоев «карбонат–углеродного» алмаза на кубооктаэдрических монокристаллических затравках «металл–углеродных» алмазов, синтезированных в системе Ni—Mn—C. На затравочных монокристаллах имелись гладкие грани как октаэдра {111}, так и куба {100}, что позволило исследовать особенности отложения новообразующихся слоев роста «карбонат–углеродного» алмаза на гранных формах с отличающейся симметрией. Морфологические особенности роста «карбонат–углеродного» алмаза на затравках характеризуются формированием мозаичной гладкой поверхности на октаэдрических гранях (рис. 3, *а, г*) и шероховатой поверхности на гранях куба (рис. 3, *б, в*), т. е. способ нарастания алмазного «карбонат–углеродного» материала различен для октаэдрических {111} и кубических {100} граней, как это было впервые установлено в работе [13].

На гранях октаэдра {111} рост затравочного кристалла осуществляется гладкими слоями, т. е. отложение кристаллизующегося материала происходит постоянно на поверхностях, параллельных гра-

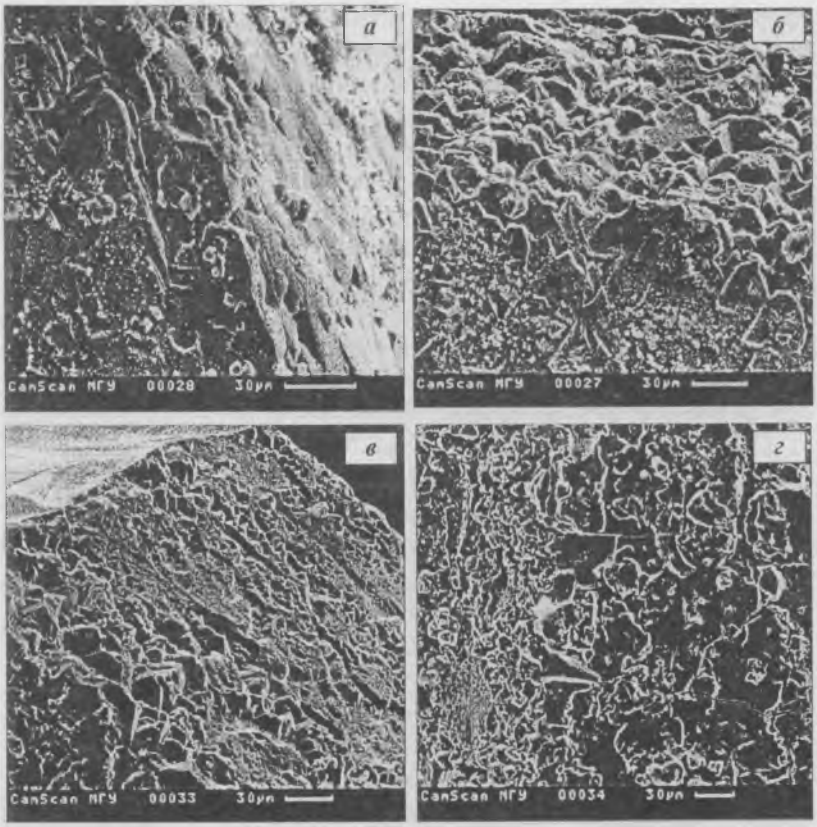


Рис. 3. Рост алмаза на затравках.
а—в — обр. 308, система $K_2Ca(CO_3)_2$—C, 9.5 ГПа, 1800°C, выдержка 40 мин; *г* — обр. 304, система $Na_2Ca(CO_3)_2$—C, 9.5 ГПа, 1800°C выдержка 60 мин.

ням октаэдра. Характерной картиной зарастания октаэдрических граней является рис. 3, *а*, на котором одновременно видны две смежные грани октаэдра. Поскольку скорости роста граней достаточно высоки, отложение нового материала является полицентрическим и осуществляется в каждом центре роста небольшими слоями с треугольными очертаниями, формируя в макроскопическом масштабе картину гладкой, но мозаичной поверхности.

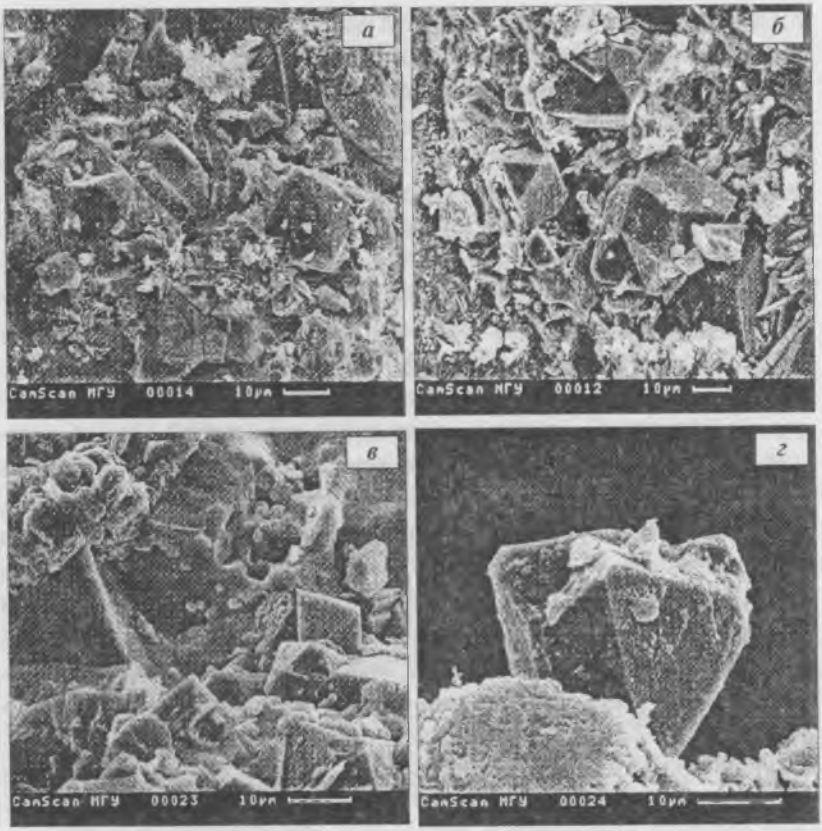


Рис. 4. Рост алмаза на затравках.
а — обр. 309, система $Li_2Mg(CO_3)_2$—C, 8.5 ГПа, 1750°C, выдержка 64 мин.; *б—г* — обр. 303, система $Na_2Ca(CO_3)_2$, 8.5 ГПа, 1750°C, выдержка 65 мин.

Рост граней куба {100} затравочных кристаллов принципиально иной. Вновь нарастающие слои формируются в виде параллельно сросшихся октаэдрических монокристалликов, при этом «видимые» полуоктаэдрические пирамидки делают грань шероховатой. Отложение нового материала происходит на плоскостях октаэдрических граней этих микропирамидок, а не на поверхностях, параллельных зарастающей грани затравочного монокристалла, т. е. в данном случае грани куба {100}. Этот механизм зарастания грани

куба можно видеть на рис. 3, *б*, где одновременно видны две смежные грани — октаэдрическая (нижняя часть) и кубическая (верхняя часть), просматриваемая в перспективе. Вероятно, эти различия в росте разноименных граней затравок отражают тот факт, что «карбонат–углеродному» алмазу, по меньшей мере, в исследованных системах, присущ рост исключительно на октаэдрических гранях. Развивая эту мысль, можно предположить, что эта особенность обусловлена химизмом применяемого растворителя, в данном случае — щелочно–карбонатного расплава. Этот эффект отмечался для природных алмазов ювелирного качества, которые также растут «октаэдрическими слоями» [14], тогда как для «металл–углеродных» синтетических алмазов поверхности отложения новых слоев параллельны граням, на которых происходит кристаллизация. Другими словами, при росте «карбонат–углеродных» алмазов формируются исключительно октаэдрические пирамиды роста, тогда как при росте «металл–углеродных» алмазов — комбинация октаэдрических и кубических пирамид роста. Эти особенности роста влияют на реальные физические свойства кристаллов в связи с неоднородностью распределения структурных примесей в разноименных пирамидах; вероятность захвата макровключений растворителя выше в случае роста разноименных пирамид. В случае синтетических «металл–углеродных» алмазов процессы захвата структурных примесей и макровключений сильно выражены даже в самых совершенных по внешним гомологическим признакам монокристаллах, исследованных в качестве кандидатов на ювелирное сырье [14].

Рост алмаза на затравках в исследованных системах осуществлялся в условиях области лабильных растворов, когда скорости спонтанной нуклеации и кристаллизации алмаза были достаточно высоки. Это определяло и кристалломорфологический характер зарастания затравок алмаза (рис. 4, *а*). Иногда история затравочных кристаллов оказывалась более сложной, когда процессы растворения сменялись процессами роста (рис. 4, *б*), при этом происходило формирование на растворенной поверхности пирамидальных холмиков роста (рис. 4, *б, в*) и сотовой структуры из отрицательных микрокристаллов (рис. 4, *г*).

Давления синтеза, а также скорости кристаллизации алмаза в растворах–расплавах системы (Na, K, Li)$_2$(Ca, Mg)(CO$_3$)$_2$—C чувствительны к химическому составу примененного щелочно–карбонатного расплава — растворителя углерода, однако более полное обоснование этого вывода требует проведения комплекса экспериментальных исследований. Имеющиеся наблюдения свидетельствут о том, что самым низким порогом по давлению для спонтанной нуклеации (т. е. позицией кинетической границы между областями лабильных состояний пересыщенных карбонатных расплавов–растворов углерода и областями их метастабильных пересыщений [8, 15]) характеризуются системы $Na_2Ca(CO_3)_2$—C и $Li_2Ca(CO_3)_2$—C. Необходимо продолжить исследования в этом направлении, так как решение проблемы понижения давления синтеза «карбонат–углеродных» алмазов открывает привлекательные технологические перспективы.

Основные результаты

1. Впервые спонтанная кристаллизация алмаза осуществлена в щелочно–карбонатных расплавах систем $K_2Ca(CO_3)_2$—C, $Na_2Ca(CO_3)_2$—C, $Li_2Ca(CO_3)_2$—C и $Li_2Mg(CO_3)_2$—C при давлениях 8.5—9.5 ГПа.

2. Впервые для указанных выше щелочных карбонат–углеродных систем получены эффекты нарастания слоев карбонат–углеродных алмазов на монокристаллических затравках.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция» (проект № 250) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-05-65591).

Список литературы

1. *Schrauder M., Navon O.* Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 2. P. 761—771.
2. *Taniguchi T., Dobson D., Jones A. P. et al.* Synthesis of cubic diamonds in the graphite–magnesium carbonate and graphite–$K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9—10 GPa region // J. Mater. Res. 1996. V. 11. № 10. P. 1—11.
3. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно–карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // Докл. АН. 1997. Т. 355. № 5. С. 669—672.

4. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Кристаллизация алмаза в системе $Na_2Mg(CO_3)_2$—$K_2Mg(CO_3)_2$—C при 8—10 ГПа // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 5. С. 668—670.
5. *Litvin Yu. A., Chudinovskikh L. T., Zharikov V. A. et al.* Diamonds of new carbonate–graphite syntheses: crystal growth in the $Na_2Mg(CO_3)_2$—$K_2Mg(CO_3)_2$—C system, carbon isotopy, scanning electron microscopy and cathodoluminescence // Experiment in Geosciences. 1998. V. 7. № 2. P. 48—49.
6. *Bovenkerk H. P., Bundy P. P., Hall H. T. et al.* Preparation of diamond // Nature. 1959. V. 184. № 4693. P. 1094—1098.
7. *Литвин Ю. А.* О механизме образования алмаза в системах металл–углерод // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1968. Т. 9. С. 175—181.
8. *Литвин Ю. А.* К проблеме происхождения алмаза // Записки Всесоюзн. минерал. об–ва. 1969. Т. 98. № 1. С. 114—121.
9. *Litvin Yu. A., Chudinovskikh L. T., Saparin G. V. et al.* Peculiarities of diamonds formed in alkaline carbonate–carbon melts at pressures of 8—10 GPa: scanning electron microscopy and cathodoluminescence data // SCANNING (J. Scanning Microscopies). 1998. V. 20. P. 380—388.
10. *Litvin Yu. A., Chudinovskikh L. T., Saparin G. V. et al.* Diamonds of new carbonate–carbon HP syntheses: SEM morphology, CCL–SEM and CL spectroscopy studies // Diamond and Related Materials, Proceedings Volume of the Diamond — 98 Conference, 13—18 September 1998, Hersonisos (Crete), Greece. London: Elsevier, 1998.
11. *Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P.* Device of toroid type for high pressure generation // High Pressure—High Temperature. 1977. V. 9. P. 637—639.
12. *Орлов Ю. Л.* Морфология алмаза. М.: Изд. АН СССР, 1963. 236 с.
13. *Литвин Ю. А., Чудиновских Л. Т., Жариков В. А.* Рост алмаза на затравках в системе $Na_2Mg(CO_3)_2$—$K_2Mg(CO_3)_2$—C при 8—10 ГПа // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 6. С. 818—820.
14. *Shigley J. E., Fritsch E., Stockton C. M. et al.* The gemological properties of the De Beers gem–quality synthetic diamonds // Gems Gemol. 1987. V. 23. № 4. P. 187—206.
15. *Литвин Ю. А., Бутузов В. П.* О кинетике роста алмаза из раствора в расплаве металла // В кн.: «Рост кристаллов». Т. 9. М.: Наука, 1972. С. 65—69.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВОВ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ГЕНЕЗИСА АЛМАЗА

И. И. Федоров, А. А. Чепуров

Образование алмаза в металл–углеродных системах (Fe–, Ni–, Co–, Mn—C) происходит при давлениях 50—60 кбар и температурах 1300—1500°C. В других системах для образования алмаза требуются более высокие *P–T* параметры, которые значительно превышают температуры и давления, предполагаемые для образования алмаза по геотермобарометрическим данным [1]. Учитывая это обстоятельство, а также увеличивающееся число находок включений самородного железа в природных алмазах [2—8], высказываются предположения [1, 8, 10, 11] о кристаллизации природных алмазов из металл–углеродных расплавов. В связи с этим представляет интерес рассмотрение окислительно–восстановительных условий, при которых металл–углеродные расплавы устойчивы в мантии Земли. Нами рассчитано равновесие железо–углеродного расплава с вюститом при 60 кбар и экспериментально показана возможность кристаллизации алмаза из расплава Fe—Ni—C—O при обычных *P–T* параметрах каталитического синтеза алмаза.

Термодинамические расчеты

Диаграмма состояние системы Fe—C при высоких *P–T* параметрах рассмотрена в монографии [1] на основании анализа и обобщения литературных данных. Диаграмма состояния системы Fe—O при высоких температурах и давлениях экспериментально изучена в работах [12—14]. Для описания термодинамических свойств железо–углеродных расплавов предложена модель регулярных растворов с дополнительным учетом объема смешения [15, 16]. Растворимость кислорода в жидком железе в несколько раз меньше, чем углерода, а коэффициент активности железа в расплаве Fe—O близок к единице [13].

Нами рассчитаны значения фугитивности кислорода равновесия расплава Fe—C—O с вюститом и алмазом при 60 кбар. Расчеты проводились относительно буфера IW, уравнение для которого приведено в монографии А. А. Кадика и О. А. Луканина [17]. При-

вязка к общепринятому буферному равновесию позволяет более надежно сравнивать окислительно–восстановительные условия устойчивости расплава Fe—C—O относительно различных соединений железа, так как уменьшаются ошибки, связанные с использованием различными авторами термодинамических данных из разных источников.

Реакции окисления твердого железа и находящегося в растворе–расплаве можно описать уравнениями:

$$Fe + 1/2O_2 = FeO \qquad IW,$$

$$[Fe] + 1/2O_2 = FeO \qquad [Fe]W.$$

Разность значений фугитивности кислорода в этих равновесиях рассчитывали из выражения:

$$\Delta \ln f_{O_2} = \ln f_{O_2}^{[Fe]W} - \ln f_{O_2}^{IW} = \frac{2[G_\gamma - G_L - RT\ln(X_{Fe} \cdot \gamma_{Fe})]}{RT},$$

где G_γ и G_L — мольные величины свободной энергии твердого (γ–фазы) и расплавленного (чистого) железа, соответственно; X_{Fe} и γ_{Fe} — растворимость и коэффициент активности железа в расплаве Fe—C—O. При расчете разницы $G_\gamma - G_L$ использовали приведенную в работе [12] линию плавления железа, поскольку температуры плавления металлов определяются в экспериментах при высоком давлении с относительно хорошей точностью. При температуре плавления $G_\gamma = G_L$, а при других температурах эту разницу рассчитывали из уравнения:

$$G_\gamma - G_L = (T - T_m)\cdot\Delta S_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T}(C_P^\gamma - C_P^L)dT - \int_{T_{пл}}^{T}\frac{C_P^\gamma - C_P^L}{T}dT,$$

где $\Delta S = 7.641$ Дж/(К·моль) [Kato, Ringwood, 1984]. C_P^γ, C_P^L — теплоемкости твердого и жидкого железа, значения которых для расчетов были взяты из справочника [Barin, Knacke, 1973]. Растворимость X_{Fe} находили из сопоставления фазовых диаграмм двухкомпонентных систем Fe—C и Fe—O. Коэффициент активности γ_{Fe} принимали таким же, как в расплаве Fe—C, и рассчитывали из ве-

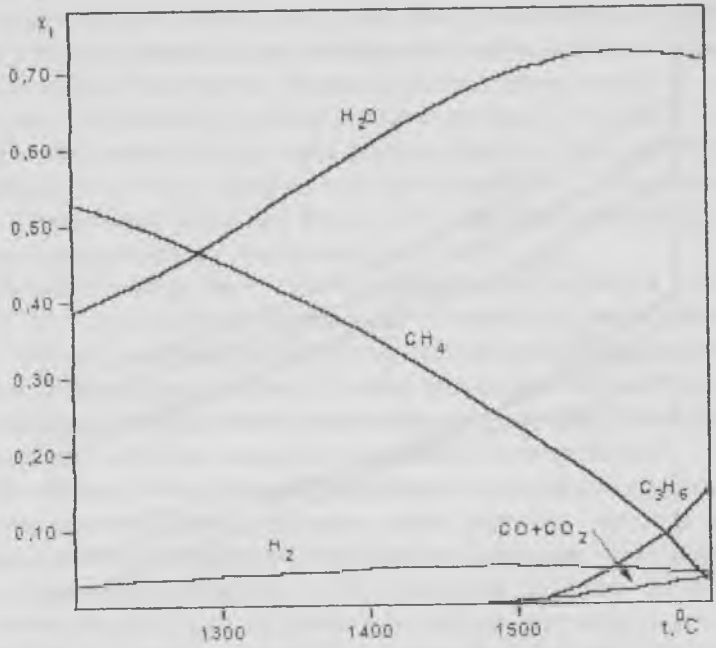


Рис. 1. Фугитивность кислорода буферных равновесии при 60 кбар. Символы буферных равновесий см. в тексте.

личины энергии смешения $E_{см} = 26\,730 + 8.8 \cdot T$ (кал/моль) и объема смешения $V_{см} = -5$ см^3/моль [16].

На рис. 1 приведена рассчитанная кривая буферного равновесия [Fe]W при 60 кбар, а также линии буферных равновесий CCO, Fe(30 вес. %)Ni(70 вес. %)—вюстит (INW), построенные по данным работы [9] и IW, железо—кварц—фаялит (IQF), вюстит—магнетит (WM) из работы [16].

Буферное равновесие [Fe]W характеризуется более высокими значениями f_{O_2}, чем IW и IQF. Следовательно, металл–углеродные расплавы устойчивы в более окислительной обстановке, чем самородное железо. При значениях f_{O_2} среды, отвечающей области между IW и [Fe]W, из железо–углеродного расплава кристаллизуется вюстит, а в более восстановительных условиях — металлическое железо.

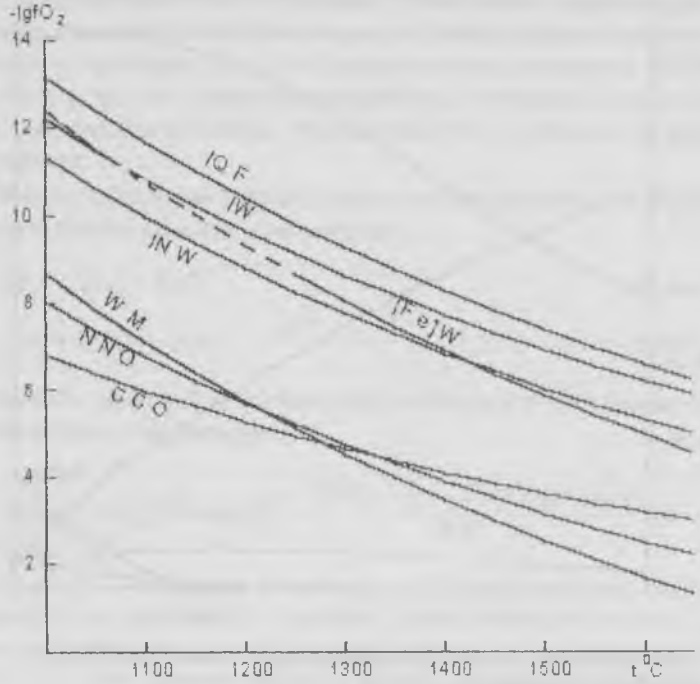


Рис. 2. Молекулярный состав буфера С—О—Н в равновесии с алмазом и буфером [Fe]W при 60 кбар.

По модели идеальной смеси реальных газов рассчитан состав флюида С—О—Н в равновесии с буфером [Fe]W (рис. 2). Методика расчета и литературные источники, из которых взяты необходимые термодинамические характеристики, приведены в работе [1]. Результаты расчета показывают, что железо–углеродные расплавы устойчивы в существенно водном флюиде с резко подчиненным содержанием метана и незначительным количеством остальных компонентов.

Экспериментальное изучение

Изучалась кристаллизация алмаза в металл–оксидно–углеродной системе. Для этого в шихту Fe(30 вес. %)Ni(70 вес. %) + графит добавляли 10—30 вес. % NiO. Смесь металлических железа и нике-

ля использовали потому, что у нее ниже температура плавления, чем у чистого железа, и она традиционно использовалась нами для выращивания кристаллов алмаза. В центральную, наиболее горячую зону помещали источник углерода (графит), а в более холодную — затравочные кристаллы алмаза размером 0.3 мм. Методика проведения опытов подробно описана в книге А. И. Чепурова и др. [1]. Температура в опытах была 1450—1500°С, давление 55—60 кбар, длительность их составляла от 5 до 40 ч.

Во всех опытах было полное превращение графита в алмаз и рост затравочных кристаллов алмаза. За несколько минут графитовая таблетка превращалась в поликристаллический алмазный композит. Превращение графита в алмаз происходит путем перекристаллизации углерода через тонкую пленку расплава. Добавление в шихту NiO могло не влиять на протекание этого процесса.

В отличие от синтеза, рост затравочных кристаллов происходил в течение длительного времени путем переноса углерода через объем металл–углеродно–кислородного расплава. На затравки были выращены кристаллы алмаза размером до 3 мм. Они имели болотно–зеленый цвет со слабо желтоватым оттенком, некоторые из них были сдвойникованы. Кристаллы алмаза содержали черные включения металла–растворителя. Грани кристаллов часто были ступенчатыми, с блочным строением.

В продуктах опытов вместе с алмазом присутствовали Fe—Ni сплав и вюстит. Параметр элементарной ячейки металлической фазы составлял 3.535 Å. По данным ASTM (карточка 23-297), это соответствует содержанию в сплаве 90 вес. % Ni. Следовательно, металл после опыта был обогащен никелем по сравнению с исходным составом. Это обусловлено тем, что часть железа в системе была израсходована на образование вюстита.

Обсуждение

В природных алмазах встречаются включения самородного железа, вюстита и, реже, магнетита. Характерно совместное нахождение их в виде однофазных или многофазных включений в одном зерне [2, 7—9]. Основываясь на парагенезисе железо–вюстит во включениях, предполагалось, что кристаллизация алмаза происходила в среде, контролируемой буфером IW [5, 6].

Полученные нами данные показали, что из металл–углеродного расплава может кристаллизоваться металл или оксид, в зависимости от окислительно–восстановительной обстановки. При равновесной раскристаллизации железо–углеродного расплава в открытой системе, в которой химический потенциал кислорода в расплаве поддерживается постоянным путем непрерывного массообмена с окружающей средой и определяется величиной фугитивности кислорода в системе, из расплава кристаллизуется одна из фаз — железо или вюстит. В закрытой системе или при достаточно быстрой кристаллизации расплава концентрация кислорода в нем изменяется. При кристаллизации железа концентрация кислорода повышается, и после достижения определенных значений X_O из расплава кристаллизуются обе фазы — железо и вюстит. Если фугитивность кислорода в системе отвечает области стабильности вюстита, то он является первой фазой, кристаллизующейся из расплава. В процессе его кристаллизации концентрация кислорода в расплаве уменьшается, что также может привести к совместной кристаллизации металлического железа и вюстита на заключительном этапе.

Природные расплавы имеют сложный химический состав. Из них могут одновременно кристаллизоваться железо и его соединения, например, вюстит, фаялит и другие. Дополнительные компоненты в системе могут сместить границу устойчивости таких расплавов еще в более окисленную область, по сравнению с железо–углеродными расплавами. Потому не исключено, что при определенных условиях из металл– и углерод–содержащих мантийных расплавов совместно с алмазом может кристаллизоваться магнетит.

Таким образом, металл–углеродные расплавы, из которых алмаз может образовываться при относительно невысоких P–T параметрах (50—60 кбар, 1400—1500°С), устойчивы в более окисленной обстановке, чем самородные металлы. Одновременно с алмазами из них могут кристаллизоваться вюстит, фаялит и другие минералы, которые встречаются в виде включений в природных алмазах. Флюидный режим в таких системах может быть преимущественно водным или более восстановительным.

Список литературы

1. *Чепуров А. И., Федоров И. И., Сонин В. М.* Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: НИЦ ОИГТМ СО РАН, 1997. 196 с.
2. *Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Поспелова Л. Н.* Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. 1981. Т. 22. № 12. С. 25—29.
3. *Garanin V. K., Kudryavtseva G. P.* Morphology, physical properties and paragenesis of inclusion–bearing diamonds from Yakutian kimberlites. Lithos, 1990. V. 25. № 1—3. P. 211—217.
4. *Буланова Г. Н, Барашков Ю. П., Тальникова С. Б., Смелова Г. Б.* Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск: Наука, 1993. 168 с.
5. *Bulanova G. P., Griffin W. L, Ryan C. G.* Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // Mineral. Magazine. 1998. V. 62. № 3. P. 409—419.
6. *Bulanova G. P.* The formation of diamond // Journal of Geochemical Exploration. 1995. V. 53. P. 1—23.
7. *Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В. и др.* Первые находки самородных металлов Cr, Ni, и α–Fe в карбонаде из алмазных месторождений Якутии // Геохимия. 1995. № 4. С. 588—591.
8. *Горшков А. И., Янь Нань Бао, Бершов Л. В. и др.* Включения самородных металлов и других минеральных фаз в алмазах из кимберлитовой трубки № 50 провинции Ляонин (Китай) // Геохимия. № 8. С. 794—804.
9. *Stachel T., Harris J. W., Brey G. P.* Rare and unusual mineral inclusions in diamond from Mwadui, Tanzania // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. № 1. P. 34—47.
10. *Чепуров А. И, Пальянов Ю. Н., Федоров И. И.* Экспериментальное исследование кристаллизации алмаза // В кн. «Минералообразование в эндогенных процессах». Новосибирск: Наука, 1987. С. 26—40.
11. *Simakov S. K.* Redox state of Earth's upper mantle peridotites under the ancient cratons and its connection with diamond genesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. № 10. P. 1811—1820.
12. *Ohtani E., Ringwood A. E., Hibberson W.* Composition of high pressure on solubility of FeO in molten iron // Earth and Planetary Science Letters. 1984. V. 71. P. 94—103.
13. *Kato T., Ringwood A. E.* Melting relationships in system Fe—FeO at high pressure: implications for the composition and formation of the Earth's core // Phys. Chem. Minerals. 1989. V. 16. P. 524—538.
14. *Ringwood A. E., Hibberson W.* The system Fe—FeO revisited // Phys. Chem. Minerals. 1990. V. 17. P. 313—319.
15. *Корсунская И. А, Каменецкая Д. С., Ершова Т. П.* Расчет Т—Р—С–диаграммы состояния системы Fe—C в области равновесий с расплавом при давлении до 100 кбар // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 3. С. 577—580.
16. *Каменецкая Д. С., Корсунская И. А.* Изменение под давлением равновесия твердых фаз с расплавом в системах металл—углерод и процесс образования алмаза // В кн. «Диаграммы состояния в материаловедении». Киев: Наукова думка, 1980. С. 28—34.
17. *Кадик А. А., Луканин О. А.* Дегазация верхней мантии при плавлении. М.: Наука, 1996. 96 с.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Р. Л. Дунин-Барковский, А. Р. Дунин-Барковский, О. В. Дроздова, С. С. Коляго, Е. М. Кожбахтеев, Е. Е. Лисицына, А. А. Марьин, В. А. Смирнов

Введение

Алмаз — уникальное вещество, само существование которого корректирует наши представления о термодинамике равновесного состояния. Алмаз при обычных условиях метастабилен. Эта метастабильность является следствием того, что преобладающими при зарождении кристалла являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики: вероятность зарождения кристалла алмаза возрастает, поскольку энергия образования его относительно простой кристаллической решетки гораздо ниже, чем энергия образования сложной гексагональной решетки графита. «Именно кинетические факторы позволяют алмазу пренебречь всесильной энтропией» [1]. Не только алмаз образуется в термодинамическом поле устойчивости графита, но и наоборот — графит образуется вместо алмаза при P–T-условиях стабильности последнего — например в силикатных расплавах [2, 3]. По-видимому, причины этого также кроются в соотношении вероятностей образования и роста зародышей, определяемых химическим составом и окислительным потенциалом расплава. Ряд исследователей приходит к заключению о том, что рост кристаллов алмаза в трубках взрыва происходил при метасоматозе кимберлитов на пневматолитовой и гидротермальной стадиях постмагматического процесса [4—11].

Для всех известных способов создания алмазных покрытий и пленок проблема синтеза алмаза в области его метастабильности заключается не в самом процессе образования алмаза, а в необходимости подавления образования стабильной фазы — графита, блокирующего зародыши алмаза [12].

Велико разнообразие продуктов синтеза метастабильного алмаза, отличающихся друг от друга составом и структурой. На основе огромного массива экспериментальных данных они подразделяются на две группы: 1) алмазы, полученные при высоких давлениях и равные или близкие им по главным свойствам алмазные пленки, синтезированные из газовой фазы при низких давлениях; 2) алмазо-

подобные пленки с существенным содержанием аморфного углерода, графита и водорода, которые получают при низких давлениях различными физическими методами (из плазмы, из атомарных и молекулярных пучков и т. д. [13].

Росту алмаза из газовой фазы посвящено огромное число публикаций; гораздо малочисленнее исследования роста его из растворов. Недавно гидротермальный синтез алмаза был осуществлен в системах металл—углерод—вода при давлении 1.4 кбар, температуре 800°С в присутствии тонкодисперсного никелевого катализатора [14]. О росте кристаллов алмаза на алмазной затравке в растворах солей галогенидов щелочных металлов при постепенном снижении температуры сообщено в [15]. Мы добились роста алмаза 1–го типа на алмазных затравках методом прямого температурного перепада при температурах ниже 100°С и атмосферном давлении в многокомпонентных кислых растворах [16].

Методика эксперимента

В нашем исследовании мы применили обычный для гидротермального синтеза метод прямого температурного градиента (зона растворения внизу, зона роста — вверху). Схема опытов показана на рис. 1. В качестве контейнеров использовали пробирки из прозрачного кварцевого стекла емкостью 50 мл, на дно которых помещали обломки измельченного особо чистого графита. Пробирки заполняли водными растворами кислот (серной, азотной, уксусной и их смесей в различных соотношениях). В верхней части пробирок помещали рамки из фторопласта с лежащими на них алмазными затравками, предоставленными ГОХРАН СССР, в виде октаэдрических кристаллов с естественной огранкой, осколков кристаллов и пластинок, сошлифованных вдоль плоскости (100).

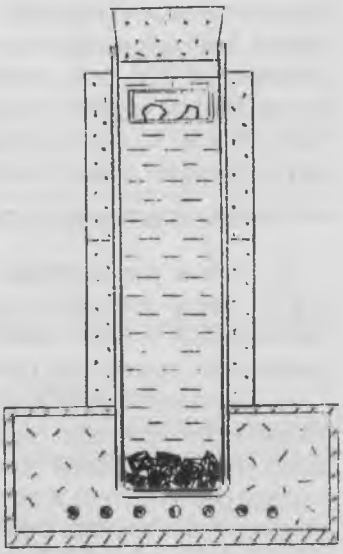


Рис. 1. Схема эксперимента.

Пробирки закрывали пробками и помещали в термостат; температуру зоны растворения поддерживали равной 98 ± 1°С, а температуру зоны роста задавали в интервале от 38 до 98°С. Время эксперимента составляло от 4 до 30 сут. По окончании опыта пробирки извлекали из термостата; затравки вынимали, промывали, высушивали, взвешивали и изучали поверхность под оптическим бинокулярным и сканирующим электронным микроскопами.

Результаты экспериментов

1. Обнаружена хорошая растворимость графита в горячих кислотных растворителях, обязательно содержащих азотную и серную кислоты; растворение усиливается при повышении температуры вплоть до кипения растворителя; оно сопровождается выделением CO_2.

2. При создании температурного перепада в 10—50° происходит наращивание алмазных затравок, находящихся в верхней, менее горячей, зоне контейнера. Величина прироста веса колеблется в широких пределах в зависимости от условий процесса и состава растворителя; в среднем она составляет 5—10 % от веса затравок, а максимально достигнутый прирост равен 25 % (прибавка веса затравки 1 мг при исходном весе 4 мг). Длительность опыта при этом составила 4 сут, т. е. скорость прироста веса была равна ~ 6 % в сутки. В этом случае температура в зоне растворения и зоне роста была 98 и 50°С, перепад температур $\Delta T = 48°$, а состав растворителя (в объемных долях) был следующий:

$$HNO_3{:}H_2SO_4{:}CH_3COOH{:}H_2 = 1{:}1{:}1{:}3.$$

3. Состав растворителя можно варьировать; при соотношении 1:3:1:1 также получены хорошие результаты; при исключении из растворителя любого компонента или малом его количестве наращивание не происходит (табл. 1).

4. Достаточно ясно видна зависимость величины прироста веса затравок от перепада температуры между зонами растворения и роста (при постоянной температуре зоны растворения, постоянном составе растворителя и почти одинаковом весе затравок). Эта зависимость представлена в табл. 2 и на рис. 2. Здесь видно, что оптимальным является перепад температур $T = 40$—50°, что соответствует температуре в зоне роста 50—60°С; при дальнейшем росте

Таблица 1

Прирост веса затравок в растворителях разного состава

Вес, мг		Привес		Состав раствора, объемн. доли			
до	после	мг	%	HNO_3	H_2SO_4	CH_3COOH	H_2O
4.2	5.2	1	25.0	1	1	1	3
4.1	4.2	0.1	2.5	0.1	2	0.1	0.5
3.8	3.9	0.1	2.7	0.1	2	2	5
4.0	4.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	5
5.1	5.2	0.1	1.9	1	1	1	0.5
3.5	3.5	0.0	0.0	1	0.1	1	3
2.8	2.8	0.0	0.0	1	1	0.1	3

Таблица 2

Прирост веса затравок в зависимости от перепада температур

ΔT, °C	ΔP	
	мг	%
0	0	0
10	0.1	2.0
20	4.8	8.0
40	9.6	16.0
50	10.8	18.0
60	3.6	6.0

Примечание: начальный вес затравок — 6 мг; температура зоны растворения 98°С.

перепада температур (уменьшении температуры в зоне роста) прирост веса резко уменьшается.

5. Осаждение графита в зоне роста не происходит.

6. Дебаеграммы кристаллов до и после наращивания одинаковы; все линии алмаза при наращивании сохраняются, а новые линии не наблюдаются.

7. При микроскопическом исследовании кристаллов видно, что наросший слой прозрачен, бесцветен, не отличается по показателю преломления от материала затравки. На гранях {111} он выглядит

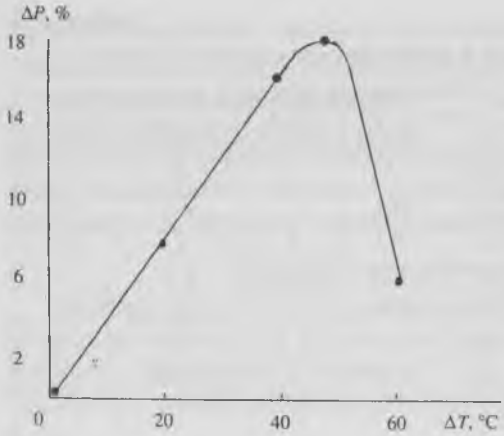


Рис. 2. Зависимость прироста веса затравок от перепада температур между зонами растворения и роста.

почти сплошным и гладким (при лучших условиях роста); в неполностью заросших участках наблюдаются ступени роста. На пластинках {100} наблюдаются щетки из четырехгранных пирамидок с треугольными гранями {111}.

Обсуждение результатов

О возможном механизме роста кристаллов. В наших экспериментах имели место следующие процессы: растворение графита; перенос растворенного углерода в зону кристаллизации; гомоэпитаксиальное осаждение углерода и рост кристаллов алмаза.

Прежде чем начинать обсуждение этих процессов, уместно привести некоторые химические свойства графита, формы нахождения его в природе и условия их образования согласно [17].

Графит кислотоупорен; в полированных шлифах ни одним из стандартных травителей не травится. При нагревании с дымящей HNO_3 чешуйчатый графит вспучивается. При длительном нагревании в смеси HNO_3 с бертолетовой солью KNO_3 образуется угольная кислота. При сплавлении с KNO_3 быстро сгорает, образуя K_2CO_3.

Порошок шунгита — промежуточного продукта между графитом и аморфным углеродом — окисляется крепкими HNO_3 и H_2SO_4 при длительном кипячении.

В природе графит нередко образует крупные скопления: он возникает при высоких температурах в условиях кристаллизации

магмы, при образовании пегматитовых и гидротермальных жил, при метаморфизме. Образование его скоплений в магматических породах связано с ассимиляцией магмой известняков, битуминозных или углистых пород. Скопления в пегматитах и гидротермальных жилах ассоциируют с кварцем, топазом, апатитом, кальцитом, вольфрамитом, флюоритом.

Приведенные данные о химических свойствах графита свидетельствуют о способности углерода вытеснять азот, серу, хлор из сильных кислот и окислителей; рост температуры способствует этому. В результате таких реакций графит превращается в угольную кислоту и ее соли, хорошо растворимые в воде, т. е. становятся способны к переносу и переотложению. Минеральные ассоциации переотложенного графита показывают, что перенос углерода осуществляется в кислых растворах, содержащих фосфорную, кремниевую, вольфрамовую, серную, угольную, фтористоводородную кислоты.

Механизм растворения графита своеобразен: в основном он состоит в интеркаляции, т. е. внедрении растворителей между слоями графита; к интеркаляции способны щелочные и переходные металлы, аммиак, галогены, сульфиды и некоторые другие молекулы [18—20]. Еще в 1938 г. Рюдофф и Гофман установили основные закономерности интеркаляции серной кислоты в графит [21]. Процесс можно представить схемой

$$C + n/2[O] + H_2SO_4 = C^{n+}(HSO_4)^-(H_2SO_4)_x + n/2H_2O,$$

где С — графит, О — окислитель, $C^{n+}(HSO_4)^-(H_2SO_4)$ — бисульфат графита. Окислителем может быть азотная кислота, поставляющая интеркаляту кислород по реакции

$$2HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + O + H_2O.$$

Отличительной особенностью интеркаляции является наличие целого спектра соединений, различающихся составом и строением; они называются ступенями. Номер ступени определяется чередованием слоев графита и интеркалята и равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества. Внедрение происходит упорядоченно: сначала образуются высшие ступени, а при

увеличении времени взаимодействия — низшие: 1 и 2 [22]. При гидролизе бисульфата графита получается окисленный графит, а при дальнейшем воздействии на него серной кислоты и окислителя происходит переокисление графитовой матрицы с разрывом связей внутри графитовых колец и образование аморфного углерода [23].

Таким образом, в наших экспериментах появляется аморфный углерод, бисульфат графита, углекислота; углерод приобретает способность переноситься водным раствором и переотлагаться в зоне кристаллизации. Роль серной и азотной кислот в растворении графита и переносе углерода теперь понятна; роль уксусной кислоты осталась неясной. Можно предположить, что она выполняет функцию комплексообразователя, намного более устойчивого в горячих растворах крепких кислот, чем угольная кислота, которая разлагается в них с выделением углекислого газа. Поскольку в процессе эксперимента графит до конца присутствует в зоне растворения, можно считать, что раствор постоянно насыщен углеродом.

Попав в наименее нагретую зону кристаллизации, раствор становится пересыщенным углеродом. При соприкосновении с поверхностью затравки атомы «избыточного» углерода остаются на ней и блуждают до нахождения ступени» или излома на краю растущего двумерного зародыша алмаза, а затем встраиваются в его решетку. Разрушившая графит интеркаляция не действует на алмаз; в данном растворителе он оказывается единственной устойчивой фазой.

Подобный механизм может действовать и в природе на поздних стадиях поствулканического процесса (в частности, в трубках взрыва). Для этого необходимо лишь наличие источника углерода (в виде углей, нефти или карбонатов), кислых поствулканических растворов и субмикроскопических зародышей алмазов. Необходимые невысокие температуры и перепад температур в районах поствулканической деятельности всегда имеются. Отметим, что «алмазная пыль» и макроскопические алмазы уже обнаружены на Камчатке.

О скорости наращивания. Конечно, скорость наращивания невелика: лишь в наилучшем случае она составила 6 % в сутки, а рядовые ее значения — 0.5—1 % в сутки. Однако даже при $V = 0.5$ % в сутки прирост за 1 месяц составит 15 %; если взять исходный ал-

мазный порошок весом 1 кг, то через месяц получим дополнительно 150 г алмаза — не израсходовав практически ничего, кроме пренебрежимо малого количества энергии. Кроме того, путем оптимизации состава растворителя и условий ведения процесса его производительность может быть значительно повышена.

О возможности легирования. Нам представляется, что рост алмаза из раствора сильных кислот предоставляет широкие возможности легирования растущего слоя различными донорно–акцепторными примесями (N, B и др.) в нужной концентрации, что важно для создания на основе синтетического алмаза терморезисторов для датчиков температуры, работающих в жестких условиях высоких температур и агрессивных сред [24], для детекторов ядерных излучений [25], активных лазерных сред и устройств полупроводниковой электроники с уникальными свойствами.

Заключение

Авторы глубоко благодарны И. С. Резу за интерес к данному исследованию, полезные советы и помощь в получении алмазного затравочного материала.

Список литературы

1. Алмаз в электронной технике. Предисловие редактора. М., 1996.
2. *Wentorf R. H.* Solution of carbon at high pressure // Ber. der Bunsengesells. 1966. V. 70. № 9—10. P. 975—982.
3. *Чепуров А. И., Сонин В. М.* О кристаллизации углерода в силикатных и металл–силикатных системах при высоком давлении // ГиГ. 1987. № 10. С. 78—81.
4. *Боткунов А. И.* Некоторые закономерности распределения алмазов в трубке «Мир» // Записки ВМО. 1964. Сер. 2. Ч. 93. Вып. 4. С. 424—435.
5. *Boyd S. R., Pineaau F., Javoy M.* Modelling the growth of natural diamond // Chem. Geol. 1994. V. 116. № 1—2. P. 29—42.
6. *Solovjeva R. V. et al.* The rote of fO_2 regime in evolution of mantle metasomatism and diamond formation // Sixth Int. Kimberlite Conf.: Extended abstr. Nov. UIGGM SB RAS. 1995.
7. *Никольский Н. С.* Роль флюидов в образовании графита, алмаза и когенита // Всес. совещ. по геохимии углерода. М.: Изд. ГЕОХИ АН СССР, 1981. С. 190—193.
8. *Garanin V. K. Posukhova T. V.* Morphology and growth history of diamond in Arkhangelsk kimberlite pips // Sixth Int. Kimberlite Conf. Extended abstr. Novosibirsk, UIGGM SB RAS. 1995.
9. *Бартошинский З. В. и др.* Газовые примеси в алмазах Якутии // Минералогический сб. Львовского ун–та. 1987. № 41. Вып. 1.

10. *Бартошинский З. В.* Летучие в алмазах из северной части Русской платформы // Минералогический сборник Львовского ун-та. 1990. № 44. Вып. 2. С. 14—18.
11. *Тальникова С. Б., Барашков Ю. П., Сворень И. Н.* Состав и содержание газов в алмазах эклогитового и ультраосновного парагенезиса из кимберлитовых трубок Якутии // УДАН СССР. 1991. Т. 321. № 1. С. 194—196.
12. *Федосеев Д. В., Варнин В. П., Дерягин Б. В.* Синтез алмаза в области его термодинамической метастабильности // Успехи химии. 1984. Т. I III. Вып. 5.
13. *Lux B., Haubner R.* Nucleation and growth of low-pressure diamond // Diamond and diamond-like films and coating N—J.—L. 1991.
14. *Zhao X.-Z., Roy R., Cherian K. A., Badzun A.*// Nature (Gr. Brit.). 1997. V.385. № 6616. P. 513—515.
15. *Anthony T. R.* Method of diamond making // Diamond and diamond-like films and coating. N—J.—L. 1991.
16. *Дунин-Барковский Р. Л. и др.* Способ выращивания кристаллов алмаза. А. с. СССР № 1522789.
17. Минералы. М.: Изд. АН СССР, 1960. Т. 1. С. 71—73.
18. *Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
19. *Вольпин М. Е.* Комплексы графита с переходными металлами — новый класс металлорганических соединений // Вестник АН СССР. 1960. № 3. С. 21—27.
20. *Жорин В. А., Алексеев Н. И., Грознов И. Н. и др.* Разрушение частиц металла и начальные стадии образования молекулярных комплексов металлов со слоистыми соединениями при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций // ДАН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 134—141.
21. *Rudoff W., Hofman U.* // Physik Chem. 1938. B. 238. № 1. P. 7—50.
22. *Rudoff W.* // Z. Physik Chem. 1940. B. 45. № 1—2. P. 42—68.
23. *Ионов С. Г., Гулиш О. К., Медовой А. Н., Скипетрова Л. А.* Аморфизация графита в процессе внедрения серной кислоты в присутствие окислителей // Труды III Международн. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 186—192.
24. *Крячков В. А., Хряпенков С. Е.* О возможностях получения кристаллов синтетического полупроводникового алмаза приборного качества // Тр. III Межд. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 276—283.
25. *Козлов С. Ф.* Алмазные детекторы ядерных излучений // Алмаз в электронной технике. М., 1996.

TOP–SEEDED SOLUTION GROWTH OF CLBO CRYSTALS, THE OPTICAL INGOMOGENEITY

N. A. Pylneva, N. G. Kononova, A. M. Yurkin, A. E. Kokh, G. G. Bazarova, V. I. Danilov, I. A. Lisova, N. L. Tsirkina

Introduction

Cesium lithium borate — $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) [1, 2] is a promising material for non–linear optics due to appropriate combination of the wide area of transparency and high non–linear range providing a possibility to produce large crystals. CLBO melts congruently at $T = 848°C$. It can be grown from a stoichiometric charge and from a melt–solution. According to literature data CLBO single crystal can be produced from the fluxes with the excess or lack of boron oxide B_2O_3 [3, 4]. Phase diagram of $Cs_2O + Li_2O—B_2O_3$ system with B_2O_3 content ranging from 66.7 to 80 mol. % was previously studied by the differential thermal analysis (DTA) and X–ray powder diffraction method (XRD) [3]. CLBO phase was obtained from a charge with B_2O_3 content varied from 69.2 to 80 mol. %. CLBO crystals of 29×20×22 mm in size were grown from 75 mol. % B_2O_3 stoichiometric charge and crystals of 50×22×27 mm in size from 73.3 mol. % B_2O_3charge. The crystal growth was performed by means of the top–seeded Kyropoulos method. CLBO crystals of 60×45×20 mm in size were grown from overcooled stoichiometric melts at a constant temperature in vertical thermal gradient conditions and with the rotation of a seed [4]. As–grown crystals were mostly clear and free from cracks and other visible defects.

Substantial advances in growth technology of large CLBO crystals by melt–solution method have, however, not resulted in the fabrication of CLBO crystals of high optical uniformity. CLBO cell parameters vary in different specimens in the intervals: $a_0 = 10.46—10.49$ Å and $c_0 = 8.94—9.02$ Å. The authors of [5] believe that this could be related to the imperfect structure of a crystals or thermal regime of its cooling after the growth stop. The solvents which are responsible for the decrease of crystallization temperature and melt viscosity exert a pronounced influence on the growth of high–quality crystals. In this paper we report the results on the growth of $CsLiB_6O_{10}$ crystals obtained using various solvents which can be the products of interactions in the $Li_2O—Cs_2O–B_2O_3—MoO_3$ system.

Experimental procedure

The grades of starting reagents used in this investigations were 99.997 % (Li_2CO_3, Cs_2CO, B_2O_3), and 99.99 % (MoO_3). Initial molybdates and borates were obtained by stepped annealing of stoichiometric amounts of Li_2CO_3, Cs_2CO_3, B_2O_3 and MoO_3. Depending on the concentration of the components and the temperature in the Li_2O—Cs_2O—B_2O_3—MoO_3 system, the following molybdates can be generated: Li_2MoO_4, Cs_2MoO_4, $LiCsMoO_4$; borates: $CsLiB_6O_{10}$, $Li_2B_4O_7$, and chemical reactions are possible between them. Therefore, $CsLiB_6O_{10}$—Li_2MoO_4, $CsLiB_6O_{10}$—Cs_2MoO_4 and $CsLiB_6O_{10}$—$LiCsMoO_4$ systems were studied by the method of solid–state reaction with molar ratio of initial components at 2:1, 1:1 and 1:2. In order to achieve the constancy of phase composition in the samples, the temperature processing was alternated with powdering of initial substance and intermediate components of the system. The stepped annealing has been carried out at the following temperatures: 300°C — 30 hrs, 400°C — 24 hrs, 580—600°C — 40 hrs, 700—750°C — 40 hrs. The achievement of equilibrium was controlled by the method of XRD (DRON–3 diffractometer with Cu–K_α radiation).

To investigate the $CsLiB_6O_{10}$—solvent systems by the method of spontaneous crystallization in a solution–melt, the molar rate and amounts of components were taken according to the calculated composition and initial weight of the flux (40 g). After mixing, the charge was placed into a platinum crucible (40 mm in diameter, 50 cm^3 in volume) and was heated in a furnace at 850°C until the charge was completely melted. The flux was homogenized at 950°C for 2 hours and then cooled to 800—850°C depending on the initial composition. The crystallization was achieved on a platinum loop, approaching the point of saturation by decreasing temperature by 1°C/h. The visual observation of the process was carried out through an upper lid's aperture.

In order to prepare the flux for crystal growth small amounts of pre–mixtured charge, consisted of Li_2CO_3, Cs_2CO_3, B_2O_3 and MoO_3 powders were added in a platinum crucible of 60 mm in diameter and 70 mm in height. The crucible was placed in the center of the furnace heated to 850°C. After melting, the process was repeated until all the volume of the charge was melted completely. The flux was homogenized at 950°C for 16 hours and then cooled rapidly to a temperature of approximately

20°C above the temperature of saturation. The CLBO seed was gradually inserted in the furnace and brought in contact with the flux for 0.5—1 hour. Then the temperature of the flux was reduced rapidly to the saturation temperature that varied in the range of 840—790°C, depending on the composition. The CLBO crystals were grown from the flux by the temperature decrement method without rotating and pulling. The rate of the temperature decrement was 1—2°C/day. The experiments were carried out in a high temperature resistant furnace with the axial and radial temperature gradients of 1—1.5°C/cm. The furnace temperature was maintained by a programmable, high precision controller RIF–101 and Pt—Pt–10 % Rh thermocouple with an accuracy of ±0.05°C. The duration of the crystal growth was up to 30 days. The grown crystal was separated from the flux and cooled slowly in a furnace for 2 days to room temperature. All the conditions of melting and preparation of homogeneous flux have been found experimentally. The saturation temperature was determined by observation of the processes of CLBO crystals growth–dissolution in the melt.

Results and discussion

$CsLiB_6O_{10}$ was produced by a solid-state reaction from LiB_3O_5 and CsB_3O_5 at a stoichiometric ratio of 1:1. The DTA curves of 1:1 mixture of initial borates are shown on Fig. 1. Two endothermic effects at the temperatures of 750°C and 848°C are registered on the DTA curves. Due to the absence of an exothermic effect of the reaction we can suppose that an exothermic effect is overlapped by the endothennic at 750°C (eutectic), i. e., both interaction and creation of eutectic take place simultaneously, and this is not contradict with the experimental data. According to XRD analysis data, $CsLiB_6O_{10}$ is formed at 700—750°C from initial triborates, which is in good agreement with the literature [6]. During the investigation of the LiB_3O_5—CsB_3O_5 system, the eutectic horizontal temperature was found to be 750°C. CLBO melts congruently at 848°C.

In order to avoid inclusion of a non–isomorphous solvent components into a crystal, the search of the solvents was made among the systems which had a common cation with a crystal, in particular in the Li_2MoO_4—Cs_2MoO_4 system (Table 1). The addition of MoO_3 decreases viscosity and improves intermixing in the melt. As the result of initial crystallization in the $CsLiB_6O_{10}$—solvent systems, small $CsLiB_6O_{10}$ and

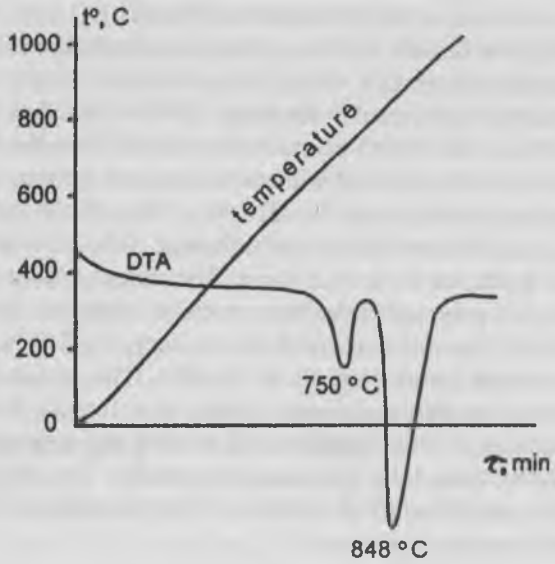


Fig. 1. Differential thermal analysis (DTA) curve of $Li_2O{\cdot}3B_2O_3$—$Cs_2O{\cdot}sB_{23}$ (1:1) mechanical mixture

Table 1

Nonvariant points of the phase diagram of Li_2MoO_4—Cs_2MoO_4 system [7]

Melting temperature, °C	Content, mol. %		Solid phases	Point characterization
	Li_2MoO_4	$Cs2MoO_4$		
709	100	0	Li_2MoO_4	Compound
625	75	25	Li_2MoO_4; $LiCsMoO_4$	Eutectic 1
790	50	50	$LiCsMoO_4$	Compound
725	20	80	$LiCsMoO_4$; Cs_2MoO_4	Eutectic 2

$Li_2B_4O_7$ crystals, up to 3 mm in size, were obtained. The crystals were easily separated from the flux and could be identified by XRD method (Fig. 2, *a, b*). XRD data of the $CsLiB_6O_{10}$ and $Li_2B_4O_7$ crystals were identical to those of the borates obtained by a solid–state synthesis. The experimental results are shown in Table 2. For various solvents,

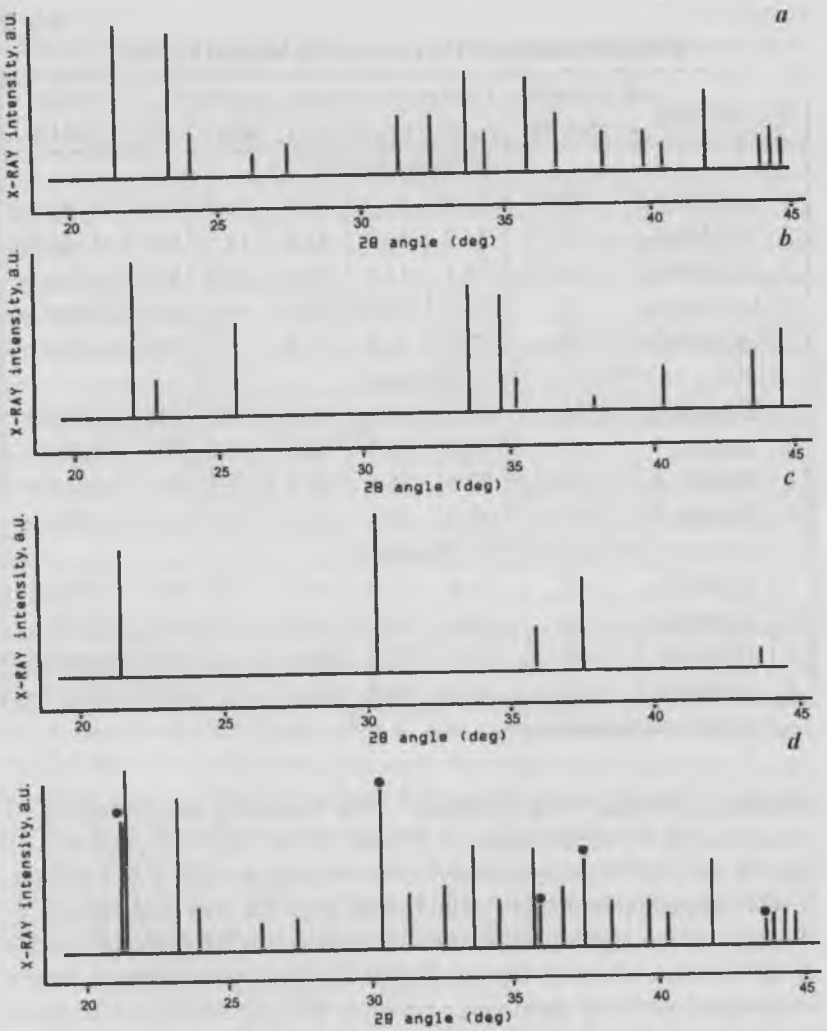


Fig. 2. XRD spectra of $CsLiB_6O_{10}$ (*a*), Li2B4O7 (*b*), $LiCsMoO_4$ (*c*), $CsLiB_6O_{10}$ + $LiCsMoO_4$ (*d*).
Peaks ● are for $LiCsMoO_4$, other peaks are for $CsLiB_6O_{10}$.

Table 2

Phase formation in the $CsLiB_6O_{10}$–solvent system

№	Solvents	$CsLiB_6O_{10}$, mol. %	Content of the melt, mol. %				T_c, °C	Phase (XRD)
			Cs_2O	Li_2O	B_2O_3	MoO_3		
System 1								
1	$LiCsMoO_4$	50	16.7	16.7	50.0	16.7	798	$CsLiB_6O_{10}$
2	$LiCsMoO_4$	55	16.2	16.2	53.3	14.3	806	$CsLiB_6O_{10}$
3	$LiCsMoO_4$	66	15.1	15.1	59.5	10.3	817	$CsLiB_6O_{10}$
4	$LiCsMoO_4$	75	14.6	14.6	62.4	8.4	828	$CsLiB_6O_{10}$
5	$LiCsMoO_4$	100	12.5	12.5	75.0	—	848	$CsLiB_6O_{10}$
System 2								
1	Eutectic 1	56	12.5	23.4	42.3	21.8	818	$Li_2B_4O_7$
2	Eutectic 1	67	12.5	20.9	49.6	17.0	823	$Li_2B_4O_7$
3	Eutectic 1	76	12.5	18.8	56.3	12.4	818	$Li_2B_4O_7$
4	Eutectic 1	85	12.5	16.6	62.9	8.0	820	$CsLiB_6O_{10}$
System 3								
1	Li_2MoO_4	42	7.4	27.9	44.7	20.6	840	$Li_2B_4O_7$
2	Li_2MoO_4	53	8.6	24.2	51.7	15.5	832	$Li_2B_4O_7$
3	Li_2MoO_4	66	9.9	20.3	59.4	10.4	810	$Li_2B_4O_7$
4	Li_2MoO_4	81	11.1	16.6	67.1	5.2	823	$CsLiB_6O_{10}$

T_c — crystallization temperature.

$CsLiB_6O_{10}$ crystals were produced at the following concentrations of $CsLiB_6O_{10}$ in an initial charge: ⩾ 50 mol. % for $LiCsMoO_4$ solvent, 81 mol. % for Li_2MoO_4 solvent and 85 mol. % using eutectic 1 as a solvent. It was impossible to obtain crystallization from the melt with eutectic 2. A single–phase crystallization was not achieved in the systems 2 and 3 at all the range of concentrations (Table 2). This indicates that a chemical interaction of the dissolving substance with the solvent takes place, thus forming the collateral phases. In order to confirm the chemical interaction of the $CsLiB_6O_{10}$ with the solvent, the molybdate–borate systems have been studied by means of solid–state reaction. The results are presented in Table 3. The example of XRD data for the mixture of the phases is shown in Fig. 2, *d* ($CsLiB_6O_{10}$—$LiCsMoO_4$ system, see table 3).

Table 3

Phase content in the $CsLiB_6O_{10}$—solvent system from XRD analysis

System Molar rate	Phase content 700°C—750°C (Subsolidus region)
$CsLiB_6O_{10}$—$LiCsMoO_4$	
2:1	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$
1:1	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$
1:2	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$
$CsLiB_6O_{10}$—Li_2MoO_4	
2:1	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$, Li_2BO_4
1:1	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$, Li_2BO_4
1:2	$CsLiB_6O_{10}$, $LiCsMoO_4$, Li_2BO_4
$CsLiB_6O_{10}$—Cs_2MoO_4	
2:1	$LiCsMoO_4$, Li_2MoO_4, $Li_2B_4O_7$
1:1	$LiCsMoO_4$, Li_2MoO_4, $Li_2B_4O_7$
1:2	$LiCsMoO_4$, Li_2MoO_4, $Li_2B_4O_7$

As the experimental results show, a single phase crystallization in a wide range of concentrations can be obtained in the $CsLiB_6O_{10}$—$LiCsMoO_4$ system. The investigation of this system by a solid–state reaction has shown that for the studied area of concentrations, an interaction between the components was not observed, so that $LiCsMoO_4$ can be considered as efficient solvent for the growth of $CsLiB_6O_{10}$ single crystal. In all the other cases formation of $Li_2B_4O_7$ was observed.

Two compounds, $CsLiB_6O_{10}$ and $Li_2B_4O_7$, are crystallized in the Li_2O—Cs_2O–B_2O_3—MoO_3 system at the temperature range of 950—800°C, which are at a movable equilibrium in the melt:

$$2CsLiB_6O_{10} \leftrightarrow Li_2B_4O_7 + Cs_2O + 4BiO_3.$$

Boron and cesium oxides influence in the shift of equilibrium. An increase of B_2O_3 concentration in the melt results in shifting the equilibrium to the left side of equation, therefore promoting formation of $CsLiB_6O_{10}$. In the investigated systems, an insignificant change of the Cs_2O concentration in the melt is observed. However, the change of Cs_2O concentration in the melt can be seen by comparing the experi-

ments with the constant content of B_2O_3. Thus, in the systems 1 and 3 (N3), with B_2O_3 content of 59.5 mol. % and 59.4 mol. % respectively the Cs_2O concentration in the system 1 is as high as 1.53 times larger (15.10/9.90 %) than in the system 3. In both cases, the increase of B_2O_3 and Cs_2O concentration leads to a shift in equilibrium to the left, and an increase of a $CsLiB_6O_{10}$ crystallization region (Table 2).

The results of the $CsLiB_6O_{10}$—solvent system investigation by a solution-growth crystallization (Table 2) and a solid-state reaction (Table 3) show that it is possible to obtain only the $CsLiB_6O_{10}$ in a wide range of $CsLiB_6O_{10}$ concentrations in the $LiCsMoO_4$—$CsLiB_6O_{10}$ system. We should note, that in the $CsLiB_6O_{10}$—Cs_2MoO_4 system (Table 3), $CsLiB_6O_{10}$ is unstable. Its formation is suppressed by creation of $Li_2B_4O_7$, $LiCsMoO_4$ and Li_2MoO_4. Apparently, this explains the impossibility of a $CsLiB_6O_{10}$ crystallization from a solution–melt with eutectic 2 (Table 1). In this case the glass formation was observed. The results of the investigations are shown in Fig. 3. Studies of phase relationships in the Cs_2O—Li_2O—B_2O_3—MoO_3 are being continued.

Originally, in order to obtain a seed, the above–described method of spontaneous crystallization on a platinum loop was used. We should note that the crystals produced by this method, had the habitus with the [101] direction is preferable for the crystal growth. These crystals were up to 20×15×7 mm in size and 8.5 g in weight.

Later, the CLBO crystal growth was performed from a $LiCsMoO_4$ solvent for a seed along the [001], [101] and [100] directions by means of the temperature decrease method. The size of the crystals was 60×40×20 mm. Their lattice parameters were varied from sample to sample in the following range: a_0 = 10.471—10.468 Å and c_0 = 8.982—8.918 Å [8].

The growth of the doped CLBO crystal was performed from the $CsLiMoO_4$ solvent, with an addition of 1 wt % of Al_2O_3. This amount of Al_2O_3 addition has significantly decreased the temperature of the saturation melt. The lattice parameters were determined to be a_0 = 10.480 Å, c_0 = 8.944 Å. The content of Al in a CLBO crystal was measured by the atomic–absorption analysis method on Z–8000 spectrophotometer, and found to be varied within 0.05 wt %.

CLBO crystals were optically clear, without visible cracks and inclusions. The formation of cracks was not observed on our CLBO crystals

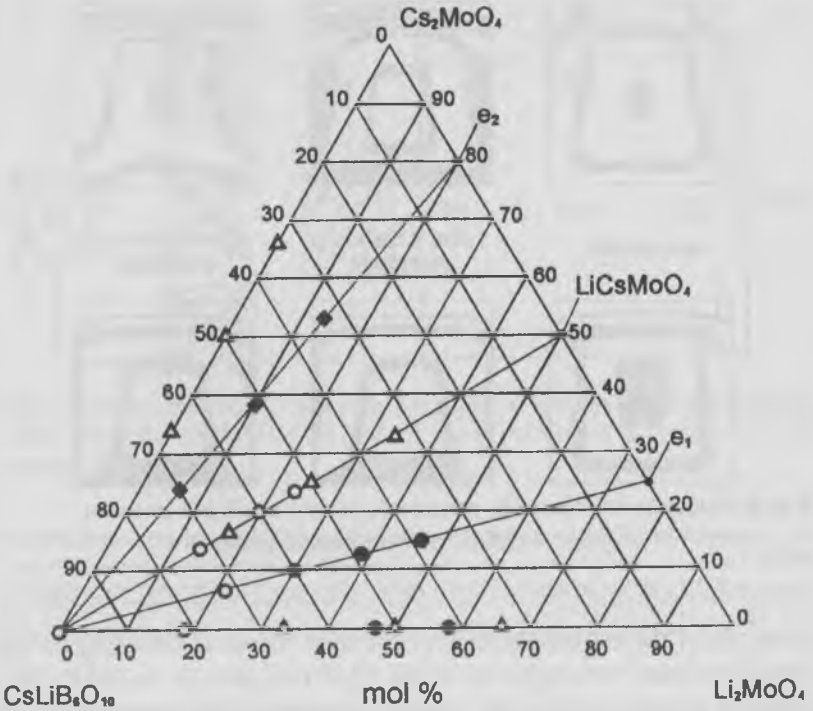


Fig. 3. $CsLiB_6O_{10}$—Cs_2MoO_4—Li_2MoO_4 ternary system.
The points of crystallised phases: ○ — $CsLiB_6O_{10}$; ● — $Li_2B_4O_7$; ◆ — glass (method of spontaneous crystallization); Δ — the mixture of phases (see Table. 3) e_1, e_2 — eutectics 1 and 2, respectively.

during 2 years storage in a dessicator. However, the exposition of a crystal in the air for 2—3 weeks has led to the formation of small cracks on the crystal surface, apparently due to the development of a strained layer.

In all of the optical elements prepared for generation tests, strong optical inhomogeneity was observed. The typical orthoscope pictures of the elements prepared for the 4th harmonic generation on Nd:YAG laser, are shown in Fig. 4. These pictures were obtained in a conoscope, using a parallel beam of the monochromatic polarized light. The addition of Al into a crystal did not influence much to the orthoscope pictures. The

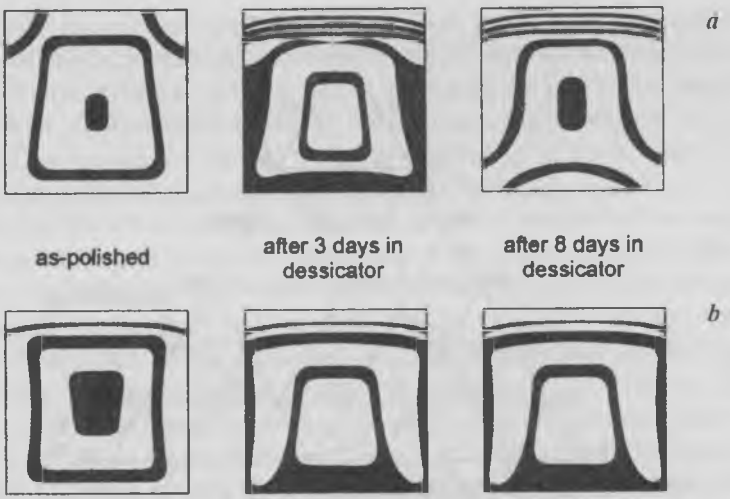


Fig. 4. Change in due course of orthoscopic patterns of CLBO elements.
a — Grown from $LiCsMoQ_4$ solvent; *b* — Grown from $LiCsMoO_4$ solvent with addition of Al_2O_3.

character of the orthoscope pictures and their change in time suggest the idea that optical inhomogeneity in the CLBO crystals are caused by mechanical tensions. In fact, the induced biaxiality of the elements cutted along the optical axis, conducted in a conoscope with monochromatic point source of polarized light, gives an interesting picture (Fig. 5). The value of biaxiality and therefore, the mechanical tension value, varied greatly over the aperture of the elements. In the center of aperture it was close to zero, while on the edges it reached the value of 2.5 (see Table 4). The symmetry of the picture, and the fact that the pictures are not changed essentially over the elements cutted from different CLBO crystals or different parts of a given crystal, allows us to confirm the suggestion that the mechanical tensions in CLBO may appear during optical processing.

At present, the origin of the mechanical strength in CLBO crystal is not yet clear to us. As the authors of [9] affirm, it may be associated with the formation of $5B_2O_3{\times}Cs_2O{\times}8H_2O$ crystal hydrate. On the other hand, if the CLBO lattice is not elastic enough, we should not exclude

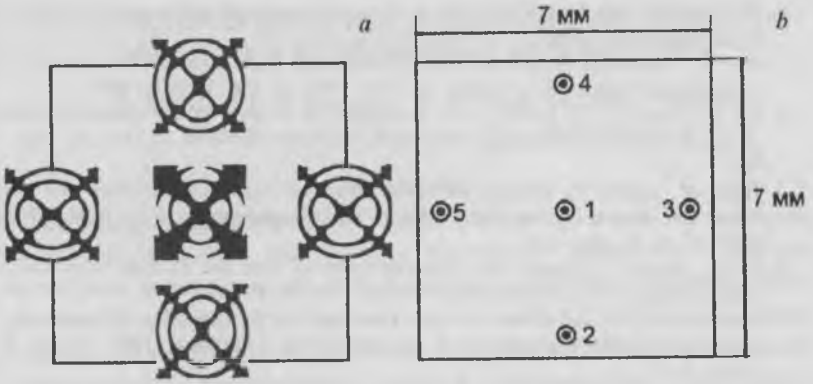


Fig. 5. Conoscopic patterns in a different points of aperture of CLBO elements cutted along the optical axis (*a*). Fig (*b*) shows position of the points over the aperture.

Table 4

Induced biaxiality in CLBO crystal

Points over aperture of the crystal	With freshly prepared surface	7 days later
1	1	0
2	1.9	1.6
3	1.75	1.1
4	1.7	1.5
5	2.5	0.8

that the mechanical strengths are formed as the result of the optical processing of the crystal.

Acknowledgements

We would like to thank V. A. Gusev (Institute of Mineralogy and Petrography) for absorption spectra measurements and Y. K. Nizienko (Institute for Innovations and Fusion Research) for estimations of nonlinear characteristics of CLBO crystals.

References

1. *Mori Y., Kuroda I., Nakajinia S. et al.* New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. №13. P. 1818—1820,

2. *Tu J.-M., Keszler D. A.* $CsLiB_6O_{10}$: a noncentrosymmetric polyborate // Materials Research Bulletin. 1995. V. 30. №2. P. 209—215.
3. *Mori Y., Kuroda I., Nakajinia S. et al.* Growth of a nonlinear optical crystal: cesium lithium borate // J. of Crystal Growth. 1995. V. 156. P. 307—309.
4. *Ryu G., Yoon Ch. S., Han T. P. J., Gallagher H. G.* Growth and characterization of $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) crystals // J. of Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 492—500.
5. *Takee H., Suzuld T., Mamiya M., et al.* Thermal expansions of pure and Al-doped $CsLiB_6O_{10}$ crystals for nonlinear optical applications // J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 126—128.
6. *Bai K., Jung S. T.* Growth and characterization of pure and Er-doped $CsLiB_6O_{10}$ single crystals // J. of Crystal Growth. 1998. V. 186. P. 612—615.
7. *Samuseva R. G., Bobkova M. B., Pluschev V. E.* Li_2MoO_4—$Rb_{2Mo}O_4$ and Li_2MoO_4—Cs_2MoO_4 systems // J. of Neorganical Chemistry. 1969. V. 14. P. 3140—3142.
8. *Pylneva N. A., Kononova N. G., Lisova I. A. et al.* Growth and properties of CLBO crystals // Materials of III International Conferense: The Crystals: growth, properties, real strusture and application, Alexandrov: VNIISIMS, 1997.
9. *Taguchi A., Miyamoto A., Mory Y. et al.* Effects of the moisture on CLBO // Advanced solid state lasers. 1997. V. 10. P. 19—23.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ Ge, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТФ

О. М. Алимов, К. Е. Аношин, В. Д. Голышев, М. А. Гоник, Л. В. Рябыкина, С. В. Быкова, В. Б. Цветовский

Введение

Благодаря непрерывному расширению области применения полупроводниковой электроники постоянно существует высокая потребность в монокристаллах высокого качества. Свойства полупроводниковых кристаллов определяются концентрацией примеси и дефектами структуры кристалла. Так что требование улучшения однородности электронных свойств эквивалентно требованию более однородного распределения примесей и дефектов.

Поэтому задачи целенаправленного управления дислокационной структурой и более однородного распределения легирующей примеси в объемных кристаллах полупроводников, выращиваемых из расплава, относятся к числу наиболее актуальных в области технологии и материаловедения полупроводников.

Избежать чрезмерных затрат труда и времени для решения такой задачи позволяет эксперимент с использованием метода выращивания в осевом тепловом потоке вблизи фронта кристаллизации (ОТФ–метод) [1]. Метод ОТФ дает возможность точно контролировать тепловые условия вблизи фронта кристаллизации [2]. Он обеспечивает плоскую форму фронта кристаллизации, что дает возможность обеспечить идентичность условий роста на всем сечении кристалла. При использовании метода ОТФ подавляется естественная конвекция [3]. Поэтому рост идет в условиях малой интенсивности течения расплава, что исключает влияние турбулентных пульсаций на микронеоднородность. Метод позволяет управлять продольным и поперечным распределением примеси [4].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий выращивания монокристаллов Ge, легированного Sb, на формирование дислокационной структуры и распределение легирующей примеси при использовании ОТФ–метода.

Описание методики исследований

Схема ОТФ–кристаллизатора представлена на рис. 1, *а*. В начальном положении ОТФ–нагреватель устанавливался на расстоя-

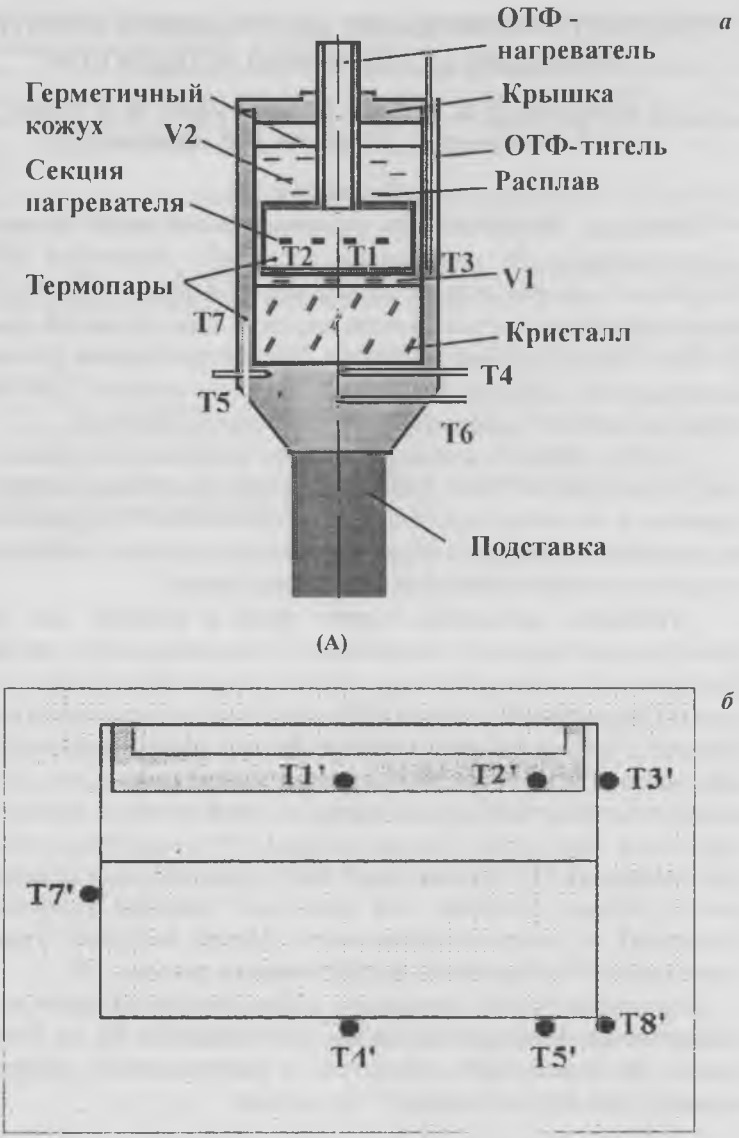


Рис. 1. *а* — схема ОТФ1–кристаллизатора; *б* — схема расчетной области системы расплав—кристалл.

нии d_0=15 мм от дна тигля, на котором была расположена затравка. В качестве затравки использовался плоскопараллельный диск диаметром 46 мм и высотой 10 мм. Плотность дислокаций в затравке составляла $N_d = 10^4$—10^5 см$^{-2}$ (звезда–кольцо). Затравка была выращена методом Чохральского. Монокристаллы Ge, легированные Sb, выращивались в направлении [111] в графитовом тигле, внутренний диаметр которого составлял 46 мм, в атмосфере Ar.

Для исключения переходного процесса, обусловленного формированием на фронте кристаллизации стационарного распределения концентрации примеси, производилось дополнительное легирование зоны V_1 под ОТФ–нагревателем по сравнению с зоной V_2 над ОТФ–нагревателем. Концентрации легирующей примеси в зонах V_1 и V_2 связаны между собой соотношением $C_1 = C_2/k$, где k — равновесный коэффициент распределения.

Для получения этого результата сверху затравки располагалась таблетка поликристаллического Ge высотой 3 мм, с количеством примеси, необходимым для получения расчетной концентрации примеси в кристалле с учетом проплавления 5 мм затравки. При нагреве под нагревателем по центру кристалла создавался слой расплава высотой 10 мм. С учетом постоянства осевого градиента температуры в ходе процесса эта величина в процессе роста сохранялась постоянной.

Управление температурным полем в процессе роста осуществлялось с помощью фонового и ОТФ–нагревателей по показаниям термодатчиков T_1—T_6, размещенных по границам объёма системы кристалл—расплав. Фоновые нагреватели печи, создающие заданный уровень температуры, на рис. 1 не показаны. Задача управления требуемыми тепловыми условиями в процессе роста (в процессе опускания тигля с постоянной скоростью V) сводилась к задаче определения требуемой временной температурной зависимости на границе объема и к поддержанию этой зависимости средствами автоматизации. Скорость охлаждения нижней части затравки при опускании тигля вниз со скоростью 9 мм/ч составляла 21 град/ч.

Эксперимент проводился с использованием автоматизированной системы управления на базе микропроцессорного контроллера «МС 1212», измерительной системы на базе IBM PC, устройств

связи с объектом в стандарте CAMAC и высокоточных цифровых измерительных приборов для измерения сигналов низкого уровня.

Задача исследований состояла в исследовании влияния изменения величины радиального градиента температуры на формирование дислокационной структуры и на распределение легирующей примеси. Поэтому процесс кристаллизации был разделен на два этапа. На первом этапе мощность ОТФ–нагревателя постоянна. На втором этапе производилось увеличение мощности ОТФ–нагревателя при поддержании значения температуры в точке T_1. Температура T_1 поддерживалась постоянной с помощью фонового нагревателя. Это вело при изменении мощности ОТФ–нагревателя к изменению формы фронта за счет уменьшения температуры в точке T_3 и изменению радиального градиента.

Для расчета температурных полей в системе кристалл—расплав использовалась программа разработанная Н. В. Марченко в ЦТИ «Термо» г. Александров. В программе стационарное температурное поле и положение фронта кристаллизации рассчитываются методом асимптотического стационирования [5], который называют также методом асимптотического установления. Для производства временного шага используется схема переменных направлений [6]. Эта схема обладает абсолютной устойчивостью [7], то есть шаг по времени не зависит от сетки по пространственным координатам. Кроме того, выбранный метод имеет аппроксимацию второго порядка как по пространственным координатам, так и по времени, что увеличивает вычислительные возможности метода. В расчетную область стенки тигля не включается.

Так как температура в эксперименте измеряется на некотором расстоянии от границы расплава и кристалла в стенке графитового тигля и кожуха основного нагревателя, то при задании граничных условий по температуре в экспериментальные данные были внесены поправки. На рис. 1, *б* показана схема расчетной области с указанием точек, где температура известна. Значения этих температур после введения поправок T'_1—T'_8 используются как граничные условия. Показания температур замерялись в фиксированных точках T_1—T_7. Поэтому возникает проблема определения функциональной зависимости распределения температуры по стенкам тигля, ОТФ–

нагревателю и дну тигля при задании граничных условий. Нами было использовано три варианта.

По **первому варианту** распределение температуры по ОТФ–нагревателю (верхней границе расчетной области) задавали как квадратичную экстраполяцию по показаниям термопар в точках T'_1—T'_2 на точку T'_3. По дну тигля (нижней границе расчетной области) распределение задавали как квадратичную экстраполяцию по показаниям термопар в точках T'_4—T'_5 на точку T'_8. Распределение температуры по боковой стенке тигля определяли из решения одномерной задачи распространения тепла в системе расплав — кристалл с учетом тепла фазового перехода по известным теплофизическим свойствам и значениям температур в точках T'_3 и T'_8. Это распределение представляет собой кусочно–линейное распределение между тремя точками: T'_3, T'_8 и положением фронта кристаллизации.

Второй вариант отличался от первого тем, что распределение температуры по стенке тигля задавали как линейное между точками T'_3 и T'_8.

По **третьему варианту** распределение температуры на верхней границе расчетной области задавали аппроксимацией показаний термопар в точках T'_1 — T'_3. Распределение температуры на нижней границе расчетной области задавали по первому варианту. Положение фронта кристаллизации определяли из решения одномерной задачи распространения тепла в системе расплав — кристалл с учетом тепла фазового перехода по известным теплофизическим свойствам и значениям температур в точках T'_3 и T'_7. Распределение на стенке тигля задавались сплайн–аппроксимацией по точкам T'_3, T'_7, T'_8 и положению фронта кристаллизации.

Экспериментальные исследования поперечной и продольной макронеоднородности в распределении Sb выполнялись путем измерения электросопротивления четырехзондовым методом. Погрешность этих измерений составляла 7 %. Измерения элетросопротивления проводились на пластинах толщиной 1.8 мм, нарезанных из выросшего кристалла в поперечном направлении через 5 мм вдоль его оси. На рис. 2 показана схема точек измерения удельного сопротивления.

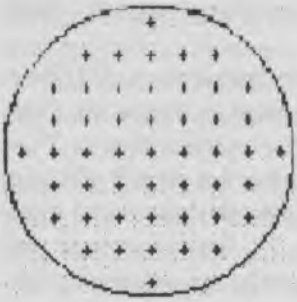


Рис. 2. Схема точек измерения удельного сопротивления.

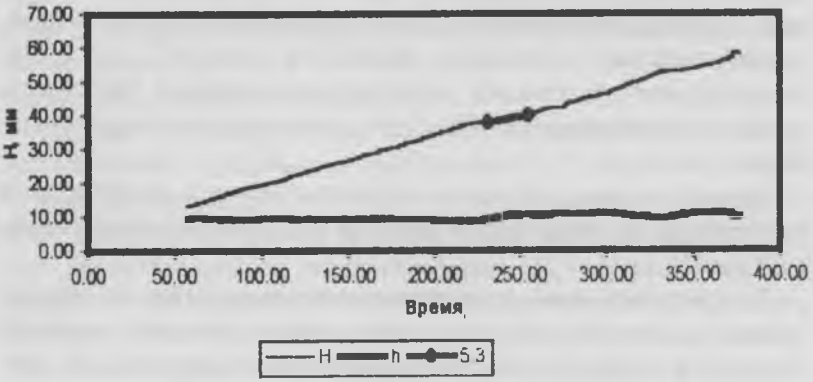


Рис. 3. Зависимость высоты выросшего кристалла и слоя расплава от времени кристаллизации.

Обсуждение полученных результатов

На рис. 3 показана зависимость изменения высоты выросшего кристалла и толщины слоя расплава от времени. Видно, что в процессе кристаллизации скорость роста V в целом претерпевала незначительные изменения $V = 8.5$—9.0 мм/ч, а высота слоя расплава h на протяжении всего эксперимента оставалась практически постоянной и составляла ~ 10 мм. Однако при переходе ко второму этапу эксперимента, связанному с изменением мощности ОТФ–нагревателя, произошло кратковременное уменьшение скорости роста до 5.3 мм/ч. Этот эффект связан с увеличением мощности ОТФ–нагревателя и инерционностью системы управления. Это одновременно привело и к увеличению толщины слоя расплава.

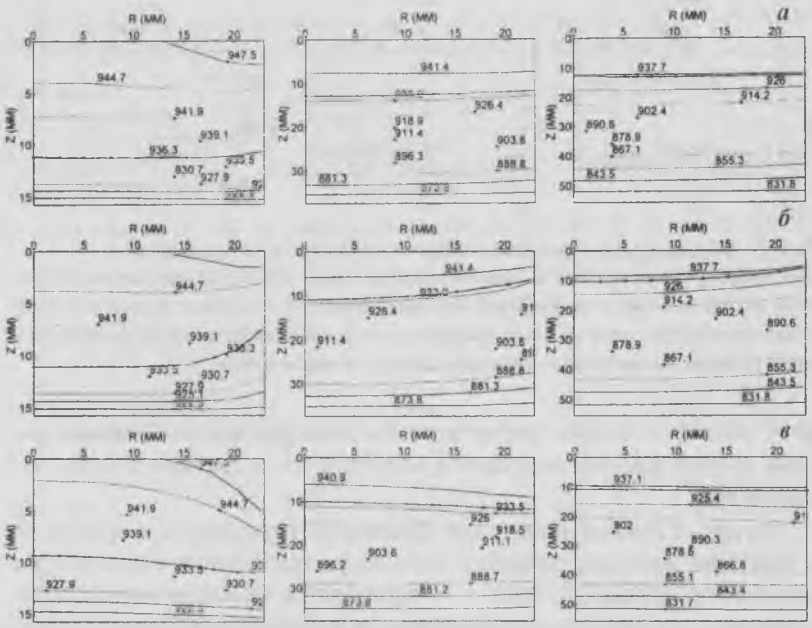


Рис. 4. Температурные поля и положение фронта кристаллизации в системе кристалл–расплав в процессе кристаллизации.

а — температурные условия на боковой границе заданы путем решения одномерной задачи, исходя из температур в верхней и нижней точках; *б* — линейное задание распределения температуры вдоль боковой границы; *в* — распределение температуры вдоль боковой границы задано сплайн–аппроксимацией по четырем точкам.

На рис. 4 приведено изменение поля температур и формы фронта кристаллизации в процессе кристаллизации, вычисленных по программе Марченко для трех способов задания граничных условий по стенке тигля. По оси Z отсчитывается расстояние от ОТФ–нагревателя, она является осью системы кристалл—расплав, по оси R отсчитываются значения радиуса.

На рис. 5 показано изменение формы фронта в процессе кристаллизации для этих трех случаев. Из рисунков видно, что характер температурного поля и форма фронта кристаллизации существенно зависят от вида температурного распределения, задаваемого на боковой границе системы кристалл—расплав. Так, если для первых

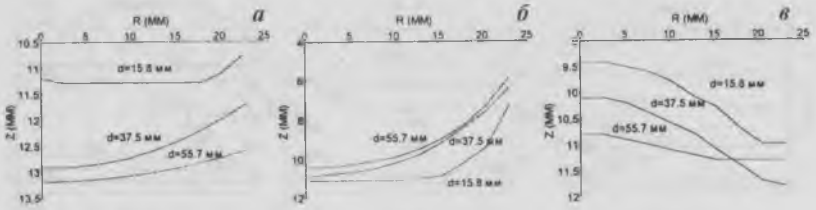


Рис. 5. Форма фронта кристаллизации в процессе кристаллизации.
а — температурные условия на боковой границе заданы путем решения одномерной задачи, исходя из температур в верхней и нижней точках; *б* — линейное задание распределения температуры вдоль боковой границы; *в* — распределение температуры вдоль боковой границы задано сплайн–аппроксимацией по четырем точкам.

двух способов задания распределения температуры на боковой границе форма фронта получается вогнутой, то в третьем случае она выпуклая.

На рис. 6 приведен характер градиента температуры в кристалле и расплаве для трех способов задания распределения температуры на боковой стенке, а в табл. 1—3 приводятся значения осевых и радиальных градиентов температуры на боковой поверхности кристалла. Видно, что значение максимального радиального градиента температуры в зависимости от типа граничных условий находится в диапазоне 2—15 К/см. Таким образом, моделирование температурных полей показывает, что результаты моделирования существенным образом зависят от способа задания граничных условий на боковой границе системы кристалл—расплав.

Из трех способов задания граничных условий наиболее близок к реальному эксперименту третий способ задания, так как он дает правильное изменение радиального градиента. Видно, что эти расчеты показали малое значение радиального градиента температуры, которое не может оказать влияния на зарождение дислокаций за счет температурных напряжений в материале.

Вместе с тем в настоящее время нельзя по использованным экспериментальным данным установить точное распределение температур и определить точное значение радиальных градиентов температуры. Поэтому при проведении экспериментальных исследований требуется установка дополнительных термодатчиков. Так как это связано с усложнением конструкции и монтажа, целесообразно

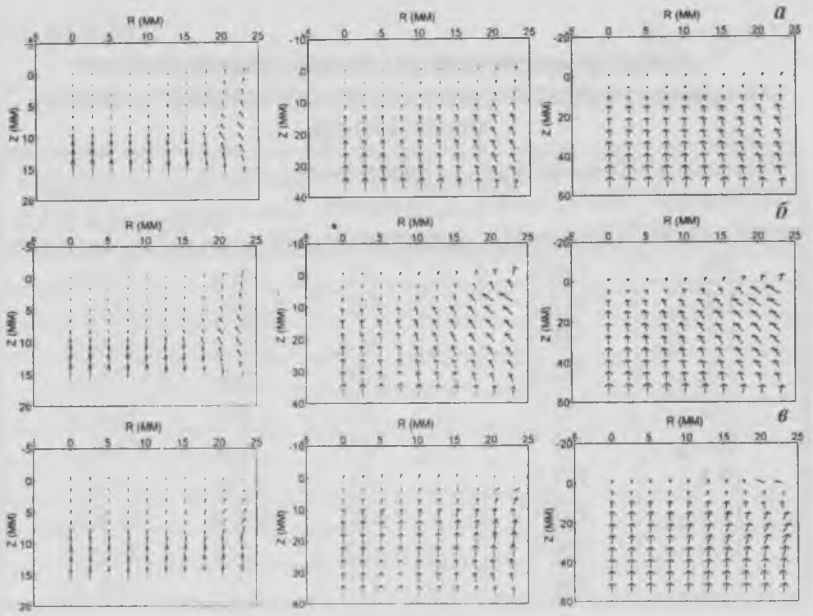


Рис. 6. Градиенты температур в системе кристалл---расплав в процессе кристаллизации.

а — температурные условия на боковой границе заданы путем решения одномерной задачи, исходя из температур в верхней и нижней точках; *б* — линейное задание распределения температуры вдоль боковой границы; *в* — распределение температуры вдоль боковой границы задано сплайн–аппроксимацией по четырем точкам.

предварительно путем математического моделирования выявить зоны на боковой границе, где изменение температурных условий оказывает наибольшее влияние на распределение температурного поля в системе кристалл—расплав, и устанавливать термодатчики вблизи этих зон.

Характер распределения примеси в продольном направлении показан на рис. 7. Падение концентрации Sb на высоте $H = 38$—40 мм связано с уменьшением скорости роста до 5.3 мм/ч (рис. 3). Повышение концентрации примеси в зоне II связывается нами с уменьшением средней по сечению толщины слоя расплава из–за уменьшения выпуклости фронта кристаллизации и повышением концентрации примеси в расплаве перед фронтом кристаллизации.

Таблица 1.1

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для первого способа задания температур при $d = 15.8$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	950.3	3.1	–12.0
1.8	948.2	1.2	–12.2
3.5	946.0	–0.8	–12.5
5.3	943.8	–1.6	–12.5
7.0	941.6	–2.3	–12.2
8.8	939.5	–2.0	–12.2
10.5	937.3	–2.0	–21.1
12.3	932.1	–3.5	–31.0
14.0	926.4	–2.7	–32.2
15.8	920.8	1.2	–31.9

Таблица 1.2

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для первого способа задания температур при $d = 37.5$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	948.9	2.7	–10.1
4.2	944.7	0.4	–10.2
8.3	940.4	–1.2	–11.8
12.5	934.9	–3.1	–20.2
16.7	923.6	–5.1	–27.1
20.8	912.3	–6.3	–27.1
25.0	901.0	–6.3	–27.1
29.2	889.7	–5.1	–27.1
33.3	878.4	–3.9	–27.1
37.5	867.1	0.4	–27.1

Таблица 1.3

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для первого способа задания температур при $d = 55.7$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	949.5	2.0	–10.0
6.2	943.3	–0.4	–9.9
12.4	937.2	–0.4	–18.1
18.6	920.9	–3.5	–26.6
24.8	904.3	–4.3	–26.7
30.9	887.8	–4.7	–26.7
37.1	871.2	–4.7	–26.8
43.3	854.6	–4.3	–26.7
49.5	838.1	–2.7	–26.7
55.7	821.5	1.2	–26.8

Таблица 2.1

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для второго способа задания температур при $d = 15.8$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	950.3	3.1	–18.2
1.8	947.1	0.0	–18.5
3.5	943.8	–3.5	–18.8
5.3	940.5	–5.9	–18.8
7.0	937.2	–9.8	–18.8
8.8	933.9	–14.5	–18.5
10.5	930.7	–13.3	–18.5
12.3	927.4	–9.0	–18.8
14.0	924.1	–5.1	–18.8
15.8	920.8	1.2	–18.8

Таблица 2.2

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для второго способа задания температур при $d = 37.5$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	948.9	2.7	–21.8
4.2	939.8	–5.9	–21.8
8.3	930.7	–15.3	–21.7
12.5	921.7	–11.0	–21.7
16.7	912.6	–9.8	–21.8
20.8	903.5	–9.0	–21.8
25.0	894.4	–7.8	–21.8
29.2	885.3	–6.3	–21.8
33.3	876.2	–4.3	–21.8
37.5	867.1	0.4	–21.8

Таблица 2.3

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для второго способа задания температур при $d = 55.7$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	949.5	2.0	–22.9
6.2	935.3	–11.0	–22.9
12.4	921.1	–9.8	–22.9
18.6	906.9	–7.8	–23.0
24.8	892.6	–7.4	–23.0
30.9	878.4	–7.0	–22.9
37.1	864.2	–6.3	–22.9
43.3	850.0	–5.1	–23.0
49.5	835.7	–3.5	–23.0
55.7	821.5	1.2	–22.9

Таблица 3.1

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для третьего способа задания температур при $d = 15.8$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	950.3	3.1	–0.6
1.8	950.2	6.7	–3.1
3.5	949.2	8.2	–7.7
5.3	947.5	8.6	–12.0
7.0	945.0	7.0	–16.5
8.8	941.7	4.7	–21.1
10.5	937.6	–0.4	–25.3
12.3	932.8	1.6	–29.6
14.0	927.2	2.0	–34.2
15.8	920.8	1.2	–36.5

Таблица 3.2

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для третьего способа задания температур при $d = 37.5$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	948.4	0.8	–1.9
4.2	947.6	6.7	–7.0
8.3	942.6	4.3	–16.0
12.5	934.3	–0.4	–22.8
16.7	923.6	2.3	–27.4
20.8	911.5	0.8	–29.6
25.0	898.9	–0.8	–29.9
29.2	886.6	–2.7	–27.7
33.3	875.8	–3.1	–23.4
37.5	867.1	0.4	–20.9

Таблица 3.3

Температурные условия на боковой границе системы кристалл—расплав для третьего способа задания температур при $d = 55.7$ мм

Расстояние от ОТФ–нагревателя, мм	Температура на боковой границе, °С	Радиальный градиент температуры, К/см	Осевой градиент температуры, К/см
0.0	946.3	–5.9	–6.3
6.2	942.4	0.8	–9.8
12.4	934.2	–1.2	–16.1
18.6	922.5	3.5	–21.0
24.8	908.2	4.7	–24.8
31.0	891.8	3.5	–27.5
37.1	874.2	2.0	–28.8
43.3	856.1	0.8	–29.0
49.5	838.3	0.0	–28.0
55.7	821.5	1.2	–27.1

Исследования поперечного распределения примеси показали, что в кристалле наблюдается незначительное нарушение осевой симметрии в области затравочной части (рис. 8, 9, *а*) и оно значительно улучшается в середине кристалла (рис 8, 9 *б, в*). Среднеквадратичное отклонение концентрации легирующей примеси в радиальном направлении составляет 0.5—2 %. На рис. 9 показано изменение поля концентрации примеси в поперечном сечении.

Исследования дислокационной структуры показали, что в процессе кристаллизации она претерпевает перераспределение по длине кристалла. В начальной части слитка монокристалл является прямым наследником дислокационной структуры затравочной части. Характерны размытые полосы скольжения, петли, плотные участки с малоугловыми границами. Плотность дислокаций максимальна в центре (звезда–кольцо $N_d = 10^5$ см$^{-2}$) и на периферии ($N_d = 10^4$см$^{-2}$) . По мере удаления от затравки максимальная плотность смещается от центра к краю ($N_d = 10^5$ см$^{-2}$) (рис. 10). Было отмечено формирование более сложных пространственных сеток. Из-

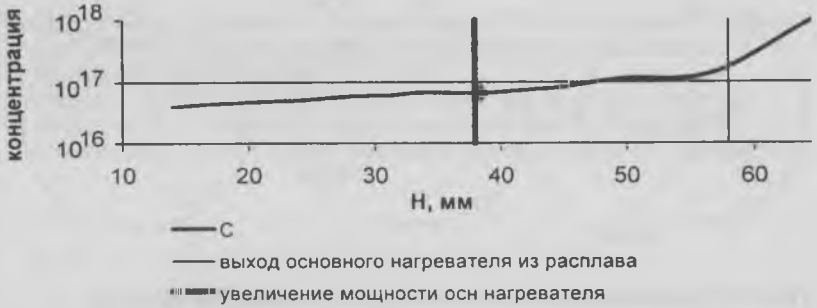


Рис. 7. Продольное распределение концентрации примеси Sb в монокристалле Ge.

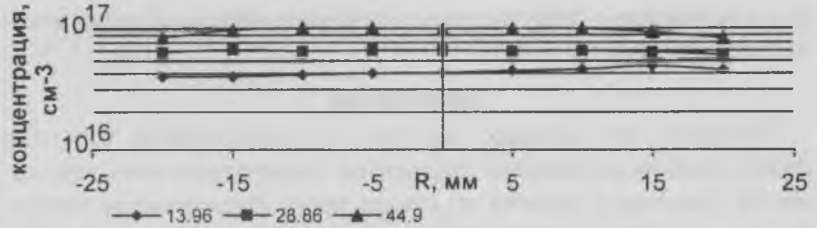


Рис. 8. Радиальное распределение концентрации Sb в кристалле Ge.

Рис. 9. Изменение полей концентрации по высоте кристалла:
а) H = 13.98 мм; *б*) H = 31.24 мм; *в*) H = 43.14 мм.

менение радиального градиента в целом не изменило сформировавшейся тенденции, способствуя все–таки усилению процесса смещения максимальной плотности дислокаций к краям слитка. В конечной части слитка (H = 54 мм) на периферии наблюдается незначительных размеров поликристаллическая структура. Это можно свя-

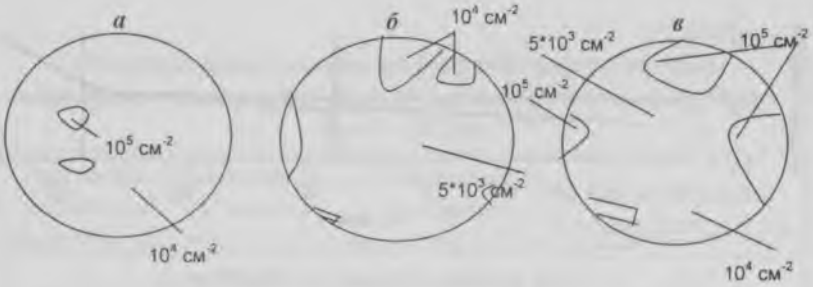


Рис. 10. Изменение дислокационной структуры монокристалла Ge.
а — $H = 13.98$ мм; *б* — $H = 31.24$ мм; *в* — $H = 43.14$ мм.

зать с появлением вогнутых участков фронта кристаллизации вблизи стенок тигля (рис. 5, *в*).

Заключение

Показано, что большое влияние на формирование того или иного профиля радиальных градиентов температуры оказывает характер граничных условий по стенке тигля. Исследования показали, что для точного определения граничных условий по температуре необходимо наличие измерительных термопар на боковых стенках тигля. Найдено, что при использовании метода ОТФ дислокационная структура претерпевает изменение таким образом, что вблизи стенок формируются области максимальной концентрации дислокаций. Ввиду малой величины радиальных градиентов при использовании ОТФ–метода они сами и их изменение, по–видимому, не оказывают влияния на зарождение дислокаций. Источником зарождения дислокаций в данном случае, по–видимому, являются напряжения, вызванные охлаждением кристалла в графитовом тигле.

Список литературы

1. *Голышев В. Д., Гоник М. А.* Устройство для выращивания кристаллов // Патент Российской Федерации № 1800854 от 15.02.1990 г.
2. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* // Cryst. Prop. And Preparation. 1991. V. 36–38. P. 623–630. Trans. Tech. Publications, Switzeland.
3. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* // Proc. of the microgravity science and applications session Inter. Aerospace congress. Moscow, 1995. P. 167–171.

4. *Golyshev V. D., Gonik M. A., Tsvetovsky V. B.* // Proceedings of Joint Xth European and Vth Russian Symposium on Physical sciences in microgravity. St. Petersburg, Russia, 1997. P. 124.
5. *Марчук Г. И.* Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1980.
6. *Самарский А. А.* Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
7. *Самарский А. А. Гулин А. В.* Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

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

Наличие у кристаллов ZnO многообразных физических и химических свойств, таких как полупроводниковые свойства при большой ширине запрещенной зоны, наличие сильного пьезо– и пироэффекта, лазерный и электрооптический эффект, нестехиометрический состав и др., делают их перспективными для использования в самых различных отраслях. Монокристаллы окиси цинка могут использоваться в электронике в качестве линий задержки на объемных и поверхностных волнах, фильтров, резонаторов, варисторов, датчиков давления и т. д. Перспективно применение ZnO и в оптике, поскольку спектр пропускания его сдвинут по сравнению с кварцем в инфракрасную область. Радиационная стойкость цинкита позволила применить пьезодатчики из него для контроля аппаратуры на АЭС, что повышает безопасность их эксплуатации. В настоящее время возник большой интерес к монокристаллическим пластинам ZnO в связи с использованием оптических затворов в лазерах, которые изготавливаются напылением нитрида галлия на монокристаллические пластины из сапфира или окиси цинка. Преимущество цинкита состоит в том, что в отличие от диэлектрика сапфира он может быть проводящим материалом, что значительно упрощает конструкцию диода при более высоком качестве.

Очевидно, что для каждого применения требуются кристаллы с определенными характеристиками. Например, для акустоэлектронных приборов наиболее применимы кристаллы с удельным сопротивлением 10^4—10^5 Ом·см, для пьезотехники с удельным сопротивлением 10^8 и более Ом·см, для оптических приборов важна полоса пропускания и т. д.

Известно, что для кристаллов класса $A^{II}B^{VI}$, к которому относится цинкит, определяющее влияние на многие их физические свойства оказывают характерные для них структурные дефекты, связанные с нестехиометрическим составом (у ZnO, как правило, с избытком Zn). Тем не менее, легирующие примеси также могут существенно менять характеристики кристаллов. Например, окраска редко

встречающихся природных кристаллов цинкита в зависимости от примесей меняется от оранжево–желтого до темно–красного.

Таким образом, получение и исследование кристаллов с различными примесями представляет как научный, так и практический интерес.

Нами выращивание монокристаллов цинкита проводилось в гидротермальных условиях. Методика проведения экспериментов в гидротермальных условиях, специфика проводимых опытов была описана в литературе [1]. Следует отметить, что помимо контролируемой примеси, помещаемой в заданном количестве в камере растворения, в растворе присутствует неконтролируемая примесь, попадающая как из шихты, так и из материала коррозионно–защитного вкладыша, что усложняет анализ оптических спектров.

Ранее было установлено, что кристаллы цинкита хорошо легируются примесями ионов Co, Ni, Mn, Fe. При вхождении этих элементов в кристаллы ZnO изменяется окраска кристаллов, по спектрам поглощения в области 30 000—11 000 $см^{-1}$ установлена валентность и особенности вхождения легирующей примеси. Примесь Mn окрашивает кристаллы в красный цвет, ZnO с Fe имеют окраску от желто–зеленой до коричневой в зависимости от концентрации и валентности примесных ионов, у кристаллов с Co ярко–зеленый цвет, с Ni — тускло–желтый.

Обращает на себя внимание тот факт, что в структуру цинкита легко входят и элементы, изоморфизм которых с ионами Zn^{2+} хорошо изучен (Mn^{2+}, Fe^{2+}), и элементы, об изоморфизме которых с Zn^{2+} не известно (Ni^{2+}, Co^{2+}) [2].

Легирование кристаллов ZnO примесями ионов V, Ti, Cr не привело к визуальному изменению окраски. Результаты проведенного полуколичественного спектрального анализа приведены в таблице.

Из таблицы видно, что при легировании кристаллов ZnO ионами V их содержание соответствует содержанию неконтролируемой примеси в других кристаллах. В спектре поглощения наблюдаются полосы поглощения, обусловленные вхождением неконтролируемой примеси Ni^{2+}. При легировании кристаллов ZnO ионами Cr их содержание также соответствует содержанию ионов Cr, вошедших в качестве неконтролируемой примеси. В спектрах поглощения установлены различия для разных пирамид роста: введение в раствор

Таблица

Содержание примесей ($\times 10^{-4}$ %)	№ 1	№ 2	№ 3
Fe	3—4	3.0	3.0
Ni	3—5	1.0	3.0*
Co	<1.0	<1.0	100.0*
Ti	<2.0	<2.0	<2.0
Cr	<5.0	<5.0*	< 5.0
V	<1.0*	<1.0	<1.0

№ 1 — ZnO с V; № 2 — ZnO с Cr; № 3 — ZnO с Co + Ni.
* Легирующая примесь.

примеси хрома затрудняет вхождение в структуру кристалла основной неконтролируемой примеси (ионов Ni^{2+}) в пирамиду роста положительного моноэдра и не влияет на вхождение неконтролируемой примеси ионов Fe^{2+} в пирамиду роста призмы <1010>.

Кристаллы ZnO, в которых одновременно присутствуют ионы Ni и Co, имеют неравномерную окраску: ярко–зелёную в пирамиде роста положительного моноэдра и светло–зелёную в пирамиде роста призмы <1010>. В спектре поглощения ярко–зелёной части кристалла в области спектра 15 000—18 000 $см^{-1}$ наблюдается наложение широкой полосы Co^{2+} (15 000—18 000 $см^{-1}$) и полос поглощения ионов Ni^{2+} (15 280, 16 400, 17 700 $см^{-1}$). В спектре поглощения светло–зелёной области кристалла слабее заметно поглощение ионов Co^{2+}, но наблюдается коротковолновый край поглощения ионов Fe^{2+}, т. е. в пирамиде роста призмы <1010> происходит преимущественный захват неконтролируемой примеси железа по сравнению с кобальтом.

Вхождение в структуру кристаллов ZnO ионов Co и Ni подтверждается также данными спектрального анализа (образец № 3).

Заключение

Характер спектров поглощения кристаллов цинкита существенно зависит от наличия в них примесных ионов. Эти особенности позволяют применять оптические методы для контроля за содержанием примесей в выращенных кристаллах цинкита, что иногда трудно выполнить другими методами, и в результате целенаправ-

ленно выращивать кристаллы различных заранее заданных оттенков и с требуемыми физическими характеристиками.

Список литературы

1. *Дубовская В. М., Кортунова Е. В., Лютин В. И.* Исследования кристаллов цинкита, легированных примесями // Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 113—115.
2. *Макаров Е. С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. С. 259.

МИКРОСТРУКТУРЫ, МЕХАНИЗМЫ РОСТА И ГЕОМЕТРО-ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИДЕАЛЬНЫХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА И БЕРЛИНИТА

К. П. Семенов

В работах [1, 2] впервые был установлен универсальный алгоритм однозначного выделения строительных блоков (СБ) в атомных структурах кристаллов и замены последних блочными структурами. Моделирование блочных микроструктур основных граней и оценки степеней микрошероховатости их блочных рельефов, поверхностных зарядов и концентраций ненасыщенных химических связей позволили оценить относительные скорости роста граней 14 кристаллов, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками [3]. В предлагаемой работе более подробно анализируются характеристики блочных граней α–кварца и сравниваются с аналогичными характеристиками граней α–берлинита, имеющего подобную атомную структуру и ту же группу симметрии $P3_221$.

α–кварц. СБ кристалла является молекула–диполь $Si^{+}—O_2^{-}$. Оси диполей–СБ ориентированы под небольшим углом к оси z (рис. 1, 2). На трех соседних плоскостях (0001) молекулы SiO_2 расположены в трех различных ориентациях их плоскостей, повернутых на угол 120° относительно оси z. В блочной структуре кварца все СБ связаны трансляциями и винтовыми осями — левыми 3_2 (рис. 2) в морфологически правом и правыми 3_1 в морфологически левом кристаллах. Каждый СБ в объеме кристалла образует $l = 4$ Si—O связи с четырьмя СБ двух соседних плоскостей (0001). Катионная грань моноэдра (0001) на воздухе окисляется, а на затравке z–среза обе поверхности анионные, и кристалл растет нестехиометричной анионной гранью (0001) (рис. 1, *а*). При посадке на нее молекул SiO_2 правильность атомной структуры кристалла не нарушается. Любой СБ, садясь на грани моноэдров в правильную позицию, насыщает $l/2 = 2$ связи — минимальное число, обеспечивающее стабильность посадки СБ на грань. Грани моноэдров растут самым быстрым нормальным механизмом. Гладкость блочного рельефа этих граней также способствует высокой скорости их роста. Несколько снижает эту скорость наличие значительного отрицательного поверхностного заряда (рис. 1, *а*). Молекулы–диполи растворителя,

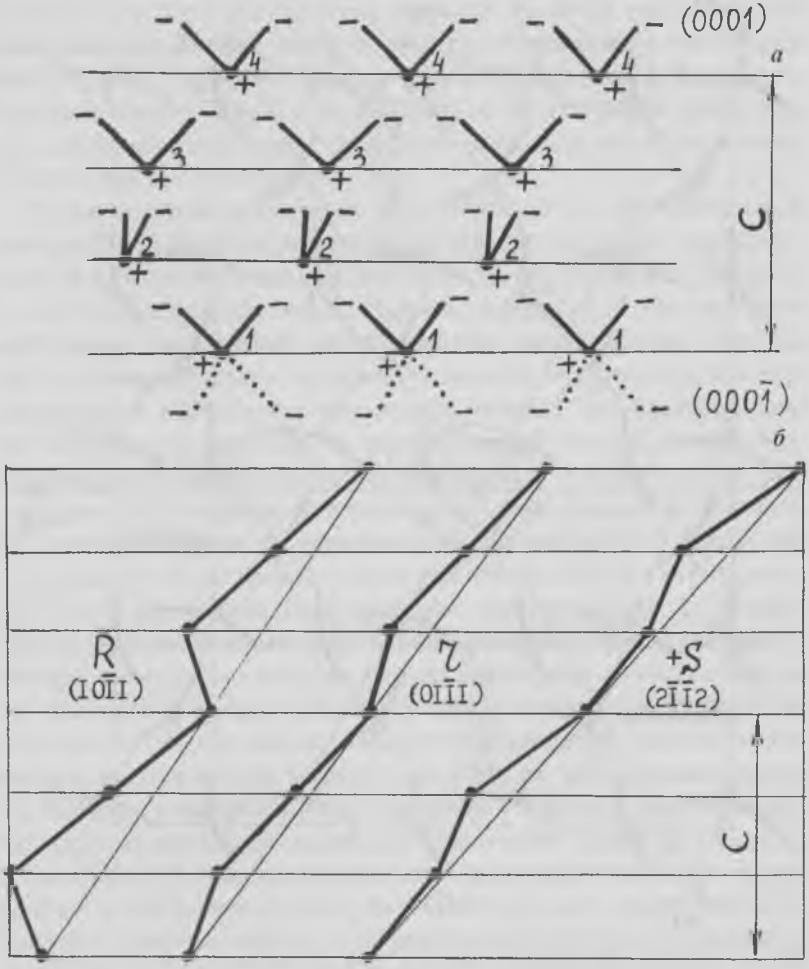


Рис. 1. *а* — ориентации молекул–СБ Si^{+}—O_2^{-} на плоскостях (0001) (вид со стороны оси $+y$); *б* — рельефы положений на этих плоскостях поверхностных ионов Si^{+} граней положительного R ($10\bar{1}1$), отрицательного r ($01\bar{1}1$) ромбоэдров и положительной тригональной дипирамиды $+S$ ($2\bar{1}\bar{1}2$) кварца.

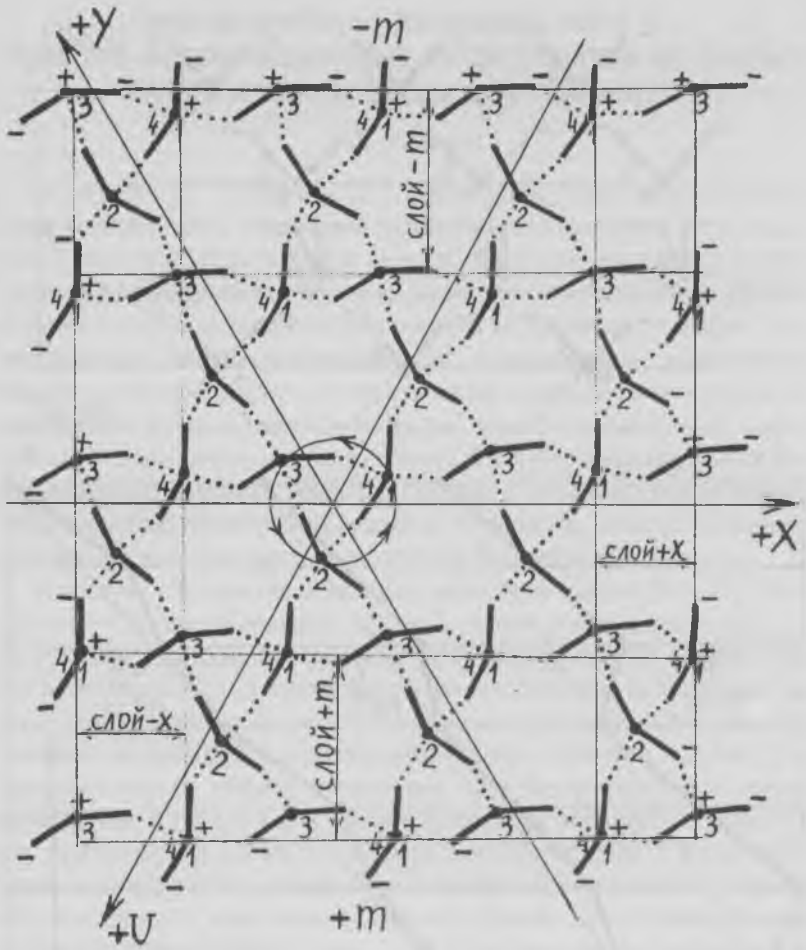


Рис. 2. Блочная структура и слои СБ трех ориентации граней призм *+X*, *–X*, *+m*, *–m* правого α–кварца.
Цифры у молекул–СБ означают номера плоскостей (0001), на которых они расположены.

притянутые этим зарядом, сами встроиться в блочную структуру кристалла не могут, но мешают подходу к поверхности грани молекул–СБ. Однако трансляционно–эквивалентный слой из СБ трех разных ориентаций для граней моноэдров имеет максимальную

толщину $C = 5.405$ Å, и потому скорость их роста для кристалла максимальна. В двух случаях из трех поверхности моноэдров (0001) и (000$\bar{1}$) образуют молекулы разных ориентаций, т. е. атомы их нельзя связать осью 2. Но поскольку геометро–физико–химические характеристики граней этих моноэдров идентичны, их можно считать гранями пинакоида.

Грани тригональных призм $+X$ ($2\bar{1}\bar{1}0$) и $-X$ ($\bar{2}110$) также растут быстрым нормальным механизмом. Однако толщина наросшего слоя из СБ трех ориентаций для этих граней равна $a/2 = 2.456$ Å, т. е. в 2.2 раза меньше, чем для граней пинакоида. К тому же блочный рельеф этих граней имеет заметную шероховатость (рис. 2), что затрудняет посадку на них СБ в правильных ориентациях. Отрицательный заряд грани призмы $-X$ меньше, чем грани призмы $+X$, что делает скорость роста граней у первой меньше, а грани второй растут медленней, чем грани пинакоида.

Грани ($10\bar{1}0$) ошибочно приписывают гексагональной призме m [4]. Однако в группе симметрии α–кварца нет оси 6 и к тому же блочные структуры граней положительной $+m$ ($10\bar{1}0$) и отрицательной $-m$ ($01\bar{1}0$) тригональных призм не идентичны (рис. 2). Однако заряды и шероховатости блочных рельефов этих граней отличаются незначительно, а механизм их роста одинаков: сначала стабильно, насыщая 2 связи, садятся СБ одной ориентации, а затем на плоскости этих СБ первые СБ другой ориентации садятся нестабильно, насыщая лишь 1 связь, т. е. 50 % от минимального числа $l/2$. Поэтому вероятность того, что рядом с этими СБ сядут СБ других ориентаций и они образуют стабильный зародыш слоя ${}^2K_1$, весьма мала. К этим зародышам стабильно присоединяются вдоль прямых, ортогональных оси z, по эстафете СБ двух ориентаций. Достаточно большие заряды и шероховатости блочных рельефов, а также очень медленный завершающий формирование слоя линейный механизм роста граней тригональных призм $+m$ и $-m$ обусловливают очень низкие скорости их роста.

Грани положительной $+S$ ($2\bar{1}\bar{1}2$) и отрицательной $-S$ ($\bar{2}112$) тригональных дипирамид растут медленным линейным механизмом: ...+ 1 +1 + ${}^2K_1$ + 1 + 1 +... Ленты из СБ трех ориентаций растут ортогонально ребрам этих граней с гранями призм $+X$ и $-X$. Рельефы граней достаточно гладкие.

Грани положительного R $(10\bar{1}1)$ и отрицательного r $(01\bar{1}1)$ ромбоэдров растут самым медленным на начальной стадии разрастания острова слоя двумерным механизмом [3]: ${}^2K_1 + ({}^2K_1 + 3) + ({}^2K_1 + 6) + \ldots + ({}^2K_1 + 3n - 3)$. С ростом площади этого острова число n почти одновременно стабильно садящихся на его фронте молекул растет. Поскольку грани ромбоэдра R имеют более шероховатый рельеф (рис. 1, *б*), они растут медленнее, чем грани ромбоэдра.

Итак, согласно качественным оценкам результата моделирования блочных структур и механизмов роста слоев СБ граней кристаллов кварца относительные скорости их роста возрастают в ряду простых форм: призмы $+m$ и $-m$ и ромбоэдр R, ромбоэдр r и дипирамиды $+S$ и $-S$ призма $-X$, призма $+X$ и пинакоид. Скорость роста граней призм несколько снижает, по-видимому, посадка на них диполей СБ не ионами Si^+, а ионами O^-, отталкиваемыми отрицательным поверхностным зарядом граней. Моделирование механизмов роста граней дипирамид и ромбоэдров удобно осуществлять, используя в качестве моделей СБ спичечные коробки.

α–берлинит. СБ кристалла является молекула $AlPO_4$. Поскольку связь P—O короче, сильнее, чем связь Al—O [5], первая является внутриблоковой, а вторая межблоковой [2]. СБ представляют диполи $(PO_3)^-$—O—(Al^+), находящиеся в трех ориентациях, повернутых на 120° относительно оси z (рис. 3, 4). Как и молекулы SiO_2 в кварце, все молекулы–СБ блочной структуры берлинита связаны трансляциями и винтовыми осями 3_2. Каждый СБ в объеме кристалла образует $l = 6$ межблоковых Al—O связей с двумя СБ той же ориентации и уровня (0001) и с четырьмя СБ двух других ориентаций соседних уровней (рис. 3).

В отличие от кварца (рис. 1, *а*), берлинит не может расти нестехиометричной анионной гранью (0001). В этом случае СБ этой грани должны быть молекулы–диполи $(AlO_3)^-$—O—$(P)^+$, отсутствующие в растворе. На воздухе катионная Al^+–грань моноэдра (0001) и грани катионного пояса ромбоэдров и дипирамид окисляются. Поскольку длина диполя–СБ берлинита более чем в 2 раза превосходит длину диполя Si^+—O_2^-, поверхностные «+» и «–» заряды граней моноэдров первого заметно больше, чем «–» зарядов граней пинакоида кварца. Первый СБ слоя из СБ трех ориентаций насыщает на блочно–гладких гранях моноэдров $l/3 = 2$ связи, т. е.

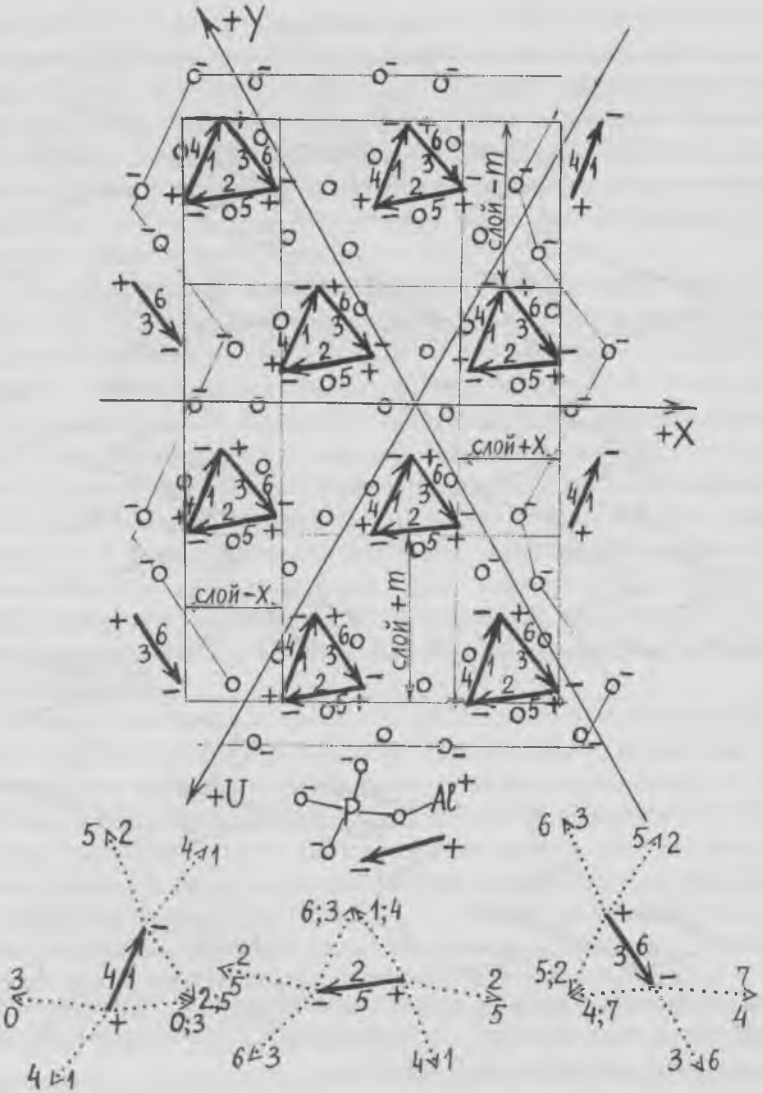


Рис. 3. Блочная структура и слои СБ трех ориентации граней призм правого α–берлинита. Цифры у диполей–СБ означают номера плоскостей (0001), кружки — атомы О, а шесть стрелок точками от СБ трех ориентации внизу — межблоковые связи с соседними СБ.

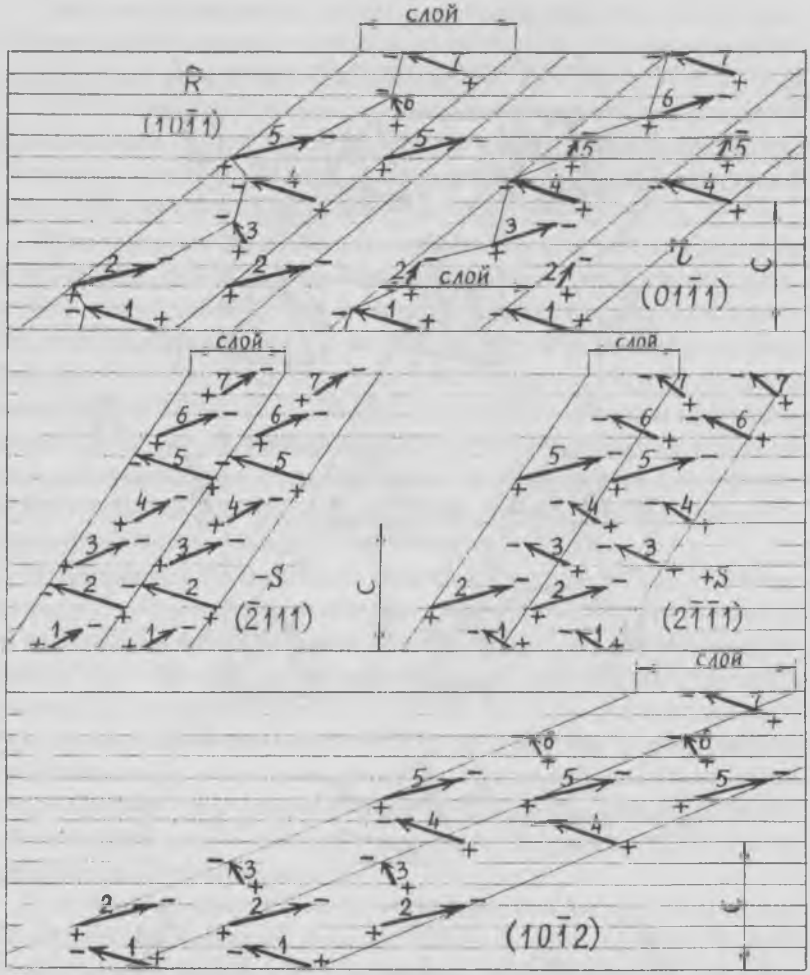


Рис. 4. Блочные структуры граней положительного *R*, отрицательного *r* ромбоэдров, положительной *+S* и отрицательной *–S* тригональных дипирамид и тупого ромбоэдра (10$\bar{1}$2) берлинита.

67 % от минимального числа *l*/2, обеспечивающего стабильность, окончательность посадки СБ на грань. Поэтому вероятность того, что за время жизни на грани первого СБ слоя рядом успеет сесть

второй СБ той же ориентации и уровня (0001) и образовать стабильный зародыш слоя ${}^2K_1$ существенно больше, чем вероятность образования аналогичного зародыша на гранях кварца. От зародышей на гранях моноэдров растут параллельные ленты из СБ одной ориентации. Более медленный, чем нормальный, линейный механизм роста и большой заряд обусловливают относительно небольшие скорости роста граней моноэдров, несмотря на большую толщину их слоя C в 10.94 Å [6].

На отрицательно заряженные грани тригональных призм $+X$ $(2\bar{1}\bar{1}0)$ и $-X$ (2110) сначала садятся СБ одной ориентации, насыщая $l/2$ связей (рис. 3). На грани призмы $+X$ они садятся «+» концом диполя, т. е притягиваются гранями, а на грани призмы $-X$ — «–» концом диполя, т. е. отталкиваются ими. Далее также стабильно садятся СБ второй ориентаци и, наконец, совершают стабильную посадку СБ третьей ориентации. Более медленный первый этап нормального роста слоя обусловливает меньшую скорость роста граней призмы $-X$. Меньший, чем у моноэдров, заряд граней призмы $+X$ и более быстрый нормальный механизм их роста делают скорость роста последних максимальной для кристалла, несмотря на то, что толщина их слоя $a/2 = 2.46$ Å в 4.44 раза меньше, чем для слоя грани моноэдра.

Грани тригональных призм $+m$ $(10\bar{1}0)$ и $-m$ $(01\bar{1}0)$ имеют блочно–гладкие рельефы и небольшие отрицательные заряды (рис. 3). Растут они достаточно медленным линейным механизмом в два этапа: сначала откладываются ленты СБ одной ориентации, а затем на их плоскости — ленты СБ двух других ориентаций ($-m$) или сначала ленты СБ двух ориентаций, а затем одной ($+m$). Толщина слоя граней этих призм $\sqrt{3}\cdot a/2 = 4.17$ Å, т. е. в 2.6 раз меньше. чем граней моноэдров, растущих также линейным механизмом. Поэтому грани призм $+m$ и $-m$ растут медленнее, чем грани моноэдров.

Грани положительного R $(10\bar{1}1)$ и отрицательного r $(01\bar{1}1)$ ромбоэдров имеют линейные механизмы роста: сначала ортогонально оси z растут ленты из СБ двух ориентаций и потом к ним прирастают параллельные ленты из СБ третьей ориентации (R) или сначала растут ленты из СБ одной ориентации, а к ним прирастают ленты из СБ двух других ориентаций (r) (рис. 4). На первом этапе роста слоя на грани ромбоэдра R заряженные положительно СБ двух ори-

ентаций садятся положительными концами диполей, что вызывает отталкивание их гранью и снижает вероятность образования зародышей слоя ${}^2K_1$ и стабильность посадки к ним по эстафете СБ лент. На гранях ромбоэдра R этот снижающий скорость их роста фактор отсутствует (рис. 4). В результате грани ромбоэдра R растут медленнее.

Грани тригональных дипирамид — положительной $+S$ $(2\bar{1}\bar{1}1)$ и отрицательной $-S$ $(\bar{2}111)$ растут быстрым нормальным механизмом. Однако они имеют значительные заряды и шероховатые блочные рельефы (рис. 4), существенно снижающие скорости роста этих граней. Тем не менее эти скорости остаются весьма значительными, по сравнению со скоростями роста ромбоэдров R и r.

Грани тупого ромбоэдра $(10\bar{1}2)$ имеют слабо шероховатый рельеф и небольшой заряд, а также малую толщину слоя (рис. 4). Сначала на эти грани стабильно садятся СБ одной ориентации (быстрый нормальный рост), а затем на плоскости этих СБ растут ленты из СБ двух других ориентаций (медленный линейный механизм). Быстрая начальная стадия роста слоя, небольшие ориентационно–рельефный и зарядово–химический факторы обусловливают не столь уж малые скорости роста граней тупого ромбоэдра.

Итак, относительные скорости роста граней берлинита убывают в ряду: призма $+X$; призма $-X$ и дипирамиды $+S$, $-S$ моноэдры $(000\bar{1})$, (0001) и ромбоэдр $(10\bar{1}2)$; ромбоэдр R и призмы $+m$, $-m$; ромбоэдр R. Теоретические оценки относительных скоростей роста граней идеальных кристаллов кварца и берлинита хорошо согласуются с экспериментальными данными [4, 6] для достаточно совершенных кристаллов.

Наиболее качественные и большие наросты кристалла берлинита получают сейчас на призмах $+X$ и $-X$ [5—7]. Однако секторы $+X$ и $-X$ выклиниваются призмами $+m$, $-m$ и ромбоэдрами R и r под острым углом 30°, и к тому же значительный объем кристалла составляют наросты секторов моноэдров. Поэтому выращивание кристаллов на затравках X–среза экономически малоперспективно. Гораздо более экономично использование затравок Z–среза. Но необходимо подобрать условия синтеза, обеспечивающие низкое содержание дефектов в секторах моноэдров. Возможно, достаточно быстро растущие сектора $(2\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{2}111)$ окажутся малодефектными

и перспективными для выращивания кристаллов берлинита на затравках соответствующего среза.

В реальных кристаллах кварца и берлинита на растущих островах и лентах слоев граней, не дожидаясь их экспансии до ребер граней, начинают расти острова и ленты второго, третьего и т. д. слоев СБ. В результате грани приобретают визуально различимый макрорельеф. Присутствие в ростовой среде кварца молекул BO_2, AlO_2 и FeO_2, аналогичных молекулам–СБ SiO_2, а в ростовой среде берлинита молекул $BAsO_4$, BPO_4, $GaPO_4$, $GaAsO_4$, $FePO_4$ [5], подобных молекулам–СБ $AlPO_4$, вызывает встраивание этих примесных молекул в структуры кристаллов. При больших концентрациях в растворе последних молекул относительные скорости роста граней этих кристаллов могут заметно измениться.

Список литературы

1. *Семенов К. П.* Теория и моделирование роста граней кристаллов на базе выделения в их структурах строительных блоков (СБ). // Расширенные тезисы 8–й Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Т. III. Ч. 1. Харьков, 1992. С. 97—98.
2. *Семенов К. П.* Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов // Труды II Междун. конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, ВНИИСИМС, 1995. С. 104—116.
3. *Семенов К. П.* Механизмы и относительные скорости роста идеальных граней кристаллов // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 200—206.
4. Синтез минералов. В двух томах. Т. 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
5. *Philippot E., Palmier D., Pintard M., Goiffon A.* A General Survey of Quartz and Quartz–like Materials: Packing Distortions, Temperature and Pressure Effects // J. Sol. State Chemistry. 1996. V. 123. P. 1—13.
6. *Лютин В. И., Мотчаный А. И., Шванский П. П.* Получение монокристаллов берлинита // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 22—31.
7. *Philippot E., Goiffon A., Maurin M. et al.* Evaluation of High Quality Berlinite Crystals Grown in Sulphuric Acid Medium // J. Cryst. Growth. 1900. V. 104. P. 713—726.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА, ВЫРАЩЕННЫХ НА ЗАТРАВКАХ РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

И. В. Нефедова, В. Л. Бородин

Введение

Монокристаллы прозрачной минеральной разновидности карбоната кальция (кальцита) широко применяются в оптике благодаря высокому двулучепреломлению, пропусканию в широкой области спектра. Они используются при изготовлении поляризационных призм, лучеразводящих элементов, лазерных затворов и других оптических устройств.

Разработанная методика гидротермального выращивания $CaCO_3$ предусматривает использование затравочных пластин, ориентированных параллельно граням спайного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ [1]. На затравках других ориентаций образовывались формы аномального роста, футлярные, коробчатые или многоглавые [2]. Однако спайные ромбоэдры менее удобны для изготовления поляризационных призм, т. к. при этом большое количество дорогостоящего сырья идет в отходы. При успешном выращивании кристаллов на призматических и пинакоидальных затравках конфигурация моноблоков обеспечивает наиболее экономичную разделку кристаллосырья на оптические детали.

Аппаратура и методика синтеза

Гидротермальный метод выращивания кальцита осуществлялся в водных растворах галогенидов аммония. В этих средах кальцит имеет положительный коэффициент растворимости, поэтому синтез велся при прямом температурном перепаде. В качестве шихты использовались обломки природных кристаллов исландского шпата. Затравочные пластины были выпилены из крупных природных кристаллов кальцита с точностью $\pm 30'$. За счет тепловой конвекции из более нагретой зоны растворения насыщенный раствор переносился вверх, где растворенное вещество $CaCO_3$ отлагалось на затравках.

Поскольку процесс гидротермальной перекристаллизации проводился в агрессивных по отношению к стальным автоклавам рас-

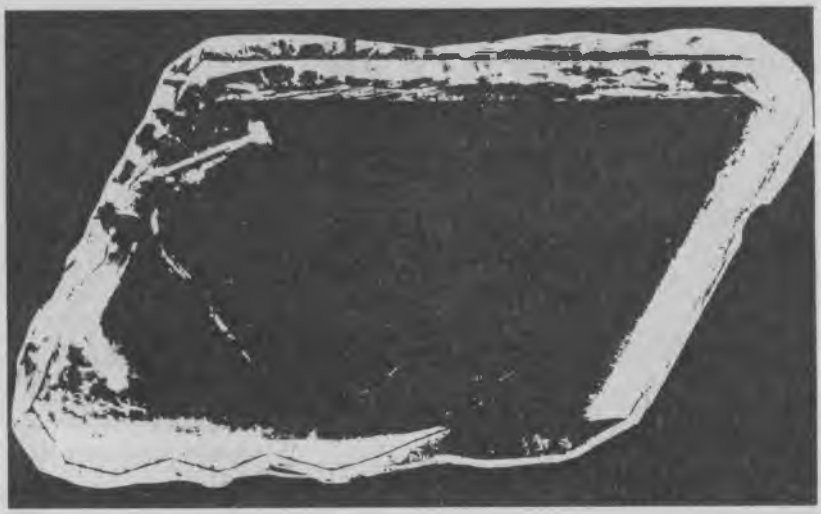


Рис. 1. Кристалл кальцита, выращенный на затравке, параллельной пинакоиду (0001).

творах, для синтеза кальцита применялись футеровочные сосуды–вкладыши. Для защиты автоклавов емкостью 24 и более литров, предназначенных для длительных экспериментов, сосуды–вкладыши изготавливались из специального титанового сплава, обеспечивающего коррозионную устойчивость и механическую прочность реактора. Сосуд–вкладыш представляет собой тонкостенный автоклав, помещенный в стальной несущий автоклав. Рабочие параметры (давление, температура, температурный перепад) выдерживались постоянными в течение всего опыта и достигались за счет нагрева автоклава и теплового расширения растворителя в футеровке и инертной среды (воды) в автоклаве.

Рост кристаллов на пинакоидальных затравках осуществлялся в галогенидных растворах в присутствии ионов Li. В результате были получены кристаллы кальцита с монообластями толщиной до 10 мм, морфология и оптические свойства которых затем изучались (рис. 1).

Благодаря использованию при синтезе кальцита растворов NH_4Br при pH от 6 до 7 и небольшом парциальном давлении CO_3

Рис. 2. Поверхность кристалла синтетического кальцита, выращенного на пинакоидальной затравке.

нами были получены визуально однородные кристаллы на затравках, параллельных граням призмы $(11\bar{2}0)$, с толщиной наросшего слоя до 13 мм (рис. 2).

Свойства кристаллов, выращенных параллельно {0001} и {11$\bar{2}$0} направлениям

На кристаллах, выращенных параллельно пинакоиду {0001}, присутствуют грани {0001}, {10$\bar{1}$1} и {02$\bar{2}$1}, скорости роста которых находятся в соотношении $V_{(0001)} = V_{(10\bar{1}1)} > V_{(02\bar{2}1)}$. Грани пинакоида имеют плоскую ростовую поверхность с невырожденным, собственным акцессорным рельефом и образуют визуально однородные сектора нарастания. Вициналь ный рельеф поверхности представлен совокупностью равномерно распределенных тригональных пирамид, грани которых расположены под небольшими углами к теоретической плоскости (0001) (рис. 3). На гранях спайного ромбоэдра наблюдаются ростовые формы рельефа в виде тетрагональных пирамид. Грани (02$\bar{2}$1) имеют искривленную поверхность, образовавшуюся в результате послойного роста от микрозародышей кальцита, осаждающихся на этих гранях в двойникованном положении.

Дислокационная структура кристалла кальцита, выращенного на пинакоидальных затравках, представлена тремя системами прямо-

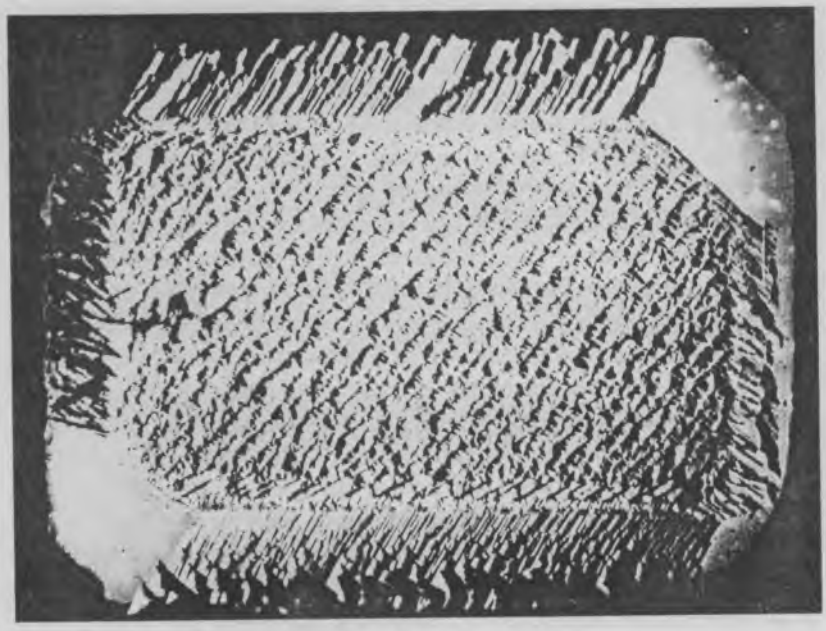


Рис. 3. Кристалл синтетического кальцита, выращенный на затравке, параллельной призме 2–го рода ($11\bar{2}0$).

линейных дислокаций, отличающихся направлением распространения. Одни дислокации расположены параллельно направлению роста пинакоида, другие отклоняются на 20—30° в одну сторону, а третьи на такую же величину в другую сторону от этого направления. Зона регенерации затравки обладает, как и в случаях роста на ромбоэдрических и призматических затравках, повышенным дифракционным контрастом. К этой зоне приурочено образование основной массы ростовых дислокаций.

Типичным дефектом кристаллов, выращенных на затравках, параллельных (0001), являются зоны газово–жидких включений, связанные с нестабильностью температурных режимов. Трещины и зонарные неоднородности для пинакоидальных кристаллов кальцита не так характерны, как для ромбоэдрических и призматических кристаллов.

Соотношение скоростей роста у призматических кристаллов следующее: $V_{(11\bar{2}0)} = V_{(10\bar{1}1)} > V_{(02\bar{2}1)}$, а скорость роста граней призмы $(11\bar{2}0)$ составляет 0.1—0.16 мм/сут на одну сторону.

Ростовой рельеф граней призмы в большей степени, чем у ромбоэдрических кристаллов, подвержен влиянию условий кристаллизации. Он, во–первых, сильно зависит от пересыщения (температуры кристаллизации, перепада температур, концентрации минерализатора), во–вторых,— от длительности циклов выращивания. Так, при толщине наросшего слоя до 4 мм морфологически устойчивый ростовой рельеф грани состоит из отдельных пологих вициналий, вытянутых в одном направлении и равномерно расположенных на поверхности. Рост в условиях потери морфологической устойчивости при той же толщине нароста 4 мм сопровождается увеличением крутизны вицинальных холмиков. Отдельные вицинали становятся более изометричными, но в то же время прослеживается их объединение в гряды, вытянутые в одном направлении. При толщине наросшего слоя 10—13 мм на поверхности морфологически устойчивой грани призмы располагаются ступенчатые изометричные вицинали. Если однородность пирамид роста $<11\bar{2}0>$ нарушается (как правило, в конце цикла кристаллизации), вицинали вытянуты в одном направлении, их склоны, представляющие собой участки граней $(10\bar{1}1)$ и $(02\bar{2}1)$, пересекаются под острыми углами, не зарастающими при последующем росте кристалла.

Исследование внутреннего строения синтетического кальцита избирательным травлением и методом рентгеновской топографии дает однозначное представление о характере распределения дислокаций и секторов роста. Большинство дислокаций в кристаллах образуются в процессе роста, плотность их в кальците невелика и составляет от 10 до 10^4 $см^{-2}$. В отличие от пирамид роста спайного ромбоэдра, где дислокации прямолинейны, в пирамидах роста граней призмы наблюдается искривление дислокаций. Это обусловлено их стремлением занять положение, перпендикулярное по отношению к растущей поверхности, и характером рельефа грани призмы. Вицинальные холмики на призме более крутые, к тому же они, по–видимому, дрейфуют по поверхности из–за различия тангенциальных составляющих скоростей роста в разных кристаллографических направлениях.

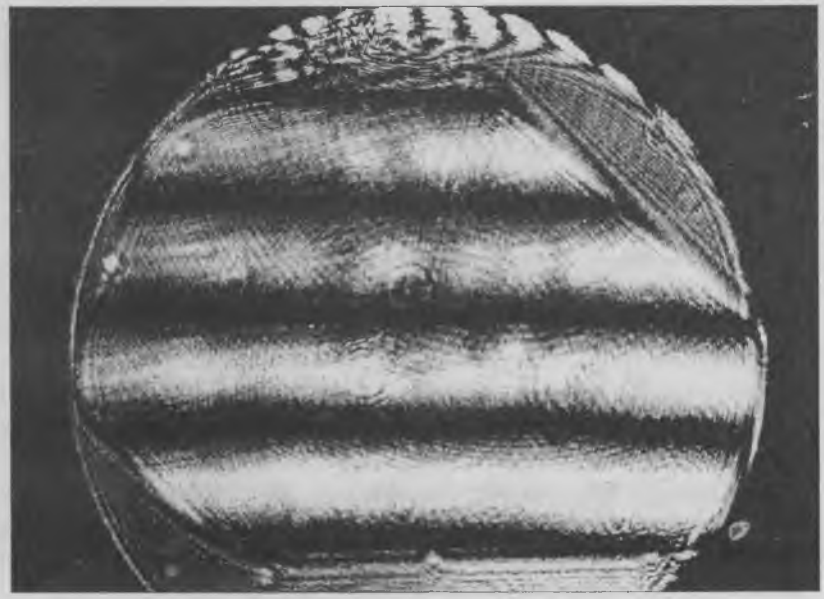


Рис. 4. Интерферограмма призматического кристалла кальцита.

Призматическим кристаллам присущи и другие типичные дефекты синтетического кальцита, такие как трещины, зонарные неоднородности и газово–жидкие включения.

Однако у кристаллов, выращенных параллельно граням призмы, искажения волнового фронта в направлении, перпендикулярном слоям, ничтожно мало, а неоднородности по показателю преломления составляют в заготовке толщиной 7 мм менее $4 \cdot 10^{-6}$, что видно из прямых линий интерферограмм, представленных на рис. 4.

По спектральному светопропусканию ромбоэдрические, призматические и пинакоидальные кристаллы синтетического кальцита близки между собой как по качественным, так и по количественным характеристикам, и подобны наиболее прозрачным разновидностям природного исландского шпата (рис. 5).

Заключение

Таким образом, во ВНИИСИМС разработаны технология и методика гидротермального выращивания синтетического кальцита

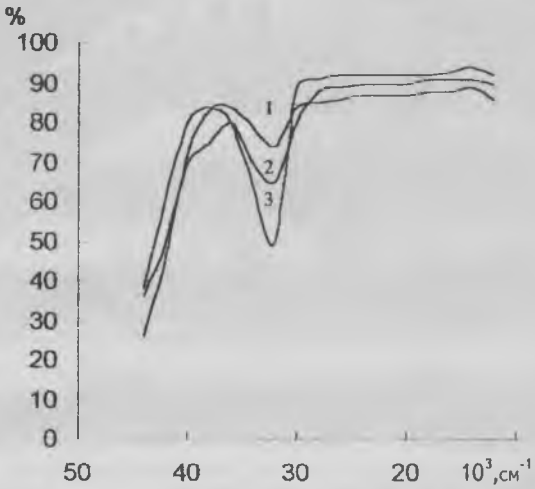


Рис. 5. Светопропускание синтетических кристаллов кальцита, выращенных на затравках, параллельных: 1 — (0001), 2 — $(11\bar{2}0)$, 3 — $(10\bar{1}1)$.

оптического качества параллельно кристаллографическим плоскостям, ориентированным по отношению к оптической оси под углами 0°, 45° и 90°. Это позволит выбирать наиболее экономный вариант синтеза монокристаллов как для традиционного применения кальцита в поляризационных призмах, так и для новых областей возможного использования кристаллов, например, в виде подложек для электронной технологии.

Список литературы

1. *Лютин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В. Е.* Выращивание монокристаллов оптического кальцита в гидротермальных условиях // Материалы VI Международной конференции по росту кристаллов. М., 1980. Т. 4. С. 169—170.
2. *Бородин В. Л., Дронов В. В., Лютин В. И.* Формы аномального роста синтетического кальцита. М.: Недра, 1982. С. 21—24.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА С НОРМИРУЕМОЙ И МИНИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ

В. Е. Хаджи, Ф. А. Белименко, Л. А. Гордиенко, Л. И. Поткин, Л. Д. Белименко

В природных и синтетических кристаллах кварца встречаются две разновидности дислокаций: ростовые и деформационные, причем наибольшим распространением пользуются ростовые дислокации краевого типа. Достаточно длительное время возможность образования дислокаций в «каркасной» кристаллической решетке кварца ставилась под сомнение специалистами в области теории дислокаций, даже после того как А. Р. Лангом был разработан рентгентопографический метод исследования кристаллов [1] и получены изображения ростовых дислокаций в природных образцах алмаза и кварца [2, 3]. В природном кварце дислокации фактически впервые были обнаружены А. В. Шубниковым, который заметил, что при травлении кристаллов во фтористоводородной кислоте некоторые образцы растворялись послойно, сохраняя прозрачность, в то время как другие мутнели в результате быстрого проникновения растворителя в кристаллический материал по микроскопическим каналам и трещинам [4].

К моменту разработки в ряде стран методики гидротермального синтеза пьезокварца большой популярностью пользовалась предложенная Ф. С. Франком, но не подтвержденная экспериментально модель спирального роста кристаллов за счет винтовых дислокаций, образующих на поверхности граней постоянно действующие источники тангенциальных слоев.

После того как Г. Г. Леммлейном при изучении кинетики поверхностных процессов кристаллизации некоторых органических соединений в растворе этилового спирта был открыт и продемонстрирован с помощью микрокиносъемки слоисто спиральный рост [6, 7], ни у кого уже не возникало сомнений в том, что образование всех кристаллов в растворах происходит исключительно за счет винтовых дислокаций. Спиралеобразные акцессории левого и правого знаков вращения были обнаружены Л. И. Цинобером и на грани (0001) синтетического кварца, хотя в подавляющем большин-

стве вицинали на гранях базиса и основных ромбоэдров имели концентрически–слоистое, а не спиральное строение [8]. Тем не менее, специалисты ВНИИСИМС, занимающиеся синтезом и изучением кварца, длительное время старались найти объяснение многим морфологическим особенностям синтетических и природных кварцевых кристаллов исключительно с позиций дислокационного механизма их роста.

Уже на ранних стадиях разработки лабораторного метода синтеза пьезокварца во ВНИИСИМС при изучении первых, выращенных А. А. Штернбергом, кристаллов нам пришлось столкнуться с дефектами, связанными, непосредственно с ростовыми дислокациями. Речь идет о веретенообразных вакуолях с двухфазовыми газово–жидкими включениями раствора, которые возникали в затравке при зарастании каналов гидротермального травления [9]. Эти каналы, как было установлено в дальнейшем, образовывались преимущественно на дислокациях при вводе автоклава в ростовой режим с обратным (температура в зоне кристаллизации выше температуры зоны растворения) температурным перепадом, который создавали для растворения дефектного поверхностного слоя затравок. Но при этом в местах локализации дислокаций в затравках возникали сквозные каналы, которые в случае выращивания кварца из растворов карбоната или гидроокиси натрия зарастали (рис. 1) сразу после создания в автоклаве прямого температурного перепада.

Исследования микрорельефа поверхностей кристаллов кварца, подвергнутых гидротермальному травлению в щелочных растворах, проведенные в технологической лаборатории ВНИИСИМС М. И. Самойловичем в начале 60–х годов показали, что на гранях и сколах кристаллов образуются морфологически различные дискретные и сгруппированные в цепочки фигуры травления, что свидетельствовало о наличии структурных дефектов в кристаллической решетке кварца. Примерно в этот же период появилась публикация Дж. Нильсена и Ф. Фостера по травлению кварца, в которой обсуждалась возможность дислокационного происхождения ямок травления [10]. В дальнейшем работы по травлению кристаллов кварца начали проводить в институте кристаллографии АН СССР Е. В. Цинзерлинг и З. А. Миронова [11]. Они достигли примерно тех же результатов, что и их предшественники.

Рис. 1. Двухфазовые существенно жидкие включения в затравке, образующиеся после зарастания каналов гидротермального травления на дислокациях.

ZX–сечение кристалла, выращенного на затравке базисной ориентации. Ось Z расположена вертикально. × 40.

Прямое изображение ростовых дислокаций в различных секторах роста синтетических кристаллов кварца впервые было получено В. Е. Хаджи с помощью метода термодекорирования [12]. Для этого требовалось подбирать строго фиксированные скорости и температуры кристаллизации, обеспечивающие адсорбцию мицелл неструктурной примеси только в местах выхода дислокаций на поверхность растущей грани. Таким путем были проведены первые исследования закономерностей распределения и условий образования ростовых дислокаций в кварце, на основании которых была предложена модель образования бездислокационных областей в природных кварцевых кристаллах [13], подтвержденная в дальнейшем данными рентгентопографических исследований, проведен-

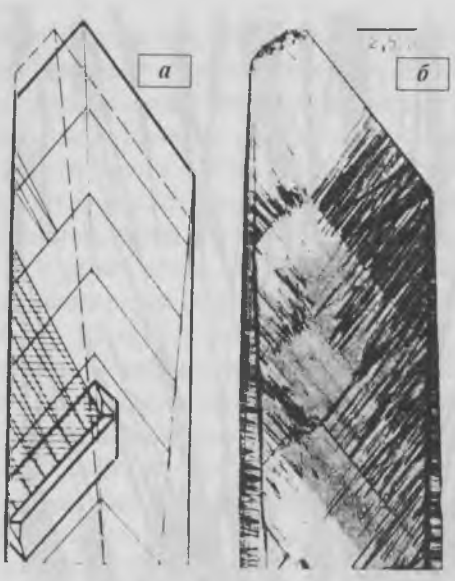


Рис. 2. Схема (*а*) и рентгентопограмма (*б*), иллюстрирующие механизм формирования бездислокационных областей в кристаллах природного кварца.

ZY–сечение кристалла, в котором ростовые дислокации в секторах роста граней основных ромбоэдров и гексагональной призмы периодически возникали при отложении на растущих гранях твердых минеральных включений.

ных во ВНИИСИМС Л. Т. Литвин (рис. 2). Еще до появления первых работ Р. Ланга и В. Ф. Миускова по рентгентопографии природного и синтетического кварца нами с помощью методов термодекорирования и гидротермального травления было установлено, что:

1. Ростовые дислокации распространяются в кристаллах кварца преимущественно прямолинейно и постоянно стремятся занять положение, перпендикулярное к поверхности растущей грани, а в случае появления вициналей, искривляющих фронт роста, изменяют направление распространения в объеме кристалла. Поэтому в секторах роста граней базиса большая часть дислокаций по мере увеличения толщины кристалла «скатывается» к границам конусовидных акцессорий, предопределяя макроячеистое распределение каналов гидротермального травления в пластинах Z–среза, причем размеры ячеек увеличиваются по мере перемещения плоскости среза от затравки к поверхности растущей грани. Совершенно иные картины распределения дислокаций наблюдались в пирамидах роста граней положительной и отрицательной тригональных призм. В секторе <+X> дислокационные линии обычно бывают извилис-

тыми, что вызвано перемещением макроступеней на поверхности этой грани. В секторе <–X> дислокации прямолинейны и в сечении ZX распространяются веерообразным пучком от торца Z–затравки к поверхности (1120).

2. Количество дислокаций в Z–секторах изменялось в пределах 10^2 —10^3 шт/см^2. Только в одном случае в пирамидах роста *r*–граней нами при подсчете ямок травления, располагающихся над дислокациями, было зафиксировано максимальное значение плотности дислокаций, достигающее величины 4×10^5 шт/см^2. Наряду с этим в кристаллах были обнаружены и свободные от дислокаций области преимущественно в секторах роста граней тригональных бипирамид. Здесь необходимо отметить, что с помощью деформации кристаллов кварца при давлении, превышающем 15 кбар, и температуре выше 500°С были получены образцы с рекордно высокой плотностью дислокаций, достигающей 10^9 шт/см^2 [14, 15].

3. Основными источниками дислокаций являлись: а) дислокации затравки, имеющие выходы на ее поверхность; б) твердые включения, выпадающие из гидротермального раствора на поверхности затравок и растущих граней; в) поверхностный слой затравок; г) сингенетичные трещины, выходящие на поверхность грани и зарастающие в процессе кристаллизации; д) границы некогерентно состыкованных затравочных фрагментов; е) области затравок *r*–ориентации с высокой концентрацией неструктурной примеси.

4. При выращивании кварца на затравках, вертикально размещенных в автоклаве, на боковых и особенно обращенных вверх гранях оседали из раствора и врастали в кристаллы твердые включения, способствующие образованию дислокаций (в пирамидах быстрорастущих граней) и двойников (в пирамидах медленно растущих граней). Поэтому в синтетических кристаллах пьезокварца постепенно, но постоянно происходил прирост плотности ростовых дислокаций, что со временем могло отрицательно сказаться на радиофизических характеристиках пьезоэлементов.

5. Для получения мало– и бездислокационных кристаллов необходимо было вести наращивание на обращенные вниз плоскости горизонтально ориентированных затравок, не имеющих выходов дислокаций на растущую поверхность, при относительно низких температурных перепадах, способствующих уменьшению скорости

конвекции в автоклаве и понижению за счет этого концентрации твердых минеральных и прочих нерастворимых частиц, попадающих в кристалл из гидротермального раствора, если не обеспечивается необходимая степень чистоты исходных материалов и аппаратуры.

В последующий период времени вплоть до начала 80–х годов эпизодические исследования ростовых дислокаций в кварце и кальците проводились главным образом в связи с разработкой и промышленным освоением техпроцессов синтеза оптически однородных кристаллов этих минералов. Значительную помощь в организации во ВНИИСИМС рентгентопографических исследований кристаллов оказало руководство института кристаллографии АН СССР и его специалисты, в числе которых необходимо отметить В. Ф. Миускова, проводившего совместно с нами изучение реальной структуры синтетических кристаллов оптического кварца [16], а также деформационных дислокаций в природном кварце [17]. Характерно, что даже в 1973 году авторы работы [17] считали, что «механизм образования ростовых дислокаций, обнаруженных помимо кварца во многих других кристаллах, равно как и функция которую они выполняют в реальной структуре кристалла, остаются пока невыясненными». В дальнейшем ряд существенных в научном плане результатов по рентгентопографическому изучению кварца был получен сотрудниками лаборатории структурных исследований ВНИИСИМС Л. Т. Литвин и Г. П. Капрановой, определившими вектора Бюргерса ростовых дислокаций в Z–секторах роста кварца и выполнившими рентгентопографическую съемку образцов с индуцированными структурными дефектами, а также игловидных кристаллов спонтанного зарождения, в которых были выявлены полисинтетические ростовые двойники.

В 1977 году Фумико Ивасаки была предложена структурная модель ядра дислокации в проекции на грань базиса кварцевой кристаллической решетки [18].

Тем не менее, изучению дислокаций в кристаллах синтетического пьезокварца, как стало теперь очевидным, во ВНИИСИМС уделялось мало внимания. Это было связано отчасти с недостаточной для использования в производственных условиях эффективностью «разрушающего» рентгентопографического метода, который требо-

вал распиловки кристалла на тонкие пластинки и мог дать информацию о плотности дислокаций только в локальных участках исследуемого образца, если последний не подвергался полному разрушению. Кроме того, отсутствовали данные о влиянии дислокаций на радиотехнические характеристики кварцевых пьезоэлементов и, вероятно, по этой причине показатель плотности дислокаций не регламентировался в технических условиях на синтетический пьезокварц. Такая же ситуация, по существу, сохраняется и в настоящее время, хотя стандарт международной электротехнической комиссии предусматривает определение в синтетическом пьезокварце плотности каналов травления, образующихся лишь на некоторых дислокациях в горячем растворе бифторида аммония при атмосферном давлении. Однако по количеству таких каналов о плотности дислокаций можно судить лишь сугубо приближенно. Например, в электроочищенном пьезокварце дислокации сохраняются, хотя плотность каналов травления в растворе бифторида аммония резко понижается, за счет удаления из кристаллов щелочных ионов, локализованных вдоль линейных дефектов кристаллической решетки.

Отсутствие четких научно обоснованных представлений о влиянии дислокаций на физико–технические свойства кварца, в том числе на устойчивость кристаллов к воздействию агрессивных сред и образование свилей, в свое время сыграло негативную роль при формировании, паспортизации, амортизации, воспроизводстве и хранении уникального затравочного фонда, полученного из природного кристаллосырья. Уникальные по размерам и качеству кристаллы на протяжении нескольких лет по заданию дирекции ВНИИСИМС целенаправленно отбирались нами на специализированной базе, куда они поступали главным образом из Бразильских месторождений горного хрусталя. После определения энантиоморфизма, расположения полярных осей симметрии и выявления двойников, разрабатывалась предварительная схема распиловки каждого кристалла на затравки Z и X–ориентации, которая рассматривалась на технических совещаниях специалистов института и опытно–экспериментального завода, после чего начинались распиловочные работы. Вырезанные затравочные пластины протравливались в плавиковой кислоте для выявления двойников, затем паспортизи-

ровались и передавались в цех гидротермального синтеза для разращивания товарного и затравочного кристаллосырья. Работы по отбору, исследованию и распиловке уникальных природных кристаллов постоянно курировал директор ВНИИСИМС А. А. Шапошников, благодаря усилиям которого, со временем во ВНИИСИМС были сосредоточены все поступившие в страну по импорту и добытые на месторождениях Урала крупноразмерные кварцевые кристаллы.

Со временем интерес к малодислокационному кварцу стали проявлять и производители пьезоэлементов. В связи с внедрением фотолитографических методов массового производства резонаторов и фильтров на поверхностных акустических волнах потребовались крупные (диаметром от 3 до 5 дюймов) диски *AT*–среза из кристаллов с малой плотностью каналов травления при сравнительно низком уровне коэффициента *Q*. Выпуск таких заготовок достиг больших размеров в США, Японии и России в связи с развитием сотовой телефонии, производства часовых резонаторов и различных других устройств бытовой техники, где потребовались в огромных количествах кварцевые резонаторы и фильтры, причем выход пьезоизделий на предприятиях–изготовителях возрастал по мере уменьшения плотности каналов травления в пьезокварце. Помимо этого, мало– и бездислокационный кварц стали применяться для изготовления резонаторов на гигагерцевые частоты, в которых рабочая часть пьезоэлемента в виде тончайшей пластинки в средней части кварцевой шайбы (мезоструктура) на заключительных стадиях обработки формировалась ионным или плазменным травлением и на дислокациях образовывались отверстия.

Длительное время многие специалисты по выращиванию кварца, как на заводе, так и в институте, пользовались термином «оптические затравки», совершенно не учитывая степень их структурного совершенства. При этом считалось, что в природных кристаллах оптических кондиций (без бразильских двойников, различных минеральных разнофазовых включений и центров дымчатой окраски) плотность дислокаций столь мала, что они не оказывают влияния на оптические свойства кристаллического материала. Также принято было считать, что при выращивании оптического кварца (особенно его радиационностойких разновидностей), благодаря очень

низкой концентрации примесных элементов в гидротермальном растворе и малой скорости роста, дислокации слабо декорируются примесями и поэтому не вызывают появления V–образных свилей на теневых картинах.

Достоверная информация о реальных значениях плотности дислокаций в затравках из лучших крупноразмерных образцов природного и синтетического кварца и характере их распределения была получена нами лишь в начале 90–х годов после отработки методики гидротермального травления затравок и кристаллов в лабораторных и промышленных условиях.

При этом было подтверждено, что лучшие кристаллы оптических кондиций выращивались в промышленных автоклавах на Z и X–затравках, имеющих среднюю плотность ростовых дислокаций 20—60 шт/см^2, которые были сравнительно равномерно распределены в затравочном материале. Над скоплениями дислокаций в наросшем слое теневым методом всегда обнаруживались свили, и такие области кристалла подлежали выбраковке. Было также экспериментально подтверждено, что в синтетических кристаллах оптического кварца дислокации декорируются примесями в значительно меньшей степени, чем в пьезокварце. Так, если в синтетическом пьезокварце среднего уровня качества каналы травления в бифториде аммония возникают на каждой второй дислокации, то в оптическом кварце в среднем на 10, а иногда и 20 дислокаций приходится не более одного канала травления.

Исследованию внутренней морфологии синтетического кварца методом гидротермального травления была посвящена диссертация А. Н. Брызгалова, изучавшего кристаллы, выращенные на Южноуральском заводе «Кристалл». Однако в этой работе недостаточное внимание было уделено методическим вопросам, касающимся корреляции изображений микроструктур рельефа травления поверхностей кристаллов с дислокациями. Это было вызвано, вероятно, тем, что из–за отсутствия малодислокационных затравок и оригинальных технологических решений в период выполнения исследований А. Н. Брызгаловым и другими работавшими на заводе «Кристалл» специалистами (Л. Н. Черным, В. Т. Ушаковским и И. В. Кабановичем) оптический кварц, а также пьезокварц с нормируемой и минимальной плотностью дислокаций в Южноуральске вообще не

производился. Рентгентопограммы отдельных образцов кристаллов, выращенных на природных бездислокационных затравках с использованием разработанного нами в начале 60–х годов и запатентованного метода экранирования горизонтально расположенных затравок, были приведены лишь в конце 1990 года И. В. Кабановичем в докладе, представленном на соискание ученой степени доктора технических наук.

Несмотря на кажущуюся простоту метода гидротермального травления, его применение для выявления дислокаций в уникальных по качеству и размерам кристаллах и затравках было сопряжено с риском, поскольку отмечались случаи появления трещин при наличии в кристалле больших градиентов плотности дислокаций (рис. 3). В первую очередь потребовалось определить оптимальные температурные режимы процесса травления, гарантирующие сохранность образцов. Для гидротермального травления крупноразмерных кристаллов и затравок оказались непригодными все имеющиеся в институте лабораторные автоклавы, внутренний диаметр которых не превышал 160 мм. Поэтому в конце 80–х годов нами был спроектирован и изготовлен из стандартной трубы высокого давления с внутренним диаметром 260 мм 57–литровый автоклав, имеющий глубину внутренней полости 1070 мм. Этот сосуд безотказно эксплуатируется до настоящего времени при низком давлении и обеспечивает потребности завода в травлении затравочного кристаллосырья, что необходимо для синтеза пьезокварца с контролируемой плотностью дислокаций. Для осуществления сплошного контроля плотности дислокаций в кристаллах, выращенных в промышленном автоклавном оборудовании, нами были отработаны температурные режимы травления всех выращенных в одном цикле кристаллов за счет создания обратного температурного перепада в автоклаве перед началом его охлаждения после завершения кристаллизационного цикла. Для равномерного избирательного травления кристаллов во всем объеме камеры роста пришлось отрабатывать ряд технологических параметров, предусматривающих программируемое снижение температуры, частичное стравливание раствора до давления 10—12 МПа, последующий нагрев автоклава для создания обратного температурного перепада, который поддерживался при фиксированной температуре камеры кристаллизации

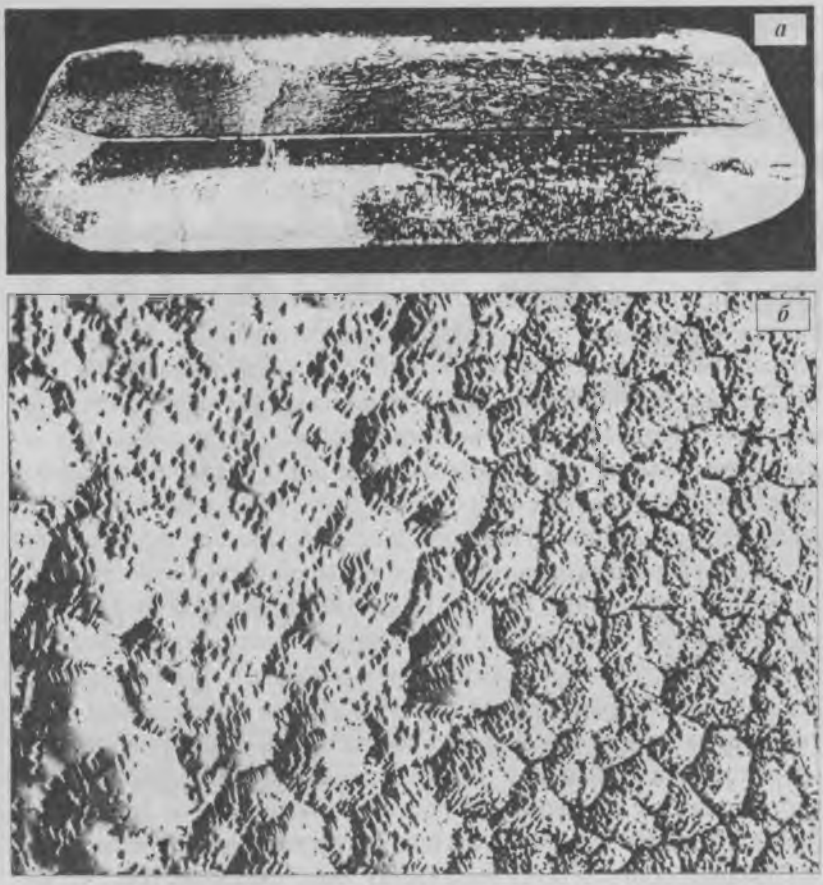


Рис. 3. Трещины в ZY–кристалле, образовавшиеся после гидротермального травления на границе областей с различной плотностью ростовых дислокаций.

а — кристалл; *б* — дислокационные ямки травления на участках грани (0001) с плотностью дислокаций 1000 и < 100 шт/см^2, × 6.

и, наконец, инерционное охлаждение установки. Конкретные значения термобарических и временных параметров подбирались с учетом состава растворителя, удельной площади затравочных пластин и плотности дислокаций в затравках. Для травления кристаллов и затравок в лабораторном автоклаве использовались 2 %–ный рас-

твор NaOH или 4 %–ный раствор карбоната натрия при строго фиксированной поверхности растворения.

Первые партии кристаллов пьезокварца с нормируемой плотностью каналов травления, предназначенного для производства часовых резонаторов были выращены нами на затравках ориентации $+1^{\circ}30'$ в 1500–литровом автоклаве по заказу японской компании Токио Денпа. В дальнейшем работы по синтезу малодислокационного пьезокварца для различных зарубежных компаний производились сотрудниками завода, а специалисты отдела гидротермального синтеза занимались только подготовкой затравочного материала и определением плотности дислокаций (ρ) и каналов травления (α) в продукции, предназначенной для экспортных поставок. В процессе этих работ уточнялась величина отношения ρ/α для различных условий кристаллизации, причем значение α для исключения ошибок определялось в соответствии со стандартом МЭК в двух подразделениях института и в ОТК завода, а подсчет плотности дислокаций по ямкам гидротермального травления выполнялся инженерами отдела гидротермального синтеза Н. Г. Николаевой и О. В. Соловьевой. Претензий заказчиков к качеству кристаллов по показателю α не поступало. Все морфологические элементы микрорельефа гидротермального травления (в первую очередь остродонные ямки гидротермального травления) сопоставлялись с рентгентопограммами протравленных кристаллов. При этом было зафиксировано, что в пределах погрешности подсчета числа ямок и дислокаций (возрастающей с увеличением плотности дислокаций) количество дислокаций соответствует количеству ямок травления (рис. 4). Ограничимся этими иллюстрациями ростовых дислокаций в синтетическом кварце, поскольку различные фотографии рентгентопограмм и термодекорированных препаратах уже приводились в ранее опубликованных наших работах [19, 20].

Следует отметить, что в последнее время увеличилось количество заказов зарубежных потребителей кварца на оптическое кристаллосырье, которое стали применять для выпуска пьезоэлементов с высоким уровнем коэффициента Q. Поскольку в оптическом кварце отношение ρ/α, как уже было отмечено, в несколько раз больше, чем в пьезокварце, появилась возможность реализации

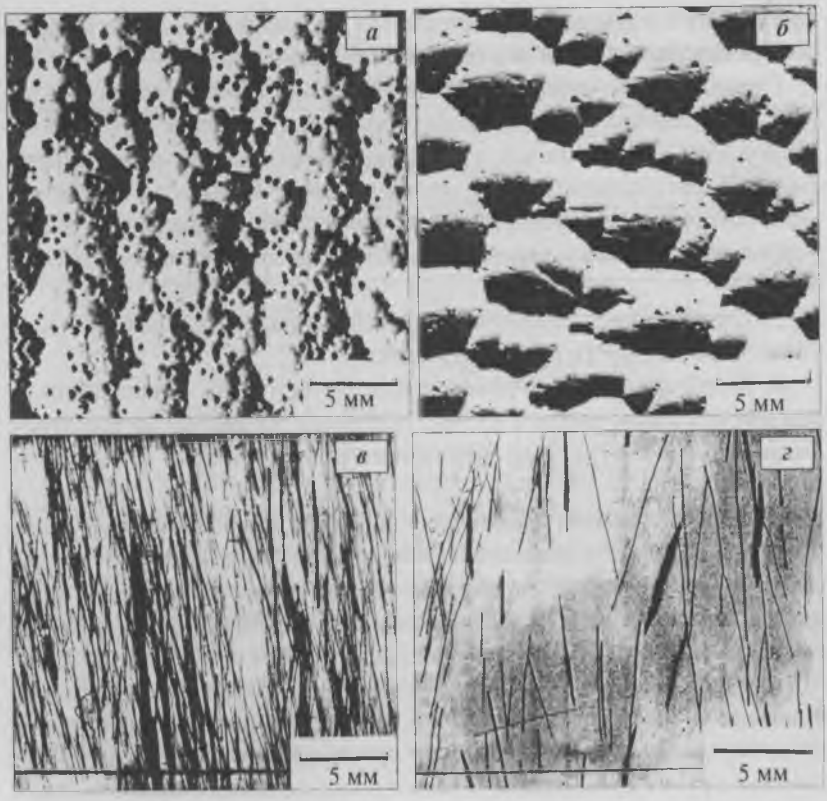


Рис. 4. Ростовые дислокации в Z–кристаллах малодислокационного синтетического кварца, выявленные гидротермальным травлением поверхности базиса и рентгентопографическим сканированием пластин Y–среза из материала сектора (0001).

а, *в* — поверхность (0001) и рентгентопограмма (рефлекс {1120}, Мо излучение $K_{\alpha 1}$) кристалла с плотностью дислокаций 65 шт/см^2;

б, *г* — ямки травления на грани (0001) и дислокации под ними в секторе роста базиса. Y–срез. Средняя плотность дислокаций 7 шт/см^2. Наблюдается два вида дислокаций: отличающихся по величине дифракционного контраста. Условия съемки идентичные.

кристаллов с повышенной плотностью дислокаций в случае их равномерного распределения в объеме Z–пирамид роста.

Параллельно с опытно–промышленными работами на автоклавном оборудовании цеха гидротермального синтеза и выявлением дислокаций в затравочных и товарных кристаллах нами было продолжено экспериментальное моделирование процессов образования ростовых дислокаций во время выращивания кристаллов в 24–литровых автоклавах. Основными задачами этих исследований являлось:

1. Определение величины прироста плотности дислокаций при увеличении скорости роста Z–граней.

2. Определение величины прироста плотности дислокаций в каждом ростовом цикле в случае наращивания кварца на малодислокационные вертикально ориентированные затравки Z–ориентации.

Основные параметры проведенной серии экспериментов и полученные в результате их выполнения данные представлены в таблице. В соответствии с полученными данными, нашло дополнительное экспериментальное подтверждение отмеченное ранее нами и американскими исследователями [21] отсутствие прироста плотности дислокаций в <Z>–секторах при увеличении скорости роста кристаллов. Целесообразно продолжить эксперименты для проверки установленной закономерности при выращивании кварца на затравках других ориентаций, а также в случае кристаллизации в условиях интенсивного захвата неструктурной примеси. Что касается средней величины прироста плотности дислокаций в кристаллах, выращенных как на вертикально, так и на горизонтально (в нижних <Z>–секторах роста) размещенных в автоклаве затравках, то она составила 50 ± 20 шт/см^2. Как следует из таблицы, подсчет проводился для вертикально выращенных кристаллов по обе стороны затравки, а для образцов, выращенных на горизонтально завешенных затравках, только в нижних секторах (за исключением образца 2–5), так как в верхних секторах плотность дислокаций увеличивалась как минимум на порядок. С нашей точки зрения, образование дислокаций в нижних секторах роста вызвано, по–видимому, высокими скоростями конвекции в лабораторном автоклаве, которые способствовали транспортировке в зону кристаллизации большого ко-

Таблица

Результаты опытов по выращиванию кристаллов с различными скоростями роста на малодислокационных затравках

№ оп.	Характеристики кристаллов								
	№ кристалла	Положение затравки	V, мм/сут	Плотность дислокаций, шт/см^2		$\rho_з/\rho_к$, шт/см^2	$\rho_з - \rho_к$, шт/см2	$Q \cdot 10^6$ (на 5 МГц)	
				$\rho_з$	$\rho_к$			вн.	нар.
1	1–1	гориз.	0.25	1	37	37	36		
	1–2	вертик.	0.25	19	68/38	3.6/5.1	49/79	1.94	1.25
	1–3	вертик.	0.27	61	104/104	1.5/1.5	43/43		
	1–4	вертик.	0.22	48	82/83	1.7/1.7	34/35		
2	2–5	гориз.	0.41	82	1070/217	13/2.7	988/135		
	2–6	вертик.	0.41	73	124/124	1.7/1.7	51/51		
	2–7	вертик.	0.40	43	110/108	2.5/2.5	67/65		
	2–8	вертик.	0.40	66	121/123	1.9/1.9	55/57	1.4	0.44
	2–9	вертик.	0.40	128	204/175	1.6/1.4	76/47		
3	3–10	гориз.	0.70	67	127	1.9	60		
	3–11	вертик.	0.70	1	48/57	48/57	47/56		
	3–12	вертик.	0.65	74	152/137	2.1/1.9	78/63	0.21	0.16
	3–13	вертик.	0.65	1	52/53	52/53	51/52		
	3–14	вертик.	0.65	49	80/97	1.6/2.0	31/48		

Условия проведения опытов:

Состав раствора — 4 % NaOH; температура кристаллизации — 340°С.

1 — коэффициент заполнения 0.82; температурный перепад 15, 20°С; длительность роста при указанном перепаде 39, 42 сут.

2 — коэффициент заполнения 0.81; температурный перепад 20, 25, 30°С; длительность роста при указанном перепаде 19, 12, 12 сут.

3 — коэффициент заполнения 0.80; температурный перепад 30, 35°С; длительность роста при указанном перепаде 23, 15 сут.

Примечания.

$\rho_з$ и $\rho_к$ — плотность дислокаций в затравке и кристалле;

вн. — для внутренней зоны, нар. — для наружной зоны.

V — скорость роста грани [0001].

личества твердых частиц, попадающих и на обращенные вниз поверхности затравок. Отметим также, что в проведенных нами экспериментах были достигнуты большие скорости роста (до 1.4 мм/сут на обе стороны затравки) и применялась методика выращивания в условиях последовательного ступенчатого изменения температурного перепада для получения полизональных кристаллов. Отсутствие прироста плотности дислокаций на границах слоев, выращенных с различными скоростями, явилось дополнительным подтверждением наших выводов, на основании которых было рекомендовано осуществлять синтез малодислокационного затравочного кристаллосырья с повышенной скоростью. Полученные результаты использовались также для подбора затравок, предназначенных для выращивания пьезокварца с заданной плотностью каналов травления при вертикальной завеске затравочных пластин.

Поскольку ростовые дислокации постоянно стремятся занять положение, перпендикулярное поверхности грани (что обеспечивает принцип сохранения минимума свободной энергии системы для краевых дислокаций), в затравках Z–ориентации, вырезанных из X–секторов роста, и, соответственно в X–затравках, изготовленных их Z–кристаллов, должно сокращаться число дислокаций, имеющих выход на поверхность грани. За счет этого, как во ВНИИСИМС, так и в дальнейшем на заводе «Кристалл», пытались выращивать малодислокационные кристаллы пьезокварца. Однако значительно понизить плотность дислокаций в <Z>–секторах так и не удалось, хотя в X–кристаллах, выращиваемых ранее во ВНИИСИМС для ультразвуковых линий задержки на поверхностных волнах, плотность дислокаций была действительно низкой, поскольку X–затравки вырезали из Z–кристаллов, имеющих большой размер по оси Y. К сожалению, полезный эффект от снижения плотности дислокаций в X–кристаллах оценить не представилось возможным, так как технические параметры звукопроводов из кварца различного уровня структурного совершенства были идентичными. Что касается Z–кристаллов, полученных на затравках из материала <+X>–секторов то дислокации в них сохранялись, так как в X–секторах они всегда имели криволинейные очертания. В результате получить затравочные Z–пластинки без выходов дислокаций на поверхности (0001) не удавалось. В подобных кристаллах дислокации

обычно группировались в субпараллельно расположенные цепочки, ориентированные вдоль оси Y, в которых плотность дислокаций была столь высока, что ее практически невозможно было определить.

В отличие от монокристаллов металлов и щелочно–галоидных соединений в кварце при механических воздействиях в низкотемпературных условиях не возникают пластически деформированные области с образованием плоскостей скольжения. Поэтому с большим интересом была воспринята информация А. А. Штернберга с сотрудниками о выявлении в природном кварце с помощью декорирования деформационных дислокаций (22). Опыты по гидротермальной обработке пластинок из природного кристалла в 5 %–ном растворе HCl при температурах 400—700°C и давлении от 100 до 300 МПа проводились в футерованном медью автоклаве для повышения оптической радиационной устойчивости кварца. Как было установлено, в раствор за счет коррозии футеровки попадала медь, которая диффундировала преимущественно в дефектные области кристалла, декорируя при этом как ростовые (прямолинейные), так и деформационные (петли и фрагменты пространственных источников Франка–Рида) дислокации. В дальнейшем обрезки кристалла были подвергнуты рентгентопографическому исследованию, подтвердившему наличие деформационных дислокаций в областях пластической деформации по основным плоскостям скольжения ($10\bar{1}0$), (1011), (0001) [17]. Для большинства дислокаций вектор Бюргерса был ориентирован по направлению [$11\bar{2}0$], хотя наблюдались также дислокации с векторами Бюргерса [$11\bar{2}3$] и [0001]. Было отмечено скопление деформационных дислокаций в отдельных участках исследуемых образцов, что свидетельствовало о локальном воздействии деформационных напряжений. На основании этого авторы публикации [17] пришли к заключению, что очаговое неравномерное распределение деформаций свидетельствовало о высокотемпературном характере деформации и ее небольшой скорости, что, с нашей точки, зрения маловероятно.

Совсем недавно деформационные дислокации были обнаружены нами в затравках *r*–ориентации, выпиленных из природного визуально однородного кристалла. Этот образец был специально отобран для изготовления партии крупноразмерных малодислокацион-

ных *r*–затравок. Однако после гидротермального травления затравок, полученных после распиловки кристалла алмазным отрезным диском, в них были обнаружены многочисленные остродонные (явно дислокационного происхождения) ямки, сгруппированные дугообразными полосами, вдоль траектории перемещения в пропиле режущей кромки пилы (рис. 5). Поскольку все ямки травления располагались симметрично по обе стороны затравочных пластин, было решено применить рентгентопографический метод для идентификации выявленных травлением дислокаций. Предварительно на этих затравках в краткосрочном опытном цикле в 1500–литровом автоклаве под экранами были выращены кристаллы, препараты из которых были переданы Л. Д. Белименко для рентгентопографических исследований. В результате во всех пластинках X и Y срезов, как в затравке, так и в наросшем слое, были обнаружены дислокации и дефекты, похожие на полосы скольжения (рис. 6). На представленных рентгентопограммах, полученных в рефлексе $\{10\bar{1}1\}$, в зоне контакта затравки с наросшим слоем наблюдается полоса с интенсивным дифракционным контрастом шириной порядка 1 мм, которая на пластинах X–среза раздваивается. Причина ее появления пока не установлена. В затравке хорошо видны области с различно ориентированными деформационными дислокациями, образующими местами «очаговые» скопления, в которых иногда обособляются дислокационные стенки, переходящие, как и дислокации затравки, в наросший слой. В некоторых случаях дислокации имеют вид извилистых линий с многочисленными разноразмерными «пилообразными» изломами, причем доминируют очень мелкие изломы. Дифракционный контраст дислокаций различен. Не исключено, что дислокации с высоким контрастом имеют чрезвычайно мелкие изломы. При сопоставлении рельефа травления *r*–поверхностей (затравки и наросшего под экраном кристалла) с рентгентопограммами наблюдается корреляция между плотностями и расположением ямок и борозд травления и дислокаций, как в затравке, так и в наросшем слое, поскольку практически все деформационные дислокации переходят в наросший кристаллический материал, так же как и ориентированные почти нормально к *r*–поверхности полосы скольжения. В местах пересечения полосами скольжения поверхности $\{01\bar{1}1\}$ образовались борозды гидротер-

Рис. 5. Ямки гидротермального травления на поверхности (0111) *r*–кристалла, образовавшиеся на ростовых дислокациях, которые возникли в местах выхода на поверхность *r*–затравки деформационных дислокаций.
Некоторые дислокации располагаются дугообразными полосами. × 0.5.

мального травления, превосходящие по своей глубине ямки на отдельных дислокациях. Все дислокации в наросшем слое имеют вид прямых линий, расположенных в X–плоскости. На топограмме Y–среза дислокации в затравке и наросшем слое имеют вид взаимопараллельных коротких штрихов одинаковой длины в наросшем слое

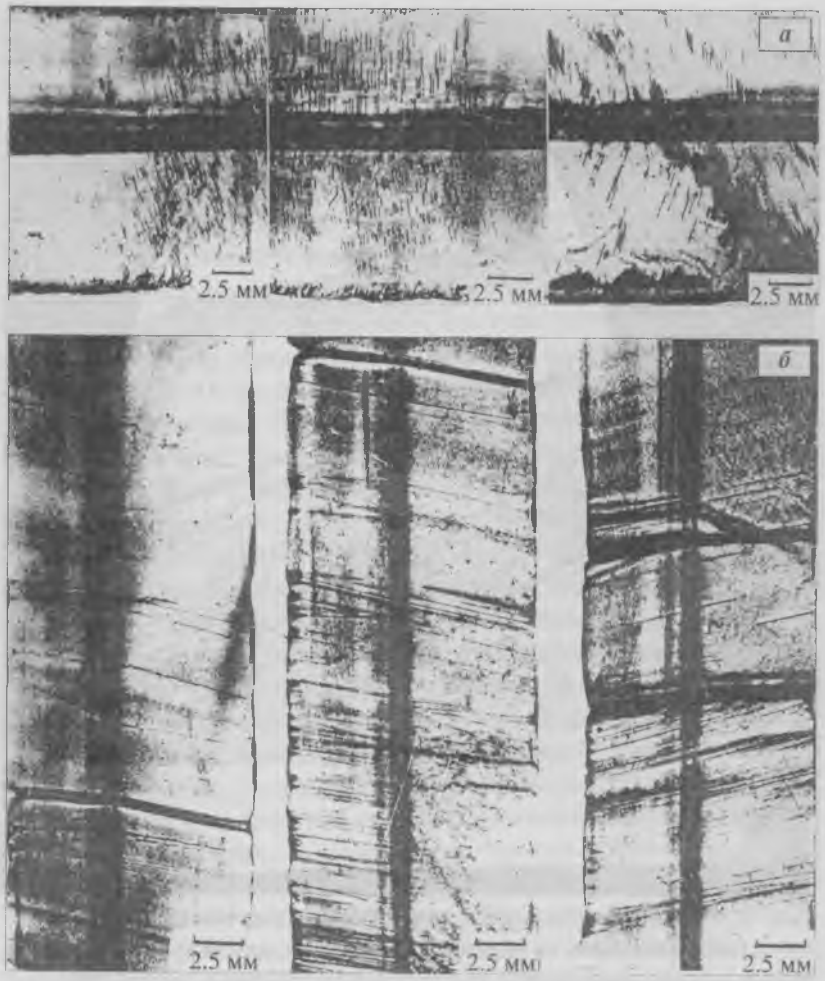


Рис. 6. Деформационные и ростовые дислокации в *r*–кристалле, выявленные на рентгентопограммах пластин Y– и X–срезов, пересекающих затравку из природного кварца и наросший монокристальный слой.

а — три фрагмента пластинки Y–среза, в которой затравка с различно ориентированными деформационными дислокациями расположена снизу; *б* — X–сечения соответствующих участков кристалла, на которых затравка расположена справа. В местах выхода ростовых дислокаций и полос скольжения на поверхность грани образовались ямки гидротермального травления.

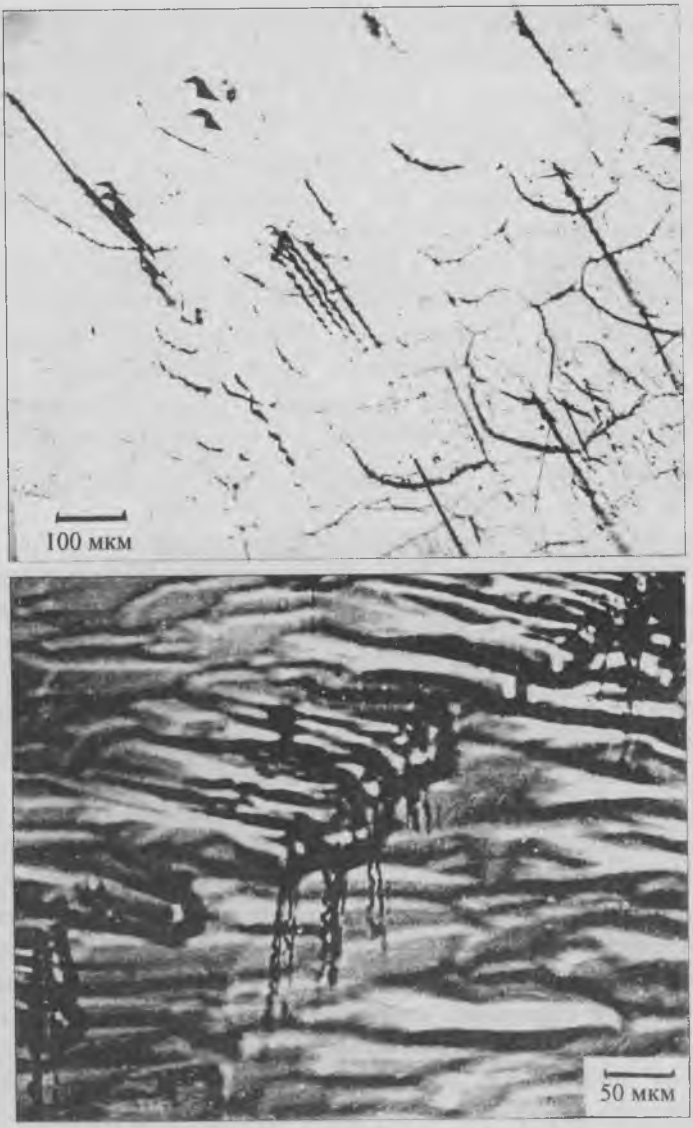


Рис. 7. Спиралевидные каналы травления на геликоидальных дислокациях в кристаллах синтетического кварца, выявленные после травления пластинок *AT*-среза в горячем растворе бифторида аммония.

и в затравке, но более длинных в наросшем материале, что вызвано различием углов наклона линий ростовых и деформационных дислокаций по отношению к плоскости $\{10\bar{1}0\}$. Результаты изучения деформационных дислокаций имеют предварительный характер и требуют, в первую очередь, экспериментального моделирования условий их образования, для оптимизации режимов обработки кристаллов алмазным инструментом.

При травлении кварца с ростовыми дислокациями в насыщенных водных растворах бифторида аммония при температуре +70°С в кристаллах, как уже отмечалось, обычно возникают прямолинейные каналы, распространяющиеся вдоль дислокационных линий. Наряду с прямолинейными мы изредка встречали и спиралевидные каналы, которые могли возникнуть при травлении геликоидальных дислокаций (рис. 7). Происхождение подобных структурных дефектов еще не выяснено. Они могут возникать как в процессе роста, так и за счет пластической деформации кристалла при высокой температуре. Такого рода дислокации уже были встречены в природном кварце [16]. Совсем недавно японские специалисты компании Fine Crystal Co. Ltd. опубликовали результаты изучения геликоидальных каналов травления в синтетическом кварце, образовавшихся при воздействии на кристаллы водных 46 %–ных растворов фтористоводородной кислоты и бифторида аммония [23]. Каналы имели диаметр от 2 до 5 мкм и длину 5—200 мкм.

Для определения условий образования геликоидальных и деформационных дислокаций в кварце необходимо выполнить исследования, предусматривающие: 1) выращивание кристаллов на малодислокационных затравках, подвергнутых механическим напряжениям; 2) обработку кристаллов при форсированных режимах распиловки и шлифовки алмазным инструментом; 3) выращивание кристаллов в специально сконструированных обоймах или кассетах, способствующих созданию механических напряжений на контактных поверхностях при изменении температуры в автоклаве; 4) рентгентопографическое изучение всех синтезированных образцов, а также отдельных природных кристаллов, которые по структурно–морфологическим и геологическим признакам подвергались стрессу во время их роста.

На основании проведенных экспериментальных работ по синтезу и исследованию малодислокационных кристаллов кварца можно сделать следующие выводы и заключения:

1. Ростовые и деформационные дислокации с различными векторами Бюргерса не оказывают влияния на скорости роста габитусных граней и иррациональных кристаллографических поверхностей, а также внешнюю морфологию кристаллов кварца. Исключение составляет грань отрицательной тригональной призмы, но только в том случае, когда она возникает над торцом пластинчатой (или Y–стержневой) Z–затравки. Поэтому линия проекции сечения грани (1120) плоскостью ZX всегда имеет вид дугообразной линии, обращенной выпуклой частью в направлении отрицательного конца оси *X*. Незначительное, но заметное увеличение толщины наросшего слоя над затравкой в секторе <–X> может быть связано с ростовыми дислокациями, распространяющимися от торцевой поверхности затравки ZY среза. Однако увеличение скорости роста грани (1120) над торцом затравки иногда может быть вызвано и ростовыми двойниками.

2. Прирост плотности ростовых дислокаций в каждом кристаллизационном цикле составляет в среднем 50 ± 20 шт/см^2 и уменьшается по мере снижения интенсивности конвекции, а также концентрации минеральных и других твердых примесных фаз в гидротермальном растворе. В пирамидах роста обращенных вниз граней содержание твердых включений может быть сведено к минимуму, исключающему возможность прироста плотности дислокаций, в случае ведения перекристаллизации при очень малых температурных перепадах с использованием шихты из синтетического кварца.

3. Прирост плотности ростовых дислокаций не зависит от величины скорости кристаллизации в диапазоне 0.1—1.4 мм/сут на обе стороны затравки Z–ориентации.

4. Ростовые и деформационные дислокации, образовавшиеся в кристалле декорируются примесями во время роста, причем интенсивность декорирования, выявляемая на рентгентопограммах по дифракционному контрасту дислокационных линий, различна в синхронно наросших областях кристалла, что может быть вызвано различиями векторов Бюргерса дислокаций. Интенсивность деко-

рирования уменьшается при снижении скорости кристаллизации и концентрации примесных элементов в гидротермальной среде.

5. Деформационные дислокации и полосы скольжения могут возникнуть в кварце при форсированных режимах распиловки кристаллов алмазными отрезными дисками. Деформационные дислокации наследуются в наросшем материале, где они приобретают прямолинейную конфигурацию. В отдельных образцах кварца травлением в водном растворе бифторида аммония выявлены спиралевидные каналы, которые могли образоваться на геликоидальных дислокациях.

6. Разработана и внедрена на промышленном автоклавном оборудовании методика селективного гидротермального травления, обеспечившая выявление дислокаций во всех кристаллах, выращенных в различных областях камеры кристаллизации, что позволило осуществлять сплошной контроль плотности дислокаций в различных видах синтетического кварца (пьезооптическое и затравочное кристаллосырье).

7. В природных условиях образование крупных бездислокационных кварцевых кристаллов происходит чрезвычайно редко, причем на хрусталеносных месторождениях России вероятность добычи таких кристаллов крайне мала. Для разведочно–добычных работ на Южноуральских месторождениях пьезокварца, где раньше изредка встречались крупные кристаллы, в условиях рыночной экономики вряд ли будут найдены средства, как и на импортные закупки кристаллов в Бразилии. В то же время затравочный фонд малодислокационного кварца во ВНИИСИМС значительно сократился, а работы по его воспроизводству проводятся в недостаточных объемах и осложняются трудностями переработки крупноразмерных кристаллов без нарушения их структурного совершенства. К сожалению, не удалось реализовать метод последовательного 90°–ного разворота фронта кристаллизации (выращивание X–кристаллов на затравках из Z–секторов роста и наоборот) для существенного снижения плотности дислокаций в синтетическом кварце, хотя работы в этом направлении проводились как во ВНИИСИМС, так и на Южноуральском заводе. Как было нами установлено, в природной обстановке бездислокационные области в кристаллах кварца формируются исключительно за счет выхода ростовых дис-

локаций из секторов граней основных ромбоэдров в чрезвычайно длительных кристаллизационных циклах. Для реализации этого способа синтеза малодислокационного кварца необходимо прежде всего исследовать как в лабораторных, так и в опытно–промышленных условиях возможности высокоскоростного разращивания несдвойникованных кристаллов гранями основных ромбоэдров. Научно–технологический опыт по синтезу кварца и аппаратурная база России дают основания считать, что эта задача может быть решена и в практическом плане, в первую очередь для выращивания кристаллов небольших размеров. Что касается крупных малодислокационных кристаллов ZX, ZY и X–ориентаций, то их выпуск будет постоянно сокращаться до тех пор, пока весь комплекс работ, связанных с воспроизводством малодислокационного затравочного кристаллосырья, и в первую очередь аппаратура для синтеза и обработки кристаллов не будут переданы под непосредственный контроль специалистам научных подразделений ВНИИСИМС, занимающихся проблемами синтеза пьезооптического кварца.

Работы по изучению структурного совершенства синтетического кварца и влиянию различных дефектов на радиофизические параметры кварцевых пьезоэлементов и в настоящее время проводятся специалистами ряда зарубежных компаний. Для удержания завоеванных ранее передовых позиций в области синтеза высококачественного кварца необходимо разработать целевую программу дальнейших работ в этой отрасли современной технологии, без которой трудно вести разработки новой бытовой и оборонной техники, и добиться выделения ассигнований для ее реализации.

Список литературы

1. *Lang A.R.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 11.
2. *Ланг А. Р., Миусков В. Ф.* // Рост кристаллов. Т. 7. Ч. 1. М.: Мир, 1967. С. 133.
3. *Lang A. R., Miuskov V. F.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 2477.
4. *Шубников А. В.* Кварц и его применение. М.: Изд–во АН СССР, 1940.
5. *Frank F. C.* The influence of dislocations on crystal growth // Disc. Faraday Soc. 1949. V. 5. P. 48—54.
6. *Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Наблюдения спирального роста кристаллов паратолуидина // Докл. АН СССР. 1955. Т. 102. № 1. С. 77—79.
7. *Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.* Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов // Кристаллография. 1956. Т. 1. № 3. С. 351—355.

8. *Цинобер Л. И.* О спиральном строении акцессорий на поверхности (0001) кристаллов искусственного кварца // Тр. ин-та кристаллографии АН СССР. 1956. Т. I. Вып. 5.
9. *Хаджи В. Е., Сафронов Г. М.* Включения раствора на границе затравки с наросшими слоями в искусственных кристаллах кварца // Тр. ВНИИП. 1958. Т. II. Вып. 2. С. 109—112.
10. *Nielsen J. W., Foster F. J.* Unusual etch pits in quartz crystals // Amer. Miner. 1960. V. 45. №3—4.
11. *Цинзерлинг Е. В., Миронова З. А.* // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 1. С. 117.
12. *Хаджи В. Е.* Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в синтетическом кварце // Тр. ВНИИСИМС. 1962. Т. 6. С. 31—46.
13. *Хаджи В. Е.* Образование дислокаций в процессе роста кристаллов кварца // Минер. сб. Львовского госунивер. 1966. № 20. Вып. 3. С. 418—422.
14. *Christie J. M., Griggs D. T., Cartop N. I.* // Journ. Geologi. 1964. V. 72. № 6. P. 734.
15. *Maclaren A. C., Retechford J. A., Griggs D. T., Christie J. M.* // Phys. status solidi. 1967. V. 19. № 2. P. 631.
16. *Гордиенко Л. А., Миусков В. Ф., Хаджи В. Е., Цинобер Л. И.* О выращивании крупных бездислокационных кристаллов кварца // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 3. С. 539–541.
17. *Миусков В. Ф., Цинобер Л. И., Гордиенко Л. А.* Деформационные дислокации в кристаллах природного кварца // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 2. С. 339–343.
18. *Iwasaki F.* // J. of Cryst Growth 1977. V. 39. P. 291.
19. *Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Гордиенко Л. А., Самойлович М. И.* Природа дефектов в синтетическом α–кварце // Рост крист. 1965. №6. С. 22—36.
20. *Хаджи В. Е., Цинобер Л. И. и др.* Синтез минералов. Т. I. М.: Недра, 1987. С. 89—129.
21. *Barns R. L., Freeland P. E., Kolb E. D. et al.* Dislocation–free and low–dislocation quartz prepared by hydrothermal cristallization // Journ. of Crist. Growth. 1978. V. 43. P. 676—686.
22. *Штернберг А. А., Гордиенко Л. А., Цинобер Л. И.* Декорирование дефектов кварца и повышение его радиационной устойчивости // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 845—851.
23. *Mikawa Y., Hatanaka M., Banno Y.* Helical Etch Channels in Synthetic Quartz Crystals // Proceed of the 1998 IEEE International Fr. Contr. Symp. 1998, USA, California. P. 801—805.

О СВЯЗИ АНАТОМИИ КРИСТАЛЛОВ И ОПТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ СТРУКТУРНОГО ТИПА БЕРИЛЛА

Т. В. Демина, М. А. Михайлов

В мире минералов — реальных природных кристаллов — широко распространено явление отклонения их оптических свойств от идеальных. Так, аномальная двуосность выявлена в природных и искусственных кристаллах многих соединений, относящихся к высшей и средним сингониям [24]. Оптические аномалии возникают в реальных кристаллах из–за напряжений. В напряженно–деформационном состоянии кристалла видят проявление: 1) механического воздействия, давления (в том числе, за счет напряжений на границе затравка—новообразованный кристалл [27, 13], в процессе роста кристаллов, последующего их охлаждения [14, 20] или обработки [21]; вокруг механических включений разной природы [22, 9, 20], вокруг дислокаций [28]); 2) химических деформаций, возникающих при реализации явления изоморфизма [22, 26] или, более широко, при образовании точечных дефектов [11].

Информация о влиянии анатомических особенностей кристаллов (зон, секторов их роста), сростков их индивидов (например, двойников различного вида или разных фаз) на возникновение оптических аномалий мозаична, в том числе, по объекту предпринятого нами исследования — гексагональным кристаллам соединений со структурой берилла (собственно бериллу, индиалиту и бериллиевому индиалиту).

Так, берилл отнесен к минералам, часто имеющим аномальную двуосность [24]; при этом $2V$ достигает 36° [19]. В. Г. Фекличев [25], со ссылкой на [Pfaff, 1865; Mallard, 1876], описал зональные бериллы, у которых центр одноосен, внешняя зона — двуосная, а со ссылкой на [Grattarola, 1880] — обрастание оптически одноосного берилла двупреломляющим ростеритом (Na—Li–бериллом). Причем последний обнаруживает секториальное строение, сектора гаснут не одновременно. Секториальное строение внешней зоны описывалось и другими исследователями [25] со ссылкой на [Карножицкого, 1898; Замятчинского, 1900; Bemauer, 1926]. Оптическая аномальность (ОА) в бериллах отмечалась в [10, 3, 12, 18, 8]. Механизм возникновения ОА в кристаллах берилла большинством авто-

ров не выяснялся, высказывались лишь суждения о связи аномальной двуосности бериллов с внутренними напряжениями кристаллов, возникающими при росте кристаллов или вокруг включений.

Специальные экспериментальные работы по выяснению механизмов возникновения оптических аномалий в кристаллах рассматриваемых соединений не проводились. Имеются редкие сообщения об ОА синтезированных изумрудов. Так, А. А. Ткаченко [23] обнаружил, что в изумрудах, выращенных флюсовым методом, пирамиды нарастания граней призм всегда двуосны ($2V$ до 15°), зоны различаются по величине двуосности, а пирамиды нарастания граней пинакоидов практически одноосны. Фекличев со ссылкой на [Gegers, Sperisen, 1942] также отметил оптическую аномальность и пирамидально–секториальное строение флюсовых изумрудов. В гидротермально синтезированных бериллах (изумрудах) оптическая аномальность не отмечалась. Лишь Е. В. Гавриленко и Д. М. Дашевская [5] сообщили, что изумруды, выращенные гидротермальным способом, отличаются своеобразным блоковым строением (вызванным быстрым нарастанием новообразованных слоев на затравку).

В природном индиалите (Бокаро, Индия) часто выявляются аномально–двуосные разности [4]. У этих оптически аномальных индиалитов обнаружена отчетливая двойниковая структура. В индиалите из метеорита Альенде угол $2V$ достигает 20° и установлено отсутствие упорядоченности распределения катионов в структуре ($\Delta = 0$) [29]. В издании справочного характера [15] указывается, что в этих индиалитах $2V$ может достигать 50—90° (!). В синтезированных дисимметричных индивидах (где пирамиды роста призмы представлены тройниками кордиерита, а пинакоиды — индиалитом) для последнего нами установлено увеличение угла $2V$ от 0 (в начале роста) до 30° (к периферии кристалла) [6].

В бериллиевых индиалитах (БИ), структуре которых предписывается гексагональная симметрия (*P6/mcc* [17]), оптические аномалии пока не описаны.

Таким образом, видно, что степень изученности явления ОА в кристаллах рассматриваемых соединений различна.

Цель настоящей работы — описание характера оптических аномалий в индивидуальных гексагональных кристаллах структурного

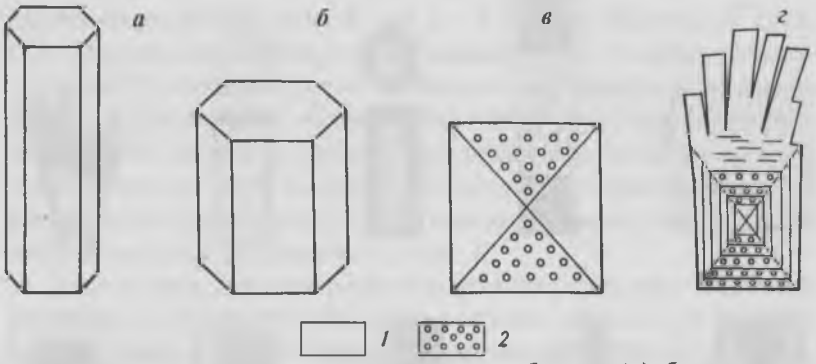


Рис. 1. Габитусы синтезированных кристаллов берилла (*а*), бериллиевого индиалита и дисимметричного сростка индиалит—кордиерит (*б*), схемы разрезов последнего (*в*) и его расщепленной разновидности (*г*).
1 — пирамида роста призмы (кордиерит), *2* — пирамида роста пинакоида (индиалит).

типа берилла и их сростках, выявление связи этих аномальных явлений с анатомическими особенностями рассматриваемых минералов на основе экспериментальных данных.

Методы и результаты исследований

Для решения задачи исследования кристаллы соединений структурного типа берилла (индиалит, бериллиевый индиалит и берилл) получены с использованием раствор–расплавных и расплавных сред [7, 17]. Варьирование условиями проведения синтеза и выращивания позволило добиться реализации различных пространственно–временных вариантов срастания исследуемых фаз. В результате получены хорошо ограненные кристаллы берилла, бериллиевого индиалита и дисимметричные индивиды индиалита–кордиерита размером 0.1—10 мм вдоль оси *c* и 0.1—8 мм перпендикулярно этой оси. Габитус синтезированных индивидов представлен в основном гранями призмы и пинакоида (рис. 1, *а, б*). Кроме того, получены индивиды с расщепленными головками и разнообразные закономерные сростки исследуемых фаз с различной очередностью их выделения (рис. 1, *в*, *г*; 2).

Анатомия синтезированных нами индивидов рассматриваемых минералов сложная. В них выявляются как одновременно формирующиеся пирамиды роста граней призмы и пинакоида, так и хро-

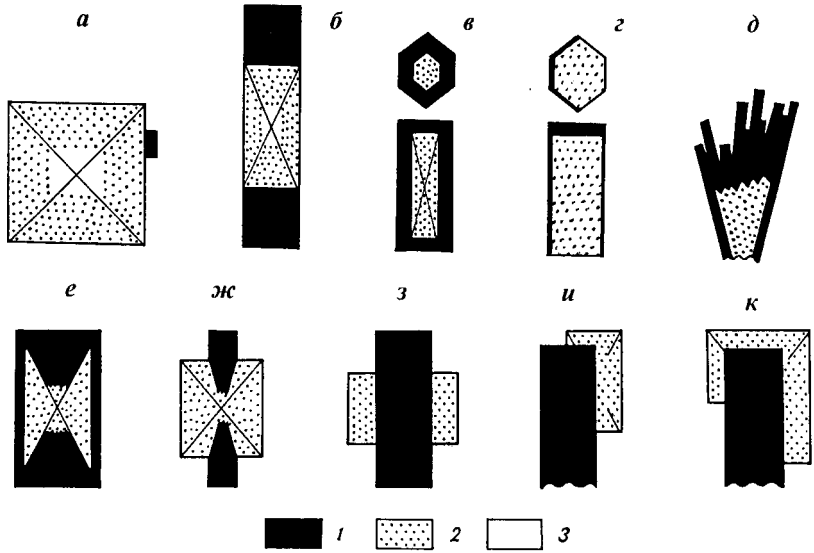


Рис. 2. Схемы разрезов основных типов закономерных сростков берилла (*1*), бериллиевого индиалита (*2*) и Be–кордиерита (*3*).
I тип — (*а, б*), III тип — (*в, г, д*), IV тип — (*е, ж*), V тип — (*з, и, к*).

нологически последовательные слои — зональность. Кроме того, обнаружены разные типы двойникования: секториальный, полисинтетический, типа микроклиновой решетки. Пирамидальное строение кристаллов прослеживается по двупреломлению, микрозональности, наличию четких нитевидных границ между пирамидами роста разноименных граней и иногда — по окраске, зональность — по двупреломлению, характеру погасания и окраске слоев роста, двойникование — по характеру погасания.

Фазовый состав полученного материала, размеры элементарных ячеек кристаллов по зонам и пирамидам роста всех исследуемых соединений и степень упорядоченности (Δ) кордиеритов определялись рентгенофазовым и рентгеноструктурным методами [6]. Для кристаллооптического анализа использованы кристаллы размером 2—5 мм. Выявление оптической аномальности (характера погасания, угла оптических осей) проводилось коноскопическим методом в ориентированных шлифах. Угол оптических осей определялся

как на федоровском столике, так и с помощью диаграммы Райта [22]. Для каждого образца угол $2V$ измерен в 5—10 зернах. Поведение угла $2V$ в процессе роста изучалось в последовательных срезах от центра кристаллов к их периферии. После определения оптических констант материал шлифов сортировался по зонам роста и использовался для исследования их структурных характеристик. Характеристика физических свойств синтезированных индивидов по пирамидам роста представлена в табл. 1.

Видно, что в дисимметричных кристаллах индиалит–кордиерит пирамиды роста граней пинакоида и призмы довольно резко отличаются между собой по параметрам элементарных ячеек (т. е. проявлена гетерометрия), по величине $2V$ и имеют различный характер дефектности. Блочность в зоне пинакоида развивается в процессе формирования индивида: на первых этапах роста зона пинакоида изотропна, на последующих возникает волнистое, затем — мозаичное и, наконец, блочное погасание (рис. 3). Заключительная стадия роста пинакоида характеризуется большой величиной аномального угла $2V$ — до 30°. Эта стадия развития пинакоида предшествует процессу дальнейшего разориентирования блоков (наблюдавшемуся в отдельных кристаллах), развивающемуся вплоть до расщепления головки кристалла (рис. 1, *г*). Примечательно, что в пирамиде пинакоида (несмотря на гетерометрию) не возникают двойники, тогда как в пирамидах роста граней призмы (кордиерита) развиваются полисинтетические двойники на фоне характерного (для кордиеритов) тройникования. Полисинтетические двойники в пирамидах роста (100) в разрезах, перпендикулярно оси *c*, имеют вид выклинивающихся (вглубь пирамиды) полос, ориентированных параллельно растущей грани; так же как и в пирамидах роста акцессорных граней (110) (рис. 4).

В кристаллах бериллиевого индиалита пирамиды роста граней призмы и пинакоида близки по физическим свойствам. В них практически отсутствует гетерометрия [1]. Примечательно, что небольшие аномальные углы $2V$ появляются на заключительных этапах роста лишь в отдельных крупных кристаллах. Характерно развитие полисинтетического двойникования в пирамидах роста призмы.

В кристаллах берилла проявляется картина, близкая к наблюдаемой в бериллиевом индиалите. В отличие от последнего в пинакои-

Таблица 1

Характер оптической аномальности и структурные параметры основных пирамид роста синтезированных гексагональных кристаллов со структурой берилла

Индивид	Параметры эл. ячейки, Å (Δ)	Дефектность		2*V* (погасание)
		Двойникование	Блочность	
Индиалит (пинакоид), кордиерит (призма), рис. 1, в	*П и н а к о и д*			
	$a = 16.953$ $b = 9.788$ $c = 9.366$ (0.00)	не развивается	развивается на заключительных этапах роста	0° — начало роста (изотропен), 30° — окончание роста (волнистое до мозаично-блочного)
	П р и з м а			
	$a = 17.011$ $b = 9.754$ $c = 9.332$ (0.20)	сектор. тройники (реже — шестерники), полисинтетич.	не развивается	50° — начало роста, 89° — окончание роста (волнистое)
Берилл-лиевый индиалит (рис. 1, б)	*П и н а к о и д*			
	$a = 16.557$ $b = 9.571$ $c = 9.265$ (0.00)	не развивается	не развивается, 0—7° (изотропен, волнистое)	
	П р и з м а			
	$a = 16.560$ $b = 9.575$ $c = 9.269$ (0.00)	полисинтет. (на заключит. этапах роста)	не развивается	0—7° (волнистое и мозаичное на заключит. этапах роста)
Берилл (рис. 1, а)	*П и н а к о и д*			
	—	не развивается	**иногда** развивается на заключит. этапах	0—7° (волнистое, мозаичное)
	П р и з м а			
		полисинтет.	не развивается	0—7° (мозаичное)

Примечание. Параметры элементарной ячейки фаз приведены в ромбической установке.

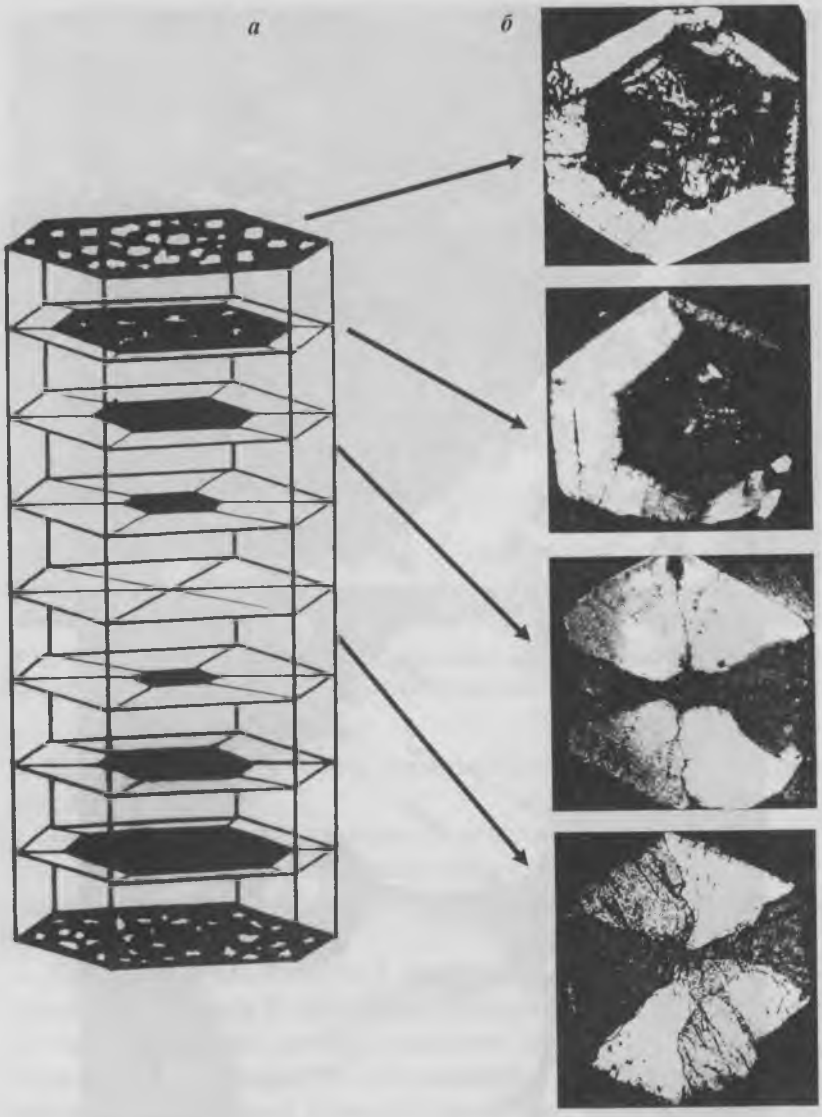


Рис. 3. Схема развития оптической аномалии от начала роста к периферии кристалла (*а*) и вид реальных сечений, перпендикулярных оси *с*, дисимметричного индиалит–кордиеритового индивида (*б*); увел. 30, николи +.

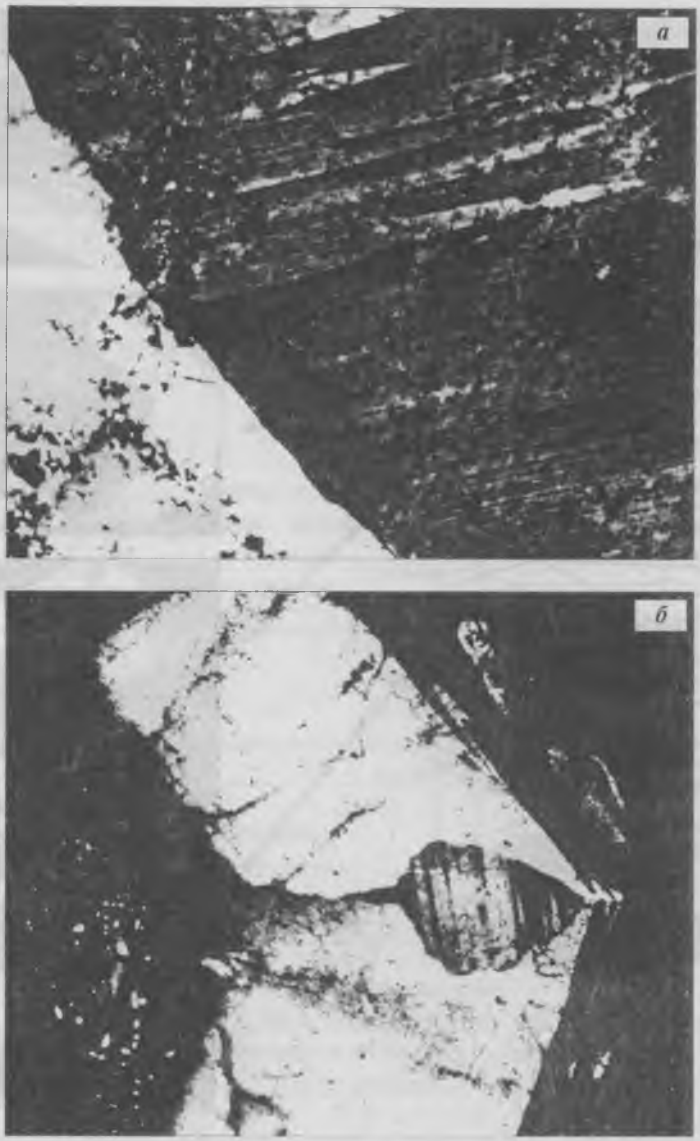


Рис. 4. Полисинтетические двойники в секторах роста граней (100) (*а*) и (110) (*б*); увел. 90, николи +.

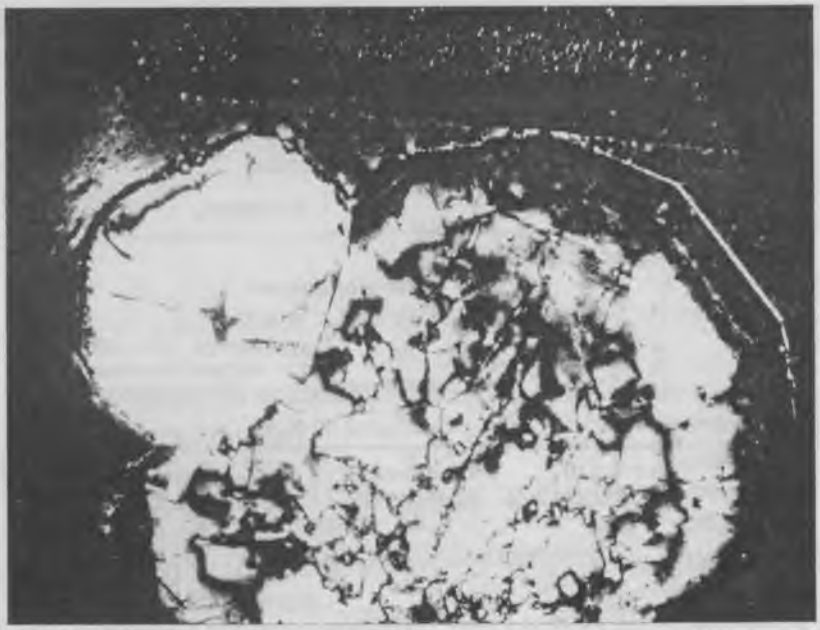


Рис. 5. Сросток дисимметричных индиалит–кордиеритовых индивидов с различной степенью напряженности и оптической аномальности.

де берилла иногда отмечается развитие блочности на заключительных этапах роста.

Особый интерес представляют оптические аномалии, возникающие в кристаллах перечисленных выше структурно подобных соединений при их закономерных срастаниях. Выявлено пять типов сростков (табл. 2).

Первый тип реализовался в раствор–расплавной системе «кордиерит—растворитель» в виде закономерного срастания трех фаз: Ве–кордиерита, бериллиевого индиалита и берилла (рис. 2, *а, б*). Кордиерит (являющийся по сути подложкой для нарастающего бериллиевого индиалита) дефектен: призма стройникована и содержит полисинтетические двойники, пинакоид — на заключительных этапах роста блочный (рис. 5). Бериллиевый индиалит, нарастающий здесь на кордиерит и по призме, и по пинакоиду (т. е. облекая

Таблица 2

Характер оптической аномальности и способы релаксации напряжений в сростках кристаллов соединений структурного типа берилла

Тип сростков	Параметры эл. ячейки, Å (Δ)	Дефектность		$2V$ (погасание)
		двойникование	блочность	
I. Ве–кордиерит → БИ → берилл				
а) отдельные мелкие кристаллы берилла на грани призмы БИ (рис. 2, *а*)	**Ве–кордиерит**			
	П и н а к о и д			
	a = 16.831 b = 9.682 c = 9.322 (0.10)	не развивается	развивается на заключ. этапах роста	15—30° (блочно–волнистое
	П р и з м а			
	a = 16.996 b = 9.620 c = 9.297 (0.28)	сектор. тройники полисинт.	не развивается	60—89° (волокнистое)
	БИ			
	П и н а к о и д			
	—	не развивается	развивается	8—20° (блочно–волнистое
	П р и з м а			
	a = 16.783 b = 9.651 c = 9.315 (0.06)	полисинт. микроклин. решетка	не развивается	10—20° (мозаично–волнистое
	Берилл			
	—	—	не развивается	0—5° (волнистое, прямое)
б) головка берилла на пинакоиде кристалла бериллиевого индиалита (рис. 2, *б*)	**Ве–кордиерит**			
	—	—	—	—
	БИ			
	—	микроклин. решетка	не развивается	15—20° (волнисто–блочное)
	Берилл			
	—	не развивается —	развивается на границе с БИ	15—20° (волнисто–блочное на границе с БИ); 0—5° (волнистое на заключит. этапах формирования головки кристалла

Таблица 2 (продолжение)

Тип сростков	Параметры эл. ячейки, Å (Δ)	Дефектность		2*V* (погасание)
		двойникование	блочность	
II.				
БИ нарос на грани призмы кордиерита–затравки (рис. 6)	**Кордиерит** *Призма*			
	a = 16.977 *b* = 9.781 *c* = 9.325 (0.00)	сектор. тройники	не развивается	10—15° (волнистое)
	БИ			
	a = 16.787 *b* = 9.653 *c* = 9.331 (0.00)	микроклин. решетка	не развивается	5—8° (мозаично–волнистое)
III. БИ → берилл				
а) *полностью* облекая БИ в «футляр»	**БИ**			
	—	не развивается	развивается	5—15° (блочно–волнистое)
	Берилл			
	—	полисинт. микроклин. решетка	не развивается	10—20° (мозаично–волнистое)
б) *неполностью* облекая БИ (рис. 2, *г*)	**БИ**			
	—	не развивается	не развивается	5—10° (волнистое)
	Берилл			
	—	полисинт. микроклин. решетка	не развивается	5—10° (мозаично–волнистое)
в) индивиды с расщепленными головками (рис. 2, *д*)	**БИ**			
	—	не развивается	развивается	15—10° (блочно–волнистое)
	Берилл			
	—	не развивается	развивается на контакте с БИ	15—10° (блочно–волнистое на контакте с БИ); 2—5° (волнистое в головках кристаллов

Таблица 2 (окончание)

Тип сростков	Параметры эл. ячейки, Å (Δ)	Дефектность		$2V$ (погасание)
		двойникование	блочность	
IV.				
Совместный рост берилла и БИ (рис. 2, *е*, *ж*)	**БИ**			
	Пинакоид			
	—	не развивается	развивается	15—20° (блочно–волнистое)
	Призма			
		полисинт., микроклин. решетка	развивается	15—20° (блочно–волнистое)
	Берилл			
	—	микроклин. решетка —	зарождается на контакте с БИ, исчезая вне БИ	5—15° (блочно–волнистое при совместном росте с БИ) 0—5° (волнистое при развитии вне БИ
V.				
БИ частично (а) или полностью (б) покрывает *только* призматические грани берилла (рис. 2, *з*, *и*, *к*)	а) **Берилл**			
	$a = 15.974$ $b = 9.223$ $c = 9.212$	—	не развивается	5—10° (пятнисто–волнистое)
	БИ			
	$a = 16.478$ $b = 9.585$ $c = 9.273$	микроклиновая решетка	зарождается	10—15° (мозаично–волнистое)
	б) **Берилл**			
	—	—	зарождается	10—15° (мозаично–волнистое погасание)
	БИ			
	—	полисинтетич. двойники	—	10—15° (мозаично–волнистое)

Примечание. Параметры элементарной ячейки фаз приведены в ромбической установке.

Рис. 6. Нарастание бериллиевого индиалита на затравку (тройник кордиерита).

его в «футляр»), оптически аномален по обоим пирамидам нарастания. При этом берилл может развиваться как изотропным, так и оптически аномальным: в первом случае — при нарастании на грань призмы бериллиевого индиалита в виде отдельных мелких кристаллов (рис. 2, *а*), а во втором — при формировании головки трехфазного индивида (рис. 2, *б*). В последнем случае берилл на границе с бериллиевым индиалитом непрозрачен и резко анизотропен, а на заключительной стадии — прозрачен и практически изотропен.

Второй тип сростков (рис. 6) получен методом Штебера. Здесь новообразованный бериллиевый индиалит нарос на грани призмы

ранее синтезированного стройникованного кордиерита (затравки), не замкнув последнюю в кольцо полностью. Слой наросшего на затравку бериллиевого индиалита сдвойникован (микроклиновая решетка), угол $2V = 5—8°$.

Третий тип сростков получен в системе «берилл—растворитель». Здесь берилл нарастает на бериллиевый индиалит, причем по-разному. В одних индивидах он облекает бериллиевый индиалит полностью в футляр (рис. 2, *в*). Здесь обе фазы аномально двуосны. В других берилл обрастает не все грани кристаллов БИ, либо пленка берилла тонкая (рис. 2, *г*). Здесь степень аномальной двуосности обеих фаз понижается: бериллиевого индиалита — до $2V = 10—15°$, а берилла — до $2V = 5—10°$. Кроме того, здесь отмечены индивиды берилла с расщепленными головками, которые в продольном сечении имеют веерообразное погасание (рис. 2, *д*). При этом бериллиевый индиалит обычно блочный с углом $2V = 15—20°$. Берилл в этом типе сростков на начальных этапах роста полупрозрачный, блочный и аномально двуосный. В дальнейшем он расщепляется с формированием отдельных хорошо ограненных прозрачных, изотропных или слабо анизотропных индивидов.

Четвертый тип (также полученный в системе «берилл—растворитель») демонстрирует сложное совместное формирование двух рассматриваемых соединений: берилл зарождается в пирамиде роста пинакоида кристалла БИ и (развиваясь только гранью пинакоида) некоторое время растет совместно с БИ. Далее формирование индивида развивается двумя путями. В первом случае БИ прекращает свой рост, а берилл (полностью облекая бериллиевый индиалит) растет и по призме, и по пинакоиду (рис. 2, *е*). Во втором случае берилл развивается только пинакоидальной гранью и уже за пределами «кольца» бериллиевого индиалита становится слабо анизотропным на заключительных этапах роста (рис. 2, *ж*). В обоих случаях центральная часть индивида аномально двуосна.

Пятый тип сростков — самый распространенный в системе «берилл—растворитель» — представлен бериллом, на который нарастает бериллиевый индиалит. Когда БИ захватывает в кольцо все грани призмы берилла (рис. 2, *з*), то кристаллы обоих соединений резко анизотропны (в области контакта, иногда полностью). При

частичном облекании (рис. 2, *и, к*) величина аномальной двуосности понижается.

Обсуждение

Проведенное нами исследование оптических характеристик анатомически различных областей в кристаллах трех структурно близких соединений (как индивидуально развивающихся, так и при разных типах срастания между собой) позволило представить довольно полную картину развития ОА от зарождения до предельного состояния, предшествующего расщеплению, а также выявить случаи снижения аномальности индивидов по мере развития. При этом выявлено, что степень ОА тем выше, чем менее свободно растет кристалл и чем больше оказывается давление на растущую область кристалла. Это подтверждается тем, что наибольшая величина ОА проявилась в футляровидных разновидностях сростков берилла и бериллиевого индиалита, а также в пинакоиде дисимметричных кристаллов с максимальной (для исследованных случаев) величиной гетерометрии, а наименьшая — при свободно развивающейся пирамиде только грани пинакоида (в случае берилла). Реальная картина этой ситуации ярко проиллюстрирована на рис. 5. Здесь видно, что крупный дисимметричный кристалл индиалит–кордиерита, обросший мощным кольцом бериллиевого индиалита, имеет полностью разблокованную зону пинакоида (индиалита, находящегося в стадии «предрасщепления»), тогда как соседний мелкий кристалл (обросший тонкой пленкой бериллиевого индиалита) практически не деформирован. Таким образом, наши исследования подтвердили на количественной основе величин углов $2V$ «способность» всех исследуемых соединений (индиалита, бериллиевого индиалита и берилла) к значительной пластической деформации (отмеченной лишь для берилла Повилайтисом (1960) [19] в виде большого угла $2V = 36°$ и Н. П. Юшкиным (1971) [28] в виде большой величины показателя ползучести берилла).

Разнообразие исследованных соединений и типов их сростков позволило довольно однозначно и для разных ситуаций установить, что вид релаксации напряжения различен для разноименных пирамид роста граней. Пинакоидальные пирамиды характеризуются развитием мозаично–волнистого погасания (при относительно малых напряжениях) и блочно–волнистым (при относительно боль-

ших напряжениях). В пирамидах призмы напряжения снимаются двойникованием. На послеростовой характер полисинтетических двойников в пирамидах роста призмы указывает их приуроченность к границам секториальных тройников и их выклинивание (по мере удаления вглубь сектора).

Следует особо подчеркнуть, что описанные нами случаи связаны с напряженно–деформационным состоянием индивидов, являющихся результатом как механического воздействия, так и химических деформаций. Последние, несомненно, возникают в результате эволюции составов твердых растворов на основе бериллиевых индиалитов (и, соответственно, размеров их элементарных ячеек), описанных нами ранее [16]. Однако разделение вкладов каждого из видов этих деформаций не входит в задачу данной работы.

Сложность анатомии исследованных кристаллов (пирамидально–зональное строение, наличие границ разного типа между фазами, пирамидами, зонами, двойниками) и неоднородность распределения видообразующих и примесных элементов по анатомическим областям роста определили широкое разнообразие картин проявления оптической аномальности. Таким образом, механические воздействия и химические деформации суммарно обусловили гетерометрию, которая и явилась основной причиной напряженно–деформационнного состояния синтезированных нами индивидов. Например, между пирамидами роста граней призмы (кордиеритом) и пинакоида (индиалитом) в дисимметричных кристаллах гетерометрия достигает по параметру $a = 0.058$ Å. Причем гетерометрия в этом случае возникает из–за неравномерного распределения только видообразующих элементов, а не примесей.

Выводы

1. Проведенные исследования позволили представить довольно полную картину развития оптической аномальности от зарождения до предельного состояния (предшествующего расщеплению) в гексагональных структурно подобных кристаллах (бериллах, бериллиевых индиалитах и индиалите) и случае понижения опической аномальности.

2. Установлено, что степень оптической аномальности тем выше, чем менее свободно растет кристалл, и чем больше оказывается давление на растущую область кристалла.

3. Показано, что гетерометрия является основной причиной напряженно–деформационнного состояния синтезированных нами индивидов, выражающейся в их оптической аномальности.

4. Напряжение в индивидах снимается двойникованием, формированием блочности и расщеплением. Причем во всех трех фазах механизм снятия напряжения разноименных пирамид роста различен: в пинакоиде развивается блочность, вплоть до расщепления головки кристалла, а в призме — двойникование. Характер двойникования зависит от типа соединения: в берилле развиваются, в основном, полисинтетические двойники, изредка — микроклиновая решетка, в бериллиевых индиалитах — преимущественно микроклиновая решетка, изредка — полисинтетические двойники.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (грант по проекту № 98-05-64292).

Список литературы

1. *Афонина Г. Г., Демина Т. В.* Размеры элементарных ячеек и структурное состояние искусственных Mg–кордиеритов // Минер. журнал. 1980. С. 70—78.
2. *Бородин В. Л., Нефедова И. В.* Выращивание и особенности морфологии кристаллов кальцита, полученных на различно ориентированных затравках // В кн.: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС. С. 48—49.
3. *Варданянц Л. А.* Проблема оптической двуосности одноосных минералов // ЗВМО. 1941. № 1. Ч. LXX. С. 16—22.
4. *Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир. 1967. 526 с.
5. *Гавриленко Е. В., Дашевская Д. М.* Особенности изумрудов различного генезиса и их диагностическое значение // ЗВМО. 1998. № 1. С. 47—56.
6. *Демина Т. В., Афонина Г. Г.* О вариативности угла оптических осей в кордиеритах // ЗВМО. 1994. № 6. С. 59—76.
7. *Демина Т. В., Михайлов М. А.* Формирование соединений со структурой берилла при твердофазном взаимодействии и в некоторых расплавных средах // В кн.: «Эксперимент в минералогии». 1993. Т. II. С. 154—189.
8. *Жернаков В. И.* Морфология и внутреннее строение уральских изумрудов // В кн.: «Онтогения пегматитов Урала». 1980. С. 79—90.
9. *Зильберштейн А. Х.* Оптические свойства деформированных кристаллов и термобарометрия минералов // В кн.: «Вопросы генетической и структурной кристаллографии». 1986. Т. 79. Вып. 2. С. 99—102.
10. *Икорникова Н. Ю.* Кристаллографическое исследование кристаллов берилла Шерловой горы // ЗВМО. 1939. Т. 68. Вып. 4. С. 534—555.
11. *Косевич А. М.* Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука, 1972. 280 с.

12. *Кузнецов Е. А., Ли–Чжао–Лин.* Дисперсия двупреломления, химический состав и структура берилла // Вест. Моск. ун–та. 1960. Сер. IV (геология). С. 46—58.
13. *Леммлейн Г. Г.* Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 327 с.
14. *Меланхолин Н. М.* Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука, 1970. 156 с.
15. Минералы. Т. III. Вып. 2. М.: Наука, 1981. 614 с.
16. *Михайлов М. А., Демина Т. В.* Изменение составов и метрики элементарных ячеек в рядах твердых растворов бериллиевого индиалита, кордиерита и берилла // ЗВМО. 1998. Ч. CXXVII. № 3. С. 22—37.
17. *Михайлов М. А., Демина Т. В., Смолин Ю. И. и др.* Синтез, рост из расплава и структура бериллиевого индиалита // В кн.: «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов». Казань: Казанский ун–т, 1997. С. 207—215.
18. *Новикова М. И.* Берилл // В кн.: «Бериллиевые минералы перспективных типов месторождений». М.: ВИМС, 1973. С. 205—233.
19. *Повилайтис М. М.* Основные черты минералогии Джидинского молибдено–вольфрамового месторождения // В кн.: «Тр. ИГЕМ АН СССР». 1960. Вып. 24. С. 120—126.
20. *Пунин Ю. О.* Патология минералогических видов // Минерал. журн. 1989. Т. 11. № 1. С. 92—98.
21. *Пшеничнов Ю. П.* Выявление тонкой структуры. М.: Металлургия, 1974. 527 с.
22. *Татарский В. Б.* Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
23. *Ткаченко А. А.* Строение кристаллов изумруда, выращенных флюсовым методом // В кн.: «Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств». Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 1980. С. 41—44.
24. *Треггер В. Е.* Оптическое определение породообразующих минералов, М.: Недра, 1980. 208 с.
25. *Фекличев В. Г.* Берилл. М.: Наука, 1964. 118 с.
26. *Филатов С. К.* О соотношении кристаллохимических терминов и понятий «изоморфизм», «твердые растворы» и «химические деформации» кристаллов // В кн.: «Вопросы генетической и структурной кристаллографии». 1986. Т. 79. Вып. 2. С. 49—57.
27. *Штернберг А. А.* О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия) // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 1. С. 114—120.
28. *Юшкин Н. П.* Механические свойства минералов. Л.: Наука, 1971. 283 с.
29. *Fuch L. H.* Occurrence ofcordierite and alumosilicate in the Allend meteorite // Am. Miner. 1969. V. 54. № 11—12. P. 1645—1653.
30. *Schiebold E.* Comparative investigation of natural and synthetic emeralds // Kristallographie. 1935. V. 92. P. 435—473.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКАНСИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ КОРУНДОВ С ДОБАВКАМИ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЕРНЕЙЛЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Д. М. Левин, В. П. Герасимов, Ф. Х. Гусейнов

Определение степени совершенства кристаллов, в частности, концентрации дефектов и их типов, распределение примесей в решетке, возникновение блочности, дислокации и т. п. является одной из основных проблем при получении высококачественных монокристаллов. Существенное влияние на качество примесных кристаллов корунда (рубин, корунд с титаном) оказывают тепловые условия процесса кристаллизации [1, 2]. Например, выращивание монокристаллов методом Вернейля с осевыми градиентами температуры более 200 град/см сопровождается появлением блочности с резко выраженной примесной полосчатостью. Считается, что причиной таких отклонений являются периодические изменения скорости роста кристаллов вследствие дискретности подпитки расплава, а также образование в расплаве примесных агрегатов и их некогерентной пристройкой к растущему кристаллу. Проведенные нами исследования размеров блоков и углов разориентации для кристаллов в α–Al_2O_3:Ti, Fe показало, что увеличение концентрации TiO_2 в исходной шихте от 0.5 до 1 мас. % существенно ухудшает качество кристаллов при скорости роста 8 мм/ч. В то же время добавки Fe_2O_3 в аналогичных условиях такого влияния не оказывают. Таким образом, помимо концентрационного фактора при выращивании кристаллов α–Al_2O_3 с примесью ионов Ti есть еще другие причины, приводящие к ухудшению качества. Изучение спектров поглощения кристаллов α–Al_2O_3 с добавками железа и титана, показало, что ионы титана очень сильно изменяют спектр в области 200—300 нм, т. е. где проявляются полосы поглощения анионных вакансий, находящихся в разных зарядовых состояниях. С ними связывают полосы поглощения, максимумы которых находятся у 200 нм (F–нейтральный центр), 240 и 260 нм (F^+–центры), причем максимум у 260 нм имеет, как правило, минимальную интенсивность. Возникновение вакансионной структуры в корунде в виде повышенной концентрации анионных вакансий является следствием наличия восстановительных свойств атмосферы печи. Образова-

ние и насыщение кристаллов α–Al_2O_3 анионными вакансиями происходит в основном из расплава за счет смещения равновесия между компонентами реакции диссоциации. В работе [7] считают, что наиболее вероятной является реакция, которую записывают в следующем виде:

$$3Al_2O_3 + 3e^- = Al_2O^+ + 4AlO_2^-,$$

где $3e^-$ соответствует переносу заряда между кристаллом и расплавом при плавлении. Нарушение равновесия в восстановительной среде и вакууме происходит в сторону увеличения концентрации Al_2O^+ и обеднения расплава кислородом. Поэтому выращивание монокристаллов корунда в окислительной атмосфере должно сопровождаться восстановлением равновесия или насыщением кристаллов алюминиевыми вакансиями. Окислительные условия выращивания легче всего осуществить на установке по методу Вернейля. Рост кристаллов на такой установке мы проводили с использованием неразделенных газов H_2 и O_2 в соотношении 2:1 с небольшой добавкой O_2. Скорость роста составляла 2—8 мм/ч. Температурный перепад между кристаллом и стенками 100 К. Спектр поглощения кристалла α–Al_2O_3, выращенного в окислительных условиях, в области 200—300 нм приведен на рис. 1, *а*, если образцы не подвергать воздействию рентгеновского и УФ–излучения. Действительно, в спектре проявляются полосы с максимумами 200, 240 и 260 нм, но интенсивность полосы 260 нм была больше, чем для остальных. Поэтому мы считаем, что полоса 260 нм обусловлена катионными вакансиями (V–центрами). Для сравнения на рис. 1, *б, в* приведены спектры поглощения монокристаллов корунда, полученные по обычной технологии Вернейля и методом ГНК в вакууме. Спектр поглощения кристалла α–Al_2O_3, полученного методом ГНК, в области 200—300 нм похож на спектр кристалла, полученного в окислительных условиях, но подвергнутого воздействию рентгеновского излучения (Fe–анод, I_a = 20 мА, U = 30 кВ, t = 1 ч), который приведен на рис. 1, *в*. Максимум полосы находится у λ = 210 нм, что свидетельствует о высокой концентрации F^0–центров в этих образцах.

В соответствии с работой [1] по значению коэффициентов поглощения полос 200 и 260 нм были определены концентрации ани-

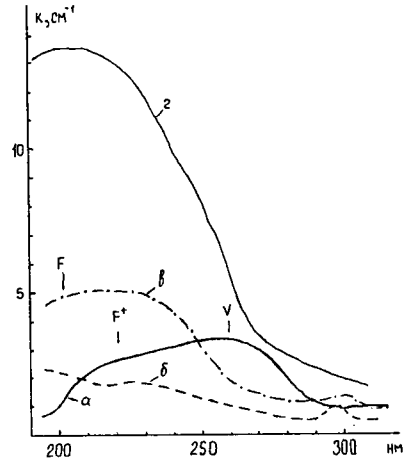


Рис. 1.

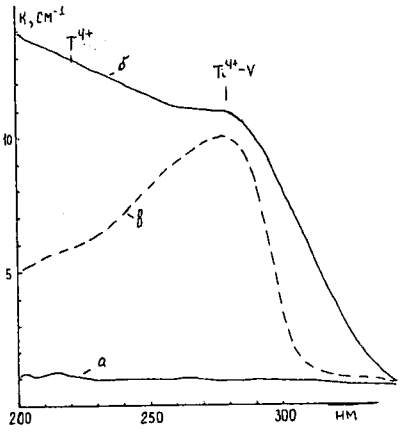


Рис. 2.

онных (C_F) и катионных (C_V) вакансий в кристаллах лейкосапфира, полученных методом Вернейля в окислительных условиях: они оказались на уровне $C_F = 10^{15}$ см$^{-3}$ и $C_V = 6 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$. С использованием значения концентраций вакансий по формуле

$$X = (1 - d_V)/(1 - d_F)$$

оценены значения состава реальных кристаллов α–Al_2O_3, полученных в различных условиях.

$$X^{окисл}_{Al_2O_3} = 1.50000086 \quad \text{и} \quad X^{восст}_{Al_2O_3} = 1.49999978.$$

Ионы металлов переменной валентности Ti^{4+} и Fe^{3+}, которые вводились в шихту в виде диоксида TiO_2 и оксида Fe_2O_3, оказывают неодинаковое влияние на равновесие между компонентами AlO_2^- и Al_2O^+ расплава. При легировании корунда железом спектры поглощения кристаллов α–Al_2O_3:Fe (с концентрацией Fe_2O_3 — 1 мас. %) в области 200—300 нм имеют очень слабые максимумы поглощения у 200 и 210 нм (рис. 2, *а*), что можно объяснить «эффектом оттеснения катионных вакансий» при выращивании кристаллов в окислительных условиях. Ионы железа Fe^{3+} могут прини-

мать участие в образовании комплексов с переносом заряда, выступая в качестве доноров электронов.

Влияние диоксида титана на расплав и формирование дефектной структуры в кристалле α–Al_2O_3 значительно отличается от Fe_2O_3. В кристаллах α–Al_2O_3 с титаном в области 200—300 нм появляются очень интенсивные полосы поглощения (рис. 2, *б*), форма которых зависит от условий выращивания (скорости роста, температурных градиентов, отжига, концентрации примеси). Появление интенсивной полосы в области 200—300 нм обусловлено тем, что ионы титана могут легко изменять свою валентность по схеме Ti^{4+}—Ti^{3+}—Ti^{2+} при высокой температуре, теряя при этом кислород. Поэтому изоморфное вхождение в решетку ионов Ti^{4+} в структуру кристалла α–Al_2O_3 создает примесный дефект с избыточным положительным зарядом, величина которого определяется степенью перекрывания оболочек и, вероятно, может иметь дробные значения. Высокотемпературный отжиг кристаллов α–Al_2O_3:Ti, Fe в окислительной атмосфере при предплавильной температуре в течение двух часов сопровождается уменьшением интенсивности полос в области 200—240 нм (рис. 2, *в*). В спектре отчетливо проявляется наиболее интенсивная полоса 272 нм, а также менее интенсивные полосы 200, 219 и 253 нм. По значениям частот наш спектр совпадает с данными работ [3—6], приведенными в таблице.

Таблица

[2]		[4]		[5]		[6]		Наши данные	
λ, нм	отнесение	λ, нм	отнесение	λ, нм	отнесение	λ, нм	отнесение	λ, нм	отнесение
		175		195	Ti^{4+}–V_{Al}			200	
200 ин.	Ti^{4+}	200 ин.	Ti^{4+}	206 ин.	*F*–центр	212 ин.	Ti^{3+}	219	Ti^{4+}
220 ин.	Ti^{4+}	220 ин.	Ti^{4+}–Ti^{3+}	220 ср.	*F*–центр	220 ин.	Ti^{3+}	253	Ti^{4+}–V_{Al}
				268 ср.	Ti^{3+}–F	270 сл.		272	

Примечание. Ин. — интенсивная, ср. — средней интенсивности, сл. — слабая.

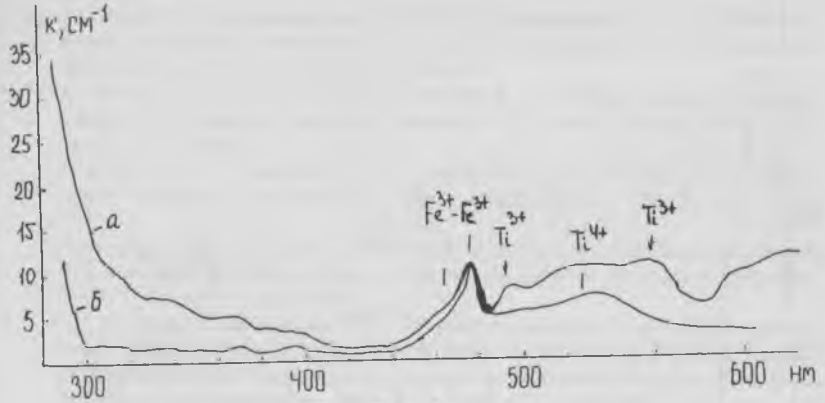


Рис. 3.

Мы думаем, что полосы поглощения, которые проявляются с высокой интенсивностью в области 200—300 нм с максимумами у 200 нм и 219 нм, следует отнести к точечным дефектам Ti^{4+} с избыточным положительным зарядом, а полосы с максимумами 253 и 272 нм дает примесно–вакансионный комплекс Ti^{4+}—V_{Al}. Наличие в решетке α–Al_2O_3 ионов Ti^{4+} подтверждается тем, что при высокотемпературном отжиге при предплавильной температуре происходит уменьшение интенсивности полос 490 и 550 нм (рис. 3, *а*), которые уверенно относят к переходам Ti^{3+}. При этом после отжига в спектре остается широкая полоса 530 нм (рис. 3, *б*). Положение полосы поглощения ионов железа и их интенсивность не изменяются. Последующий отжиг кристаллов при температуре 1500°С в течение двух часов приводит к выделению новой фазы — рутила TiO_2, которое сопровождается резким уменьшением интенсивности всех полос поглощения в области 200—200 нм и появлению широкой полосы с максимумом у 325 нм.

Широкие интенсивные полосы поглощения, которые проявляются в области 600—1000 нм (рис. 4) для кристаллов α–Al_2O_3:Ti, Fe без отжига, обусловлены образованием в расплаве примесных комплексов с переносом заряда Ti^{4+}—Fe^{3+} и Ti^{4+}—Ti^{3+}, которые переходят в кристалл в виде «бичастицы». Примесно–вакансионные комплексы являются энергетически более выгодными структу-

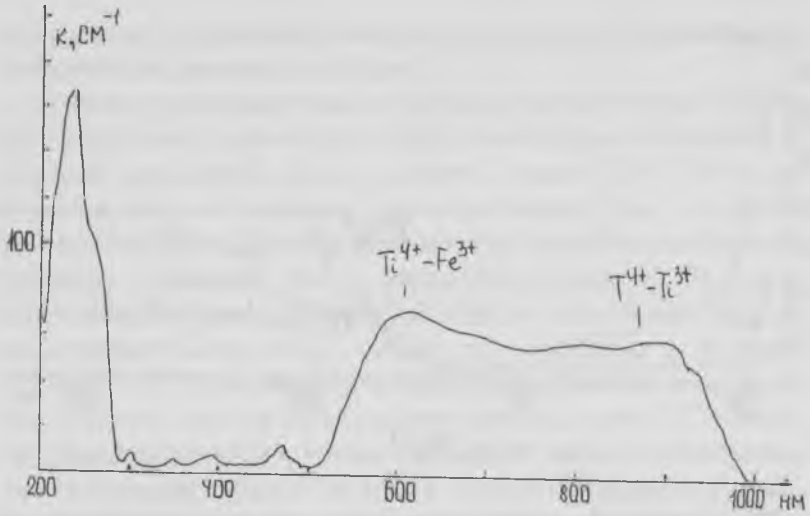


Рис. 4.

рами, чем комплексы в виде «бичастиц», поэтому при окислительном отжиге последние распадаются с образованием комплексов Ti^{4+}—V_{Al}.

Концентрация примесных комплексов Ti^{4+}—Fe^{3+} и Ti^{4+}—Ti^{3+}, которую можно оценить по интенсивности соответствующих полос поглощения, зависит как от концентрации исходных добавок TiO_2, так и от условий выращивания.

Снижение скорости роста до 1—2 мм/ч существенно уменьшает концентрацию примесных комплексов Ti^{4+}—Fe^{3+} и Ti^{4+}—Ti^{3+}, что сдвигает край полосы поглощения Ti^{4+}—Fe^{3+} у 600 нм в длинноволновую область и изменяет цвет кристалла от синего до голубого при концентрациях TiO_2 и Fe_2O_3 0.6—1.0 мас. % в исходной шихте.

Список литературы

1. *Зелигман Э. Б., Алиев Е. Р., Симакова Н. Б., Циглер И. Н.* Влияние тепловых условий на качество кристаллов корунда, выращенных методом Вернейля // Кристаллография. Т. 21. 1976. С. 1013—1021.
2. *Белая А. Н., Добровинская Е. Р., Литвинов Л. А., Пищик В. В.* Возможности управления примесной неоднородностью в монокристаллах корунда // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 164—170.

3. *Бессонов Т. С., Станиславский М. П., Хаимов-Мальков В. Я.* Влияние термических обработок и облучения на спектры поглощения Ti– и Si–корунда // Опт. и спектр. 1976. Т. 41. № 1. С. 152—154.
4. *Москвин Н. А., Сандуленко В. А., Сидорова Е. А.* Центры окраски и люминесценции в кристаллах корунда с титаном // Ж. прикл. спектр. 1980. Т. 32. № 6. С. 1017—1022.
5. *Коневский В. С., Кривоносов Е. В., Литвинов А. А., Шахневич М. И.* Оптическое поглощение тикора // Ж. прикл. спектр. 1989. Т. 50. № 4. С. 651—654.
6. *Багдасаров Х. С., Карягин В. Ф., Кеворков А. М. и др.* Исследование состояний валентности ионов титана в кристаллах корунда. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 4. С. 656—658.
7. *Самсонов А. Л., Бессонова Т. С.* Топография вакансий в корунде, выращенном в установках с графитовыми тепловыми узлами методом горизонтальной направленной кристаллизации, и управление вакансионной структурой кристаллов // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 1. С. 186—192.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ α–$LiIO_3$

В. И. Тюриков, И. Ф. Канаев

Введение

Монокристаллы иодата лития (α–$LiIO_3$) — гексагональной сингонии, принадлежат к точечной кристаллографической группе «6» и относятся к полярному классу пироэлектриков. Однако они не являются сегнетоэлектриками и не имеют доменной структуры [1]. Кристаллы выращивались из водных растворов методом изотермического испарения растворителя, имели хорошее оптическое качество и широко использовались для генерации гармоник лазерного излучения. Относительно низкая лучевая прочность этих кристаллов (~ 500 МВт/см^2) обусловлена не только свойствами самого материала, но и их реальным строением, например — наличием ростовых микроканаловых дефектов, содержащих маточный раствор [2] и других субструктурных образований. Ранее дефектная структура кристаллов α–$LiIO_3$ изучалась методами химического селективного травления [3, 4]. Полученные картины травления традиционно объяснялись наличием дислокаций, выходящих на изучаемую поверхность. Формы фигур травления какого–либо конкретного объяснения не имели. При этом многие структурные дефекты не имели должной визуализации и интерпретации. В отличие от [3, 4] мы проводили изучение дефектной структуры α–$LiIO_3$ не химическим травлением, когда между травителем и кристаллом происходит некая химическая реакция с образованием новых соединений, а замедленным растворением поверхностей кристалла в водно–спиртовых смесях. Это позволило выявить и интерпретировать ряд важнейших элементов реальной структуры этих кристаллов.

Методика исследования

Известно, что этиловый спирт (C_2H_5OH) снижает растворимость иодата лития [5], поэтому скорость растворения можно уменьшить, увеличивая концентрацию спирта в воде. Растворение кристаллов проводили при комнатной температуре при непрерывном наблюдении за процессом в микроскоп. Использовавшиеся для исследования кристаллы выращивались при различных значениях pH маточных растворов, что проявлялось в соответствующих особенностях их роста [6]. Отобранные для исследования образцы имели хоро-

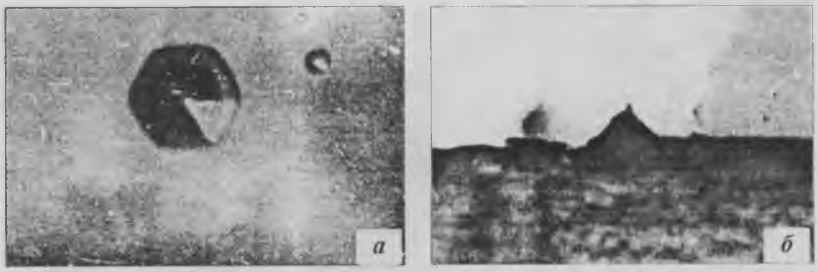


Рис. 1. Фигуры травления на плоскости $(000\bar{1})$: вид сверху (*а*), и сбоку (*б*).

шее оптическое качество (отсутствие рассеяния света на включениях, малоугловых границ и других дефектов, которые могли бы визуализироваться оптическими методами). Исследованию подвергались естественные призматические грани (1010), естественные пирамидальные грани (1011) и $(10\bar{1}\bar{1})$, а также *Z*–срезы — поверхности (0001) и $(000\bar{1})$.

Концентрация спирта в водно–спиртовых смесях определяла кинетику процесса, но не влияла на форму фигур растворения.

Результаты и их обсуждение

В результате изучения процессов растворения выявлены два основных типа фигур травления.

1) На полярной грани $(000\bar{1})$ образуются фигуры травления в виде шестигранных пирамид, выступающих над плоскостью кристалла (рис. 1, *а, б*). На противоположной грани $(000\bar{1})$ образуются ямки травления шестиугольной формы (рис. 2, *а, б*). На пирамидальной грани $(00\bar{1}\bar{1})$ вытравливаются бугорки треугольной формы, а на (0011) — треугольные ямки (рис. 3, *а, б*). На призматической грани (1010) им соответствуют фигуры (ямки), имеющие форму ограненного кристалла (рис. 4).

2) На полярных гранях (0001) и $(000\bar{1})$ образуются ямки или бугорки (соответственно) в виде сильно искаженных шестигранников (рис. 5). На пирамидальных гранях им соответствуют фигуры, показанные на рис. 6, а на призматических — ямки сложной формы (рис. 7, *а*), вид которых в профиль показан на рис. 7, *б*. Появление характерных картин, возникающих при растворении кристаллов α–$LiIO_3$ в водно–спиртовых растворах, можно объяснить, если

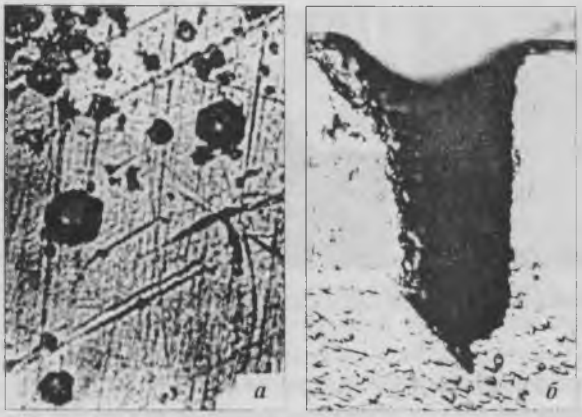


Рис. 2. Фигуры травления на плоскости (0001): вид сверху (*а*) и сбоку (*б*).

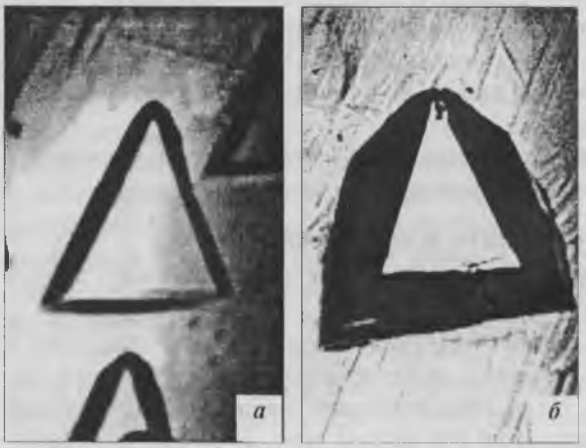


Рис. 3. Фигуры травления на пирамидальных гранях.
а — грань $(00\bar{1}1)$ — бугорки,
б — грань (0011) — ямки.

учесть особенности процессов травления и растворения полярных граней любых кристаллов. Они заключаются в том, что полярные грани противоположного знака имеют разные скорости (υ_+, υ_-) растворения (травления) [7]. Соотношение между скоростями травления — $\upsilon_+/\upsilon_- > 1$ или $\upsilon_+/\upsilon_- < 1$ будет зависеть от разности кислотно–основных параметров растворителя (травителя) и кристалла. Для иодата лития в водно–спиртовых растворах $\upsilon_{(000\bar{1})} > \upsilon_{(0001)}$. Аналогичная ситуация возникает при растворении доменных кристаллов, например — триглицинсульфата [8]. Торцы доменов, имеющих

Рис. 4. Фигуры травления на призматической грани (1010).

Рис. 5. Фигуры травления на грани $(000\bar{1})$: сильно искаженные шестигранные пирамиды.

Рис. 6. Искаженные фигуры травления на грани $(00\bar{1}1)$.

противоположное направление векторов спонтанной поляризации ($\vec{P}_s$) и, следовательно, разные по величине и по знаку поверхностные заряды травятся с разными скоростями.

Образование на противоположных полярных гранях бугорков $(000\bar{1})$ и ямок (0001) указывает на то, что в монокристаллах α–$LiIO_3$ содержатся микрокристаллы, имеющие обратное направление спонтанной поляризации. Поэтому эти микрокристаллы следует трактовать как «электрические» микродвойники, но не домены, т. к. α–$LiIO_3$ не является сегнетоэлектриком. Поперечные размеры наблюдаемых микродвойников составляют ~ 1—50 мкм, а вдоль полярной оси ~ 50—500 мкм.

Процесс растворения с образованием характерных фигур можно представить следующим образом.

Для микродвойников, имеющих правильную огранку (рис. 1—4):

а) При $\upsilon_{000\bar{1}} > \upsilon_{0001}$ на полярной грани кристалла $(000\bar{1})$ будут вытравливаться шестигранные пирамиды микродвойников, высту-

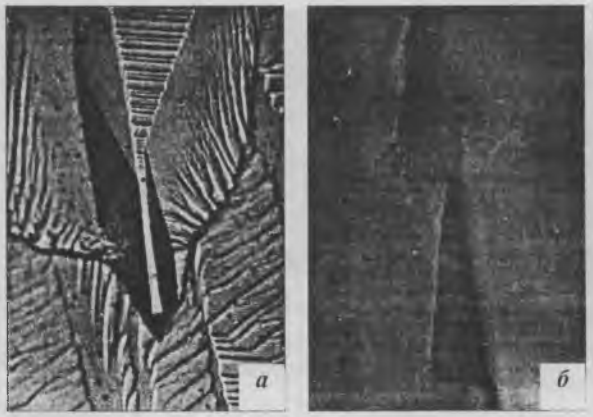


Рис. 7. Искаженные фигуры травления на призматической грани (1010):
а — вид сверху,
б — вид сбоку.

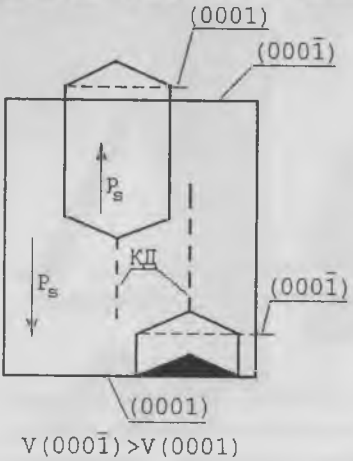


Рис. 8. Схема растворения граней (0001) и (000$\bar{1}$).
КД — канальные дефекты.

пающих над поверхностью кристалла, на (0001) — шестигранные ямки, а на грани (1010) — ямки, имеющие форму, близкую к форме ограненного кристалла. Как правило, с обеих сторон вдоль полярной оси микродвойников обнаруживаются протяженные микроканаловые дефекты $\varnothing \leqslant 1$ мкм и длиной ~ 1—1.5 мм (рис. 8).

б) При $\upsilon_{(00\bar{1}\bar{1})} > \upsilon_{(00\bar{1}1)}$ на противоположных гранях (00$\bar{1}\bar{1}$) и (00$\bar{1}$1) естественным образом в процессе растворения будут образовываться фигуры травления треугольной формы (рис. 9).

Для второго типа фигур травления (рис. 5—7) все вышеописанные положения остаются в силе. При этом следует учитывать, что существуют микродвойники, имеющие по ряду причин неправильную огранку.

Различие в наблюдаемых формах микродвойников следует искать в условиях выращивания кристаллов α–$LiIO_3$. Известно, что слои роста в зависимости от условий выращивания (в первую оче-

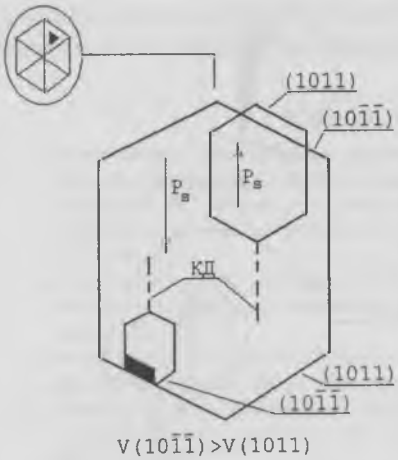


Рис. 9. Схема растворения граней (10$\bar{1}\bar{1}$) и (1011).
На вставке — вид сверху.

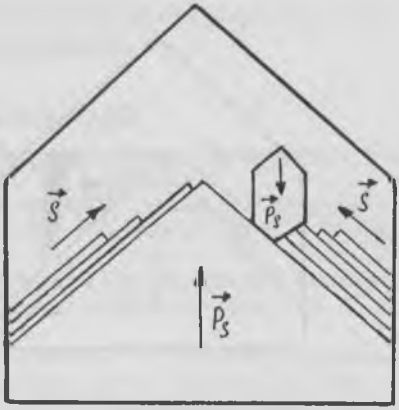


Рис. 10. Схема образования микродвойников с правильной огранкой.
Стрелкой $\vec{S}$ показано направление движения слоев роста по грани (0011)).

редь — от pH раствора, его микропримесного состава и температуры) могут зарождаться либо на вершине пирамиды, либо на ребрах между гранями (1010) и (0011). В результате этого растущие грани одной пирамиды микродвойника оказываются блокированными гранью кристалла и слоями его роста. Поэтому он растет как отдельный индивид с правильной огранкой (рис. 10). Микродвойники с неправильной огранкой образуются в том случае, когда слои роста кристалла зарождаются на вершине пирамиды и двигаются к грани (1010). В этом случае некоторые грани микродвойника у растущей поверхности кристалла, оставаясь длительное время незаблокированными, растут самостоятельно, образуя искривленную форму в плоскости, перпендикулярной грани (1010) кристалла (рис. 11). При «обтекании» микродвойника слои роста кристалла вследствие некогерентной стыковки образуют некую область с большим содержанием дислокаций, которая будет иметь высокую скорость растворения. При растворении со стороны грани (1010) кристалла эта область будет давать характерную ямку травления (рис. 7; «вставка», рис. 11). Искривление формы микродвойников в плоскости (1010) кристалла, что проявляется в несимметричности их

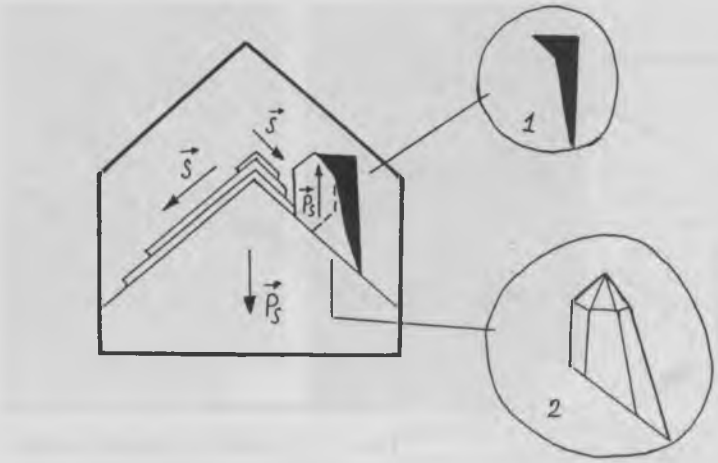


Рис. 11. Схема образования микродвойников с искаженной формой.
На вставке «1» — форма микрокристалла, на вставке «2» — форма высоко дислоцированной области кристалла вокруг микродвойника.

«хвостов» (рис. 7, *а*) может объясняться направлением вращения кристалла во время роста вследствие движения потоков питающего маточного раствора, либо особенностями роста «зажатых» кристаллов. Объяснение причин зарождения и роста микродвойников в α–$LiIO_3$ выходит за рамки настоящей работы. В общем виде этот вопрос рассматривается нами в [6]. При этом следует отметить, что явление «электрического» макро– и микродвойникования весьма характерно для кристаллов полярных классов.

Заключение

В результате изучения процессов растворения поверхностей кристаллов α–$LiIO_3$ в водно–спиртовых смесях установлено, что в процессе их формирования на пирамидальных гранях зарождаются и растут микрокристаллы с обратным направлением вектора спонтанной поляризации, образуя в матрице кристалла «электрические» микродвойники. При растворении эти микродвойники и близлежащие области кристалла с высоким содержанием дислокаций образуют характерные фигуры травления. Типичные, как установленно, микродвойниковые образования в кристаллах α–$LiIO_3$ ответствен-

ны наряду с вышеупомянутыми микроканаловыми дефектами за их относительно невысокую лучевую прочность.

Список литературы

1. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение / Под общ. ред. Богданова С. В. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
2. *Исаенко Л. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Тюриков В. И.* Особенности характеристик электропроводности α–$LiIO_3$ и их природа // ФТТ. Т. 30. Вып. 2. С. 348.
3. *Шархатунян Р. О., Налбандян А. Г., Мурадян Г. Г.* Исследование дислокационной структуры монокристаллов α–$LiIO_3$ // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 223.
4. *Атрощенко Л. В., Обуховский Я. А., Ходеева Н. В.* Особенности травления монокристаллов α–$LiIO_3$ // Кристаллография. 1077. Т. 22. Вып. 2. С. 414.
5. *Архипов С. М., Прунцев А. Е., Кидяров Б. И.* Растворимость иодата лития в водно–спиртовых растворах при 25°С // Журнал неорг. химии. 1977. Т. 22. № 12. С. 1194.
6. *Tsvetkov E. G., Tyurikov V. I.* Features of seeding and growth of large polar crystals. Abstracts of ICSC–99, Obninsk, Russia, 21—24 sept., 1999 (to be published).
7. *Хейман Р. Б.* Растворение кристаллов. Л.: Наука, 1979. 272 с.
8. *Мелешина В. А.* Движение доменных стенок и зарождение доменов в кристаллах триглицинсульфата // Кристаллография. 1971. Т. 16. Вып. 3. С. 557.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Bi_{24}B_2O_{39}$

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

Фоторефрактивные кристаллы со структурой силленита используются в различных устройствах оптоэлектроники. В настоящее время широко известны монокристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$. Однако этими соединениями не исчерпывается широкий класс неорганических оксидных соединений висмута со структурой силленита.

Целью настоящей работы являлось изучение структурных особенностей $Bi_{24}B_2O_{39}$, получение этого соединения в виде монокристаллических образцов оптического качества и изучение их спектральных оптических, хироптических и фотоэлектрических свойств.

В связи с неоднозначностью данных о составе соединения [1, 2] нами в системе Bi_2O_3—B_2O_3 методами РФА и ДТА изучены фазовые равновесия в области концентраций 0—20 мол. % B_2O_3. Было подтверждено образование соединения со структурой силленита состава $Bi_{24}B_2O_{39}$ (BBO) с параметром ячейки a = 10.1238 Å [3]. Отношение Bi:B в BBO отличается от известного соотношения катионов в силленитах с трехвалентными элементами ($Bi_{25}MO_{39}$, M = Al, Ga, Fe, Tl), половина тетраэдрических позиций в решетке которых заполнена «зонтичными» $[BiO_3]^{3-}$ группами [4, 5]. На основании кристаллохимических данных и ИК–спектроскопии было показано [3], что в BBO атомы бора, занимающие 2*a* позиции, имеют тригональную, а не тетраэдрическую координацию кислородом, как это наблюдается для большинства M катионов в структуре типа силленита $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$.

Получение монокристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ хорошего оптического качества с размерами, достаточными для оптических измерений, осложняется инконгруэнтным характером плавления соединения и узкими концентрационным и температурным интервалом (622—628°C) ветви кристаллизации [3]. Авторам работ [6, 7] не удалось получить монокристаллы $Bi_{24}B$—$2O_{39}$ без значительного количества включений $Bi_4B_2O_9$ при выращивании в двойной системе Bi_2O_3—B_2O_3. Это объясняет сильно заниженные параметры решеток этих кристаллов a = 10.1056—10.1087 Å. Кристаллизация в

тройной системе Bi_2O_3—B_2O_3—Li_2O позволила существенно снизить концентрацию второй фазы, однако авторам [7] не удалось получить монокристаллы ВВО, пригодные для оптических измерений.

Рост монокристаллических слоев и монокристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$

Предварительно осуществляли синтез соединения $Bi_{24}B_2O_{39}$ методом твердофазных реакций. В качестве исходных компонентов брали Bi_2O_3 (ОСЧ 13—3) и H_3BO_3 (квалификации ХЧ) в соотношении, отвечающем 7.69 мол. % B_2O_3. Перед отжигом смесь тщательно перетирали. Синтез проводили в платиновом тигле на воздухе в печи резистивного нагрева. Чтобы исключить образование метастабильных фаз, отжиг проводили при 600—610°С (т. е. ниже температуры плавления образца). Для разложения борной кислоты на первом этапе реакции осуществляли медленный подъем температуры. Синтез проводили в течение 10 дней с тремя промежуточными перетираниями спеков. Полноту проведения реакции контролировали рентгенофазовым анализом на дифрактометре «Гейгерфлекс».

Монокристаллические слои $Bi_{24}B_2O_{39}$ получали методом жидкофазной эпитаксии на подложках из $Bi_{12}SiO_{20}$, ориентированных по плоскости [001]. В качестве шихты использовали смеси синтезированного $Bi_{24}B_2O_{39}$ и B_2O_3 из расчета 9, 10, 14 и 16 мол. % B_2O_3. Наилучшее качество монокристаллического слоя достигалось при содержании в шихте 10 мол. % B_2O_3. Толщина слоя достигала 300 мкм. После сошлифовывания подложки и полировки толщина образцов составляла 90 мкм. Монокристаллические слои $Bi_{24}B_2O_{39}$ не содержали включений и не имели окраски.

Монокристаллы $Bi_{24}B_2O_{39}$ выращивали TSSG методом в печи резистивного нагрева из платинового тигля диаметром 40 и высотой 60 мм. Вес исходной загрузки — 250 г. В качестве затравки использовали кристаллы $Bi_{12}SiO_{20}$, ориентированные в направлениях [001] и [011]. Из–за инконгруэнтного плавления $Bi_{24}B_2O_{39}$ исходную шихту готовили в виде смеси синтезированного заранее $Bi_{24}B_2O_{39}$ и H_3BO_3. Состав шихты соответствовал 16 мол. % B_2O_3. Смесь нагревали до температуры 650—700°С и со скоростью 0.3°С/ч охлаждали до температуры 625°С. Выращивание $Bi_{24}B_2O_{39}$ проводили при скорости вытягивания 0.3 мм/ч и скорости враще-

ния затравки 20—40 об/мин. Осевой температурный градиент над расплавом составлял < 0.8°С/см. Температуру контролировали Pt—Pt/Rh термопарой. Наиболее совершенные кристаллы размером 7×7×8 мм^3 были получены на затравку, ориентированную в направлении [011]. Цвет кристаллов — светло–зеленый. Для спектральных исследований были изготовлены пластины толщиной 1.5 и 0.3 мм.

По данными рентгенофазового анализа, монокристаллические слои и объемные монокристаллы имели структуру силленита; присутствие примесной фазы $Bi_4B_2O_9$ в них не обнаружено. Параметр решетки монокристаллов ВВО, равный $a_{м/к}$ = 1.0124 нм, хорошо совпадает с данными, полученными для поликристаллических образцов [1, 3].

Оптические и хироптические свойства $Bi_{24}B_2O_{39}$

Спектральные измерения проводили при температуре 300 К. Для регистрации спектров поглощения в диапазоне 0.4—2.5 мкм использовали спектрофотометры Specord M–40 и Hitachi, кругового дихроизма — дихрограф Mark–3S. Дисперсию оптического вращения измеряли на спектрополяриметре. Фоточувствительность образцов определяли по методике, описанной ранее [8]. Для исключения влияния фотохромного эффекта перед каждым измерением образцы отжигали в темноте на воздухе при температуре 400°С в течение 2 ч.

ИК–спектры кристаллических образцов в диапазоне 4000—1200 см$^{-1}$ и спрессованных в таблетки с КВг порошков, в области 1500—400 см$^{-1}$, регистрировали на двухлучевом ИК–спектрофотометре Specord M–80 (Carl Zeiss Jena).

Полоса пропускания $Bi_{24}B_2O_{39}$ лежит в спектральном интервале 0.45—7 мкм, типичном для кристаллов со структурой силленита. Вблизи длинноволнового края пропускания $Bi_{24}B_2O_{39}$ наблюдается интенсивные полосы с максимумами при 1410, 1964 и 2240 см$^{-1}$ (рис. 1), которые можно отнести к обертонам и составным тонам фундаментальных колебаний $[BO_3]^{3-}$ групп. Действительно, спектр поглощения $Bi_{24}B_2O_{39}$ в области 400—1300 см$^{-1}$ (рис. 2) содержит узкие полосы при 698, 720 см$^{-1}$ и широкую — при 1110 см$^{-1}$. Широкие перекрывающиеся полосы в области ν < 600 см$^{-1}$ обусловлены колебаниями Bi—O подрешетки кристалла.

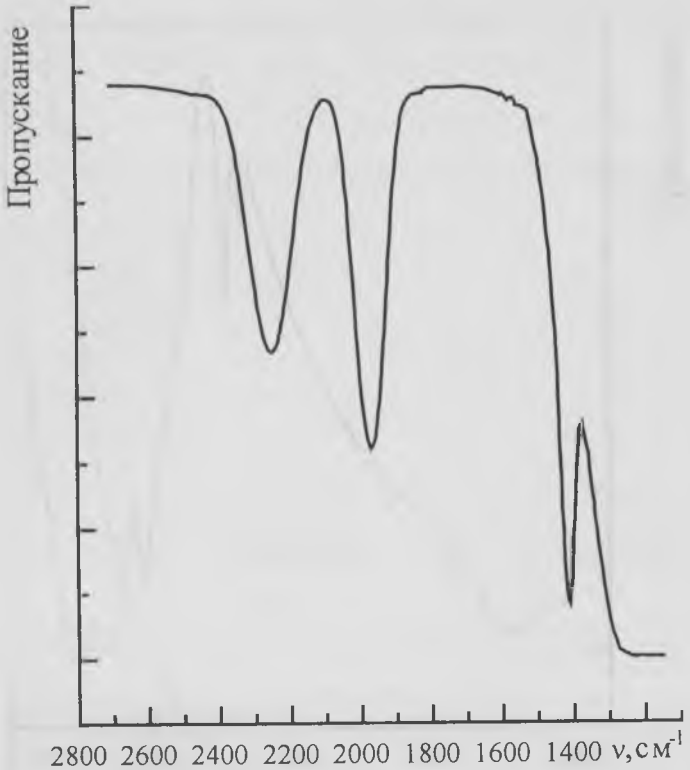


Рис. 1. Спектр пропускания $Bi_{24}B_2O_{39}$ в области длинноволнового края поглощения.

Как было показано ранее [3], бор в кристаллической решетке силленита занимает позиции 2*a*, образуя $[BO_3]^{3-}$ группы. В свободном состоянии $[BO_3]^{3-}$ группы имеют форму плоских равносторонних треугольников и описываются точечной группой D_{3h}. Site симметрия позиции 2*a* — *T*. Исходя из этого, а также в силу кристаллохимических особенностей структуры силленита, $[BO_3]^{3-}$ полиэдр правильнее рассматривать как фрагмент с точечной группой C_{3v}. В этом случае полосы при 698, 720 $см^{-1}$ следует отнести к симметричному деформационному колебанию $\nu_2(A_1)$, а полосы при 1110 $см^{-1}$ — к асимметричному валентному колебанию $\nu_3(E)$ группы $[BO_3]^{3-}$.

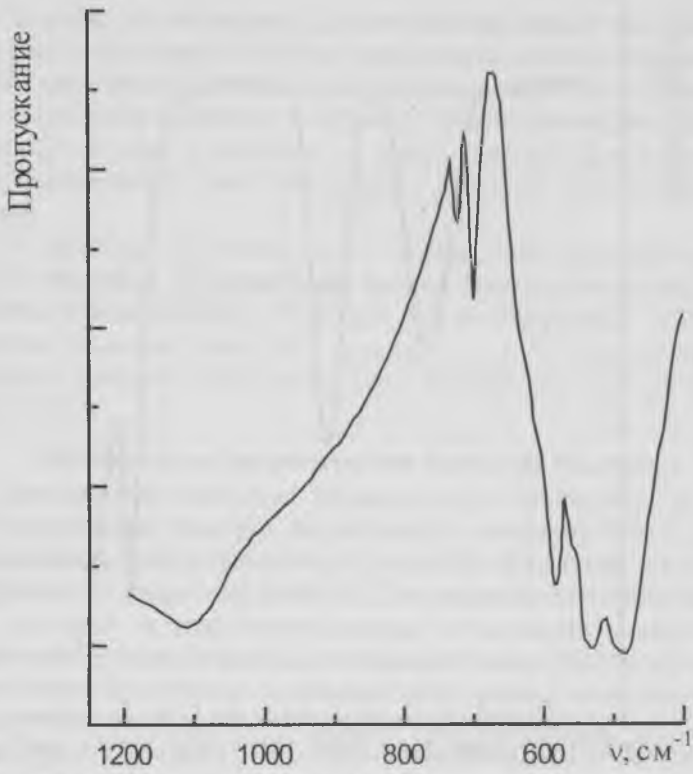


Рис. 2. Колебательный спектр $Bi_{24}B_2O_{39}$.

Обертоны этих колебаний разрешены правилами отбора и должны наблюдаться в ИК–спектрах $Bi_{24}B_2O_{39}$. Ко вторым обертонам фононов A_1 и E относятся полосы при 1410 и 2240 $см^{-1}$, соответственно. Полоса при 1964 $см^{-1}$ может быть представлена как комбинация частот колебаний симметрии E и колебания A_2. Частота ~ 850 $см^{-1}$, полученная как разность между частотами наблюдаемой полосы при 1964 $см^{-1}$ и колебания симметрии E (1110 $см^{-1}$), соответствует диапазону колебания A_2. Колебание с симметрией A_2, запрещенное в ИК–спектрах 1–го порядка, проявляется в комбинации с колебаниями типа E в спектрах 2–го порядка.

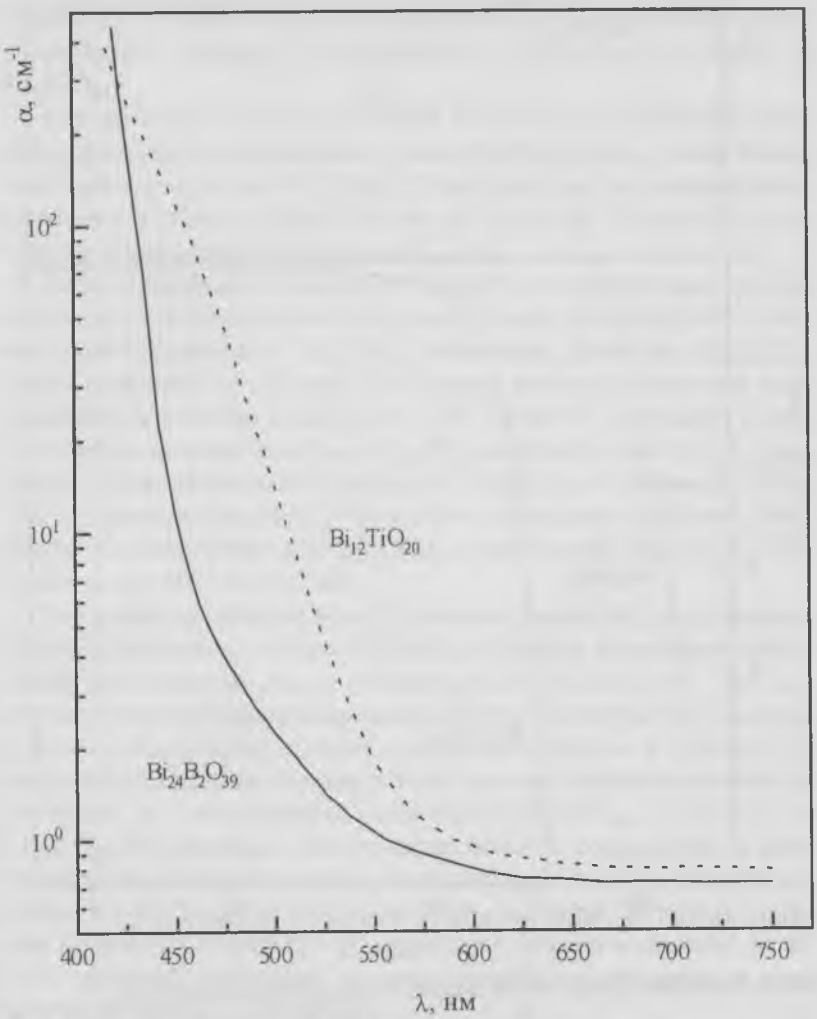


Рис. 3. Спектры поглощения $Bi_{24}B_2O_{39}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$.

В спектральном диапазоне 400—800 нм наблюдаются существенные отличия спектров поглощения и кругового дихроизма (КД) кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ от аналогичных спектров других силленитов. Как видно из рис. 3 и 4, в спектрах $Bi_{24}B_2O_{39}$ происходит сдвиг края

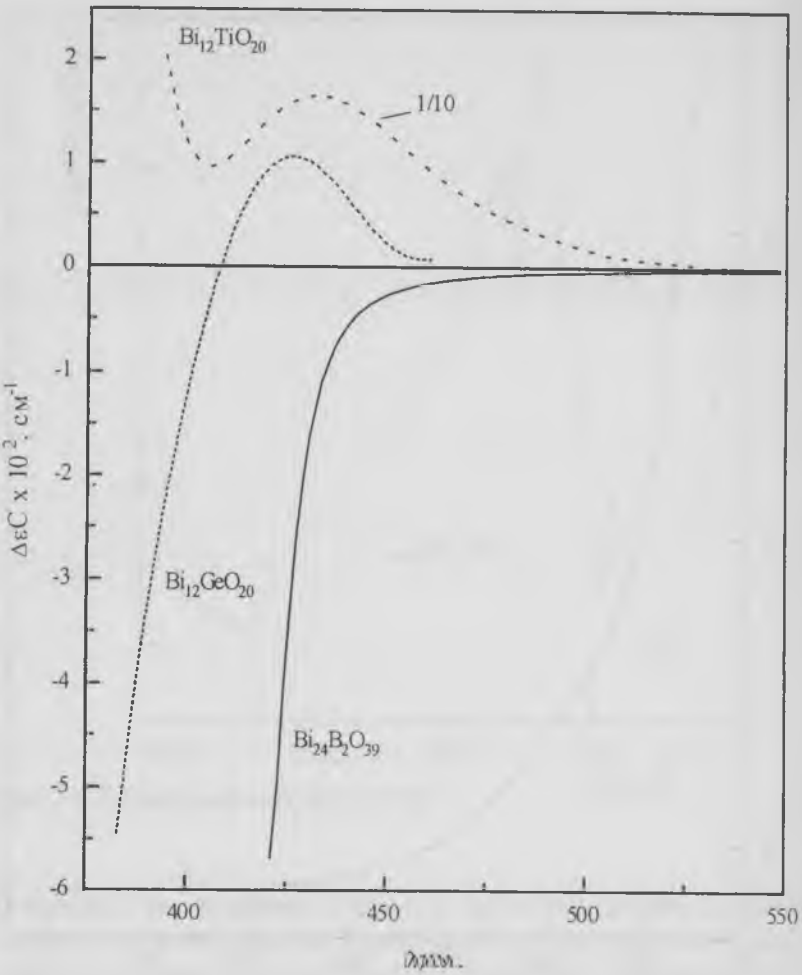


Рис. 4. Спектры КД кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$.

пропускания в коротковолновую область (до 430 нм), исчезают «плечо» в спектре поглощения (при $\lambda < 500$ нм) и «дефектная» полоса в спектре КД (420—500 нм) $Bi_{24}B_2O_{39}$. Спектры поглощения и кругового дихроизма не содержат каких–либо дополнительных полос. Отрицательный знак КД кристалла $Bi_{24}B_2O_{39}$ совпадает со

знаком КД в области края фундаментального поглощения правовращающих плоскость поляризации кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GO_{20}$.

Изучение фотохромного эффекта показало, что величина фотоиндуцированного поглощения кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ значительно ниже аналогичной для $Bi_{12}TiO_{20}$. Спектр фотоиндуцированного поглощения в области 400—700 нм не содержит дополнительных полос и коррелирует со спектром $Bi_{12}TiO_{20}$.

Фотопроводимость кристалла $Bi_{24}B_2O_{39}$ в области края фундаментального поглощения на три порядка ниже наиболее фоточувствительного кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$. Максимум фототока $Bi_{24}B_2O_{39}$ лежит в области 3.1 эВ (рис. 5). Порядок величины темновой проводимости кристалла $Bi_{24}B_2O_{39}$ $\sigma \sim 10^{-14}$ $(Ом \cdot см)^{-1}$ совпадает с аналогичной величиной для $Bi_{12}TiO_{20}$ [8]. Дисперсия оптического вращения правовращающего кристалла $Bi_{24}B_2O_{39}$ в области 400—700 нм приведена на рис. 6. Величина оптического вращения ВВО близка к аналогичной для $Bi_{12}GeO_{20}$ и составляет 42.5, 36.6, 21.0 град/мм при 488, 514, 633 нм.

Как видно из приведенных результатов, наиболее существенные отличия оптических свойств $Bi_{24}B_2O_{39}$ от других кристаллов силленитов (например $Bi_{12}TiO_{20}$) наблюдаются в области 410—500 нм, соответствующей так называемому «плечу» в спектрах поглощения и фотопроводимости, а также «дефектной» полосе в спектре КД силленитов. Изучение природы этой полосы в специально нелегированных и легированных кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$ [9] показало, что ее интенсивность коррелирует с концентрацией вакансий катионов М в тетраэдрических позициях решетки $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$. В структуре $Bi_{24}B_2O_{39}$ тетраэдрические позиции полностью заняты $[BO_3]^{3-}$–группами, что, по–видимому, является причиной отсутствия «плеча» в спектре поглощения и «дефектной» полосы в спектре КД.

Меньший наклон кривой дисперсии оптической активности $Bi_{24}B_2O_{39}$ по сравнению с $Bi_{12}GeO_{20}$, по–видимому, также связан со структурными особенностями $Bi_{24}B_2O_{39}$. Согласно модели, предложенной в [10], оптическая активность силленитов определяется двумя слабо взаимодействующими оптически активными хромофорами — $[BiO_5]$–полиэдрами и $[MO_4]^{4-}$–группами. В структуре

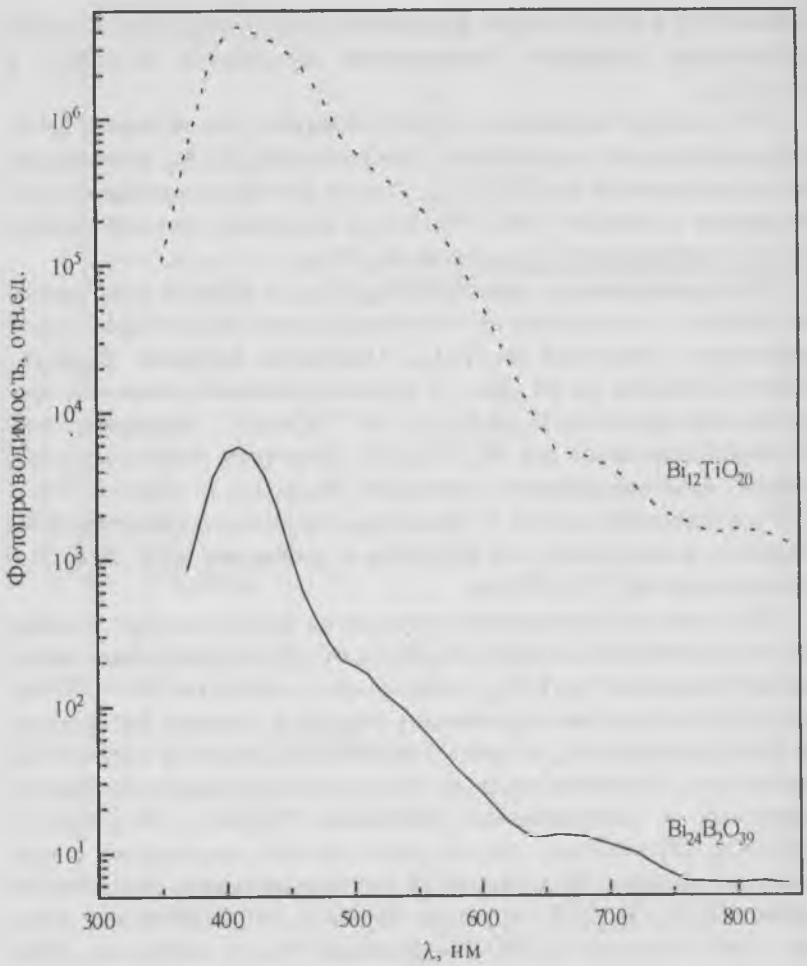


Рис. 5. Спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$.

$Bi_{24}B_2O_{39}$ группы $[MO_4]^{4-}$ полностью заменены $[BO_3]^{3-}$–треугольниками с образованием вакансии кислорода O(3) (рис. 6), что приводит к уменьшению на четверть концентрации $[BiO_5]$–полиэдров и появлению $[BiO_4]$–полиэдров. Положение полосы переноса заря-

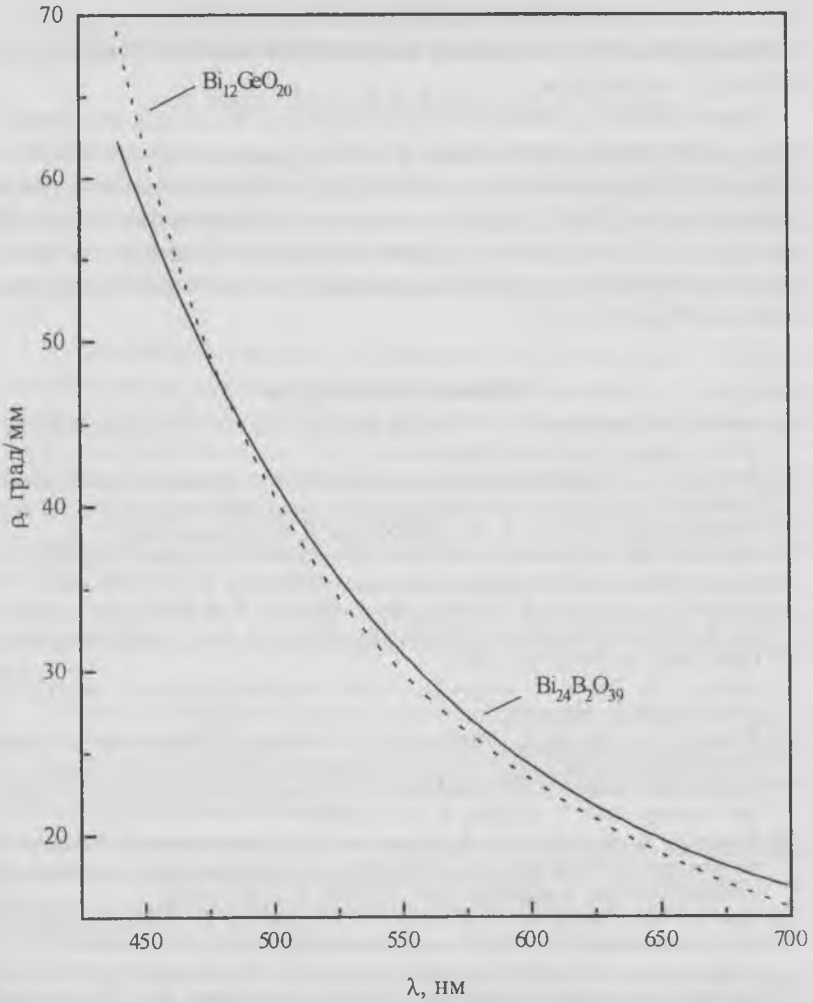


Рис. 6. Дисперсия оптической активности кристаллов $Bi_{24}B_2O_{39}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$.

да $[BiO_4]$–полиэдров, дающей вклад в оптическую активность, находится в более коротковолновой области, чем $[BiO_5]$, что приводит к меньшей величине производной $d\rho/d\lambda$, в области 400—500 нм. Вклад оптически активных хромофоров $[BO_3]^{3-}$ в суммар-

ную величину оптической активности $Bi_{24}B_2O_{39}$ незначителен, поскольку их возбуждение лежит в далекой УФ–области спектра, как и $[GeO_4]^{4-}$–тетраэдров.

Таким образом, уникальной особенностью $Bi_{24}B_2O_{39}$, по сравнению с известными кристаллами $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита, является трансформация $[MO(3)_4]^{n-}$ тетраэдрических групп в тригональные $[BO_3]^{3-}$ группы вследствие образования вакансий кислорода O(3) в позициях 8*c* кристаллической решетки, что оказывает значительное влияние на спектральные оптические и другие свойства $Bi_{24}B_2O_{39}$ [11].

Список литературы

1. *Levin E. M., McDaniel C. L.* The System Bi_2O_3—B_2O_3 // J. American Ceramic Society. 1962. V. 45. № 8. P. 355—360.
2. *Федотов С. В.* Гидротермальный синтез и физико–химические исследования монокристаллов новых пьезоэлектриков со структурой типа силленита // Автореферат дис... к. ф.–м. н. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989. 17 с.
3. *Каргин Ю. Ф., Егорышева А. В.* Синтез и особенности строения $Bi_{24}B_2O_{39}$ со структурой силленита // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 859—863.
4. *Radaev S. F., Simonov V. I., Kargin Yu. F., Skorikov V. M.* New Data on Structure and Crystal Chemistry of Sillenites $Bi_{12}MO_{20\pm\delta}$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 383—392.
5. *Radaev S. F., Tromel M., Kargin Yu. F. et al.* $Bi_{12}(Bi_{0.5}Tl_{0.5})O_{19.50}$ // Acta Cryst. 1994. V. C50. P. 656—659.
6. *Bruton T. M., Hill O. F., Whiffm P. F. C., Brice J. C.* The Growth of Some Gamma Bismuth Oxide Crystals // J. Crystal Growth. 1976. V. 32. P. 27—28.
7. *Burianek M., Muhlberg M.* Crystal Growth of Boron Sillenite $Bi_{24}B_2O_{39}$ // Cryst. Res. Technol. 1997. V. 32. № 8. P. 1023—1027.
8. *Волков В. В., Егорышева А. В., Скориков В. М.* Выращивание и некоторые физические свойства фаз типа силленита с ориентационной разупорядоченностью // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 5. С. 652—655.
9. *Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В., Зубович Н. Ю.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных ванадием и фосфором // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 8. С. 1078—1082.
10. *Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В. и др.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. II. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Al, Ga, Zn, Cd // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 12. С. 1552—1562.
11. *Каргин Ю. Ф.* Синтез, строение и свойства соединений висмута со структурой силленита // Дис... д. х. н., М.: ИОНХ РАН, 1998. 305 с.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В КРИСТАЛЛАХ СИЛЛЕНИТОВ

А. В. Егорышева, В. И. Бурков, Ю. Ф. Каргин

Кристаллы со структурой типа силленита $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ представляют значительный интерес не только с точки зрения применения их физических свойств, но и как уникальный объект для изучения влияния окислительно–восстановительных реакций в сложных Bi–содержащих системах на электронное строение $[MO_4]^{n-}$–комплексов.

Характеризуя влияние 3*d*–элементов на оптические свойства силленитов, их можно разделить на окрашивающие и неокрашивающие примеси. К последним можно отнести катионы, имеющие полностью заполненные (Zn^{2+}) или, наоборот, свободные (Ti^{4+}, V^{5+}, Sc^{2+}) *d*–орбитали [1, 2]. Спектральные кривые поглощения, кругового дихроизма, фотоиндуцированного поглощения силленитов, содержащих эти элементы, не имеют дополнительных особенностей по сравнению с кривыми для $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO), $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO) и $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) [3, 4]. Перезарядка этих элементов при фотовозбуждении или восстановительном отжиге $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ не обнаружена [5, 6].

Основным вопросом при изучении оптических свойств силленитов, содержащих катионы с частично заполненными *d*–орбиталями (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), является установление их степени окисления и координации кислородом.

Силлениты, содержащие марганец. Наиболее интересным элементом, вызвавшим дискуссию, является Mn. По мнению различных авторов, марганец может занимать позиции: одновременно тетраэдрическую и междоузельную с орторомбической симметрией [7], висмутовую [8, 9] и тетраэдрическую [10—13] в степенях окисления Mn^{1+} [7], Mn^{2+} [8, 14], Mn^{3+} [10, 11], Mn^{4+} [10, 11, 15] и Mn^{5+} [13]. Однако наиболее вероятными состояниями марганца являются Mn^{4+} и Mn^{5+} в тетраэдрической координации.

В пользу присутствия марганца в виде $[MnO_4]^{4+}$ групп свидетельствуют данные рентгеноструктурного изучения $Bi_{12}MnO_{20}$ (BMnO) [15]. В ИК– и Raman–спектрах кристаллов BMnO и BTO<Mn> [10, 12, 15], выделены колебания, частоты которых

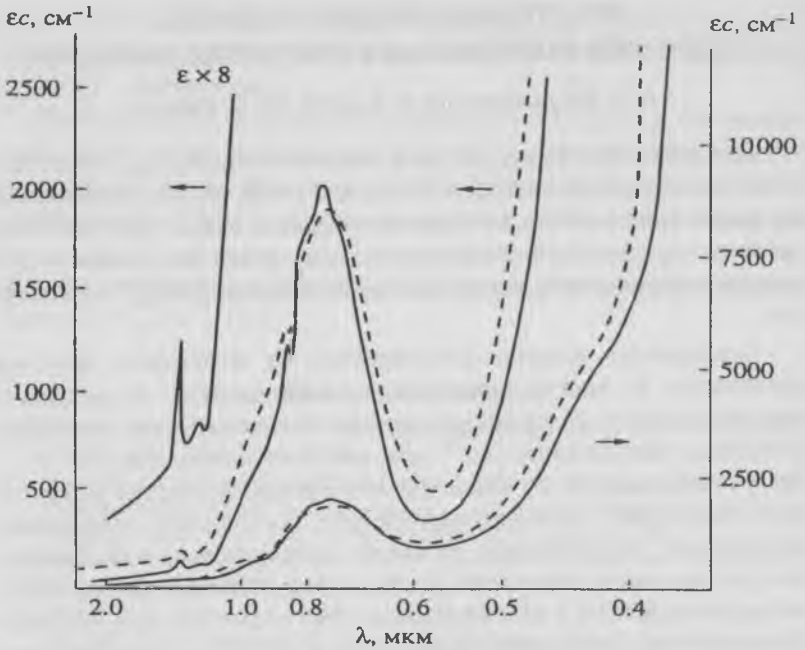


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла $Bi_{12}MnO_{20}$ при 300 K (пунктирная линия), при 77 K (сплошная линия).

725 см$^{-1}$ (ИК) и 740 см$^{-1}$ (R) ниже характерных для $[MnO_4]^{3-}$, но совпадают с расчетными для ν_1 и ν_3 колебаний $[MnO_4]^{4-}$. Анализ рентгеноэлектронных спектров $2p$ и $3s$ электронов марганца в BMnO [16] показал хорошее согласие с известными данными для Mn^{3+} и Mn^{4+}. Положение полос в MnK XANES спектрах BMnO также указывает на присутствие марганца в степени окисления 4+ [15]. Об окислении марганца до Mn^{4+} свидетельствуют гравиметрические измерения, проводимые в процессе твердофазного синтеза BMnO из смеси Bi_2O_3:Mn_2O_3 [17].

Спектры поглощения и кругового дихроизма (КД) марганецсодержащих силленитов (рис. 1, 2) также могут быть интерпретированы исходя из предположения о присутствии в кристаллах $[MnO_4]^{4-}$-групп [10, 11]. В рамках симметрии T_d полосу поглощения при 740 нм (13 500 см$^{-1}$) следует отнести к переходу $^4T_1(^4F) \rightarrow {}^4T_2(^4F)$, а

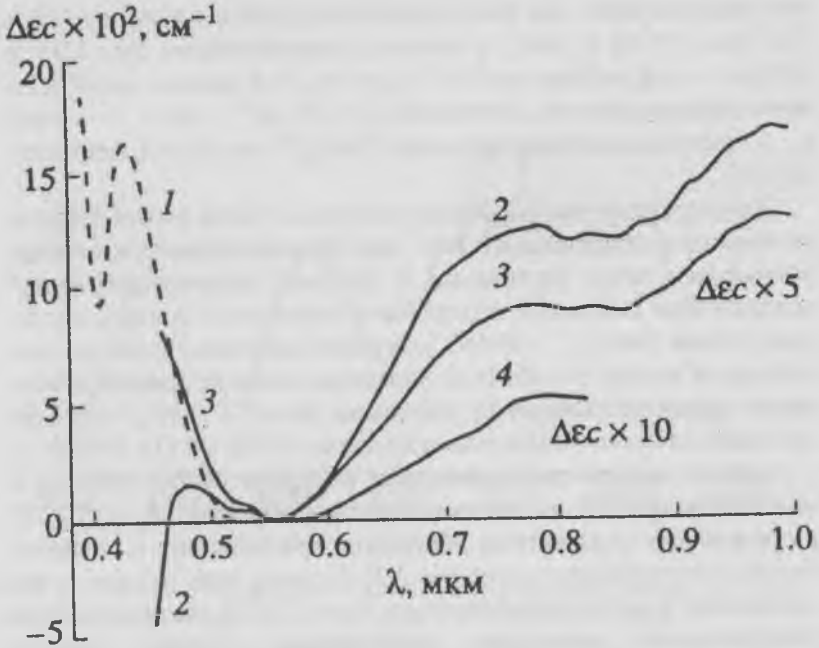


Рис. 2. Спектры ДОВ (*а*) и КД (*б*) кристаллов ВТО, нелегированного (*1*) и легированных 0.57 (*2*), 0.11 (*3*), 0.03 мас. % Mn (*4*).

полосу при 440 нм (22 700 $см^{-1}$) — к суперпозиции переходов $^4T_1(^4F) \rightarrow {}^4A_2(^4F)$ и $^4T_1(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4P)$ в Mn^{4+} (рис. 1), первый из которых является магнитным дипольным и может проявляться в виде отрицательной полосы в спектре КД (рис. 2).

Облучение кристаллов ВТО<Mn> синим светом ($\lambda \leqslant 500$ нм) приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения при 740 и 440 нм и некоторому увеличению плеча при 970 нм (10 300 $см^{-1}$) [11], положение которого совпадает с полосой в спектре МКД облученного кристалла BGO<Mn> [13]. Эта полоса может быть отнесена к переходу $^5T_2(^5D) \rightarrow {}^5E(^5D)$ в Mn^{3+} (d^4). Как было отмечено многими авторами [7, 9, 10, 13], в силленитах под действием света происходит обратимый процесс перезарядки марганца, в результате чего, данный элемент может одновременно находиться в двух степенях окисления. Полосу поглощения при 1251 нм (8000 $см^{-1}$) сле-

дует рассматривать как бесфононную ноль–ноль полосу перехода ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ в Mn^{3+}, а полосы с максимумами при 1211 и 1296 нм — как вибронные 0.0—1.ν_n и 0.ν_n—1.0 полосы с возбуждением деформационных колебаний ($\nu_n \sim 270$ см$^{-1}$), где ν_n — ν_T или ν_E — частоты колебания тетраэдра $[MnO_4]^{5-}$ или Bi—O подрешетки [11].

Интерпретация рассмотренных спектров с точки зрения тетраэдрически координированного Mn^{5+} дает лучшее соответствие между положением полос поглощения в спектрах марганецсодержащих силленитов и энергиями электронных переходов. На возможность присутствия $[MnO_4]^{3-}$ в BMnO указывает величина параметра элементарной ячейки $a = 10.216$ Å, укладывающаяся на прямую зависимости параметра решетки от расстояния M—O в $[MO_4]$–тетраэдре для силленитов с пятивалентными катионами BVO, BCrO и BPO [17].

Слабую полосу, проявляющуюся в спектре BMnO (рис. 1) в виде плеча при 970 нм, можно отнести к переходу ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$, разрешенному в магнитном дипольном приближении, и, следовательно, интенсивному в спектрах КД, а полосу при 740 нм — интенсивному в поглощении переходу ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$, разрешенному в электрическом дипольном приближении. Третий переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2({}^3P)$ может проявляться в виде плеча на краю фундаментального поглощения BMnO, концентрация марганца в котором максимальна, и в спектре КД BTO<Mn> в виде отрицательной полосы. Бесфононной полосе при 1251 нм будет соответствовать запрещенный по спину переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$. Аналогичное отнесение полос в спектре МКД BGO<Mn> было предложено в [13].

Таким образом, существует два варианта, корректно интерпретирующих спектры кристаллов, содержащих марганец. Исходя из этого, для определения степени окисления марганца необходимо привлечение дополнительных методов.

Отжиг в вакууме приводит к обесцвечиванию марганецсодержащих кристаллов [10, 11]. Спектр поглощения отожженных в вакууме BTO<Mn> практически совпадает со спектром BTO, если не принимать во внимание малоинтенсивную полосу в области 600—730 нм с максимумом при 650 нм, природа которой детально не изучалась [7, 11, 13]. В отожженных в вакууме кристаллах BTO<Mn> наблюдается «зеленая» люминесценция [10], спектр воз-

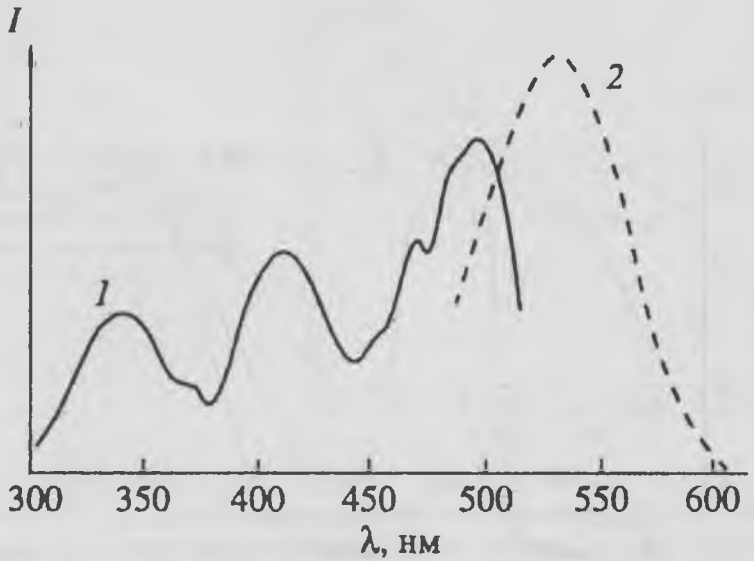


Рис. 3. Спектры возбуждения (*1*) и излучения люминесценции (*2*) отожженного в вакууме кристалла BTO (0.26 мас. % Mn) при 300 K.

буждения которой характерен для тетраэдрически координированных ионов Mn^{2+} (d^5, рис. 3). Все переходы в кристаллическом поле d^5 запрещены правилами отбора и не могут наблюдаться в спектре поглощения BTO из–за малой концентрации марганца. Но в спектре КД наблюдается отчетливый перегиб при 500 нм, совпадающий по положению с первой полосой в спектре люминесценции. После отжига в окислительной атмосфере спектры образцов приобретают первоначальный вид [10]. Трансформация спектров поглощения, аналогичная отжигу в вакууме, имеет место после облучения синим светом кристаллов BGO<Mn> и BSO<Mn> при низкой температуре (1.8 K) [7]. Из этого можно сделать вывод, что отжиг в вакууме и облучение синим светом марганецсодержащих кристаллов силленитов приводит к изменению степени окисления марганца: $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$.

Силлениты, содержащие хром. В настоящее время большинство исследователей [12, 18—21] высказывают мнение о тетраэдри-

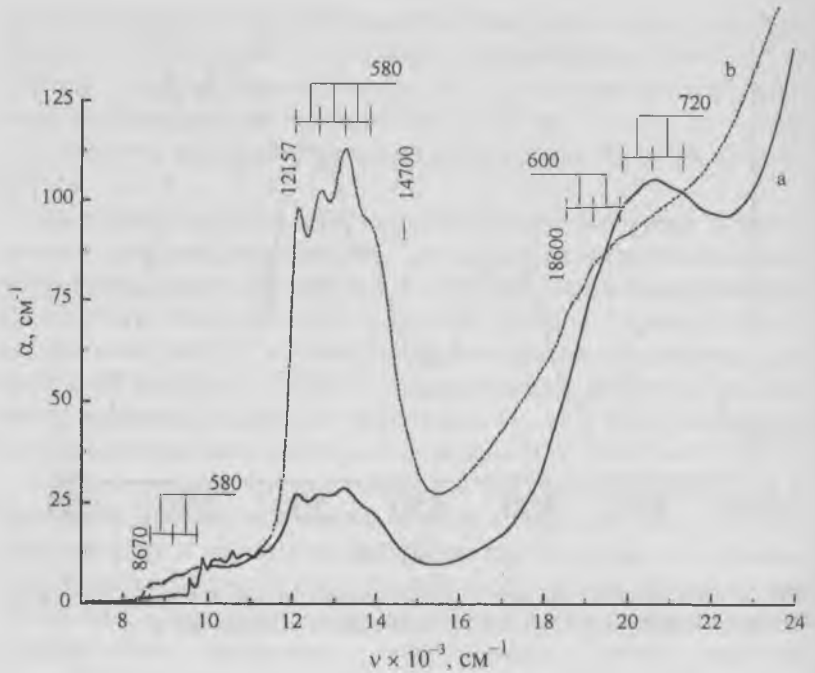


Рис. 4. Спектры поглощения кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$, легированного Cr до (сплошная линия) и после вакуумного отжига (пунктирная линия), $T = 10$ K.

ческом окружении хрома в силленитах, однако вопрос о зарядовом состоянии хрома по–прежнему остается дискуссионным.

Значительные изменения соотношений интенсивностей полос в спектрах поглощения и КД при облучении синим светом или отжиге в вакууме (рис. 4, 5) позволили сделать вывод об одновременном присутствии хрома в двух степенях окисления [9, 18, 20—22] и разделить наблюдаемые полосы на две системы [18, 20]: I — полосы при 8500—10 000 $см^{-1}$, 12 000—14 000 $см^{-1}$, 18 500—20 000 $см^{-1}$ и перегиб в области 14 600—14 900 $см^{-1}$, интенсивность которых возрастает после воздействия на кристалл; II — полосы при 9500—11 500 и 18 000—22 000 $см^{-1}$, исчезающие после воздействия.

По положению и соотношению интенсивностей полос система I хорошо коррелирует со спектрами тетраэдрически координирован-

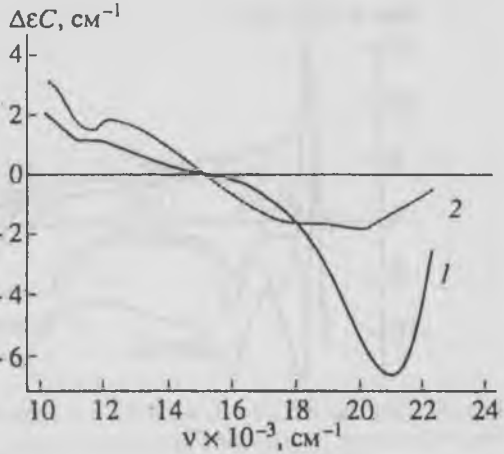


Рис. 5. Спектры КД кристаллов ВТО, легированных Cr до (*1*) и после вакуумного отжига (2), T = 300 K.

ного Cr^{4+} (d^2). Для d–конфигурации в поле симметрии T_d разрешенными по спину являются переходы с $^3A_2$ на $^3T_2$, $^3T_2$, $^3T_1(^3F)$ и $^3T_1(^3P)$, которым, согласно [18, 20], соответствуют полосы при 8500—10 000 см$^{-1}$, 12 157 и 18 600 см$^{-1}$. Однако в силу ограничений, налагаемых правилами отбора, интенсивности переходов $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ и $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ в спектрах поглощения малы по сравнению с переходом $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ (рис. 4). Переход $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ разрешен в магнитном дипольном приближении, а переходы $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(^3F, {}^3P)$ в электрическом дипольном, что объясняет значительный КД в области, близкой к 10 000 см$^{-1}$ (рис. 5). Малоинтенсивную полосу, на длинноволновом краю которой лежит бесфононная линия при 7850 см$^{-1}$, можно отнести к переходу $^3A_2 \rightarrow {}^1E$ Cr^{4+}. Необходимо также отметить, что все наблюдаемые полосы имеют вибронную структуру, хорошо коррелирующую с частотой полносимметричного колебания ν_3 $[CrO_4]^{4-}$–комплекса в возбужденном состоянии [18].

Система полос II соответствует электронным переходам тетраэдрически координированного Cr^{5+} (d^1) [18, 20]. Спектр $[CrO_4]^{3-}$ характеризуется только одним переходом в кристаллическом поле $^2E \rightarrow {}^2T_2(t_1^5e^2)$, к которому можно отнести длинноволновую полосу, имеющую своим началом узкую бесфононную линию при 9598 см$^{-1}$ в кристаллах ВТО<Cr> [20] (при 9651 см$^{-1}$ в BGO<Cr>, BSO<Cr> [23]). Другую полосу с максимумом при 20 800 см$^{-1}$, также отне-

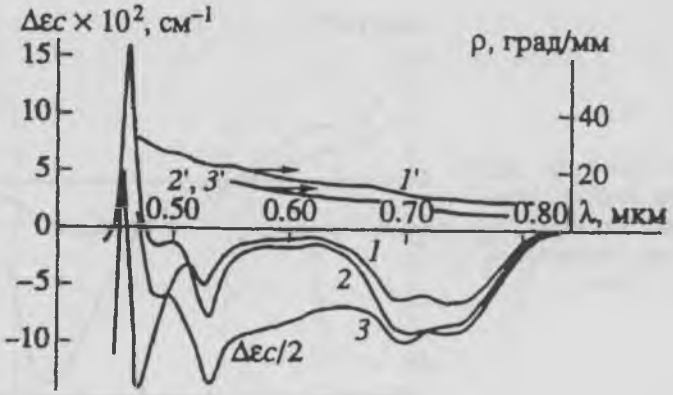


Рис. 6. Спектры КД (*1*—*3*) и ОВ (*1'*—*3'*) кристаллов $Bi_{24}FePO_{40}$ (*1*, *1'*) и $Bi_{25}PeO_{39}$ до (*3*, *3'*) и после отжига в вакууме (*2*, *2'*).

сенную ко второй системе, следует сопоставить полосе переноса заряда, соответствующей переходу $^2E \rightarrow {}^2T_1(t_1^6 t_2^1)$. Значительная интенсивность ($f \sim 10^{-1}$) этой полосы в спектрах поглощения и КД (рис. 4, 5) [18, 21] характерна для переходов с переносом заряда.

Приведенные данные, а также ИК–спектры хромового силленита [12, 17] показывают, что в силленитах хром одновременно находится в двух степенях окисления Cr^{4+} (d^2) и Cr^{5+} (d^1) и тетраэдрически координирован кислородом. Этот вывод подтверждается исследованием МКД [19], и спектров ЭПР хромсодержащих кристаллов силленитов [22, 24, 25]. Отжиг в вакууме и облучение синим светом приводят к перезарядке хрома $Cr^{5+} \rightarrow Cr^{4+}$. Восстановление хрома до более низких степеней окисления не происходит.

Следует отметить, что в литературе встречаются и другие точки зрения [9, 23], не согласующиеся с приведенными выше результатами.

Железосодержащие силлениты. В кристаллическую решетку силленита железо входит в степени окисления 3+, что подтверждается данными ЭПР [26—28], а также спектрами поглощения и КД [29—32]. Спектры поглощения и КД всех железосодержащих силленитов в общих чертах подобны [30, 31, 33—35]. В области 10 000—23 000 $см^{-1}$ в спектрах поглощения при низкой температуре выявлен целый ряд полос, характерных для Fe^{3+} (d^5) в тетраэдри-

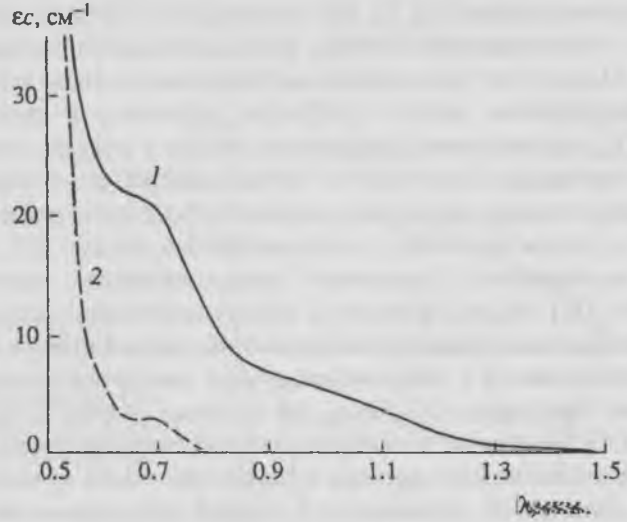


Рис. 7. Спектры поглощения кристалла $Bi_{12}TiO_{20}$, нелегированного (*1*) и легированного Fe (*2*) до вакуумного отжига. $T = 300$ K.

ческом поле лигандов [29]. В спектрах КД уже при комнатной температуре отчетливо проявляются полосы отрицательного знака с максимумами при 725, 615, 525 и 485 нм (рис. 6) [30—32].

В ИК–области (5000—10 000 $см^{-1}$) в спектре поглощения наблюдается полоса, связываемая с присутствием в кристаллах комплексов двухвалентного железа $[FeO_4]^{6-}$ (d^6), а именно с переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ [29, 32, 36] (рис. 7). При облучении светом ($\lambda \leqslant 500$ нм) интенсивность полосы несколько увеличивается [36]. В спектрах КД эта полоса не наблюдается. Несравнимо малая интенсивность перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (Fe^{2+}), величина силы осциллятора которого по порядку совпадает с переходом ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ для Fe^{3+} указывает на незначительную концентрацию Fe^{2+}, при которой определяющими оптические свойства железосодержащих силленитов являются $[FeO_4]^{5-}$–группы, т. е. Fe^{3+}. В спектре поглощения отожженного в вакууме кристалла BTO<Fe> эта полоса не регистрируется [32].

Спектры поглощения и КД неотожженных кристаллов отличаются от соответствующих спектров отожженных присутствием до-

полнительного вклада [30, 32, 36], интенсивность которого линейно растет с приближением к краю фундаментального поглощения (рис. 6). Однако этот дополнительный вклад нельзя связывать только с присутствием железа в образцах, поскольку в кристаллах $Bi_{24}FePO_{40}$, одновременно содержащих железо и фосфор, он отсутствует изначально. Постоянство интенсивностей *d*—*d*–полос КД содержащих железо кристаллов силленитов до и после отжига в вакууме (с учетом линейного дополнительного вклада) [30, 32], а также неизменность магнитной восприимчивости кристаллов BTO<Fe> [37] свидетельствуют о преимущественном сохранении степени окисления и координационного окружения атомов железа. Это подтверждается и совпадением кривых дисперсии оптического вращения кристаллов $Bi_{25}FeO_{39}$ до и после отжига в вакууме (рис. 6) [30]. Величина ОВ правовращающих силленитов зависит от отрицательного вклада перехода с переносом заряда второго хромофора оптической активности, а именно тетраэдрических комплексов $[FeO_4]^{5-}$, который расположен, по оценкам [32], в области $\nu \sim 28\,000$ см$^{-1}$. Таким образом, отжиг в вакууме железосодержащих силленитов не сопровождается перезарядкой Fe^{3+}.

Наблюдение перезарядки Fe^{3+} вследствие фотовозбуждения возможно только при низкой температуре. После облучения кристаллов BSO и BGO светом с $\lambda = 350$ нм при 77 K наблюдалось исчезновение ЭПР сигнала, связанного с Fe^{2+} [26—28]. При этой же температуре регистрируется значительный фотохромный эффект (ФХЭ) [38, 39]. Совпадение полосы возбуждения ФХЭ [36] в кристаллах BTO<Fe> с соответствующей полосой в силленитах, содержащих другие переходные элементы, позволяет сделать вывод, что перезарядка сопровождается процессом восстановления железа, т. е. образованием Fe^{2+}. Данный процесс характеризуется заполнением мелких ловушечных уровней в запрещенной зоне кристаллов с энергией термической активации 0.3—0.4 эВ [36], из–за чего наблюдение перезарядки при комнатной температуре практически невозможно и, следовательно, ее влияние на оптические спектры ничтожно.

Силлениты, легированные кобальтом, никелем и медью. Кобальт и никель занимают в решетке силленита тетраэдрические позиции в степенях окисления 2+. Об этом свидетельствуют спектры

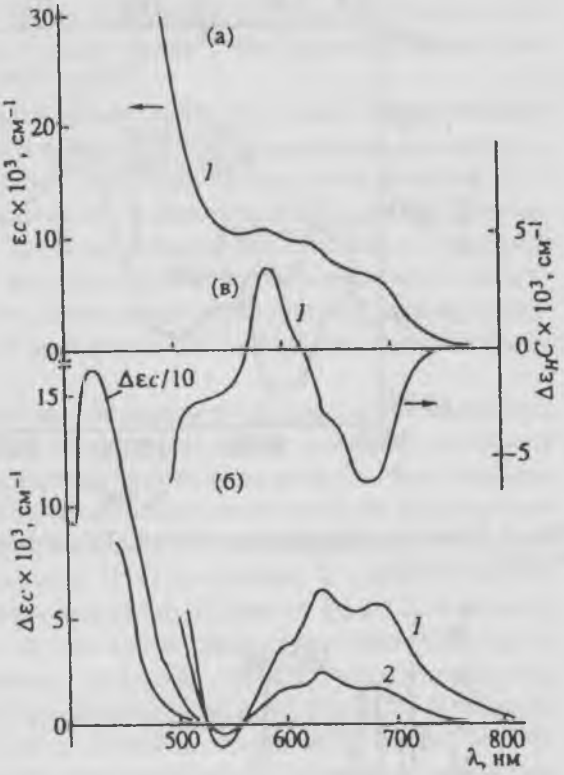


Рис. 8. Спектры поглощения (*а*), КД (*б*) и МКД (*в*) кристаллов ВТО<Co>.
1 — 0.0025 мас. % Co;
2 — 0.0008 мас. % Co.

поглощения, КД и МКД кристаллов, легированных этими элементами. В спектрах поглощения легированных кобальтом силленитов [40, 41], наблюдаются две широкие полосы при 5000—8000 $см^{-1}$ и 14 000—17 000 $см^{-1}$, состоящие из нескольких перекрывающихся компонентов (рис. 8). Эти полосы соответствуют $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(^4F)$ и $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(^4P)$ переходам в кристаллическом поле тетраэдрически координированного Co^{2+} (d^7), что подтверждается информацией, полученной из спектров КД и МКД [40, 42].

Спектры поглощения и КД легированных никелем кристаллов [42, 43] (рис. 9, 10) содержат полосы, положения которых в шкале энергий соответствуют переходам $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, $^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$, $^3T_1(F) \rightarrow {}^1E(D)$ и $^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ тетраэдрически координированно-

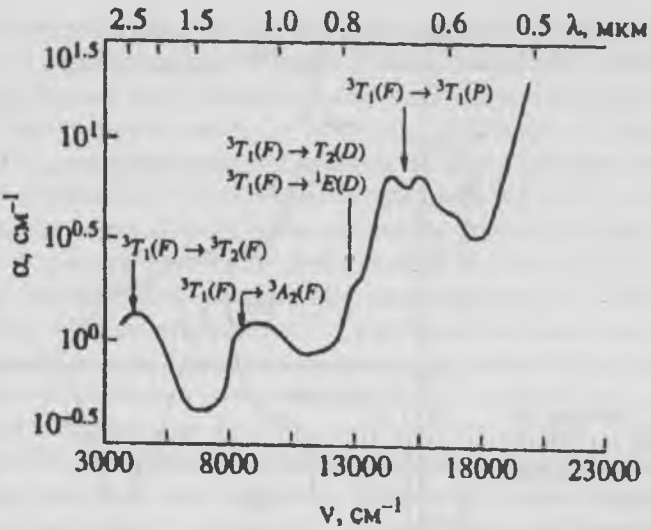


Рис. 9. Спектры поглощения кристалла ВТО, легированного Ni (0.23 мас. % Ni_2O_3 в шихте).

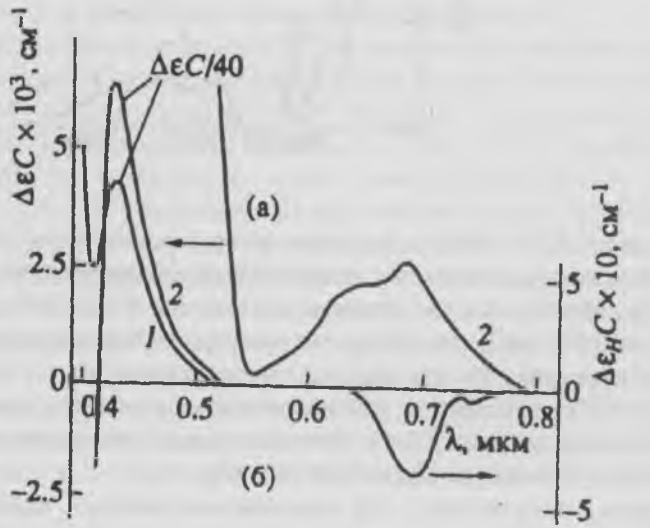


Рис. 10. Спектры КД (*а*) и МКД (*б*) кристаллов ВТО: нелегированного (*1*) и легированного Ni (*2*).

го Ni^{2+}. Расщепление полосы перехода ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ связано со спин–орбитальным взаимодействием, о чем свидетельствуют данные МКД [43].

Попытка [44] интерпретации спектров с точки зрения вхождения кобальта и никеля в псевдооктаэдрические позиции висмута не обоснована и противоречит известным структурным данным [17].

Как и в других силленитах, в кристаллах BTO и BSO, легированных кобальтом и никелем, наблюдается фотохромный эффект [40, 43], однако рост фотоиндуцированного поглощения в области $\lambda \leqslant 550$ нм не влияет на интенсивность *d*—*d*–полос, что свидетельствует об отсутствии перезарядки Co^{2+} и Ni^{2+} при фотовозбуждении.

Исследования спектров поглощения кристаллов, легированных медью, показали [36, 45, 46], что медь входит в решетку силленита в тетраэдрические позиции в степени окисления 2+. Факт вхождения Cu^{2+} в тетраэдрические позиции кристаллической решетки силленитов подтверждается также и ЭГТР исследованиями, проведенными на изоструктурных BTO порошках и монокристаллах $Bi_{12}GeO_{20}$, легированных медью (до 0.2 мас. % Cu) [47]. В области 5000—10 000 $см^{-1}$ в спектрах поглощения кристаллов BTO<Cu> и BSO<Cu> наблюдается широкая полоса, соответствующая ${}^2T_2 \rightarrow E_2$–переходу в кристаллическом поле $[CuO_4]^{6-}$. В области бесфононной линии этого перехода спектр МКД имеет вид B–члена [42], что говорит о расщеплении ${}^2T_2$–состояния вследствие эффекта Яна–Теллера и спин–орбитального взаимодействия.

Кристаллы BGO<Cu>, BSO<Cu> и BTO<Cu> обладают значительным фотохромным эффектом [36, 45, 46] при комнатной температуре. Причем положения полос в спектре дополнительного поглощения фотовозбужденных легированных медью кристаллов и полосы возбуждения ФХЭ коррелируют с положениями соответствующих полос в аналогичных спектрах нелегированных силленитов [46]. Эти данные свидетельствуют о том, что как в легированных медью, так и нелегированных кристаллах ФХЭ связан с одними и теми же центрами. Полная аналогия между спектрами фотоиндуцированного поглощения и дополнительного поглощения в результате вакуумного отжига легированных медью кристаллов [36] указывает на электронный механизм ФХЭ. При фотовозбуждении,

наряду с появлением полосы дополнительного поглощения в видимой области спектра, наблюдается уменьшение интенсивности полосы, обусловленной ${}^2T_2 \rightarrow E_2$ переходом, что свидетельствует о перезарядке $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ [36].

Данный результат опровергает модель ФХЭ, предложенную в работе [45]. Для объяснения своих результатов авторы выдвигают идею о существовании в основе ФХЭ процесса переноса заряда между центром Cu^{2+} в междоузельной позиции 6*b* и тетраэдрически координированным Cu^{2+}. Тождественность процессов возбуждения ФХЭ в специально нелегированном и легированном медью кристаллах ВТО в этом случае указывала бы на присутствие междоузельных центров Cu^{2+} и в нелегированных кристаллах. Кроме того, возможность существования Cu^{2+} в междоузельной позиции 6*b* не подтверждается и ЭПР–исследованиями [47].

Таким образом, наблюдение процесса перезарядки *d*–элементов в решетке силленита возможно только для Mn, Cr, Fe, Cu. Причем отжиг в вакууме и облучение синим светом приводят к одним и тем же процессам перезарядки $Mn^{5+}(Mn^{4+}) \rightarrow Mn^{2+}$, $Cr^{5+} \rightarrow Cr^{4+}$, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ (за исключением железа, перезарядку которого $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ можно наблюдать только при низких температурах). Этот факт указывает на определяющую роль заряженных кислородных вакансий в процессах перезарядки *d*–элементов.

Вопрос о перезарядке *d*–элементов в силленитах тесным образом связан с явлением ФХЭ. Как было показано, перезарядка в кристаллах, содержащих хром, марганец, железо и медь, возникает при облучении светом из полосы возбуждения ФХЭ. В связи с этим высказывалась гипотеза [26, 27], объясняющая природу фотохромного эффекта как фотоионизацию неконтролируемой примеси *d*–элементов в монокристаллах силленитов. В частности, предполагалось, что фотовозбуждение сопровождается процессом $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + e$. Однако, как было показано выше, наблюдать перезарядку железа возможно только при низких температурах. При этом степени окисления примесных катионов 3*d*–металлов, как правило, понижаются вследствие захвата электронов ($Mn^{5+}(Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$, $Cr^{5+} \rightarrow Cr^{4+}$ и т. д.), а не повышаются. К тому же спектры фотоиндуцированного поглощения нелегированных кристаллов силленитов содержат полосы [48], не соответствующие

ни одному из рассмотренных спектров $3d$–элементов. В настоящее время существует несколько моделей центров, ответственных за ФХЭ [45, 48—52]. Изучение природы ФХЭ является темой самостоятельного исследования. Однако анализ спектров возбуждения ФХЭ в легированных и номинально нелегированных монокристаллах силленитов (постоянство значений энергии возбуждения ФХЭ и процессов перезарядки d–элементов ≈ 2.4—2.5 эВ, совпадение процессов перезарядки, инициируемых отжигом в вакууме и фотовозбуждением) свидетельствует об определяющей роли процесса ионизации кислородных вакансий ($F^{++} \leftrightarrow V_O + 2e$) в ФХЭ, как это было отмечено ранее [48].

Список литературы

1. *Волков В. В., Каргин Ю. Ф., Хомич А. В. и др.* Исследование состояния ванадия в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 5. С. 827—829.
2. *Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В. и др.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. II. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Al, Ga, Zn Cd // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 12. С. 1552—1562.
3. *Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф. Марьин А. А.* Оптические и хироптические свойства кристаллов $Bi_{12}VO_{20\pm\delta}$ // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 962—965.
4. *Волков В. В., Егорышева А. В., Скориков В. М.* Выращивание и некоторые физические свойства фаз типа силленита с ориентационной разупорядоченностью // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 5. С. 652—655.
5. *Егорышева А. В., Волков В. В., Скориков В. М.* Воздействие пятивалентных добавок на оптические свойства $Bi_{12}TiO_{20}$ // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 377—383.
6. *Zaleski M., Borowiec M. T., Majchrowski A. et al.* Influence of Scandium Doping on Temperature Dependences of Photochromic Absorption of Sillenites // SPIE. 1997. V. 3178. P. 179—183.
7. *Wardzynsky W., Szymezak H., Borowiec M. T.* Light–Induced Charge Transfer Processes in Mn–Doped $Bi_{12}GeO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 10. P. 1117—1129.
8. *Буряк Я. В., Матковский А. О., Карманицкий М. С.* Спектроскопические исследования ионов марганца в германосилленте // Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. по спектроскопии кристаллов. Л., 1982. С. 49.
9. *Панченко Т. В., Трусеева Н. А.* Оптическое поглощение легированных кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ // УФЖ. 1984. Т. 29. № 8. С. 1186—1191.

10. *Волков В. В., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М.* Фотохромные центры в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 11. С. 1525—1535.
11. *Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф., Волков В. В.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 4. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных марганцем // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 860—865.
12. *Дубовский А. Б., Марьин А. А., Сидоренко Г. А., Фотченков А. А.* Особенности оптического поглощения кристаллов Si– и Ge–силленитов, легированных хромом и марганцем // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 11. С .1874—1877.
13. *Ramaz F., Hamri A., Briat B. et al.* Magnetic Circular Dichroizm and Absorption Study of Photochromism in Mn–Doped $Bi_{12}GeO_{20}$ // Radiation Effects and Defects in Solids. 1995. V. 136. P. 99—102.
14. *Nesheva D., Aneva Z., Levi Z.* $Bi_{12}SiO_{20}$ Monocrystals Doped with Transition Metals // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 2. P. 241—250.
15. *Delicat U., Radaev S. F., Tromel M. et al.* Tetrahedral Coordination of Mn (IV) by Oxygen in Manganese Sillenite $Bi_{12}MnO_{20}$ // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 66—69.
16. *Федотов С. В.* Гидротермальный синтез и физико–химические исследования монокристаллов новых пьезоэлектриков со структурой типа силленита. Автореферат дисс... к. ф.–м. н. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989. 17 с.
17. *Каргин Ю. Ф.* Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита. Дисс: д. х. н., М.: ИОНХ РАН, 1998. 305 с.
18. *Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 6. Влияние внешних воздействий на свойства кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных Cr // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 5. С. 574—580.
19. *Briat B., Topa V., Boudy C. L., Launay J. C.* Sites and Valences of Chromium in Bismuth Germanates: a Magnetic Circular Dichroism and Absorption Study // J. Lumin. 1992. V. 53. P. 524—528.
20. *Egorysheva A. V., Volkov V. V., Zaido C., Coya C.* Tetrahedral Cr^{5+} and Cr^{4+} in $Bi_{12}TiO_{20}$ Single Crystal // Phys. Stat. Solidi. B. 1998. V. 207. P. 283—288.
21. *Coya C., Fierro J. L. G., Zaido C.* Thermal Reduction of Sillenite and Eulite Single Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 9. P. 1461—1467.
22. *Wardzynsky W., Szymczak H., Pataj K. et al.* Light Induced Charge Transfer Processes in Cr Doped $Bi_{12}GeO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals // J. Phys. Chem. Solid. 1982. V. 43. № 8. P. 767—769.
23. *Wardzynsky W., Szymczak H.* The Center of Orthorhombic Symmetry in Chromium Doped $Bi_{12}GeO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals // J. Phys. Chem. Solid. 1984. V. 45. № 8/9. P. 887—896.
24. *Xu L. Y., Liu J. C., Shu B. Y., Xiao B.* Impurity Induced Photochromic Behaviour in $Bi_{12}SiO_{20}$:Mn, Cr Crystals // ICCG–10. 10^{th} International Conference on Crystal Growth. 1992. San Diego. California. USA.
25. *Moya E., Zaido C., Brait B. et al.* Optical, Magneto–optical and EPR study of chromium impurities in $Bi_4Ge_3O_{12}$ single crystals // J. Phys. Chem. Sol. 1993. V. 54. № 7. P. 809—816.

26. *Голощанов С. И., Кулева Л. Б., Леонов Е. И. и др.* Спектры ЭПР ионов Fe^{3+} в кристаллах со структурой силленита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 5. С. 868—869.
27. *Кулева Л. Б., Леонов Е. И., Орлов В. М.* Фотоионизация ионов железа в силленитах // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 7. С. 2156—2159.
28. *Jani M. G., Halliburton L. E.* Light-Induced Migration of Charge in Photorefractive $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}GeO_{20}$ Crystals // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 4. P. 2022—2025.
29. *Сенулене Д. Б., Бабонас Г. А., Леонов Е. И. и др.* Край поглощения кристаллов $Bi_{25}FeO_{30}$ // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1281—1284.
30. *Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф., Зубович Н. Ю.* Хироптические свойства кристаллов $Bi_{25}FeO_{39}$ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 372—374.
31. *Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др.* Исследование спектров поглощения и кругового дихроизма кристаллов $Bi_{24}FePO_{40}$ и $Bi_{12}SiO_{20} + Bi_{24}FePO_{40}$ // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 2216—2218.
32. *Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Буркова Л. Т. и др.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. III. Спектроскопические и хироптические характеристики кристаллов силленитов, содержащих железо // Неорган, материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 779—787.
33. *Панченко Т. В., Осецкий Ю. Г.* Фотохромный эффект в легированных кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ // Письма в ЖТФ. Т. 15. В. 20. С. 20—24.
34. *Nesheva D., Aneva Z., Levi Z.* Some Properties of $Bi_{12}SiO_{20}$-Fe Doped Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 9. P. 889—894.
35. *Mersch F., Buse K., Sauf W. et al.* Growth and Characterization of Undoped and Doped $Bi_{12}TiO_{20}$ Crystals // Phys. Stat. Sohdi A. 1993. V. 140. № 1. P. 273—281.
36. *Егорышева А. В., Волков В. В., Скориков В. М.* Фотоиндуцированное поглощение в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Fe и Cu // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 653—660.
37. *Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др.* Индуцированный круговой дихроизм ионов железа в кристалле титаната висмута // Оптика анизотропных сред. М.: МФТИ, 1988. С. 58—65.
38. *Martin J. J., Foldvari I., Hunt C. A.* The Low-Temperature Photochromic Response of Bismuth Germanium Oxide // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 12. P. 7554—7559.
39. *Hart D. W., Hunt C. A., Hunt D. D. et al.* The Low-Temperature Photochromic Response of Bismuth Silicon Oxide // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 3. P. 1443—1448.
40. *Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В.* Оптические свойства монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных кобальтом // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1087—1093.
41. *Nagao Y., Mimura Y.* Properties of $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals Containing First Row Transition Metal // Mat. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 239—246.
42. *Briat B., Hamri A., Ramaz F., Bou Rjeily H.* Magnetooptical Characterization of Ligand Field Bands and Charge Transfer Processes in Sillenite Oxides // Solid

State Crystals: Growth and Characterization. 1996. Zakopane. SPIE. V. 3178. P. 160—168.
43. *Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф. и др.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 5. $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных никелем // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 487—491.
44. *Nesheva D., Aneva Z., Levi Z.* $Bi_{12}SiO_{20}$ Monocrystals Doped with Transition Metals // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 2. P. 241—250.
45. *Borowiec M. T.* Photochromic Absorption of $Bi_{12}GeO_{20}$ Doped with Copper // Physica. B. 1985. V. 132. P. 223—231.
46. *Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В.* Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. 7. Фотохромный эффект в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных медью // Неорган, материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1199—1203.
47. *Chewier V., Dance J. M., Launay J. C., Berger R.* Cu^{2+} in $Bi_{12}GeO_{20}$ — A Tentative Electron–Spin–Resonance Study // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. № 14. P. 363—365.
48. *Елисеев А. П., Надолинный В. А., Гусев В. А.* Вакансионные центры в монокристаллах $Bi_{12}RO_{20}$ (R = Si, Ti, Ge) // ЖСХ. 1982. Т. 23. № 3. С. 181—182.
49. *Гусев В. А., Детиненко В. А., Соколов А. П.* Фотохромный эффект и оптическая запись информации в силленитах германия, кремния и титана // Автометрия. 1983. № 5. С. 34—44.
50. *Grabmaier B. C., Oberschmid R.* Properties of Pure and Doped $Bi_{12}GeO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals // Phys. Stat. Sol. A. 1986. V. 96. № 1. P. 199—210.
51. *Reyher H. J., Hellwig U., Thiemann O.* Optically Detected Magnetic–Resonance of the Bismuth–on–Metal–Site Intrinsic Defect in Photorefractive Sillenite Crystals // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 10. P. 5638—5645.
52. *Briat B., Reyher H. J., Hamri A. et al.* MCD and Optical Detection of Magnetic Resonance for the Bi Antisite Defect in $Bi_{12}GeO_{20}$ // J. Phys.: Condensed Matter. 1995. V. 7. P. 6951—6959.

СВЯЗЬ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, И. И. Сорокина, Н. А. Хохонина

Наличие оптических неоднородностей и их температурное поведение в кристаллах $LiNbO_3$ связывается с существованием и температурным поведением внутренних электрических полей [1]. В качестве причины визуализации оптических неоднородностей в ниобате лития называется локальный электрооптический эффект, обусловливающий появление наведенного двупреломления в направлении полярной оси [1]. В общем случае оптическая неоднородность может быть обусловлена ростовыми факторами (ростовая) или изменяться при внешнем воздействии на кристалл (индуцированная). Ростовая оптическая неоднородность кристаллов ниобата лития, изучаемая в настоящей работе, может быть вызвана различными причинами: непостоянством химического состава (неравномерное распределение примеси, посторонние включения), различными нарушениями кристаллической решетки, как, например, неоднородным распределением дислокаций [2], то есть связана со структурными неоднородностями кристаллов.

За меру оптического качества кристалла ниобата лития традиционно принимают остаточный световой поток (ОСП) [1], величина которого связанна с локальным двулучепреломлением при распространении света вдоль оси Z кристалла. Наличие ОСП в монокристаллах $LiNbO_3$ определяется локальным электрооптическим эффектом [1], возникающим вследствие наличия компонентов внутренних электрических полей, перпендикулярных оси Z, и условиями экранирования последних. Возрастание ОСП при нагреве связано с «разэкранированием» этих электрических полей в сильном пироэлектрическом поле, в то время как исчезновение ОСП связано с экранированием последних термоактивированным зарядом. Дискуссионным является вопрос о месте локализации полей и природе экранирующего их термически активированного заряда.

В работе изучалась оптическая неоднородность кристаллов ниобата лития поляризационно–оптическим методом на Z–срезах по методике измерения остаточного светового потока (ОСП) в интервале 20—200°С, распределение величины ОСП для различных об-

ластей кристалла и его соответствие реальной структуре кристаллов, которая изучалась методом травления.

В качестве наиболее оптимального травителя использовался расплав щелочей KOH и NaOH, имеющий существенно более низкую температуру плавления смеси (150°С), малую химическую агрессивность, безвредность применения и малую длительность процесса травления (2—5 с) [3]. Опыт использования предложенного травителя показал, что при оптимальном выборе состава травителя и режима травления, выявляется высококонтрастная картина травления, позволяющая изучать как доменную, так и дефектную структуру кристалла [4]. Исследование картин травления для большей контрастности и наглядности наблюдения проводилось на темнопольном изображении на микроскопе NEOFOT. Исследование термоактивационных процессов осуществлялось посредством измерения ОСП. Образцы подвергались восстановлению с последующим окислением.

Как сообщалось ранее, зависимость ОСП(T) носит экстремальный характер с максимумом в интервале температур 60—80°С и, как правило, имеют тенденцию к убыванию и стабилизации при температурах выше 100°С [5].

Зависимость ОСП(T) имеет два максимума разной величины. Данный факт мы объясняем существованием двух различных механизмов переноса заряда в объеме кристаллов ниобата лития. Формирование первого максимума, по нашему мнению, происходит за счет протонов, двигающихся по вакансиям лития и другим катионным дефектам, существование же второго мы связываем с движением электронов по анионным дефектам. Результаты вычисления энергии активации процессов, ответственных за исчезновение неоднородностей, по экспоненциальному спаду температурной зависимости ОСП хорошо согласуются со значениями энергий активации, определенными по электропроводности.

Для сопоставления результатов травления с результатами поляризационно–оптических исследований в настоящей работе методом травления изучались различные участки кристалла, как имеющие оптические неоднородности, так и достаточно однородные.

В результате травления монокристаллов НЛ внутри основного домена выявляются отдельные, более мелкие домены антипарал-

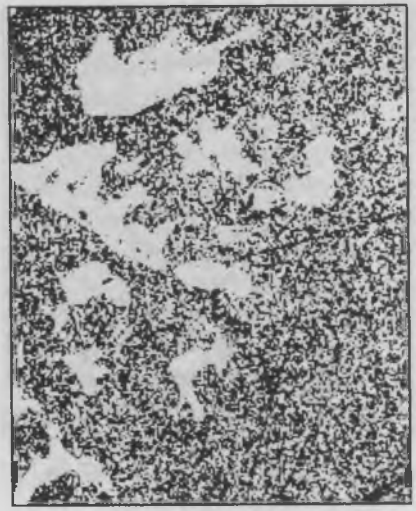


Рис. 1. Доменная структура, выявляемая на поверхности образцов монокристалла $LiNbO_3 + 0.1$ ат. % Mn (Z–срез) методом травления.
Увеличение ×200.

лельной ориентации, границы которых имеют неправильную замкнутую форму (рис. 1). Такие домены имеют размеры от 10 до 400 мкм. Причем домены, внутри которых визуализируются фигуры травления — положительные, более гладкие — домены отрицательного знака. Следует отметить, что домены распределены по поверхности кристалла неравномерно. В поляризованном свете обнаружено соответствие выявленных методом травления структур наблюдаемым поляризационно–оптическим картинам. Домены наблюдаются на участках поверхности кристалла, соответствующих наибольшей оптической неоднородности кристалла. В этих же областях кристалла наблюдается экстремальная зависимость светового потока от температуры, менее выраженная в других участках.

В процессе проведения исследований доменной структуры кристаллов при более глубоком травлении (5 с) было установлено, что домены положительного знака закрепляются на дислокациях, что хорошо видно на рис. 2. Дислокационные ямки травления имеют четкие грани и вершины. Размеры дислокационных ямок достигают величины 5—10 мкм. Несколько несимметричные ямки травления свидетельствуют о выходе дислокаций под некоторым углом к поверхности (001).

Кроме дислокаций на поверхности кристалла наблюдаются ямки травления округлой формы, соответствующие комплексам точечных дефектов (рис. 2). Эти ямки травления пологи и не имеют ярко выраженных граней и вершин. Более глубокое травление по-

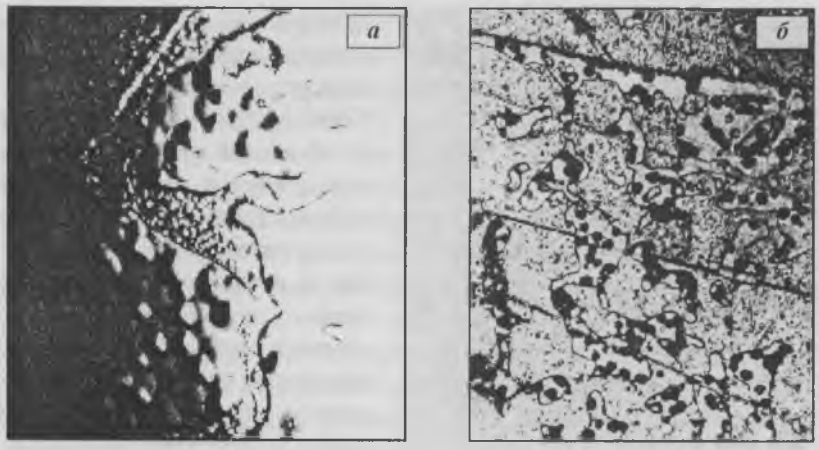


Рис. 2. Структуры, выявляемые на поверхности $LiNbO_3$ + 0.1 ат. % Mn (*Z*–срез) методом травления.
а — увеличение ×500, *б* — увеличение ×200.

Рис. 3. Структура, выявляемая на полярном *Z*–срезе $LiNbO_3$ + 0.1 ат. % Mn методом травления после отжига при 600°С в вакууме.
Увеличение ×200.

Рис. 4. Структура, выявляемая на поверхности $LiNbO_3$ + 0.1 ат. % Mn (*Z*–срез) методом травления после отжига при 600°С в воздушной атмосфере.
Увеличение ×200.

зволяет определить концентрацию таких дефектов. Их число в 1 $см^2$ поверхности образца колеблется от $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^7$. Можно предположить, что эти картины травления в НЛ связаны с примесями.

Определенный интерес представляют результаты исследований влияния отжига в окислительной атмосфере и в вакууме на структуру кристаллов $LiNbO_3$. Так, отжиг образцов монокристалла $LiNbO_3$ на воздухе в основном не повлиял на структуры, визуализируемые поляризационно–оптическим методом (рис. 3). Интересно, что на поверхности наблюдался процесс рекристаллизации $LiNbO_3 \rightarrow LiNb_3O_8$, что ухудшает оптическую однородность кристаллов. Области образования триниобата лития в образцах, прошедших рекристаллизационный отжиг, располагались преимущественно на границах положительных доменов (рис. 4).

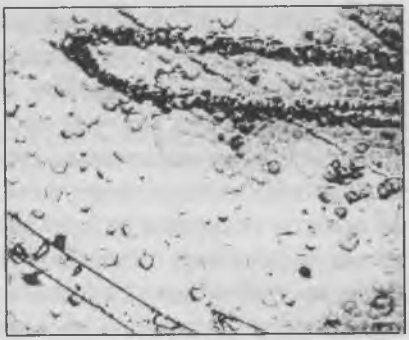


Рис. 5. Петлеобразная структура, выявляемая на поверхности *Z*–срезе $LiNbO_3 + 0.1$ ат. % Mn (*Z*–срез) методом травления после отжига при 600°С в вакууме.
Увеличение ×200.

Отжиг в вакууме резко увеличивает концентрацию вакансий кислорода, что подтверждается результатами травления поверхности кристалла [4]. Внутри доменов, наряду с отдельными дислокациями, наблюдаются фигуры травления, связываемые нами с кислородными вакансиями. Можно предположить, что произошло декорирование дислокаций кислородными вакансиями. Это соответствует нашим выводам об участии кислородных вакансий в процессах экранирования локализованных на неоднородностях электрических полей. Обнаружено также перемещение дислокационных ямок травления в процессе отжига. На поверхности отожженного в вакууме образца после травления наблюдается появление петлеобразных структур, представляющих собой упаковку фигур травления (рис. 5). Вероятно, что подобные петли представляют собой це-

почки дислокаций, образовавшиеся в результате их перемещения в процессе термической обработки монокристалла НЛ.

Известно также, что процесс восстановления (дефицит кислорода) практически на два порядка уменьшает ОСП. Одновременно в результате восстановительных процедур поляризационно–оптические картины не визуализируются. Это говорит об увеличении проводимости, связанной со вторым механизмом (движение термически активированных электронов по кислородным вакансиям). Травление восстановленных кристаллов показывает, что происходит декорирование дислокаций кислородными вакансиями: при восстановлении кристаллов увеличивается концентрация ямок травления, связываемых с кислородными вакансиями, а плотность вакансионных ямок травления возрастает вблизи расположенных дислокаций.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что поведение и величина ОСП и вид визуально наблюдаемой поляризационно–оптическим методом оптической неоднородности совершенно определенным образом связаны с типом дефектной структуры кристаллов. Закрепление доменов на дислокациях и расположение большинства доменов в областях, где структуры визуализируются поляризационно–оптическим методом, позволяет сделать предположение о связи рассматриваемой оптической неоднородности с дислокационной структурой кристалла. Внутренние электрические поля, имеющие компоненты, перпендикулярные оптической оси кристаллов ниобата лития, и ответственные за визуализацию оптической неоднородности, на наш взгляд, могут локализоваться на комплексах точечных дефектов, дислокациях, могут быть также связаны с существованием микродоменной структуры и заряженных доменных стенок.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта РФФИ 97-02-16600.

Список литературы

1. *Блистанов А. А., Макаревская Е. В., Гераськин В. В. и др.* Влияние примесей на оптическое качество и электропроводность $LiNbO_3$ // ФТТ. 1971. Т. 20. № 9. С. 2575—2580.
2. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно–оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1982. С. 170.

3. *Сорокина И. И., Педько Б. Б.* Способ травления монокристаллов ниобата лития. А. с. № 1583479, 8.04.1990 г.
4. *Pedko B. B., Sorokina I. I., Hohonina N. A.* Optical homogeneity of Mn–doped lithium niobate single crystals // The 7th Intern. Meet. on Ferroelectricity. Abs. Book. Saarbrucken, FRG, 1989. P. 219.
5. *Педько Б. Б., Лебедев Э. В.* Влияние состава монокристаллов $LiNbO_3$ на их оптические свойства // Изв. АН РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 2. С. 321—326.

ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, Д. В. Макаров, И. В. Бирюкова, Ю. А. Серебряков, О. Э. Кравченко, В. Т. Калинников

Введение

За последние десятилетия достигнуты значительные успехи в развитии акусто– и оптоэлектроники, акустооптики как в области фундаментальных исследований, так и в области создания новых твердотельных приборов. Эти приборы обладают большими потенциальными возможностями, реализация которых связана с совершенствованием технологии выращивания сравнительно недорогих и высокооднородных монокристаллов. Одними из основных функциональных материалов являются в настоящее время кристаллы ниобата и танталата лития [1—4].

Ниобат и танталат лития имеют широкие области гомогенности согласно фазовым диаграммам Li_2O—Nb_2O_5 от 44.5 до 50.5 мол. % Li_2O при 1460 K и Li_2O—Ta_2O_5 от 46 до 50.4 мол. % Li_2O [1—4]. Составы ниобата и танталата лития, соответствующие конгруэнтно плавящимся, не являются стехиометрическими (например, для ниобата лития, по разным данным, состав конгруэнтного плавления находится в пределах 48.35—48.65 мол. % [5, 6]). Сохранение зарядовой электронейтральности в этих кристаллах при отношении $Li/Nb(Ta) < 1$ происходит через образование антиструктурных дефектов, например, в случае ниобата лития Nb_{Li}, т. е. ионов ниобия, находящихся в литиевых положениях решетки и, соответственно, вакансий в катионной подрешетке [1—4]. Это утверждение находится в полном соответствии с общепринятыми в настоящее время моделями дефектной структуры ниобата лития: моделью литиевых вакансий (Li–site vacancy model) и моделью ниобиевых вакансий (Nb–site vacancy model) [1, 7]. Первая выражается формулой:

$$[Li_{1-5x}Nb_x(V_{Li})_{4x}][Nb]O_3, \qquad (1)$$

где (VLi) обозначает вакансию в литиевой позиции идеальной структуры, вторая —

$$[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}(V_{Nb})_{4x}]O_3, \qquad (2)$$

где (V_{Nb}) обозначает вакансию в ниобиевой позиции идеальной структуры. В последнее время, однако, появился ряд работ, результаты которых серьезно свидетельствуют в пользу первой модели [7, 8]. В настоящей работе все рассуждения предполагается проводить именно в рамках модели литиевых вакансий.

Для воспроизводимого получения высокооднородных монокристаллов чрезвычайно важно, чтобы состав исходной шихты соответствовал составу конгруэнтного плавления [9].

Основные физические характеристики фаз переменного состава ниобата и танталата лития монотонно изменяются в пределах области гомогенности (в частности, температура Кюри при увеличении отношения Li/Nb возрастает по зависимости, близкой к линейной [2, 5, 6, 10, 11]), т. е. формально определяются в рамках существующих моделей дефектной структуры количеством катионных вакансий. Следовательно, определение температуры Кюри (T_C) может служить одним из методов контроля отношения Li/Nb(Ta) в исходной шихте и монокристаллах ниобата и танталата лития.

Кроме того, в настоящее время в электрооптике и, особенно, в лазерной технике большое распространение получили методы модификации свойств оптических кристаллов путем легирования. По утверждению авторов [8] при легировании кристаллов ниобата лития вид концентрационных зависимостей свойств будет определяться валентностью примеси и позициями примесных катионов в решетке, а также количеством и позициями катионных вакансий. Таким образом, вид таких зависимостей, например T_C, может служить индикатором позиции примесных дефектов в решетке.

В настоящей работе определены концентрационные зависимости T_C номинально чистых ниобата и танталата лития при изменении содержания Li_2O в них в пределах области гомогенности ([Li_2O] = 47.5—50 и 47.9—51.4 мол. %, соответственно). При этом концентрационные зависимости свойств и дефектная структура кристаллов ниобата лития, легированных катионами Gd^{3+} ([Gd] = 0.002—0.52 мас. %); Zn^{2+}([Zn] = 0.003—0.88 мас. %); Cu^{2+} (0.005—0.05 мас. %); Er^{3+} ([Er] = 0.09—3.05 мас. %); Ta^{5+} ([Ta] = 1.13—10.6 мас. %); Ta^{5+} и Mg^{2+} ([Ta] = 1.13—4.12 и [Mg] = 0.008—1.38 мас. %); Cu^{2+} и Gd^{3+} ([Cu] = 0.007—0.05 и [Gd] = 0.012—0.107 мас. %),

сопоставляется с таковыми для номинально чистого ниобата лития при изменении содержания Li_2O в указанных выше пределах.

Методика эксперимента

Монокристаллы ниобата различного химического состава выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского из платинового тигля на установке «Кристалл 2», оснащенной системой автоматического весового контроля, позволяющей выдерживать постоянные условия в процессе кристаллизации различных образцов. Легирующую добавку вводили в шихту, состав которой соответствовал составу конгруэнтного плавления, перед получением расплава в виде соответствующего оксида.

Концентрацию гадолиния, цинка, меди, магния, тантала и эрбия в выращенных монокристаллах определяли методами микрорентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного и химического анализов.

Температуру Кюри номинально чистых ниобата и танталата лития с различным содержанием Li_2O определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на керамических образцах, которые приготавливали по обычной керамической технологии путем двукратного обжига из исходных компонентов высокой степени чистоты (Li_2CO_3 — ОСЧ, Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с содержанием посторонних катионных примесей на уровне 10^{-4} мас. %). Образцы легированных монокристаллов перед измерением T_C предварительно размалывали на шаровой мельнице КМ–1. Исследования проводили на усовершенствованной комбинированной установке.

Метод ДТА, основанный на сравнении термических свойств исследуемого вещества и термически инертного вещества (эталона), широко применяется для исследования диаграмм состояния солевых систем. Чувствительность стандартного оборудования, наиболее часто используемого для термического анализа у нас в стране (дериватографы Q–1000 и Q–1500, приборы НТР–70 и ПРТ–1000 и т. п.), позволяет надежно фиксировать разности температур исследуемого вещества или смеси веществ и эталона, обусловленные значительными изменениями энтальпии, которыми сопровождаются химические реакции и фазовые переходы первого рода (плавление, полиморфное превращение и т. д.). В то же время, с помощью такого оборудования затруднительно фиксировать сравнительно

слабые эффекты, соответствующие фазовым переходам (ФП) второго рода или ФП «близким» к переходам второго рода. Примененная для исследования таких явлений установка состоит из двух измерительных головок, системы регулирования нагрева печи и блока регистрации термических эффектов, созданного на базе персонального компьютера. Она позволяет проводить исследования до температуры 1600°С в условиях вакуума, атмосферы любого газа и на воздухе. Особенностями установки являются: специальная конструкция термоблока из монокристалла рубина, обеспечивающая безградиентную зону, высокая чувствительность и разрешающая способность.

Исследуемый образец $LiNbO_3$ переплавляли в платиновом микротигле. Навеска составляла 250—300 мг. Для измерения T_C танталата лития по керамической технологии изготавливали цилиндрические образцы с углублением под термопару. В качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3. Фиксировались кривые нагревания, скорость нагрева составляла 30—90 град/мин.

Плотность монокристаллов определяли методом гидростатического взвешивания в рабочей жидкости (толуоле) по методике, описанной в [9].

Для регистрации спектров ЭПР из монокристаллических буль вырезали образцы в виде параллелепипедов с размерами 5×6×7 мм, ребра которых совпадали с кристаллофизическими осями. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ–1306 при 77 К. В качестве стандарта количества парамагнитных центров использовали взвешенные монокристаллы пентагидрата сульфата меди. Измеряли как напряженность магнитного поля, так и частоту клистрона.

Определение параметров решетки кристаллов $LiNbO_3$ и $LiNbO_3$:Gd производили по дифрактограммам порошков (порошки получали в шаровой мельнице КМ–1). Порошковые дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН–2 (CuK_α–излучение, графитовый монохроматор).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Концентрационная зависимость T_C танталата лития изучена не очень подробно. В работе [11] на основании анализа температуры Кюри как функции концентрации Li_2O для выращенных кристал-

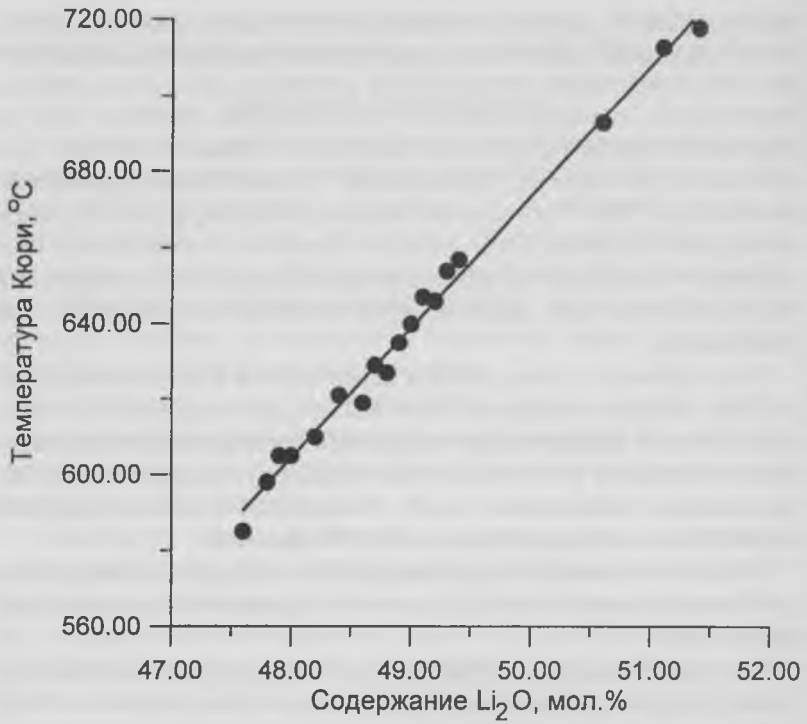


Рис. 1. Зависимость температуры Кюри танталата лития от химического состава.

лов и соответствующих расплавов установлен конгруэнтно плавящийся состав $LiTaO_3$, равный 48.75 мол. % Li_2O. При этом измерено 9 составов танталата лития. В наших исследованиях были определены T_C 14 составов в диапазоне концентраций Li_2O от 47.6 до 51.4 мол. %. Концентрационная зависимость T_C аппроксимируется полиномом первой степени:

$$T_C = -1065.0 + 34.755 \cdot C, \qquad (3)$$

где C — концентрация Li_2O, мол. %. График зависимости T_C номинально чистого $LiTaO_3$ от состава с нанесенными экспериментальными точками показан на рис. 1.

На рис. 2 представлены кривые нагревания образца $LiNbO_3$, состав которого соответствовал конгруэнтно плавящемуся (по нашим данным, полученным ранее, — 48.65 мол. % Li_2O [9]). Эндотермический эффект (1260°C) соответствует плавлению (рис. 2, *а*). На этом же графике выделена область температур, в которой происходит сегнетоэлектрический ФП. Видно, что при стандартной чувствительности измерительной аппаратуры T_C не фиксируется. Съемка кривой нагревания с более высокой разрешающей способностью, которую иллюстрирует рис. 2, *б*, позволяет идентифицировать эффект, связанный с фазовым переходом второго рода, и определить T_C. Точность определения T_C с применением компьютерной обработки термограмм составляет ± 0.5°C. Было исследовано 12 составов с концентрационным шагом около 0.05 мол. % Li_2O. В целом результаты хорошо соотносятся с литературными [5, 6, 10], и концентрационная зависимость T_C аппроксимируется полиномами:

$$T_C = -442.77 + 32.617 \cdot C\,, \tag{4}$$

$$T_C = -11\,328 + 477.77 \cdot C - 4.551 \cdot C^2, \tag{5}$$

где C — концентрация Li_2O, мол. %. На рис. 3 показан график зависимости T_C от состава номинально чистого $LiNbO_3$, на который нанесены экспериментальные точки.

Представленная методика прошла апробацию при выращивании монокристаллов ниобата и танталата лития в Институте химии Кольского научного центра РАН и наряду с такими методами как спектральный и рентгенофазовый анализы, спектроскопия комбинационного рассеяния света, электрофизические измерения, контроль оптического совершенства и исследование спектров оптического поглощения успешно применяется для контроля качества исходной шихты и однородности химического состава получаемых кристаллов. Причем применяемые высокие скорости нагрева образцов позволяют проводить оперативные измерения.

В рамках модели литиевых вакансий количество вакантных позиций в литиевой подрешетке однозначно определяется отношением Li/Nb или, в соответствии с формулой (1), величиной x. При этом с изменением состава кристалла закономерно изменяются его структурные характеристики. Модель Нассау и Лайнса предполага-

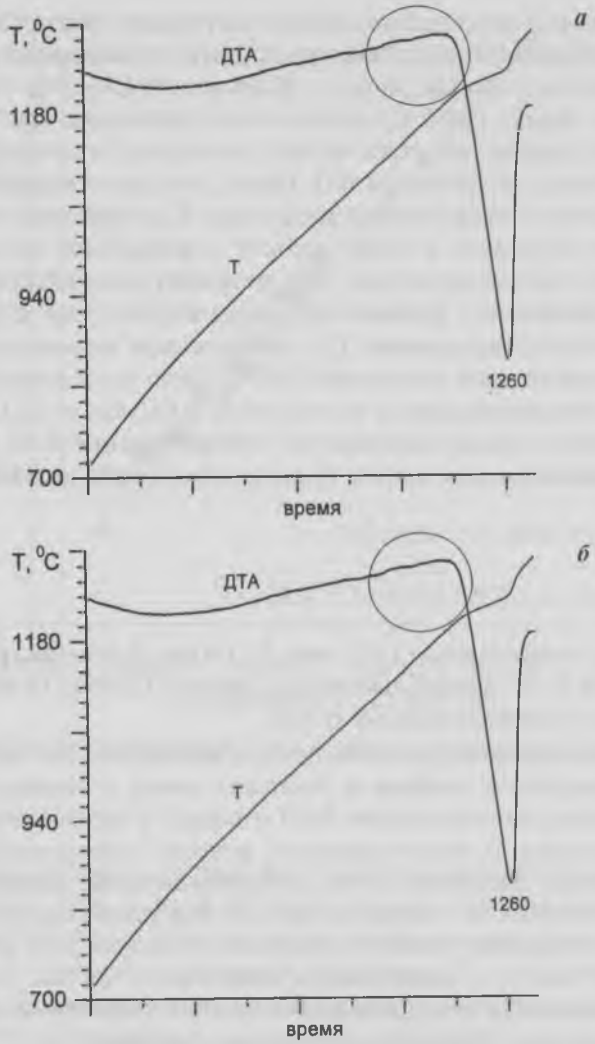


Рис. 2. *а* — Термограмма ниобата лития, содержащего 48.65 мол. % Li_2O. Температура плавления 1260°С. Выделена область, в пределах которой происходит сегнетоэлектрический переход.

б — Фрагмент термограммы ниобата лития, содержащего 48.65 мол. % Li_2O, снятый с большей чувствительностью.

На кривой ДТА фиксируется сегнетоэлектрический переход. Температура Кюри 1145°С.

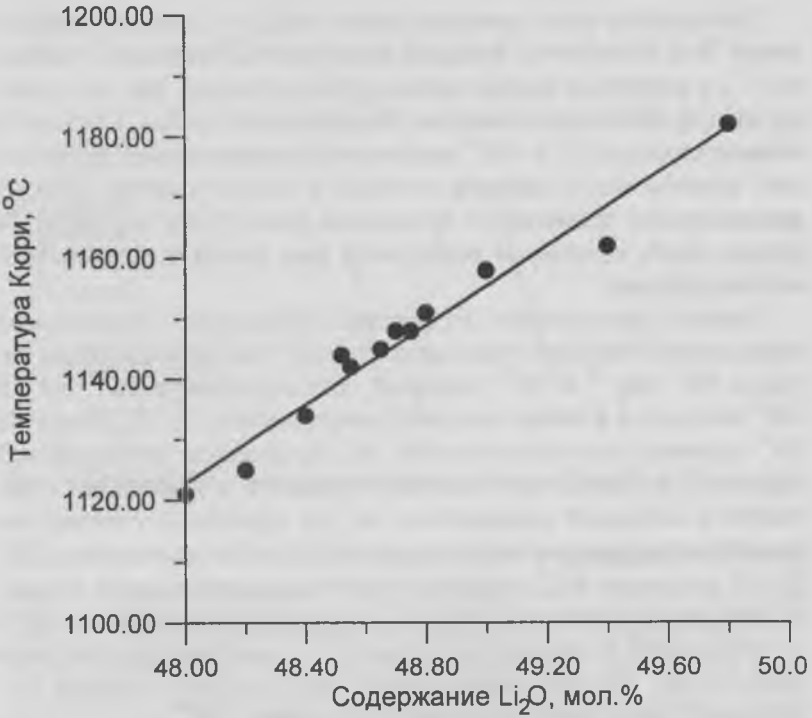


Рис. 3. Зависимость температуры Кюри ниобата лития от химического состава.

ет увеличение параметров ячейки ниобата лития с уменьшением содержания Li, особенно параметра гексагональной ячейки «*c*», так как при избытке ниобия наиболее сильный эффект ожидается от увеличения расстояния Nb—Nb вдоль полярной оси [10]. Эти выводы хорошо согласуются с данными Лернера и др. [12]: при изменении содержания Li_2O от 50 до 47.5 мол. % АС составляет +0.014 Å, в то время как параметр «*a*» увеличивается только на 0.003 Å. В соответствии с этим возрастает и объем элементарной ячейки. При этом молекулярный вес и плотность также возрастают, поскольку в структуре увеличивается атомная доля тяжелых ионов ниобия. В отношении температуры Кюри имеет место обратная тенденция, т. е. T_C возрастает с увеличением содержания лития.

Посторонние ионы довольно легко входят в решетку ниобата лития. Это объясняется большой подвижностью катионов, особенно Li^+, и легкостью замены лития другим катионом, как это происходит при обогащении расплава пентаоксидом ниобия. Поскольку ионные радиусы Li^+ и Nb^{5+} различаются незначительно, легирующие катионы могут занимать позиции и ниобия и лития, поэтому распределение примесей по катионным узлам будет определяться прежде всего характером образуемых ими связей и зарядом примесного катиона.

Имеется значительное количество публикаций, посвященных определению позиций примесных атомов. Так, двухвалентные катионы Ni^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} занимают позиции лития, а Eu^{3+}, Nd^{3+} и Gd^{3+} находятся в обеих позициях одновременно [8, 13]. Ионы же Ta^{5+} занимают положения ниобия [8]. Легирование трехвалентной примесью вероятнее всего должно приводить к замещению в литиевой и ниобиевой подрешетках, так что образуются соседние зарядосбалансированные пары в смежных Li– и Nb–положениях [14]. В [15] для ионов Eu^{3+} методом обратного рассеяния ионов показано, что приблизительно 64 % Eu^{3+} замещают ионы ниобия, а 36 % — ионы лития. В междоузлиях ионы Eu^{3+} в заметном количестве не обнаружены. Логично предположить, что подобная ситуация реализуется и для другого редкоземельного иона — Er^{3+}.

В отношении $LiNbO_3$:Gd это подтверждают и исследования ЭПР. В этих кристаллах наблюдается спектр ЭПР, приведенный на рис. 4. Интенсивность сигнала на единицу массы в серии образцов была пропорциональна концентрации Gd. Ввиду того, что расщепление уровней Gd^{3+} в нулевом поле достаточно велико (минимум 7 ГГц [16]) и сравнимо с рабочей частотой спектрометра *X*–диапазона (около 9 ГГц), в спектре наблюдаются лишь некоторые из разрешенных переходов. Тем не менее, по спектру, приведенному на рис. 4, с известной степенью определенности можно предположить, что ионы Gd^{3+} занимают в решетке ниобата лития два физически неэквивалентных положения, магниторезонансные параметры которых различаются не слишком значительно. Наиболее вероятно, что оба эти состояния идентичны описанным и обозначенным в [16] как PI и PII. При этом, если принять интенсивность наблюдаемой линии поглощения за меру количества данного типа парамаг-

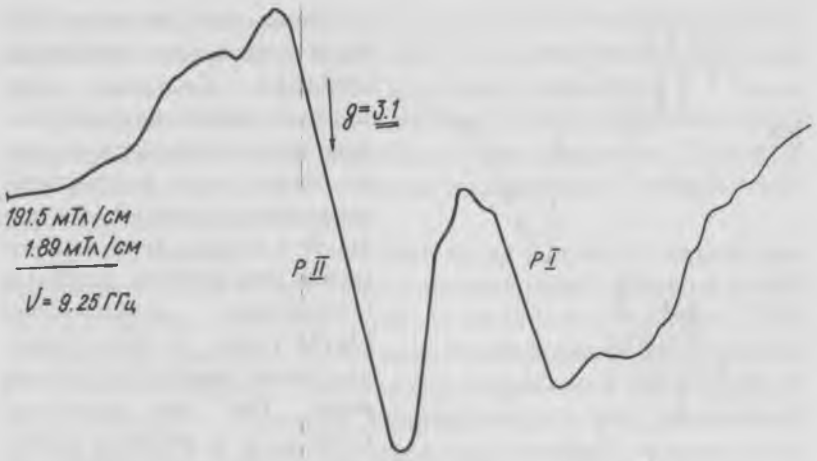


Рис. 4. Спектр ЭПР монокристалла LiNbO3:Gd при 77 K ($\vec{H} \perp Z$).

нитных центров в образце, то центров PII в исследованных кристаллах приблизительно в 1.5 раза больше, чем PI. Согласно [16] дефект PII имеет орторомбическую симметрию, в то время как PI — более низкую. Если говорить о катионных узлах, занимаемых ионами лития и ниобия, как наиболее вероятных положениях ионов Gd^{3+}, то симметрия внедряемых ионов должна быть тригональной. Преобладание аксиальных параметров кристаллического поля [16] подтверждает тот факт, что ионы Gd^{3+} действительно лежат на оси третьего порядка, т. е. замещают ионы Li^{+} и Nb^{5+}. Орторомбическое возмущение в дефекте PII в [16] объясняется близлежащими зарядовыми компенсаторами. Из рассмотрения кристаллической решетки ниобата лития [1] следует, что катионный узел, занимаемый ионом ниобия, имеет более симметричное кислородное окружение по сравнению с таковым для иона лития. Поэтому физически непротиворечиво заключение, что центры PII — это ионы Gd^{3+}, замещающие ионы ниобия, а центры PI — ионы Gd^{3+}, замещающие ионы лития. По–видимому, размещение ионов Gd^{3+} по позициям базовых катионов количественно подобно размещению ионов Eu^{3+} [15].

Рис. 5. Спектр ЭПР монокристалла $LiNbO_3$:Cu при 77 K ([Cu] = 0.05 мас. %); $\vec{H} \perp Z$. *а* — $\vec{H} \parallel X$, *б* — $\vec{H} \parallel Y$.

Кроме того, методом ЭПР были исследованы кристаллы $LiNbO_3Cu$. Поскольку электронный парамагнитный резонанс может наблюдаться только тогда, когда в кристалле имеются неспаренные электроны, то в нашем случае это возможно при наличии ионов Cu (электронная конфигурация $[Ar]3d^9$) (рис. 5). Был проведен расчет содержания атомов меди. Так, для кристалла $LiNbO_3$:Cu, в котором содержание меди, определенное методами химического анализа, составляло [Cu] = 0.05 мас. % было получено значение $(4.5 \pm 1.5)\cdot 10^{18}$ атомов меди на 1 г ниобата лития. Это означает, что концентрация ионов меди приблизительно составляет 0.05 мас. %, т. е. совпадает с приведенным выше значением, определенным методом химического анализа. Таким образом, можно считать, что практически вся медь в монокристаллах двухвалентная.

Исходя из необходимости соблюдения зарядовой компенсации дефектную структуру LiNbOs:Gd можно представить следующим образом:

$$Li_{1-5x}Nb_{1+x-0.6y}Gd_y(V_{Li})_{4x-0.4y}O_3. \qquad (6)$$

С учетом факта внедрения гадолиния в литиевые и ниобиевые положения эту схематическую формулу можно переписать в виде:

$$Li_{1-5x}Nb_{1+x-0.6y}(Gd_{Li})_{0.4y}(Gd_{Nb})_{0.6y}(V_{Li})_{4x-0.4y}O_3, \qquad (7)$$

где (Gd_{Li}) — гадолиний, занимающий положения лития, а (Gd_{Nb}) — ниобия. При этом мы исходим из предположения, сделанного по

результатам ЭПР исследований, о том, что количество гадолиния, занимающего положения ионов Nb^{5+}, в 1.5 раза больше, чем гадолиния, занимающего положения в литиевой подрешетке.

Плотность монокристаллов в системе $LiNbO_3$:Gd во всем исследованном диапазоне концентраций с ростом содержания Gd возрастает, что обусловлено более высоким по сравнению с литием и ниобием атомным весом гадолиния.

Принято считать, что T_C ниобата лития в области твердых растворов определяется характером и концентрацией дефектов решетки, возникающих при легировании и изменении отношения Li/Nb. Причем в [8] утверждается, что наибольшее влияние на T_C оказывают катионные вакансии (в рамках рассматриваемой модели дефектной структуры — вакансии в литиевой подрешетке). Действительно, однозначная зависимость между концентрацией катионных вакансий и T_C в ряде случаев четко прослеживается. Так, в номинально чистом ниобате лития увеличение содержания Li_2O сопровождается понижением концентрации литиевых вакансий (вплоть до нуля при Li/Nb = 1) с одновременным повышением T_C. Та же ситуация реализуется при легировании ниобата лития катионами Mg^{2+}, локализующимися в литиевых положениях решетки: при повышении содержания магния число литиевых вакансий падает, а температура Кюри возрастает [17, 18]. В исследованной нами серии из пяти кристаллов $LiNbO_3$:Zn температура Кюри также монотонно возрастала от 1145 до 1173°C при повышении содержания цинка в кристалле от 0.003 до 0.88 мас. % (рис. 6). Согласно схематическим формулам дефектной структуры (6), (7) в монокристаллах $LiNbO_3$:Gd концентрация литиевых вакансий при увеличении содержания Gd также падает, но при этом уменьшается и температура Кюри (рис. 6). Понижение температуры Кюри наблюдалось и в серии кристаллов $LiNbO_3$:Er с увеличением содержания эрбия (рис. 5). По–видимому, взаимосвязь T_C с типом дефектной структуры не определяется, главным образом, количеством и позициями катионных вакансий. По нашему мнению, основное влияние на вид концентрационной зависимости T_C оказывает позиция примесных катионов в структуре. В отличие от номинально чистого $LiNbO_3$, в котором при увеличении отношения Li/Nb возрастает заполняемость литиевых позиций в структуре, и $LiNbO_3$:Zn и $LiNbO_3$:Mg,

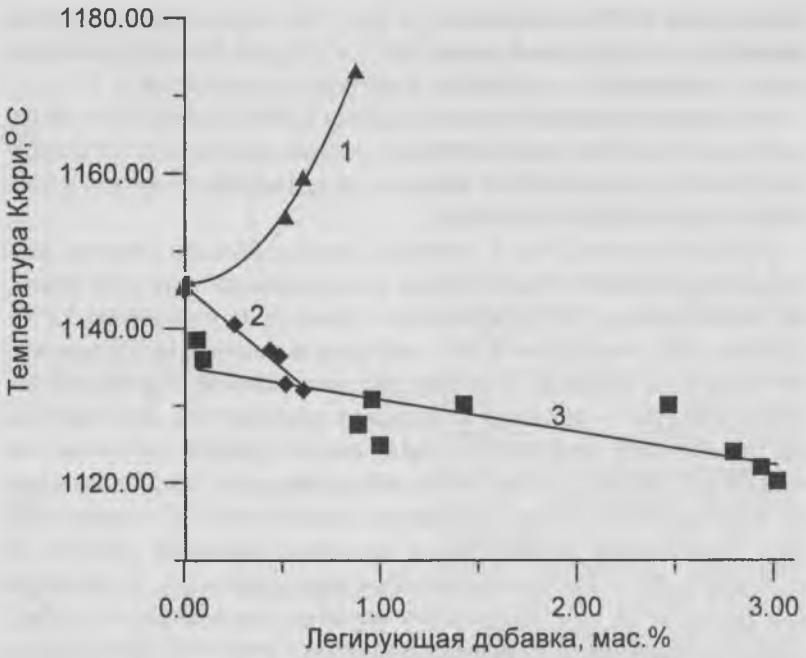


Рис. 6. Зависимость температуры Кюри от концентрации легирующей добавки для монокристаллов.
1 — $LiNbO_3$:Zn; 2 — $LiNbO_3$:Gd; 3 — $LiNbO_3$:Er.

где катионы Zn^{2+} и катионы Mg^{2+} занимают положения лития, катионы Gd^{3+} (как, вероятнее всего, и ионы Er^{3+}) локализуются и на позициях катионов лития и на позициях ниобия. Причем последних, по данным ЭПР, примерно в полтора раза больше. По–видимому, это обстоятельство и обусловливает снижение T_C с увеличением содержания гадолиния, несмотря на уменьшение общего количества литиевых вакансий.

При увеличении содержания Gd в рассматриваемом диапазоне концентраций структурные параметры решетки изменяются следующим образом: параметр «*a*» монотонно возрастает, а «*C*» в пределах ошибки эксперимента остается неизменным. В системе $LiNbO_3$:Ta при увеличении содержания тантала параметр «*a*» возрастает, а «*C*» резко уменьшается при одновременном понижении

T_C [19, 20]. В этом смысле $LiNbO_3$:Gd и $LiNbO_3$:Ta отличаются друг от друга и от номинально чистого ниобата лития, где с увеличением содержания Li_2O параметры «*a*» и «*C*» уменьшаются, а также от $LiNbO_3$:Mg, где с ростом содержания Mg оба параметра возрастают [17, 18]. Таким образом, концентрационное поведение параметров решетки, по–видимому, не может служить индикатором типа концентрационной зависимости T_C.

Наиболее важным фактором, на наш взгляд, является именно позиция примесного катиона: если в структуре $LiNbO_3$ внедряющиеся катионы занимают позиции лития (как ионы Li^+ в номинально чистом ниобате лития с увеличением содержания Li_2O или катионы Mg и Zn), то температура Кюри с ростом концентрации компонента повышается. В случае занятия позиций лития и ниобия с преимущественной локализацией на позициях ниобия — понижается. Если же внедряемые катионы занимают только позиции ниобия, как, например, это имеет место, по данным работы [21], для ионов Cu или в системе $LiNbO_3$:Ta для ионов Ta [8] (где внедрение катионов Ta^{5+} вообще не приводит к изменению концентрации катионных вакансий), температура Кюри с увеличением содержания примеси понижается достаточно резко. В исследованной нами серии из четырех кристаллов $LiNbO_4$:Cu температура Кюри монотонно понижалась от 1144 до 1136°C при увеличении [Cu] от 0.0005 до 0.05 мас. %. В серии из трех монокристаллов LiNbOs:Ta также наблюдалось существенное снижение T_C (от 1145 для конгруэнтного кристалла с неконтролируемой примесью танатала до 1118°C) с увеличением содержания тантала от 0.01 до 10.6 мас. %.

Более того, при легировании ниобата лития двумя сортами катионов, занимающих в структуре ниобата лития неэквивалентные позиции (например, катионы Mg^{2+} — позиции лития и катионы Ta^{5+} — позиции ниобия), их влияние на T_C аддитивно. Так, при увеличение содержания Mg в монокристаллах LiNbOs:Ta, Mg, T_C повышается и при определенном соотношении концентраций тантала и магния достигает значения, близкого к таковому для номинально чистого ниобата лития конгруэнтного состава (~ 1145°C). Это хорошо прослеживается в серии из пяти монокристаллов $LiNbO_3$:Ta, Mg:

а) [Mg] = 0.01 мас. %, [Ta] = 1.13 мас. %, T_C = 1137.6°C;

б) [Mg]= 0.008 мас. %, [Ta] = 2.18 мас. %, T_C = 1132°C;

в) [Mg] = 0.01 мас. %, [Ta] = 10.6 мас. %, T_C = 1118°C;
г) [Mg] = 0.8 мас. %, [Ta] = 4.0 мас. %, T_C = 1134.8°C;
д) [Mg] = 1.38 мас. %, [Ta] = 4.12 мас. %, T_C = 1144°C.

Температура Кюри ниобата лития конгруэнтного состава с концентрацией [Li_2O] = 48.65 мол. % составляет ~ 1145°C.

Для катионов же, которые могут занимать одинаковые положения в структуре (например, Gd^{3+} и Cu^{2+} в монокристаллах $LiNbO_3$:Cu, Gd), по–видимому, из–за конкуренции за эквивалентные позиции картина существенно более неоднозначная, и такой аддитивности не наблюдается, что подтверждают исследования серии из четырех монокристаллов $LiNbO_3$:Cu, Gd ([Cu] = 0.039 мас. %, [Gd] = 0.075 мас. %, T_C = 1139°C; [Cu] = 0.013 мас. %, [Gd] = 0.101 мас. %, T_C = 1140°C; [Cu] = 0.05 мас. %, [Gd] = 0.107 мас. %, T_C = 1139°C; [Cu] = 0.007 мас. %, [Gd] = 0.012 мас. %, T_C = 1144°C).

Список литературы

1. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. *Кузьминов Ю. С.* Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 223 с.
3. *Rauber A.* Chemistry and Physics of Lithium Niobate. Current Topic in Materials Science / Ed. Kaldis E. Amsterdam: North–Holland, 1978. V. 1. P. 481—601.
4. *Abrahams S. C.* Properties of Lithium Niobate. N. Y., 1989. 234 p.
5. *Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M.* Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 5. P. 1846—1851.
6. *O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D.* Congryent Composition and Li — Rich Phase Boundary of $LiNbO_3$ // J. Amer. Cer. Soc. 1985. V. 68. № 9. P. 493—496.
7. *Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al.* Comparative Study of Defects Structures in Lithium Niobate with Different Composition // J. of Solid State Chemistry. 1992. V. 101. P. 340—352.
8. *Зилинг К. К.* Температура Кюри твердых растворов сегнетоэлектриков типа $LiNbO_3$. Физические механизмы формирования волноводных слоев // Изв. АН, сер. физ. 1997. Т. 61. № 2. С. 327—332.
9. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А. и др.* Особенности структуры, свойства и спектры комбинационного рассеяния света кристаллов ниобата лития различного химического состава // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496—506.
10. *Nassau K., Lines M. E.* Stacking fault model for stoichiometry deviation in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ and the effect on the Curie temperature // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 533—537.

11. *Miyazawa S., Iwasaki H.* Congment melting composition of lithium meta–tantalate // J. Cryst. Growth. 1971. V. 10. P. 276—278.
12. *Lemer P., Legras C., Dumas J. P.* Stoichiometry des monocristalux de metaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. 1968. V. 34. P. 231—235.
13. *Грачев В. Г., Маловичко Г. И., Троицкий В. В.* Исследование методами ЭПР и ДЭЯР механизмов компенсации заряда ионов Cr^{3+} в $LiNbO_3$ // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 607—609.
14. *Birnic D. P.* (III). Impurity incorporation mechanisms in $LiNbO_3$ // Proceeding of the International Conference «Chemistry of Electronic Ceramic Materials». Jackon W. Y. Qug. 17—22. 1990 — NIST Spec. Publ. 1991. № 804. P.269—274.
15. *Rebonta L., Soares J. C., Da Silva M. F. et al.* Lattice site location of europium in $LiNbO_3$ by Rutherford backscattering channeling experiments // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 2. P. 120—121.
16. *Dischler B., Herrington J. R., Rauber A., Schneider J.* An EPR study of different Gd^{3+} centers in $LiNbO_3$ // Solid State Communications. 1973. V. 12. P. 737—740.
17. *Grabmaier B. C., Wersing W., Koestler W.* Properties ofundoped and MgO–doped $LiNbO_3$; correlation to the defect structure // J. Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 339—347.
18. *Grabmaier B. C., Otto F.* Growth and investigation of MgO — doped $LiNbO_3$ // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. P. 682—688.
19. *Shimura F., Fujino Y.* Crystal growth and fundamental properties of $LiNb_{1-y}Ta_yO_3$ // J. Cryst. Growth. 1977. V. 38. P. 239—302.
20. *Fukuda T., Hirano H.* Solid–solution $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ single crystal growth by Czochralski and edge–defined film–fed growth techique // J. Cryst. Growth. 1976. V. 35. P. 127—132.
21. *Kobayashi T., Muto K., Kai J., Kawamori A.* EPR and optical studies of $LiNbO_3$ doped with Cu^{2+} ions // J. of Magnetic Resonance. 1979. V. 34. P. 459—466.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛАХ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ И ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ ПРИ ИХ НЕОДНОРОДНОМ НАГРЕВЕ

Е. В. Зайцева, М. Г. Лысанов, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов

Для ряда водорастворимых кристаллов характерно явление обратимого изменения интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов (РДМ) при воздействии на дифрагирующий кристалл лазерным излучением небольшой мощности [1—3]. Это явление существенно зависит от реальной (дефектной) структуры конкретного кристаллического образца и может служить для разработки новых количественных методов оценки степени совершенства монокристаллов.

В настоящей работе описываются особенности изменения интенсивности РДМ от кристаллов алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (АКС) и дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) при воздействии на дифрагирующий кристалл пучком гелий–неонового лазера с постоянной мощностью 20 мВт и приводится возможная модель этого явления.

Экспериментально установлено, что для всех исследованных кристаллов наибольшей чувствительностью к лазерному воздействию обладают рефлексы большой интенсивности с малыми значениями $\sin(\theta)/\lambda$. Это позволяет предположить, что наблюдаемые вариации интенсивности РДМ при маломощном лазерном воздействии обусловлены изменением условий динамической дифракции рентгеновских лучей в кристалле.

Эксперименты по измерению интенсивности РДМ при воздействии лазерного излучения проводились на кристаллических пластинках размером порядка 10×10×1 мм по симметричной схеме Брэгга с использованием MoK_α–излучения и графитового монохроматора. Облучаемая поверхность исследуемого образца покрывалась тонкой углеродной пленкой для эффективного поглощения лазерного излучения кристаллом. Область падения первичного рентгеновского пучка облучалась лазерным пучком мощностью 20 мВт, падающим перпендикулярно поверхности пластинки. Диаметры рентгеновского и лазерного пучков приблизительно совпадали и составляли около 1 мм.

Для количественной характеристики обратимого изменения РДМ использовалась безразмерная величина

$$K = (I - I_0)/I_0 \times 100\ \%, \qquad (1)$$

где I_0 — интенсивность РДМ кристалла до лазерного воздействия, I — интенсивность РДМ для неоднородно нагретого кристалла.

При воздействии на кристалл лазерного излучения первоначальная интенсивность РДМ I_0 изменяется и достигает некоторого постоянного значения I. После прекращения лазерного воздействия наблюдалась релаксация интенсивности РДМ до первоначального значения I_0. В наших экспериментах величина K для разных образцов обнаруживала вариации в широких пределах. Максимальные значения коэффициента K (свыше 200 %) наблюдались на отдельных кристаллах АКС при регистрации РДМ (333). На кристаллах KDP зарегистрированное нами максимальное значение величины K составляло более 100 % для РДМ (400). На некоторых кристаллах KDP и АКС величина K принимала отрицательные значения. Интересной особенностью временной зависимости интенсивности РДМ для серии отдельных кристаллов АКС являлся заметный минимум в области после момента снятия лазерного воздействия (см. рис. 1). Сходный вид временной зависимости интенсивности РДМ наблюдался и на некоторых кристаллах KDP.

Микроскопические исследования в поляризованном свете позволили обнаружить, что кристаллы с высоким значением величины K имеют характерную слоистую структуру со средней толщиной слоя порядка 10—30 мкм [3, 4]. Поэтому для интерпретации полученных экспериментальных результатов можно предположить, что дифрагирующий кристалл состоит из плоскопараллельных идеальных слоев толщиной порядка десятка микрон, разделенных более тонкими прослойками, содержащими примеси и двумерные дефекты, возникающие при выращивании кристалла. Такое строение характерно для монокристаллов, выращенных из водных растворов, и называется обычно зонарной структурой. В подобной структуре дифракция рентгеновских лучей в каждом слое может быть описана динамической теорией [5], а волны, дифрагированные разными слоями, могут считаться некогерентными. Общая интенсивность РДМ будет равна сумме интенсивностей волн, дифра-

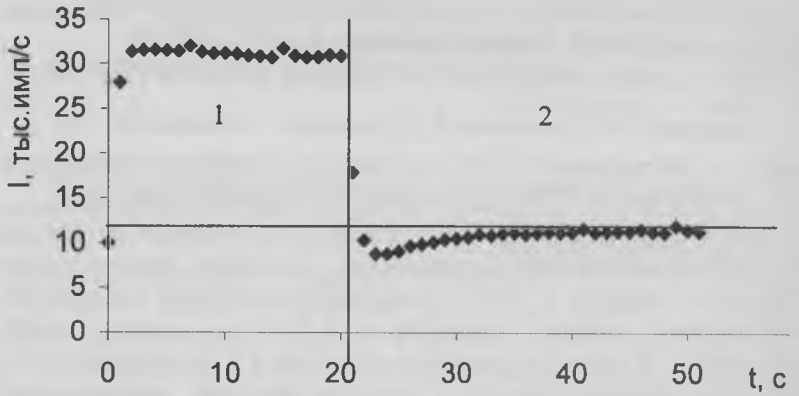


Рис. 1. Зависимость интенсивности РДМ (333) кристалла алюмокалиевых квасцов от времени.

Область 1 — время лазерного облучения; область 2 — время после снятия лазерного воздействия. Толщина кристалла 1 мм. Рентгеновское излучение Mo K_α.

гированных разными слоями кристалла, с учетом многократной дифракции рентгеновских волн внутри каждого слоя [4].

Измерения показали, что луч лазера используемой мощности, падая на поверхность кристалла, нагревает ее не более чем на 5 K по сравнению с комнатной температурой. Через некоторое время, которое можно назвать временем температурной релаксации, в кристалле устанавливается неоднородное температурное поле с градиентом, направленным к облучаемой поверхности. После выключения лазера кристалл начинает охлаждаться, причем температура верхнего слоя из–за конвекции с поверхности будет понижаться быстрее, чем у нижележащих. Градиент температуры изменит направление на противоположное до восстановления комнатной температуры во всем объеме кристалла.

Небольшой перепад температур внутри кристалла позволяет полагать однородными температурные деформации внутри отдельных слоев кристалла, если толщина слоя составляет несколько мкм или десятков мкм. Различие величин термодеформаций в разных слоях приводит к различию брэгговских углов дифракции и вызывает относительный сдвиг максимумов углового распределения РДМ, формируемых разными слоями. Знак нормальной проекции

температурного градиента dT/dz (где z — координата, перпендикулярная облучаемой поверхности кристалла и направленная вглубь кристалла) определяет лишь направление сдвига максимумов относительно друг друга.

Наблюдаемый эффект обратимого изменения интенсивности РДМ при воздействии на кристалл маломощного лазерного пучка можно качественно объяснить даже на простой модели кристалла, состоящего из двух идеальных слоев толщиной порядка десятка микрон, разделенных тонкой областью плоских дефектов. Если слои не деформированы при комнатной температуре, то они рассеивают рентгеновское излучение под одними и теми же углами Брэгга. Согласно оценкам, сделанным по динамической теории рассеяния рентгеновских лучей, при толщине идеального кристалла более нескольких мкм основной поток дифрагированного излучения любого РДМ с небольшим $\sin(\theta)/\lambda$ заключен в пределах главного максимума углового распределения [5]. Главные максимумы всех РДМ, используемых в нашей работе, имеют ширину порядка единиц угловых секунд. При нагреве или охлаждении кристалла, т. е. при любом направлении градиента, из–за различия величин термодеформации главные максимумы различных слоев сместятся относительно друг друга. Величина смещения для исследуемых РДМ при разности температур между слоями 1 K порядка угловой секунды. Следовательно, если кристаллические слои изначально не имели искажений, то независимо от направления температурного градиента в кристалле интегральная интенсивность I регистрируемого РДМ для неоднородно нагретого кристалла значительно возрастет по сравнению с интенсивностью I_0. Коэффициент K при этом будет приобретать положительные значения, как при нагреве, так и при охлаждении кристалла.

Для проверки предложенной модели было проведено математическое моделирование процесса динамической дифракции в многослойных кристаллах, имеющих комнатную температуру, и в таких же кристаллах, облучаемых лазерным пучком. Для сопоставления с результатами наших экспериментов расчеты проводились для кристаллов АКС и KDP толщиной 1 мм, состоящих из различного количества идеальных слоев. Вычислялась интенсивность РДМ (333) для АКС, (200) и (400) для KDP.

В ходе расчетов было обнаружено, что высокое значение коэффициента K обусловливается малой шириной главный максимума, формируемого отдельным идеальным слоем, и заметным смещением этого максимума при малом изменении температуры. Ширина главного максимума РДМ (333) АКС и РДМ (400) KDP при толщине идеального слоя 20 мкм и более составляет менее одной угловой секунды. Ширина главного максимума РДМ (200) KDP при толщине кристалла более 5 мкм слабо изменяется с толщиной и имеет ширину более 3 угловых секунд (см. рис. 2). С другой стороны, при нагреве монокристаллического слоя на 1 K главные максимумы РДМ (333) АКС и РДМ (400) KDP, вследствие термодеформации, сдвигаются на 2 угловые секунды, а главный максимум РДМ (200) KDP — на величину вдвое меньшую. В результате относительное уширение суммарного рефлекса РДМ (200) KDP при нагреве многослойного кристалла будет заметно меньше, чем двух других рассматриваемых рефлексов. Как следствие, значения коэффициента K для РДМ (333) АКС и РДМ (400) KDP превышают на порядок величину K для РДМ (200) KDP в диапазоне толщин слоев 5—50 мкм.

Численное решение уравнения теплопроводности для слоистых структур при лазерном нагреве показывает, что функцию $T(z)$ можно аппроксимировать в виде

$$T(z) = T_R + (T_0 - T_R)\cdot\exp(-z/L), \qquad (2)$$

где T_R — комнатная температура, T_0 — температура на облучаемой поверхности кристалла, L — некоторый параметр, описывающий неоднородность температурного поля внутри кристалла. При увеличении параметра L температурное поле $T(z)$ постепенно приближается к линейному виду.

Наши расчеты показали, что неоднородное распределение нормального компонента градиента температуры dT/dz внутри многослойного кристалла, определяемое зависимостью (2), приводит к значительному увеличению интенсивности РДМ по сравнению с линейным распределением температуры $T(z)$. Вид функции (2) обусловливает наиболее высокие значения dT/dz в приповерхностной области облучаемого кристалла. Главные максимумы, дифрагированные первыми слоями, сдвигаются более сильно относительно

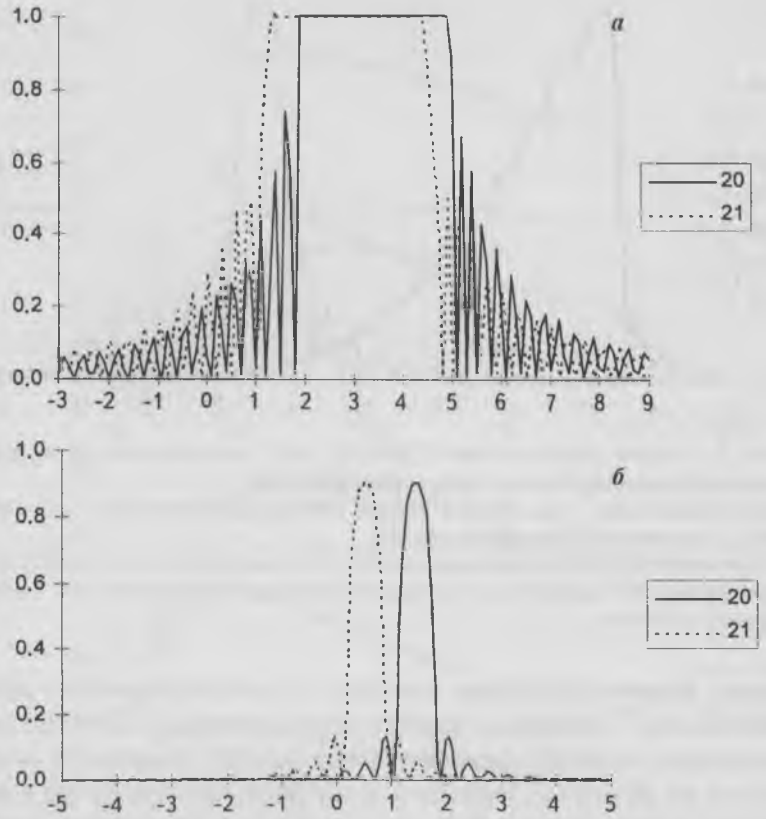


Рис. 2. Угловые распределения РДМ и их сдвиг при однородном нагреве кристаллов (результаты расчетов).

Толщина кристаллов 20 мкм. Рентгеновское излучение MoK_{α}. Числами на графиках обозначена температура кристаллов в градусах Цельсия. На горизонтальной оси отложено отклонение от кинематического значения угла Брэгга в угловых секундах, на вертикальной оси — интенсивность в относительных единицах. *а* — кристалл дигидрофосфата калия, рефлекс 200; *б* — кристалл алюмокалиевых квасцов, рефлекс 333.

друг друга по сравнению с главными максимумами внутренних слоев. В суммарную интенсивность регистрируемого РДМ основной вклад дает динамическая дифракция именно верхних слоев, так как дифракционные пучки, сформированные внутренними слоями, значительно ослабляются в процессе многократных переходов

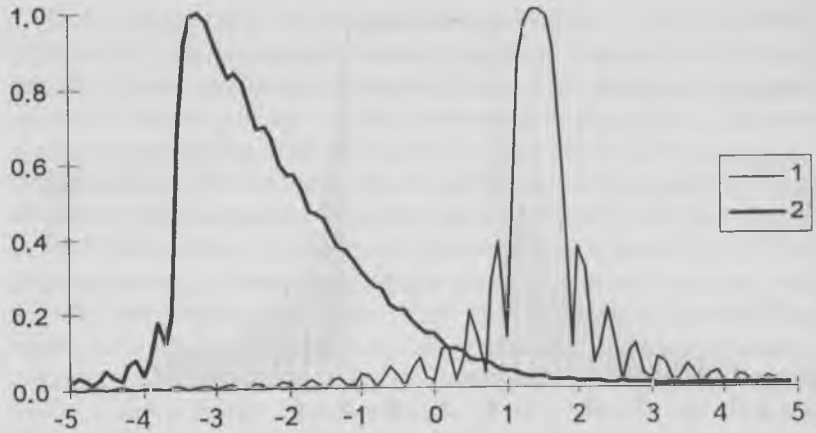


Рис. 3. Угловые распределения РДМ (333) АКС для однородно и неоднородно нагретых кристаллов (результаты расчетов).
Толщина кристаллов 1 мм. Толщина каждого слоя 20 мкм. Рентгеновское излучение MoK_α. Температура окружающей среды 20°C.
1 — температура во всем объеме кристалла 20°C; 2 — температурное поле внутри кристалла описывается функцией (2) с температурой облучаемой поверхности 20°C и параметром $L = 200$ мкм.

между идеальными слоями кристалла. В качестве типичного примера на рис. 3 приведены профили одного и того же РДМ (333) неоднородно нагретого слоистого кристалла АКС толщиной 1 мм и такого же кристалла, имеющего комнатную температуру во всем объеме. Сдвиг центра рефлекса в сторону меньших углов вызван относительно сильным нагревом слоев, прилегающих к облучаемой поверхности кристалла.

На рис. 4 представлены результаты расчетов коэффициента K для РДМ (333) АКС и РДМ (400) KDP при различных толщинах идеальных слоев d. Видно, что существует оптимальная толщина слоя $d_0 \approx 20$ мкм, при которой коэффициент K достигает максимальных значений. При уменьшении толщины слоев по сравнению с d_0 резко уширяется главные максимумы, дифрагированные отдельными слоями и относительные сдвиги максимумов приводят к меньшему увеличению интегральной интенсивности РДМ от многослойного кристалла. При $d > d_0$ уменьшается количество

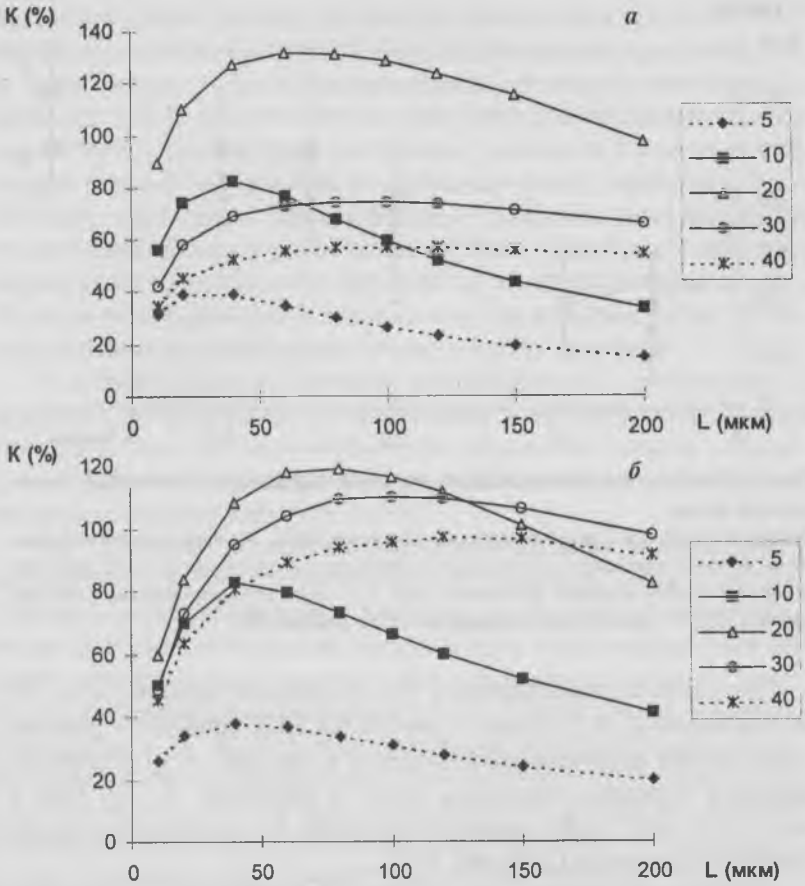


Рис. 4. Зависимость коэффициента K от параметра L для различных толщин слоев дифрагирующих кристаллов.

Числа, проставленные около линий, указывают толщину отдельного слоя в микронах. Толщина кристаллов 1 мм. Рентгеновское излучение MoK_α. *а* — кристалл дигидрофосфата калия, рефлекс 400; *б* — кристалл алюмокалиевых квасцов, рефлекс 333.

слоев в кристалле фиксированной толщины (1 мм) и поэтому уменьшается количество складываемых максимумов, сдвинутых относительно друг друга. Следует отметить, что коэффициент K для РДМ (333) АКС менее чувствителен к изменению толщины слоя, чем аналогичная величина для РДМ (400) KDP.

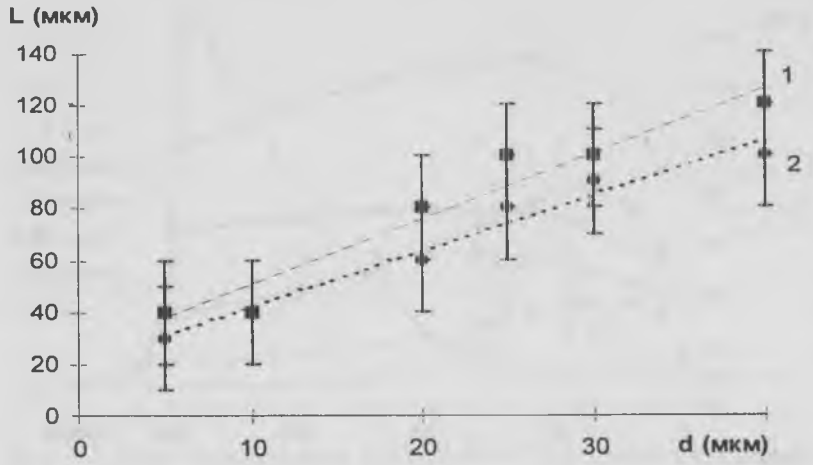


Рис. 5. Зависимость оптимального значения параметра L от толщины идеальных слоев.

Толщина кристаллов 1 мм. Рентгеновское излучение MoK_α. На вертикальной оси отложены значения параметра L, для которых коэффициент K принимает максимальное значение при данной толщине идеального слоя. 1 — кристалл алюмокалиевых квасцов, рефлекс 333. 2 — кристалл дигидрофосфата калия, рефлекс 400.

При расчетах было замечено, что отклонения толщины слоя d от оптимальной d_0 на ± 10 мкм у кристаллов KDP приводят к резкому уменьшению величины коэффициента K (см. рис. 4, *а*). Напротив, вариации толщины идеальных слоев в диапазоне 20—40 мкм у кристаллов АКС слабо влияют на величину K в широком интервале значений параметра L (см. рис. 4, *б*).

Для каждой толщины слоя d наблюдается оптимальное значение параметра распределения температуры L, при котором величина K достигает максимума. С ростом толщины слоев максимум коэффициента K достигается при больших значениях параметра L (см. рис. 5). Обнаруженная зависимость хорошо объясняется в рамках предлагаемой модели. При уменьшении толщины идеального слоя в диапазоне $d < 20$ мкм главный максимум рассматриваемых рефлексов значительно уширяется. Как следствие, для получения высокого значения коэффициента K требуется больший относительный сдвиг главных максимумов, формируемых отдельными слоя-

ми. Этого можно достичь созданием повышенного градиента температуры в приповерхностной области облучаемого кристалла, что, в свою очередь, обусловливается малым значением параметра L в функции (2). С другой стороны, для обеспечения максимального значения K в любом случае необходимо наложение большого количества главных максимумов от отдельных слоев, сдвинутых относительно друг друга. При увеличении толщины идеальных слоев этого можно добиться увеличением глубины области сильного температурного градиента, что достигается увеличением параметра L. В результате формируется зависимость, приведенная на рис. 5, которую в первом приближении можно полагать линейной.

Несколько меньшие значения коэффициента K, полученные в расчетах, по сравнению с измеренными в экспериментах, можно объяснить тем, что используемая математическая модель дифракции на облучаемом кристалле не учитывала неоднородность нагрева внутри каждого идеального слоя.

Как показало математическое моделирование многослойных кристаллов, для того чтобы величина K приняла не только положительные, но и отрицательные значения, необходимо наличие некоторой исходной однородной деформации в приповерхностной области кристалла. Если предположить, что несколько верхних монокристаллических слоев изначально имели отрицательную деформацию порядка 10^{-4}, то при лазерном нагреве кристалла главные максимумы верхних слоев сблизятся, интенсивность РДМ станет меньше первоначального значения интенсивности, а величина K станет отрицательной. Максимальные значения величины K получаются, когда исходный сдвиг главных максимумов совпадает с шириной этих максимумов. В частности, расчеты для кристалла АКС толщиной 1 мм показали, что при линейно убывающей деформации в приповерхностном слое толщиной 100 мкм и при толщине отдельных слоев 20—30 мкм величина коэффициента K получает отрицательное значение –40 %, если параметр температурного распределения L лежит в интервале 80—120 мкм.

Начальной деформацией слоев многослойного кристалла можно объяснить отрицательные значения коэффициента K на участке релаксации РДМ после выключения лазера (см. рис. 1). Для этого следует предположить, что исходная деформация нескольких верх-

них слоев имела положительный знак, и, следовательно, угол Брэгга у верхних слоев был меньше, чем у более нижних. При лазерном облучении кристалла направленный вверх градиент температуры увеличит рассогласование главных максимумов отдельных слоев. Интенсивность I превысит значение I_0, и коэффициент K получит положительное значение. При прерывании лазерного луча и охлаждении кристалла из–за конвекции с поверхности происходит описанный выше переворот вектора градиента. При этом главные максимумы слоев сблизятся относительно исходного положения, интенсивность I станет меньше I_0, величина K на время релаксации градиента станет отрицательной, что и наблюдается в экспериментах (см. рис. 1). Максимальные значения величины K должны получаться, когда исходный сдвиг главных максимумов совпадает с шириной максимумов, что и подтверждается расчетами.

Если же исходная деформация верхнего слоя имела противоположный (отрицательный) знак, то при лазерном нагреве главные максимумы слоев сблизятся, и величина K получит отрицательное значение. Во время релаксации после выключения лазера главные максимумы разойдутся на расстояние, большее исходного, и коэффициент K может приобрести положительный знак.

Таким образом, для кристаллов алюмокалиевых квасцов и дигидрофосфата калия большие значения коэффициента K свидетельствуют о том, что данный кристалл имеет зонарную структуру с ориентацией слоев, параллельных поверхности и с толщиной слоев порядка 20 мкм.

Отрицательные значения коэффициента K означают, что исследуемый слоистый кристалл до облучения лазером имел отрицательные деформации порядка 10^{-4} в приповерхностной области толщиной порядка сотни мкм.

Наблюдаемые отрицательные значения коэффициента K на участке релаксации РДМ после выключения лазера означают, что исходная деформация монокристаллических слоев приповерхностной области имела положительный знак.

Список литературы

1. *Трушин В. Н., Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 19. С. 1749—1751.

2. *Трушин В. Н., Рыжкова Т. М. и др.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 4. С. 213—218.
3. *Зайцева Е. В., Портнов В. Н. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 969—971.
4. *Чупрунов Е. В., Жолудев А. А. и др.* // Поверхность. 1999. № 1. С. 98–101.
5. *Пинскер З. Г.* Рентгеновская кристаллоптика. М.: Наука, 1982. 392 с.

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА НЕКОТОРЫЕ МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Т. К. Соловых

Исследование влияния изовалентных замещений в редкоземельной подрешетке монокристаллов перовскитов, каковыми являются ортоферриты, на их структурные параметры, степень искажения кристаллической решетки и связанные с этим изменения магнитных и магнитооптических (МО) характеристик составляют содержание этой работы. Для проведения исследования были выращены монокристаллы ортоферритов составов $Sm_{0.6}R_{0.4}FeO_3$, где R: Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве свинцовых растворителей. Кристаллы всех составов были достаточно хорошего качества, составы их контролировались нейтронно–активационным анализом.

Параметры кристаллических решеток выращенных кристаллов определялись по данным рентгеноструктурных измерений. Анализ показал, что монокристаллы всех составов относятся к орторомбической сингонии. Основные структурные параметры представлены в таблице, откуда видно, что замещение ионов Sm^+ приводит к некоторому сжатию решетки, постепенно увеличивающемуся с уменьшением радиуса замещающего иона от Nd^{3+} к Tm^{3+}. Отметим, что с уменьшением ионного радиуса замещающего иона постоянные решетки *a* и *c* монотонно убывают, в то время как в значениях величины *b* наблюдаются некоторые аномалии для ортоферритов с замещением элементами ряда лантанидов, расположенными в средней части ряда, т. е. в области условной границы между цериевой и иттриевой подгруппами, которую принято проводить между европием и гадолинием. Характерно, что особенности в изменении параметров *b* наблюдаются и в однокомпонентных по РЗЭ ортоферритах. В случае замещенных составов параметры решетки с замещениями ионов, относящимися к иттриевой подгруппе несколько увеличены по сравнению с незамещенными редкоземельными ортоферритами (РЗО), имеющими те же РЗ ионы. Вместе с тем параметры решетки ортоферритов с замещениями элементами из цериевой подгруппы несколько меньше, чем у незамещенных, со-

Таблица

Структурные параметры замещенных РЗО

Состав	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	Объем ячейки, Å^3	β, °	Угол связи, °
$Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$	5.419	5.563	7.729	232.02	91.43	148.07
$Sm_{0.6}Eu_{0.4}FeO_3$	5.385	5.599	7.702	232.22	92.20	145.41
$Sm_{0.6}Gd_{0.4}FeO_3$	5.375	5.615	7.680	231.76	92.29	144.35
$Sm_{0.6}Dy_{0.4}FeO_3$	5.357	5.585	7.676	230.07	92.48	144.29
$Sm_{0.6}Ho_{0.4}FeO_3$	5.362	5.597	7.670	229.26	92.54	144.63
$Sm_{0.6}Er_{0.4}FeO_3$	5.347	5.596	7.662	228.71	92.61	144.73
$Sm_{0.6}Tm_{0.4}FeO_3$	5.345	5.592	7.661	228.28	92.65	144.82

держащих те же ионы. Особенно существенное отличие заметно у $Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$. Здесь наблюдается некоторое уменьшение параметров кристаллической решетки по сравнению с составом $NdFeO_3$. Известно, что искажения и в однокомпонентных по РЗЭ ортоферритах увеличиваются по мере уменьшения ионного радиуса РЗ иона в ряду от La к Lu. Степень моноклинных искажений β (таблица), определяемая из соотношения $tg(\beta/2) = b/a$ увеличивается от $Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$ к $Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$, т. е. деформация решетки возрастает.

Изменение структурных параметров замещенных ортоферритов приводит к изменению обменных взаимодействий в подрешетках. Редкоземельные ионы в кристаллической структуре ортоферритов находятся в центрах ячеек, образованных ионами Fe^{3+}, и окружены двенадцатью ионами O^{2-} в центрах ребер этих ячеек. Взаимодействие между ионами железа происходит через ионы кислорода. Величина наиболее сильного обменного взаимодействия в ортоферритах, сверхобменного, определяется степенью перекрытия 2*p*–орбиталей ионов O^{2-} и 3*d*–орбиталей ионов железа и зависит от угла связи Fe^{3+}—O^2—Fe^{3+}, который, в свою очередь, меняется в зависимости от величины радиуса замещающего иона (таблица). Чем больше перекрытие, тем больше угол связи. Угол связи зависит от величины параметров кристаллической решетки ортоферритов и, следовательно, от степени ее искажения. Известно, что характер ориентационного фазового перехода в ортоферрите зависит от типа

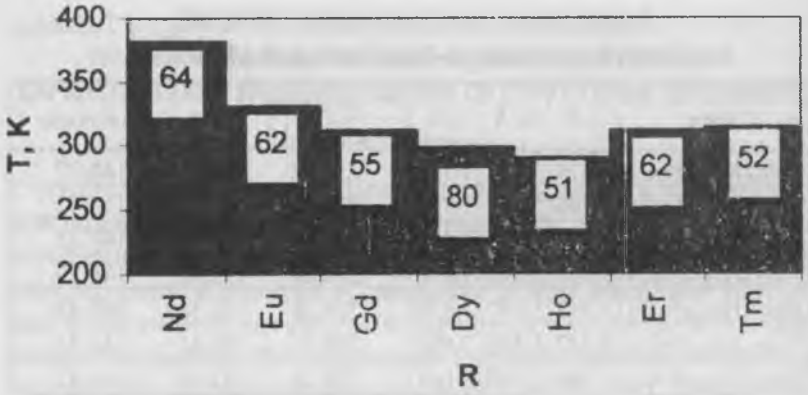


Рис. 1. Диаграмма интервалов спиновой переориентации монокристаллов $Sm_{0.6}R_{0.4}FeO_3$.

РЗ иона, входящего в состав РЗО. Частичное замещение ионов самария другими РЗ ионами приводило к понижению температуры интервала спиновой переориентации (ИСП). Измерения ИСП проводились и уточнялись многими способами: температурными измерениями намагниченности, методом крутящих моментов и магнитооптическим способом. Результаты приведены на рис. 1.

Особый интерес в ортоферритах представляет наличие большого фарадеевского вращения (ФВ). В РЗО при прохождении света вдоль оси легкого намагничивания на эффект Фарадея F накладывается двулучепреломление Δn. ФВ измерялось на обычной магнитооптической установке с использованием метода Кимуры, позволяющего определить положение кристаллографических осей a и b, а двулучепреломление Δn с использованием методики Андерсона. Полученные результаты в зависимости от размера ионного радиуса замещающего иона представлены на рис. 2. Наблюдаемый разброс точек, соответствующих значениям F и Δn отражает, в первую очередь, отличие реальных составов монокристаллов от расчетных. Однако, несмотря на это, точки, соответствующие значениям Δn концентрируются вдоль некоторой прямой, выражающей обратно пропорциональную зависимость между Δn и значениями радиусов замещающих ионов. Сравнение численных значений двулучепреломления показывает, что Δn возрастает от $Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$ к

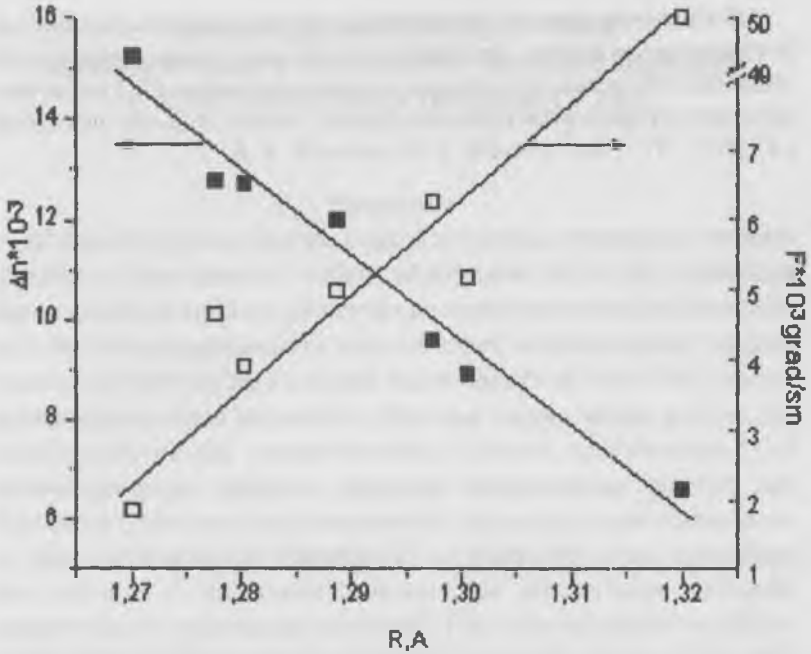


Рис. 2. Зависимость двулучепреломления и удельного фарадеевского вращения от радиуса замещающего иона.

$Sm_{0.6}Tm_{0.4}FeO_3$, т. е. Δn возрастает с уменьшением радиуса замещающего иона.

Из рис. 2 видно, что в изменении фарадеевского вращения наблюдается общая тенденция его уменьшения по мере удаления замещающего РЗ иона от начала лантаноидного ряда. Обращает на себя внимание тот факт, что при достаточно высоких значениях эффекта Фарадея к исследованных составах монокристаллов у $Sm_{0.6}Nd_{0.4}FeO_3$ этот параметр на порядок выше. Большое значение эффекта Фарадея в РЗО, в том числе и в сложных составах, обычно связывают с большими недиагональными компонентами тензора диэлектрической проницаемости, обусловленной сильным спин–орбитальным взаимодействием ионов Fe^{3+}, а также более низкой симметрией кристаллической решетки.

Обобщенные данные, приведенные на рис. 2, подтверждают деформационную модель двулучепреломления, а также возможность создания оптически изотропных твердых растворов РЗО на основе простых ортоферритов с ионами редких земель больших радиусов: La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}.

ВЛИЯНИЕ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ПОЛЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ И ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

Введение

Фазовый переход первого рода, близкого ко второму, в сегнетоэлектрике представляет собой необратимо большие смещения ионов одной, мягкой подрешетки кристалла от положений равновесия, так что возвращающая сила исчезает, потенциальная энергия становится постоянной, а силовая характеристика ионов этой подрешетки существенно нелинейна. Обычная теория малых ангармонических возмущений гармонического нулевого приближения [1] к закономерностям фазового перехода неприменима, так что при объяснении опытных закономерностей приходится довольствоваться термодинамической теорией [2], которая дает лишь качественное согласие с опытными данными при достаточном удалении параметров от переходных значений. При этом возникает противоречие между ростом диэлектрической восприимчивости при приближении температуры к температуре фазового перехода и предсказываемым убыванием поляризации [3], наблюдаемыми на опыте отклонениями температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри–Вейсса вблизи этой температуры [4]. Вместе с тем существование по крайней мере одного сегнетоэлектрика с обратным обычному соотношением постоянных Кюри–Вейсса в сегнето– и парафазах, игнорируемое существующими теоретическими исследованиями [5], требует построения существенно нелинейной теории сегнетоэлектрических фазовых переходов без использования теории малых возмущений гармонического нулевого приближения.

В настоящей работе, являющейся продолжением работы [12], предпринята такая попытка в отношении температурной зависимости поляризации сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле с учетом конечности размеров и формы образца, влияющих на величину напряженности деполяризующего поля в нем.

Экранированное молекулярное электрическое поле

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика вблизи фазового перехода при температурах T, близких к температуре перехода T_t, представляет собой необратимо большие смещения

$$\vec{r_n} = h\cdot\vec{S_n} + \vec{X_n}$$

ионов мягкой подрешетки с зарядами q, концентрацией N от нейтрального центра элементарной ячейки кристалла с вектором решетки n, к положениям равновесия в полюсах псевдоспина S_n, сдвинутых от центра на плечо псевдоспина h. Эти смещения создают дипольные моменты ячеек d_n и поляризацию кристалла P

$$\vec{d_n} = q\cdot\vec{r_n} = q\cdot\left(h\cdot\vec{S_n} + \vec{X_n}\right);$$

$$\vec{P} = \sum_n \vec{d_n}\,.$$

Потенциальная энергия U_0 коллективного взаимодействия $g \gg 1$ ионов и электронов в каждом объеме корреляции их движений, совпадающем с объемом экранирования их электрического поля, с радиусом корреляции $r_c = D$, равным радиусу экранирования Дебая–Хюккеля, $V_c = 4p(r_c)^3/3$, образующих $g(g-1) = g^2$ когерентно взаимодействующих пар с зарядами q, при диэлектрической проницаемости вакуума ε_0, среднем расстоянии между заряженными частицами, включая электроны, r, их концентрации N_e, концентрации ионов N и постоянной Больцмана k_B, уменьшается по сравнению с электростатическим в вакууме, поскольку большая ее часть есть энергия сферически симметричного всестороннего сжатия конденсата, силы которого внутри кристалла уравновешены, что выражается коэффициентом экранирования заряда частиц σ. При температуре T

$$T = 300\ \text{K},\ \sigma = 0.9\cdot10^{-2},\ q = 1.6\cdot10^{-19}\ \text{Кл},\ \mathscr{E}_0 = 10^{-11}\ \text{Кл}^2\frac{c^2}{\text{м}^3\cdot\text{кг}},$$

$$N_e = 10^{30}\ \text{м}^{-3},\ \ N = 10^{28}\ \text{м}^{-3},\ \ k_B = 1.4\cdot10^{-23}\frac{\text{Дж}}{\text{K}},\ \ m_s = 10^{-30}\ \text{кг},$$

когда радиус экранирования (корреляции) равен

$$D = \sqrt{\frac{\mathscr{E}_0 \cdot k_B \cdot T}{\sigma^2 \cdot q^2 \cdot N_e}}, \quad D = 1.423 \cdot 10^{-10}\ \text{м}, \quad r = 1.43 \cdot \left(4 \cdot \pi \cdot \frac{N_e}{3}\right)^{-\frac{1}{3}},$$

$$r = 8.871 \cdot 10^{-11}\ \text{м}, \quad g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot D^3 \cdot N_e, \quad g = 12.075,$$

$$\mathscr{E} = k_B \cdot T, \quad \mathscr{E} \cdot 10^{19} = 0.042\ \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2},$$

энергия, приходящаяся на одну частицу с зарядом q, равна U_0,

$$U_0 = \sigma^2 \cdot q^2 \cdot \frac{g}{4 \cdot \pi \cdot \mathscr{E}_0 \cdot r}, \quad U_0 \cdot 10^{19} = 0.022\ \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2},$$

$$T_0 = \frac{U_0}{k_B}, \quad T_0 = 160.431\ \text{K}.$$

Это взаимодействие в пределах каждого объема корреляции в нулевом приближении квазистатично, так что его потенциал и напряженность определяются теоремой Гаусса и условием Лоренца [6, 7], равнозначным уравнению непрерывности для плотности заряда $\rho(r, t)$ и плотности электрического тока $j(r, t)$. Поляризация кристалла определяется плотностью электрического тока j, удалениями x' движущихся зарядов и запаздываниями t' распространения квазистатических возмущений силовых полей, $\xi = x - x'$, $\tau = t - t'$ всех ионов и электронов от точки наблюдения с координатами x в момент t, и напряженностью молекулярного электрического поля $E(x, t)$, созданной в запаздывающие моменты времени t' зарядами, располагавшимися в удаленных точках x', через функцию причинности $f(\xi, \tau, E(\xi, \tau))$. Это поле не разрушает систему и, следовательно, слабое в сравнении с силами, удерживающими строение системы [7].

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

Здесь функция причинности f представляется первыми слагаемыми разложения в ряд по малым отношениям пространственного удаления ξ, к длине волны молекулярного поля λ и времени запаз-

дывания τ к скорости релаксации, происходящей с плазменной частотой ω_p и энергии в поле E к энергии связи U_g

$$\xi/\lambda << 1, \quad \tau\,\omega_p << 1, \quad E\rho/U_g << 1,$$

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

Плотность тока тогда выражается через запаздывающую проводимость $\gamma(x, t)$ [2]

$$\vec{j}(x, t) = \int_{-\infty}^{t}\iiint \gamma(\xi, \tau)\cdot\vec{E}(\xi, \tau)\,dS dx'\,dt' = \vec{j_c} + \vec{j_p} \qquad (2)$$

и приближенно равна сумме плотностей токов поляризации j_p и проводимости j_c. Плотность тока поляризации, возникающего в результате смещений связанных зарядов

$$\vec{j_p} = \frac{d}{dt}\left[\int_{-\infty}^{t}\iiint\left(\mathscr{E}_0\chi p'\vec{E}\right)dS dx'\,dt'\right] =$$

$$= \frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{t}\iiint x'\cdot\rho(x')\,dS dx'\,dt' = \frac{d}{dt}\mathscr{E}_0\cdot\chi_p\cdot\vec{E} = \frac{d}{dt}\vec{P}$$

выражается через локально равновесную плотность связанных поляризационных зарядов $\rho_0(x)$, которая задается плотностью вероятности $W(x)$ их положений с локальным нормировочным коэффициентом $N_0(x)$.

$$\rho_0 = q\cdot N_0(x)\cdot W(x). \qquad (3)$$

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

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

при $z = 0$ объем корреляции полностью нейтрализован $N_0(0) = 0$,
при $z = 1$ объем корреляции полностью электризован $N_0(1) = N$,
при $0 < z < 1$

$$N_0(z) = N_0(0) + \left(\frac{dN_0}{dz}\right) \cdot z + \ldots = N \cdot z.$$

В промежуточных электризованных состояниях при бесконечно малом приращении смещения dx от центра объема корреляции возвращающая сила увеличивается, так что вероятность этого смещения тем меньше, чем больше смещение, сила и потенциальная энергия частицы. В нулевом приближении метода последовательных приближений

$$W(x) = 1 - \left(\frac{U(x)}{k_B \cdot T}\right) = 1 - \frac{q \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T},$$

плотность заряда в объеме корреляции V_c равна

$$\rho_0(x) = \frac{q \cdot N_0(x) \cdot q \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T} = \frac{q^2 \cdot N \cdot x^2 \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T}. \qquad (4)$$

В выражении для плотности тока проводимости в квазистатических процессах

$$\vec{j_c} = \int_{-\infty}^{t} \iiint \mathscr{E}_0 \cdot \chi_\tau \cdot \vec{E} dt' dS dx' = \int_{-\infty}^{t} \iiint \frac{d}{d\tau} \vec{P}(x - x') dt' dS dx'$$

заряд dq создает поляризацию P относительно координат x и P' для координат x'

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

$$\vec{j_c} = \int_{-\infty}^{t} \frac{d}{d\tau} \iint \mathscr{E}_0 \cdot \chi_\tau \cdot E \cdot \frac{x'}{x} dx' dS dt' = \frac{\mathscr{E}_0}{x} \int_{-\infty}^{t} \iiint \chi_\tau \cdot \frac{dx'}{d\tau} \cdot \frac{\varphi(x - x')}{dx} dt' dS dx',$$

$$\vec{j_c} = -\frac{\mathscr{E}_0}{x}\cdot\frac{d}{dx}\cdot\langle v\cdot\varphi\rangle, \quad j_c = -\frac{\mathscr{E}_0}{x}\cdot v\cdot\frac{d\varphi}{dx} = \rho_c\cdot v, \quad \rho_c = -\frac{\mathscr{E}_0}{x}\cdot\frac{d\varphi}{dx}. \quad (5)$$

Подстановка этих выражений для плотностей зарядов

$$\rho(x, t) = \rho_0(x, t) + \rho_c(x, t)$$

в теорему Гаусса дает уравнение для потенциала самосогласованного электрического поля в кристалле в первом приближении метода последовательных приближений

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) - \frac{1}{x}\cdot\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{q^2\cdot N\cdot x^2}{\mathscr{E}_0\cdot k_B\cdot D^2}\cdot\varphi(x). \quad (6)$$

Обозначение

$$D^2 = \frac{\mathscr{E}_0\cdot k_B\cdot T}{2\cdot q^2\cdot N}$$

приводит это уравнение к виду

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) - \frac{1}{x}\cdot\frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{4\cdot x^2}{D^4}\cdot\varphi(x),$$

а подстановкой $z = x^2/D^2$ — к уравнению с постоянными коэффициентами

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dx^2} - \varphi(z) = 0. \quad (7)$$

Его решение

$$\varphi(z) = C_1\cdot\exp(z) + C_2\cdot\exp(-z)$$

при граничных условиях

$$\varphi(x = \infty) = 0, \quad \varphi(x = 0) = C, \quad x = 0, 10^{-11}...8\cdot D, \quad h = 4\cdot D,$$

$$\varphi(z) = C\cdot\exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right) + \varphi_0$$

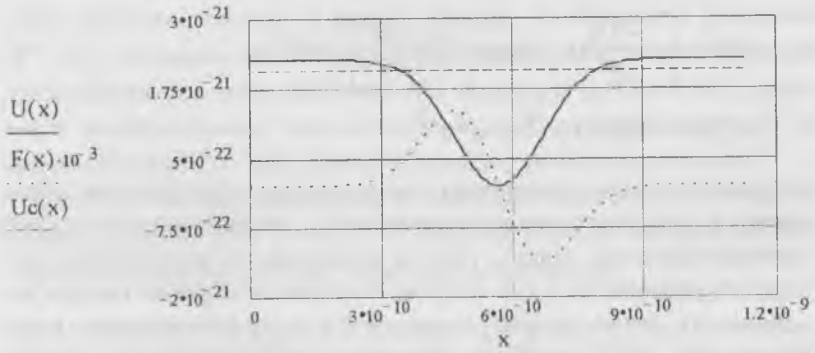


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии мягкого иона и действующей на него силы от его смещения.

при больших смещениях от центра объема корреляции обращается в постоянную

$$\varphi(x = \infty) = C,$$

а при малых потенциал сближающихся и перемешивающихся противоположно заряженных частиц снова обращается в постоянную, принимаемую за начало отсчета

$$C = -\varphi_0 = -U_0 q,$$

$$\varphi(z) = \varphi_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{x^2}{D^2} \right) \right].$$

Потенциальная энергия частицы с зарядом q в этом поле средних сил косвенного взаимодействия через экранированное самосогласованное молекулярное поле

$$U(x) = U_0 \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{(x-h)^2}{D^2} \right) \right], \quad U_c(x) = \frac{1}{6 \cdot D} \cdot \int_{D}^{8.3 \cdot D} U(x) dx \qquad (8)$$

представляет собой потенциальную яму гауссовской формы глубины U_0 и средней ширины D. В этом поле на ион действует возвращающая к центру ямы сила

$$F(x) = \left[-\frac{2 \cdot U_0}{D^2}(x - h)\exp\left(\frac{-(x-h)^2}{D^2}\right)\right] \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

$$U_c(D) = 0.021 \cdot 10^{-19} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2},$$

которая при малых смещениях квазиупругая, а при больших обращается в нуль благодаря экранированию — перемешиванию частиц противоположных знаков. Ион не возвращается в положение исходного равновесия, а его энергия U_0 является порогом потери устойчивости движения в потенциальной яме сегнетоактивного взаимодействия. Его движение становится инфинитным и должно включиться стабилизирующее взаимодействие с жесткими подрешетками с потенциалом, являющимся решением того же уравнения (7) и с энергией стабилизации

$$U_{sn} = U_1 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{(r_n)^2}{D_1^2} \right) \right], \qquad D_1 >> \text{D}, \qquad U_1 = \frac{U_0}{2}.$$

Энергия этого стабилизирующего взаимодействия есть

$$U = \sum_n U_{\vec{n}} = \sum_{s_n=-1}^{1} U_1 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{(r_n)^2}{D^2} \right) \right]. \qquad (9)$$

Эта энергия складывается с энергией сегнетоактивного взаимодействия, и энергия мягкой подрешетки в суммарном поле представляет собой последовательность почти прямоугольных потенциальных ям элементарных ячеек, модулированных парами потенциальных ям локальных мод, сдвинутых симметрично на h от центров ячеек.

Наложение двух таких потенциалов с центрами потенциальных ям, сдвинутыми на плечо h псевдоспина $S_n = 1, -1$ к его полюсам также есть решение этого линейного уравнения, соответствующее самопроизвольному нарушению симметрии вырожденного состояния кристалла — эффекту Яна–Теллера

$$\vec{x_n} = \vec{r_n} - h \cdot \vec{S_n}, \quad D_1 = \sqrt{2} \cdot D, \quad U_{n1} = \sum_{S_n=-1}^{1} U_0 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{(r_n - h \cdot S_n^2)}{D^2} \right) \right].$$

При энергиях, близких к порогу потери устойчивости движения $\mathscr{E} > U_0$, движение, стабилизированное взаимодействием с другими подрешетками в потенциальной яме шириной $D_1 = 3h = 9D$, усредняет потенциальные ямы сегнетоактивного взаимодействия до энергии Кюри $U_c = k_B T_c$, соответствующей температуре Кюри T_c.

Энергия мягкой подрешетки в локальном поле сегнетоактивного взаимодействия есть сумма этих энергий в парах внутриячеечных потенциальных ям по всем элементарным ячейкам

$$U_n(\vec{r_n}) = \sum_n \sum_{S_n=-1}^{1} \frac{U_0}{2} \cdot \left[1 - \exp\left(- \frac{(\vec{r_n} - h \cdot \vec{S_n})^2}{D^2} \right) \right] + \sum_n U_{sn}(\vec{r_n}). \qquad (10)$$

Когда энергия мягкого иона превосходит энергию потери устойчивости движения $\mathscr{E} >> U_c$, смещение $x_n >> D$ мягких ионов от полюсов псевдоспинов — положений равновесия — сравнивается с шириной потенциальной ямы стабилизации D_1, их средняя потенциальная энергия становится почти постоянной до края ямы стабилизации — скрытой, поскольку не дает вклада в энергию тепловых столкновений, движение, стабилизированное взаимодействием с другими подрешетками в потенциальной яме шириной D_1, происходит как колебания между столкновениями со стенками этой потенциальной ямы, дно которой расположено на высоте U_c, равной средней по ширине стабилизирующей ямы энергии сегнетоактивного взаимодействия.

Стабилизирующее взаимодействие включается функцией релаксации $\Phi(r - D_1)$, и его энергия $\mathscr{E}$ представляется почти прямоугольной потенциальной ямой.

$$x = 0,\ 10^{-11} ... 20 \cdot D,\quad D_2 = 6 \cdot 10^{-11}\ \text{м},\quad h = 2 \cdot D,\quad D_1 = D,\quad N_n = 28,$$

$$U_h(x) = \sum_{n=1}^{N_n} U_1 \cdot \left[-\exp\left(- \frac{(x - 1.2 \cdot h - n \cdot D_2)^2}{D^2} \right) \right],$$

где D_1 приближенно равна постоянной решетки d.

$$U_1(x) = \frac{U_0}{2}\cdot\left[1 - \exp\left(-\frac{(x - 3\cdot h)^2}{D^2}\right)\right] + \frac{U_0}{2}\cdot\left[1 - \exp\left(-\frac{(x - 5\cdot h)^2}{D^2}\right)\right],$$

$$U_{nk}(x) = U_1(x) + U_h(x).$$

Каждый мягкий ион оказывается в одной из потенциальных ям около одного из полюсов псевдоспина и создает дипольный момент элементарной ячейки

$$\vec{d_n} = q\cdot\vec{r_n} = q\cdot(h\cdot\vec{S_n} + \vec{x_n}) = \vec{d_{ns}} + \vec{d_{ne}}, \quad \vec{d_{ns}} = q\cdot h\cdot\vec{S_n}, \quad \vec{d_{ne}} = q\cdot\vec{x_n},$$

равный сумме моментов жесткого псевдоспинового диполя и квазиупругого, пропорционального смещению иона от равновесия в полюсе, то есть на дне потенциальной ямы, сдвинутой от центра ячейки, и создает местную поляризацию и электрическое молекулярное поле, действующее на другие мягкие ионы.

Если поляризуемость элементарной ячейки достаточно велика и возникающее на ионах поле Лоренца, направленное вдоль поляризации P, с напряженностью

$$\vec{E_\lambda} = \frac{\vec{P}}{\gamma\cdot\varepsilon_0}, \quad \vec{P} = \sum_n \vec{d_n}$$

вследствие особенностей строения кристалла, его квантово–химических свойств, сильнее деполяризующего поля, то между поляризацией и напряженностью поля Лоренца возникает положительная обратная связь (самосогласование). Поляризация нарастает лавинообразно до стабилизации взаимодействием с жесткими подрешетками. Мягкая подрешетка в этом поле приобретает энергию

$$U_\lambda = -P\cdot E_\lambda = -f\cdot\left(\sum_{n=1}^{N}\vec{r_n}\right)^2 = \sum_{n=1}^{N} f\cdot x_n\cdot x_{n'}. \qquad (11)$$

Энергия мягкого иона в сегнетофазе есть сумма энергий стабилизированной мягкой локальной моды и энергии в поле Лоренца и представляет собой почти прямоугольную потенциальную яму с модулированным дном, углубленную полем Лоренца на краю,

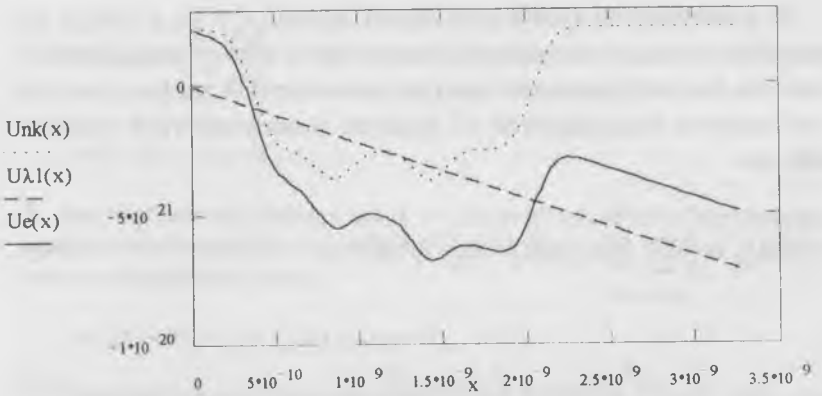


Рис. 2. Потенциальная энергия мягкого иона в поле Лоренца.

$$x = 0,\ 10^{-11}...23\cdot D,\quad \gamma = 3,\quad x_0 = 20\cdot D,\quad N = 10^{26}\ \text{м}^{-3},$$

$$h = D,\quad f = \sigma\cdot q\cdot\frac{N}{\gamma\cdot\mathscr{E}_0},\quad E_\lambda(x) = f\cdot x_0,\quad U_{\lambda 1}(x) = -E_\lambda(x)\cdot x\cdot q,$$

$$U_e(x) = U_{\lambda 1}(x) + U_{nk}(x),$$

$$E_\lambda(x_0) = 1.366\cdot 10^7\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1}.$$

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

$$U_E = U_{Es} + U_{Ex},\quad E = E_0 - E_d, \tag{12}$$

$$U_{Es} = -q\cdot h\cdot\sum_{n=1}^{N} E\cdot d_n,\quad U_{E\delta} = -q\cdot E\cdot\sum_{n=1}^{N} S_n\cdot x_n\ . \tag{13}$$

Упругое взаимодействие между мягкими ионами с попарными жесткостями $C_{nn'}$ дает вклад в энергию мягкой подрешетки [3],

$$U_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} C_{nn'}\cdot(x_n - x_{n'})^2 = U_{ss} + U_{xx} + U_{sx}\ . \tag{14}$$

В элементарной ячейке дипольный момент $d_n = qr_n = q(hS_n + x_n)$ колеблется около положения равновесия в центре ямы, сдвинутого на h от нейтрального центра элементарной ячейки, так что эта энергия складывается из энергии взаимодействия псевдоспинов

$$U_{ss} = \frac{1}{2}\cdot\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} C_{nn'}\cdot(S_n - S_{n'})^2\cdot q^2\cdot h^2, \tag{15}$$

$$U_{ss} = q^2\cdot h\cdot S^2\cdot N\cdot E_0 - 2\cdot q^2\cdot h\cdot S\cdot E_0\cdot\sum_{n=1}^{N} S_n \tag{16}$$

энергии колебаний мягкой подрешетки [5].

$$U_{xx} = \frac{1}{2}\cdot\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} C_{nn'}\cdot(x_n - x_{n'})^2\cdot q^2\cdot h^2, \tag{17}$$

в приближении взаимодействия только ближайших соседей равной

$$\Delta x = (x(n+d) - x(n))^2 + (x(n-d) - x(n))^2,$$

$$U_{xx} = \frac{1}{4}\cdot\sum_{n=1}^{N} C_{nn'}\cdot q^2\cdot h^2\Delta x, \tag{18}$$

и энергии взаимодействия между спин–системой и колебательной системой

$$U_{sx} = 2\cdot\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} C_{nn'}\cdot(S_n - S_{n'})\cdot q^2\cdot h^2(x_n - x_{n'})^2,$$

которая в приближении среднего поля обращается в нуль [3].

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

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

$$H = H_k + H_e + H_s. \tag{20}$$

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

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

Электрические и термодинамические свойства сегнетоэлектриков определяются статистической суммой Z его мягкой подрешетки [6], вычисляемой в фазовом пространстве, в котором координатами являются смещения мягких ионов r_n, их импульсы p_n, и компоненты псевдоспинов s_n. Если в гамильтониане выделена кинетическая энергия системы мягких ионов H_{kn}, то переход в ней к интегрированию по энергии $\mathscr{E}_n$ приводит к выделению произведения числа микросостояний с этой энергией

$$\Omega(\mathscr{E}_n) = \exp(N\mathscr{E}_n k / k_B T)$$

и множителя, содержащего кинетическую энергию, зависящую от амплитуды импульсов мягких ионов

$$Z = \sum_{s_n=-1}^{1} \int \Omega(\mathscr{E}_n) \cdot \exp\left(\frac{W - H_k}{k_B \cdot T}\right) \cdot \left(\int \prod_n \exp\left(-\frac{H_e + H_s}{k_B \cdot T}\right) dV_n \right) d\mathscr{E}_n . \tag{21}$$

$$Z = \sum_{s_n=-1}^{1} \int \left[\delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}(x_0)) \cdot \int \prod_n \exp\left(-\frac{H_e + H_s}{k_B \cdot T}\right) dV_n \right] d\mathscr{E}_n . \tag{22}$$

Здесь плотность числа микросостояний мягкой подрешетки с кинетической энергией H_{kn} растет с ростом импульсов и энергий как

$$\Omega(\mathscr{E}_n) = C \cdot \exp\left(\frac{N \cdot H_{kn}}{k_B \cdot T}\right),$$

а множитель, содержащий в показателе свободную и кинетическую энергии, убывает, так что соответственно теореме о близости канонического распределения к микроканоническому их произведение пропорционально δ–функции Дирака от средней энергии мягких ионов $\mathscr{E}(x_0) = <\mathscr{E}(<x_{0n}>)> = k_B \cdot T$, соответствующей их среднему смещению $x_0 = <x_{0n}>$.

$$\Omega(\mathscr{E}_n)\cdot\exp\left(-\frac{W+H_k}{k_B\cdot T}\right) = C\cdot\delta(\mathscr{E}-\mathscr{E}(x_0)), \quad \mathscr{E}(x_0) = k_B\cdot T,$$
$$U_0 = k_B\cdot T_0, \quad U_c = k_B\cdot T_c.$$

Поэтому статистическая сумма приводится к виду

$$Z = \sum_{S_n} Z_e(S_n, r_0)\cdot\exp\left(-\frac{U_s(S_n, r_0)}{k_B\cdot T}\right)\cdot\Omega(S_n) = <Z_e(S_n)>,$$

означающему, что статистическая сумма мягкой подрешетки есть среднее по псевдоспиновым переменным от статистической суммы $Z_e(S_n, r_0)$ мягких ионов как функции от параметра S_n. В свою очередь согласно свойствам δ–функции гамильтониан псевдоспиновой системы вычисляется при среднем значении смещений мягких ионов $\boldsymbol{r_0} = <r_{0n}>$, соответствующем их средней энергии, равной тепловой. Согласно свойствам канонического распределения [6] псевдоспиновой системы оно близко к микроканоническому

$$\exp\left(-\frac{U_s(S_n, r_0)}{k_B\cdot T}\right)\cdot\Omega(S_n) = C\cdot\delta(S_n - S),$$

то есть близко к функции Дирака от среднего псевдоспина $<S_n> = S$, так что

$$Z = \sum_{S_n} Z_e(S_n, r_0)\cdot\exp\left(-\frac{U_s(S_n, r_0)}{k_B\cdot T}\right)\cdot\Omega(S_n),$$
$$<Z_e(S_n, r_0)>_s = Z_e(S_n, r_0)\cdot Z_s(S_n, r_0)$$

В статистической сумме системы мягких ионов псевдоспин заменяется его средним значением, а в статистической сумме псевдоспи-

новой системы смещение мягких ионов от центра ячейки — средним смещением, и эта сумма распадается на произведение статистических сумм независимых систем смещений и средних псевдоспинов.

$$Z = Z_e(S, r_n) \cdot Z_s(S_n, r_0). \tag{23}$$

Мягкая подрешетка представляет собой систему самосогласованно взаимодействующих подсистемы НЛО и подсистемы псевдоспинов, так что средний псевдоспин кристалла вычисляется независимо от смещений мягких ионов, — параметров в характеристиках спин–системы через свободную энергию в равновесном состоянии, равную сумме свободной энергии системы нелинейных осцилляторов мягкой подрешетки и псевдоспиновой системы.

$$\Psi = -k_B \cdot T \cdot \ln(S, x_0) = \Psi_e(S, x_0) + \Psi_s(S, x_0), \tag{24}$$

зависящих от среднего псевдоспина S, когерентного смешения x_0, средней энергии мягких ионов $\mathscr{E} = k_B \cdot T$, энергии потери устойчивости $U_0 = k_B \cdot T_0$, соответствующей температуре потери устойчивости T_0, средней энергии сегнетоактивного взаимодействия $U_c = k_B \cdot T_c$, соответствующей температуре Кюри T_c, при которой тепловое движение начинает деполяризовывать поляризацию сегентофазы еще до перехода в парафазу при температуре перехода T_t.

Мягкая мода колебаний сегнетоэлектрика

Ионы мягкой подрешетки сегнетоэлектрического кристалла с энергией $\mathscr{E} < U_c$ ($<r_n>$), меньшей средней энергии, в потенциальных ямах сегнетоактивного взаимодействия колеблются в одной из них вблизи одного из полюсов псевдоспина $S_n = 1$, между точками поворота, координаты которых x_{0n} равны амплитудам колебаний и определяются законом сохранения энергии.

$$\mathscr{E} - U_n(x_n) = 0, \quad x_{0n}^2 = D^2 \cdot \ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}}\right).$$

Это движение представляет собой колебания нелинейного мягкого осциллятора в гауссовской потенциальной яме с амплитудой $x_{0n}(\mathscr{E})$, неограниченно возрастающей при приближении энергии к

порогу потери устойчивости движения U_0, с эффективной жесткостью $a(x_n)$ и энергией $U_n(x_n)$

$$U_n(x) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)\right), \quad a(x_n) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} \cdot \exp\left(-\frac{(x_n)^2}{D^2}\right) = m_s \cdot (\omega_c)^2,$$

$$D = \sqrt{\frac{\mathscr{E}_0 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot q^2 \cdot N}}$$

и собственной частотой ω_c, убывающей с ростом смещения x_n от положения равновесия в центре потенциальной ямы при приближении энергии $\mathscr{E}$ к порогу устойчивости U_0. При уменьшении смещения, $x_n << D$, жесткость

$$a(x_n) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} \cdot \exp(-0) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} = m_s \cdot (\omega_0)^2 = const$$

становится постоянной и осциллятор — линейным гармоническим (ЛГО)

$$x = 0,\ 10^{-11} ... 100 \cdot D, \quad T = 0...200, \quad h = D, \quad \mathscr{E}(T) = k_B \cdot T\ K,$$

$$U_1(r) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{r^2}{D^2}\right)\right), \quad x_{0n}(T) = D \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}(T)}\right)}. \qquad (25)$$

Колебания этого нелинейного осциллятора (НЛО) происходят с периодом [10]

$$T_d(T) = 4 \cdot \int_0^{x_{0n} \sim 10^{-14}\text{м}} \frac{dr}{\sqrt{2 / m_s \cdot (\mathscr{E}(T) - U_1(r))}}. \qquad (26)$$

В нулевом приближении он равен периоду гармонических колебаний смещения [10], закон движения которых

$$x_n(t) = x_0 \sin(\omega \cdot t + \varphi_0)$$

есть решение уравнение движения в моменты прохождения равновесия

$$m_s \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + F(0) = 0,$$

$$-m_s \cdot \omega_0^2 \cdot x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_0) + F(0) = 0.$$

Если частота эффективного линейного осциллятора и его амплитуда таковы, что это уравнение удовлетворяется и при прохождении точек поворота (амплитуд) $x = x_0$

$$-m_s \cdot \omega_0^2 \cdot x_0 + F(x_0) = 0,$$

эта частота совпадает с собственной частотой нелинейного осциллятора мягкого иона

$$\omega_0^2 = \frac{F(x_0)}{m_s \cdot x_0} = \frac{2 \cdot U_0 x_0}{m_s \cdot x_0 \cdot D^2} \cdot \exp\left(-\frac{x_0^2}{d^2}\right) = \frac{2 \cdot U_0}{m_s \cdot D^2} \cdot \frac{U_0 - \mathscr{E}}{U_0} = \frac{2}{m_s \cdot D^2} \cdot (U_0 - \mathscr{E}).$$

Если $U_0 = k_B T_0$, $\mathscr{E} = k_B T$ выражены в температурных единицах, то

$$\omega_0^2 = \frac{2 \cdot k_B}{m_s \cdot D^2} \cdot (T_0 - T) = \frac{\alpha_1}{m_s} \cdot (T_0 - T), \quad \alpha_1 = \frac{2 \cdot k_B}{D_2},$$

$$\omega_0(T) = \sqrt{\frac{\alpha_1}{m_s \cdot k_B} \cdot (U_0 - \mathscr{E}(T))}, \qquad \omega_0(100) = 4.542 \cdot 10^{14}\ \text{с}^{-1}.$$

При энергиях, близких к порогу устойчивости $\mathscr{E} - U_0 < 0$, при амплитудах $x_{0n} > D$, больших смещений, при которых достигается максимум возвращающей силы,

$$T_d(T) = 4 \cdot \sqrt{\frac{m_s}{2 \cdot U_0}} \cdot \left[\int_0^D \frac{dx}{\sqrt{\frac{\mathscr{E} - U_0}{U_0} + \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)}} \right] +$$

$$+ 4 \cdot \sqrt{\frac{m_s}{2 \cdot U_0}} \cdot \left[\int_D^{x_{0n}(T)} \frac{dx}{\sqrt{\frac{\mathscr{E} - U_0}{U_0} + \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)}} \right] = 4 \cdot \sqrt{\frac{m_s}{2 \cdot U_0}} \cdot (I_1 + I_2).$$

При $x_0 < D$

$$\frac{\mathscr{E} - U_0}{U_0} = -\exp\left(\frac{x_0^2 - x^2}{D^2}\right) >> 1,$$

$$I_1 = \exp\left(\frac{x_0^2}{D^2}\right) \cdot \int_0^D \frac{dx}{\sqrt{-1 + \exp\left(\frac{x_0^2 - x^2}{D^2}\right)}} =$$

$$= \int_0^D \frac{dx}{\sqrt{\exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)}} = \int_0^D \exp\left(\frac{x^2}{2 \cdot D^2}\right) dx = D \cdot \exp\left(\frac{D^2}{2 \cdot D^2}\right).$$

Во втором интеграле $x > D$, $\frac{x^2}{2 \cdot D^2} << 1$, $\exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot D^2}\right) = \exp(0) = 1$,

$$I_2 = \int_0^{x_{0n}(T)} \frac{dx}{\sqrt{-\exp\left(-\frac{x_0^2}{D^2}\right) + \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)}} =$$

$$= \exp\left(\frac{x_0^2}{2 \cdot D^2}\right) \cdot \int_D^{x_{0n}(T)} \frac{dx}{\sqrt{-1 + \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)}}$$

и этот интеграл приближенно вычисляется по теореме о среднем

$$I_2 = \exp\left(\frac{x_0^2}{2 \cdot D^2}\right) \cdot \int_D^{x_{0n}(T)} \exp\left(\frac{x^2}{D^2}\right) dx = \frac{1}{2} \cdot (x_0 - D) \cdot \exp\left(\frac{x_0^2}{2 \cdot D^2}\right).$$

При энергиях, близких к порогу устойчивости $\mathscr{E} - U_0 << 0$ (в упорядоченной фазе вблизи фазового перехода), при амплитудах $x_{0n} > D$, разложение подынтегрального выражения в степенной ряд, его почленное интегрирование и последующее суммирование

$$I_2 = \int_D^{x_{0n}} \left(1 + \frac{x^2}{2\cdot D^2} + \frac{x^4}{8\cdot D^4} + \ldots\right) dx =$$

$$= \left(x_{0n} + \frac{x_{0n}^3}{6\cdot D^2} + \frac{x_{0n}^5}{20\cdot D^4} + \ldots\right) - D - \frac{D^3}{6\cdot D^2} - \frac{D^5}{20\cdot D^4} - \ldots =$$

$$= x_{0n}\left(1 + \frac{x_{0n}^2}{6\cdot D^2} + \frac{x_{0n}^4}{20\cdot D^4} + \ldots\right) - D\cdot\left(1 + \frac{D^2}{6\cdot D^2} + \frac{D^4}{20\cdot D^4} + \ldots\right) =$$

$$= x_{0n}\cdot\exp\left(\frac{x_{0n}^2}{D_e^2}\right) - D\cdot\exp\left(\frac{D^2}{D_e^2}\right) = x_{0n}\cdot\exp\left(\frac{x_{0n}^2}{D_e^2}\right) - D\cdot\exp\left(\frac{1}{2}\right),$$

$$D_e = D\cdot\sqrt{2}$$

дают для периода колебаний приближенное выражение

$$T_{de}(T) = 4\cdot\sqrt{\frac{m_s}{2\cdot U_0}}\cdot\left(D + x_{0n}(T)\exp\left(\frac{x_{on}(T)^2}{D_e^2}\right)\right),$$

которое мало отличается от действительного во всем диапазоне смещений, а не только при малых, что подтверждается хорошим совпадением результатов численных расчетов по приближенной формуле $T_{de}(T)$ и точной интегральной $T_d(T)$. Собственная частота нелинейного осциллятора — колеблющегося мягкого иона — есть величина, обратная периоду, и определяется его жесткостью $a(\mathscr{E})$

$$\omega_d(T) = \frac{2\cdot\pi}{T_d(T)},$$

$$\omega_c(T)^2 = \left(\frac{2\cdot\pi}{T_d}\right)^2 = \frac{4\cdot\pi^2\cdot 2\cdot U_0}{16\cdot m_s}\cdot\frac{\exp\left[-(x_{0n})^2/(2\cdot D_2^2)\right]^2}{\left[x_{0n} + D\cdot\exp\left(-(x_{0n})^2/(2\cdot D_e^2)\right)\right]^2} =$$

$$= \frac{\pi^2\cdot U_0}{2\cdot m_s}\cdot\frac{\exp\left(-(x_{0n})^2/D_e^2\right)}{(x_{0n})^2 + 2\cdot D\cdot x_{0n}\cdot\exp\left(-(x_{0n})^2/D_e^2\right) + D^2\cdot\exp\left(-(x_{0n})^2/D_e^2\right)}.$$

Подстановка в это выражение для квадрата собственной частоты выражения для амплитуды колебаний (25) дает

$$\omega_c(T)^2 = \frac{\alpha_1}{k_B \cdot m_s} \cdot \frac{\exp\left(-\dfrac{D^2 \cdot \ln\left(\dfrac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}}\right)}{D_e^2}\right)}{D^2 \cdot \left(\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}}\right) + \sqrt{\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}}\right)} \cdot \dfrac{U_0 - \mathscr{E}}{U_0} + \dfrac{U_0 - \mathscr{E}}{U_0}\right)} =$$

$$= \frac{\alpha(\mathscr{E})}{m_s k_B} \cdot (U_0 - \mathscr{E}), \qquad (27)$$

$$\alpha_1 = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D^2}, \qquad D = 9.057 \cdot 10^{-11}\ \text{м}, \qquad \alpha_1 = 8.422 \cdot 10^{-3}\ \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\alpha(\mathscr{E}) = \frac{\alpha_1}{\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}(T)}\right) + \sqrt{\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}(T)}\right)} \cdot \dfrac{U_0 - \mathscr{E}(T)}{U_0} + \dfrac{U_0 - \mathscr{E}(T)}{U_0}},$$

$$\alpha(T) = \frac{\alpha_1}{\ln\left(\dfrac{T_0}{T_0 - T \cdot K}\right) + \sqrt{\ln\left(\dfrac{T_0}{T_0 - T \cdot K}\right)} \cdot \dfrac{T_0 - T \cdot K}{T_0} + \dfrac{T_0 - T \cdot K}{T_0}}$$

дает и жесткость локальной мягкой моды

$$a(\mathscr{E}) = \frac{\alpha(\mathscr{E})}{k_B} \cdot (U_0 - \mathscr{E}(T)), \qquad a(T) = \alpha(T) \cdot (T_0 - T \cdot K),$$

$$\omega_c(T) = \sqrt{\frac{a(T)}{m_s}}. \qquad (28)$$

Сравнение результатов численного моделирования по точной формуле, учитывающей логарифмическую поправку к упругости мягкой подрешетки $\omega_c(T)$ и не учитывающей ее $\omega_0(T)$, указывает на правомерность применения последней начиная с температур, значительно меньших температуры Кюри — практически с нулевых: $\mathscr{E} = 0,\ 0.1...200$. Это значит, что принятое для больших энергий приближение почти верно. В этом пределе смещения от равновесия малы $x << D$, при энергиях, близких к нулю, так что

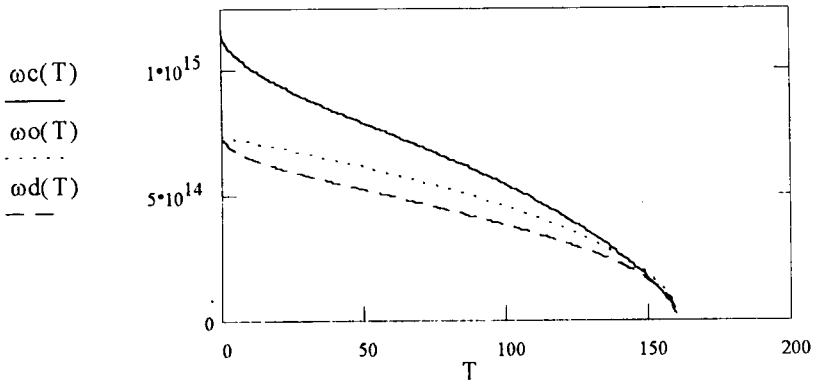


Рис. 3. Зависимость частоты собственных колебаний мягкого иона от энергии.

$$U(x) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right)\right) = U_0 \cdot \frac{x^2}{D^2}, \qquad \frac{U_0 - \mathscr{E}(T)}{U_0} = 1.$$

$$\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}(T)}\right) = \ln(1) = 0,$$

так что

$$\omega_c(T)^2 = \frac{\alpha_1}{m_s \cdot k_B} \cdot \frac{U_0 - \mathscr{E}}{U_0 - \mathscr{E}} \cdot U_0 = \frac{\pi^2 \cdot U_0}{2 \cdot m_s \cdot D^2} = const, \quad a(x) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2},$$

мягкий ион колеблется гармонически с постоянными жесткостью и собственной частотой, почти совпадающими с собственной частотой линейных колебаний $a(x) = \text{const}$, а его потенциальная энергия выражается через упругость

$$U_{ne}(x) = \left(\frac{1}{2} \cdot a(\mathscr{E}) \cdot x_n^2\right) = \frac{1}{2} \cdot a(x_n) x_n^2.$$

Однако энергия мягкого иона отличается от энергии эффективного линейного осциллятора, колеблющегося с той же частотой, вычисленной по моментам достижения амплитудного значения смещения, на величину скрытой энергии W_n:

$$W_n = \mathscr{E} - \frac{1}{2}\cdot a(x_{0n})\cdot x_{0n}^2 = \mathscr{E} - \frac{p_{0n}^2}{2\cdot m} =$$

$$= \mathscr{E} - \frac{1}{2}\cdot\frac{\alpha_1}{k_B}\cdot\frac{\exp\left(-\dfrac{D^2\cdot\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0-\mathscr{E}}\right)}{D_e^2}\right)}{D^2\cdot\left(\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0-\mathscr{E}}\right)+\sqrt{\ln\left(\dfrac{U_0}{U_0-\mathscr{E}}\right)}\cdot\dfrac{U_0-\mathscr{E}}{U_0}+\dfrac{U_0-\mathscr{E}}{U_0}\right)},$$

$$W_n(p_{0n}) = \mathscr{E}\cdot\left(1-\frac{\pi^2}{4}\cdot\frac{U_0-\mathscr{E}}{\mathscr{E}}\right), \qquad (29)$$

равной разности полной и максимальной кинетической энергии эквивалентного линейного осциллятора или разности полной и максимальной потенциальной его энергии, тем большую, чем больше сама энергия или амплитуда колебаний смещения или импульса. Энергия НЛО большую часть периода колебаний существует в виде потенциальной энергии и потому не влияет на тепловые столкновения с другими ионами — не передается при этих столкновениях и является скрытой энергией в тем большей степени, чем больше полная энергия, и определяется амплитудой импульса мягкого иона p_{0n}. При увеличении энергии система мягких осцилляторов эффективно охлаждается.

При энергии, равной энергии потери устойчивости U_0, и неограниченно больших амплитудах колебаний вся энергия становится скрытой, кинетическая энергия — меньше флуктуаций потенциальной, вызванных дефектами строения кристалла, колебания прекращаются, происходит потеря устойчивости движения мягкой подрешетки.

$T = 100$ K, $x = -32\cdot10^{-11}, -(31.99\cdot10^{-11})\ldots 32\cdot10^{-1}$.

$D = 9.057\cdot10^{-11}$ м, $X(x) = x\cdot m$, $\mathscr{E} = k_B\cdot T$, $x_{0n} = D\cdot\sqrt{\dfrac{U_0}{U_0-\mathscr{E}}}$,

$x_{0n} = 1.476\cdot10^{-10}$ м.

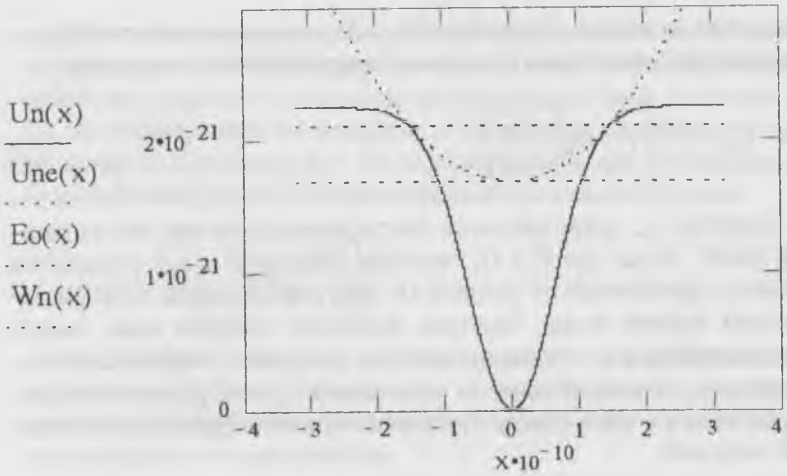


Рис. 4. Зависимость энергии мягкого иона от его смещения от равновесия.

$$U_n(x) = U_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{X(x)^2}{D^2}\right)\right), \quad a(x_{0n}) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} \cdot \exp\left(-\frac{x_{0n}^2}{D^2}\right),$$

$$E_0(x) = U_n(1.5 \cdot 10^{-10}),$$

$$W_n(x) = U_n(1.5 \cdot 10^{-10}) - \frac{1}{2} \cdot a(x_{0n}) \cdot x_{0n} U_{ne}(x) = \frac{1}{2} \cdot a(x_{0n}) \cdot X(x)^2 + W_n(x).$$

Полная энергия каждого мягкого иона равна сумме его кинетической, потенциальной и скрытой энергий

$$H_n = H_{nk} + U_{ne} + W_n(P_{0n}), \qquad U_{ne} = U_n(x) + U_{ne}.$$

При энергиях, близких к порогу потери устойчивости, $U_0 - \mathscr{E}(T) = 0$,

$$\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \mathscr{E}(T)}\right) = \ln(\infty) = \infty,$$

собственная частота мягкой подрешетки обращается в нуль, а при больших энергиях движение мягких ионов становится инфинит-

ным, если функцией Хэвисайда $\Phi(x - D_1)$ не включается стабилизирующее взаимодействие с упругими подрешетками с энергией

$$U_{sn} = U_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{x_n^2}{D_1^2} \right) \right). \qquad (30)$$

Энергия U_{sn} представляется почти прямоугольной потенциальной ямой. Тогда при $\mathscr{E} > U_c$ тепловая энергия $\mathscr{E} = k_B T$ становится больше усредненной по ширине D_1 ямы стабилизации энергии локальной мягкой моды. Быстрое движение мягкого иона между столкновениями со стенками этой ямы усредняет энергию сегнетоактивного взаимодействия до постоянной $U_c = \langle U_n \rangle$, так что движение мягкого иона между столкновениями свободно с кинетической энергией

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - U_c = \frac{m_s \cdot v^2}{2} = \frac{(\vec{p})^2}{2 \cdot m_s} = \frac{1}{2} \cdot b(\mathscr{E}) \cdot x_n^2, \qquad D_1 = 2 \cdot D$$

со средней скоростью v и частотой столкновений ν_c, эффективной упругостью b

$$v^2 = \frac{2 \cdot (\mathscr{E} - U_c)}{m_s}, \quad \nu_c = \frac{v}{4 \cdot D_1}, \quad \omega_c = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu_c^2 = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot 2 \cdot (\mathscr{E} - U_0)}{16 \cdot m_s \cdot D_1^2} = \frac{b}{m_s},$$

$$\beta = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D_1^2}, \quad \beta = 2.106 \cdot 10^{-3}\ \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \mathscr{E}(T) = k_B \cdot T,$$

$$b(T) = \frac{\beta}{k_B} \cdot (\mathscr{E}(T) - U_c) \cdot \Phi(\mathscr{E}(T) - U_c). \qquad (31)$$

Силы стабилизирующего взаимодействия включаются, когда смещение мягкого иона достигает края ямы стабилизирующего взаимодействия при столкновении со стенкой ямы или, что то же самое, по достижении энергией среднего значения по ширине потенциальной ямы стабилизации $\mathscr{E} = U_c$. Это включение выражается умножением выражения упругости b на обобщенную функцию Хэвисайда.

При слабом экранировании самосогласованного поля сегнетоактивного взаимодействия энергия мягкого иона в нем представляет собой две широкие гауссовские потенциальные ямы шириной $D < D_1$, так что мягкий ион смещается от положения равновесия в центре одной из них на R_n, $R_n = D_1$, модулирующие дно потенциальной ямы стабилизирующего взаимодействия гауссовской формы.

$$U_{sn} = U_{01}\cdot\left(1 - \exp\left(-\frac{R_n^2}{D_1^2}\right)\right).$$

Потенциальная энергия стабилизирующих сил представляется первыми слагаемыми разложения в степенной ряд по малым отношениям смещений к ширине ямы стабилизации так же, как для сегнетоактивного взаимодействия

$$U_{sn} = U_{01}\cdot\left(1 - 1 + \frac{R_n^2}{D_1^2} - \frac{1}{2}\cdot\frac{R_n^4}{D_1^4} + \ldots\right) =$$

$$= U_{01}\cdot\frac{R_n^2}{D_1^2}\cdot\left(1 - \frac{R_n^2}{D_1^2} + \frac{1}{2}\cdot\frac{R_n^4}{D_1^4} - \ldots\right) = U_{01}\cdot\frac{R_n^2}{D_1^2}\cdot\exp\left(-\frac{R_n^2}{D_1^2}\right).$$

После вынесения общего множителя за скобки оставшийся ряд приближенно суммируется снова в экспоненту. В первом приближении метода последовательных приближений смещение в показателе экспоненты заменяется его средним значением, выраженным ранее через амплитуду колебаний, так что получается жесткость стабилизирующей системы, включаемой функцией Хевисайда

$$b(R_{0n}) = \frac{U_{01}}{D_1^2}\cdot\exp\left(-\frac{R_{0n}^2}{D_1^2}\right)\cdot\Phi(\mathscr{E} - U_c) = \frac{\beta}{k_B}\cdot(U_{01} - \mathscr{E})\cdot\Phi(\mathscr{E} - U_c),$$

$$\beta = \frac{k_B}{D_1^2}, \qquad b(T) = \frac{\beta}{k_B}\cdot(\mathscr{E}(T) - U_c)\cdot\Phi(\mathscr{E}(T) - U_c),$$

$$U_{sn}(R_{0n}) = \frac{1}{2}\cdot b(R_{0n})\cdot R_n^2. \qquad (32)$$

Объединение в одном выражении случаев слабого и сильного экранирования дает

$$b(T) = \frac{\beta}{k_B}\cdot(\mathscr{E}(T) - U_c)\cdot\Phi(\mathscr{E}(T) - U_c \text{ при сильном;}$$

$$b(R_{0n}) = \frac{\beta_1}{k_B}\cdot(U_{01} - \mathscr{E})\cdot\Phi(\mathscr{E} - U_c) \quad \text{при слабом экранировании.}$$

При слабом экранировании $U_{01} > \mathscr{E}$ упругость мягкой подрешетки постоянна. Энергия стабилизации всей мягкой подрешетки равна $U_s = \sum_n U_{sn}$.

Колебания решетки, флуктуации и свободная энергия

Взаимодействие ионов мягкой подрешетки, расположенных в разных элементарных ячейках, кроме дипольной Лоренцевской составляющей содержит квазиупругое взаимодействие с ионами других ячеек, которое превращает мягкую подрешетку в многомерную колебательную систему, связанную с упругими подрешетками. Это смещение является суперпозицией плоских волн [11] с волновыми векторами k и амплитудами X_k, частотами ω_k.

$$X_k(t) = X(k)\cdot\exp(i\cdot\omega_k\cdot t), \quad \vec{r_n} = \sum_k X_k(t)\cdot\exp[-i\cdot(\vec{k}\cdot\vec{n})], \tag{33}$$

которые вместе с псевдоспиновым слагаемым при $k = 0$ являются когерентными смещениями всех ионов подрешетки. Энергия этого взаимодействия в длинноволновом приближении [8] равна

$$U_{xnn'} = \sum_{(n,\,n')} U_{nn'}\left(\vec{r_{n'}} - \vec{r_n}\right),$$

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

Подстановка разложения (33) в выражения составляющих энергии мягкой подрешетки приводит к их выражениям в нормальных координатах.

$$U_e = \frac{N}{2}\cdot\sum_k \left(a(X_0)\cdot\vec{X}_k\cdot\vec{X}_{-k} - 2\cdot a(X_0)\cdot h\cdot\vec{S}\cdot\vec{X}_0 + h^2\cdot a(X_0)\cdot S^2 \right) =$$

$$= U_{e0} + U_{ef}, \qquad (34)$$

в которых выделяются составляющие упорядочения:

$$U_{e0} = \frac{N}{2}\cdot\left(a(X_0)\cdot\left(\vec{X}_0\right)^2 - 2\cdot a(X_0)\cdot h\cdot\vec{S}\cdot\vec{X}_0 + h^2\cdot a(X_0)\cdot S^2 \right) \qquad (35)$$

и флуктуационные составляющие

$$U_{ef} = \frac{N}{2}\sum_{k\neq 0} \left(a(X_0)\cdot\vec{X}_k\cdot\vec{X}_{-k} - 2\cdot a(X_0)\cdot h\cdot\vec{S}\cdot\vec{X}_0 + h^2\cdot a(X_0)\cdot S^2 \right). \qquad (36)$$

Энергия мягкой подрешетки в молекулярном поле Лоренца с напряженностью E_λ

$$s = 1, \quad X_0 = 10^{-10}\ \text{м}, \quad E_\lambda = q\cdot s\cdot N\cdot\frac{X_0}{\gamma\cdot\mathscr{E}_0}, \quad e_\lambda = 5.333\cdot 10^7\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1}.$$

Полная энергия поляризации кристалла в поле Лоренца–Вейсса

$$U_\lambda = -f\cdot\left(\vec{r}_0\right)^2 - f'\cdot\sum_k \vec{X}_k\cdot\vec{X}_{-k} = -f\cdot\left[\left(\vec{r}_0\right)^2 - \sum_k \vec{X}_k\cdot\vec{X}_{-k}\right], \qquad (37)$$

$$f = s\cdot\left(\frac{2\cdot q^2\cdot N^2}{\gamma\cdot\mathscr{E}_0}\cdot\Phi(T - T_t)\right), \quad c = 10^5\ \text{м/с}, \quad d = 10^{-10}\ \text{м}, \quad X(k) = 10^{-10}\ \text{м}.$$

Гамильтониан мягкой подрешетки в нормальных координатах — в результате подстановки разложений смещений по плоским волнам — принимает вид

$$H = H_k + W(X_0) + U_e + U_{st} + U_{xx} + U_{ss} + U_\lambda + U_E, \qquad (38)$$

где

$H_k = \sum_n{}' \frac{(\vec{p}_n)^2}{2\cdot m}$ — кинетическая энергия мягких ионов;

$$W(X_0) = \sum_n \left(\mathscr{E}_n - \frac{\pi^2}{2} \cdot (U_0 - \mathscr{E}) \right)$$ — скрытая энергия системы ЭЛО,

$$U_e = \frac{N}{c} \cdot \left(\sum_k a(X_0) \cdot \vec{X}_k \cdot \vec{X}_{-k} - 2 \cdot a(X_0) \cdot h \cdot \vec{S} \cdot \vec{X}_0 + h^2 \cdot a(X_0) \cdot S^2 \right) \qquad (39)$$

— энергия системы ЭЛО.

$$U_{ns} = \frac{N}{2} \cdot \sum_k b(x_0) \cdot \vec{X}_k \cdot \vec{X}_{-k} + \frac{3}{2} \cdot N \cdot b_1 \cdot x_0^2 \cdot \sum_k \vec{X}_k \cdot \vec{X}_{-k} +$$

$$+ \frac{N \cdot b_1}{4} \cdot \sum_{k_i} \vec{X}_{k1} \cdot \vec{X}_{k2} \cdot \vec{X}_{k3} \cdot \vec{X}_{k4} \cdot \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4) +$$

$$+ b_1 \cdot x_0 \cdot \sum_{k_i} \vec{X}_{k1} \cdot \vec{X}_{k2} \cdot \vec{X}_{k3} \cdot \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3),$$

$$a(x_0) = \alpha(T) \cdot (T - T_0),$$

$$\alpha(T) = \frac{\alpha_1 \cdot (\Phi(T_0) - T) \cdot \Phi(T_t - T)}{\ln\left(\frac{T_c}{T_c - T}\right) + \sqrt{\ln\left(\frac{T_c}{T_c - T}\right) \cdot \frac{T_c - T}{T_c}} + \frac{T_c - T}{T_c}}, \qquad (40)$$

$$b(x_{0n}) = \beta \cdot (T - T_c) \cdot \Phi(T - T_c)$$

— энергия стабилизации,

$$U_\lambda = -f \cdot [(\vec{r}_0)^2 - \sum_k \vec{X}_k \cdot \vec{X}_{-k}], \quad U_\lambda = -f' s^2 x_0^2 - s^2 \cdot f' \cdot \sum_k x(k) \cdot x(-k), \qquad (41)$$

$$f_f = \frac{q^2 \cdot N^2}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0}, \quad f = \frac{f_f}{N}, \quad E_\lambda = q \cdot s \cdot N \cdot \frac{x_0}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0}, \quad U_\lambda = f \cdot S^2 \cdot x_0^2$$

— энергия мягкой подрешетки в поле Лоренца,

$$f(T) = s^2 \cdot \frac{q^2 \cdot N \cdot \Phi \cdot (T \cdot K - T_l) \cdot \Phi(T_0 - T \cdot K)}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0}, \quad U_{\lambda 1}(T) = f(T) \cdot S^2 \cdot x_0^2$$

— эта же энергия одного иона, в которой жесткость включается релаксационной функцией Хэвисайда,

$$U_E = -q \cdot N \cdot \vec{E} \cdot (h\vec{S}_n + \vec{x}_0), \quad \vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_d \tag{42}$$

— энергия ее во внешнем и деполяризующем поле,

$$U_{xx} = \frac{N \cdot C}{2} \cdot \left(\sum_k k^2 \cdot d^2 x(k) \cdot x(-k) \right) \tag{43}$$

— энергия колебаний мягкой подрешетки,

$$U_{ss} = q \cdot h \cdot S^2 \cdot N \cdot E_0 - (2 \cdot q \cdot h \cdot S \cdot E_0 + q \cdot h \cdot S \cdot \vec{E}) \cdot \sum_n \vec{S}_n \tag{44}$$

— энергия псевдоспиновой системы.

Жесткость стабилизирующего взаимодействия b включается релаксационной функцией Хевисайда при температуре Кюри в слабом поле Лоренца–Вейсса при слабом экранировании сегнетоактивного взаимодействия, когда вероятность выхода мягкого иона из локальной потенциальной ямы сегнетоактивного взаимодействия при энергиях $\mathscr{E} < U_0$ достаточно велика и деполяризация сегнетофазы начинается до распада поля Лоренца, фазовый переход размывается, кристалл оказывается сегнетоэлектриком типа смещения. При этом в слабом поле Лоренца в направлении его напряженности третья потенциальная яма не образуется, но дно ямы стабилизации становится плоским, так что мягкие ионы оказываются в положении безразличного равновесия, в котором сколь угодно малая сила вызывает сколь угодно большие смещения и диэлектрическая восприимчивость таких сегнетоэлектриков достигает очень больших величин.

В слабо экранированном поле сегнетоактивного взаимодействия потенциальные ямы мелкие и широкие, и даже в слабом поле Лоренца дно одной из них оказывается выше края другой, так что образование зародышей фазы противоположной поляризации затруднено, при нагревании распад поля Лоренца задерживается до значительного перегрева вблизи температуры потери устойчивости, где жесткость сегнетоактивного взаимодействия и собственная частота колебаний мягкой подрешетки оказываются меньше их значений, соответствующих движению в стабилизирующем поле в парафазе. Эта частота скачком увеличивается до значения, соответству-

ющего движению в потенциальной яме стабилизации и остается постоянной. Кристаллы со слабым экранированием имеют свойства несобственных сегнетоэлектриков. При сильном экранировании и в сильном поле Лоренца–Вейсса плоское дно потенциальной ямы стабилизации наклоняется так, что в направлении напряженности поля Лоренца возникает третья яма. Тогда жесткость стабилизирующего взаимодействия включается лишь при распаде поля Лоренца–Вейсса, то есть при температуре фазового перехода, и кристалл является сегнетоэлектриком типа смещения.

Электрические и термодинамические свойства сегнетоэлектрика определяются его статистической суммой и свойствами гамильтониана его мягкой подрешетки, взаимодействующей с упругими стабилизирующими подрешетками. Энергия мягкой подрешетки в приближении среднего молекулярного поля в нормальных координатах, выраженная через амплитуды плоских монохроматических составляющих движения ее мягких ионов, в которых при $k = 0$ амплитуды равны когерентному квазистатическому смещению всей подрешетки относительно упругих подрешеток, равна

$$H = H_k + W + U_e(x_0) + U_s + U_{nn'} + U_\lambda + U_E \,. \qquad (45)$$

В гамильтониане системы осцилляторов выделяется гамильтониан упорядочения,

$$U_{e0} = \frac{N}{2}\cdot\Big[(a(x_0) + b(x_0) - f)\cdot(\vec{x_0})^2 - 2\cdot(a(x_0)\cdot h + \\ + \frac{1}{2}\cdot q\cdot E)\cdot\vec{S}\cdot\vec{x_0} + h^2\cdot a(x_0)\cdot(\vec{S})^2\Big],$$

где a, b — эффективные упругости мягкой локальной моды и стабилизирующей системы, f — параметр поля Лоренца–Вейсса, и флуктуационный гамильтониан

$$U_{ef} = \frac{N}{2}\cdot\sum_{k\neq 0}\left(a(x_0)\cdot\vec{x_k}\cdot\vec{x_{-k}} - 2\cdot a(x_0)\cdot h\cdot\vec{S}\cdot\vec{x_0} + h^2\cdot a(x_0)\cdot S^2\right). \qquad (46)$$

В нем в суммах исключены слагаемые с $k = 0$, то есть с $x_k = x_0$, вдоль которых взаимодействие сильное, а не статистически слабое.

В свободной энергии также выделяются энергия упорядочения Ψ_{e0} и энергия флуктуаций Ψ_{ff}

$$\Psi_e = \Psi_{e0} + \Psi_f + \Psi_s ,$$
$$a_k(T) = a(T) + b(T) - f(T) ,$$
$$\Psi_{e0}(T) = N\cdot[(a(T) + b(T) - f(T))\cdot x_0^2 - 2\cdot h\cdot S\cdot a(T) -$$
$$- 2\cdot q\cdot S\cdot x_0\cdot E + a\cdot S^2\cdot h^2]$$

Флуктуационная свободная энергия содержит слагаемое Ψ_{f0}, пропорциональное квадрату когерентного смещения x_0 с коэффициентом φ

$$U_k(k) = (a_k(T) + c\cdot d^2\cdot k^2)\cdot x_k\cdot x_{-k} ,$$
$$\varphi = \frac{1}{2}\cdot b'\cdot \int_0^{D_1} \prod_k x(k)\cdot x(-k)\cdot \exp\left(- \frac{N}{2\cdot k_B\cdot T}\cdot \sum_k U_k(k) \right) dV_k , \qquad (47)$$

$$\Psi_{f0} = \varphi\cdot x_0^2 , \qquad \Psi_f = \Psi_{f0} + \Psi_{ff} ,$$

выражающее влияние флуктуаций поляризации на упорядочение смещений ионов мягкой подрешетки, которое переносится в свободную энергию этого упорядочения

$$\Psi_{0e}(T) = N\cdot\left[(a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(T))\cdot x_0^2 + a(T)\cdot s^2\cdot h^2\right] , \qquad (48)$$

$$\Psi_0(T) = N\cdot(\Psi_{0e}(T) - 2\cdot h\cdot s\cdot a(T)\cdot x_0 - 2\cdot q\cdot s\cdot x_0\cdot E) .$$

Согласно симметрии флуктуационных отклонений, слагаемые, содержащие произведения нечетного числа амплитуд, усредняются до нуля, а слагаемое, содержащее произведение четырех амплитуд гораздо меньше, чем содержащее произведение $x_k\cdot x_{-k}$. При нагревании до температур, близких к T_0, сами же флуктуации дают толчок лавинообразному распаду поля Лоренца–Вейсса раньше, чем достигается состояние с $x_n=D_1$, в котором амплитуды всех монохроматических компонентов остаются меньше D_1,

$D_1 = 2 \cdot D$, $m_s = 10^{-27}$ кг, $h = 3 \cdot D$, $U_{01} = 2 \cdot U_0$, $\gamma = 3$,

$N = 10^{26}$ м$^{-3}$, $\alpha_1 = \dfrac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D^2}$, $S_S(T, E) = 1$, $S = 1$, $T = 0, 0.1...200$,

$x = 0...30 \cdot D$, $x_0(x) = h + D$, $T_t = T_c + \dfrac{T_0 - T_c}{3}$, $T_t = 152.009$ K,

$E_\lambda = q \cdot s \cdot N \cdot \dfrac{x_0}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0}$, $E_\lambda = 5.333 \cdot 10^7$ кг·м·с$^{-3}$·А$^{-1}$, $E = 10^4$ В/м,

$T = 100$ K.

Свободная энергия упорядочения в состоянии с отличным от нуля полем Лоренца в отсутствие внешнего поля $E = 0$ при малых смещениях $x \ll D$ убывает линейно, а при больших $x \gg D$ квадратично растет, так что при $x = x_{00}$ достигает минимума. При обратном отрицательном смещении $-x$ с сохранением прежней положительной ориентации поляризации свободная энергия положительна, монотонно возрастает и имеет вид параболической потенциальной ямы, углубленной в направлении эффективного молекулярного поля Лоренца.

Если отрицательное смещение начинается с нуля от неполяризованного состояния, то отрицательным — противоположным — становится и псевдоспин, так что в выражение свободной энергии подставляются их модули, то есть при температурах, близких к температуре Кюри T_c, свободная энергия имеет вид двухъямного потенциала с острой вершиной потенциального барьера между ямами при $x = 0$. В процессе переполяризации когерентное смещение становится отрицательным, сегнетоэлектрик оказывается в метастабильном состоянии со свободной энергией $Y_{e0}(-x) > Y_{e1}(-x)$ и под действием флуктуаций поляризации совершает фазовый переход в состояние с противоположной поляризацией и минимальной свободной энергией $Y_{e1}(-x)$.

При температурах, приближающихся к T_0, когда $a(T_0 - T) \ll b\,(T - T_e) + (\varphi - f)$, когерентное смещение начинает распадаться, что выражается ростом в знаменателе $\beta(T - T_c)$, пока не распадается поле Лоренца и выключается сегнетоактивная упругость $a = 0$ и $f = 0$. Тогда зависимость свободной энергии от когерентного смещения в

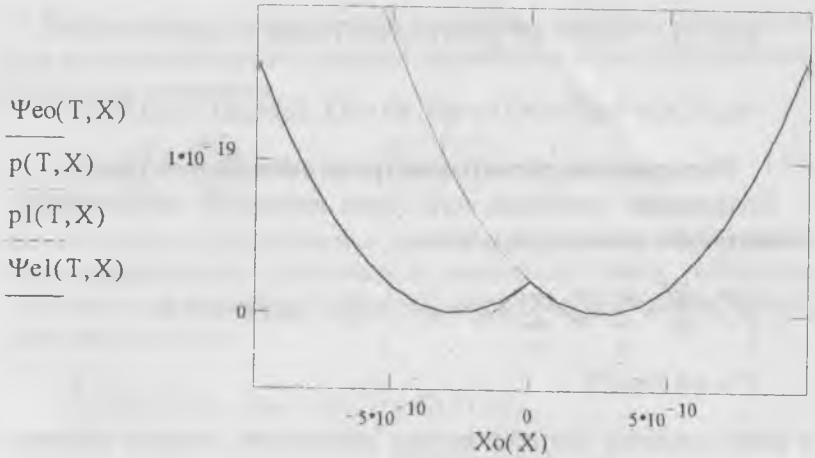


Рис. 5. Зависимость свободной энергии мягкой подрешетки от смещения мягкого иона.

отсутствие внешнего поля $E = 0$ становится симметричной с минимумом при $x_0 = 0$,

$$f(T, E) = S_S(T, E)^2 \cdot \frac{q^2 \cdot N \cdot \Phi(T_t - T)}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0},$$

$$\varphi(T, E) = 1 \cdot f(T, E) \cdot \exp\left[\frac{(T_t - T)^2}{T_t^2}\right], \qquad (49)$$

$$\alpha(T) = \frac{\alpha_1}{\ln\left(\frac{T_0}{T_0 - T}\right) + \sqrt{\ln\left(\frac{T_0}{T_0 - T}\right) \cdot \frac{T_0 - T}{T_0}} + \frac{T_0 - T}{T_0}},$$

$$x = -10^{-9}, -(9 \cdot 10^{-10}) \ldots 10 \cdot 10^{-9}, \quad x_0(x) = (x - 5 \cdot 10^{-9}) \text{ м},$$

$$a(T) = \alpha(T) \cdot (T_0 - T) \cdot \Phi(T_t - T), \quad b(T) = \beta \cdot (T - T_c) \cdot \Phi(T - T_t),$$

$$p(T, x) = -2 \cdot \left(a(T) \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot E\right) \cdot S_S(E, T) \cdot x_0(x) + S_S(E, T)^2 \cdot a(T) \cdot h^2,$$

$$\Psi_{e0}(T, x) = (a(T) + b(T) + \varphi(T, E) - f(T, E)) \cdot x_0(x)^2 + p(T, x), \qquad (50)$$

$$p_1(T, x) = -2\cdot\left(a(T)\cdot h + \frac{1}{2}\cdot q\cdot E\right)\cdot S_S(E, T)\cdot|x_0(x)| + S_S(E, T)^2\cdot a(T)\cdot h^2 ,$$

$$\Psi_{e1}(T, x) = (a(T) + b(T) + \varphi(T, E) - f(T, E))\cdot x_0(x)^2 + p_1(T, x) .$$

Поляризация сегнетоэлектрика смешанного типа

Поляризация кристалла есть сумма дипольных электрических моментов его элементарных ячеек

$$\left(\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} = \sum_n \vec{d}_n = \sum_n q\cdot\vec{r}_n = q\cdot N\cdot\left\langle\vec{r}_n\right\rangle\right), \quad x_0(T) = h + D ,$$
$$P = q\cdot S\cdot N\cdot x_0(T)$$

и равна среднему статистическому дипольному моменту системы нелинейных осцилляторов всех мягких ионов и соответствующих им псевдоспинов и определяется средним смещением мягких ионов

$$x_0 = \frac{1}{z_0}\cdot\int\left[\prod_n \frac{d_n}{q}\cdot\exp\left(-\frac{H_e(S, x_0)}{k_B\cdot T}\right)\right]dx_n^3 \tag{51}$$

и средним псевдоспином

$$S = \frac{1}{z_s}\cdot\sum_n S_n\cdot\exp\left(-\frac{H_s(s_n, x_0)}{k_B\cdot T}\right). \tag{52}$$

При температурах $T > T_t$ поле Лоренца и упругость сегнетоактивного взаимодействия выключены, его потенциальные ямы выравниваются и усредняются до постоянной $U_c = k_B T$, в отсутствие внешнего поля заселяются равномерно, так что средний псевдоспин обращается в ноль, $S = 0$, свободная энергия становится симметричной функцией от x_0. Тогда для псевдоспиновой системы применимо приближение малых спинов $S \ll 1$ и свойства сегнетоэлектрика оказываются различными в зависимости от соотношения температуры потери устойчивости движения мягких ионов $T_0 = U_0/k_B$ и температуры упорядочения псевдоспинов $T_k = qhE_1/k_B$.

В локальном статистическом термодинамическом равновесии или в квазистатическом процессе термические силы определяются из условий равновесия

$$F_x = \frac{d\Psi}{dx_0} = \frac{d\Psi_{e0}}{dX_0} = 0, \quad F_s = \frac{d\Psi}{dS} = \left(\frac{d\Psi_S}{dS} = 0 \right). \tag{53}$$

так что когерентное смещение x_0 мягких ионов и средний псевдоспин определяются уравнениями равновесия через свободную энергию, а поляризация $P = q \cdot s \cdot N \cdot x_0$ определяется средним смещением мягких ионов

$$\frac{N}{2} \left[(a + b + \varphi - f) \cdot x_0 + (a \cdot h \frac{1}{2} \cdot q \cdot E) \cdot S \right] = 0,$$
$$-q \cdot S \cdot h \cdot N \cdot E_\lambda - q \cdot N \cdot E_\lambda \cdot \tanh \left(N \cdot \frac{q \cdot S \cdot h \cdot E_0 + E_z \cdot d_z}{k_B \cdot T} \right) = 0$$

или

$$\left[\begin{array}{l} x_0(E, T) = \dfrac{a(T) \cdot S_S(E) \cdot h + q \cdot s_s(E) \cdot E}{a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(T) \cdot s_s(E)}, \\ s_s(E, T) = \tanh \left[\dfrac{N}{k_B \cdot T} \cdot (q \cdot h \cdot S_S(E) E_\lambda + q \cdot S_S(E) \cdot x_0 \cdot E_z \right], \\ E_z(E, T) = E + f \cdot S_S(E, T)^2 \cdot x_0^2 . \end{array} \right. \tag{54}$$

При высоких температурах, когда $S \ll 1$ и $x_0 \ll h$, т. е. при температурах, близких к T_0 и T_c, если $qshE_z \ll k_B T$ и $E \ll E_\lambda$, уравнения этой системы оказываются независимыми, и температура упорядочения псевдоспинов и средний псевдоспин определяются выражениями [5]:

$$T_k(T) = \frac{q \cdot h \cdot E_\lambda}{k_B}, \quad S_S(T, E) = \sqrt{3 \cdot \frac{T_k - T}{T_k(T)}} . \tag{55}$$

При дальнейшем нагревании свободная энергия кристалла в поле Лоренца–Вейсса — $E_\lambda = E_d$, деполяризующем поле E_d, создаваемом самопроизвольной поляризацией P_s, и внешнем поле в диэлектрике $E = E_0 - E_d$, которое складывается из поля свободных за-

рядов E_0 и создаваемого им деполяризующего поля E_d [6], так что действующее на мягкие ионы поле имеет напряженность

$$E_e = E_0 - E_\lambda - E_d ,$$

$$\Psi_{e0} = \frac{N}{2}\cdot\left[(a+b+\varphi-f)\cdot x_0^2 - \left[2\cdot\left[a\cdot h + \frac{1}{2}\cdot q\cdot(E_0 - E_d)\right]\cdot S\cdot x_0 + a\cdot h^2\cdot S^2\right]\right] =$$

$$= \frac{N}{2}\cdot\left[a\cdot(x_0 - h\cdot S)^2 + (\varphi - f)\cdot x_0^2 - q\cdot E_e\cdot S\cdot x_0 + b\cdot x_0^2\right],$$

сравнивается со свободной энергией парафазы, где $a = 0$, $\varphi = 0$, $S_p < 1$

$$\Psi_{ep} = -\frac{N}{2}\cdot(q\cdot E_e\cdot S_p\cdot x_{0p}) .$$

Фазовый переход происходит в состоянии, в котором равны химические потенциалы фаз, равные термодинамическим потенциалам, приходящимся на одну микросистему, когда равны свободные энергии пара– и сегнетофаз [9]. Температура перехода определяется равенством этих свободных энергий.

$$\frac{N}{2}\cdot\left[a\cdot(x_0 - h\cdot S)^2 + bx_0^2 - q\cdot E_e\cdot S\cdot x_0\right] = -\frac{N}{2}\cdot(q\cdot E_0\cdot S\cdot x_{0p}) .$$

Подстановка сюда выражений для x_0 и x_{0p} в сегнето– и парафазах

$$x_0 = S\cdot\frac{a\cdot h + \frac{1}{2}\cdot q\cdot(E_e - E_d)}{a+b+\varphi-f}, \quad x_{0p} = S\cdot\frac{q\cdot E_0}{2\cdot b}$$

приводит это уравнение двухфазного равновесия к виду

$$(a+b+\varphi-f)\cdot\left[S\cdot\frac{a\cdot h + \frac{1}{2}\cdot q\cdot(E_e - E_d)}{a+b+\varphi-f}\right]^2 -$$

$$-\frac{2\cdot\left[a\cdot h + \frac{1}{2}\cdot q\cdot(E_e - E_d)\right]}{a+b+\varphi-f}\cdot S^2 + a\cdot h^2\cdot S^2 = \frac{q^2\cdot(E_0 - E_d)}{2\cdot(b+\varphi)}\cdot S_p^2 .$$

Подстановка в него выражений для a, b дает уравнение температуры фазового перехода

$$T_t^2 - 2T_2 \cdot T_t + T_s = 0, \qquad (56)$$

$$T_2 = T_c + \frac{T_0 - T_c}{2} - \frac{\varphi - f}{2\cdot\beta} + \frac{q\cdot(E_0 - E_d)}{2\cdot\beta\cdot h} +$$

$$+ \delta\cdot\frac{(\alpha - \beta)\cdot q^2\cdot(E_0 - E_d)^2 - \beta\cdot q^2\cdot(E_0 - E_d^2)}{2\alpha\cdot\beta\cdot h^2\cdot\beta\cdot(T - T_c + \varphi/\beta)},$$

$$T_s = \frac{q^2\cdot(E_0 - E_d)^2}{4\cdot\alpha_1\cdot\beta\cdot h^2} +$$

$$+\left[T_c - \theta\cdot\frac{\varphi - f}{\beta} + \frac{q\cdot(E_0 - E_d)}{\beta\cdot h} - \delta\cdot\frac{(\alpha - \beta\cdot T_c/T_0)\cdot q^2\cdot(E_0 - E_d^2)}{2\alpha\cdot\beta\cdot h^2\cdot\beta\cdot(T - T_c + \varphi/\beta)}\right]\cdot T_0,$$

$$\theta = \delta\left[1 - \frac{q^2\cdot(E_0 - E_d)^2}{2\cdot\beta\cdot\left(\frac{T_0 - T_c}{2} + \frac{\varphi}{\beta}\right)\cdot T_0}\right], \quad \delta = \frac{S_p}{S} < 1.$$

Здесь в знаменателе приближенно $T - T_c = \frac{T_0 - T_c}{2}$.

Корни этого уравнения есть пределы температурного гистерезиса поляризации при фазовом переходе

$$T_{t1} = T_2 + \sqrt{T_2^2 - T_s}\,, \quad T_{t2} = T_2 - \sqrt{T_2^2 - T_s}\,, \,.$$

В короткозамкнутом кристалле напряженности внешнего и деполяризующих полей обращаются в ноль $E_d = 0$, $E_0 = 0$, и уравнение [7] упрощается

$$\left[T^2 - 2\cdot\left[\left(T_c + \frac{T_0 - T_c}{2}\right) - \frac{\varphi - f}{2\cdot\beta}\right]\cdot T\right] + \left[T_0\cdot\left(T_c - \frac{\varphi - f}{2\cdot\beta}\right)\right] = 0\,,$$

$$E_0 = 10^1, \quad E_d = 10^6, \quad \beta = 4.3\cdot10^{-4}, \quad T_0 = 160, \quad T_c = 148,$$

$$\varphi = 0.015, \quad f = 0.02, \quad h = 10^{-10}, \quad q = -1.6\cdot10^{-19},$$

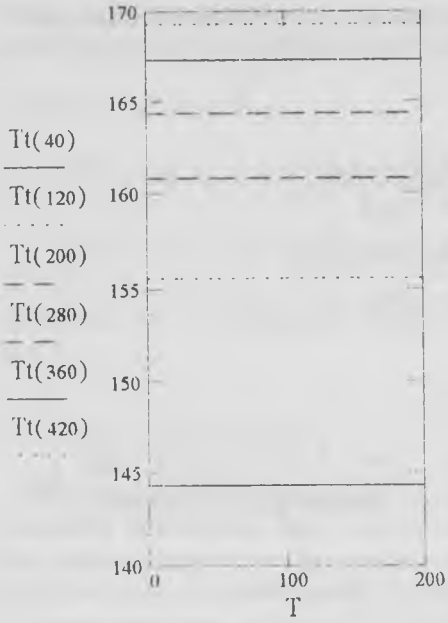


Рис. 6. Зависимость температуры фазового перехода от напряженности поля E_0.

$$T_2 = \left(T_c + \frac{T_0 - T_c}{2}\right) - \frac{\varphi - f}{2\cdot\beta}, \quad T_s = \left(T_c - \frac{\varphi - f}{\beta}\right)\cdot T_0 \qquad (57)$$

$$T_{t1} = T_2 + \sqrt{T_2^2 - T_s}\,, \quad T_t = 152.009\ \text{K}, \quad T_{t2} = T_2 - \sqrt{T_2^2 - T_s}\,.$$

Флуктуации поляризации вызывают переход при меньшей чем $T_i = T_2 + \sqrt{T_2^2 - T_s}$ температуре, а при охлаждении флуктуации приводят к задержке перехода до температуры, большей $T_t = T_2 - \sqrt{T_2^2 - T_s}$. Сильное поле Лоренца–Вейсса увеличивает температуру потери устойчивости и температуру перехода, а деполяризующее поле уменьшает.

$$T_0 = 160, \quad T_c = 148, \quad h = 10^{-10}, \quad q = 1.6\cdot10^{-19}, \quad \varphi = 0.001,$$
$$f = 0.008, \quad E_1 = 0, 40...600, \quad E_0(E_1) = E_1\cdot5\cdot10^5, \quad S_p = 0.1,$$
$$\alpha_1 = 0.008, \quad \beta = 0.002, \quad T = 0, 0.1...200, \quad E_d = 10^7, \quad \phi\phi = 0.1,$$
$$\phi = 1, \quad S_S(E_1, T) = 1, \quad E(E_1, T) = -E_d\cdot\Phi(T_t - T) + E_0(E_1)\,,$$

$$\delta(E_1) = \frac{S_p^2}{\beta \cdot \left(\frac{T_0 - T_c}{2} \right)}$$

$$T_2(E_1) = T_c + \frac{T_0 - T_c}{2} - \frac{\varphi - f}{2 \cdot \beta} + \frac{q \cdot (E_0(E_1) - E_d)}{2 \cdot \beta \cdot h} + \delta(E_1),$$

$$T_s(E_1) = \left[T_c - \frac{\varphi - f}{\beta} + \frac{q \cdot (E_0(E_1) - E_d)}{\beta \cdot h} \right] \cdot T_0 + \frac{q^2 \cdot (E_0(E_1) - E_d)^2}{4 \cdot \alpha_1 \cdot \beta \cdot h^2} - \delta(E_1),$$

$$T_t(E_1) = T_2(E_1) - \sqrt{T_2(E_1)^2 - T_s(E_1)}\ . \qquad (58)$$

Поляризация сегнетоэлектрика — дипольный момент единицы объема — равна среднему статистическому дипольному моменту системы нелинейных осцилляторов всех мягких ионов и соответствующих им псевдоспинов.

$$\vec{P} = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{S_n} \int\!\!\prod_{n} \vec{d}_n \cdot \exp\left(- \frac{H}{k_B \cdot T} \right) d(V_n) \cdot d(P_n)^3 =$$

$$= \frac{1}{Z} \cdot \sum_{S_n} \int\!\!\prod_{n} \exp\left(- \frac{H_{kn} + W(\vec{p}_{n0})}{k_B \cdot T} \right) \times$$

$$\times \int\!\!\prod_{n} \vec{d}_n \cdot \exp\left(- \frac{U_e + U_s}{k_B \cdot T} \right) dV_n \cdot d(P_n)^3. \qquad (59)$$

В силу одинакового строения интегралов в этом выражении и в выражении статистической суммы кристалла (22) поляризация представляется как средняя по псевдоспиновой переменной от поляризации, возникающей в результате смещений нелинейных осцилляторов — мягких ионов — от нейтральных центров элементарных ячеек

$$Z = Z_c \cdot Z_s\ ,$$

$$\vec{P} = \frac{1}{Z_s} \cdot \sum_{S_n} \left[\left[\frac{1}{Z_e} \cdot \left(\int\!\!\prod_{n} q \cdot \vec{r}_n \cdot \exp\left[- \frac{U_e \cdot (x_n, S_n)}{k_B \cdot T} \right] dV_n \right) \right] \cdot \exp\left[- \frac{U_s \cdot (x_0, S_n)}{k_B \cdot T} \right] \right],$$

$$\vec{P} = \frac{N}{Z_s} \cdot \sum_{S_n} < [q \cdot r_n \cdot (x_0, S_n)] > \cdot \exp\left[- \frac{U_s \cdot (x_0, S_n)}{k_B \cdot T} \right] = q \cdot N < \vec{r_n} (x_0, S_n) > .$$

В общем случае когерентное смещение x_0 и средний псевдоспин S определяются системой уравнений (54), а поляризация представляет собой

$$P = N \cdot \sum_{S_n} < [q \cdot r_n \cdot (x_0, S_n)] > W(S_n, x_0) ,$$

согласно свойству близости канонического распределения к микроканоническому [9], произведение среднего смещения и среднего псевдоспина

$$< [q \cdot r_n \cdot (x_0, S_n)] > ,$$

в котором псевдоспин заменен его средним значением (S_n на S)

$$P = N \cdot \sum_{S_n} q \cdot S \cdot \frac{a_k(T) \cdot s_s(E) \cdot h}{a_k(T) + b(T) - f_k(T) \cdot s_s(E)} \cdot W(S_n, x_0) =$$

$$= q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a_k(T) \cdot S_S(E) \cdot h}{a_k(T) + b(T) - f_k(T) \cdot S_S(E)} \cdot \sum_{S_n} W(S_n, x_0) =$$

$$= q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a_k(T) \cdot S_S(E) \cdot h}{a_k(T) + b(T) - f_k(T) \cdot S_S(E)} .$$

В сегнетофазе напряженность деполяризующего поля $T < T_t$,

$$E_d = \frac{P}{\gamma_d \mathscr{E}_0} = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{2 \cdot [a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot (E_0 - E_d)]}{\gamma_d \mathscr{E}_0 \cdot (a + b + \varphi - f)} =$$

$$= \frac{q \cdot N \cdot S}{2 \cdot \gamma_d \mathscr{E}_0} \cdot \frac{a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot E_0}{a + b + \varphi - f + f_0} , \quad f_0 = \frac{q^2 \cdot N \cdot S}{2 \cdot \gamma_d \mathscr{E}_0} . \qquad (61)$$

В сегнетофазе поляризация определяется подстановкой $E_d = \frac{P}{\gamma_d \mathscr{E}_0}$.

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a \cdot h + 1/2 \cdot q \cdot (E_0 - E_d)}{a + b + \varphi - f} =$$

$$= q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a \cdot h + 1/2 \cdot q \cdot E_0}{a + b + \varphi - f} - q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot \frac{P}{\gamma_d \cdot \mathscr{E}_0}}{a + b + \varphi - f},$$

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a \cdot h + 1/2 \cdot q \cdot E_0}{a + b + \varphi - f + f_0}. \qquad (62)$$

В слабых полях при низких температурах $T << T_c$ с увеличением напряженности внешнего поля, параллельного полю Лоренца, одна из потенциальных ям сегнетоактивного взаимодействия углубляется, что приводит к увеличению температуры потери устойчивости T_0

$\alpha = \alpha_1$, $h = 10^{-10}$ м, $T = 100$ K, $T_0 = 160$ K, $T_c = 148$ K,
$f = 0.008$ кг·с$^{-2}$, $D_1 = 2 \cdot D$, $\gamma_d = 1$, $c = 10^5$ м/с,
$\varphi(T) = 0.002$ кг·с$^{-2}$, $\gamma = 3$, $N = 10^{26}$ м$^{-3}$, $S = 1$, $T = 0, 0.1 ... 200$,
$x = 0 ... 30 \cdot D$, $x_0(x) = h + D$, $E_d = 10^7$ В/м, $E_\lambda(x) = q \cdot S \cdot N \cdot \frac{x_0(x)}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0}$,
$E_\lambda(D) = 1.016 \cdot 10^8$ кг·м·с$^{-4}$·А$^{-2}$, $E = 10^4$ В/м.

При низких температурах $T << T_c$ в слабых полях, когда

$$b = \beta \cdot (T - T_c) \cdot \Phi(T - T_c) = 0,$$

$$a = \alpha \cdot (T_0 - T) \cdot \Phi(T_0 - T) >> q \frac{E_0}{2 \cdot h}, \quad a >> f_0, f$$

поляризация не изменяется при нагревании

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{a \cdot h}{a} = const.$$

При нагревании до $T > T_c$ включается стабилизация $b = b(T - T_c)$, поляризация убывает по закону Кюри–Вейсса, когда становится $b >> a - f + f_0$ до температуры перехода T_t, при которой мягкие ионы колеблются в потенциальной яме стабилизации, дно которой

— энергия сегнетоактивного взаимодействия — усреднено этими колебаниями вдоль всей потенциальной ямы стабилизации $-D_1$, $+D_1$ к постоянной U_c. Вместе с тем и упругость этого взаимодействия усредняется до нуля

$$a = \alpha \cdot (T_0 - T) \cdot \Phi(T_0 - T) \cdot \Phi(T_t - T) = 0,$$

$$f = \frac{q^2 \cdot N \cdot S^2}{\gamma \cdot \mathscr{E}_0} \cdot \Phi(T_0 - T) \cdot \Phi(T_t - T) = 0.$$

Тогда мягкий ион движется в состоянии почти безразличного равновесия до столкновения со стенкой ямы стабилизации, и усиливающиеся флуктуации поляризации достигают величины самой поляризации, что включает положительную обратную связь между ними и приводит к лавинообразному распаду поляризации и поля Лоренца–Вейсса при температуре фазового перехода

$$\Delta P = P$$

от величины

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{h \cdot \alpha \cdot (T_0 - T_t) + \frac{q}{2} \cdot E_0}{\alpha \cdot (T_0 - T_t) + \beta \cdot (T_t - T_c) - \varphi + f_0}$$

до величины

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{q \cdot E_0}{2 \cdot \beta \cdot (T_t - T_{ce})} = \frac{C_{kw}}{T_t - T_{ce}} \cdot E,$$

$$T_{ce} = T_c - \frac{f_{0p}}{2 \cdot \beta}, \quad C_{kw} = \frac{q^2 \cdot N \cdot S}{2 \cdot \beta}, \quad \beta = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D_1^2}, \quad C_{kw} = \frac{q^2 \cdot N \cdot S \cdot D_1^2}{\pi^2 \cdot k_B}$$

и дальнейшему уменьшению поляризации по закону Кюри–Вейсса

$$P = \frac{C_{kw}}{T - T_{ce}} \cdot E.$$

В сильных внешних полях $E_0 > E_d$ при низких температурах $T << T_c$ числитель в выражении для поляризации

$$h\cdot\alpha\cdot(T_0 - T_l) + \frac{q}{2}\cdot E_0 = \frac{q}{2}\cdot E_0 ,$$

а знаменатель убывает вместе с $\alpha\cdot(T_0 - T_l)$, так что поляризация в соответствии с ростом восприимчивости увеличивается до включения стабилизации при $T = T_c$ и далее убывает, как и в слабых полях. При $E_0 = E_d$ и $T < T_c$ поляризация не изменяется с нагреванием до T_c, что позволяет на опыте оценить напряженность деполяризующего и лоренцова полей

$$E_{01} = E_0(40)\ \text{В/м},\quad E_{01} = 2\cdot 10^{7}\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1},\quad F = q\cdot E_{01},$$
$$F = 3.2\cdot 10^{-12}\ \text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1},\quad {}^1\!/_2\cdot q\cdot E_0 < a\cdot h = \alpha\cdot h\cdot(T_0 - T),$$
$$a(T) = \alpha_1\cdot(T_0 - T\cdot K),\quad a(100) = 0.505\ \text{кг}\cdot\text{с}^{-2},\quad h = 2\cdot 10^{-10}\ \text{м},$$
$$F_d = {}^1\!/_2\cdot q\cdot E_d,\quad F_d = 8\cdot 10^{-13}\text{кг}\cdot\text{м}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1},\quad N = 10^{27}\ \text{м}^{-3},$$
$$q = 1.6\cdot 10^{-19}\ \text{Кл},\quad b(T) = \beta\cdot(T\cdot K - T_c)\cdot\Phi(T\cdot K - T_c),$$
$$b(155) = 0.014\ \text{K},\quad a = \alpha\cdot(T_0 - T\cdot K) > \varphi - f + f_0,\quad f_0 = \frac{q^2\cdot N\cdot S}{2\cdot\gamma_d\cdot\varepsilon_0},$$
$$P_0 = q\cdot N\cdot S\cdot\frac{a\cdot h}{a + b + \varphi - f + f_0} = q\cdot N\cdot S\cdot\frac{a\cdot h}{a},\quad T_0 = 160\ \text{K},\quad S = 1,$$
$$P_0 = q\cdot N\cdot h\cdot S\cdot 10^{-4},\quad P_0 = 3.2\cdot 10^{-6}\ \text{м}^{-2}\cdot\text{с}\cdot\text{А}.$$

При средних температурах в сильных полях

$$\alpha = \alpha_1,\quad h = 10^{-10},\quad T = 150,\quad f_0 = 0.051,\quad \gamma_d = 1,\quad E_{01} = E_0(400),$$
$${}^1\!/_2\cdot q\cdot E_0 < a\cdot h = \alpha\cdot h\cdot(T_0 - T),\quad a = \alpha\cdot h\cdot(T_0 - T\cdot K),\quad F = q\cdot E_{01},$$
$$F_d = {}^1\!/_2\cdot q\cdot E_d,\quad b(T) = \beta\cdot(T\cdot K - T_c)\cdot\Phi(T\cdot K - T_c),$$
$$b(155) = 0.0014\ \text{K},\quad f_0 = \frac{q^2\cdot N\cdot S}{2\cdot\gamma_d\cdot\varepsilon_0},\quad a = \alpha\cdot(T_0 - T\cdot K) > \varphi(T) - f + f_0,$$
$$N = 10^{27}\ \text{м}^{-3},\quad q = 1.6\cdot 10^{-19}\ \text{Кл},\quad h = 2\cdot 10^{-10}\ \text{м},\quad S = 1,$$
$$P_0 = q\cdot N\cdot S\cdot\frac{{}^1\!/_2\cdot q\cdot E_0}{(a + b + \varphi - f) + f_0}$$

убывает за счет роста стабилизирующей упругости в знаменателе, пока она меньше убывающей сегнетоактивной упругости

$$a = \alpha\cdot(T_0 - T) > b = \beta\cdot(T - T_c)\,,$$

а если упругость мягкой моды становится меньше стабилизирующей, то поляризация начинает убывать с нагреванием

$$a = \alpha\cdot(T_0 - T) < b = \beta\cdot(T - T_c)\,.$$

При температуре перехода $T = T_t < T_0$, меньшей температуры потери устойчивости, исчезает отрицательное слагаемое в знаменателе $\varphi - f = 0$, и поляризация скачком убывает до величины, соответствующей парафазе при этой температуре

$$P = q\cdot N\cdot S\cdot\frac{{}^1\!/\!_2\cdot q\cdot E_{01}}{\beta\cdot(T\cdot K - T_c) + f_0}\,,$$

$$T_0 = 160,\quad T_c = 148,\quad h = 10^{-10},\quad q = 1.6\cdot10^{-19},\quad N = 1.5\cdot10^{26},$$

$$\varphi = 0.001,\quad f = 0.008,\quad E = 0, 40...600,\quad \mathrm{E}_0(E) = E\cdot5\cdot10^5,$$

$$\mathscr{E}_0 = 10^{-11},\quad T = 0, 0.1...200,\quad E_d = 10^7,\quad \beta = 0.002,\quad \alpha = 0.008,$$

$$S_p = 0.1,\ \gamma_d = 1,\quad \gamma = 5,\quad \phi(E, T) = 1\cdot\exp\left[\frac{(T_t(E) - T)^2}{T_t(E)^2}\right],$$

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

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

$$f(E, T) = S_S(E, T)^2\cdot\frac{q^2\cdot N\cdot\Phi(T_t(E) - T)}{\gamma\cdot\mathscr{E}_0},\quad \varphi(E, T) = f(E, T)\phi(E, T)\,,$$

$$E_1(E,T) = -E_d\cdot\Phi(T_t(E) - T) + E_0(E)\,,$$

$$A(E, T) = a(E, T) + b(E, T) + \varphi(E, T) - f(E, T)\cdot S_S(E, T),$$

$$P_1(E, T) = 0,\quad P(E, T) = q\cdot N\cdot S_S(E, T)\cdot\frac{a(E, T)\cdot h + {}^1\!/\!_2\cdot q\cdot E_0(E)}{A(E, T) + \dfrac{q^2\cdot N\cdot S_S(E, T)}{2\cdot\gamma_d\cdot\mathscr{E}_0}}\,. \quad (63)$$

Внешние воздействия, кроме увеличения электрического поля, например, увеличение давления, вызывают уменьшение расстояния $2h$ между потенциальными ямами сегнетоактивного взаимодействия, уменьшение их глубины и увеличение экранирования зарядов в косвенном взаимодействии, что приводит к сближению темпера-

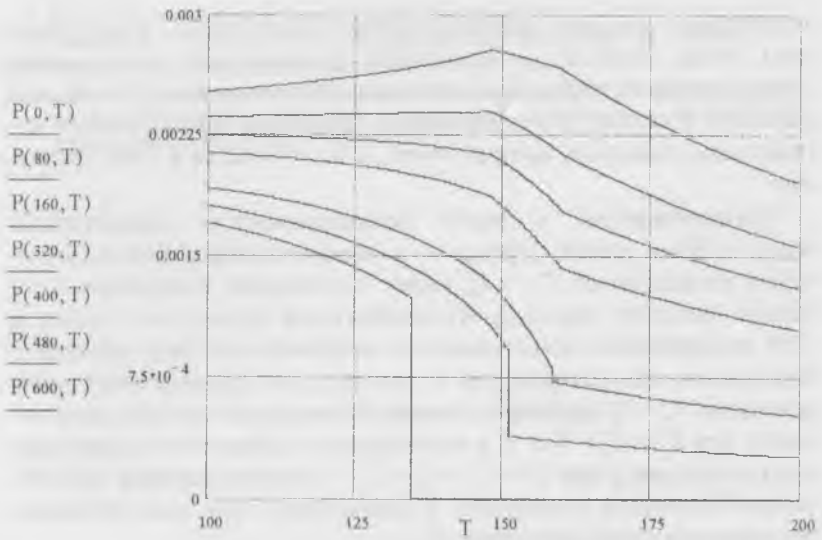


Рис. 7. Зависимость поляризации сегнетоэлектрика от температуры при различных напряженностях внешнего поля.

тур Кюри T_c, потери устойчивости T_0 и разупорядочения псевдоспинов T_K и их совпадению с температурой перехода T_t. Тогда поляризация

$$P = q \cdot N \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{T_0 - T}{T_0}} \cdot \frac{h \cdot \alpha \cdot (T_0 - T) + \frac{q}{2} \cdot E_0}{\alpha \cdot (T_0 - T) + \beta \cdot (T - T_c) - \varphi + f_0}$$

в короткозамкнутом кристалле равна

$$P = q \cdot N \cdot S \cdot \frac{h \cdot \alpha \cdot T_0}{(\alpha - \beta) \cdot (T_0 - T) + \varphi - f + f_0} \cdot \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

вблизи фазового перехода $(\alpha - \beta) \cdot (T_0 - T) << \varphi - f + f_0$, возникает трикритическая точка [8], вблизи которой положения равновесия мягких ионов почти безразличные, потенциальная энергия почти постоянная, и возникают сильные флуктуации поляризации. Сегне-

тоэлектрик с сильной поляризуемостью элементарных ячеек, сильным полем Лоренца — с высокой температурой упорядочения псевдоспинов $T_s >> T_0$, имеет постоянный псевдоспин $S = 1$ вблизи фазового перехода, его поляризация происходит только за счет когерентных смещений мягких ионов, и он относится к типу смещения.

Сегнетоэлектрик с малой поляризуемостью элементарных ячеек, слабым полем Лоренца — с низкой температурой упорядочения псевдоспинов $T_s << T_0$, имеет переменный псевдоспин $S < 1$ вблизи фазового перехода, его поляризация происходит только за счет упорядочения псевдоспинов и он относится к типу порядок—беспорядок. Сегнетоэлектрик с температурой упорядочения псевдоспинов $T_s \sim T_0$, примерно равной температуре потери устойчивости, при $T << T_s = T_0 = T_t$ в сегнетофазе подобен сегнетоэлектрику типа смещения, а при $T >> T_s = T_0 = T_t$ — сегнетоэлектрику типа порядок–беспорядок и относится к смешанному типу, как дейтерированный дигидрофосфат цезия [5].

Заключение

Свойства сегнетоэлектриков существенно зависят от их размеров и формы через влияние деполяризующего поля, так что их поляризация при слабых внешних полях уменьшается при нагревании, несмотря на сильный рост восприимчивости. В сильных внешних полях вблизи фазового перехода должен наблюдаться рост поляризации в соответствии с ростом восприимчивости.

Список литературы

1. *Лайнс М. Е., Гласс А. М.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы.
2. *Блинц Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975.
3. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
4. Акустичекские кристаллы. М.: Наука, 1982.
5. *Галиярова Н. М., Горин С. Ю., Вологирова Л. Х. и др.* // Известия АН СССР. 1990. Сер. Физ. Т. 54. № 4.
6. *Пановски В., Филлипс М.* Классическая электродинамика. М.: Наука, 1963.
7. *Александров А. Ф., Богданкевич А. С., Рухадзе А. А.* Основы электродинамики плазмы. М.: Наука, 1978.
8. *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983.

9. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Наука, 1978.
10. *Пановко Я. Г.* Введение в теорию механических колебаний. М.: Наука, 1991.
11. *Займан Вж.* Электроны и фононы. М.: ИНЛИ, 1962.
12. *Мокеев А. А., Мокеев Ан. А.* // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». ВНИИСИМС: Александров, 1995, с. 267—281.

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ BaB_2O_4

В. П. Солнцев, В. И Тюриков, А. М. Юркин, В. Д. Анцыгин

Введение

Применение низкотемпературной модификации метабората бария — β–BaB_2O_4 (ВВО) для преобразования лазерного излучения в ультрафиолетовую (УФ) область спектра повышает требования к его оптическому качеству, а также к количеству собственных и примесных дефектов, имеющих разрешенные энергетические состояния в запрещенной зоне. Для улучшения качества кристаллов ВВО и повышения эффективности их применения в УФ области спектра необходимо изучить природу этих дефектов, а также исследовать возможности уменьшения их влияния на лучевую прочность и генерационные характеристики.

Одним из наиболее характерных видов дефектов в кристаллах ВВО, выращенных из вязких растворов–расплавов, являются различного рода включения [1, 2]. Они практически всегда присутствуют в центрально–осевой зоне кристаллов, а в случае неблагоприятных условий синтеза и роста могут обнаруживаться почти во всем их объеме. При этом часть примесей помимо включений может входить в структурные и междоузельные позиции номинально чистого кристалла.

Для выяснения природы примесных и собственных дефектов было проведено исследование преднамеренно нелегированных кристаллов α– и β–модификаций ВВО методами оптической спектроскопии, люминесценции и химического анализа.

Методика исследования

Выращивание кристаллов метабората бария проводилось методом Чохральского как из стехиометрического расплава ВВО, так и из растворов ВВО в расплавах Na_2O, NaF и PbO в условиях, близких к опубликованным в [3] и [4], соответственно. Синтез ВВО проводился с использованием реактивов BaO квалификации ОСЧ или ХЧ, $BaCO_3$ и B_2O_3 (или H_3BO_3) квалификации ОСЧ.

В качестве образцов для спектроскопических исследований использовались:

- изготовленные из периферийных частей (лучшего качества) кристаллов BBO нелинейно–оптические элементы для преобразования лазерного излучения $\lambda = 1.064$ мкм в 4–ю и 5–ю гармонику;
- полированные пластины толщиной 2—6 мм, вырезанные из центрально–осевой части були перпендикулярно [0001] и содержащие визуально видимые расплавные включения.

Определение примесного состава ряда образцов кристаллов BBO было выполнено с использованием методик атомной адсорбции и фотокалориметрии. Химический состав раскристаллизованных фаз включений был определен методом микрорентгеноспектрального (МРС) анализа при помощи сканирующего электронного микроскопа–анализатора JSM–35 и электронного микрозонда CAMEBAX–micro. Спектры оптического поглощения кристаллов записывались спектрофотометром Shimadzu 3100 на образцах, помещенных в откачной азотный криостат. Регистрация термостимулированной люминесценции (ТСЛ) осуществлялась спектрометром СДЛ–2; предварительная накачка образца выполнялась в УФ–полосах поглощения светом лампы ДКСШ–1000, прошедшим через монохроматор МДР–2 и соответствующие фильтры. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) снимались на радиоспектрометре РЭ–1301 при комнатной температуре на частоте 9.3 ГГц.

Результаты и их обсуждение

Результаты приведенных в [2] МРС анализов показали присутствие в материале включений преимущественно Ba и Na (B — не определялся). В пересчете на оксидную форму содержание (вес. %) выявленных компонентов включений составило: BaO — 62.1; Na_2O — 6.9; SiO_2 — 0.37; Al_2O_3 — 0.22; MgO — 0.08; K_2O — 0.04; CaO — 0.03. Специальный режим сканирования позволил также выявить в материале включений значительное превышение содержания углерода над фоновым.

Химический анализ (вес. %) некоторых исследовавшихся образцов BBO из периферийных частей буль приведен в таблице.

Типичные спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ при 300 и 80 K номинально чистого BBO:NaF представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что дополнительное поглощение в УФ–области при 300 K практически

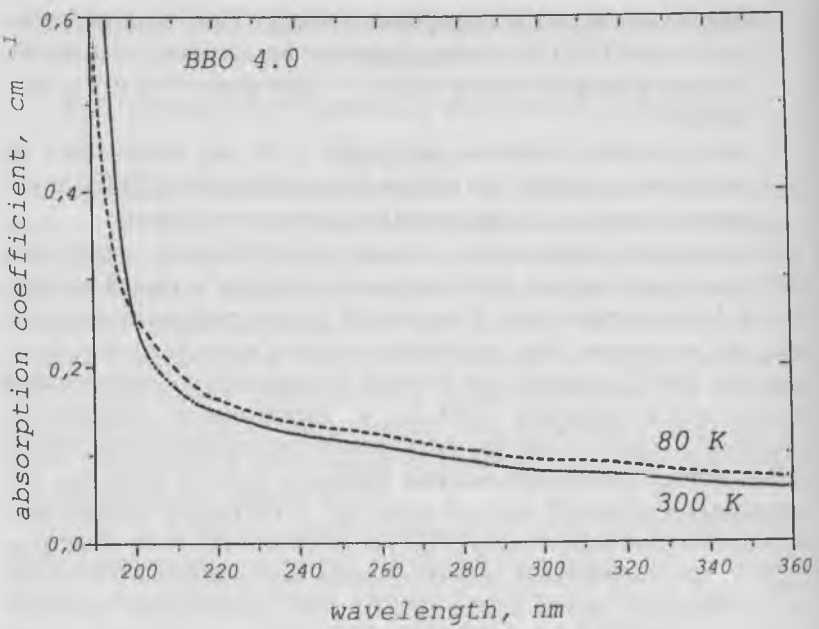


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла β–BaB_2O_4, выращенного с использованием растворителя NaF (β–BBO:NaF).
Толщина пластины 4 мм.

Таблица

Результаты химического анализа (вес. %) кристаллов BBO, выращенных из расплавов различного состава

Образец	BaO	Al	Pb	Na	Mg	Si
β–BBO:NaF	68.44	0.001	0.001	0.0016	< 0.001	< 0.001
β–BBO:Na_2O	68.48	0.001	0.001	0.0018	< 0.001	< 0.001
α–BBO	68.55	0.002	0.002	0.0004	< 0.001	< 0.001
β–BBO:PbO	68.40	0.004	0.260	0.0001	< 0.001	< 0.001

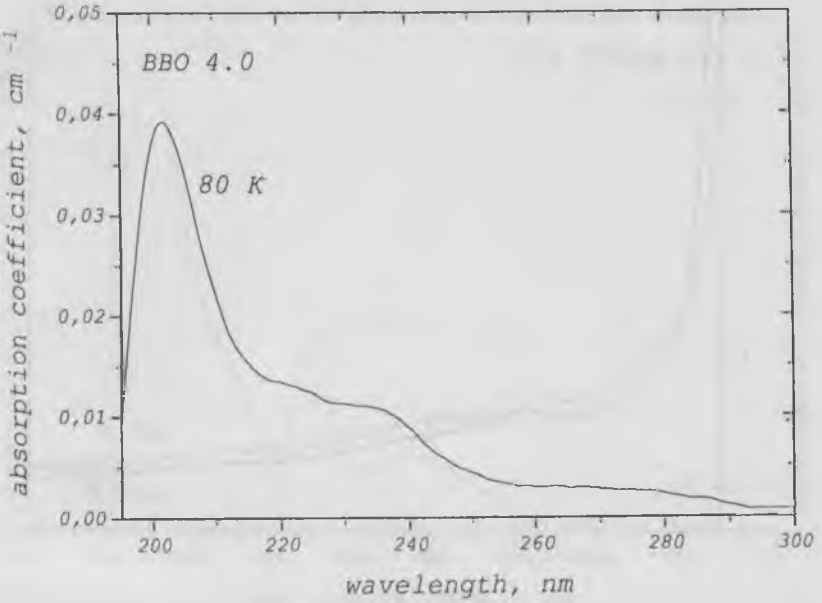


Рис. 2. Спектральная зависимость полос оптического поглощения образца β–BBO:NaF при 80 K.

не наблюдается. Однако при охлаждении образца до 80 K в спектре выделяются три ступеньки, спектральная зависимость которых представлена на рис. 2. Здесь выделяются три полосы поглощения: 190—215 нм с максимумом на 200 нм, 220—250 (234 нм) и 250—295 (275 нм).

Аналогичные полосы наблюдались ранее в образцах, полученных с использованием в качестве растворителя Na_2O [5, 6]. В образцах второго типа — α–BBO, выращенных из стехиометрического расплава (рис. 3, 4), отмеченные полосы имели большую интенсивность и, кроме того, наблюдались более слабые полосы с $\lambda_m = 317$ нм ($\alpha = 0.01$ см$^{-1}$) и вблизи 550 нм ($\alpha = 0.02$ см$^{-1}$). Третий тип образцов BBO содержал заметное количество включений (BBO:PbO) и характеризовался интенсивным поглощением с максимумом вблизи 236 нм (рис. 5).

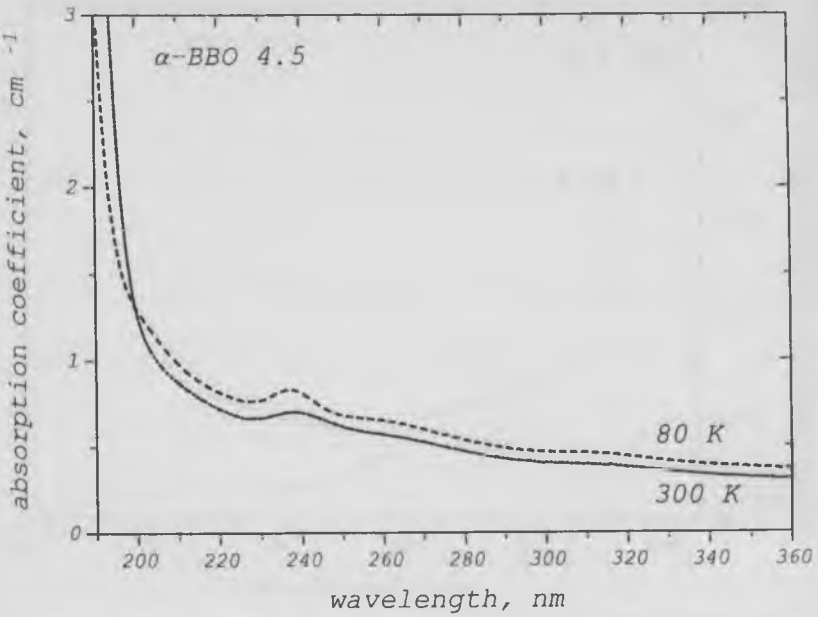


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристалла α–BaB_2O_4 (α–BBO), выращенного из стехиометрического расплава BaB_2O_4.
Толщина пластины 4.5 мм.

Для выяснения природы наблюдаемых полос дополнительного поглощения в УФ области необходимо выполнить исследование ТСЛ этих же образцов. К настоящему времени изучена ТСЛ образца BBO:NaF. Установлено, что спектр этой ТСЛ представляет собой широкую полосу поглощения в области 300—400 нм с максимумом вблизи 350 нм. Зависимость интенсивности ТСЛ от температуры получена при следующих условиях эксперимента: возбуждение образца светом с длиной волны 200—300 нм при 25°C и последующий нагрев со скоростью 0.5°C/c (рис. 6).

Оптическое возбуждение номинально чистых кристаллов светом с λ_m = 250 нм при 80 K приводит к широкому спектру фотолюминесценции в области 300—550 нм, на фоне которой выделяется полоса в области 335—355 нм с максимумом при 344 нм (рис. 7). Следует отметить, что интенсивность люминесценции, возбуждае-

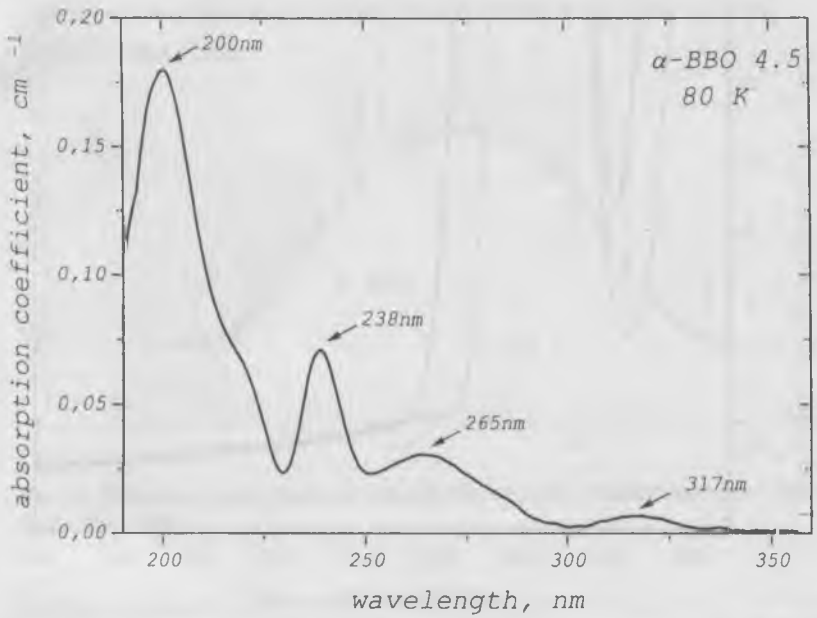


Рис. 4. Спектральная зависимость полос оптического поглощения образца α–BBO при 80 K.

мой светом с $\lambda = 250$ нм сильно зависит (возрастает в 2—3 раза) от предварительного облучения светом с $\lambda = 180$—190 нм. Подобная люминесценция наблюдалась в α–BaB_2O_4 [7], β– и α–BaB_2O_4 [8].

Отмеченная выше температурная зависимость поглощения (рис. 1, 2), аналогичная описанной выше, наблюдалась ранее на образцах невысокого оптического качества с коэффициентом поглощения $\alpha(198\text{ нм}) = 7\text{ см}^{-1}$ [6]. Авторы показали, что появляющиеся при охлаждении кристалла ниже 283 K три полосы оптического поглощения синхронно увеличиваются по интенсивности при понижении температуры и при 250 K достигают насыщения, т. е. при дальнейшем понижении температуры практически не меняются. Такое поведение поглощения объясняется присутствием неконтролируемой примеси донорного типа, которая ионизована при 300 K и поэтому не проявляется в поглощении. При охлаждении ионизованные примесные центры захватывают электроны из зоны проводимости и

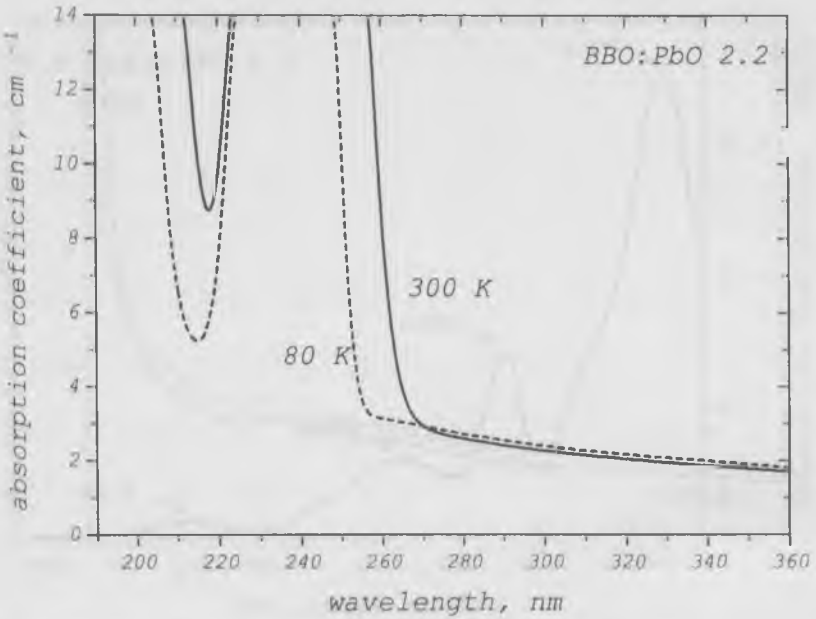


Рис. 5. Спектры поглощения кристалла β–BaB_2O_4, выращенного с использованием растворителя PbO (β–BBO:PbO).
Толщина пластины 2.2 мм.

становятся нейтральными примесными центрами, способными связать возбужденные электрон–дырочные пары и образовать экситоны, которые могут быть получены фотовозбуждением электронов в валентной зоне.

Исследования, проведенные нами на чистых образцах (BBO:NaF, Na_2O), не противоречат вышесказанному, однако наблюдаемое поглощения в УФ–области образцов α–BBO и BBO:PbO при комнатной температуре не может быть полностью объяснено таким представлением. Очевидно, здесь важно, где находятся примесные элементы — в структуре кристаллов или в микровключениях. Кроме того, вхождение примесных атомов в кристалл может приводить к образованию других дефектов (вакансии, неизовалентное замещение атомов решетки, примесь в междоузлии и т. д.).

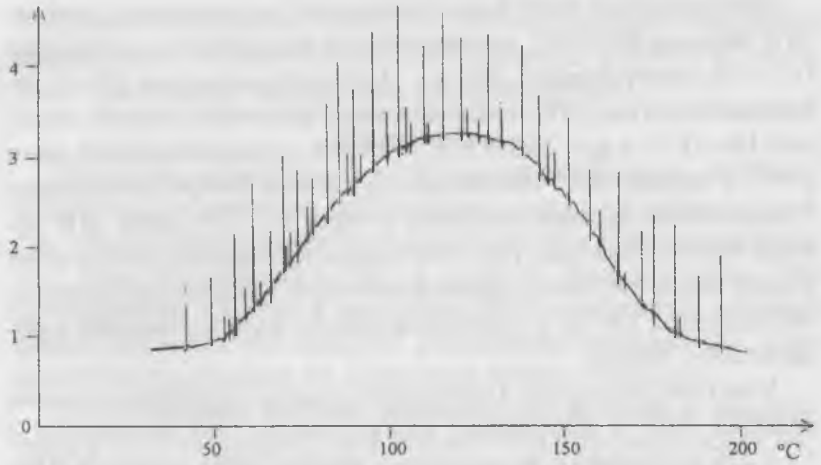


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности люминесценции образца β–BBO:NaF.

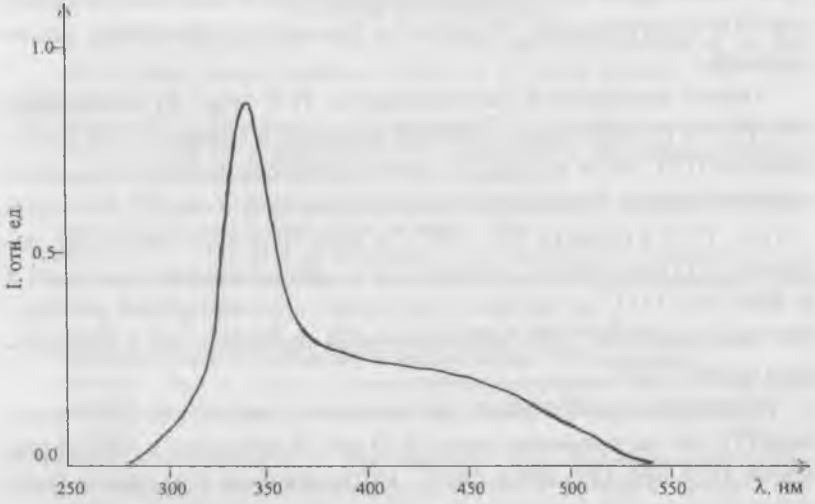


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции кристалла β–BBO:NaF при 80 K.

Для выяснения этого было предпринято исследование спектров ЭПР образца BBO:PbO, предварительно облученного электронами (~ 3—10 электронов/см^2, 300 K). После облучения при 300 K наблюдается сигнал ЭПР, представленный одиночной линией шириной 16—18 Гс с $g_{\parallel} = 2.0058$ и $g_{\perp} = 2.0072$, отождествленной нами с Pb^{3+} в позиции Ba^{2+}. Интенсивность сигнала быстро уменьшалась с увеличением времени выдержки и через 10—15 ч центр ЭПР исчезал почти полностью. При этом запись поглощения до облучения и сразу после облучения показала некоторое уменьшение интенсивности полосы 236 нм и увеличение общего фона поглощения в области 200—300 нм.

Учитывая результаты химического анализа и отмеченную связь спектров ЭПР и поглощения, можно считать, что поглощение с $\lambda_m = 236$ нм связано с вхождением в решетку BBO атомов Pb. При этом возможно как замещение ионов Ba^{3+} на Pb^{2+}, так и нахождение Pb во включениях.

Для более точного установления корреляции между полосами оптического поглощения до и после облучения, а также спектром ЭПР, необходимо исследование температурной зависимости спектров ЭПР и поглощения, что является предметом дальнейших исследований.

Анализ зависимости интенсивности ТСЛ (рис. 6) показывает, что ТСЛ в β–BBO имеет сложный характер и содержит как собственную ТСЛ, так и вклады от пироэлектрической люминесценции, проявляющейся в виде коротких вспышек излучения [5]. Большой сигнал ТСЛ в области 50—180°C в виде плотного частокола выбросов $I(T)$ аналогичен сигналу ТСЛ, наблюдавшемуся ранее в β–BBO:Na_2O [5], где авторы в результате «температурной расчистки» выделили пик ТСЛ, обусловленный примесью Na с максимумом вблизи 130°C.

Результаты исследования легированного натрием α–BBO показали [7], что легирование свыше 0.02 вес. % приводит к появлению пиков ТСЛ при 123, 200 и 240°C. Интенсивность этих пиков была пропорциональна концентрации Na в отличие от пиков ТСЛ при 80—90°C, которые от содержания Na практически не зависели.

Сравнивая результаты работ [5] и [10] с полученными нами, можно предположить, что пик ТСЛ при 130°С в образцах β–BBO:NaF, вероятно, также связан с вхождением Na в решетку BBO.

Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что номинально чистые кристаллы BBO содержат примеси и дефекты, которые при понижении температуры проявляются в виде дополнительных полос поглощения в УФ– и видимой области спектра. При этом основная примесь в кристаллах BBO определяется составом флюса. Показано, что ионы Pb^{2+} изовалентно замещают Ba^{2+} в решетке BaB_2O_4. Позиция Na в структуре требует уточнения.

Для построения наиболее вероятных структурных и энергетических моделей центров, образующихся при вхождении ионов Na^{+}, Pb^{2+} и др. в структуру BaB_2O_4, а также выяснения влияния их на нелинейно–оптические свойства кристаллов планируется выполнить цикл исследований на специально легированных примесными элементами кристаллах BBO.

Список литературы

1. *Cheng L. K., Bosenberg W., Tang C. L.* Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate crystals // J. Crystal Growth. 1998. V. 89. P. 553.
2. *Цветков Е. Г., Томиленко А. А., Храненко Г. Г. и др.* Исследование включений и условий их формирования при выращивании кристаллов метабората бария // Кристаллография. 2000. Т. 45 (в печати).
3. *Itoh K., Mazumo F.* β–barium borate single crystal growth by direct Czochralski method // J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 728.
4. *Цветков Е. Г., Юркин А. М.* Некоторые представления об особенностях выращивания объемных кристаллов метабората бария // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 1142.
5. *Анцыгин В. Д., Гусев В. А., Кох А. Е., Юркин А. М.* Особенности поглощения метабората бария // Автоматика и электрометрия. 1999 (в печати).
6. *Zhang G., Yang Y., Zhang C.* Low temperature absorption steps near ultraviolet intrinsic edge in beta barium metaborate // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 53. P. 1019.
7. *Валбис Я. А., Ивлева Л. И., Кузминов Ю. С. и др.* Люминесценция кристаллов α–BaB_2O_4 // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. Вып. 2. С. 308.
8. *Любецкий С. Л., Барышев С. А., Геркен В. А., Ермаков Г. А.* Влияние фазового состава на термолюминесценцию в кристаллах BaB_2O_4 // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. Вып. 4. С. 905.

9. *Адамиев В. Т., Бурак Я. В., Панасюк М. Р., Теслюк Н. М.* Пироэлектролюминесценция бета-бората бария // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 4. С. 62.
10. *Sabharwal S. C., Sangeeta.* Effect of sodium doping on thermoluminescence and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single crystals // J. Crystal Growth. 1998. V. 187. P. 253.

РЕЛАКСАЦИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ДТГС ПРИ КОММУТАЦИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

М. В. Колышева, В. В. Иванов, Е. А. Клевцова

В данной работе диэлектрическим методом изучались процессы переполяризации сегнетоэлектрического кристалла дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС). Установлено, что зависимость диэлектрической проницаемости от времени $\varepsilon(t)$ после коммутации поля носит немонотонный характер — сначала быстрое возрастание, затем медленный релаксационный спад. Устанавливается взаимосвязь наблюдаемых явлений с диэлектрической вязкостью в кристалле ДТГС.

Показано, что в широком интервале значений внешних полей и температур спадающая часть $\varepsilon(t)$ хорошо аппроксимируется выражением: $\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_{ср})^{\alpha})$, где $0 < \alpha < 1$ и τ–константы, что говорит о приемлемости для кристалла ДТГС представления о целом наборе времен релаксации. Изучено также влияние внешнего электрического поля и температуры на процессы переполяризации.

Введение

Релаксационным процессам переключения сегнетоэлектриков посвящено множество работ. Наиболее подробно процессы переполяризации исследовались методом эффекта Баркгаузена [1]. Этот метод является наиболее чувствительным к структурным изменениям и внешним воздействиям. В связи с этим различают сегнетоэлектрические скачки Баркгаузена (после воздействия электрического поля) [2], сегнетоэластические (воздействие механического напряжения) [3] и тепловой эффект Баркгаузена (при изменении температуры) [4]. Плодотворным оказалось введение В. М. Рудяком понятия диэлектрической вязкости [5] и развитие соответствующей феноменологической теории [6, 7].

Однако информацию о процессах, протекающих в сегнетоэлектриках после воздействия электрического поля, механического напряжения, изменения температуры, можно получать, изучая временные зависимости: тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ [8], диэлектрической проницаемости с [9—13], поляризации P [14] и других величин.

В настоящее время данные о релаксационных процессах, происходящих в сегнетоэлектриках после различных внешних воздействий довольно противоречивы. В работах [1, 8—10] временной процесс установления равновесного состояния подчиняется экспоненциальному закону с одним или двумя временами релаксации. Но в [12—14] процесс релаксации системы к положению равновесия описывается более сложными выражениями $\sim \exp(-(t/\tau_{cp})^{\alpha})$ (эмпирический закон Кольрауша), где $0 < \alpha < 1$ и τ_{cp} — константы [12], $\sim \ln t$ [13], $\sim 1/t^{n}$ [14]. Это может быть связано с различием методов исследования, способов выведения кристаллов из состояния равновесия, релаксирующих величин и объектов исследования.

Целью настоящей работы являлось исследование релаксационных процессов переключения в дейтерированном кристалле триглицинсульфата методом изучения временных зависимостей диэлектрической проницаемости ε.

Методика и объекты исследования

Измерения ε проводились мостовым методом. Образцы представляли собой пластины *Y*–среза толщиной 0.8 мм с электродами из напыленного в вакууме серебра. Погрешность измерения емкости не превышала 5 %. Температура образцов стабилизировалась термостатом. Измерения проводились в режиме переполяризации. Перед измерением образец монодоменизировался электрическим полем, после чего на него подавалось поле противоположной полярности и проводилось измерение временной зависимости емкости. Изменяя величину и направление внешнего поля и температуру, можно было исследовать их влияние на процессы переполяризации.

Экспериментальные результаты

Как показывают экспериментальные данные, после коммутации внешнего электрического поля, приложенного к кристаллу ДТГС, зависимость диэлектрической проницаемости ε от времени носит немонотонный характер: сначала ε резко (в течение от 1 с до 2 мин) возрастает до максимального значения ε_0, а затем медленно (от 1 мин до 1.5 ч) релаксирует к равновесному значению ε_{∞} (рис. 1, *a*, кривая 2). При этом величина внешнего электрического поля E_e должна быть больше некоторого значения E_0. Если же $E_e < E_0$, то ε

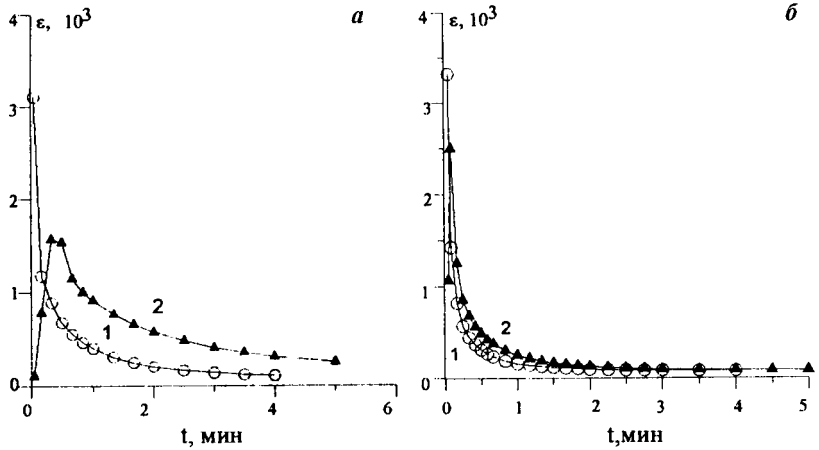


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от времени, полученные для кристалла ДТГС после коммутации поля $E_e = 0.2$ кВ/см (*а*) и $E_e = 0.5$ кВ/см (*б*) при температуре $T = 40$°С, соответствующие различным направлениям внешнего поля по отношению к внутреннему.
1 — $E_e \uparrow\uparrow E_i$, 2 — $E_e \uparrow\downarrow E_i$.

не меняется, т. е. переполяризации нет (E_0 аналогично полю старта в эффекте Баркгаузена [1]). Такое поведение ε после коммутации внешнего поля с $+E$ на $-E$ наблюдалось при температурах, меньших температуры Кюри ($T_C = 59$°С).

В данной работе нами исследовались спадающие участки зависимостей ε(t). Исследования проводились в широком интервале полей (до 700 В/см) и температур (от 20°С до $T_C = 59$°С). В области температур выше T_C диэлектрическая проницаемость не изменяется при коммутации поля. Поэтому изменение ε со временем после коммутации внешнего поля, на наш взгляд, связано с перестройкой доменной структуры.

Исследования показывают, что физическая картина релаксационного процесса зависит от величины и направления внешнего коммутируемого поля E_e по отношению к внутреннему E_i и температуры T.

Рис. 1, *а* иллюстрирует влияние направления внешнего поля на временные зависимости ε. Кривая 1 соответствует сонаправленным

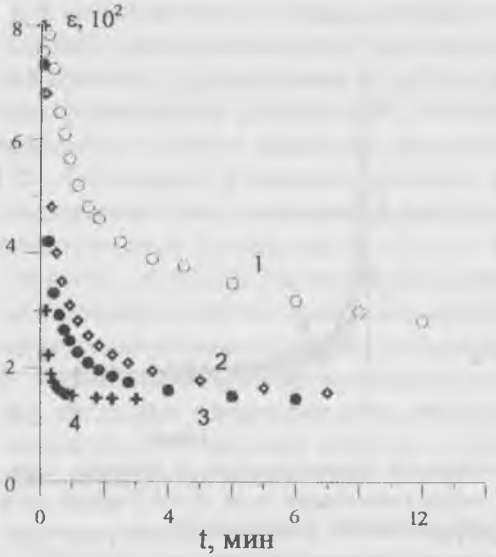


Рис. 2. Временные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для кристалла ДТГС при $T = 25$°C после коммутации внешнего поля различной величины.
1 — 0.2 кВ/см; 2 — 0.4 кВ/см; 3 — 0.6 кВ/см; 4 — 0.8 кВ/см.

векторам E_e и E_i, кривая 2 — противоположно направленным E_e и E_i. Из этого рисунка видно, что при $E_e \uparrow\uparrow E_i$ процессы переполяризации протекают быстрее, чем в случае $E_e \uparrow\downarrow E_i$. Наибольшее различие релаксационных явлений в зависимости от направления внешнего поля проявляется в малых внешних полях. При увеличении E_e влияние внутреннего поля уменьшается (рис. 1, *б*).

На рис. 2 приведены примеры, которые иллюстрируют влияние величины внешнего коммутируемого поля. Из этого рисунка видно, что процесс переполяризации ускоряется при увеличении E_e.

На рис. 3 показано влияние температуры на временную зависимость ε. При возрастании T возрастает ε_∞ и ε_0, а также скорость изменения электрического состояния образца.

В самом общем случае спадающая часть зависимости $\varepsilon(t)$ описывается выражением:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\Phi(t), \qquad (1)$$

где $\varepsilon(t)$ — текущее, ε_0 — максимальное, ε_∞ — установившееся значение диэлектрической проницаемости, t — время. Обозначим

$$(\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = y(t). \qquad (2)$$

Задача состояла в том, чтобы найти функцию $\Phi(t)$, которая наилучшим образом соответствовала бы экспериментальным зависимостям $y(t)$.

Изначально мы исходили из предположения, что $\varepsilon(t) \sim \exp(-t/\tau)$, где τ — время релаксации. Справедливость такой аппроксимации проверялась построением зависимости $-\ln y$ от t. На рис. 4 изображены зависимости $-\ln y = f_1(t)$ для различных значений внешнего коммутируемого поля E_e. При $T = 38°C$ в поле $E_e = 0.2$ кВ/см (рис. 4, *а*) в течение некоторого интервала времени действительно $-\ln y \sim t$, т. е. $\varepsilon(t) \sim \exp(-t/\tau)$, но при увеличении поля E_e зависимость $-\ln y = f(t)$ становится более изогнутой и линейный участок совсем пропадает (рис. 4, *б, в*). Аналогичные построения были проведены в широком интервале полей (до 0.7 кВ/см) и температур (от 20°C до 59°C). При других значениях температур в любых полях линейный участок зависимости $-\ln y = f(t)$ может отсутствовать. Таким образом в большинстве исследованных случаев ε в ДТГС спадает не по экспоненциальному закону.

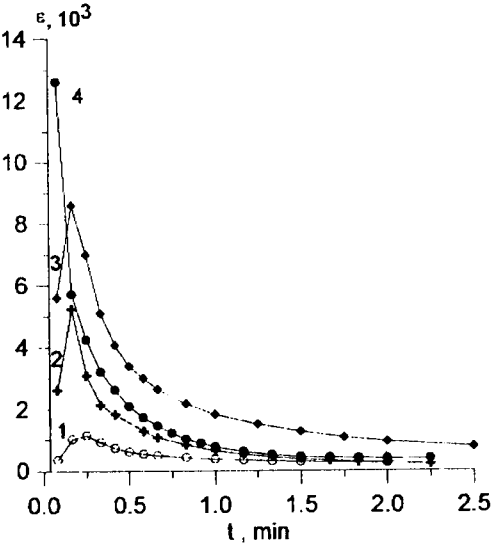


Рис. 3. Временные зависимости диэлектрической проницаемости для кристалла ДТГС при внешнем поле E_e 0.3 кВ/см при различных значениях температуры.
1 — $T = 30°C$; 2 — 40°C; 3 — 50°C; 4 — 57°C.

При подборе функции $\Phi(t)$, наилучшим образом описывающей экспериментальные результаты, мы проанализировали зависимости, встречающиеся в работах по исследованию различных релаксационных явлений в сегнетоэлектриках

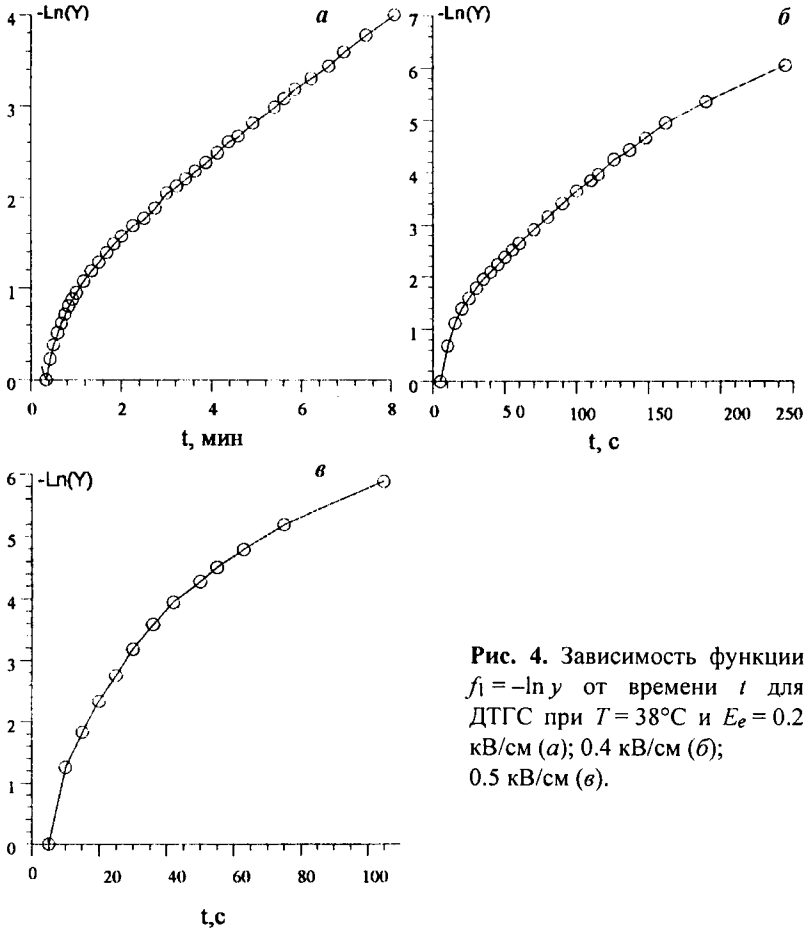


Рис. 4. Зависимость функции $f_1 = -\ln y$ от времени t для ДТГС при $T = 38°C$ и $E_e = 0.2$ кВ/см (*а*); 0.4 кВ/см (*б*); 0.5 кВ/см (*в*).

$$\varepsilon(t) \sim 1/t; \quad \varepsilon(t) \sim 1 - \ln t; \quad \varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_{cp})^{\alpha}), \tag{3}$$

где τ_{cp} — среднее время релаксации.

Справедливость подобных аппроксимаций проверялась построением временных зависимостей обратных к (3) функций:

$$1/y = f_2(t); \quad \exp(1 - y) = f_3(t); \quad (-\ln y)^{1/\alpha} = f_4(t). \tag{4}$$

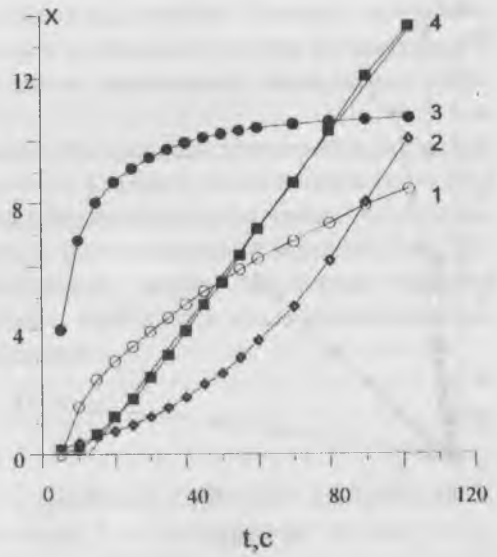


Рис. 5. Зависимость функции X от времени t для ДТГС при $T = 38°C$ и $E_e = 0.3$ кВ/см.
1 — $f_1 = 2\ln y$; 2 — $f_2 = 0.25/y$; 3 — $f_3 = 4\exp(1 - y)$; 4 — $f_4 = \ln^2 y$;
где 2, 0.25, 4 — масштабные коэффициенты.

На рис. 5 изображены функции $f_1(t), f_2(t), f_3(t), f_4(t)$ для $E_e = 0.35$ кВ/см и T = 38°C, кривая 1 соответствует $\varepsilon(t) \sim \exp(-t/\tau)$, 2 — $\varepsilon(t) \sim 1/t$; 3 — $\varepsilon(t) \sim 1 - \ln t$; 4 — $\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_{cp})^{1/2})$. Только кривая 4 является прямой линией (для $\alpha = 1/2$), то есть при данных внешних условиях наилучшим является приближение:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\exp(-(t/\tau_{cp})^{1/2}). \qquad (5)$$

Аналогичный подбор константы α был проведен в широком интервале полей (до 0.7 кВ/см) и температур (20—59°C). Во всех исследованных случаях диэлектрическая проницаемость в ДТГС спадает по эмпирическому закону Кольрауша:

$$\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_{cp})^{\alpha}), \qquad (6)$$

где $0 < \alpha < 1$. При этом константа α принимает различные значения в зависимости от совокупности внешних условий. Среднее время релаксации τ_{cp} может быть вычислено как котангенс угла наклона прямой на графике зависимости $-\ln y^{1/\alpha} = f_4(t)$:

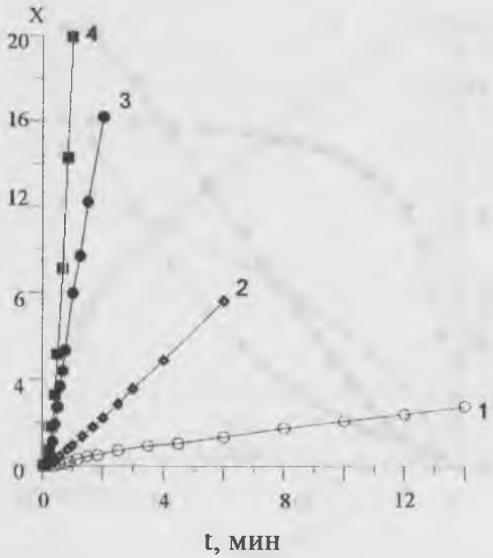


Рис. 6. Зависимости $X_4(t) = (-\ln y)^{1/\alpha}$, построенные для ДТГС при различных значениях внешнего поля при $T = 25°C$.
1 — $E_e = 0.2$ кВ/см;
2 — $E_e = 0.4$ кВ/см;
$X_4 = (-\ln^3 y)/5$;
3 — $E_e = 0.8$ кВ/см;
$X_4 = (-\ln^5 y)/250$;
4 — $E_e = 1$ кВ/см;
$X_4 = (\ln^6 y)/400$;
где 1/5, 1/250, 1/400 — масштабные коэффициенты.

$$\tau_{cp} = \operatorname{ctg} \varphi = t/((-\ln y)^{1/\alpha}). \qquad (7)$$

Константы α и τ зависят от величины и направления внешнего поля. Рис. 6 показывает изменение α при увеличении E_e. $1/\alpha$: $2 \to 3 \to 5 \to 6$, т. е. α уменьшается $1/2 \to 1/3 \to 1/5 \to 1/6$. При этом α для $E_e \uparrow\uparrow E_i$ меньше, чем для $E_e \uparrow\downarrow E_i$. Среднее время релаксации, вычисленное по формуле (7), при увеличении поля уменьшается при всех исследованных значениях температур и для $E_e \uparrow\uparrow E_i$ τ_{cp} всегда меньше, чем для случая $E_e \uparrow\downarrow E_i$.

Обсуждение

Немонотонный характер зависимости ε от t в ДТГС, на наш взгляд, связан с процессами переключения, происходящими в кристалле после коммутации внешнего электрического поля. При этом переход сегнетоэлектрического кристалла из одного монодоменного состояния в другое протекает следующим образом: сначала на дефектах происходит зародышеобразование доменов противоположного знака. Для их образования необходима некоторая энергия (отсюда существование поля старта), затем образовавшиеся домены начинают расти, и процесс зародышеобразования сменяется ре-

лаксационным движением доменных стенок. Поэтому на графике зависимости $\varepsilon(t)$ имеются два различных участка (возрастание и спад), которые связаны с двумя различными механизмами переключения.

Исследования показывают, что процессы перестройки доменной структуры происходят не только в момент переключения поля, но и в течение значительного времени после переключения. Это говорит о наличии в сегнетоэлектриках диэлектрической вязкости [1, 6, 7].

Согласно феноменологической теории вязкостных явлений переход сегнетоэлектрического кристалла в новое равновесное состояние описывается уравнением:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{E_e}{\beta}(P_0 - P), \tag{8}$$

где P — поляризация, P_0 — равновесное значение поляризации, E_e — внешнее электрическое поле, β — коэффициент диэлектрической вязкости, являющийся характеристикой переключательных свойств кристалла.

Действительно, выражение (8) находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными, полученными диэлектрическим методом: скорость изменения электрического состояния сегнетоэлектрика уменьшается при приближении к состоянию равновесия (рис. 1) и увеличивается при увеличении внешнего электрического поля E_e (рис. 2).

При увеличении E_e энергия доменных стенок возрастает, и процессы переключения ускоряются. Об этом говорит уменьшение среднего по образцу времени релаксации τ_{cp} при росте E_e.

Для униполярных кристаллов существенную роль в протекании процессов переполяризации играет внутреннее поле E_i. Если внешнее поле $E_e \uparrow\uparrow E_i$, то суммарное электрическое поле внутри образца $E_{\uparrow\uparrow} = E_e + E_i$, и если $E_e \uparrow\downarrow E_i$, то $E_{\uparrow\downarrow} = E_e - E_i$. Таким образом, в первом случае процессы переключения будут протекать быстрее, чем во втором, то есть при $E_e \uparrow\uparrow E_i$ внутреннее поле способствует переполяризации, а при $E_e \uparrow\downarrow E_i$ препятствует им. Это подтверждает рис. 1 и то, что при $E_e \uparrow\uparrow E_i$ среднее время релаксации, вычисленное по формуле (7) всегда меньше, чем в случае $E_e \uparrow\downarrow E_i$. При этом, чем

больше величина внешнего поля E_e, тем менее ощутимым будет влияние на процессы переполяризации E_i.

При увеличении температуры максимальное ε_0, равновесное ε_∞ значение диэлектрической проницаемости и разность $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ возрастают (рис. 3). При этом видно, что увеличивается и скорость изменения электрического состояния кристалла. На наш взгляд это связано с увеличением подвижности доменных стенок при возрастании температуры. Естественно, что ε никак не меняется после коммутации поля, если $T > 59$°C, так как такая температура соответствует парафазе.

Математическая обработка спадающих участков кривых для ДТГС показала, что процессы переполяризации не такие простые, чтобы описывать их экспоненциальным законом с одним (двумя) временами релаксации. В реальном сегнетоэлектрике ДТГС величины потенциальных барьеров, которые нужно преодолевать доменной стенке, неодинаковы, т. е. этот кристалл можно представить как совокупность различных релаксаторов, каждый из которых релаксирует к равновесному состоянию по экспоненциальному закону, поэтому для кристалла ДТГС является целесообразным представление о целом наборе времен релаксации.

Выводы

1. Установлено, что релаксация диэлектрической проницаемости в кристалле ДТГС в широком интервале значений внешнего поля и температуры при коммутации поля с $+E$ на $-E$ описывается эмпирическим законом Кольрауша: $\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau)^\alpha)$, где $0 < \alpha < 1$, τ — среднее время релаксации, что говорит о приемлемости для этого кристалла представления о спектре времен релаксации.

2. Показано, что немонотонная зависимость $\varepsilon(t)$ после коммутации поля связана с перестройкой доменной структуры.

3. Выяснено, что увеличение внешнего коммутируемого поля, приложенного к кристаллу ДТГС, приводит к уменьшению постоянной α.

4. Показано, что в кристаллах ДТГС внутреннее поле при малых значениях внешних полей способствует протеканию процессов переполяризации, если $E_e \uparrow\uparrow E_i$, и препятствует им, если $E_e \uparrow\downarrow E_i$. При увеличении внешнего поля влияние униполярности на процессы

переключения ДТГС уменьшается, а переполяризация в кристаллах ускоряется.

Список литературы

1. *Рудяк В. М.* Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М., 1986. С. 243.
2. *Рудяк В. М.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. С. 1586.
3. *Рудяк В. М.* Сегнетоэлектрические кристаллы. Калинин, КГУ, 1980.
4. *Румянцев В. С., Рудяк В. М.* // Изв. ВУЗов. Сер. физ. 1975. № 5. С. 121.
5. *Рудяк В. М.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. С. 171.
6. *Колышева М. В., Рудяк В. М.* Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь. 1995. С. 101.
7. *Kolysheva M. V.* // Ferroelectrics. 1998. V. 214. P. 279.
8. *Гриднев С. А., Попов В. М., Шувалов Л. А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1226.
9. *Камышева Л. Н., Сидоркин А. С., Зиновьева И. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1057.
10. *Дрождин С. Н, Куянцев М. А.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 8. С. 1542. *Рудяк В. М.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 798.
11. *Sakata H., Hamano K., Ema K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. № 12. P. 4242—4254.
12. *Novotna V., Fousek J., Kroupa J., Hamano K.* // Solid State Commun. 1991. V. 77. № 11. P. 821.
13. *Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С.* // ЖТЭФ. 1996. Т. 110. Вып. 1(7). С. 298—310.
14. *Гладкий В. В., Кириков В. А., Нехлюдов С. В., Иванова Е. С.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 11. С. 2046—2052.

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОР В РАСТВОРИМОСТИ, СВЕРХРАСТВОРИМОСТИ И РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Б. И. Кидяров *3*

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КВАРЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH
В. Н. Румянцев *16*

САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ
В. Т. Томас, С. П. Демин, Д. А. Фурсенко, Т. Б. Беккер *39*

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ
Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин *54*

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА ИЗ ПРИРОДНЫХ КАЛЬЦИТОВ
А. Д. Есиков, В. А. Бобров, В. В. Дронов, В. И. Лютин, В. Е. Хаджи, Д. А. Есиков *59*

SUPRAMOLECULAR CRYSTALLISATIONS IN CONCENTRATED SUSPENSIONS OF MONODISPERSE SPHERICAL SILICA PARTICLES
V. V. Serdobintseva, D. V. Kalinin *68*

РОЛЬ УГЛОВ РОСТА И СМАЧИВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ ИЗ РАСПЛАВА
В. В. Баковец *72*

МОРФОЛОГИЯ ГРАНЕЙ РОСТА И ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИЗУМРУДА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ФЛЮСА
В. В. Федотова, Г. Л. Бычков, С. В. Ширяев, Л. А. Курневич, С. Н. Барило, В. Т. Коява, Т. В. Смирнова, Н. И. Леонюк *84*

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ САМОАКТИВИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМФТОРИДОВ
С. С. Коляго, Р. Л. Дунин–Барковский, О. В. Дроздова, В. А. Смирнов . . *102*

О ФАЗЕ Ag_5GaS_4 В СИСТЕМЕ Ag—Ga—S
Б. Г. Ненашев, В. С. Павлюченко *111*

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $BaBiO_{3\pm y}$
С. В. Ширяев, А. Г. Солдатов, С. Н. Барило, В. М. Финская *117*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО
В. Г. Косушкин *125*

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ α–Bi_2O_3 ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ
Ю. Ф. Каргин, А. В. Егорышева, Э. А. Кравченко, В. Ю. Воеводский . . . *132*

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdTe И $Cd_{1-x}Zn_xTe$
П. Г. Криницын, С. П. Попов, Ю. А. Чульжанов, Г. М. Рылов *140*

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАВЛЕНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.33; 0.50; 0.67)
Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов *150*

МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ln_{1-x}Me^{II}_xMnO_3$ (Ln = La—Eu, Me^{II} = Sr, Ca), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ВЧ ПЛАВЛЕНИЯ
Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов, Ю. М. Байков, Л. И. Арутюнян *155*

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $LnMnO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Er)
Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов, Ю. М. Байков *162*

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$, ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА
Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, А. И. Шелых, Н. Ф. Картенко, Ю. М. Байков *166*

РАСТВОР–РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СОСТАВ, ОДНОРОДНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ $(Y, Nd)Al_3(BO_3)_4$ И $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4$
Е. В. Копорулина, Н. И. Леонюк, А. В. Мохов, П. Н. Самородский 169

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА
Е. П. Шванский, Н. И. Леонюк, Д. Бочелли, Л. Риги 178

ОСОБЕННОСТИ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Ge (Ga) В УСЛОВИЯХ ОСЛАБЛЕННОЙ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ
Ю. А. Серебряков, Б. Г. Захаров, Е. Н. Коробейникова, В. Н. Власов, А. В. Егоров, И. А. Прохоров 187

ИЗМЕРЕНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСТУЩЕЙ ИЗ РАСПЛАВА ГРАНИ (211) $Ge_4Bi_3O_{12}$
В. Д. Голышев, М. А. Гоник, В. Б. Цветовский 198

ХАРАКТЕР ТЕПЛОВЫХ УСЛОВИЙ ПРИ РОСТЕ Ge МЕТОДОМ ОТФ
В. Д. Голышев, М. А. Гоник, М. П. Марченко, И. В. Фрязинов, В. Б. Цветовский 218

УПРАВЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫМ ПОЛЕМ И ПРОЦЕССОМ КОНВЕКЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ
А. Е. Кох, Н. Г. Кононова, П. В. Мокрушников 234

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСЕВОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ У ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ β–BaB_2O_4
В. А. Гец, О. С. Ильина, А. Е. Кох 257

МОНОКРИСТАЛЛЫ $NaBi(WO_4)_2$ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ЧЕРЕНКОВА ЧАСТИЦ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ
Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, Е. В. Полянский, Г. Л. Ахметова 263

К ПРОБЛЕМЕ СИНТЕЗА РЕАЛЬНОГО ЛАЗУРИТА
В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, К. Е. Кузнецов 278

ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СПЛАВА
30 % Cr—15 % Co—3 % Mo—0.3 % Al
В. С. Шубаков, Н. В. Менушенкова, Б. А. Самарин 291

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА
КАДМИЯ И НИОБАТА ЛИТИЯ
В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, А. А. Деревянко 297

ADVANCES IN CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATIONS
OF GALLIUM PHOSPHATE, $GaPO_4$. COMPARED PROPERTIES OF
THE KNOWN QUARTZ-LIKE CRYSTALS
P. Yot, O. Cambon, A. Goiffon, D. Balitsky, E. Philippot, B. Capelle,
J. Detaint 308

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АЛМАЗА
В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ КАРБОНАТОВ
Ю. М. Борздов, А. Г. Сокол, А. Ф. Шацкий 323

ОСОБЕННОСТИ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ПРИ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В КАРБОНАТ-УГЛЕРОДНЫХ
И МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМАХ
А. Г. Сокол, А. А. Томиленко, Г. А. Пальянова 330

ФОРМЫ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА
В СИСТЕМЕ $CaCO_3$—C
А. Ф. Хохряков, Д. А. Баев, Ю. Н. Пальянов 337

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЗОТА НА ПРОЦЕССЫ РОСТА АЛМАЗА
В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ—УГЛЕРОД
Ю. М. Борздов, И. Н. Куприянов, А. В. Ефремов, Ю. Н. Пальянов 342

НОВЫЕ «КАРБОНАТНЫЕ» СИНТЕЗЫ АЛМАЗА
В РАСТВОРАХ-РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ
$(Na, K, Li)_2(Ca, Mg)(CO_3)_2$—УГЛЕРОД ПРИ 8.5—9.5 ГПа
Ю. А. Литвин, К. А. Алдушин 352

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ
УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВОВ
В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ГЕНЕЗИСА АЛМАЗА
И. И. Федоров, А. А. Чепуров 363

РОСТ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ
Р. Л. Дунин–Барковский, А. Р. Дунин–Барковский, О. В. Дроздова, С. С. Коляго, Е. М. Кожбахтеев, Е. Е. Лисицына, А. А. Марьин, В. А. Смирнов *370*

TOP–SEEDED SOLUTION GROWTH OF CLBO CRYSTALS, THE OPTICAL INGOMOGENEITY
N. A. Pylneva, N. G. Kononova, A. M. Yurkin, A. E. Kokh, G. G. Bazarova, V. I. Danilov, I. A. Lisova, N. L. Tsirkina *379*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ Ge, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТФ
О. М. Алимов, К. Е. Аношин, В. Д. Голышев, М. А. Гоник, Л. В. Рябыкина, С. В. Быкова, В. Б. Цветовский *391*

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА
В. М. Дубовская, Е. В. Кортунова, В. И. Лютин *408*

МИКРОСТРУКТУРЫ, МЕХАНИЗМЫ РОСТА И ГЕОМЕТРО–ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИДЕАЛЬНЫХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА И БЕРЛИНИТА
К. П. Семенов *412*

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА, ВЫРАЩЕННЫХ НА ЗАТРАВКАХ РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ
И. В. Нефедова, В. Л. Бородин *422*

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА С НОРМИРУЕМОЙ И МИНИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ
В. Е. Хаджи, Ф. А. Белименко, Л. А. Гордиенко, Л. И. Поткин, Л. Д. Белименко *429*

О СВЯЗИ АНАТОМИИ КРИСТАЛЛОВ И ОПТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ В СОЕДИНЕНИЯХ СТРУКТУРНОГО ТИПА БЕРИЛЛА
Т. В. Демина, М. А. Михайлов *455*

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКАНСИОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ КОРУНДОВ С ДОБАВКАМИ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЕРНЕЙЛЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ
Д. М. Левин, В. П. Герасимов, Ф. Х. Гусейнов *473*

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ α–$LiIO_3$
В. И. Тюриков, И. Ф. Канаев ***480***

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Bi_{24}B_2O_{39}$
А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин, В. В. Волков, В. И. Бурков ***488***

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕЗАРЯДКИ ЭЛЕМЕНТОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ В КРИСТАЛЛАХ СИЛЛЕНИТОВ
А. В. Егорышева, В. И. Бурков, Ю. Ф. Каргин ***499***

СВЯЗЬ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ
Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, И. И. Сорокина, Н. А. Хохонина ***517***

ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, Д. В. Макаров, И. В. Бирюкова, Ю. А. Серебряков, О. Э. Кравченко, В. Т. Калинников ***524***

ДИНАМИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛАХ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ И ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ ПРИ ИХ НЕОДНОРОДНОМ НАГРЕВЕ
Е. В. Зайцева, М. Г. Лысанов, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов ***540***

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА НЕКОТОРЫЕ МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА
Т. К. Соловых ***552***

ВЛИЯНИЕ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ПОЛЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ И ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА
А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев ***556***

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ BaB_2O_4
В. П. Солнцев, В. И Тюриков, А. М. Юркин, В. Д. Анцыгин ***604***

РЕЛАКСАЦИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ДТГС ПРИ КОММУТАЦИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
М. В. Колышева, В. В. Иванов, Е. А. Клевцова ***615***

ТРУДЫ
IV Международной конференции
«Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».
18—22 октября 1999 г.
Александров

Том 1

Редактор Ю. А. Белякова

Набор и оригинал-макет А. Семенкович
Сдано в набор 31.05.1999.
Подписано к печати 05.09.1999.
Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Тираж 200. Заказ 395

Отпечатано в типографии
Патриаршего издательско-полиграфического центра
г. Сергиев Посад
Тел./факс 721-26-45