

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 2

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 2. Александров: ВНИИСИМС, 1999. 768 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ — ОСНОВА КЛАССИФИКАЦИИ И ПОИСКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Б. И. Кидяров

Современное материаловедение и физика конденсированных сред, изучив многие физические свойства кристаллов простых химических соединений, все более сдвигаются в направлении синтеза, исследования и анализа свойств искусственных и природных многокомпонентных материалов и минералов [1—4]. Эта комплексная междисциплинарная проблема включает в себя как задачи прогноза состава, конструирования новых кристаллических соединений, так и теоретического и феноменологического предсказания их структуры и свойств [3—9]. Поиск новых эффективных материалов прикладной физики и электроники неизбежно предполагает разработку адекватных моделей классификации наиболее широко используемых классов веществ, позволяющих прогнозировать свойства вновь синтезируемых мультинарных соединений на основе известных данных о совокупности микро- и макросвойств простых и сложных кристаллов. В частности, ранее нами была выявлена эмпирическая модель нелинейно-оптических свойств бинарных и тернарных оксидов, подходящая также для подобного анализа других ацентричных свойств кристаллов, поиска и прогноза свойств новых твердотельных многокомпонентных материалов [10].

В данной работе эта модель будет обсуждена применительно к пьезоэлектрическим и частично электрооптическим, сегнето- и пироэлектрическим, а также прочностным свойствам оксидов (твердость, тугоплавкость, растворимость). При этом имеется в виду установление взаимосвязи как изучаемых свойств, так и микроскопических параметров ацентричных и центросимметричных кристаллов [1—4]. Необходимость во многих случаях изначального разбиения множества анализируемых оксидов, халькогенидов, пниктидов и других классов веществ на два таких таксона не всегда учитывалась в предыдущих обобщающих исследованиях физических свойств твердотельных материалов, что затруднило обнаружение ряда неявных закономерностей [2, 12, 13].

Схема анализа ацентричных свойств кристаллов бинарных оксидов

На основе анализа предыдущих работ в [10] показано, что наиболее существенным фактором, определяющим образование ацентричных оксидных кристаллов, является длина кратчайшей химической связи в твердой фазе, верхний предел которой равен 196 пм. То есть при больших длинах связи все оксидные кристаллы являются центросимметричными, в то время как в случае меньших длин связи образуются кристаллы обоих структурных классов. При этом на плоскости длин химических связей $L(A-O)-L(B-O)$ все множество бинарных ацентричных оксидов $A_nB_mO_p$ находится в пределах розетки, состоящей из двух вытянутых эллипсов. Совокупность же тернарных ацентричных кристаллов $A_nB_mC_pO_t$ располагается внутри и на поверхности четырех эллипсоидов, образованных вращением и слабой деформацией эллипсов «ацентричности». Параметры эллипсов «ацентричности» являются обобщенными критериями, характеризующими способность оксидного соединения к образованию ацентричной решетки, типа фактора толерантности для перовскитоподобных кристаллов, и определяются на малой оси соотношением радиусов катионов к размерам тетраэдрических и октаэдрических пустот плотной кислородной подрешетки оксидов, а на фокальной оси — кратчайшим расстоянием между ионами кислорода [10].

Поэтому мы будем обозначать в химической формуле мультинарного оксида компоненты, имеющие длину связи менее 196 пм символом «E», а с большей — символом «M». Тогда бинарный оксид $M_n^1M_m^2O$ является центросимметричным, а M_nE_mO и $E_n^1E_m^2O$ — ацентричными или центросимметричными. Соответственно тернарные оксиды могут быть четырех типов: $M_n^1M_m^2M_p^3O$ — центросимметричные и $M_n^1M_m^2E_pO$, $M_nE_m^1E_p^2O$, $E_n^1E_p^2E_m^3O$ — ацентричные или центросимметричные. Кватернарные оксиды имеют пять типов: $M_n^1M_m^2M_p^3M_t^4O$ — центросимметричные, $M_n^1M_m^2M_p^3E_tO$, $M_n^1M_m^2E_p^1E_t^2O$, $M_n^1E_m^1E_p^2E_t^3O$, $E_n^1E_m^2E_p^3E_t^4O$ — ацентричные или центросимметричные. Далее, поскольку именно кратчайшие связи в первую очередь задают величину ацентричных свойств кристаллов, мы можем объединять в обобщенном анализе в одну группу классы простых E_nO , бинарных $E_2^1E_m^2O$, M_nE_mO и тернарных $M_n^1M_m^2E_pO$

кристаллов, а также другие мультинарные кристаллы имеющие хотя бы одну связь длиной менее 196 пм. В другую группу кристаллов включим те, которые имеют не менее двух таких связей: классы бинарных $E_n^1 E_m^2 O$, тернарных $M_n E_m^1 E_p^2 O$ и других аналогичных мультинарных кристаллов. Соответственно, в третью группу входят кристаллы не менее чем с тремя указанными связями.

Длины оксидных связей в первом приближении можно брать как сумму эффективных кристаллических ионных октаэдрических радиусов либо по известным кристаллохимическим данным [13—18]. Точность средних ионных радиусов, так же как средних длин связей, не превосходит 5 пм, в то время как длины минимальных связей в конкретных оксидах по рентгеноструктурным и другим данным определяются значительно точнее [18]. При этом в пределах эллипса ацентричности минимальная длина связи короче суммы эффективных ионных радиусов катиона и кислородного аниона, а вне его — обычно больше. Указанное сжатие длины оксидной связи, так же как и межкислородного расстояния, является наибольшим для наименьших катионов.

Длина химической ионно-ковалентной связи $L(E_n-O)$ в ацентричных бинарных кристаллических оксидах ограничена пределами 107, 123.6; 196 пм (H_2O , $NaNO_2$, $PbTiO_3$), тогда как верхний предел длины известной ионной связи оксидов стабильных элементов равен ~ 290—310 пм для оксида цезия. Еще большая длина ионной связи может наблюдаться только для оксидов неустойчивых радиоактивных элементов. Особым случаем является совокупность водородной и ковалентной $O-H$ связи. Длину водородной связи мы взяли как половину расстояния $O-H...O$ (124.5 пм), поскольку протон статистически осциллирует в двух позициях в пределах указанного отрезка. Длина химической связи в оксидах $L(E_n-O)$ изменяется немонотонно внутри каждого периода периодической системы, рис. 1. На этом графике все химические элементы можно разделить линией на два примерно равных множества: первое — с минимальной длиной связи оксидов их элементов менее чем 196 пм и второе — с этой длиной более критической границы. Во все ацентричные оксидные кристаллы обязательно входит хотя бы один элемент первого множества. В то же время элементы второго множества сами по себе не образуют кристаллов ацентричных оксидов.

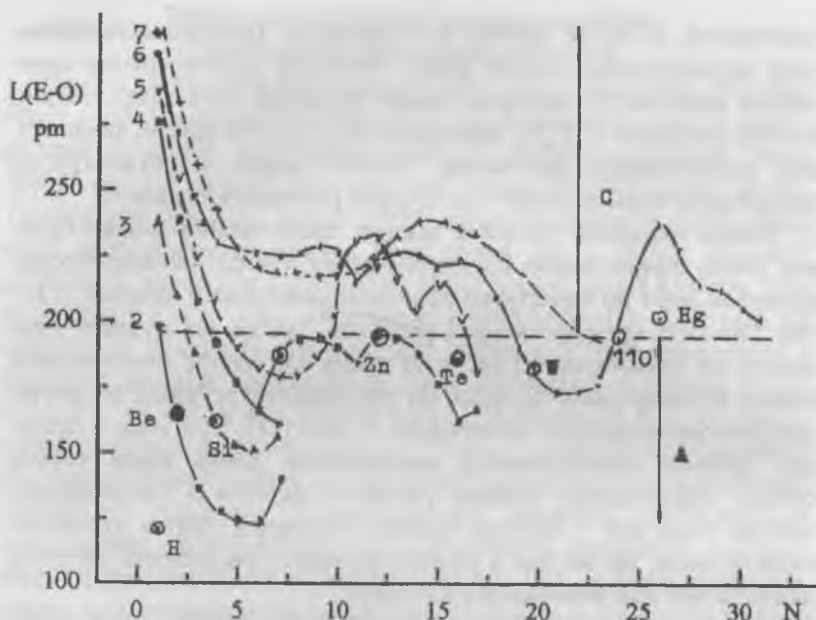


Рис. 1. Зависимость длины оксидной связи $L(E_n-O)$ от номера элемента (N) в соответствующем периоде периодической системы

Как и в [10], построим вначале зависимость ацентричных свойств кристаллов оксидов первой группы (E_nO , E_nE_mO , M_nE_mO , $M_nM_mE_pO$) от длины кратчайшей связи $L(E_n-O)$, рис. 2. Данные по максимальным компонентам тензора пьезомодуля, коэффициента электромеханической связи, электрооптического коэффициента, длинам химических связей и классам структурной симметрии для выявленных бинарных и частично тернарных ацентричных оксидов представлены в таблице. Эти данные взяты из справочных изданий и других источников [1, 2, 13—56]. Аналогичным образом составлены и не приведенные здесь таблицы максимальной спонтанной поляризации и ацентричных свойств других мультинарных кристаллов, использованные в дальнейшем анализе и построении рисунков.

Как видно из таблицы, список наиболее эффективных ацентричных оксидных кристаллов в настоящее время невелик. При этом

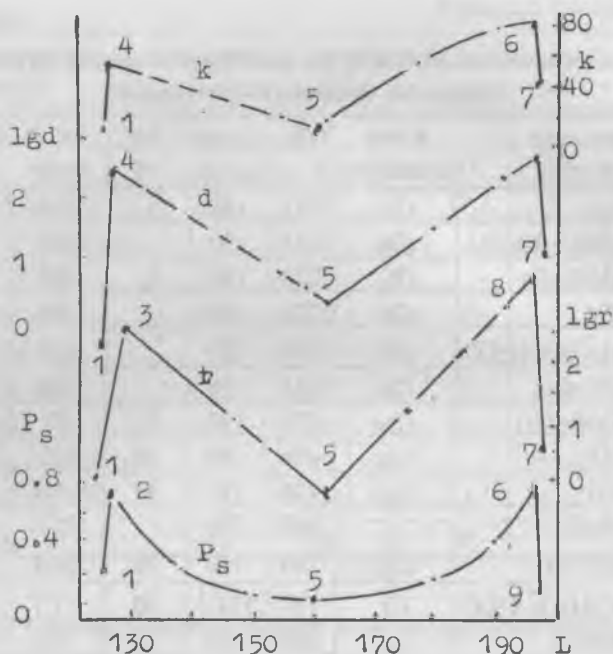


Рис. 2. Зависимость пьезомодуля (d), коэффициента электромеханической связи, электрооптического коэффициента (r) и спонтанной поляризации (P_s) бинарных оксидов ($M_nE_mO_p$) от длины кратчайшей ионно-ковалентной связи.

d — $\times 10^{-12}$ Кл/Н, r — $\times 10^{-12}$ м/В, P_s — Кл/м², k — %, L — нм.

1 — NaNO_2 , 2 — $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

5 — SiO_2 , 6 — PbTiO_3 , 7 — ZnO , 8 — BaTiO_3 , 9 — YMnO_3 .

такие кристаллы принадлежат к полярным классам симметрии (сегнетоэлектрикам) и к ограниченному числу классов химических соединений. Пока имеется только два исключения из отмеченного правила: неполярные кристаллы бромата калия (тригонально-трапециэдрический класс — D_3) и йодноватой кислоты (орторомбический бисфеноидальный класс — D_2). Кристаллы титаната и ниобата свинца, ниобата лития и калия, иодата рубидия и калия, бромата калия, танталата лития и калия и другие мультинарные оксиды имеют наивысшие ацентричные свойства. Только цинкит, как пред-

Таблица

Пьезоэлектрические (d , КЭМС) и электрооптические (r) свойства
бинарных оксидных кристаллов

№	Химическая формула	Класс симметрии	L(B—O), пм		КЭМС, %	r , пм/В	d , 10^{-12} Кл/Н
			A—O	B—O			
1	BaTiO ₃	C_{4v}	275	196	75.2	1640	587
2	Sr _{0.75} Ba _{0.25} Nb ₂ O ₆	C_{4v}	255	190		1410	
3	KTa _x Nb _{1-x} O ₃	C_{2v}	278	190	41	450	
4	KNbO ₃	C_{2v}	278	190		380	
5	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	D_2	289	127		330	
6	KSr ₂ Nb ₅ O ₁₅	C_{4v}	255	190		130	
7	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	C_{2v}	275	190	57	92	52
8	LiNbO ₃	C_{3v}	206	190	68	32.2	20.8
9	LiTaO ₃	C_{3v}	206	190	41	30.3(44)	26
10	Ca ₂ Nb ₂ O ₇	2	240	190		25.5	40
11	NH ₄ H ₂ PO ₄	D_{3d}^2	289	140	30	24.5	52.3
12	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	C_2	127	124.5	50	17.7	
13	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	C_3	259	174		16	6.2
14	PbTiO ₃	C_{4v}	259	196	78		
15	KBrO ₃	D_3	278	178	58	10	
16	α -LiIO ₃	C_6	204	180	60	9.8(6.4)	46.3
17	KH ₂ PO ₄	D_{3d}^2	278	140	22	10.5	20.9
18	α -HIO ₃	D_2	124.5	180		8.8	32.5
19	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	C_2	206	151		8.5	7.1
20	LiClO ₄ ·3H ₂ O	C_{6v}	206	144	8.3	6.61	5.37
21	Cs ₂ S ₂ O ₆	C_{6v}	307	150		6.17	13.7
22	NH ₄ IO ₃	C_{2v}	289	182		4.9	
23	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	C_{2v}	234	183	3.0	4.1	4
24	Ba(NO ₂) ₂ ·H ₂ O	C_6	275	123.6	3.4	3.47	
25	Bi ₁₂ SiO ₂₀	T 23	240	161	31	3.3	40
26	Sr(COOH) ₂	D_2	258	157		3.16	11.5
27	KIO ₃	C_2	278	182		~ 3	
28	NaNO ₂	C_{2v}	242	123.6		3.0(>4.2)	

Таблица (окончание)

№	Химическая формула	Класс симметрии	L(B—O), пм		КЭМС, %	r, пм/В	d, 10 ⁻¹² Кл/Н
			A—O	B—O			
29	K ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·H ₂ O	C ₂	278	127			23
30	ZnO	C _{6v}	197	197	41	2.6	13.9
31	LiCOOH·H ₂ O	C _{2v}	206	127	17.2		15.6
32	Sr(COOH) ₂ ·H ₂ O		127	140		2.03	5.13
33	Ba(COOH) ₂	D ₂	275	127		2.03	5.15
34	LiGaO ₂	C _{2v}	206	195	30		8.6
35	Bi ₄ (GeO ₄) ₃	T _d ⁶	242	174	1.5	1.03	0.87
36	Cs ₂ C ₄ H ₄ O ₆	32	307	127	25	1.0	
37	α-SiO ₂	D ₃	161	161	13.7	0.47	2.3
38	(NH ₄) ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	23	289	150		0.70	
39	Bi ₄ (SiO ₄) ₃	T _d ⁶	242	160	3	0.54	
40	AlPO ₄	D ₃	193	154	22		

ставитель простых оксидов, входит в число наиболее эффективных ацентричных кристаллов.

Дальнейший анализ позволяет установить более детальную корреляцию в данных таблицы. На рис. 2 показана проекция всех наибольших величин компонентов тензора пьезомодуля $d(M_n E_m O)$, коэффициента электромеханической связи k , электрооптического коэффициента r , спонтанной поляризации P_s для заданных классов бинарных ацентричных оксидных кристаллов на плоскость (d, k, r, P_s) — $L(E_m—O)$. Представленная огибающая наибольших компонентов тензора этих величин $d_{\max}(M_n E_m O) = f\{L(E_m—O)\}$ является усеченной фигурой, так как область значений аргумента, на которой функция определена, ограничена выше отмеченным пределом длин связи. Для длин связи, меньших чем 107 пм, не существует оксидных соединений. В области длин больших 196 пм располагаются антисегнетоэлектрические и centrosимметричные оксидные фазы, для которых (d, k, r, P_s) равны нулю. Величины $d_{\max}(M_n E_m O_p)$ для всех других ацентричных бинарных оксидов располагаются ниже

этой фигуры так, что нижняя огибающая, равная нулю для центросимметричных фаз, совпадает с осью абсцисс.

Несмотря на большой разброс величины всех ацентричных свойств, их верхняя огибающая для каждой кривой на этом графике четко образует две антибатные ветви, пересекающиеся в минимуме, который расположен в центре эллипса $L(B-O) = 160$ пм (примерно на силикатах, селенитах). Левая ветвь этой зависимости образована оксидами, имеющими преимущественно водородную или оксидную π -связь (нитриты, нитраты, гидроксиды, кристаллогидраты, формиаты, карбонаты, ацетата, оксалаты, тартраты, бораты, сульфиты, перхлораты, сульфаты, фосфаты, хлораты, силикаты), а правая ветвь — оксидами с σ -связью (селенаты, хромата, германата, арсенаты, селениты, броматы, периодаты, иодаты, молибдаты, вольфрамата, ванадаты, ниобаты, алюминаты, титаната, цинкаты, галлата, марганаты). Максимум ацентричных свойств оксидов расположен при длинах связи, равных водородной и титанатной (196 пм), которые близки к размерам тетраэдрических и октаэдрических пустот плотной кислородной подрешетки.

На следующем этапе мы должны построить эмпирическую зависимость наибольших из разрешенных по симметрии компонентов тензора пьезоэлектрического модуля (или коэффициента электромеханической связи) бинарных оксидов от двух аргументов: кратчайших длин ионной (M_n-O) и ионно-ковалентной (E_m-O) химической связи ($d(M_n E_m O) = f\{L(M_n-O), L(E_m-O)\}$). Для тернарных оксидов эта зависимость является функцией трех аргументов ($d(M_n E_m E_p O) = f\{L(M_n-O), L(E_m-O), L(E_p-O)\}$) или $d(M_n M_m E_p O) = f\{L(M_n-O), L(M_m-O), L(E_p-O)\}$). Отметим, что проведение этого анализа для тернарных оксидов типа $M_n E_m E_p O$ и кватернарных типа $M_n M_m E_p E_t O$ в полном объеме до сих пор невозможно вследствие недостатка экспериментальных данных [1, 2, 13—56]. Поэтому в данной работе мы построим суммарную проекцию координат наиболее эффективных пьезоэлектрических тернарных оксидов на плоскость длин двух кратчайших оксидных связей. Однако даже такое рассмотрение обсуждаемых проблем уже позволяет развить методологию априорного поиска новых эффективных многокомпонентных ацентричных кристаллов, являющихся эле-

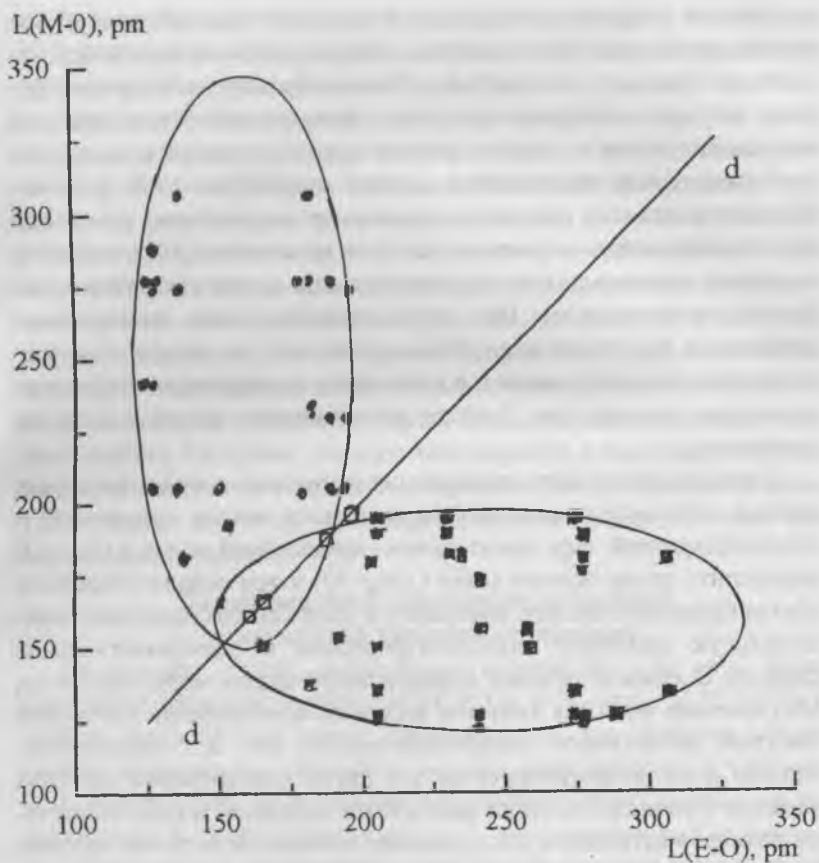


Рис. 3. Координаты наиболее эффективных бинарных ацентричных кристаллов M_nE_mO на плоскости длин химических связей $L(M_n-O)-L(E_m-O)$.

ментной базой для создания соответствующих устройств квантовой, акусто- и оптоэлектроники.

На рис. 3 представлена проекция эмпирической функции $d_{\max}(M_nE_mO) = f\{L(M_n-O), L(E_m-O)\}$ и линии максимальных значений ацентричных свойств на плоскость длин химических связей. Четко видно, что указанная линия максимальных значений является эллипсом, вытянутым вдоль M_n-O оси. Перестановка порядка

аргументов в функции приводит к повороту эллипса вокруг оси равных расстояний (оси простых оксидов) и замене малой оси эллипса на фокальную и наоборот. Таким образом мы получаем розетку из двух вытянутых эллипсов с фокальными осями, взаимно пересекающимися в нижнем фокусе эллипса, а также с осью равных расстояний, являющейся линией симметрии этой розетки. Уравнение эллипса полностью идентично полученному ранее при анализе нелинейно-оптических свойств кристаллов [10] и является аналогом известных кристаллохимических критериев, таких как фактор толерантности. При этом учтенные здесь ацентричные свойства (в том числе нелинейно-оптические) не являются между собой вполне симбатными и в максимуме ацентричных свойств на различных кривых рис. 2 часто располагаются не одни и те же кристаллы.

После последующего расширения и уточнения представленных данных этот метод позволяет по заданному классу соединений и соответствующей ему длине ионно-ковалентной связи $L(E_m-O)$ определить длину ионной связи $L(M_n-O)$ и тем самым установить состав бинарного оксида, имеющего в этом классе соединений максимальную величину пьезоэлектрических и электросптических свойств. В каждом сечении эллипса, проходящем через его центр, обсуждаемая функция является в первом приближении усеченной фигурой, аналогичной представленным на рис. 2, с минимумом, равным нулю в центре эллипса, и с двумя максимумами на краях эллипса. Уравнение эллипса фактически определяется соотношением размеров катионов и кислородного аниона, более точно их соотношением к размерам пустот анионной подрешетки бинарного оксида. На малой оси эллипса максимум ацентричных свойств наблюдается при близком совпадении размеров наименьшего катиона с размером октаэдрической или тетраэдрической пустоты кристаллической подрешетки, составленной из ионов кислорода, халькогена или другого элемента (соответственно в оксидах, халькогенидах или пниктидах). На основе изложенного подхода это обстоятельство позволяет априори предсказать в первом приближении аналогичное уравнение эллипса для других простых и бинарных неорганических соединений. В самом деле, определив таким образом координаты крайних точек малой оси эллипса, координаты фокусов

эллипса находим в точке пересечения фокальной оси с линией равных расстояний, а координаты центра эллипса на фокальной оси примерно равны межкислородному (межанионному) расстоянию.

Теперь мы обсудим некоторые особенности свойств бинарных оксидов, расположенных в различных частях эллипса (эллипс длин химической связи выбранного класса неорганических соединений). Бинарные оксиды с водородными и π -связями в основном располагаются соответственно на левой или правой стороне эллипса. При этом на левой стороне эллипса бинарные оксиды являются сегнетоэлектриками, претерпевающими фазовые превращения типа «порядок—беспорядок». В то же время на правой стороне эллипса бинарные сегнетоэлектрические оксиды характеризуются фазовыми переходами типа смещения. Таким образом, максимум ацентричных свойств бинарных оксидов наблюдается в наименее стабильных кристаллических решетках, которые обычно изменяют кристаллическую структуру при вариациях химического состава или параметров состояния.

Схема анализа ацентричных свойств кристаллов тернарных оксидов

Рассмотрим теперь аналогичные корреляции для двух типов тернарных оксидов: А-типа ($M_n^1 M_m^2 E_p^2 O_4$) и В-типа ($M_n E_m^1 E_p^2 O_4$). В первом приближении можно предположить, что наиболее эффективные ацентричные тернарные оксиды располагаются в трехмерном пространстве длин химических связей соответственно на поверхностях А- и В-эллипсоидов: А — два сплюснутых эллипсоида, образованных вращением и слабой деформацией вокруг малой В—О оси двух выше рассмотренных эллипсов; В — два вытянутых эллипсоида, образованных вращением и слабой деформацией двух эллипсов вокруг фокальной А—О оси. В настоящее время полное построение этих фигур невозможно из-за недостатка данных. Можно, однако, построить упрощенные сечения этих полиаргументных зависимостей, например, для какого либо заданного класса оксидных соединений с одним постоянным компонентом. Однако и такой выбор для тернарных оксидов ограничен слабой изученностью свойств либо трудностями синтеза и выращивания кристаллов многих оксидных соединений.

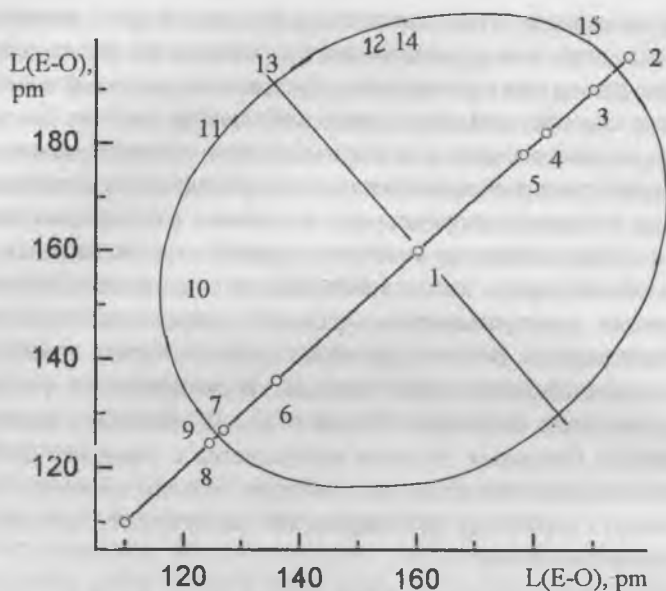


Рис. 4. Суммарная проекция координат наиболее эффективных тернарных ацентричных кристаллов типа $M_n E_m^1 E_p^2 O_t$ на плоскость длин химических связей $L(E_m^1-O) - L(E_p^2-O)$:

1 — SiO_2 , 2 — $BaTiO_3$, 2 — $PbTiO_3$, 3 — $KNbO_3$, 4 — KIO_3 , 4 — $LiIO_3$, 5 — $KBrO_3$, 6 — BaB_2O_4 , 7 — KNO_3 , 8 — $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 1/2H_2O$, 9 — $KNaC_4H_6O_4 \cdot 4H_2O$, 10 — KH_2PO_4 , 11 — HIO_3 , 12 — $KTiOPO_4$, 13 — $KBNbO_6$, 14 — $Ba_2Si_2TiO_8$, 15 — $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$.

Ранее мы рассмотрели нелинейно-оптические свойства наиболее изученного класса соединений бария [10] и калия [57] среди этих оксидов. В данной работе на рис. 4 на плоскости длин ионно-ковалентных связей $L(E_m^1-O) - L(E_p^2-O)$ представлена общая проекция длин оксидных связей всех ацентричных кристаллов В-типа ($M_n E_m^1 E_p^2 O_t$) и бинарных: типа $E_m^1 E_p^2 O_t$, взятых из таблицы и работ [10, 57]. Здесь выделена линия, на которой расположены наиболее эффективные пьезоэлектрические и электрооптические кристаллы. Для этих соединений максимум r и $d(M_n E_m^1 E_p^2 O_t) = f\{L(E_m^1-O), L(E_p^2-O)\}$ наблюдается в соединениях HIO_3 , KIO_3 , $LiIO_3$, $KBrO_3$, $KNbO_3$, BaB_2O_4 , KH_2PO_4 , $KBNbO_3$, $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$, $Ba_2Si_2TiO_8$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KTiOPO_4$ в то время как другие кристаллы имеют

меньшее значение ацентричных свойств. Видно, что указанная линия является эллипсом, практически равным полученным ранее аналогичном эллипсам для тернарных соединений с оксидами бария и калия, и также слабо вытянутым вдоль оси равных длин химических связей [10, 57].

На выделенной левой и нижней части эллипса не существуют тернарные оксиды, поскольку минимум водородной и N—O химической связи больше 123.6 пм. Поэтому эти две мнимые сегмент-части эллипса заштрихованы (рис. 4). Указанная левая — нижняя часть эллипса построена как зеркальное отражение его верхней — правой части. Уравнение этого эллипса также практически идентично полученным ранее [10, 57]. Как и для бинарных оксидов, внутри и вне пределов эллипса располагаются менее эффективные и в большей мере центросимметричные кристаллы. Перестановка порядка аргумента в обсуждаемой функции изменяет малую и фокальные оси эллипса. Поэтому мы получаем розетку из четырех эллипсоидов, с фокальными осями, пересекающимися в их фокусе на линии простых оксидов. Изложенная модель позволяет таким же образом анализировать и свойства других многокомпонентных кристаллов, рассматривая бинарные и тернарные сечения соответствующего геометрического образа в многомерном пространстве.

Такой анализ является правильным только для оксидов, имеющих составы, близкие к стехиометрическому соотношению составных компонентов и приблизительно равному 1:1 или 1:1:1 для тернарных оксидов. При других составах многокомпонентных оксидов необходимо вводить коррекцию на кислотность (основность) оксидных смесей или проводить отдельные построения специального типа, которые будут рассмотрены в последующих работах.

Известно, что доля ацентричных кристаллов составляет ~ 30 % от общего их числа. Площадь эллипсов «ацентричности» занимает ~ 60 % графика длин химических связей бинарных оксидов. В ней сосредоточена такая же доля кристаллов с центросимметричной структурой и практически все ацентричные кристаллы. То есть в пределах эллипса «ацентричности» доля ацентричных кристаллов составит ~ 50 %. Ограничивая область поиска ацентричных оксидных кристаллов площадью эллиптического пояса, прилегающего

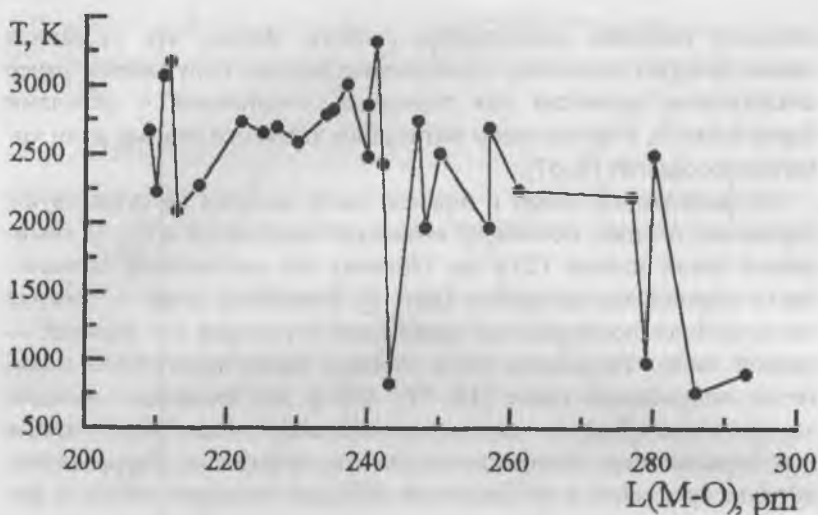


Рис. 5. Зависимость температуры плавления простых оксидов от длины оксидной связи $L(E_m-O)$.

изнутри к эллипсу «ацентричности» и составляющего $\sim 50\%$ от его площади, мы отбрасываем $\sim 70\%$ заведомо менее перспективных областей поиска таких кристаллов и, соответственно, более чем в три раза повышаем эффективность предварительного прогноза.

Схема анализа прочностных свойств кристаллов бинарных оксидов

«Неацентричные» свойства бинарных оксидов также могут быть рассмотрены в соответствии с изложенной моделью. Зависимость температуры плавления простых оксидов от длины химической связи является немонотонной, а ее главный максимум соответствует торанииту (ThO_2), в то время как аналогичная немонотонная зависимость твердости оксидов имеет максимум для эсколаита (Cr_2O_3) [58] (рис. 5).

Далее, бинарные тугоплавкие оксиды Me_nE_mO -типа (температура плавления $T_m \sim 2500^\circ C$) сосредоточены на плоскости длин оксидных связей в пределах треугольника $BeO-BaZrO_3-BaHfO_3$, в котором находятся указанные центры с наиболее твердым оксидом

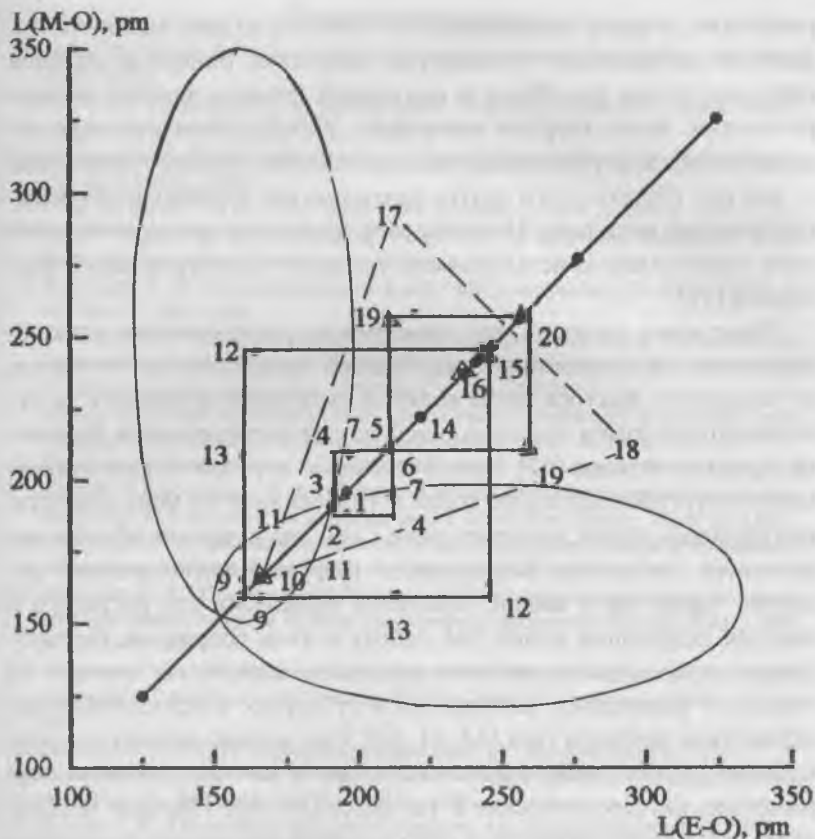


Рис. 6. Координаты наиболее тугоплавких А и твердых О бинарных ацентричных кристаллов M_nE_mO на плоскости длин химических связей $L(M_n-O)-L(E_m-O)$:

1 — Cr_2O_3 , 2 — Al_2O_3 , 3 — $AlCrO_3$, 4 — $MgAl_2O_4$, 5 — MgO , 6 — ZrO_2 , 7 — $MgCr_2O_4$, 8 — SiO_2 , 9 — Be_2SiO_4 , 10 — BeO , 11 — $BeAl_2O_4$, 12 — $BeLa_2O_4$, 13 — $ZrSiO_4$, 14 — Lu_2O_3 , 15 — ThO_2 , 16 — UO_2 , 17 — $BaZrO_3$, 18 — $BaHfO_3$, 19 — $SrZiO_3$, 20 — SrO .

эсколаитом $H \geq 9$ по шкале Мооса) — и с наиболее тугоплавким ($T_m \geq 3100^\circ C$) — торинитом [58—60] (рис. 6). При удалении от указанных центров твердость и тугоплавкость оксидов немонотонно уменьшаются. Центр твердости расположен на эллипсе «ацент-

ричности», а центр тугоплавкости — вне его на расстоянии 40 пм. Заметное возрастание температуры плавления бинарных оксидов наблюдается как раз вблизи и вне правой границы эллипса «ацентричности». Более твердые материалы ($H \geq 8$) в большей мере сосредоточены внутри эллипса «ацентричности», а более тугоплавкие — вне его. Однако и те и другие являются, как правило, центросимметричными оксидами. Несовпадение указанных центров обусловлено известными кристаллохимическими и энергетическими факторами [61].

Ранее нами показано, что зависимость растворимости ряда оксидных солей, в частности гидроокисей трехвалентных металлов, от размерного фактора также является резко немонотонной и не укладывается в рамки существующей теории растворимости Джексона и других авторов [62]. Это обусловлено периодическим изменением структуры растворов, солей и гидроксидов по мере возрастания размеров ионов, в соответствии с чем аналогичным образом изменяются постоянная Маделунга и энергия кристаллической решетки, также как и аналог, константа Маделунга для растворов и энергия гидратации ионов (см. работу в этом сборнике). Рассмотренные прочностные свойства оксидных материалов зависят не только от размерного фактора, но и от других микроскопических параметров твердого тела [14, 61, 63]. Они взаимосвязаны и с комплексом других свойств кристаллов, таких как акустические, термические, акустооптические и так далее [21, 22]. Поэтому необходимо дальнейшее развитие и сопоставление различных подходов в анализе свойств многокомпонентных материалов.

Таким образом, особенности химической связи и кристаллохимические принципы построения оксидных кристаллов задают и модель их совокупных физических свойств. В настоящее время надежное теоретическое предсказание структуры и свойств кристаллов, несмотря на достигнутые успехи, еще невозможно. Поэтому изложенный феноменологический подход является полезным как для развития теории, так и методологии классификации, поиска и синтеза новых перспективных материалов.

Работа частично поддержана ГНТП «Фундаментальная метрология».

Список литературы

1. Лайнс М., Гласе А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
2. Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989.
3. Безносиков Б. В., Александров К. С. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1996.
4. Chen C., Ye N., Wu B. et al. Design and synthesis of new nonlinear optical crystals // Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials. Singapore, Data Storage Institute, 1997. P. 103—119.
5. Киселева Н. Н. Прогнозирование новых АВF₅ соединений // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 6. С. 896—899.
6. Киселева Н. Н., Ващенко, Гладун В. П. и др. Прогнозирование неорганических соединений, перспективных для поиска новых электрооптических материалов // Перспективные материалы. 1998. № 3. С. 28—32.
7. Урусов В. С. Как кристаллохимия предсказывает структуру и свойства кристаллов // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 12. С. 41—47.
8. Kidyarov B. I., Kosyakov V. I. Chemical design of inorganic nonlinear optical crystals // Proceedings of the Society of Photo-optical instrumentation engineering (SPIE), XI Int. conf. on nonlinear optics. 1997. Novosibirsk, 1998. V. 4385.
9. Abrahams S. C. Systematic prediction of new ferroelectric inorganic materials in point group 6 // Acta Cryst. 1990. V. B46. P. 311—324.
10. Пащенко Н. В., Таланов В. М. Теоретические основы предсказания структурного состояния веществ // Известия Северо-Кавказского Региона РАН. 1996. № 1. С. 60—80.
11. Кидяров Б. И., Пестряков Е. В. Феноменологическая модель поиска новых нелинейно-оптических кристаллов // Изв. РАН. Сер. Физич. 1999. Т. 63. № 6.
12. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.
13. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). М.: Издательство стандартов, 1986.
14. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Издательство МГУ, 1987.
15. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во Академии наук Венгрии, 1969. 504 с.
16. Whittaker, Muntus R. Ionic radii for use in geochemistry // Geochem. et Cosmochem. Acta. 1970. V. 34. № 9. P. 945—956.
17. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallogr. 1969. V. 25 B. № 20. P. 1046—1048.
18. Brawn I. D., Shannon R. D. Empirical bond-strength, bond-length curves for oxides // Acta Crystallogr. 1973. V. 29 A. № 3. P. 266—284.
19. Crystallographic Databases. International Union of Crystallography, 1987.
20. Chen, Liu G. Recent advances in nonlinear optical and electrooptical materials // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 203—243.
21. Справочник по лазерам. Т. 2. М.: Советское радио, 1978. С. 237—271, 292—319.
22. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука (гл. ред. ф.-м. лит.-ры), 1982. 632 с.

23. Дубовик М. Ф., Бондарь В. Г., Дрогачев Е. А. и др. Выращивание и некоторые свойства кристаллов ортованадата кальция // Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 9.
24. Бузнякова О. К., Иевлева Л. И., Кузьминов Ю. С., Осико В. В. Выращивание и исследование нового сегнетоэлектрика $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3$ // Всесоюзная конференция «Материалы для оптоэлектроники». Тезисы докладов, Ужгород: Изд-во Ужгородского университета, 1980. С. 158—159.
25. Glass A. M. et al. Calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3$ — a new high temperature ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1973. V. 13. № 3/4. P. 579.
26. Haussuhl S. et al. Elastic, thermoelectric, piezoelectric, linear electrooptic, dielectric, and pyroelectric properties of trigonal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3$ single crystals // *Zeitschrift fur crystallograpie*. 1978. V. 148. № 1/6. S. 87.
27. Bechtold P. S. et al. Linear and nonlinear optical properties of $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_3$ // *Opt. Commun.* 1978. V. 27. № 3. P. 393.
28. Бузнякова О. К., Иевлева Л. И., Кузьминов Ю. С., Осико В. В. Выращивание монокристаллов и исследование некоторых свойств ортованадата кальция // Всесоюзная конференция по физико-химическим основам получения сегнетоэлектриков. Тезисы докладов, Звенигород: Изд-во НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1980. С. 193.
29. Доильницына О. И., Кидяров Б. И., Поливанов Ю. Н. Рамановское рассеяние света на поляритонах в кристаллах бромата калия // Краткие сообщения по физике, ФИАН СССР. 1985. № 6. С. 21.
30. Авдиянко К. И., Богданов С. В., Архипов С. М. и др. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск: Наука, 1980.
31. Стефанович С. Ю., Ситаев В. Н., Способ Д. А., Мосунов А. В. Стивеллитоподобные сегнетоэлектрические твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BSiO}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 722—724.
32. Becker, Bohaty L., Froelich R. $\text{CsNbOB}_2\text{O}_5$: the basic structure type of the borates AMOB_2O_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) // *Acta cryst.* 1995. V. C 51. № 9. P. 1721—1723.
33. Cheng, Cheng L. K., Bierlein J. D., Zumsteg F. C. Nonlinear optical and electrooptical properties of single crystals CsTiOAsO_4 // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. № 19. P. 2618—2620.
34. Haussuhl, Luping S., Jiang W. et al. Physical properties of single crystals of KTiOPO_4 , $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ ($x_{\text{Nb}}=\text{№}0.85, 0.75$), KGeOPO_4 and KTiOAsO_4 // *Cryst. Res. Techn.* 1994. V. 29. № 4. P. 583—589.
35. Haussuhl S. Piezoelectric, electrooptic, dielectric, elastic and thermoclastic properties of hexagonal aystab of $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{LiClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *J. Appl. Crystallography*. 1978. V. A 34. P. 547—550.
36. Haussuhl S. Constants of trigonal potassium bromate // *Phys. Stat. Sol.* 1971. V. 6a. P. K23—K24.
37. Haussuhl S. Elastic, thermoelastic and dynamic piezoelectric properties of trigonal potassium bromate // *Acta Cryst.* 1977. V. 33a. P. 320—322.
38. Haussuhl S. Piezoelektrische, elastische und optische eigenschaften von $\text{Al}(\text{IO}_3)_3\cdot 2\text{HIO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift fur Kristallografie*. 1975. V. 141. P. 25—30.
39. Зайцева М. П., Шабанова Л. А., Кидяров Б. И. и др. Акустические свойства формиата лития // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 4. С. 741—744.

40. *Madhava M. S., Haussuhl S.* Linear electrooptical constants of orthorhombic strontium formate, strontium formate dihydrate and barium formate single crystals // *Zeitschrift fur Kristallografie*. 1975. V. 141. P. 25—30.
41. *Bechman R.* Elastic and piezoelectric coefficients of lithium sulfate monohydrate // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1952. V. 65. P. 375—377.
42. *Иона Ф., Шираке Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.; *Jona F., Shirane G.* Ferroelectric crystals. Oxford and others, Pergamon Press, 1962.
43. *Liminga R., Abrahams S. C., Bernstein J. L.* Absolute sense and model for the piezoelectric and pyroelectric coefficient in $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$ // *J. Appl. Cryst.* 1980. V. 13. P. 516—520.
44. *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применения. Пер. с англ. под ред. Шувалова Л. А. М.: Мир, 1981. 526 с.; *Barfoot J. C., Taylor G. W.* Polar dielectrics and their applications. The Macmillan Press LTD, 1979.
45. *Желудев И. С.* Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.; *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1973. 476 с.
46. *Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др.* Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. 496 с.
47. *Keve E. T., Abrahams S. C., Bernstein I. L.* Pyroelectric ammonium iodate, a potential ferroelastic: crystal structure // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 6. P. 2556—2563.
48. *Oka T., Mitsui T., Shiroishi Y., Sawada S.* Ferroelectricity in NH_4IO_3 // *J. Phys. Soc. Jap.* 1976. V. 40. № 3. P. 913—914.
49. *Шувалов Л. А., Иванов Н. Р., Чихладзе О. А., Израиленко А. Н.* KIO_3 — первый сегнетоэлектрик, допускающий только 120-градусное переключение сегнетоэлектрической поляризации // *Кристаллография*. 1973. Т. 18. № 6. С. 1207—1213.
50. *Helg U.* KIO_3 in ferroelektrikum nicht umklappen, jedoch auslenkbarer polarisation // *Zeitschrift fur kristallographie*. 1970. V. 131. № 9. P. 241—250.
51. *Salje E., Bismayer U.* The electrooptic effect in NH_4IO_3 // *Optics Commun.* 1997. V. 20. № 2. P. 303—304.
52. *Bohary L., Haussuhl S., Nohl G.* Linear elektrooptischer tensor des monoklinen lithiumsulfat-monohydrats // *Zeitschrift fur kristallographie*. 1974. V. 139. № 2. P. 33—38.
53. *Madhava M. S., Haussuhl S.* Linear electrooptical and piezo-optical constants of hexagonal $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift fur kristallographie*. 1975. V. 142. P. 322—327.
54. *Волкова Е. Н., Данилова В. А., Зуев А. Л.* Электрооптические и пьезоэлектрические свойства кристалла HIO_3 // *Кристаллография*. 1971. Т. 16. № 2. С. 346—349.
55. *Влох О. В., Лазько Л. А.* Гиротропия и электрооптический эффект в кристаллах — HIO_3 // *УФЖ*. 1975. Т. 20. № 3. С. 508—510.
56. *Rosenman G., Skliar A., Oron M., Katz M.* Polarization reversal in KTiOPO_4 crystals // *J. Phys.: Appl Phys.* 1997. V. 30. P. 277—282.

57. *Kidyarov B. L., Pestryakov E. V.* Nonlinear optical crystals: principles of search of new promising materials // XVI Int. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO-98), Technical Digest, Moscow, 1998. P. 213. (Proceedings SPIE, in press).
58. *Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др.* Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978.
59. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. В. 1, Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
60. Gmelin Handbuch anorganische chemie. 1984.
61. *Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. 1975. С. 276.
62. *Kidyarov B. I.* System and theoretical analysis of hydroxides and salt oxides isovalent electrolytes solubility and supersolubility in water. The third M. V. Mokhosoev memorial international seminar on new materials, ISNM-96, Abstracts, Irkutsk, Novosibirsk, 1996. P. 62.
63. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. С. 249.

ФЕДОРОВСКАЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ И ПРОБЛЕМА «СТРУКТУРА—СВОЙСТВА»

*В. А. Иванов, М. Р. Каткова, С. С. Ногов, М. А. Фаддеев,
Е. В. Чупрунов, Е. Л. Белоконева*

Одной из наиболее актуальных проблем физики твердого тела является установление взаимосвязи атомной структуры кристаллов и их физических свойств. Большие математические трудности аналитического и численного решения квантовомеханических уравнений, которыми описывается движение атомов и частиц, в кристалле, общеизвестны и, по-видимому, нет надежды на строгое и полное решение этой проблемы в ближайшем будущем. Поэтому представляет интерес выявление и исследование более или менее общих факторов и особенностей строения кристаллов, влияющих на их физические свойства.

Под атомной структурой кристалла обычно понимают данные, которые дает рентгеноструктурный анализ, т. е. геометрическое расположение атомов в кристаллическом пространстве, а также параметры их тепловых колебаний. Эти данные отражают в основном геометрический аспект микроструктуры кристалла, поэтому вопрос о соотношении атомной структуры и физических свойств кристаллов можно сформулировать в первую очередь как влияние геометрических особенностей кристаллической структуры на физические свойства.

Важнейшей геометрической особенностью атомных структур кристаллов является симметрия, т. е. инвариантность атомной структуры относительно различного рода изометрических преобразований кристаллического пространства. Симметрия определяет возможный спектр физических свойств кристалла безотносительно к его химическому составу, причем та или иная группа симметрии определяет лишь необходимые условия наличия различных свойств. При поиске геометрических факторов, не зависящих прямо от химического состава и влияющих на физические свойства, наиболее естественно проанализировать более тонкие симметрические особенности кристаллических структур.

Существует достаточно большое число кристаллических структур, значительная часть электронной плотности которых инвари-

антна относительно федоровской надгруппы пространственной группы симметрии кристалла в целом. Такие кристаллы обычно называются псевдосимметричными. В псевдосимметричных кристаллах структурные особенности проявляются как симметрические, и это позволяет использовать теоретико-групповые и кристаллофизические методы при анализе влияния таких структурных особенностей на физические свойства.

Для исследования количественных соотношений между псевдосимметрическими особенностями и физическими свойствами будем использовать функционал [1]

$$\eta_{\varphi}[\rho(\vec{x})] = \frac{\int_V \rho(\vec{x})\rho(\varphi\vec{x})dV}{\int_V \rho^2(\vec{x})dV}, \quad (1)$$

где $\rho(\vec{x})$ — функция электронной плотности кристалла, а φ — оператор некоторого изометрического преобразования кристаллического пространства. Интегрирование ведется по объему элементарной ячейки V . Функционал характеризует степень инвариантности функции $\rho(\vec{x})$ относительно операции φ . При этом, если функция электронной плотности полностью инварианта относительно преобразования φ , то значение функционала равно 1. При $\eta_{\varphi}[\rho(\vec{x})] = 0$ кристаллическую структуру можно считать полностью асимметричной относительно преобразования φ . Смысл величины $\eta_{\varphi}[\rho(\vec{x})]$ приближенно можно сформулировать как отношение квадрата величины электронной плотности, инвариантной относительно операции φ , к квадрату электронной плотности всего кристалла.

Пусть некоторая кристаллическая структура частично инвариантна относительно операции φ . Тогда и все другие структуры, принадлежащие к данному структурному типу, будут в разной степени инвариантны относительно этой операции. Все это удобно представить в виде диаграммы, на которой все кристаллические структуры данного структурного типа располагаются в соответствии с увеличением значения степени инвариантности относительно операции φ . Такие диаграммы мы будем называть η -диаграммами [2]. Кристаллические структуры, принадлежащие одному структур-

ному типу, могут быть частично инвариантны относительно нескольких операций. В этом случае η -диаграммы могут быть многомерными.

На рис. 1 приведены одномерные η -диаграммы кристаллических структур, принадлежащих структурному типу халькопирита, показывающие степень их инвариантности относительно переноса на вектор $\vec{c}/2$. На одной из них расположены в порядке возрастания степень инвариантности структуры состава $A^2B^4C_2^5$, на другой — $A^1B^3C_2^6$. Из диаграмм видно, что наиболее псевдосимметричны кристаллические структуры $CdSnP_2$ и $CuGaTe_2$. Это означает, что симметрично эти структуры наиболее близки к структурному типу сфалерита — базовой структуре для структурного типа халькопирита.

Рассмотрим некоторые примеры влияния псевдосимметрии кристаллических структур на их физические свойства. Рассмотрим сначала вопрос, какой кристалл можно считать псевдосимметричным. Для этого мы должны сформулировать некоторый физический критерий псевдосимметричности, чтобы, поставив ему в соответствие некоторое минимальное значение степени инвариантности $\eta_\phi[\rho(\vec{x})]^*$, сказать, что все кристаллы с $\eta_\phi[\rho(\vec{x})] > \eta_\phi[\rho(\vec{x})]^*$ будут заведомо обладать всеми свойствами, которые вытекают из его псевдосимметричности. Приведем результаты такого анализа для кристаллических структур с трансляционной псевдосимметрией.

Трансляционная псевдосимметрия существенно влияет на вид спектров дифракции рентгеновских лучей или электронов в таких кристаллах, что выражается в чередовании сильных и слабых дифракционных максимумов на рентгеновских дифракционных картинах или чередовании широких и узких энергетических зон в спектре электронов проводимости. Пусть значительная часть электронной плотности кристалла инвариантна относительно переноса $\vec{l} = \vec{T}/n$, где \vec{T} — некоторая трансляция решетки, n — целое число. Тогда для соответствующего направления в обратном пространстве каждый (kn) -й дифракционный максимум, где k — целое число, будет интенсивнее, чем предыдущие. Такой характер дифракционного спектра можно принять за физический критерий того, что данный кристалл является дифракционной сверхрешеткой в направлении \vec{T} .

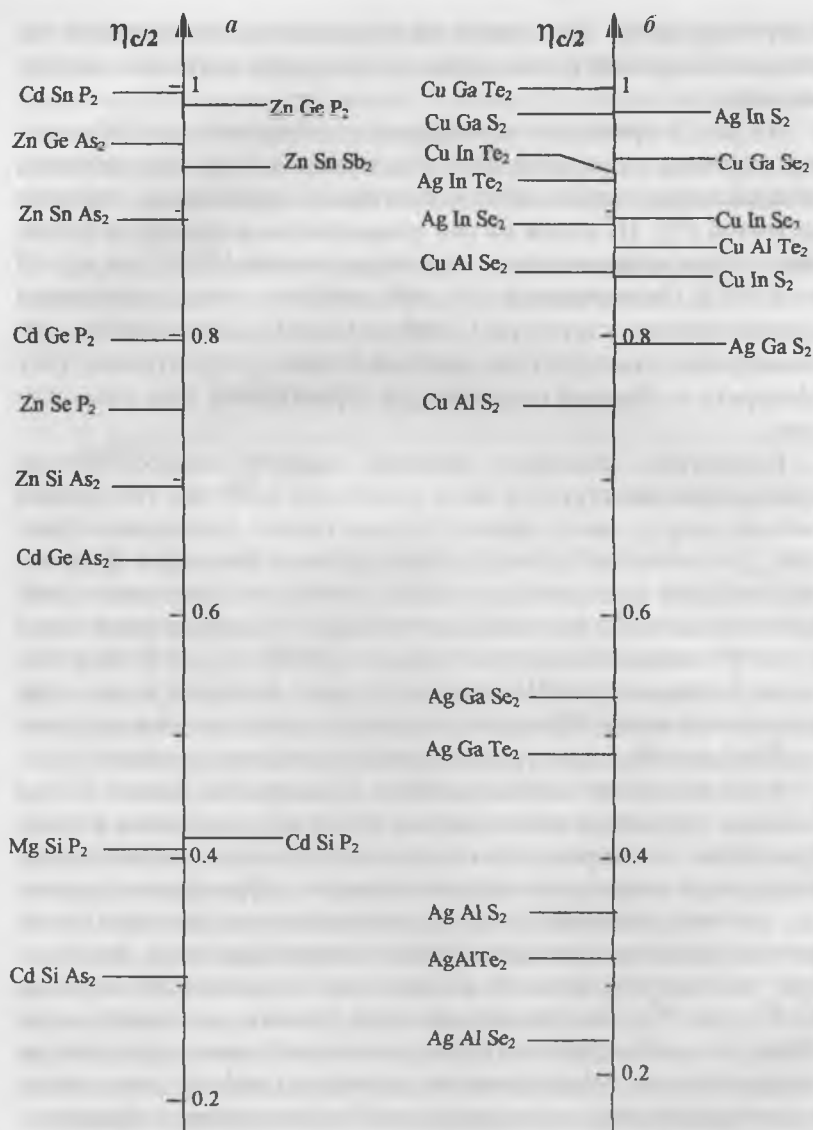


Рис. 1. η -диаграмма для кристаллов типа $A^2B^4C_2^5$ (а) и $A^1B^3C_2^6$ (б), принадлежащих структурному типу халькопирита.

Для того чтобы дифракционный спектр имел указанные особенности, необходимо, чтобы степень инвариантности электронной плотности $\eta_{\rho}[\rho(\vec{x})]$ была больше некоторого значения, что можно принять за структурный критерий дифракционной сверхрешетки. Можно провести простой анализ энергетической зонной структуры электрона, движущегося в поле с одномерным периодическим потенциалом с периодом a , причем значительная часть потенциала инвариантна относительно переноса на $a/2$. Расчеты показали, что для одномерной модели Кронига–Пенни характерное для дифракционных сверхрешеток чередование размеров запрещенных зон наблюдается при значении степени инвариантности одномерного потенциала $\eta_{\rho}[U(x)]$, большем 0.40, т. е. $\eta_U^* = 0.40$. Это означает, что одномерные модельные структуры Кронига–Пенни, имеющие степень трансляционной инвариантности потенциала большую, чем 0.40, будут иметь минизонный электронный спектр, и, следовательно, удовлетворять физическому критерию дифракционной сверхрешетки.

Расчеты, проведенные для кристаллов ряда структурных типов, показали, что в структурном типе каменной соли дифракционными сверхрешетками являются все кристаллы, с $\eta_{\rho}[\rho(\vec{x})] > 0.40$ (2), в структурном типе пирротина, хлорида цезия, шпинели и $A^I B^{III} C^{IV}$ числа η_{ρ}^* составляют соответственно 0.43 (1), 0.46 (2), 0.41 (6), 0.37 (4).

В качестве другого примера кристаллов, на свойства которых влияют псевдосимметрические особенности атомной структуры, рассмотрим кристаллы–пирроэлектрики. В качестве модели рассмотрим молекулярный кристалл–пирроэлектрик с точечной симметрией C_n или C_{nv} , который содержит k молекул с собственной симметрией C_n или C_{nv} в элементарной ячейке.

Предположим, что собственная симметрия каждой молекулы описывается точечной группой R , изоморфной C_n или C_{nv} . В этом случае дипольный момент каждой молекулы $\vec{\mu}$ параллелен ее оси симметрии, а дипольный момент элементарной ячейки параллелен полярной оси (оси симметрии) кристалла и равен по модулю $d = k\mu \cos \theta$, где θ — угол между полярной осью кристалла и осью симметрии молекулы. Модуль вектора поляризации кристалла

равен $P = d/V$, и единственный ненулевой компонент γ_3 вектора пирокэффициентов кристалла может быть записан в виде

$$\gamma_3 = \frac{dP_3}{dT} = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, \theta} + \left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{\mu, V} + \left(\frac{1}{V^2}\right) \cdot k \cdot \mu \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mu, \theta} \quad (2)$$

Будем считать, что изменение направления дипольного момента молекул с изменением температуры дает вклад в пироккоэффициент много больший, чем изменение модуля их дипольного момента, т. е.

$$\left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, \theta} \ll \left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{T, \mu} \quad (3)$$

Тогда первым слагаемым в (1) можно пренебречь. Замечая, что

$$\left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \mu \cdot \cos \theta = P, \quad \text{а} \quad \left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\mu, \theta} = \alpha^{\mu, \theta},$$

где $\alpha^{\mu, \theta}$ — коэффициент тепловой деформации при постоянных μ и θ , получаем

$$\gamma_3 = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot k \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_{\mu, V} + P \cdot \alpha^{\mu, \theta} \quad (4)$$

Если $\theta = 0$, то в пирозэффект дает вклад лишь изменение дипольного момента элементарной ячейки за счет тепловой деформации кристалла, при $\theta = 90^\circ$ вклад «истинной» части пирозэффекта максимален.

Найдем условия, которым должна удовлетворять атомная структура кристаллов для того, чтобы значения $|\gamma_3|$ были максимальны. Из (4) видно, что для этого оба слагаемые должны иметь одинаковые знаки. В этом случае максимальное значение $|\gamma_3|$ достигается при $\theta = 90^\circ$. Это соответствует перпендикулярности оси симметрии молекул к оси симметрии кристалла.

Заметим, что перпендикулярность осей симметрии молекул, содержащихся в элементарной ячейке, к оси симметрии кристалла не означает, что вся кристаллическая структура обязательно должна быть инвариантна относительно неполярной пространственной группы симметрии, получающейся при перемножении группы G с группами симметрии молекул по какому-либо из правил, известных в теории групп. В общем случае оси симметрии молекул могут располагаться в произвольном направлении по отношению к элементарным трансляциям кристаллической решетки. В частных случаях, когда их направление совпадает с подходящим рациональным направлением в кристаллическом пространстве, функция электронной плотности (или значительная ее часть) будет инвариантна относительно неполярной пространственной группы, полученной произведением групп G и R [3]. В общем случае, однако, такую пространственную группу построить нельзя, и подобные структуры могут быть описаны на языке групп обобщенной симметрии.

Построим одномерную проекцию функции электронной плотности на полярную ось кристалла (ось Z)

$$\rho_1(z) = \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) dx dy. \quad (5)$$

Инвариантность каждой молекулы кристалла относительно оси симметрии, перпендикулярной полярной оси кристалла, означает, что функция $\rho_1(z)$ инвариантна относительно одномерной пространственной группы G^1 . При этом оси симметрии групп R собственной симметрии молекул при проектировании на ось Z будут отображаться в центры инверсии в одномерной пространственной группе G^1 . Таким образом, максимальное значение пирокоэффициента для описываемых кристаллов наиболее вероятно в том случае, если значительная часть одномерной проекции электронной плотности кристалла центросимметрична.

Для количественных оценок степени инвариантности функции $\rho_1(z)$ относительно центросимметричной группы G^1 воспользуемся функционалом (1), который в данном случае запишется в виде

$$\eta_1[\rho_1(z)] = \frac{\int_0^1 \rho_1(z)\rho_1(-z + 2u)dx_3}{\int_0^1 \rho_1^2(z)dx_3} \quad (6)$$

Здесь u — координата точки, относительно которой рассчитывается степень центросимметричности функции.

Значение функционала $\eta_1[\rho_1(z)]$ будет зависеть от координаты точки U , относительно которой рассчитывается степень центросимметричности функции. Величину $\eta_1[\rho_1(z)] = \max \eta_1[\rho_1(z)]$ из всех точек $0 \leq u \leq 1$ можно считать степенью центросимметричности функции $\rho_1(z)$. Если $\eta_1[\rho_1(z)] = 1$, то функция $\rho_1(z)$ полностью центросимметрична. Если $\eta_1[\rho_1(z)] = 0$, то одномерная проекция электронной плотности на полярную ось абсолютно нецентросимметрична, и кристалл можно считать «абсолютно полярным».

Проиллюстрируем взаимосвязь пирозлектрических коэффициентов и псевдосимметрии одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось кристалла на математической модели и на реальных кристаллах—пирозлектриках. В качестве компьютерной модели рассмотрим молекулярные кристаллы—пирозлектрики с пространственными группами классов C_n с различным числом молекул в элементарной ячейке. Координаты атомов генерируются случайным образом с учетом реальных возможных межатомных расстояний. Все атомы полагаются заряженными ионами — положительными или отрицательными, причем заряд элементарной ячейки равен нулю. Каждому атому сопоставлялась некоторая кривая атомного рассеяния (атомный фактор). Расчет величины $\eta_1[\rho_1(z)]$ проводился в обратном пространстве с использованием разложения функции электронной плотности в ряд Фурье.

Нагрев кристалла моделируется поворотом молекул на некоторый малый случайный угол. По изменению дипольного момента элементарной ячейки вычисляется пироккоэффициент γ_3 . Рассчитывается также степень центросимметричности функции $\rho_1(z)$, т. е. величина $\eta_1[\rho_1(z)]$ согласно (5). Описанная процедура повторяется для 3000 исходных псевдослучайных конфигураций атомов в эле-

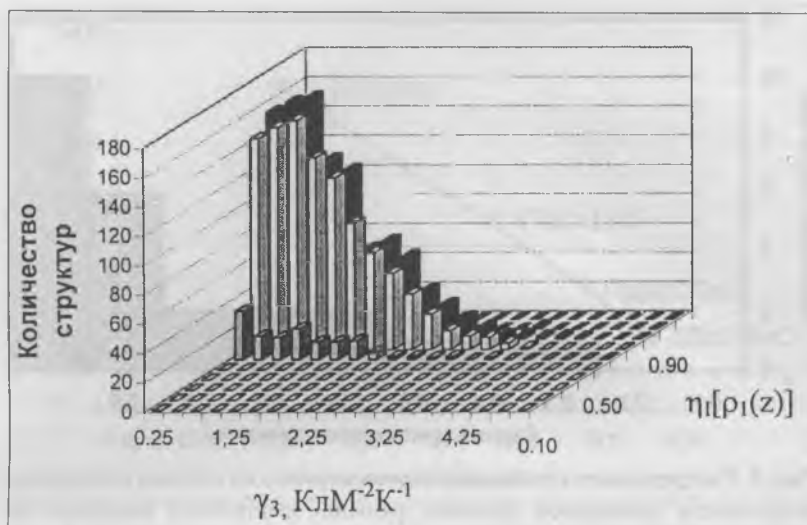


Рис. 2. Распределение модельных кристаллов–пироэлектриков с пространственной группой $P3$ с 81 атомом в элементарной ячейке по степени центросимметричности одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось $\eta_1[\rho_1(z)]$ и значениям пирокоэффициента γ_3 .

ментарной ячейке. При этом формируется распределение величин γ_3 при разных псевдослучайных значениях исходного дипольного момента для заданного количества атомов в элементарной ячейке.

На рис. 2 в качестве примера приведена диаграмма, полученная для модельных кристаллов–пироэлектриков с пространственной группой $P3$ с 81 атомом в элементарной ячейке. По двум горизонтальным осям отложены значения модуля пирокоэффициента γ_3 и величина степени центросимметричности проекции функции электронной плотности кристалла на его полярную ось. По третьей оси отложены число получившихся в результате моделирования структур, пирокоэффициенты и величины $\eta_1[\rho_1(z)]$ которых лежат в указанных на графике интервалах.

Из диаграммы видно, что все кристаллы–пироэлектрики на диаграмме располагаются в области, где величина $\eta_1[\rho_1(z)]$ больше 0.5, а самое большое число кристаллов–пироэлектриков лежит в области с $\eta_1[\rho_1(z)] > 0.7$.

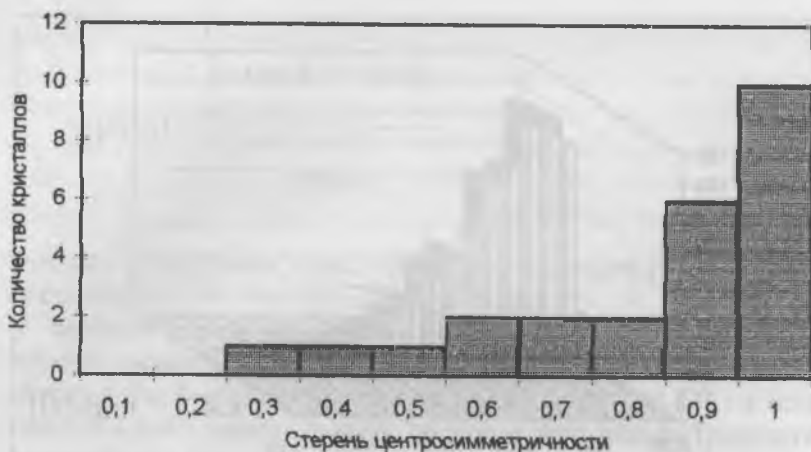


Рис. 3. Распределение кристаллов-пироэлектриков по степени центросимметричности одномерной проекции функции электронной плотности на полярную ось.

Подобная диаграмма может быть построена и для реальных кристаллов. По литературным данным для 25 кристаллов-пироэлектриков (турмалина, титанатов бария и свинца в сегнетофазе, 1,3-нитробензола, ниобата и танталата лития, $\text{Cs}_3\text{Hg}_3\text{I}_8$, Pb_3GeO_5 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2GeO_3 , $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$, LiKSO_4 , $\text{LiCsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{H}_3\text{O})(\text{I}(\text{OH})_2\text{O}_3)$, KIO_2F_2 , Te_{20}O_5 , $\alpha\text{-LiIO}_3$, NaNO_2 , $(\text{NH}_4)\text{HSeO}_4$, CdS , CdSe , ZnO , ZnS и BeO) рассчитывалась степень центросимметричности проекции функции электронной плотности на полярное направление по формуле (5). На рис. 3 приведена диаграмма, на которой по оси абсцисс приведены интервалы значений степени центросимметричности, а по оси ординат — число кристаллов из перечисленных выше, для которых значение функции η_1 лежит в указанном интервале. Из диаграммы видно, что значительная часть из приведенных кристаллов имеет степень центросимметричности в интервале от 0.90 до 1, что говорит о том, что наибольшую вероятность иметь большое значение пирокоэффициента имеют сильно псевдосимметричные кристаллы.

Рассмотрим далее псевдосимметрические особенности кристаллов, в которых происходят структурные фазовые переходы второго



Рис. 4. Диаграмма соотношения степени инвариантности кристаллических структур типа КТР относительно отражения в плоскости n_z в сегнетофазе и температуры фазового перехода.

рода. Изменение симметрии в процессе такого фазового перехода характеризуется параметром порядка. Параметр порядка определяется смещением относительно небольшого числа атомов в кристалле, а это означает, что значительная часть электронной плотности практически не испытывает искажения, и ее симметрия описывается группой симметричной фазы. Величина степени инвариантности функции электронной плотности относительно операций симметрии парафазы позволяет количественно определять величину параметра порядка вне зависимости от того, скалярной, векторной или тензорной величиной он является, и тем самым описывать степень искажения структуры в процессе фазового перехода. С другой стороны, очевидно, что для того, чтобы был возможен переход с помощью малых искажений структуры в симметричную фазу, исходная структура должна иметь значительную часть электронной плотности с симметрией высокосимметричной фазы, т. е. быть псевдосимметричной.

В качестве примера проанализируем кристаллы, принадлежащие структурному типу KTiOPO_4 (КТР), которым свойственен сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода из группы Pna в группу $Pna2_1$. При расшифровке атомных структур было установлено, что кристаллические структуры сегнетоэлектрических фаз сильно псевдосимметричны относительно плоскости n_z . Расчеты показали, что степень инвариантности относительно скользящей плоскости n_z для кристаллической структуры TlSbOGeO_4 структурного типа КТР составляет 0.73 ($T_c = 272$ К), для структуры RbSbOGeO_4 ($T_c = 450$ К) — 0.69, для структуры KTaOGeO_4 ($T_c = 700$ К) — 0.62, для структуры KTiOPO_4 ($T_c = 1207$ К) — 0.50, для структуры KSnOPO_4 — 0.91. Из расчетов видно, что все структуры типа КТР в сегнетофазе сильно псевдосимметричны, и температуры фазовых переходов монотонно убывают с ростом величины псевдосимметричности.

На рис. 4 приведена диаграмма, показывающая связь степени инвариантности кристаллических структур относительно плоскости n_z в сегнетофазе, с температурой фазового перехода. Из графика видно, что для данного структурного типа температура перехода растет с величиной искажения атомной структуры сегнетофазы практически линейно.

Список литературы

1. Чупрунов Е. В., Солдатов Е. А., Тархова Т. Н. О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 759—761.
2. Каткова М. Р., Новикова Н. Ю., Фаддеев М. А., Чупрунов Е. В. О физическом и структурном критериях кристаллических сверхрешеток. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 1. С. 72—75.
3. Шубников А. В., Копцик В. А. Симметрия в науке и искусстве. М.: Наука, 1972. 339 с.

О ВЛИЯНИИ НЕОДНОРОДНОГО НАГРЕВА НА НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ

М. О. Марычев, И. Ю. Зворыкин, Е. В. Чупрунов

Влияние неоднородных температурных полей, создаваемых в кристаллах искусственно или возникающих в естественных условиях, на их оптические характеристики должно принципиально отличаться от влияния однородного нагрева. Это вызвано тем, что неоднородное поле температуры имеет симметрию, отличную от симметрии однородного температурного поля и, в соответствии с принципом Кюри, может изменять симметрию кристалла [1]. При этом одноосные кристаллы могут стать двуосными, а оптически изотропные — двулучепреломляющими.

Возможны два феноменологических подхода к описанию оптических свойств неоднородно нагретых кристаллов. Можно считать, что неоднородное поле температур является непосредственной причиной понижения симметрии кристалла, то есть группа симметрии неоднородно нагретого кристалла G' может быть получена по принципу Кюри как пересечение групповых множеств точечной группы симметрии кристалла G и группы симметрии векторного поля градиента температуры G^1

$$G' = G \cap G^1. \quad (1)$$

С другой стороны, можно полагать, что непосредственной причиной изменения оптических свойств кристалла является поле неоднородных деформаций (и сопутствующие ему эффекты типа пьезоэлектрической поляризации), возникающих в результате неоднородного нагрева, и группа симметрии кристалла G' получается как пересечение точечной группы кристалла и группы симметрии поля неоднородных деформаций G^e

$$G' = G \cap G^e. \quad (2)$$

Поскольку неоднородное поле температур и поле неоднородных деформаций описываются разными группами симметрии, то их воздействие на оптические свойства кристаллов может быть различным, и появляется возможность экспериментально проверить спра-

ведливость той или иной модели. Кроме того, в рамках каждого из этих подходов можно предсказать и описать некоторые специфические явления. Например, если изменения оптических свойств определяют деформации, то на изменения оптических свойств при нагреве будет влиять расположение граней, то есть форма кристалла.

В рамках второго подхода необходимо провести классификацию возможных термооптических эффектов. Как известно, оптические свойства кристаллов описываются при помощи тензора диэлектрической непроницаемости η_{ij} , по собственным значениям которого можно вычислить главные показатели преломления кристалла. Его приращение $(\Delta\eta_{ij})^T$ в области некоторой точки кристалла с радиус-вектором \vec{r} , вызванное температурным полем, можно представить в виде суммы:

$$(\Delta\eta_{ij})^T = \Delta\eta_{ij}(\delta(\vec{r})) + \Delta\eta_{ij}^\Phi(\epsilon, \sigma) + \Delta\eta_{ij}^\Theta(\vec{E}(\epsilon, \sigma, \delta(\vec{r}))), \quad (3)$$

где $\theta(\vec{r}) = (T - T_0)$ — изменение температуры рассматриваемой точки кристалла по сравнению с начальной температурой кристалла T_0 , ϵ и σ — термические деформации и напряжения.

Первое слагаемое описывает зависимость оптических характеристик только от температуры и может быть названо *первичным термооптическим эффектом*. Второе слагаемое определяется термическими деформациями в рамках модели фотоупругости и может быть названо *вторичным термооптическим эффектом*. Третье слагаемое может иметь место за счет следующих механизмов. Термические напряжения и деформации кристалла могут приводить за счет пьезоэлектрического эффекта к появлению в кристалле электрического поля $\vec{E}(\epsilon, \sigma)$. Дополнительное поле $\vec{E}(\theta(\vec{r}))$ будет возникать, если кристалл является пирозлектриком. Суммарное поле $\vec{E}(\epsilon, \sigma, \theta(\vec{r}))$ будет определять приращение тензора в рамках модели электрооптического эффекта. Вклад этого механизма в изменение тензора η_{ij} в некоторых случаях может достигать величины, сравнимой со вкладом других механизмов, и может быть назван *третичным термооптическим эффектом*.

Используя классификацию (3), мы рассмотрели влияние неоднородного нагрева на симметрию оптической индикатрисы кристаллов.

Очевидно, что воздействие в виде изменения температуры в малой окрестности точки кристалла с радиус-вектором имеет симметрию сферы и, в соответствии с принципом Кюри, не может понизить симметрию кристалла. Следовательно, первичный термооптический эффект, по принципу Неймана, может приводить лишь как к сохранению начальной симметрии оптической индикатрисы, так и к повышению ее симметрии. Известным примером этой так называемой температурной дисперсии оптической индикатрисы является моноклинный кристалл гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), оптически одноосный при температуре 116°C и двуосный при более низких и более высоких температурах [1].

Как показал анализ, влияние второго и третьего слагаемых в (3) на симметрию оптической индикатрисы кристаллов различается в зависимости от вида температурного поля в кристалле.

Рассмотрим подробнее вопрос о термоупругих деформациях и напряжениях неоднородно нагретого кристалла.

Изменение оптических свойств деформируемого кристалла (вторичный термооптический эффект) может быть описано с помощью уравнения пьезооптического эффекта

$$\Delta\eta_\alpha = \rho_{\alpha\lambda}\varepsilon_\lambda, \quad (4)$$

где $\Delta\eta_\alpha$ — приращение тензора диэлектрической непроницаемости, $\rho_{\alpha\lambda}$ — матрица упругооптических коэффициентов, ε_λ — матрица возникающих в кристалле деформаций. Элементы ε_λ могут быть выражены через характеристики температурного поля в кристалле и характеристики самого кристалла.

Пусть кристалл представляет собой неоднородно нагретую плоскопараллельную пластинку, температура которой меняется только по толщине. Следуя формализму, предложенному в [1], введем, вообще говоря, некристаллофизическую декартову систему координат так, чтобы ось X'_3 совпадала с нормалью к пластинке.

Компоненты тензора напряжений, записанные в матричном виде, можно найти из выражений [1]

$$\sigma_{\kappa'} = \begin{cases} \gamma_{\kappa'}(\langle\theta\rangle + \frac{3}{a^2}X'_3\langle X'_3\theta\rangle - \theta), & \kappa = 1, 2, 6, \\ 0, & \kappa = 3, 4, 5, \end{cases} \quad (5)$$

где a — половина толщины кристаллической пластинки, $\theta = (T - T_0)$ — разность между температурой в данной точке кристалла T и начальной температурой кристалла T_0 . Угловые скобки означают усреднение по толщине пластинки. Здесь γ_{κ}' — коэффициенты, введенные в [1] и вычисляемые для разных ориентаций оси X'_3 по формуле

$$\gamma'_{\kappa} = d'_{\kappa\lambda} \alpha'_{\lambda}, \quad (6)$$

где $d'_{\kappa\lambda}$ — матрица, обратная матрице упругой податливости, записанной в системе координат, связанной с осью X'_3 .

Компоненты тензора деформаций ϵ'_{λ} в матричном виде можно найти из выражений [1]

$$\epsilon'_{\lambda} = \begin{cases} \alpha'_{\lambda} \left(\langle \theta \rangle + \frac{3}{a^2} X'_3 \langle X'_3 \theta \rangle \right), & \lambda = 1, 2, 6, \\ s_{\lambda\mu}' \sigma'_{\mu} + \alpha'_{\lambda} \theta, & \lambda = 3, 4, 5, \end{cases} \quad (7)$$

где α'_{λ} — матрица теплового расширения, $s_{\lambda\mu}'$ — матрица упругой податливости в системе координат, связанной с осью X'_3 . Для вычисления ϵ'_{λ} при $\lambda = 3, 4, 5$ во второе выражение в (7) подставляется σ'_{μ} из (5).

Покажем, что в механически свободном кристалле при наложении неоднородного температурного поля с градиентом, одинаковым во всех точках кристалла (однородное поле градиента температуры), не возникает термоупругих напряжений.

Запишем деформацию кристалла в виде

$$\epsilon_{\lambda} = s_{\lambda\mu} \sigma_{\mu} + \alpha_{\lambda} \theta, \quad (8)$$

где $s_{\lambda\mu}$ — матрица упругой податливости кристалла.

Термоупругие напряжения в кристаллах могут быть найдены как решения уравнений Бельтрами–Митчелла

$$\delta_{ikn} \delta_{jlm} s_{mnpq} \frac{\partial^2 \sigma_{pq}}{\partial x_k \partial x_l} = -\delta_{irs} \delta_{jff} \frac{\partial^2 (\alpha_{st} \theta)}{\partial x_r \partial x_f}. \quad (9)$$

Если кристалл нагрет однородно или если температура θ является линейной функцией координат, то есть вектор градиента темпе-

ратурного поля одинаков во всех точках кристалла, то эти уравнения имеют однородный вид. В силу теоремы о единственности решения уравнений Бельтрами–Митчелла температурные напряжения в этих случаях одинаковы, то есть в случае температурного поля с $\text{grad } T = \text{const}$ (также как и при $\theta = \text{const}$) температурные напряжения в свободном кристалле отсутствуют.

Следовательно, тензор деформаций примет вид

$$\varepsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda} \theta . \quad (10)$$

Симметрия такого поля деформаций не может понизить симметрию кристалла, и, следовательно, симметрия оптической индикатрисы не может стать ниже симметрии, допускаемой принципом Неймана для однородно нагретого кристалла.

В качестве примера влияния неоднородного нагрева на оптические свойства оптически одноосных кристаллов рассмотрим кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) с точечной симметрией D_{2d} . Пусть неоднородное температурное поле имеет постоянный градиент, и его симметрия описывается группой $C_{\infty v}$. Если принять, что это воздействие определяет изменение оптических свойств кристаллов, то в зависимости от ориентации вектора градиента температуры $\text{grad } T$ мы получим группы C_{2v} , C_s , C_2 и C_1 , т. е. при любой ориентации вектора $\text{grad } T$ кристалл KDP может стать оптически двуосным.

Если же принять, что воздействием является создаваемое в кристалле поле неоднородных деформаций, то, в соответствии с вышеизложенным, к изменению оптических свойств кристалла KDP могут приводить лишь нелинейные температурные поля.

Решение уравнений теплопроводности показывает, что сразу после включения нагрева зависимость температуры от расстояния до поверхности кристаллической пластинки носит приблизительно экспоненциальный характер (неустановившийся режим теплопроводности). При этом уравнения Бельтрами–Митчелла становятся неоднородными, что приводит к возникновению в кристалле термоупругих напряжений. Расчет этих напряжений для плоскопараллельной пластинки можно провести по формулам (5), взяв в качестве поля температуры функцию вида

$$T(X'_3) = T_0 e^{-vX'_3}, \quad (11)$$

где v — некоторая постоянная.

Подставляя функцию (11) в (5) и (7), можно найти элементы матриц термоупругих напряжений σ'_k и деформации ϵ'_λ при $\lambda = 1, 2, 6$. Подставив σ'_k во второе выражение в (7), легко найти три оставшихся элемента матрицы деформации ϵ'_λ при $\lambda = 3, 4, 5$. Далее при помощи уравнения пьезооптического эффекта (4) вычисляются приращения компонентов тензора диэлектрической непроницаемости кристалла.

Расчет выражения, заключенного в скобки в (5), для функции (11) дает

$$\begin{aligned} \langle \theta \rangle + \frac{3}{a^2} x'_3 \langle x'_3 \theta \rangle - \theta = & - \frac{3T_0}{2va^2} (e^{-va} + e^{va}) x'_3 - \\ & - \frac{T_0}{2va} (e^{-va} - e^{va}) \left(\frac{3}{va^2} x'_3 + 1 \right) - T_0 e^{vx'_3}. \end{aligned} \quad (12)$$

Видно, что это выражение не равно тождественно нулю, то есть в кристалле в этом случае возникнут термоупругие напряжения.

Рассмотрим влияние температурного поля вида (11) на симметрию оптической индикатрисы кристалла. При направлении градиента температурного поля вдоль оси X_3 кристаллофизической системы координат кристалла KDP не должно произойти изменение симметрии индикатрисы, то есть она останется одноосным эллипсоидом. Действительно, в этом случае используемая система координат совпадает с кристаллофизической, $\gamma'_1 = \gamma'_2 \neq 0$, $\gamma'_6 = 0$ и тензор термоупругих напряжений принимает вид

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Подставляя полученный тензор в (7), получаем

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

При подстановке тензора деформаций в уравнение (4) можно убедиться, что характеристическая поверхность тензора диэлектрической непроницаемости останется эллипсоидом вращения.

Другой результат получается, если неоднородный градиент поля температуры (11) направлен по оси X_1 (либо X_2) кристаллофизической системы координат кристалла KDP. Тогда тензоры деформации и термоупругих напряжений в кристаллофизической системе координат принимают вид:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1' & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_2' \end{pmatrix}, \quad (15)$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \alpha_1 \theta + s_{12} \sigma_1' + s_{13} \sigma_2', \\ \varepsilon_{22} = \alpha_1 \theta + s_{11} \sigma_1' + s_{13} \sigma_2', \\ \varepsilon_{33} = \alpha_3 \theta + s_{13} \sigma_1' + s_{33} \sigma_2', \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{12} = 0, \end{cases}$$

где напряжения σ_1' и σ_2' вычислены по формулам (5) в системе координат, ось X_3' которой параллельна оси X_1 кристаллофизической системы координат KDP. Компоненты σ_1' и σ_2' не равны в силу того, что коэффициенты γ_{κ}' при указанном выборе направления оси X_3' имеют вид [1]

$$\gamma_1' \neq \gamma_2' \neq 0, \quad \gamma_6' = 0. \quad (16)$$

В этом случае оптическая индикатриса становится трехосным эллипсоидом, оси которого параллельны кристаллофизическим осям KDP. Появляются две оптических оси, симметрично расположенные относительно оси X_3 KDP, а в поляризационной схеме вдоль оси X_3 будет наблюдаться двупреломление.

Так как кристалл KDP является пьезоэлектриком, то при возникновении в нем термоупругих напряжений может возникнуть

электрическая поляризация, благодаря которой тензор диэлектрической непроницаемости изменится в соответствии с моделью электрооптического эффекта, то есть кроме приращения этого тензора, определяемого выражением (4), появится дополнительное приращение, определяемое выражением (в матричной записи)

$$\Delta\eta_{\alpha} = r_{\alpha\lambda}E_{\lambda}, \quad (17)$$

где $r_{\alpha\lambda}$ — матрица электрооптических коэффициентов, E_{λ} — компоненты вектора напряженности электрического поля.

Поле E_{λ} можно найти из уравнения пьезоэффекта

$$E_{\lambda} = -h_{\lambda\mu}E_{\mu}, \quad (18)$$

где $h_{\lambda\mu}$ — матрица пьезоэлектрических коэффициентов, ϵ_{μ} — термические деформации. Матрица $h_{\lambda\mu}$ для KDP имеет вид

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & h_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{36} \end{pmatrix}. \quad (19)$$

В обоих рассматриваемых случаях ориентации вектора градиента температуры относительно кристаллофизической системы координат кристалла KDP тензор термических деформаций имеет диагональный вид. Легко проверить, учитывая (18), что при этом в KDP не возникает электрической поляризации и, следовательно, изменение тензора диэлектрической непроницаемости KDP будет обусловлено лишь пьезооптическим эффектом.

Таким образом, в случае неоднородного температурного поля вида (11) понижение симметрии оптической индикатрисы кристалла KDP происходит лишь в случае, когда имеется ненулевая проекция градиента температуры на ось X_1 (X_2).

Для экспериментальной проверки различных моделей влияния неоднородного температурного поля на оптические характеристики кристаллов была собрана экспериментальная установка, позволяющая создавать заданный градиент температуры в кристалле и измерять интенсивность света, прошедшего систему поляризатор—кристалл—анализатор. В качестве источника света используется гелий—неоновый лазер ЛГН-207Б (длина волны излучения 0.63

мкм). Фотоприемником служит фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62. Установка сопрягается с компьютером СМ-1914 (аналог IBM PC XT), в который через цифровой вольтметр В7-38 поступают данные о сигнале с выхода усилителя ФЭУ. Оптическая часть установки представляет собой обычную поляризационную схему со скрещенными поляризаторами. Для создания в кристалле неоднородного температурного поля используются нагреватель и холодильник. Нагреватель и холодильник состоят из термостатов УТУ-2/77 (с дистиллированной водой) и соединенных с ними ячеек, между которыми помещается исследуемый кристалл. Каждая ячейка состоит из разборного цилиндрического корпуса из нержавеющей стали и имеет два прозрачных окна. Окна ячеек имеют диаметр около 5 см и вырезаны из фотопластинок. Кристалл обычно имеет форму прямоугольного параллелепипеда толщиной ≈ 5 —15 мм и размерами рабочих граней ≈ 10 —30 мм. Применение для получения градиента температуры в кристалле двух ячеек, через которые протекает вода из термостатов различной температуры, необходимо для создания на рабочих гранях кристалла однородных по площади кристалла и постоянных температур. Перемещая через ячейку жидкость, термостат обеспечивает определенную температуру на всей грани кристалла. Для хорошего теплового контакта граней кристалла со стеклами ячеек используется небольшое количество вазелинового масла. Термостаты позволяют получать высокие значения перепада температур между гранями кристалла, вплоть до нескольких десятков градусов (~ 50 К). При использовании одновременно и нагревателя и холодильника можно создать в кристаллической пластинке практически линейное температурное поле в установившемся режиме и нелинейное поле при неустановившемся режиме.

Минимальные значения двупреломления, которые позволяет измерять установка, составляют $\sim 10^{-7}$.

Кристаллические образцы KDP вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с поперечными размерами $(1.5\text{—}2.0) \times (1.5\text{—}2.0)$ см² и толщиной 0.6—1.0 см.

Для Z-срезов и X-срезов было установлено, что в случае однородных градиентов температуры (до 30 К/см), получаемых в кристалле в установившемся режиме теплопроводности, средние значе-

ния наведенного двупреломления не превышают порога чувствительности установки, то есть величины порядка 10^{-7} . Следовательно, с достаточной достоверностью подтверждается вывод о том, что линейное температурное поле в KDP не должно приводить к появлению оптической двуосности.

Исследования при неоднородном градиенте температуры в кристалле проводились двумя способами. Во-первых, нелинейное распределение температуры можно получить, если холодный кристалл поместить в установке между ячейками, через которые протекает вода с разной температурой. В этом случае до наступления установившегося режима распределение температуры в кристаллической пластинке будет нелинейным. Результаты проверки влияния такого градиента на оптические характеристики показали согласие с расчетами, проведенными для температурного поля вида (11), то есть подтвердилось, что понижение симметрии оптической индикатрисы KDP происходит лишь при направлении неоднородного градиента температуры вдоль оси X_1 (либо X_2) кристаллофизической системы координат KDP. Во-вторых, нелинейное распределение температуры в кристалле можно создать, если осветить боковую зачерненную грань кристаллического параллелепипеда (Z -среза KDP) сфокусированным пучком от лампы накаливания (например, удобно использовать лабораторный осветитель ОИ-19). Этот эксперимент очень наглядно показывает возникновение термоиндуцированного двупреломления вдоль оси X_3 KDP, подтверждая, что только нелинейное температурное поле может изменить симметрию оптической индикатрисы этого кристалла. При этом заметное двупреломление (10^{-7} — 10^{-6}) появляется даже при нагреве, возникающем от руки экспериментатора, поднесенной на расстояние 5—6 см от зачерненной грани кристалла. опыты показали, что пороговая мощность излучения, которая вызывает минимальные измеримые величины двупреломления (10^{-7} — 10^{-6}) в Z -срезе KDP с размерами $17 \times 20 \times 20$ мм (первое число — размер по оси Z), имеет величину порядка 5—10 мВт.

Список литературы

1. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. Изд. 2. М.: Наука, 1979. 640 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ, ОПТИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО КАЧЕСТВА КРИСТАЛЛОВ МЕТАБОРАТА БАРИЯ (ВВО)

Е. Г. Цветков, Г. Г. Храненко, Е. Г. Самойлова, В. Д. Анцигин

Введение

Монокристаллы низкотемпературной модификации метабората бария (β - BaB_2O_4 , ВВО) обладают превосходной совокупностью нелинейно-оптических и генерационных свойств и уже достаточно широко применяются в оптоэлектронике. Их выращивание производится из растворов-расплавов с использованием техники Чохральского. Возникающие при этом многие методические проблемы до настоящего времени не имеют удовлетворительного решения [1, 2], что сказывается на относительно невысоком выходе пригодного для практического использования материала. Поэтому задача выявления наиболее характерных оптических и структурных неоднородностей кристаллов ВВО видится вполне актуальной, важной для качественной разбраковки материала при изготовлении оптических элементов. В представляемой работе приводятся некоторые результаты нашего исследования полярных кристаллов ВВО, т. е. имеющих значимую спонтанную поляризацию. Они могут представлять интерес для специалистов, занимающихся выращиванием таких кристаллов и технологов производства элементной базы оптоэлектроники.

Методика исследования

Исследовавшиеся кристаллы ВВО были выращены методом Чохральского из растворов-расплавов с использованием Na_2O и NaF в качестве растворителя. Ориентация затравочных кристаллов соответствовала X -, Y - и Z -направлениям кристаллофизической системы координат. Условия и параметры кристаллизации приведены нами в [2].

Для определения влияния на строение и качество полярных кристаллов ВВО условий их роста с наложением внешних электропотенциалов на кристалл (затравку) и кристаллизационный контейнер с раствором-расплавом, соответственно, подавалось постоянное напряжение до 100 В различной полярности при токе через кристалл ~ 7 мкА или переменное напряжение ~ 30 В частотой 20 кГц. Изучение кристаллов производилось с использованием тене-

вых и интерференционно-поляризационных оптических схем [3], а также методами химического травления [4], пироэлектрических [5] и электрооптических [6] измерений, адаптированных к кристаллам ВВО.

В частности, известная процедура химического травления ВВО [4], предполагающая использование травителей на основе глицерина при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$, была модифицирована с целью селективного травления образцов при комнатной температуре. Такое травление достигалось в водных растворах смесей галогенидов калия (например, $\text{KI} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$), органических кислот (ОК, лимонной или сульфосалициловой) с перекисью водорода или галогенидом (например, $\text{OK} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{OK} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$) и т. п. Такие травители позволяли исследовать образцы кристаллов, не подвергая их риску термоударов и разрушения и при этом, давали четко идентифицируемые ямки селективного травления, визуализировали все элементы субструктуры кристаллов.

Изучение природы и состава включений в кристаллах ВВО проводилось методами Рамановской (КР) спектроскопии, микрорентгеноспектального и хроматографического анализа [7].

Результаты исследования и их обсуждение

О строении кристаллов ВВО. Говоря о строении кристаллов, мы имеем в виду всю совокупность субструктурных образований, характеризующих их реальную кристаллическую структуру, отличающих ее от идеальной и определяющих реально наблюдаемые свойства кристаллов. Кристалломорфологический анализ всех выращенных кристаллов ВВО показывает, что наряду с монокристаллическими булями, характеризующимися соответствующей симметрией, гранными формами и прочими признаками [1], могут формироваться состоящие из двух-трех и более разориентированных блоков. Формирование блочных структур происходит, как правило, на этапе затравления, реже — на этапе разращивания затравки и почти никогда не происходит на этапе роста кристалла с более или менее постоянным поперечным сечением. При охлаждении выращенных блочных кристаллов в зонах межблочных границ всегда образуются глубокие трещины, причем даже в тех случаях, когда морфологические признаки блочности едва проявляются. Результаты наших исследований показывают, что основной причиной за-

рождения блочных структур в кристаллах ВВО следует, по-видимому, считать изменение соотношения в растворе-расплаве кластеров низко- (β) и высокотемпературной (α) фаз BaV_2O_4 в сторону увеличения доли последних. Это соотношение определяется составом исходных реактивов и температурно-кинетическим режимом синтеза ВВО, временем и температурой перегрева расплава, а также перепадом температур в его конвективных ячейках. Затравление выращиваемых кристаллов проводят, как правило, при температурах, близких к верхнему пределу области существования β -фазы ($\sim 910\text{--}920^\circ\text{C}$), где соотношение кластеров обеих фаз номинально близко к критическому. Поэтому неконтролируемое его изменение в сторону α -фазы на этапе синтеза может привести к несовершенству автоэпитаксии ВВО на затравку и блочной (а иногда и двухфазной) кристаллизации даже тогда, когда соблюдены температурно-кинетические условия монокристаллического затравления. Все сказанное хорошо соответствует тому, что на последующих стадиях роста кристаллов, т. е. при температурах ниже 900°C , зарождение блочных структур не происходит. В отличие от блоков высокоугловой (до десятков градусов) разориентации практически во всех кристаллах выявляются малоугловые (менее градуса) границы блоков. Они вполне отчетливо просматриваются при оптическом контроле образцов в виде линейных структур мелких «изломов» интерференционных полос. Также характерны картины селективного травления малоугловых границ (рис. 1). Их количество в монокристаллических булях невелико; оно уменьшается после формирования пирамиды разращивания затравки и после этапа наиболее устойчивого роста постепенно увеличивается до декантации кристалла. Появление малоугловых границ обусловлено, по-видимому, локальными проявлениями структурной некогерентности кристаллизующегося материала вследствие «повышенной» концентрации примесных компонентов на фронте кристаллизации или, в общем случае, переструктурированием «слоя» адсорбированных на межфазовой поверхности потенциал-определяющих ионов [8].

Типоморфными особенностями выращиваемых по Z -оси объемных кристаллов (Z -кристаллов) ВВО являются зоны ячеистого их роста, формирующиеся при достижении характерного для заданных условий кристаллизации размера кристалла (рис. 2). Обычно



Рис. 1. Малоугловые границы, выявляемые в кристаллах ВВО селективным травлением в растворе $KI + KCl + H_2O$.



Рис. 2. Схема строения кристаллов ВВО, выращенных по Z-оси.

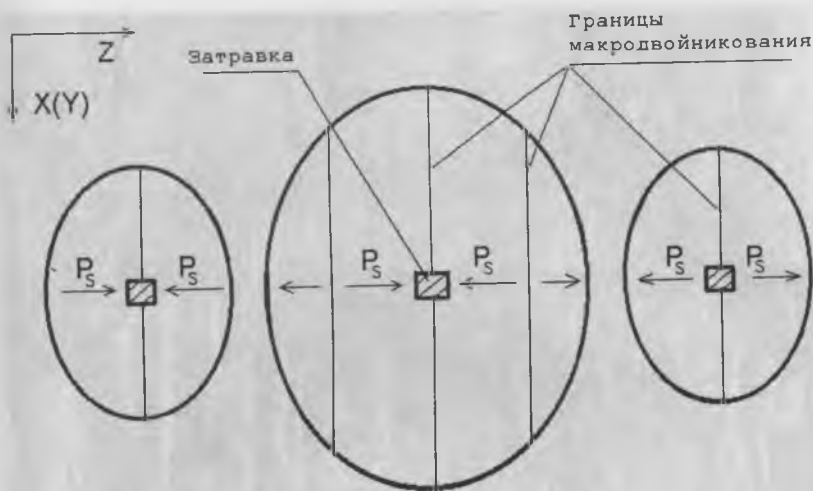


Рис. 3. Схема строения кристаллов ВВО, выращенных по $X(Y)$ -оси (пояснения в тексте).

он составляет ~ 15 — 20 мм вдоль Z -оси и принципиально ограничивает выход потенциально оптического материала. Характерными особенностями выращиваемых по $Y(X)$ -оси крупных кристаллов (Y -кристаллов) являются продольные, вдоль (00.1) , субструктурные границы (рис. 3) и возникающие вдоль них при охлаждении трещины (иногда — расколы). Расстояние между ними вдоль Z -оси составляет, как правило, те же 15 — 20 мм.

Пирозлектрическое исследование показало, что все выращенные Z -кристаллы являются униполярными во всем своем объеме (рис. 2), включая зону ячеистого роста. Y -кристаллы — напротив — обнаруживают противоположное направление вектора поляризации (P_s) в своих частях, разделенных вышеупомянутыми границами (рис. 3). При этом угловой разориентации этих частей не обнаружено, что дает возможность трактовать их как «электрические» двойники, образованные зеркальным отражением структуры кристалла относительно плоскости симметрии, перпендикулярной полярной Z -оси. Двойниковый характер границ, разделяющих разно-

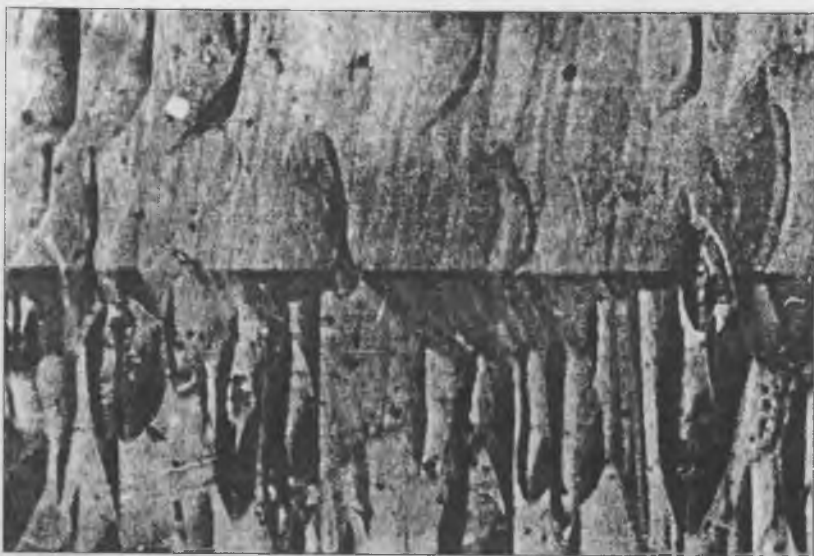


Рис. 4. Граница макродвойников, выявленная в кристалле ВВО селективным травлением в растворе $KI + KCl + H_2O$.

полярные части Y -кристаллов, подтверждается характерной картиной химического травления соответствующих образцов (рис. 4).

Электрооптическое изучение кристаллов также свидетельствует об обращении направления их спонтанной поляризации при пересечении границ двойникования, приводящем к изменению знака наведенного двулучепреломления (рис. 5). При этом обнаружена достаточно сложная структура границ «электрических» двойников. Как видно на рис. 6, эти границы представляют собой некую переходную зону с возможным градиентным изменением в ней величины спонтанной поляризации кристалла по всем направлениям.

Высокоразрешающее электрооптическое картирование образцов позволяет также идентифицировать мелкомасштабные антиполярные образования во всех выращиваемых кристаллах ВВО. Их, по-видимому, следует трактовать как «электрические» микродвойники. Химическое травление подтверждает такую их природу, обнаруживая различную текстуру травленной поверхности микродвойников и содержащей их матрицы кристалла (рис. 7). На теневых и

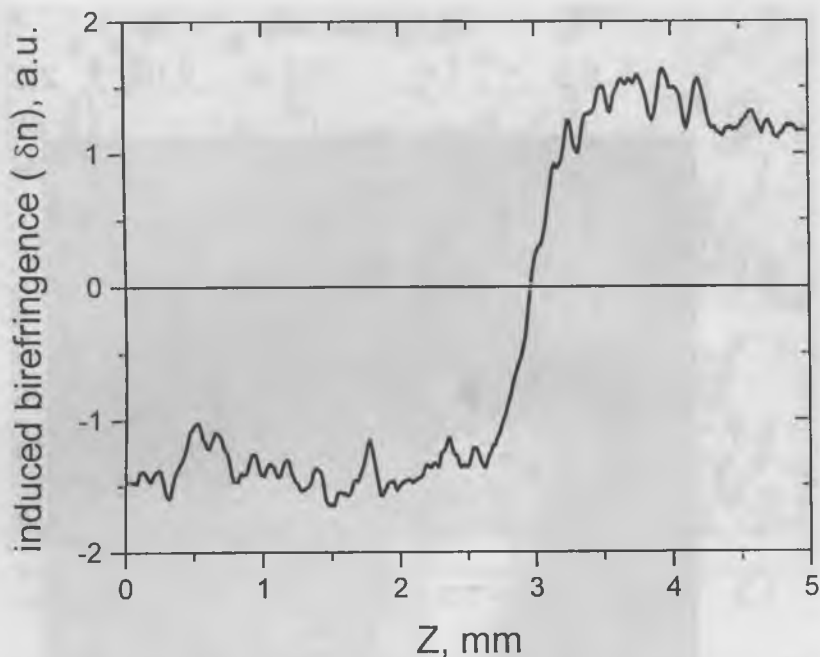


Рис. 5. Изменение наведенного двулучепреломления в зоне границы макродвойникования.

интерференционных картинах эти микродвойники выявляются как мелкие, размером до нескольких мм, свилеподобные образования относительно изометричного вида, реже — в виде удлинённых или уплощённых образований, ориентированных субперпендикулярно полярной Z -оси. Принципиально важным является то, что в кристаллах ВВО, выращенных с использованием Na_2O в качестве растворителя, микродвойники в небольшом количестве локализируются лишь вблизи зоны ячеистого роста или границы макродвойников Z - и Y -кристаллов, соответственно. При использовании NaF в качестве растворителя ВВО такие микродвойники в большом количестве обнаруживаются во всем объеме таких кристаллов. Это, по-видимому, является причиной значительно большей их напряженности и склонности к образованию трещин по плоскостям спайности,

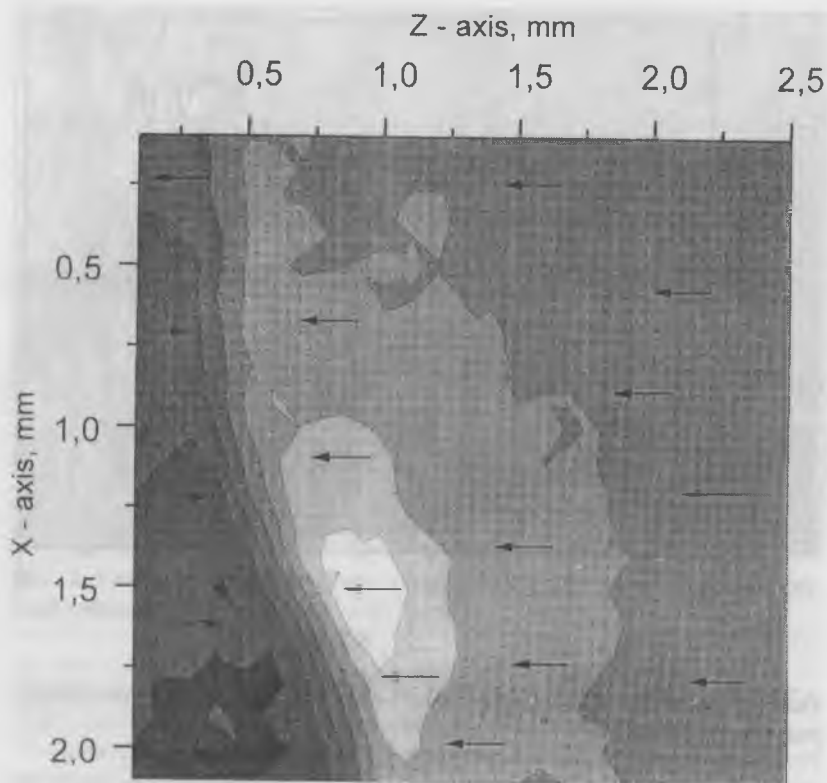


Рис. 6. Пирозлектрическая карта зоны с границей макродвойниковаия.

т. е. вдоль (00.1), как при охлаждении выращенных кристаллов, так и при их последующей механической обработке.

Установлено, что большинство включений, всегда и в немалом количестве присутствующих в кристаллах ВВО, относятся к типу «расплавных» и состоят из раскристаллизованного ядра и небольшой газовой полости. Содержание Ва и Na в этом ядре близко к эвтектическому (В — не определялся); прочие элементы присутствуют в следовых концентрациях. Однако, в случаях неполного прохождения реакции синтеза ВВО из газовыделяющих исходных реактивов до плавления их смеси, фиксировалось высокое выделение

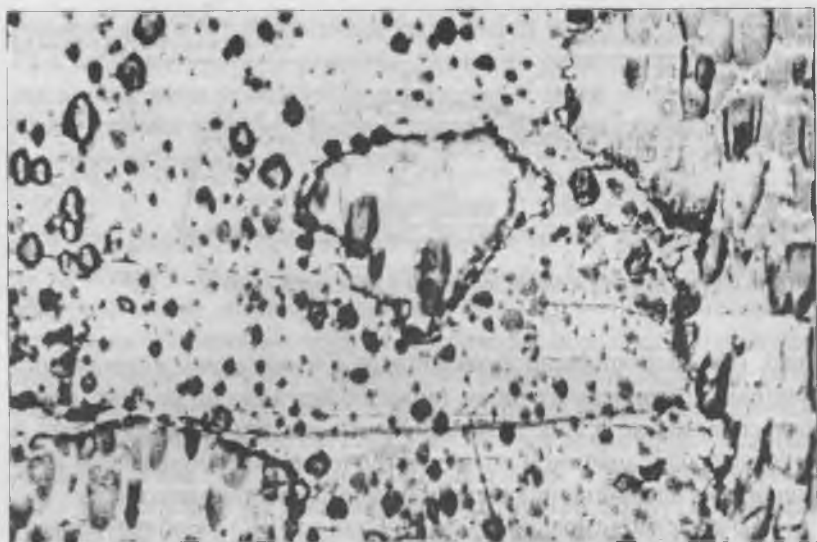


Рис. 7. Микродвойниковые образования в кристалле ВВО, выявленные селективным травлением в растворе $KI + KCl + H_2O$.

CO_2 и H_2O при прогреве вскрытых включений кристаллов [7]. Общее количество включений коррелирует в наибольшей степени со скоростями вращения и вытягивания кристаллов, а также с полнотой прохождения реакции синтеза компонентов раствора–расплава. Наиболее высокая плотность включений всегда отмечается в центрально–осевой (подзатравочной, $\varnothing \sim 10\text{—}15$ мм) зоне кристаллов, значительно меньшая — в объеме пирамиды разращивания затравки и, иногда, — в других зонах. В серединно–периферийном поясе кристаллов формируется наиболее совершенный материал, практически не имеющий включений (рис. 8). Такое их распределение в кристаллах ВВО с учетом свойств используемых растворов–расплавов и условий кристаллизации [2] представляется вполне естественным и объясняется особенностями движения расплава у фронта кристаллизации и характером подпитки кристалла.

Отмечено, что в зонах границ высокоугловой разориентации блочных кристаллов локализуется большая часть включений, тогда как в пределах крупных макроблоков их значительно меньше обыч-

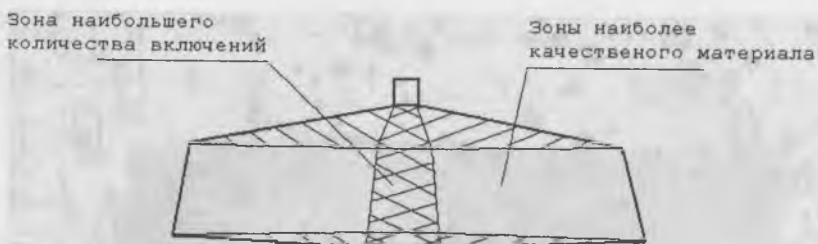


Рис. 8. Схема локализации включений в кристаллах ВВО.

ного. При выращивании Z-кристаллов с наложением внешних потенциалов переменного поля также обнаруживали заметно меньшее содержание в них включений, что, по-видимому, говорит о действительно значимой роли электрических взаимодействий компонентов в адсорбционных слоях на межфазовой поверхности.

Как известно, выращиваемые кристаллы ВВО не обнаруживают потенциальных гранных форм на фронтальной межфазовой поверхности [1, 2]. Соответственно, в объеме буль не выявляются четко выраженные сектора их роста, как, например, в кристаллах титанил-фосфата калия (КТР) [9]. Однако было замечено, что зоны преимущественной локализации ореола включений центрально-осевой зоны Z-кристаллов ВВО имеют достаточно определенно выраженную симметрию третьего порядка и номинально соответствуют секторам роста граней тригональной пирамиды $\{1012\}$. Этот факт свидетельствует о реальном влиянии свойств кристаллографически различных зон несингулярных межфазовых поверхностей на формирующуюся структуру кристаллов.

Оценка структурного и оптического качества кристаллов ВВО. Комплексное исследование показало, что наиболее качественный материал выращиваемых модифицированным методом Чохральского кристаллов ВВО формируется в серединно-периферийном их поясе (рис. 8). Изготавливаемые из него (с учетом индивидуальной отбраковки) оптические элементы не содержат видимых при 10-кратном увеличении каких-либо включений, границ угловой разориентации и свилеподобных образований. Они характеризуются высокой оптической однородностью ($\Delta n/n < 10^{-4}$) и небольшим остаточным поглощением ($< 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). Плотность обна-

руживаемых в этом материале дислокаций не превышает 50 см^{-2} . При соответствующем качестве обработки оптических поверхностей и нанесения просветляющих покрытий такие нелинейно-оптические элементы имеют воспроизводимо высокие генерационные и лучепрочностные характеристики.

Заключение

Проведенное исследование выращиваемых из раствора-расплава кристаллов ВВО показало, что получаемый из них оптический материал имеет достаточно высокое структурное и оптическое качество, не уступающее лучшим зарубежным образцам. Поэтому основной задачей является увеличение выхода из кристаллов материала, пригодного для изготовления высококачественных нелинейно-оптических элементов. При этом методические проблемы, связанные с ячеистым ростом кристаллов ВВО и формированием в них разномасштабных двойниковых структур могут иметь, как представляется, удовлетворительные частичные решения [10]. Успешная их реализация наряду с общей оптимизацией условий синтеза и роста является значительным резервом повышения эффективности производства кристаллов ВВО и изготавливаемых из них оптических элементов.

Список литературы

1. Feigelson R. S., Raymakers R. J., Route R. K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding // *J. Crystal Growth*. 1989. V. 97. P. 352.
2. Цветков Е. Г., Юркин А. М. Некоторые представления об особенностях выращивания объемных монокристаллов метабората бария из раствора-расплава методом Чохральского // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. № 6. С. 1142.
3. Годовиков А. А., Букин Г. В., Винокуров В. А. и др. Разработка методов синтеза минералов, важных для народного хозяйства // *Геология и геофизика*. 1982. № 12. С. 42.
4. Polgar K., Peter A. Etching study on beta barium metaborate ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) single crystals // *J. Crystal Growth*. 1993. V. 134. P. 219.
5. Цветков Е. Г. Сегнетоэлектрические домены в кристаллах титанил-фосфата калия (КТР), выращенных из раствора-расплава методом TSSG // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. № 1. С. 64.
6. Antsigin V. D., Kostsov E. G., Malinovsky V. K. et al. Electrooptics of thin ferroelectric films // *Ferroelectrics*. 1981. V. 38. P. 761.
7. Цветков Е. Г., Томиленко А. А., Храненко Г. Г. и др. Исследование включений и условий их формирования при выращивании кристаллов бората бария // *Кристаллография*. 2000. Т. 45 (в печати).

8. *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).
9. *Цветков Е. Г.* Выращивание объемных монокристаллов титанил-фосфата калия (КТР) из раствора в расплаве методом Чохральского // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 364.
10. *Tsvetkov E. G., Tyurikov V. I., Antsigin V. D. et al.* The problems of beta-BaB₂O₄ crystal growth for fabrication of large nonlinear optical elements // SPIE International Symposium Lase-99, San Jose, CA, January, 1999. Proc. SPIE. 1610 (to be published).

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ LiV_3O_5 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРЫ

Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг, Л. И. Исаенко, Л. Д. Покровский,
Л. И. Губенко

Интерес к изменению химического и фазового состава поверхностных слоев трибората лития LiV_3O_5 (LBO) обусловлен использованием этих кристаллов для преобразования частоты лазерного излучения, поскольку оптическая прочность приповерхностных областей и величина адгезии при нанесении просветляющих покрытий зависят от результатов взаимодействия поверхности кристаллов с атмосферой. Особенности такого взаимодействия систематически не изучены.

В настоящей работе методами дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО) и рентгеноструктурного анализа (РА) исследованы изменения структурных характеристик приповерхностных слоев кристаллов LBO в зависимости от времени t выдержки на воздухе при наличии либо отсутствии повышенного содержания водяных паров, а также эволюция структуры этих слоев после отжига в температурном интервале $T = 20\text{—}590^\circ\text{C}$.

Постановка эксперимента

Эксперимент проведен на кристаллах LBO, выращенных флюсовым методом в КТИ монокристаллов СО РАН. Для РА использовались порошковые образцы, на которых проведены следующие три серии экспериментов.

1) Исследование структурных изменений приповерхностных слоев при выдержке на воздухе в интервале $4 < t < 20$ суток.

2) Исследование влияния повышенной влажности (суточная выдержка влажного порошка в закрытом боксе, последующая выдержка на воздухе).

3) Исследование структурных изменений при последовательных отжигах при $T = 70, 200, 300, 400, 500$ и 590°C длительностью 5 часов. После каждого эксперимента образцы исследовались на дифрактометре ДРОН-1 с использованием медного анода и монохроматора, отсекающего K_β излучение. Съемка проведена в режиме непрерывной записи интенсивности I в диапазоне углов $5^\circ < \theta < 88^\circ$

при постоянных значениях напряжения и тока трубки и скорости поворота образца 0.5°/мин. Измерялись:

а) положение всех линий рентгенограммы в заданном диапазоне θ ;

б) интенсивность I_1, I_2, I_3 линий LBO с межплоскостными расстояниями соответственно $d_1 \approx 3.66 \text{ \AA}$, $d^2 \approx 2.82 \text{ \AA}$, $d_3 \approx 1.94 \text{ \AA}$ за вычетом фона;

в) интенсивность в максимуме гало Г при $2\theta \sim 20$ ($d \sim 4.2 \text{ \AA}$);

г) интенсивность фона Ф ($2\theta \sim 45^\circ$).

Методом ДЭВЭО исследовались структурные изменения приповерхностных слоев пластин LBO X-, Y-, Z-срезов при их выдержке на воздухе вплоть до года, а также при отжиге в интервале 300—600°C через 50°C. Съемка электронограмм проведена при ускоряющем напряжении 65 и 50 кВ со снятием заряда пушкой медленных электронов. Расшифровка основывалась на среднем значении постоянной прибора, ошибка при определении межплоскостных расстояний $d_{эксн}$ составляла $\sim 3\%$.

Изменение структуры приповерхностных слоев LBO при выдержке на воздухе

Результаты измерений интенсивности гало, фона и отношения сигнал/фон приведены на рис. 1, а и б. Видно, что «атака» водяных паров приводит к увеличению фона и интенсивности гало приблизительно на 20 %, что свидетельствует об образовании на поверхности частично или полностью аморфизированного слоя. Наличие влажной атмосферы увеличивает фон и гало на 30—45 %, соответственно уменьшается отношение сигнал/фон. С увеличением времени выдержки интенсивность фона несколько падает, что может быть интерпретировано как упорядочение расположения молекул воды либо групп ОН в решетке. На порошковых рентгенограммах линий, соответствующих каким-либо соединениям в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (кроме LiB_3O_5), либо кристаллогидратам из рассмотренного набора 1:1:1, 1:1:4, 1:1:16, 1:2:4, 1:2:5, 1:5:1, 1:5:10 (где $x:y:z$ соответствуют соединениям $x\text{Li}_2\text{O}:y\text{B}_2\text{O}_5:z\text{H}_2\text{O}$), по имеющимся данным о параметрах решеток [1—4], обнаружить не удалось. При наличии влажной атмосферы и $t \sim 18-20$ ч на рентгенограммах обнаружена слабая линия, соответствующая $d \sim 4.18-4.19 \text{ \AA}$.

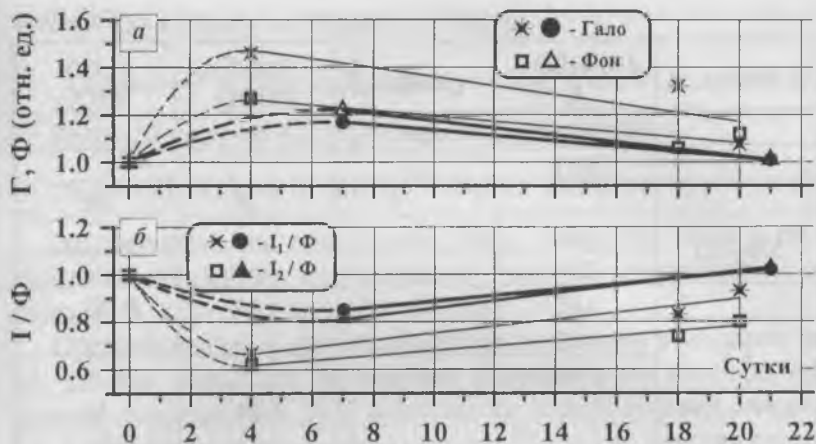


Рис. 1. Зависимость от времени выдержки на воздухе: интенсивности гало и фона (а) и отношения сигнал/фон (б).

Интенсивные линии — порошок непосредственно после приготовления, тонкие — после выдержки влажного порошка в закрытом боксе в течение суток

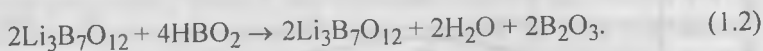
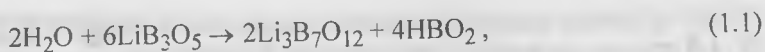
Методом ДЭВЭО зафиксирована качественно близкая картина: при увеличении t Кикучи-линии и рефлексы ослабевают и гаснут, интенсивность фона увеличивается. После выдержки 2—3 месяца на ряде образцов зафиксировано появление линии поликристалла с $d = 4.17\text{—}4.20 \text{ \AA}$. На образце Z-среза обнаружено появление системы линий поликристалла (таблица) идентифицированных как смесь α и β модификаций метаборной кислоты HBO_2 [5]. Исходя из структуры линий наблюдаемая поликристаллическая система является небольшим количеством микрокристаллов в аморфной основе. Близкие к центру электронограммы линии с $d = 6.76\text{—}6.28 \text{ \AA}$ зафиксировать не удалось из-за фона от центрального пучка. Исходя из проведенной идентификации линия на электронограммах с $d = 4.17\text{—}4.20 \text{ \AA}$ и рентгеновская линия с $d = 4.18\text{—}4.19 \text{ \AA}$ является линией β -модификации HBO_2 с $d = 4.195 \text{ \AA}$.

Сопоставим полученные результаты с имеющимися литературными данными. При исследовании фазовых изменений поверхностных слоев LBO в влажной атмосфере при температурах $700\text{—}800^\circ\text{C}$ [6] обнаружено появление бората $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$. Для объяснения

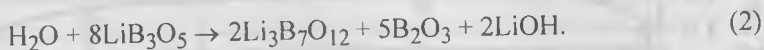
Таблица

d , эксперим., Å	$d(\beta\text{-HBO}_2)$, Å	$l(\beta\text{-HBO}_2)$	d (куб. HBO ₂)	l (куб. HBO ₂)
	6.76	26		
	6.73	23		
			6.28	45
5.4—5.3	5.42	1		
	5.37	5		
	4.42	1	4.44	50
4.3	4.38	20		
	4.195	87		
3.97—3.94			3.97	45
3.68			3.63	50
3.50—3.47	3.55	5		
	3.33	5		
	3.299	9		
	3.24	9		
	3.22	9		
3.12—3.09	3.137	3	3.14	25
	3.075	100		
2.98	2.94	1		
	2.83	2	2.81	40
	2.72—2.70	7—10		
2.6	2.685	9		
	2.55	10	2.56	25
2.52	2.52	12		
2.43	2.43	7	2.46	4
2.31	2.38	1	2.37	30
	2.3—2.29	1—2		
2.23	2.21	10	2.22	20
2.17	2.20	3	2.16—2.1	8—35

появления этого вещества авторами [6] предложены две гипотетические химические реакции, первая из которых проходит две стадии:



Вторая возможная реакция проходит в одну стадию:



Экспериментально присутствие HBO_2 , B_2O_3 либо LiOH в рассматриваемой работе структурными методами установлено не было, а ИК-спектры показали отсутствие LiOH .

Представленные в настоящей работе результаты указывают на то, что при комнатной температуре взаимодействие атмосферной влаги с поверхностью ЛВО описывается первой стадией реакции (1), с образованием метаборной кислоты. Продукты реакции первоначально являются аморфными. По мере увеличения времени выдержки происходит частичная кристаллизация этих продуктов в форме различных модификаций HBO_2 .

Влияние температуры отжига

Рентгеноструктурные данные, показывающие температурные зависимости Γ , Φ , I_1 и I_2 от температуры отжига, представлены на рис. 2. Время отжига составляло 5 ч. Видно, что значения Γ и Φ проходят через максимум, а значения I_1 и I_2 через минимум, соответствующий $T = 300^\circ\text{C}$. Данный результат интерпретируется нами как следствие дегидратации образовавшегося поверхностного аморфизированного слоя. При дальнейшем увеличении T величины Φ , I_1 и I_2 стремятся к исходным значениям, т. е. совершенство и степень кристалличности слоев увеличиваются. Некоторое увеличение интенсивности гало, возможно, свидетельствуют о подготовительной стадии перекристаллизации ЛВО в бораты другого состава. Однако наличия линий этих фаз рентгеноструктурным анализом не зафиксировано. В то же время метод ДЭВЭО показал наличие смеси литиевых боратов состава 1:1, 1:2, 2:5, 1:4 уже при часовом отжиге при $T \geq 550^\circ\text{C}$ (здесь обозначения $x:y$ соответствуют составу $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3$). При увеличении длительности отжига до 5 часов выделение на поверхности боратов состава 3:2, 3:1, 1:4 фиксируется уже при $T = 300^\circ\text{C}$. Обнаружено наличие текстуры. При

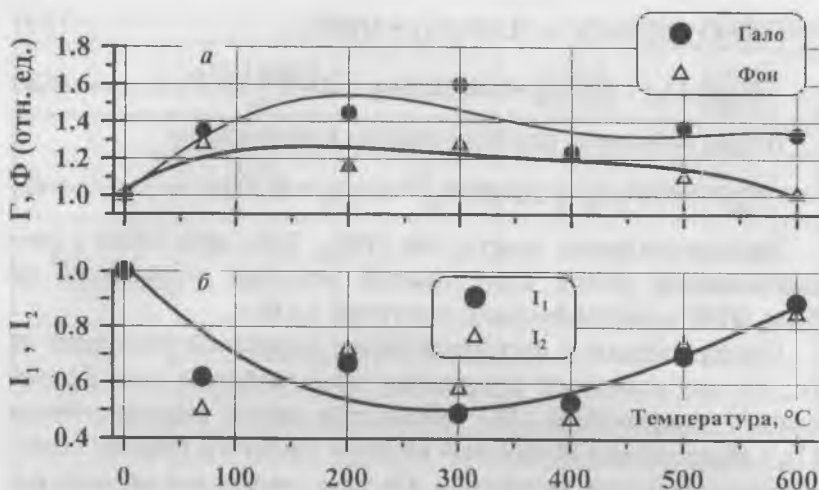


Рис. 2. Зависимость от температуры отжига: относительной величины гало и фона (а) и относительной интенсивности I_1 и I_2 (б).

дальнейшем увеличении длительности выдержки наблюдается заметное уменьшение фона.

Таким образом, поведение тонких (порядка 100 Å) приповерхностных слоев LBO существенно отличается от поведения массивного материала резким увеличением скорости распада на другие бораты.

Выводы

1. «Атака» водяных паров при выдержке LBO на воздухе при комнатной температуре приводит к образованию на поверхности частично или полностью аморфизированного слоя толщиной 0.1—1 мкм, который при дальнейшей выдержке длительностью от месяца до года частично переходит в β - HBO_2 либо в смесь (β -фазы и кубической модификации метаборной кислоты).

2. При нагреве на воздухе интенсивность гало и фона рентгенограмм проходит через максимум, а интенсивность линий — через минимум, соответствующий температуре 300°C, что интерпретируется нами как результат дегидратации аморфизированного слоя.

3. В отличие от массивного материала распад тонких ($\sim 100 \text{ \AA}$) поверхностных слоев LBO на смесь боратов состава от 2:1 до 1:4 происходит при часовом отжиге при 500°C . При увеличении времени отжига до 5—10 ч наличие этих боратов фиксируется электронографически уже при 300°C .

Список литературы

1. Sastry D. S. R., Hammel F. A. Studies in Lithium Oxide Systems: I. $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceramic Soc. 1958. V. 41. № 1. P. 7—17.
2. Sastry B. S. R., Hammel F. A. Studies in Lithium Oxide System: V. $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ // J. Amer. Ceramic Soc. 1959. V. 42. № 5. P. 216—218.
3. Dikelski M. P. On the Borates // Z. Anorg. Chem. 1907. V. 54. P. 45.
4. Rebum W. T., Gate W. A. The System Lithium Oxide, Boric Oxide, Water // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 19—24.
5. Powder Diffraction File Inorganic Phase., edited by Wiliam Frank, McClune, JCPDS—International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA, 1986. Data cards: set 22 № 1109, set 15 № 868.
6. Bruk E., Raumakers R. J., Route R. K., Feigelson R. S. Surface stability of lithium triborate crystals grown from excess B_2O_5 solutions // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 933—937.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ИОННООБМЕННЫХ СЛОЯХ H:LiMO₃ (M = Nb, Ta)

В. В. Атучин, С. С. Зилинг, И. Саватинова

Оптические волноводные слои состава $H_xLi_{1-x}MO_3$, полученные на основе ниобата (LN) и танталата (LT) лития, являются базовыми структурами для реализации ряда элементов интегральной оптики. Перспективы практического использования таких структур в значительной степени определяются стабильностью их оптических параметров, в особенности величины приращения необыкновенного показателя преломления Δn в легированном водородом слое.

Известно, что при комнатных температурах в обеих рассматриваемых системах величина Δn меняется со временем. За время от нескольких дней до двух месяцев уменьшение Δn слоя может достигать $(3-13) \times 10^{-3}$ для системы H:LN [1-4] и $(1-3) \times 10^{-3}$ ($\lambda = 0.63$ мкм) для системы H:LT [5-9]. Кроме того, отмечено, что величина Δn зависит от скорости охлаждения слоя после протонирования или последующего отжига: для быстрого (q) и медленного (s) охлаждения выполняется соотношение $\Delta n_q > \Delta n_s$ [4, 7, 9], и разница $\Delta n = \Delta n_q - \Delta n_s$ имеет тот же порядок величины, что и изменение Δn при временной релаксации.

Для объяснения указанных эффектов наряду с гипотезой о потере слоем части водорода со временем высказывалось предположение о наличии фазового перехода из некоторого состояния, формирующегося при температурах термообработок в состояние, стабильное при комнатных температурах. В работе [4] обнаружено изменение фазового состава слоя H:LN по мере релаксации величины Δn_q к равновесному значению. Однако убедительные экспериментальные доказательства связи изменений Δn с известными для системы H:LN [10] переходами между метастабильными и стабильной при $T \approx 20^\circ\text{C}$ фазами представлены не были. Касательно системы H:LT в [7] было высказано предположение о том, что возможной причиной снижения величины Δn со временем, наблюдаемого для слоев с плавным распределением Δn по глубине, может быть существование метастабильных состояний в концентрационном интервале α -фазы и был экспериментально оценен примерный температурный интервал $T = 50-150^\circ\text{C}$ предполагаемого фазового перехо-

да. Возможные физические механизмы изменения показателя преломления в слоях Н:LT при фазовых переходах между стабильным и метастабильным состояниями анализировались ранее в [9].

Целью настоящей работы является поиск метастабильных состояний в области существования α - и β -фаз соединений $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$, определение температурных интервалов и релаксационных характеристик соответствующих фазовых переходов.

Волноводные слои $\text{H}:\text{LiMO}_3$ были получены на Z-срезах путем ионного обмена в расплаве бензойной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) при $T = 240^\circ\text{C}$. Для получения набора образцов с различными величинами приращения показателя преломления на поверхности $\Delta n(0)$ и, соответственно, значениями параметра x варьировалось время обмена, а также температуры и времена дополнительных термообработок. Применялись два режима охлаждения: медленное остывание (s) вместе с печью, в ходе которого комнатная температура достигалась за 2—3 ч и быстрое (q) охлаждение за 5—7 мин (закалка) путем выноса образцов из зоны нагрева на воздух. Непосредственно после охлаждения производились измерения набора эффективных показателей преломления мод N_m с точностью ± 0.0002 на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм. По набору N_m восстанавливались профили Δn по глубине с использованием двух версий обратного ВКБ-метода, одна из которых [11] предполагала плавное изменение Δn и использовалась при описании профилей диффузионного типа, вторая версия предполагала наличие ступенчатого профиля [12] и использовалась в области β -фаз. Погрешность восстановления Δn определялась точностью определения N_m и составляла ± 0.0004 .

Система $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Соотношение изменений величины Δn при временной релаксации ($T = 20^\circ\text{C}$) и при изменении скорости охлаждения определено на образце LN1, приготовленном следующим образом:

- а) протонный обмен в течение $t = 3.5$ ч;
- б) отжиг при $T = 275^\circ\text{C}$ в течение $t = 1$ ч с последующим медленным охлаждением;
- в) нагрев до $T = 275^\circ\text{C}$, выдержка в течение 10 мин с последующей закалкой;
- г) релаксация при комнатной температуре в течение 300 ч;
- д) нагрев до $T = 200^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин с закалкой.

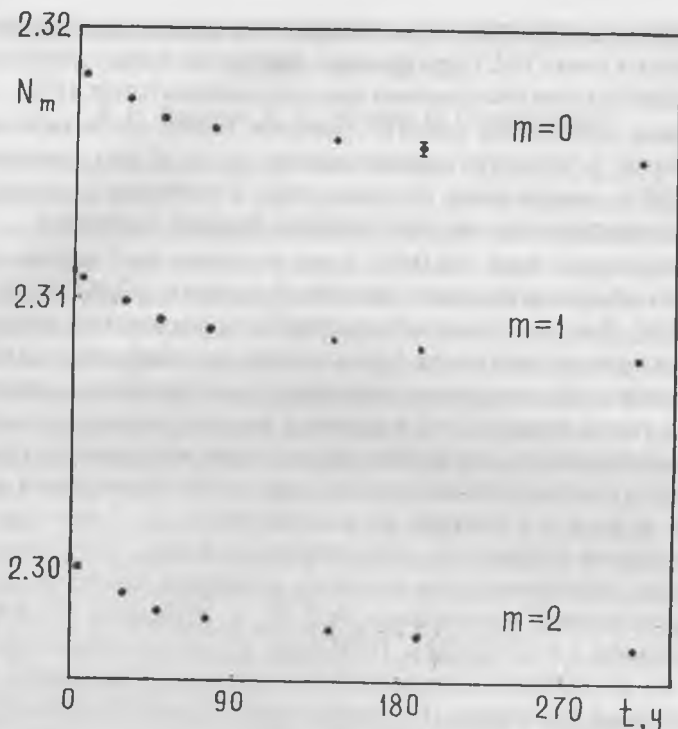


Рис. 1. Эффективные показатели N_m мод с $m = 0, 1, 2$ волновода H:LiNbO_3 в зависимости от времени релаксации при $T = 20^\circ\text{C}$.

Восстановление профилей Δn по версии [12] показало отсутствие сколько-нибудь существенных изменений глубины профиля h при процедурах а)—д). Величины Δn после операций б) и в) составили соответственно $\Delta n(s) = 0.1124$ и $\Delta n(q) = 0.1156$. Кривые релаксации N_m для трех мод с наименьшими индексами представлены на рис. 1. После 300 ч величина Δn снизилась до 0.1118, а после повторной закалки д) возросла до $\Delta n(q) = 0.1159$. Таким образом, изменение Δn при релаксации закаленного образца с точностью до погрешности измерения совпадает с изменением Δn при переходе от закалки к медленному охлаждению, что позволяет предположить единую физическую природу этих эффектов. Повторный цикл

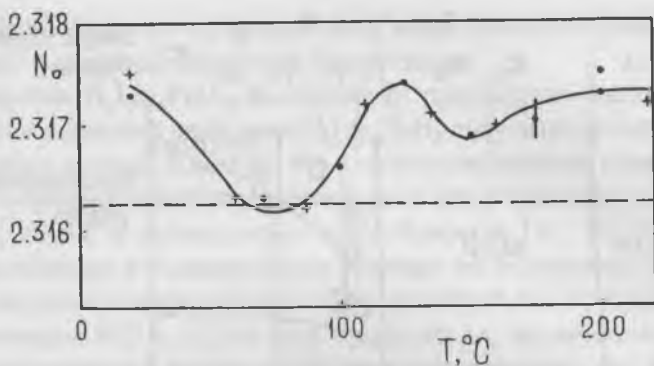


Рис. 2. Зависимость N_0 в волноводе N:LiNbO₃ от температуры закалки. Пунктиром показан уровень N_0 при медленном охлаждении. Область β -фазы.

нагрева с закалкой показывает, что изменение Δl практически полностью обратимо. Это позволяет исключить из рассмотрения гипотезу об уходе водорода из протонированного слоя как причине изменений Δl при релаксации.

Выясним теперь, коррелирует ли эволюция Δl с температурами и количеством известных фазовых переходов в системе $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [10]. С этой целью образец LN1 был дважды нагрет до $T = 200^\circ\text{C}$, сначала с медленным охлаждением, а затем с закалкой. Далее образец последовательно нагревался до $T = 60\text{—}220^\circ\text{C}$ с закалкой. Было проделано два цикла наращивания температур закалки. Существенного изменения h не обнаружено.

Результирующая зависимость N_0 от температуры закалки приведена на рис. 2. Начальный участок до 60°C , видимо, соответствует релаксации начального метастабильного состояния в стабильное при $T \approx 20^\circ\text{C}$. Далее видны три участка изменения Δl : $80\text{—}125$, $125\text{—}150$ и $> 150^\circ\text{C}$. Эффект полностью обратим, то есть кривая во втором цикле наращивания температур закалки воспроизводится. Концентрация водорода в исследуемом слое $x \approx 0.63$ была оценена по калибровочному графику $\Delta l(s)\text{—}x$ из работы [12]. Сечение фазовой диаграммы по линии LiNbO₃—HNbO₃, полученное в работе [10] на порошках, представлено на рис. 3. Известно, что формирование протоннообменных слоев приводит к образованию некото-

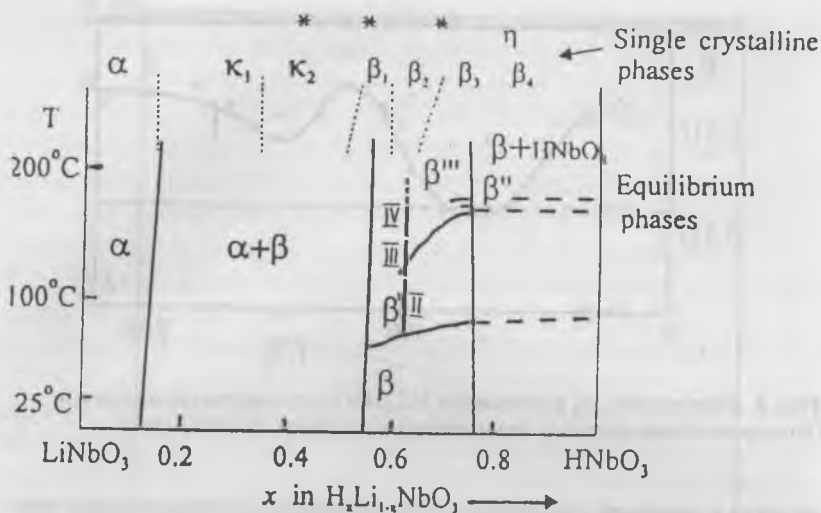


Рис. 3. Равновесная [10] и напряженная [13] фазовые диаграммы системы $H_xLi_{1-x}NbO_3$.

Значения x , для которых обнаружены метастабильные фазы, отмечены значком *

рых дополнительных фаз, концентрационные интервалы которых из работы [13] показаны в верхней части рис. 3. Видно, что для $x \approx 0.6$ границы первого и второго интервалов на рис. 2 достаточно хорошо соответствуют температурам фазовых переходов $\beta-\beta'$ и $\beta'-\beta''$, а количество интервалов — общему числу $\beta-\beta''$ фаз, зафиксированных в [13] при близких x . Таким образом, эволюция N_0 , а следовательно и Δn , коррелирует с фазовой диаграммой $H_xLi_{1-x}NbO_3$.

На рис. 3 значками * показаны другие значения концентраций водорода, для которых обнаружено образование состояния с повышенным Δn при закалке. Результаты получены на образце LN2, полученном при времени обмена 6 ч. Концентрация водорода в слое изменялась путем дополнительных термообработок при $T = 240-340^\circ C$. Видно, что низкотемпературные фазовые переходы имеют место и вне области β -фаз. Данный результат, по-видимому, подтверждает сообщение [13] о существовании в концентрационном

интервале между α - и β -фазами двух новых фаз k_1 и k_2 , имеющих высоко- и низкотемпературные модификации.

Система $H_xLi_{1-x}TaO_3$. В отличие от предыдущей системы все сведения о фазовой диаграмме $H_xLi_{1-x}TaO_3$ получены на основании косвенных данных. Известно, что в протоннообменных слоях H:LT могут образовываться до пяти различных фаз в зависимости от условий обмена и последующих термообработок [14, 15]. Их концентрационные и температурные границы не определены. Какие-либо сведения о метастабильных при комнатной температуре фазах отсутствуют. В [16, 17] по виду профилей Δn , их изменению при термообработках и характеру ИК-спектров получено, что фазовая диаграмма $H_xLi_{1-x}TaO_3$ качественно подобна диаграмме $H_xLi_{1-x}NbO_3$, то есть состоит из области α -фазы или твердого раствора водорода в LT и β -фазы при более высоких концентрациях водорода. Область α -фазы соответствует профилям Δn диффузионного, а область β -фазы — ступенчатого типа.

Поиск метастабильных состояний проводился на образце LT1, для которого время обмена составляло 8 ч. С целью постепенного снижения достигнутой при обмене концентрации водорода образец был подвергнут серии последовательных термообработок при $T = 260\text{--}420^\circ\text{C}$ длительностью 1 ч. После каждой термообработки производилось медленное охлаждение и закалка. Результирующие зависимости $\Delta n_0 = N_0 - n_e$ от температуры представлены на рис. 4. Видно, что метастабильные при комнатной температуре фазы существуют в широком интервале концентраций водорода как в области β -, так и α -фазы.

Температурный интервал перехода между метастабильной и стабильной при $T = 20^\circ\text{C}$ α -фазами был определен на образце LT2, для которого время обмена составляло 31 ч, после чего была произведена термообработка при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Зависимость Δn от температуры закалики представлена на рис. 5. Видно, что в этом случае при $T > 240^\circ\text{C}$ наблюдается формирование метастабильного состояния с повышенным показателем преломления, что подтверждает результат, полученный ранее в [7]. Однако температурный интервал перехода в нашем случае ($120\text{--}240^\circ\text{C}$) заметно выше установленного в [7] $50\text{--}150^\circ\text{C}$. Возможно, данное расхож-

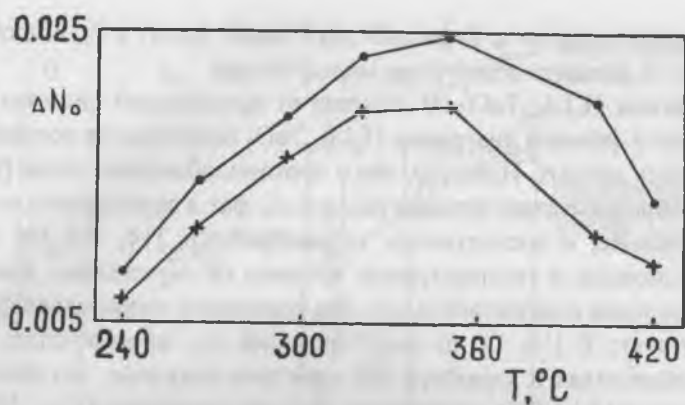


Рис. 4. Величина $\Delta N_0 = N_0 - n_e$ при закалке (●) и медленном охлаждении (+) для волновода H:LiTaO₃ в зависимости от температуры термообработки.

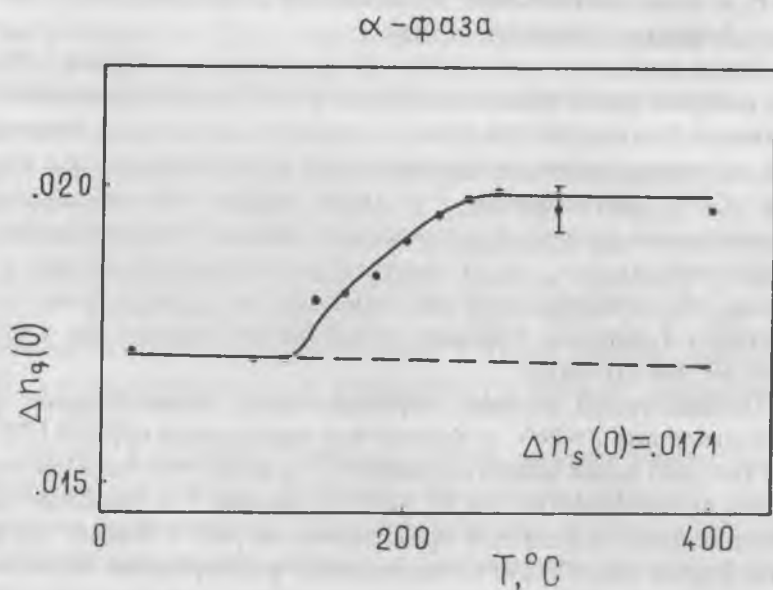


Рис. 5. Величина $\Delta n_q(0)$ в волноводе H:LiTaO₃ (α-фаза) в зависимости от температуры закалки. Пунктиром показан уровень $\Delta n_s(0)$.

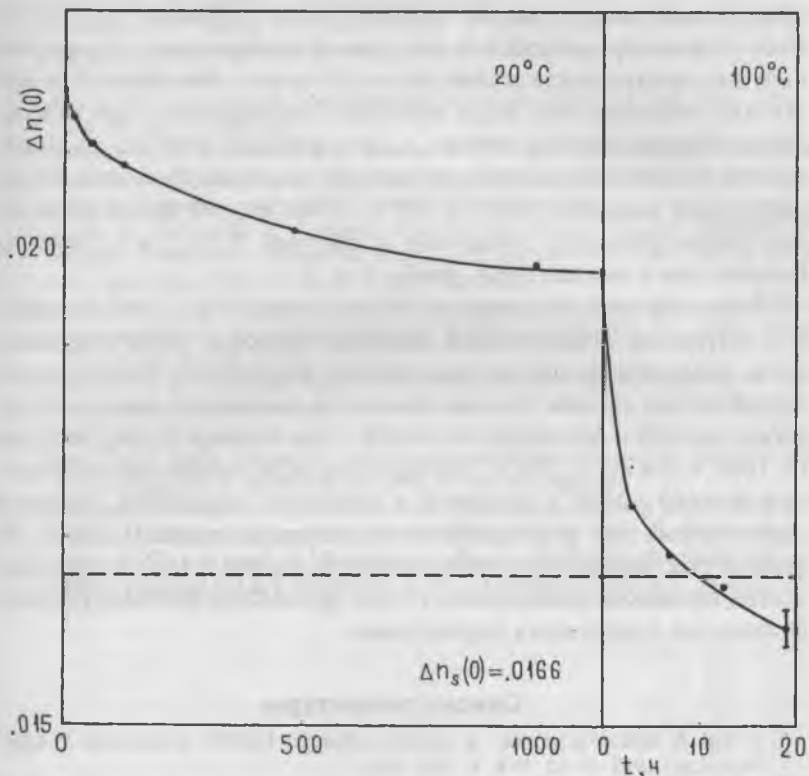
α -фаза

Рис. 7. Релаксация $\Delta n_s(t)$ со временем в волноводе H:LiTaO_3 (α -фаза).

дение связано с различием в концентрации водорода для исследованных слоев.

Временная релаксация Δn в слое, представляющем собой метастабильное состояние α -фазы, полученное закалкой от $T = 240^\circ\text{C}$, представлена на рис. 6. Измерения производились на волноводе LT3, режимы синтеза которого были близки условиям получения LT2. Видно, что, как и в [7], зависимость $\Delta n(t)$ от t описывается гладкой спадающей функцией. Осцилляции Δn , обнаруженные в [5], отсутствуют. Для ускорения перехода из метастабильного в

стабильное при $T = 20^\circ\text{C}$ состояние после $t = 1124$ ч температура, при которой выдерживался образец, была повышена до 100°C . После серии термообработок при данной температуре с последующим медленным охлаждением было достигнуто состояние с Δn несколько меньшим, чем $\Delta n_x(0)$ исходное. По-видимому, при охлаждении образца вместе с печью (2—3 ч) фазовый переход не завершается полностью, и для более полного перехода требуется более длительная выдержка при $T \approx 100^\circ\text{C}$. Отметим, что время релаксации метастабильного состояния в системе $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ заметно больше, чем в системе $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$.

Таким образом, установлено, что в системах $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$ в широком интервале концентраций водорода имеются метастабильные фазы, характеризующиеся повышенным показателем преломления. Время жизни данных фаз при близких к комнатной температурах весьма велико и составляет от $t \approx 300$ ч для системы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ до $t > 1000$ ч для $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$. Температуры образования метастабильных фаз ($80\text{—}240^\circ\text{C}$) находятся в диапазоне температур, типично применяемых для формирования волноводных слоев $\text{H}:\text{LiMO}_3$. В этом случае возможность образования таких фаз в ходе технологических процессов должна быть учтена при выборе режимов синтеза волноводов с заданными параметрами.

Список литературы

1. Yi-Yan A. Index instabilities in proton-exchanged LiNbO_3 waveguides // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 8. P. 633—635.
2. Wong K. K. An experimental study of dilute melt proton exchange waveguides in X- and Z-cut lithium niobate // Ge. J. Research. 1985. V. 3. № 4. P. 243—250.
3. Richter R., Bremer T., Hertel P., Kratzig E. Refractive index and concentration profiles of proton-exchanged LiNbO_3 waveguides // Phys. stat. sol. (a). 1989. V. 114. P. 765—773.
4. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., De Micheli M. P. et al. Relationship between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate // Appl. Optics. 1996. V. 35. № 36. P. 7056—7060.
5. Maciak T. Characterization of proton-exchanged optical waveguides in Z-cut HTaO_3 // Int. J. Optoelect. 1992. V. 7. № 4. P. 557—563.
6. Mathews P. J., Mackelson A. R. Instabilities in annealed proton exchange waveguides in lithium tantalate // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. № 11. P. 5310—5317.
7. Ahlfeldt Y., Webjom J., Laurell F., Arvidsson G. Post fabrication changes and dependence on hydrogen concentration of the refractive index of proton exchanged lithium tantalate waveguides // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 2. P. 717—727.

8. Ahlfeldt Y., Laurell F. Drift of phasematching wavelength for quasi-phasematching LiTaO₃ waveguides // Electronics Lett. 1995. V. 31. № 9. P. 750—751.
9. Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al. Electro-optic effect in proton exchanged LiNbO₃ and LiTaO₃ waveguides // J. Lightwave Techn. 1996. V. 14. № 3. P. 403—409.
10. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // J. Sol. State Chem. 1986. V. 64. P. 188—199.
11. Панькин В. Г., Пчелкин В. Ю., Шашкин В. В. О применении ВКБ-метода для определения профиля показателя преломления в плоских диффузионных волноводах // Квант. элект. 1977. Т. 4. № 7. С. 1497—1502.
12. Ziling C., Pokrovskii L., Terpugov N. et al. Optical and structural properties of annealed PE:LiNbO₃ waveguides formed with pyrophosphoric and benzoic acids // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. № 7. P. 3125—3132.
13. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Relation between refractive indices and hydrogen concentration in proton exchanged LiNbO₃ waveguides // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 2. P. 1—8.
14. Fedorov V. A., Korkishko Yu. N. Crystal structure and optical properties of proton-exchanged LiTaO₃ waveguides // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 185—208.
15. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Integrated ferroelectrics H_xLi_{1-x}NbO₃, H_xLi_{1-x}TaO₃ and Zn_xLi_{1-x}TaO₃ formed by ion exchange technique: the crystal structure and optical properties // Ferroelectrics. 1986. V. 183. P. 245—254.
16. Ziling C. C., Savatinova I., Kuneva M. et al. Proton exchange in LiTaO₃ with different stoichiometric composition // Proc. SPIE. 1990. V. 1374. P. 376.
17. Ziling C. C., Atuchin V. V., Savatinova I., Kuneva M. Proton exchanged post-exchange annealed LiTaO₃ waveguides // Int. J. Optoelect. 1992. V. 7. № 4. P. 519.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА СОСТОЯНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ В УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

О. В. Малышкина, С. С. Сошин, Д. Б. Близнецов

Согласно термодинамической теории, сегнетоэлектрический кристалл в естественном состоянии не может быть монодоменным, поскольку это энергетически не выгодно (велика энергия деполаризующего поля, индуцируемого спонтанной поляризацией). В то же время общеизвестно, что существует много сегнетоэлектрических кристаллов, обладающих ростовой униполярностью, т. е. являющихся монодоменными в естественном состоянии.

В связи с этим нами изучен механизм возникновения доменной структуры униполярных кристаллах молибдата гадолия (ГМО) в процессе охлаждения из парафазы. Исследования проводились на образцах без электродов (условие электрически зажатого кристалла) и с закороченными электродами (условие электрически свободного кристалла). Доменная структура наблюдалась визуально поляризационно-оптическим методом в проходящем свете. С помощью видеокамеры изображение передавалось на компьютер и обрабатывалось графической программой. В случае электрически свободного кристалла визуальный контроль за доменной структурой осуществлялся при комнатной температуре. В процессе нагрева вывод о состоянии доменной структуры делался на основании пироэлектрических измерений, осуществляемых динамическим методом в режиме короткого замыкания.

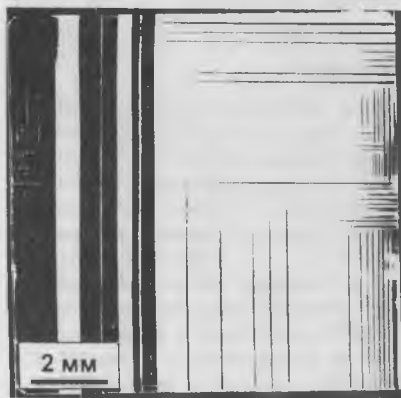


Рис. 1. Доменная структура кристалла молибдата гадолия (естественное состояние образца).

Первоначально образцы находились в униполярном состоянии (рис. 1). Перед нагревом образец поляризовался

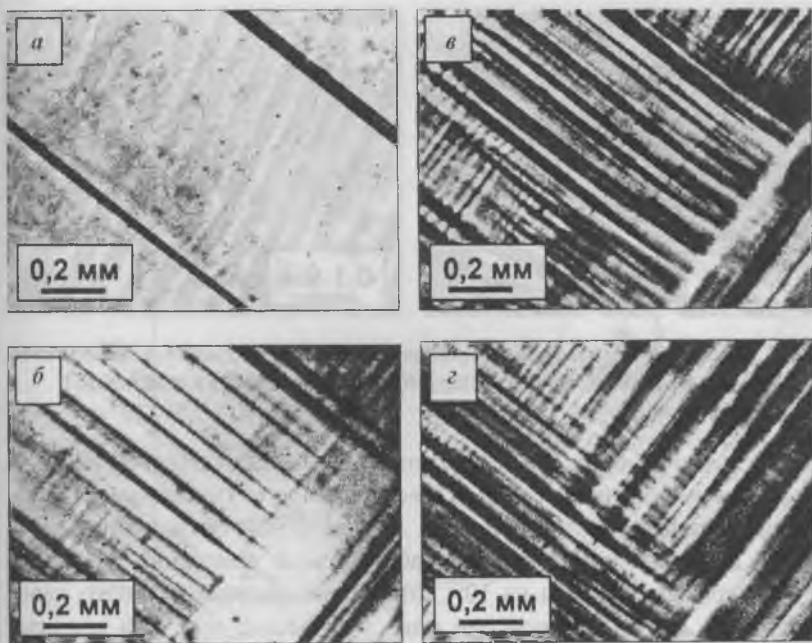


Рис. 2. Доменная структура кристалла молибдата гадолия (кристалл электрически зажат):

a) до нагрева (после поляризации); *б*) после первого цикла нагрев—охлаждение; *в*) в процессе повторного нагрева, на 10°C ниже T_C ; *г*) после второго цикла нагрев—охлаждение.

электрическим полем напряженностью 10 кВ/см (величина коэрцитивного поля, измеренного для данных образцов по петле диэлектрического гистерезиса, составляет 6 кВ/см). После снятия поля появлялись отдельные клиновидные домены (рис. 2, *a*).

В процессе нагрева электрически зажатого кристалла, при температуре $\sim 70^\circ\text{C}$, остаточные домены исчезали. Необходимо отметить, что при этой же температуре начинается уменьшение коэрцитивного поля. Дальнейший нагрев до температур выше T_C не приводил к какому-либо изменению доменной структуры, т. е. кристалл оставался монодоменным вплоть до фазового перехода. При последующем охлаждении образца ГМО из парафазы происходит разбиение кристалла на домены. Доменная структура, возникаю-

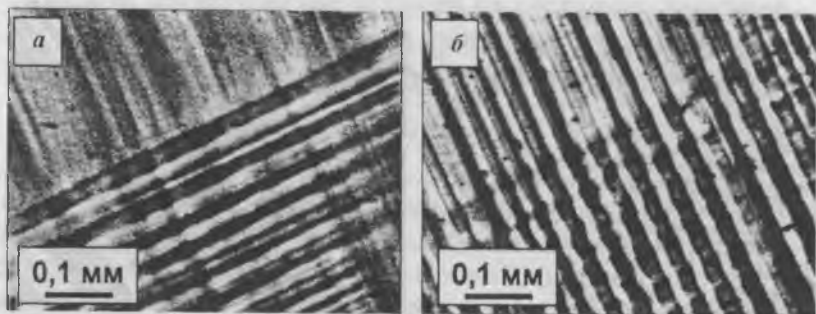


Рис. 3. Доменная структура кристалла молибдата гадолиния, наблюдаемая на противоположных поверхностях образца: верхней (а) и нижней (б).

шая в точке Кюри, в процессе дальнейшего охлаждения не изменяется. Таким образом, несмотря на естественную униполярность, образцы остаются полидоменными до комнатной температуры (рис. 2, б). При повторном нагреве наблюдаемые изменения доменной структуры начинаются на 10°C ниже температуры фазового перехода (рис. 2, в). Интересен тот факт, что именно при этой температуре наблюдается возникновение доменной структуры в процессе охлаждения. Полное исчезновение доменов происходило при температуре фазового перехода. Несовпадение температур появления и исчезновения доменной структуры мы связываем с температурным гистерезисом, имеющим место у кристаллов с фазовым переходом I рода. После повторного охлаждения наблюдается тенденция к образованию доменов в тех же местах образца, что и после первого охлаждения (рис. 2, з).

Доменная структура, возникающая у GMO после охлаждения, является характерной для этих кристаллов: наблюдаются две системы клиновидных доменов, расположенных под углом 90° друг к другу. В то же время, при более детальном изучении этих доменов, нами обнаружено, что по-разному ориентированные домены лежат на противоположных плоскостях кристалла. На рис. 3 показаны фотографии одной области кристалла, фокусировка осуществлялась на разные поверхности образца. Более отчетливо видны домены на сфокусированной поверхности, расплывчато — на противоположной.

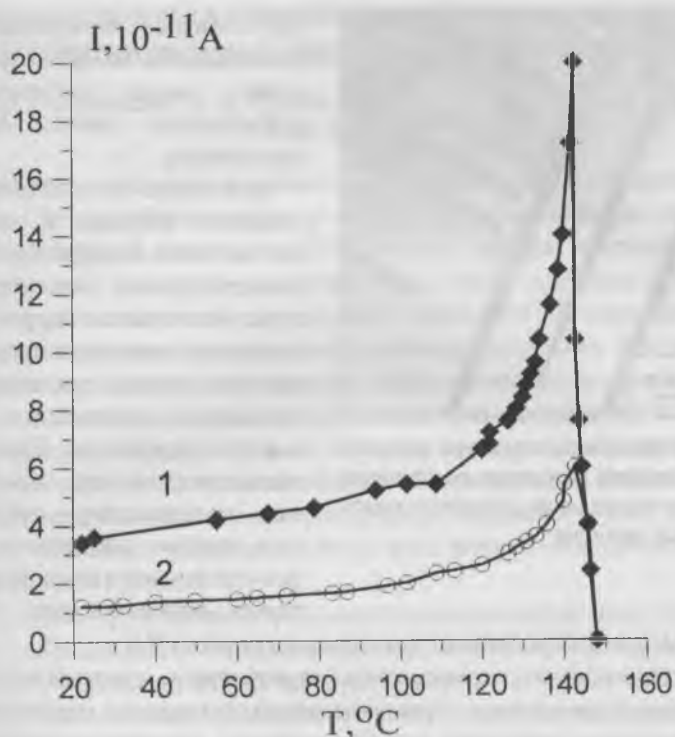


Рис. 4. Температурная зависимость пиротока кристалла молибдата гадолиния. Кривая 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

При исследовании электрически свободного кристалла поляризация образца осуществлялась перед каждым циклом нагрев—охлаждение. Температурные зависимости пиротока кристалла ГМО представлены на рис. 4. Как видно из графиков, величина пиротока, наблюдаемая при охлаждении, меньше величины пиротока, имеющей место при нагреве. Это свидетельствует о частичной полидоменизации образца, происходящей в процессе охлаждения из парафазы. В то же время наличие пиротока говорит о том, что в образце преобладают домены одного знака. Визуальное наблюдение образца в поляризованном свете подтверждает выше сказанное. На рис. 5 показана доменная структура ГМО, наблюдаемая после охлажде-

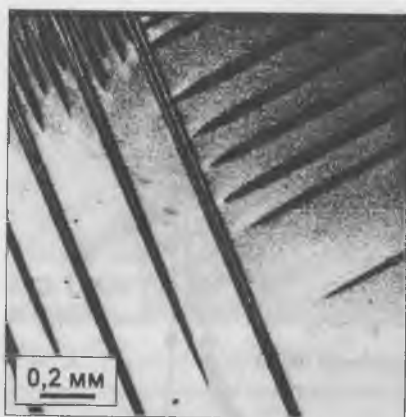


Рис. 5. Доменная структура кристалла молибдата гадолиния после цикла нагрев—охлаждение (кристалл электрически свободен).

ния образца с закороченными электродами: на фоне домена одного знака наблюдаются клиновидные домены разной ориентации.

В отличие от электрически зажатого образца в данном случае нами не зафиксировано температурного гистерезиса пиротока в цикле нагрев—охлаждение, максимум пиротока как при нагреве, так и при охлаждении наблюдался при одной температуре. Такое несовпадение можно объяснить тем, что максимум пиротока при нагреве определяется не прохождением точки Кюри, а током переключения, имею-

щим место при разбиении кристалла на домены [1].

Таким образом, проведенные исследования, с одной стороны, подтверждают выводы термодинамической теории о невозможности фазового перехода незакороченного сегнетоэлектрического кристалла из параэлектрической фазы в однородно поляризованное состояние даже для образцов, обладающих естественной униполярностью. В то же время, с другой стороны, как следует из представленных результатов, при наличии электродов в кристаллах все равно появляются домены, несмотря на то, что с термодинамической точки зрения в данном случае энергетически выгодным является монодоменное состояние.

Авторы благодарны Гречишкину Р. М. за ряд ценных советов и замечаний по данной работе.

Список литературы

1. Косоротов В. Ф., Кременчугский Л. С., Самойлов В. Б., Щедрина Л. В. Пирозлектрический эффект и его практические применения. Киев: Наукова думка, 1989. С. 224.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ НА ПОДЛОЖКЕ InP

*В. А. Быковский, Ю. А. Груздев, А. А. Кутас, О. Я. Тихоненко,
В. И. Хитько*

Прогресс в области производства эффективных оптоэлектронных и СВЧ-приборов связан с использованием двойных гетероструктур твердых растворов A^3B^5 , которые находят широкое применение как основной материал для этих приборов [1, 2]. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ с шириной запрещенной зоны 0.75 эВ стал лучшим кандидатом для высокоскоростных транзисторных схем вследствие высокой подвижности электронов. Эффективность и надежность приборов сильно зависят от совершенства гетероструктур, особенно от присутствия структурных дефектов и упругих напряжений на гетерогранице и в активной области. Исследования показывают, что физические свойства гетероструктур определяются не только технологическими условиями роста, но и физико-технологическими аспектами [3, 4].

В работе представлены результаты исследования нелегированных $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ (100) гетероструктур, выращенных методом газофазной эпитаксии. Эти соединения являются твердыми растворами. Тройная система $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ с $x = 0.47$ является согласованной по параметру решетки с подложкой InP и очень важна в оптических применениях. Кроме того, знание ширины запрещенной зоны, зависящей от состава твердого раствора, является необходимым.

Эпитаксиальные слои $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ были выращены на монокристаллических полуизолирующих подложках InP в газофазной системе с использованием металлографических соединений при пониженном давлении в потоке газа-носителя водорода. Для получения резких гетерограниц газораспределительная система, используемая для осаждения этого материала, была выполнена для быстрого переключения потока с реактора на сброс или наоборот, одновременно с контролем баланса давления в этих линиях. Введение газов в горизонтальный кварцевый реактор осуществлялось через два специальных смесителя. Температура подложки была 640°C . Давление в реакторе — 76 мм рт. ст., а полный поток водорода 5 л/мин. Толщина слоев — 0.3—1.1 мкм. Для исследования параметров

структур применялись методы оптической микроскопии, двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и низкотемпературной фотолюминесценции. Морфология поверхности и структурные дефекты эпитаксиального слоя анализировались методом интерференционной контрастной микроскопии Номарского. Для определения рассогласования решеток и состава эпитаксиального слоя использовался двухкristальный рентгеновский дифрактометр. Кривые качания, записанные от плоскости (400) в монохроматическом $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучении, использовались для определения рассогласования периодов решеток $(\Delta a/a)_{\perp}$ в поперечном направлении (направлении роста). Кроме того, структурное совершенство эпитаксиальных слоев оценивалось по полуширине кривых качания от плоскости (400). Рассогласование решеток в продольном направлении, т. е. в направлении, перпендикулярном толщине пленки, оценивалось из картин асимметрии: записанных от (115) и $(\overline{1}\overline{1}5)$ [5]. Величины $(\Delta a/a)_{\perp}$, рассчитанные из (115) и $(\overline{1}\overline{1}5)$ отражений, были равны величинам от (400). Спектры фотолюминесценции исследовались при температуре жидкого гелия. Возбуждение образцов осуществлялось линией излучения $\lambda = 514$ нм аргонового лазера при плотности мощности $5 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Рекомбинационное излучение анализировалось дифракционным спектрометром МДР-23 в спектральном диапазоне $0.9\text{—}0.4$ эВ и регистрировалось охлаждаемым фотосопротивлением PbS.

Результаты исследований указывают, что морфология поверхности эпитаксиального слоя зависит как от рассогласования решеток, так и от толщины слоя. Более совершенные слои были получены при малом вертикальном рассогласовании решеток $(\Delta a/a)_{\perp} < 5 \cdot 10^{-4}$ при мольной доле Ga $0.467 < x < 0.473$. Полуширина кривой качания (400) эпитаксиального слоя составляет не более 20 угловых секунд для этих образцов (рис. 1). При $(\Delta a/a)_{\perp} > -3 \cdot 10^{-3}$ полуширина кривой качания эпитаксиального слоя составляет 40—60 угловых секунд. Результаты рентгеновских исследований показывают, что в этом случае имеет место тетрагональное искажение кубической структуры кристаллической решетки эпитаксиального слоя. Вертикальное рассогласование решеток $(\Delta a/a)_{\perp}$ изменяется от $-3 \cdot 10^{-4}$ до $-4 \cdot 10^{-3}$, а параллельное рассогласование $(\Delta a/a)_{\parallel}$ изменяется от 0 до $1.5 \cdot 10^{-4}$. Мольная доля Ga в эпитаксиальном слое

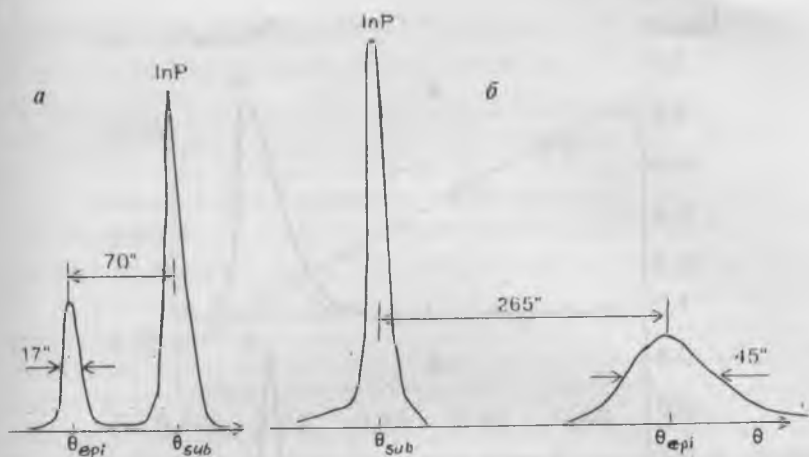


Рис. 1. Рентгеновские кривые качания (400) $\text{Cu-K}\alpha_1$ для InGaAs гетеро-эпитаксиальных слоев, выращенных на подложке.
 а — $(\Delta a/a)_\perp = 5 \cdot 10^{-4}$, $x = 0.467$; б — $(\Delta a/a)_\perp = -2.1 \cdot 10^{-3}$, $x = 0.484$.

изменяется от 0.46 до 0.50. Для эпитаксиальных слое с $(\Delta a/a)_\perp < -1 \cdot 10^{-3}$ поверхность однородная и зеркально гладкая, а при $(\Delta a/a)_\perp > -3 \cdot 10^{-3}$ и толщине слоя около 0.7 мкм образуется морфологическая сетка, ориентированная в направлении $\langle 110 \rangle$, что связано с образованием дислокаций несоответствия (рис. 2).

В спектрах фотолюминесценции при $T = 4.2$ К наблюдаются три полосы излучения: основная высокоэнергетическая полоса А ($E_{\max} = 0.807 - 0.815$ эВ, $\Delta_{1/2} = 5 - 14$ мэВ), низкоэнергетическая полоса В ($E_{\max} = 0.780 - 0.795$ эВ) и сла-

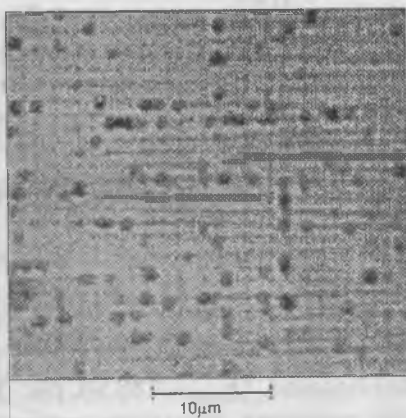


Рис. 2. Морфология поверхности $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ ($\Delta a/a = 3.6 \cdot 10^{-3}$).

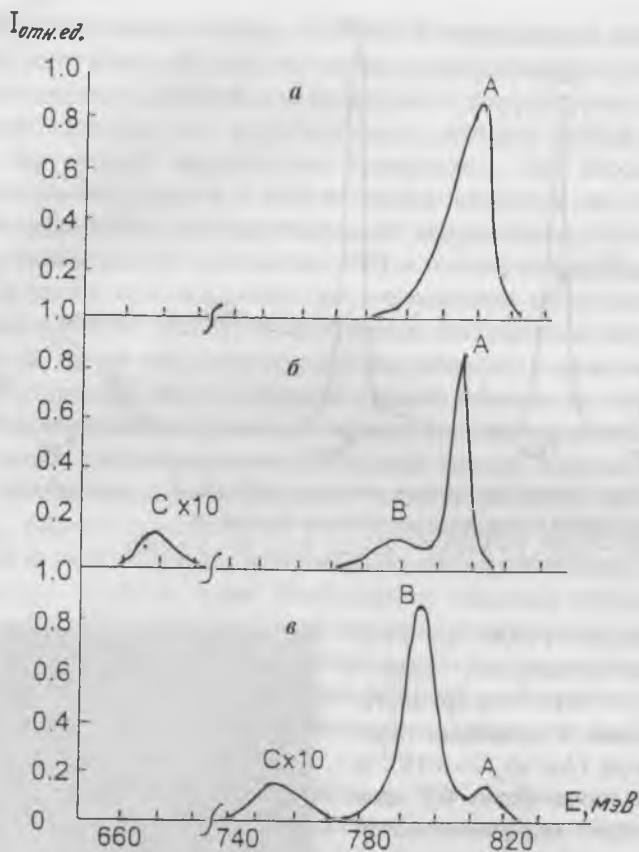


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (4.2 К) гетероэпитаксиальных слоев $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$.
 $x = 0.462$ (а); $x = 0.468$ (б); $x = 0.478$ (с).

бая полоса С ($E_{\text{max}} \sim 0.68$ эВ, рис. 3). Полосы А и В обусловлены излучательными переходами мелкий донор—валентная зона и межпримесными переходами с участием мелких доноров и акцепторов. Полоса С обусловлена излучательной рекомбинацией неравновесных носителей на структурных дефектах. Энергия максимума полосы А линейно изменяется от величины упругих напряжений решетки и согласуется с изменением ширины запрещенной зоны твердых

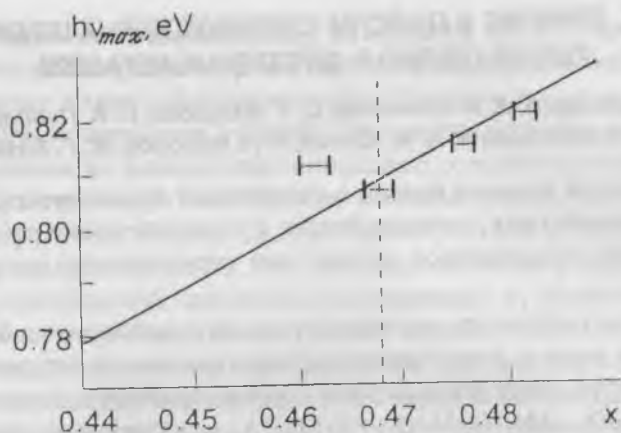


Рис. 4. Зависимость энергии максимума краевой полосы А от состава твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$.

растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ от состава x (рис. 4). Минимальная полуширина полосы А наблюдалась при $x = 0.467\text{—}0.473$, т. е. при вертикальном рассогласовании решеток $(\Delta a/a)_\perp = 0$. Установлено, что интенсивность полосы С возрастает с ростом величины рассогласования $(\Delta a/a)_\perp$. Это указывает на то, что граница подложка—эпитаксиальный слой является геттером для дефектов.

Список литературы

1. Makiuchi M. et al. High-speed monolithic GaInAs twin-pin photodiode for balanced optical coherent receivers // Electronics Letters. 1989. V. 25. P. 1144—1145.
2. Majidi-Ahy R. et al. 94 GHz InP MMIC five-section distributed amplifier // Electronics Letters. 1990. V. 26. P. 91—92.
3. Su Y. K., Wu M. C., Chiu B. S. The effect of lattice mismatch on the properties of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ heterojunctions // J. Crystal Growth. 1989. V. 96. P. 47—51.
4. Jyh-Feng Lin et al. Growth and characterization of $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{P}$ orange light-emitting diodes by metalorganic vapor-phase epitaxy // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 1781—1786.
5. Matsui J., Onabe K., Kamejima T., Hayashi I. Lattice mismatch study of LPE-grown InGaPAs on (001)-InP using X-Ray double-crystal diffraction // J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology. 1979. V. 126. P. 664—667.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ (КАЛИЯ) И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, С. Т. Базарова, Н. А. Пыльнева,
С. Ф. Солодовников, А. М. Юркин, К. Н. Федоров, Ж. Г. Базарова

Благодаря высокой ионной и электронной проводимости, сегнето-пьезосвойствам, люминесценции и каталитическим свойствам молибдаты представляют интерес как перспективные материалы [1, 2].

К началу наших исследований сведения о тройных молибдатах с участием калия и двух—четырёхзарядного катионов отсутствовали в литературе. Нами впервые были изучены тройные солевые системы K_2MoO_4 — $Mg(Mn)MoO_4$ — $Zr(MoO_4)_2$ и установлено образование молибдатов с тремя разнородными катионами калий—марганец (марганец) и цирконий. Полученные в системах тройные молибдаты можно представить общими формулами $K_5A_{0,5}^{2+}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ (5:1:3)* и $KA_{0,5}^{2+}Zr_{0,5}(MoO_4)_2$ (1:1:1), где А — Mg и Mn [3, 4]. Такие соединения, состоящие из 6-координированных ZrO_6 , AO_6 и тетраэдрических группировок MoO_4 , образуются в присутствии щелочных элементов, в них Zr и A^{2+} статистически распределяются по двум независимым позициям (M_1) и (M_2) [5—7]. Структурные исследования монокристаллов соединений 5:1:3 калия с магнием и марганцем показали, что коэффициенты заселенности элементов Zr и А в позициях M_1 и M_2 зависят от ионного радиуса A^{2+} и по мере увеличения последнего их доля в позиции M_2 уменьшатся [5, 6]. В позициях калия A^{2+} , Zr и Mo возможно проводить изо-гетеро-валентные замещения, в частности, позиции A^{2+} могут занимать и другие двухвалентные элементы (Ni, Co, Zn, Cu, Cd). Широкие возможности изменения состава (разнообразие катионов) при сохранении структуры соединений представляют большой интерес при разработке новых материалов.

Целью данной работы является изучение возможности образования новых тройных молибдатов, содержащих сочетания таллия

* Здесь и далее мольные соотношения исходных молибдатов.

(калия), циркония и двухзарядных катионов Ni, Co, Zn, Cu и Cd и изучение влияния различных замещений двухзарядных катионов на структурные и электрофизические характеристики калиевых соединений. Для установления условий образования большое значение имеют данные по фазовым соотношениям в соответствующих системах. Для этого нами были изучены системы $K_2MoO_4—AMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ ($A = Ni, Co, Zn, Cu, Cd$) $Tl_2MoO_4—AMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Gd$). Исходные молибдаты калия (таллия) и двухвалентных элементов синтезировали из соответствующих оксидов (карбонатов) калия (таллия) двухвалентных элементов и триоксида молибдена квалификации ХЧ и ЧДА при 550—650°C.

Молибдат циркония получали ступенчатым отжигом стехиометрических количеств ZrO_2 и MoO_3 при 250—300, 450—550, 550—650°C. Системы готовили через 5 мол. %, а в отдельных случаях через 1—1.5 мол. %. Время отжига составляло 100 и более часов. Достижение равновесия контролировали рентгенографически.

Взаимодействие в системах $Me_2MoO_4—AMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ изучали в субсолидусной области (550—600°C) методами рентгенофазового (РФА, ДРОН-УМ1, CuK_{α} -излучение), дифференциально-термического (ДТА, дериватограф ОД-102 фирмы МОМ) анализа со скоростью нагревания 10 град/мин и ИК-спектроскопии (UR-20).

На керамических образцах измерены температурные зависимости проводимости σ , диэлектрической проницаемости E и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ по методике Веста и Таллана [8]. В качестве электрических контактов использовалась платина.

Двойные огранивающие системы $Me_2MoO_4—AMoO_4$ и $Me_2MoO_4—Zr(MoO_4)_2$ достаточно исследованы [2]. По результатам наших исследований, в системах $AMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ наблюдается образование граничного твердого раствора на основе низкотемпературной модификации $Zr(MoO_4)_2$ до 5—7 мол. %. Особенностью взаимодействия в системах с участием $Zr(MoO_4)_2$ является то, что независимо от природы исходного молибдата циркония (низко- (α) или высокотемпературная (β) модификация) в условиях отжига до 650°C в смеси всегда формируется низкотемпературная моноклинная модификация. В системах $K_2MoO_4—AMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ ($A^{2+} = Co, Zn$) образуются по два новых соединения при следующих моль-

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов (пр. группа R3c)

Соединения	Параметры элементарной ячейки		T _{пл} , °C
	a, Å	c, Å	
K ₅ Mg _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.576(1)	37.511(3)	640
K ₅ Mn _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.584(1)	37.576(3)	650
K ₅ Ni _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.555(1)	37.442(5)	650
K ₅ Co _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.572(1)	37.501(5)	660
K ₅ Zn _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.573(1)	37.490(4)	610
K ₅ Cd _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.621(1)	37.682(5)	480
K ₅ Cu _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.555(1)	37.424(7)	470
Tl ₅ Mg _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.631(1)	37.967(8)	580
Tl ₅ Mn _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.657(1)	38.078(8)	575
Tl ₅ Ni _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.630(1)	37.915(8)	570
Tl ₅ Co _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.629(1)	37.957(1)	560
Tl ₅ Cu _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.633(1)	37.970(8)	565
Tl ₅ Zn _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.634(1)	37.965(9)	570
Tl ₅ Cd _{0,5} Zr _{1,5} (MoO ₄) ₆	10.688(1)	38.223(7)	580

ных соотношениях исходных компонентов 5:1:3, 1:1:1 (табл. 1). В системе K₂MoO₄—NiMoO₄—Zr(MoO₄)₂ установлено образование одного соединения состава 5:1:3. Аналогичные по составу соединения образуются с Cu и Cd. Новые соединения относятся к группе тройных молибдатов одно—двух—четырёхвалентных металлов 3—7 кристаллизуются в двух различных структурных типах, плавятся перитектически. Кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Исследованные тройные солевые системы по фазовому соотношению можно разделить на две группы: первую группу составляют системы, в которых установлено образование двух тройных молибдатов с Co и Zn (рис. 1 и табл. 1). Представителем второй группы является система, в которой образуется одно соединение состава K₅Ni_{0,5}Zr_{1,5}(MoO₄)₆ (рис. 2). К этой группе систем относятся также системы с Cu, Cd (табл. 1).

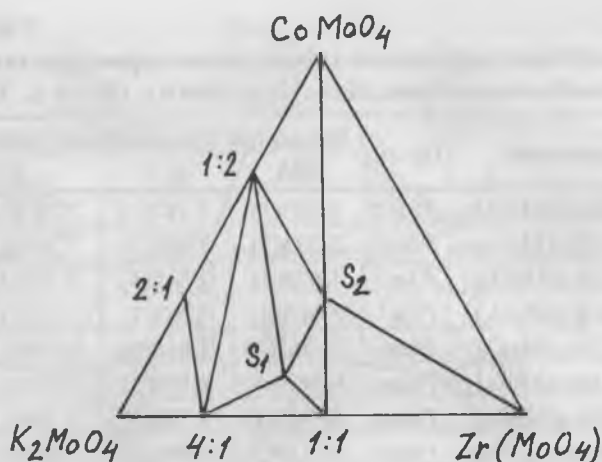


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе $K_2MoO_4-CoMoO_4-Zr(MoO_4)_2$.
 S_1 — соединение 5:1:3; S_2 — соединение 1:1:1.

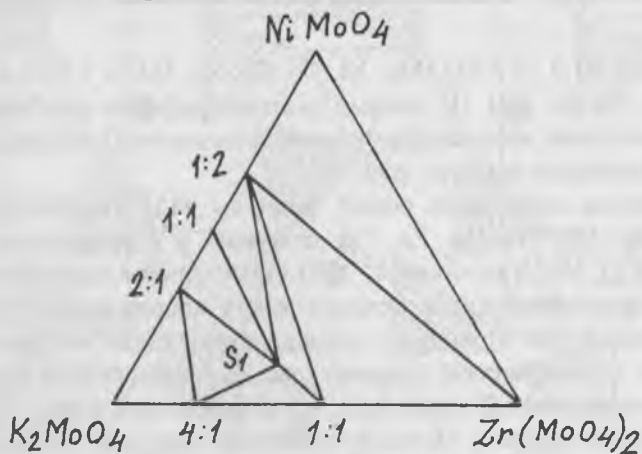


Рис. 2. Фазовые соотношения в системе $K_2MoO_4-NiMoO_4-Zr(MoO_4)_2$.

Ионные радиусы [9] структурообразующих катионов с КЧ = 6 менялись от 0.70 Å (Ni) до 0.82 Å (Mn) и 0.95 Å (Cd). Ионные радиусы Cu^{2+} (0.73 Å), Co^{2+} (0.74 Å), Zn (0.74 Å) практически одинаковые. В системах $Ti_2MoO_4-AMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ образуются со-

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики
молибдатов составов $MeA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ (Me — K, Tl)

Соединения	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки			$T_{пл}$, °C
		a, Å	b, Å	c, Å	
$K_5Mg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$P3m1$	5.763(1)	7.187(1)	7.187(1)	650
$K_5Mn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$P3m1$	5.771(2)	7.247(1)	7.247(1)	670
$K_5Co_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$P3m1$	5.670(3)	7.245(1)	7.235(1)	630
$K_5Zn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$P3m1$	5.669(4)	7.231(1)	7.231(1)	620
$Tl_5Mg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.982(3)	8.816(3)	5.816(1)	740
$Tl_5Mn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.969(4)	8.799(2)	5.854(1)	723
$Tl_5Ni_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.905(4)	8.796(2)	5.789(1)	674
$Tl_5Co_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.937(3)	8.791(2)	5.819(1)	684
$Tl_5Zn_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.933(3)	8.788(2)	5.820(1)	661
$Tl_5Cd_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	$Pnam$	14.934(5)	8.800(2)	5.940(2)	651

единения 5:1:3 (A = Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Gd) и 1:1:1 (A = Mg, Mn, M, Co, Zn, Cd). По данным рентгенографии и колебательной спектроскопии, все одноформульные соединения (5:1:3) изоструктурны калиевым аналогам (табл. 1).

Сложные соединения общей формулы $TlA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$, где A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, отнесены к структурному типу $KIn(MoO_4)_2$ [10], где атомы A^{2+} и Zr статистически занимают позиции, характеризующиеся октаэдрической координацией позиции In-атомов. Атомы Tl занимают позиции атомов калия, а атомы Mo — в тех же тетраэдрических позициях (рис. 3). Анализ размеров элементарных ячеек (табл. 2) показывает, что замена атомов в ряду A^{2+} мало влияет на их величину. Основное изменение в метрику элементарных ячеек вносит замена атома калия на более крупный таллий.

Как показали эксперименты, исследованные катионы способны к взаимодействию с Zr (IV) в присутствии калия (таллия), самым крупным из них является Cd.

Исследованные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при высоких температурах (табл. 3).

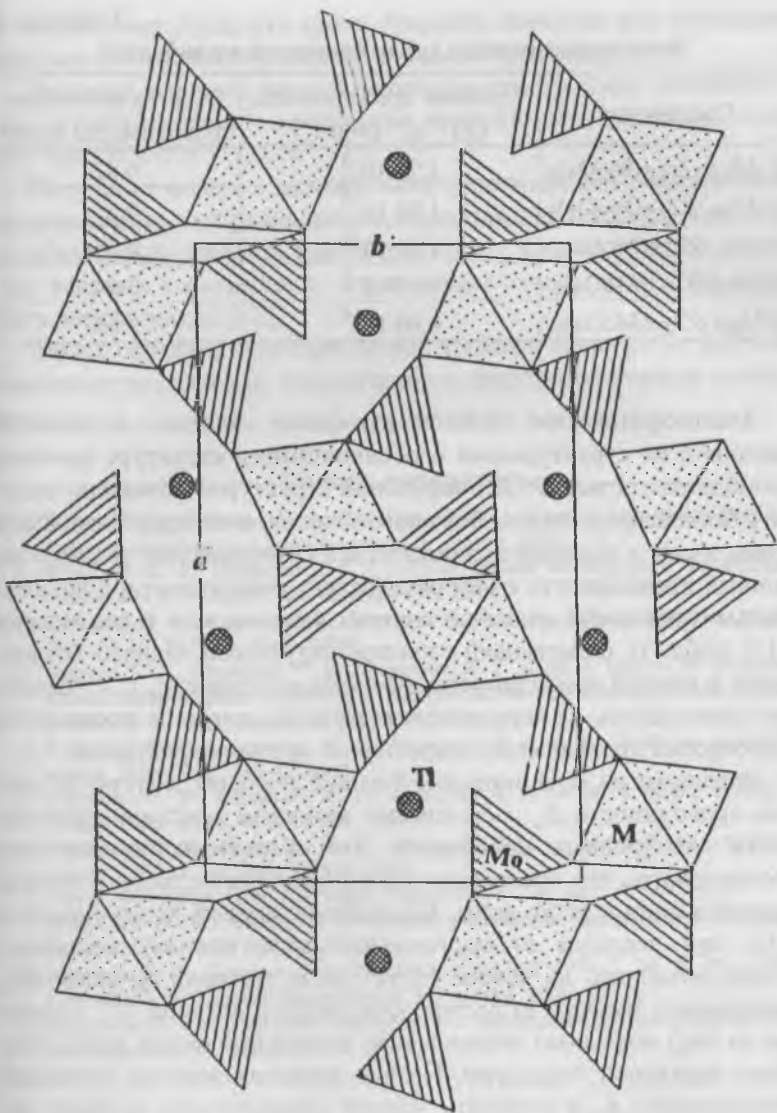


Рис. 3. Проекция структуры $TiMg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ на (001).

Электрофизические характеристики молибдатов

Соединения	Удельная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (400°C)	Энергия активации проводимости E_a , эВ
$\text{K}_5\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.62
$\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.63
$\text{K}_5\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_2$	$9.20 \cdot 10^{-4}$	0.65
$\text{KMn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_6$	$7.93 \cdot 10^{-4}$	0.64
$\text{KMg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_6$	$6.90 \cdot 10^{-4}$	0.65

Электрофизические свойства изученных калиевых соединений связаны с их структурными особенностями: в структуре тройных молибдатов состава 5:1:3 с каркасной структурой возможно выделить бесконечные каналы большого сечения, в которых размещены атомы калия с высокой подвижностью. По-видимому, высокая катионная проводимость в нем обусловлена геометрической возможностью транспорта калия по системе каналов, чем в соединении 1:1:1 (табл. 3), обладающей слоистой структурой. Однако это различие в ионной проводимости значительно сглажено, т. к. измерения проводились на керамических образцах, когда не проявляется анизотропия проводимости, характерная для монокристаллов.

Обращают на себя внимание близкие значения энергии активации проводимости E_a и сравнимые величины удельной проводимости для тройных молибдатов. Это обстоятельство позволяет предположить, что носителями тока в молибдатах разного состава являются одни и те же ионы. Уменьшение ионной проводимости в 5:1:3 при переходе от марганцевого к магниевому молибдату можно объяснить на основе структурных данных: по-видимому, уменьшение размера структурообразующего катиона A^{2+} (замена Mn на Mg) затрудняет перемещение подвижных ионов калия в каналах каркасной структуры. Низкие значения энергии активации проводимости E_a и величины ионной проводимости тройных молибдатов позволяют отнести их к разряду твердых электролитов.

Введение двухвалентных катионов с разными размерами влияет на подвижность катионов одновалентных металлов (калия) в карка-

се соединения 5:1:3, что имеет большое значение для получения твердых электролитов с заданными характеристиками.

Значения величин ионной проводимости тройных молибдатов находятся в согласии с величинами проводимости известных твердых электролитов [11, 12].

Получение новых и модификация известных фаз, направленная на повышение их проводимости, представляют интерес, при этом не обязательно ожидать характеристик на уровне лучших известных твердых электролитов, а для определенных целей они могут быть использованы [12].

Таким образом, получены новые тройные молибдаты, изучены кристаллографические, термические и электрофизические свойства.

Список литературы

1. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 172 с.
2. Мохосоев М. В., Базарова Д. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука, 1990. 254 с.
3. Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007—1009.
4. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г. и др. // Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров, 1997. 227—238.
5. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. II—15.
6. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 895—899.
7. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 891—894.
8. Vest R. W., Tallan N. W. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 2. P. 547—552.
9. Полторак О. М., Ковба Л. М. Физико-химические основы неорганической химии. Изд-во МГУ, 1984. С. 219.
10. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 292—296.
11. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 172 с.
12. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 263 с.

ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ РЗЭ И ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

*Ж. Г. Базарова, Ю. Л. Тушинова, Р. Ф. Клевцова,
С. Ф. Солодовников, Б. Г. Базаров, Н. А. Пыльнева, А. М. Юркин,
К. Н. Федоров*

Методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) анализа и ИК-спектроскопии исследованы фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—MoO}_3$ в субсолидусной области (700—800°C). Установлено образование молибдатов РЗЭ, Y и циркония следующих составов: $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (La—Tb, Y), $\text{Ln}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ (Sm—Ho, Y) и $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ (Tb—Lu, Y). Определены термические и кристаллографические характеристики полученных соединений и измерены спектры фотолюминесценции.

Ранее нами сообщалось о получении новой группы соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ (La—Er) [1]. В данной работе подробно исследованы системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—MoO}_3$ со всеми редкоземельными элементами, Y и Sc. В качестве исходных реактивов использованы оксиды редкоземельных элементов (99.9 % основного вещества), триоксид молибдена и диоксид циркония, полученный в результате термического разложения нитрата циркония [2]. При приготовлении образцов были взяты соответствующие количества как оксидов, так и синтезированных молибдатов. Предварительно исходные вещества прокаливали: Ln_2O_3 , ZrO_2 при 900°C (6 ч), MoO_3 при 450°C (6 ч). Во избежание потерь триоксида молибдена отжиг начинали при низких температурах (350—400°C) и вели в несколько стадий при многократном промежуточном перетирании образцов. Продолжительность изотермического отжига на каждой стадии составляла от 24 до 170 ч. Контроль за установлением равновесия в образцах осуществляли с помощью РФА (дифрактометр ДРОН-УМ1, CuK_α -излучение). Применялся также ДТА (дериватограф ОД-102, скорость нагревания 10 град/мин, эталон сравнения — прокаленный оксид алюминия). Плотность определяли пикнометрически в четыреххлористом углеводе при $24 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Измерение спектров фотолюминесценции проводилось с помощью светосильного двойного спектрометра СДЛ-1. Для возбужде-

ния люминесценции использовались ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСЛ-1000м и монохроматор МДР-2. В качестве приемника использовали ФЭУ-79. В качестве контейнеров использовались кварцевые кюветы. Спектры люминесценции измерялись при комнатной температуре при возбуждении светом с $\lambda = 378$ нм.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие компонентов систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—MoO}_3$ исследовали методом «пересекающихся разрезов». Образцы для изучения твердофазных взаимодействий на внутренних сечениях готовили через 5—10 мол. %, при необходимости через 1—2 мол. %.

Двойные системы, ограничивающие концентрационный треугольник $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—MoO}_3$, исследованы достаточно подробно. Система $\text{ZrO}_2\text{—MoO}_3$ изучалась рядом исследователей [3, 4]. В системе образуется одно соединение $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, которое плавится при 1030°C и претерпевает полиморфное превращение при 670°C [5]. В системе $\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ при температуре выше 1000°C обнаружено одно соединение $\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и области твердых растворов на основе как ZrO_2 , так и полиморфных форм $\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3$ [6]. Системы $\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ характеризуются более сложными фазовыми соотношениями [7]. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ в области до 50 мол. % Ln_2O_3 образуются соединения следующих составов: Ln_2MoO_6 (1:1), $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1:3), $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ (1:4), $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ (1:6). Индивидуальной особенностью системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ является образование соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (1:2). Соединения состава $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ (1:6) существует в узком температурном интервале: $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ — $660\text{—}680^\circ\text{C}$, $\text{Sm}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ — $715\text{—}745^\circ\text{C}^*$.

Образование двойных молибдатов РЗЭ и циркония происходит на разрезе $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$, и этот разрез изучен нами более подробно. В системах подтверждено образование двойных молибдатов РЗЭ и циркония составов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ для $\text{Ln} = \text{La—Tb, Y}$. Соединение $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, в отличие от $\text{Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ характеризуется областью гомогенности до 10 мол. %. Судя по рентгенограм-

* Температура неконгруэнтного плавления.

мам и ИК-спектрам, соединения изоструктурны между собой. Соединения составов $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ обнаружены с Pr, Nd, Sm, Eu.

По дифракционным рентгеновским данным (дифрактометр САД-4, Mo_α -излучение), полученным при съемке монокристалла $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, определены параметры решетки. Кристаллы тригональные с метрикой ячейки: $a = 9.804(1) \text{ \AA}$, $b = 9.804(1) \text{ \AA}$, $c = 58.47(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 6$, $V = 4867.0 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{рентг.}} = 4.098 \text{ г/см}^3$. Все изоморфные соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ изоструктурны. Методом изоструктурных соединений определены параметры решеток всех синтезированных соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (табл. 1). Здесь же приведены термические характеристики соединений.

Таблица 1
Кристаллографические и термические характеристики
 $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, пр. гр. $\bar{R}3c$, $Z = 6$

Ln	Параметры элементарной ячейки			ρ , г/см ³		$T_{\text{пл}}$, °C
	a , Å	c , Å	V , Å ³	выч	изм	
La	9.846(1)	59.10(1)	4962	4.00	3.97	1000
Ce	9.838(1)	58.89(1)	4936	4.02		1000
Pr	9.818(1)	58.63(1)	4894	4.06		990
Nd	9.804(1)	58.47(1)	4867	4.10	4.08	990
Sm	9.786(2)	58.18(1)	4825	4.16		960
Eu	9.777(2)	58.02(1)	4803	4.19	4.17	970
Gd	9.780(1)	57.97(1)	4802	4.21		950
Tb	9.768(1)	57.78(1)	4774	4.24		950

Результаты индирования рентгенограммы $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ приведены в табл. 2. В системе $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ — $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, кроме $\text{Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, наблюдается образование второго соединения состава $\text{Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$. Согласно данным РФА, в стехиометрических составах, соответствующих $\text{Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$, в интервале температур 550—650°C первичным продуктом реакции является фаза состава $\text{Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. При повышении температуры от 750—800°C $\text{Sm}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ взаимодействует с $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$, образуя фазу состава $\text{Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$. Рентгенометрические данные приведены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты индирования рентгенограммы $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

h	k	l	$h^2+k^2+l^2$	θ_s	d_s	θ_p	$\sin \theta_p$	d_p	$10^4/d_s^2$	$10^4/d_p^2$
1	0	-8	5	7.925	5.5877	7.930	0.1380	5.5819	320.3	320.9
-1	2	0	10	9.00	4.9238	9.002	0.1565	4.9220	412.4	412.8
-1	1	10	21	9.145	4.8438	9.125	0.1586	4.8569	426.2	423.9
2	1	3	4	9.30	4.7663	9.281	0.1613	4.7756	440.2	438.4
-2	2	2	4	10.525	4.2148	10.518	0.1825	4.2208	562.9	561.3
-1	2	9	100	11.30	3.9310	11.227	0.1956	3.9381	647.1	644.8
-2	2	8	33	12.025	3.6956	12.040	0.2086	3.6927	732	733.2
0	2	10	77	12.875	3.4555	12.872	0.2227	3.4589	837.2	835.8
0	0	18	22	13.575	3.2804	13.568	0.2346	3.2835	929.5	927.2
-2	3	1	29	13.86	3.2154	13.849	0.2394	3.2176	967.5	965.7
-1	3	5	2	14.375	3.1015	14.344	0.2477	3.1098	1039	1034
-1	3	8	2	15.10	2.9568	15.115	0.2608	2.9536	1144	1146
0	3	0	38	15.76	2.8377	15.725	0.2710	2.8424	1244	1238
0	1	20	12	16.025	2.7894	16.014	0.2759	2.7920	1286	1238
-1	3	11	2	16.20	2.7609	16.183	0.2787	2.7639	1312	1309
-1	2	18	5	16.40	2.7281	16.379	0.2820	2.7316	1344	1340
-2	4	0	4	18.225	2.4622	18.236	0.3129	2.4618	1650	1650
3	0	12	3	18.25	2.4596	18.234	0.3129	2.4618	1652	1650
-2	2	20	10	18.50	2.4275	18.491	0.3172	2.4284	1696	1696
-2	4	6	1	18.825	2.3865	18.818	0.3226	2.3878	1755	1754
-1	4	1	7	19.05	2.3599	19.025	0.3260	2.3626	1795	1791
-3	4	5	1	19.40	2.3189	19.401	0.3322	2.3188	1860	1860
-2	4	9	1	19.55	2.3018	19.524	0.3342	2.3049	1887	1882
-1	4	7	8	19.81	2.2728	19.77	0.3382	2.2776	1936	1927
-2	3	19	4	20.125	2.2381	20.13	0.3442	2.2379	1997	1997
-1	3	20	8	20.70	2.1791	20.710	0.3536	2.1785	2106	2106
0	3	18	16	21.00	2.1493	21.005	0.3584	2.1493	2165	2165
0	4	2	4	21.225	2.1271	21.241	0.3623	2.1261	2210	2212
3	4	14	1	21.91	2.0642	21.920	0.3733	2.0635	2347	2347
-1	1	28	1	22.10	2.04773	22.083	0.3759	2.0492	2387	2382

Таблица 3

Рентгенометрические данные $\text{Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$

$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
6.707	8	5.0220	7
4.9772	5	4.7753	36
4.6273	4	4.5521	5
4.4219	5	4.1329	61
3.9515	38	3.9239	18
3.8403	46	3.5957	13
3.4662	100	3.2643	27
3.2090	13	3.1491	17
3.1317	17	2.9029	18
2.8684	15	2.8400	24
2.8295	20	2.7239	8

Таблица 4

Рентгеновские данные $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

№	$d, \text{Å}$	I/I_0	№	$d, \text{Å}$	I/I_0
1	6.559	14	11	3.4742	56
2	4.8955	70	12	3.4504	100
3	4.4306	6	13	3.2090	8
4	4.3575	25	14	3.0501	10
5	4.2663	21	15	2.8208	80
6	4.0329	15	16	2.4474	4
7	3.8436	22	17	2.4410	5
8	3.7047	37	18	4.1931	6
9	3.6187	5	19	4.1829	10
10	3.5701	10	20	1.84903	34

Соединения составов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ получены для Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y. В системе $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{—Zr}(\text{MoO}_4)_2$ наряду с $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Tb}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ образуется соединение состава $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$. Рентгенометрические данные последнего приведены в табл. 4. $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ получен для Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y. Более тщательные исследования показали образование соединения с Lu.

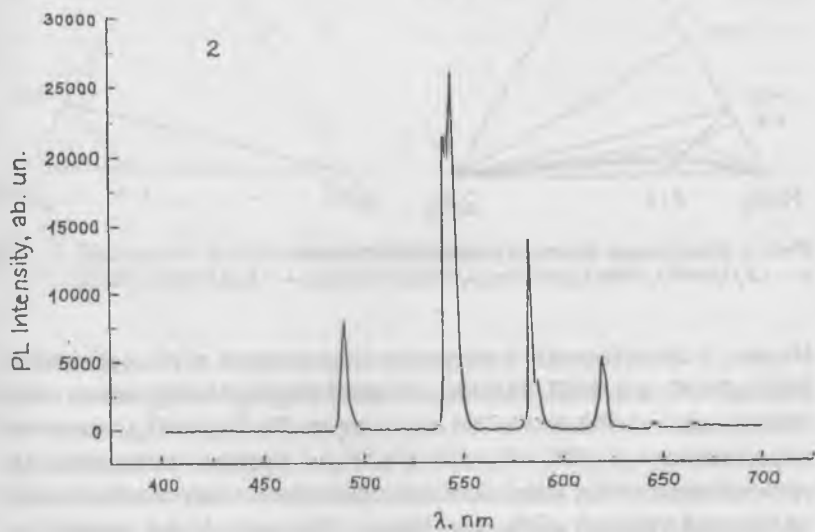
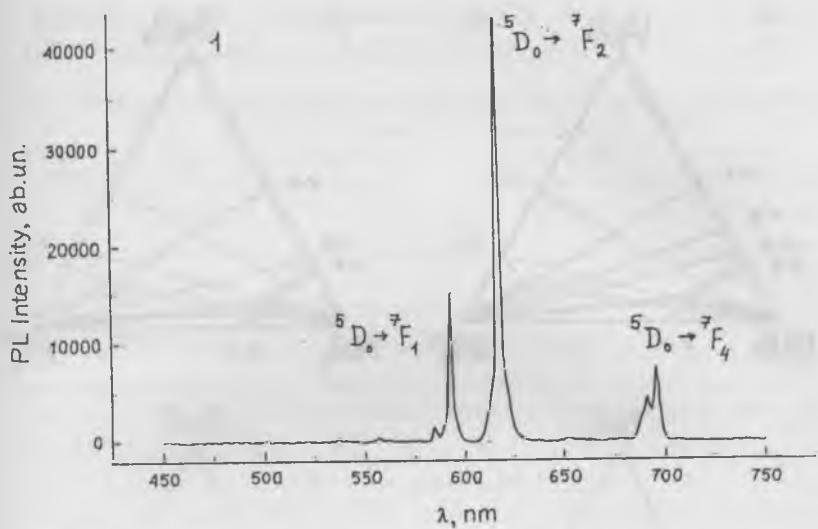


Рис. 1. Спектры люминесценции соединений.

1 — $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$; 2 — $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

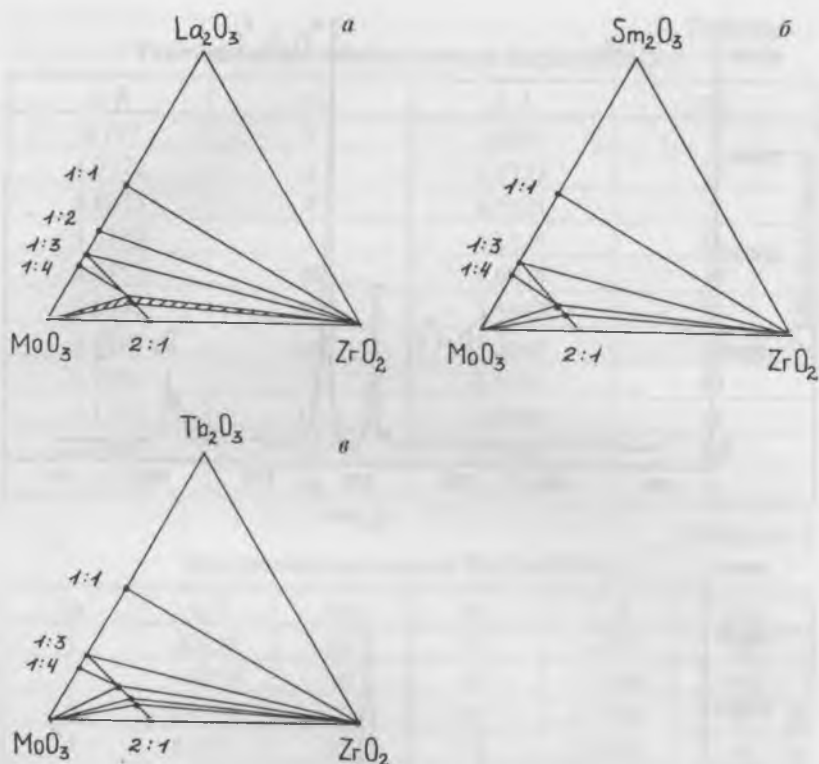


Рис. 2. Диаграммы фазовых равновесий систем.

а — La_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 ; *б* — Sm_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 ; *а* — Tb_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 .

На рис. 1 представлены спектры люминесценции двух соединений: $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Спектр $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ имеет максимумы вблизи 590, 615 и 700 нм, а спектр $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ имеет четыре максимума: 480, 545, 575 и 620 нм. Средние положения 4f-уровней ионов РЗЭ, находящихся в кристалле, мало отличаются от положений уровней свободных ионов. Опираясь на это положение, линии в спектре $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ идентифицированы.

На рис. 2, 3 представлены диаграммы фазовых равновесий в субсолидусной области исследованных систем. Необходимо отметить, что при 750°C не наблюдается взаимодействие в системе

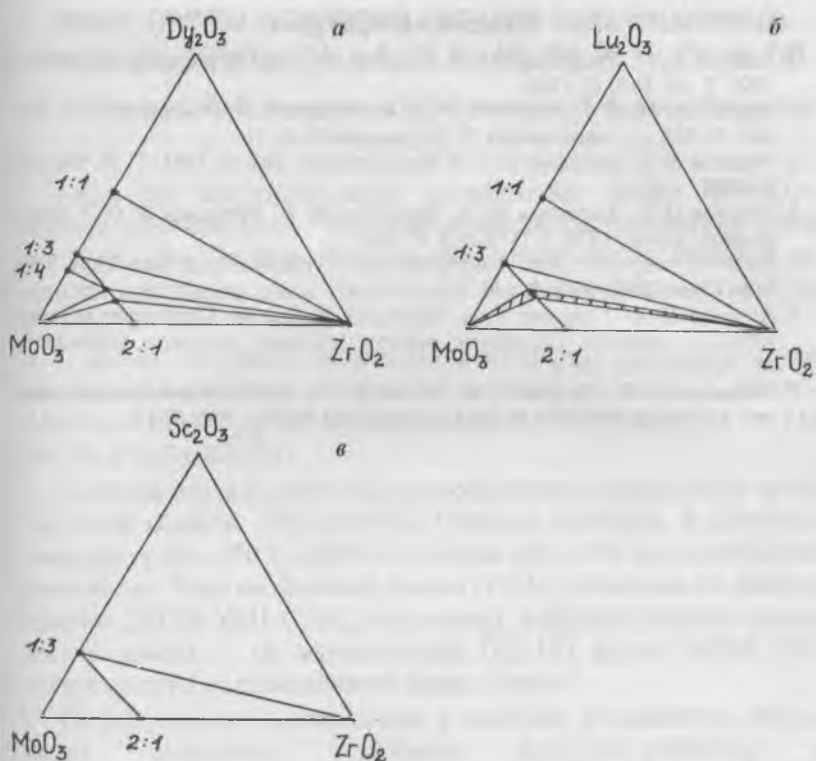


Рис. 3. Диаграммы фазовых равновесий систем.

a — Dy_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 ; *б* — Lu_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 ; *в* — Sc_2O_3 — ZrO_2 — MoO_3 .

$\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3$ — ZrO_2 , равно как и в системе $\text{La}(\text{Sm})_2\text{O}_3$ — MoO_2 , в области с высоким содержанием оксида РЗЭ (больше 60 мол. %). Кроме того, при изученных условиях не наблюдаются гексамолибдаты лантана и самария $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, т. к. $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ существует в узком температурном интервале до 750°C , как указано выше.

Сечения $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ — ZrO_2 , Ln_2MoO_6 — ZrO_2 , $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ — ZrO_2 , $\text{La}_2\text{MoO}_4\text{O}_{15}$ — $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Sm}_2\text{MoO}_4\text{O}_{15}$ — $\text{Sm}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ стабильны. Установлено, что взаимодействия между компонентами в этих сечениях не происходит: рентгенограммы сечений содержат только линии исходных компонентов.

Список литературы

1. Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Д., Базарова Ц. Т. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1386.
2. Stefanić G., Music S., Popović S., Furic K. // Croatica chemica acta. 1996. V. 69. № 1. P. 223.
3. Миронов К. Е., Золотова Е. С. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. Вып.10. С. 2602.
4. Устинов О. А., Андрианов М. А., Чеботарев Н. Т., Новоселов Н. П. // Журн. неорган. химии. 1970. Т.15. Вып.2. С. 582.
5. Tarte P., Augay M. // Proc. 2 European conf. Veldhoven. 7—8 June. 1982. Solid State Chem. 1982. V. 3. P. 631.
6. Арсеньев П. А., Глушкова В. Б., Евдокимов А. А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука. 1985. 261 с.
7. Евдокимов А. А., Ефремов В. А., Трунов В. К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука. 1991. 267 с.

НОВЫЕ ГРУППЫ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $K_5(A_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$, $Me_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ ($Me = K, Ti$; $A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Cd$)

*Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, С. Т. Базарова, С. Ф. Солодовников,
П. В. Клевцов, Ж. Г. Базарова*

Нами при систематическом исследовании систем K_2MoO_4 — $AMoO_4$ — $Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn$) обнаружены соединения составов $K_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$. Раствор—расплавной кристаллизацией получены кристаллы этих соединений и расшифрованы структуры [1—4].

С целью получения соединений аналогичных составов с другими двухвалентными элементами изучали системы K_2MoO_4 — $AMoO_4$ — $Hf(MoO_4)_2$ и Me_2MoO_4 — $AMoO_4$ — $Zr(MoO_4)_2$ ($A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Cd$).

Системы изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (550—600°C). Образцы отжигали в интервале температур 20—550°C (600°C) в течение 200—250 ч до достижения равновесия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН—УМ1 (CuK_{α} -излучение), дифференциально-термический анализ — на дериватографе ОД—103 фирмы МОМ. ИК-спектры сняты на спектрометре фирмы Bruker.

По результатам исследования в системах установлено образование соединений составов $K_5(A_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$ и $Me_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$, где $A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Cd$. Судя по рентгенограммам и колебательным спектрам, все синтезированные соединения изоструктурны.

Были выращены монокристаллы представителей этой группы соединений и расшифрованы структуры (CAD—4, MoK_{α} -излучение, 1166 независимых рефлексов).

Кристаллическая структура $K_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ (на примере S_1 — $K_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$) представляет собой трехмерный смешанный каркас (рисунок). Внутри кислородных тетраэдров находятся два сорта атомов Mo. Атомы Zr распределены по двум кристаллографическим позициям вместе с частью атомов Mg и находятся внутри слегка деформированных октаэдров. Низкозарядные щелочные катионы калия трех сортов расположены внутри крупных полиэдров. Для K(1) и K(2) это девятивершинники, полученные из октаэдров за

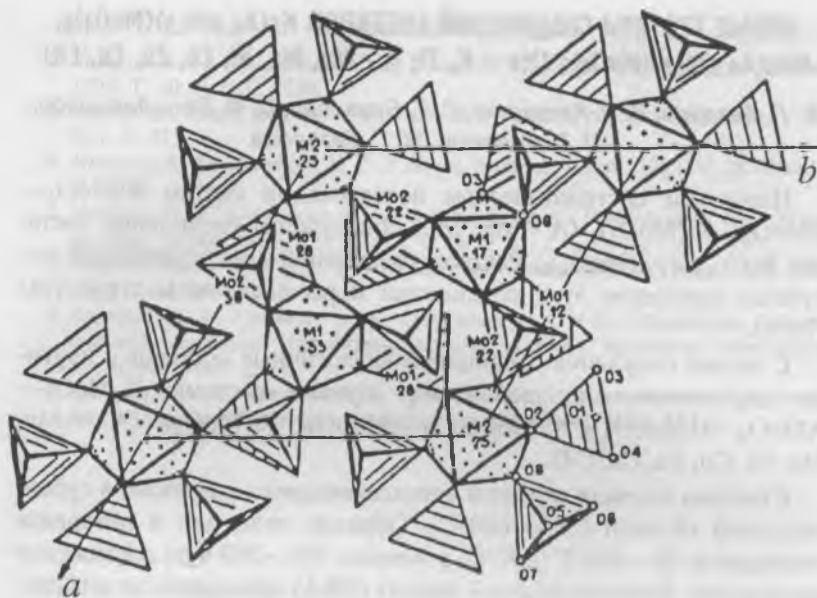


Рис. Способ образования смешанного каркаса из (Mg, Zr)-октаэдров и Mo-тетраэдров в структуре соединения $S_1-K_5Mg_{10}Zr_5(MoO_4)_6$

счет достраивания трех кислородных вершин. А для $K(3)$ — это двенадцативершинники. Наличие восьмичленных колец дает основание полагать, что структура S_1 близка к структуре типа насикона [4].

Дифракционные рентгеновские данные, полученные на магнитоном монокристалле, позволили проиндексировать порошковые рентгенограммы полученных соединений и подтвердить их составы.

Все соединения плавятся инконгруэнтно. Кристаллографические и термические характеристики соединений представлены в табл. 1.

Полиморфизм не обнаружен. В табл. 2 приводятся рентгенометрические данные одного из соединений состава $K_5(Co_{10}Zr_5)(MoO_4)_6$

На керамических образцах измерены температурные зависимости проводимости σ , диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса

угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ по методике Веста и Таллана [5]. В качестве электрических контактов использовалась платина.

Исследованные молибдаты обладают смешанной электронно-ионной проводимостью с преобладанием ионной составляющей при высоких температурах (табл. 3).

Таблица 1

Кристаллографические и термические характеристики полученных соединений (пр. группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$)

Соединение	Параметры элементарной ячейки		Плотность, г/см^3		$T_{пл}$, °C
	a , Å	c , Å	$d_{изм}$	$d_{выч}$	
$K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.576(1)	37.511(3)	3.54	3.576	640
$K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.584(1)	37.576(3)	3.60	3.606	650
$K_5Ni_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.555(1)	37.442(5)	3.57	3.580	650
$K_5Co_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.572(1)	37.501(5)	—	3.578	660
$K_5Zn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.573(1)	37.490(4)	—	—	610
$K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.621(1)	37.682(5)	—	—	480
$K_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.555(1)	37.424(7)	—	—	470
$Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.631(1)	37.967(8)			580
$Tl_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.657(1)	38.078(8)			575
$Tl_5Ni_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.630(1)	37.915(8)			570
$Tl_5Co_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.629(1)	37.957(10)			560
$Tl_5Zn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.634(1)	37.965(9)	—	—	570
$Tl_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.688(1)	38.223(7)	—	—	580
$Tl_5Cu_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	10.633(1)	37.970(8)	—	—	565
$K_5Mg_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.571(1)	37.535(6)	—	—	779
$K_5Mn_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.581(1)	37.581(8)	—	—	741
$K_5Ni_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.555(1)	37.482(7)	—	—	630
$K_5Co_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.568(1)	37.530(7)	—	—	639
$K_5Cu_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.563(2)	37.469(9)	—	—	642
$K_5Zr_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.561(2)	37.503(10)	—	—	661
$K_5Cd_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$	10.621(1)	37.715(10)	—	—	—

Таблица 2

Рентгенометрические данные $K_5(\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$

<i>hkl</i>	<i>l/l</i> ₀	θ_2	d_2	θ_m	d_m	$10^4/d_2^2$	$10^4/d_m^2$
-114	28	6.770	6.539	6.7535	6.5555	233.87151	232.6957
006	8	7.105	6.23255	7.0790	6.25528	257.43551	255.56801
-120	4	8.385	5.2821	8.3790	5.28583	358.41548	357.90983
-123	35	9.115	4.86225	9.1035	4.868345	422.98545	421.92698
018	2	10.650	4.1678	10.6385	4.172285	575.68681	574.44978
231	23	12.940	3.4397	12.9170	3.44571	845.19879	842.2530
-129	100	13.635	3.26745	13.6150	3.27215	936.66031	933.97148
234	10	13.740	3.2430	13.7260	3.24622	950.83706	948.95171
-135	6	14.195	3.14105	14.1905	3.141995	1013.5619	1012.9523
0012	5	14.280	3.1227	14.2695	3.125005	1025.5090	1023.9967
030	64	14.635	3.0486	14.6195	3.051705	1075.9673	1073.7789
0210	6	15.385	2.9033	15.3980	2.9088	1186.3591	1181.8769
-138	4	16.060	2.7843	16.0620	2.78396	1289.9353	1290.2504
036	7	16.305	2.74355	16.3130	2.74222	1328.5339	1329.8278
-1212	12	16.650	2.6883	16.6390	2.68996	1383.7082	1382.0009
-141	14	17.710	2.5321	17.7005	2.53343	1559.6900	1558.0528
-345	3	18.685	2.4043	18.6790	2.40503	1729.9067	1728.8567
-1215	3	19.945	2.3725	19.9275	2.3746	1776.5914	1773.4505
249	8	20.200	2.2307	20.1900	2.2318	2009.6372	2007.6567
2313	4	20.350	2.2149	20.3430	2.21567	2038.3110	2036.9944
-1410	2	21.500	2.1016	21.4905	2.10255	2264.1223	2262.0767
-351	2	21.550	2.0970	21.5495	2.097015	2274.0663	2273.9688
0018	5	21.685	2.08455	21.6985	2.083335	2301.3112	2303.9963
-2412	8	22.425	2.019155	22.4390	2.017965	2452.7917	2455.6854
-453	2	23.000	1.97132	22.9820	1.972778	2573.2723	2569.4701
-357	4	23.210	1.95445	23.1980	1.95541	2617.8868	2615.3170
1218	4	23.440	1.93634	23.4160	1.938212	2667.0845	2661.9350
-258	12	23.700	1.91631	23.6945	1.916228	2723.1305	2723.3636
-1413	4	23.840	1.90570	23.8365	1.905966	2753.5371	2752.7686
-1317	4	24.450	1.86097	24.4625	1.860825	2887.4951	2887.9451
-3510	4	24.850	1.83288	24.8560	1.83246	2976.6786	2978.0432

Таблица 2 (окончание)

<i>hkl</i>	<i>l/l₀</i>	θ_s	d_s	θ_m	d_m	$10^4/d_s^2$	$10^4/d_m^2$
-159	5	25.315	1.80137	25.3140	1.801436	3081.7269	3081.5011
054	5	25.390	1.79640	25.3800	1.79706	3098.8026	3096.5268
-360	4	25.925	1.7619725	25.9235	1.7619095	3221.0818	3221.3122
261	5	26.450	1.72929	26.4660	1.72832	3343.9851	3347.7397
0318	7	26.590	1.72084	26.5940	1.72060	3376.9063	3377.8485
-558	9	26.845	1.705695	26.8480	1.705518	3437.1402	3437.8537
-264	9	26.940	1.70013	26.9180	1.701416	3459.6784	3454.4505
-1221	6	27.085	1.69171	27.0840	1.691768	3494.2033	3493.9637
-4512	3	27.225	1.683665	27.2325	1.6832375	3527.6755	3529.4677
-3417	3	27.555	1.66506	27.5515	1.665256	3606.9508	3606.1018
-2514	2	27.780	1.65263	27.7770	1.652795	3661.4131	3660.6821
-561	4	27.975	1.64203	27.9620	1.642732	3708.8376	3705.6685
-162	3	28.035	1.63880	28.0495	1.6380265	3723.4720	3726.9893
-3516	3	29.500	1.56421	29.5010	1.56421	4087.0494	4087.0494
-168	1	29.760	1.55178	29.7635	1.5516155	4152.7875	4153.6681
060	2	30.320	1.52577	30.3180	1.525839	4295.5806	4295.1920
-3420	2	30.715	1.50803	30.7085	1.5083175	4397.2388	4395.5626
-471	2	30.800	1.50428	30.8090	1.503884	4419.1896	4421.5174
-270	1	31.685	1.466455	31.6965	1.4659835	4650.1025	4653.0941
0420	2	32.085	1.45009	32.0765	1.454335	4755.6522	4727.9307
-477	3	32.145	1.447675	32.1125	1.44898	4771.5321	4762.9412
-1518	2	32.270	1.44267	32.2880	1.44195	4804.6969	4809.4963
-3519	2	32.365	1.43899	32.3805	1.43828	4829.9742	4834.0721
-171	2	33.500	1.39555	33.5100	1.39518	5134.6305	5137.3543
0324	2	33.625	1.3910575	33.630	1.39078	5167.8494	5169.9117
-174	2	33.885	1.38156	33.903	1.380912	5239.1460	5244.0642
-675	2	34.135	1.37266	34.1375	1.37256	5307.3051	5308.0784
-4617	2	34.450	1.36163	34.4580	1.36135	5393.6379	5395.8567
-177	1	34.765	1.35082	34.7595	1.351007	5480.3090	5478.7918
-1227	2	34.990	1.34323	34.9885	1.343281	5542.4175	5541.9967
-588	2	37.710	1.25928	37.6930	1.259756	6306.0207	6301.2563
-1713	3	37.805	1.25658	37.8015	1.256678	6333.1495	6332.1617

Электрофизические характеристики молибдатов

Соединения	Удельная проводимость σ , Ом ⁻¹ м ⁻¹ (400°С)	Энергия активации проводимости E_a , эВ
K ₂ MoO ₄	$1.36 \cdot 10^{-3}$	0.63
MnMoO ₄	$1.27 \cdot 10^{-3}$	0.47
Zr(MoO ₄) ₂	$7.62 \cdot 10^{-4}$	0.37
K ₂ Zr(MoO ₄) ₃	$1.87 \cdot 10^{-3}$	0.45
K ₈ Zr(MoO ₄) ₆	$1.66 \cdot 10^{-3}$	0.52
K ₅ Mn _{0.5} Zr _{1.5} (MoO ₄) ₆	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.62
K ₅ Mg _{0.5} Zr _{1.5} (MoO ₄) ₆	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.63
K ₅ Ni _{0.5} Zr _{1.5} (MoO ₄) ₆	$9.20 \cdot 10^{-4}$	0.65
KMn _{0.5} Zr _{0.5} (MoO ₄) ₂	$7.93 \cdot 10^{-4}$	0.64
KMg _{0.5} Zr _{0.5} (MoO ₄) ₂	$6.90 \cdot 10^{-4}$	0.65

Список литературы

1. Базарова Ж. Г., Клевцова Р. Ф., Базаров Б. Г., Федоров К. Н. // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007—1009.
2. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11—15.
3. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 895—899.
4. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 891—894.
5. Vest R. W., Tallan K. W. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 2. P. 547—552.

ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, МЕТАЛЛЫ: НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУРАХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

К. П. Семенов

Классификация твердых тел основана, главным образом, на величине электропроводности σ_1 [1] или обратного ей удельного сопротивления току ρ_1 при 300 К [2]: ($1.49 \cdot 10^{-6} - 2.78 \cdot 10^{-4}$) Ом-см — металлы, ($10^{-3} - 10^9$) Ом-см — полупроводники, ($10^9 - 10^{20}$) Ом-см — диэлектрики. Большая ширина запрещенной зоны электронной структуры характерна для диэлектриков, малая — для полупроводников, а отсутствие данной зоны — для металлов [3]. Покажем, что многие базовые понятия и представления физики твердого тела ошибочны, и поэтому ее формально-описательный аппарат столь сложен, громоздок, откровенно подогнан к экспериментальным данным. Те же данные удастся очень просто, понятно, наглядно объяснить, как следствия единой аксиоматики всей физики, развитой в работах [4, 5].

На движущийся в твердом теле электрон e^- действует, согласно современным полевым представлениям [1], сила

$$\vec{F} = q_{e^-} \cdot (\vec{E} + \vec{V}_{e^-} \times \vec{B}), \quad (1)$$

где \vec{E} и \vec{B} — электрическое и магнитное поля в точках нахождения электрона. Впервые введенное в середине 19-го века Фарадеем понятие поля сил (некой неуловимой энергетической субстанции, порождаемой зарядами в пространстве вокруг них), стараниями Максвелла и последующих теоретиков стало центральным понятием физики 20-го века — полевой по сути. В настоящее время поле рассматривается как практически непрерывный поток излучаемых и поглощаемых массами и зарядами частиц-переносчиков гравитационных и электромагнитных взаимодействий — гравитонов и фотонов [6]. Как ни странно, элемент научности в этом общепринятом представлении близок к нулю, оно не выдерживает критики сразу по многим пунктам: 1) импульсы частиц-переносчиков должны только отталкивать друг от друга и массы, и заряды; 2) электрон, радиус которого исключительно мал $\sim 10^{-18}$ м, должен ежесекундно излучать и поглощать фантастически большое число гравитонов и

фотонов, чтобы взаимодействовать с каждой частицей Вселенной в сфере с радиусом бóльшим 10^{26} м [7]; 3) звезды, планеты, газовые туманности экранируют потоки частиц–переносчиков к расположенным за ними объектам; 4) обладая массой, частицы–переносчики должны гравитационно взаимодействовать, т. е. ежесекундно излучать колоссальное число гравитонов, которые должны излучать то же число гравитонов и т. д., что приводит к непрерывному заполнению сферы Вселенной бесконечным множеством гравитонов конечного объема (целый букет парадоксов); 5) для каждой стабильной частицы во Вселенной должен постоянно соблюдаться баланс излучаемых и поглощаемых ей масс, импульсов и энергий, механизма реализации которого нет; 6) конечная скорость C распространения частиц–переносчиков лишает мегаобъекты причинно–следственной связи, превращая систему Вселенной в хаотичное скопище практически не зависящих друг от друга подсистем; 7) не существует моделей структур частиц–переносчиков, процессов их образования сразу со скоростью C в структурах микрообъектов (которые также не известны), испускания и поглощения.

Думаем, данных пунктов вполне достаточно, чтобы понять, что никаких материальных переносчиков взаимодействий, физических полей в природе не существует. Пришло время вернуться (на качественно новом уровне понимания) к господствовавшей в физике до Фарадея, Максвелла бесполевого концепции мгновенного дальнего действия центров масс и зарядов, выраженной в законах Ньютона, Кулона, Ампера. Эти центры взаимодействуют на неколичественном уровне их внутренних сущностей, обозначаемых символом 0 [4]. Каждая такая внутренняя характеристика движущегося центра в состоянии задать бесконечное множество законов–уравнений парных силовых взаимодействий со всеми однотипными физическими центрами, согласно уникальному свойству нуля $0 = \dots + 0 + 0 + 0 + \dots$ [4]. Полевой закон (1) можно представить в неполевом виде и обобщить его на микро– и мегамир

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}} + \varphi(R_{12}) \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \left[-G_q \cdot (\vec{R}_{12} / \vec{R}_{12}) + K_q \cdot \vec{R}_1 \times (\vec{R}_{12} / \vec{R}_{12}) \times \vec{R}_2 \right], \quad (2)$$

где G_q и K_q — константы, а $\varphi(R_{12})$ — безразмерная знакопеременная функция зависимости силы взаимодействия центров зарядов от расстояния между ними R_{12} (рис. 1, а). В макромире кулоновская

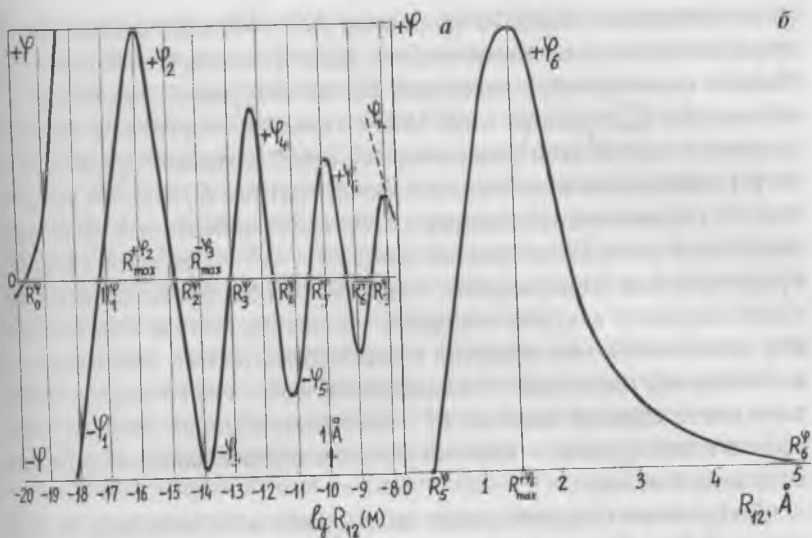


Рис. 1. Безразмерная функция $\varphi(R_{12})$ в (2) в микромире в логарифмическом (а) и ее максимум $+\varphi_6$ в линейном (б) масштабах расстояний между центрами зарядов.

функция $\varphi_K(R_{12}) = (R_{12}/R_0^0)^{-2}$, $R_0^0 \cong 2 \cdot 10^{-20}$ м — диаметр кванта массы. Функцию $\varphi_K(R_{12})$ современная физика ошибочно экстраполирует на микромир, создавая тем самым практически непреодолимые сложности с объяснением захвата ионов и электронов твердых тел в достаточно глубокие ловушки. Наличие отрицательных участков функции $\varphi(R_{12})$, в сфере действия которых одноименные заряды притягиваются, а разноименные отталкиваются, сообщает расстояниям R_n^0 , где $\varphi(R_n^0) = 0$ и $\vec{F} = 0$, характер парных ловушек для двух зарядов одного знака (R_4^0, R_6^0) и двух зарядов разного знака (R_5^0).

Экспериментально установлено, что энергии, частоты всех микрообъектов квантованы. Причина этого квантования неизвестна. Попытки ее выяснения были с самого начала парализованы представлением об отсутствии материальной среды вакуума, базирующимся на результатах опытов Майкельсона и Морли. Столетие спустя после этих опытов С. Маринов в опытах с двумя лазерами, одновременно излучающими встречные световые импульсы, обна-

ружил движение Земли со скоростью 300—400 км/с относительно среды вакуума, а не космического фона фотонов и нейтрино [8]. Именно незатухающие колебания частиц вакуума — диполей e^-e^+ в ловушках $R_1^{\text{Ф}}$ глубиной 1.022 МэВ со средней энергией E_0 в сверхплотной ($\sim 1.3 \cdot 10^9$ кг/м³) сверхтекучей при 0 К жидкой среде вакуума [5] навязывают всем микрообъектам кратные E_0 энергии колебаний — условие невозбуждения в этой среде поперечных волновых импульсов растяжения–сжатия диполей e^-e^+ — фотонов (жидкая среда вакуума поляризуется, твердеет перед фронтом фотона). Сверхтекучесть вакуума объясняет полное отсутствие сопротивления движению в нем объектов с нерелятивистскими скоростями, а колоссальная плотность — возможность практически неограниченного извлечения из ловушек $R_1^{\text{Ф}}$ γ -квантами высоких энергий электронов и позитронов — квантов заряда и строительных «кирпичей» всех микрочастиц.

Де Бройлем микрообъектам были ошибочно приписаны волновые свойства. В действительности волны представляют коллективные колебания относительно неподвижных центров частиц твердых, жидких и газообразных сред, которые, в силу упругих связей частиц этих сред, распространяются в них по эстафете с конечными скоростями. Отдельный микрообъект либо колеблется в общем случае сразу в трех взаимно ортогональных направлениях, находясь в ловушке, либо движется со скоростью \vec{V} , испытывая под воздействием незатухающих колебаний частиц сверхплотной среды вакуума ортогональные вектору \vec{V} квантованные колебания так, что траектория его движения представляет или синусоиду, или спираль. Колебательное и колебательно–поступательное движения микрообъекта имеют много общего с волнами (отсюда — аналогичность результатов рассеивания фотонов и электронов кристаллами), но имеют и принципиальные отличия (переноса массы и заряда в волнах нет). Ошибочно наделив колеблющийся в ловушке электрон волновыми, т. е. коллективными свойствами, создатели квантовой механики к тому же размазали этот почти точечный объект вместе с массой, зарядом и спином в облако плотности вероятности. Теория вероятности не имеет абсолютно никакого отношения к индивидуальным частицам, координаты импульсы и энергии колебаний которых имеют в каждый момент времени вполне

определенные значения. Электрон представляет вращение шара кванта массы $m_K = m_e$ по круговой левоспиральной траектории — иерархии четырех колебаний [4]. Амплитудные параметры каждого из этих колебаний подчиняются условию $m_K \cdot V_{\max} \cdot R_{\max} = \hbar$, которое ошибочно трактовалось Гейзенбергом, как соотношение неопределенности. Никаких размазываний электронов атомов в вероятностно-волновые облака, орбитали в природе не существует. Вместо абстрактных функций плотности вероятности $|\Psi|^2$ имеют место колебания электронов в электронно-ядерных ловушках в атомах и в электронно-ионных ловушках в твердых телах

Квантовая химия полагает, что образование ковалентных или ионно-ковалентных (одинарных), двойных (двуходинарных) и тройных (треходинарных) связей — результат перекрывания двух, четырех и шести электронных орбиталей соседних атомов. При этом остается непонятным — каким образом повышение электронной плотности между атомами при кулоновской зависимости силы от расстояния приводит к захвату ионов в ловушки, глубина которых пропорциональна этой плотности. Экспериментальные данные для молекул [9] указывают на существование слабых полуодинарных и промежуточных между одинарными и двойными, двойными и тройными связей, механизмов образования которых нет.

В действительности при сближении атомов они отдают слабо-связанные валентные электроны в межионные ловушки. Все атомы при этом становятся положительно заряженными ионами. Валентные электроны захватываются между ионами в виде комплексов fe^- из $f = 1, 2, 3, 4, 5$ или 6 электронов, захваченных в глубокие электрон-электронные ловушки друг относительно друга при $f \geq 2$. Поскольку эти парные ловушки находятся на очень малом расстоянии $R_1^0 \cong 0.02 \text{ \AA}$, диаметр сферического комплекса fe^- при $f = 2, 3, 4$ (пара, треугольник, тетраэдр) равен R_1^0 , а при $f = 5, 6$, когда образуется второй сферический слой электронов, — около $2 \cdot R_1^0$. Центр колебаний комплекса fe^- в $A^{n+} \dots fe^- \dots B^{m+}$ -связях расположен от центров колебаний ионов в сфере действия левого склона максимума $+ \phi_6$ (рис. 1, б). Сближение электронного комплекса с одним из ионов вызывает быстрое уменьшение силы их притяжения, тогда как сила притяжения комплекса вторым ионом, наоборот, возрастет до расстояния $R_{\max}^{+\phi_6} \cong 1.5 \text{ \AA}$, т. е. комплекс находится в межиион-

ной ловушке. В свою очередь сам комплекс fe^- ограничивает расстояния максимального сближения и удаления ионов связи. При расстоянии между центрами ионов $\sim 1 \text{ \AA}$ их сближению препятствует сила отталкивания ионов, почти не компенсируемая силой притяжения их комплексом fe^- . При расстоянии между ионами $\sim 3 \text{ \AA}$ притяжение ионов комплексом в центре связи максимально, а взаимное отталкивание ионов заметно слабее. Связь $A^{n+} \dots fe^- \dots B^{m+}$ тем сильнее, короче, чем больше заряды ионов и комплекса fe^- . В предлагаемой универсальной модели направленных химических связей атомов естественно реализуются одно-, трех- и пятиэлектронные связи, отсутствующие в современной химии.

При захвате комплексов fe^- в центрах пустот между 3-мя, 4-мя, 5-ю и 6-ю ионами, образуются ненаправленные или металлические связи. В кристаллах металлов комплексы fe^- образуют кристаллическую структуру (рис. 2), в которой, как и в ионной структуре, могут возбуждаться продольные и поперечные упругие волны. Если в направленных связях комплекс fe^- колеблется соосно с ионами, то в ненаправленных связях он может колебаться в любом направлении. При этом сближение комплекса с одним из ионов тетраэдра тригональной бипирамиды или октаэдра сопровождается ослаблением притяжения комплекса этим ионом и усилением притяжения его остальными ионами полиэдра (рис. 1, б). Таким образом, комплекс находится в межионной ловушке, а ион — в межэлектронной.

Степень смещения комплекса fe^- от центра направленной связи к одному из ионов связи (степень ее ионности) зависит: от разницы зарядов ионов (ион с большим зарядом притягивает комплекс сильнее); от радиусов электронных остовов ионов (чем больше этот радиус, тем сильнее электроны остова отталкивают комплекс); от распределения вокруг данного комплекса fe^- комплексов соседних связей и от расстояний от него до них; от степени деформации электронных остовов ионов связи ее комплексом fe^- , отталкивающим внешние электроны остовов максимально сильно на расстоянии $R_{\max}^{+ \Phi_0} \cong 1.5 \text{ \AA}$ (рис. 1, б).

И в атомах, и в твердых телах электроны подчиняются действию принципа антирезонанса (заменяющего чисто формальный принцип Паули), согласно которому с одинаковой максимальной

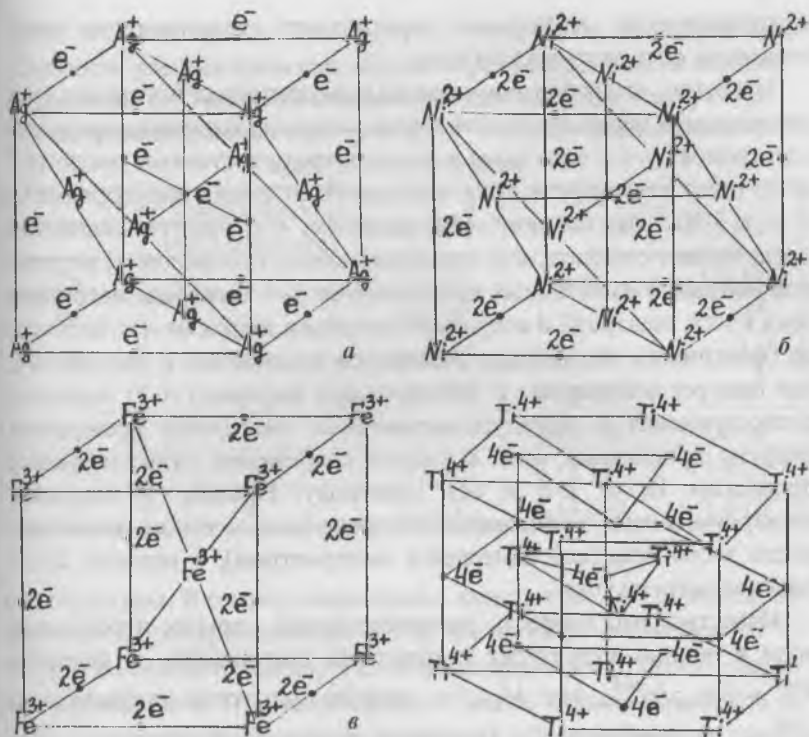


Рис. 2. Кристаллические электронно-ионные структуры металлов: серебра (а), никеля (б), железа (в) и титана (z).

энергией в системе может колебаться в противофазе максимум два электрона, чтобы не возбуждать в поляризованной ими среде вакуума резонансную раскачку их колебаний одной частоты. Этот принцип формирует в твердых телах большой набор максимальных кинетических энергий квантованных колебаний электронных комплексов в межионных ловушках (валентные зоны) и аналогичный набор работ отрыва этих электронных комплексов из ловушек. Минимальная работа отрыва комплекса fe^- соответствует ширине запрещенной зоны. В металлах эта работа отнюдь не равна нулю, никакого свободного электронного газа в них нет. Чтобы понять причину столь разительного отличия электрических свойств металлов

и диэлектриков, необходимо пересмотреть существующие представления об электрическом токе.

Известно, что избыточные заряды на электродах источника тока разряжаются через проводник очень медленно (скорость миграции электронов от «-» электрода к «+» электроду составляет около 10^{-4} м/с), тогда как энергия тока передается со скоростью порядка C , т. е. в $3 \cdot 10^{12}$ раз быстрее. Мы полагаем, что электрический ток представляет симбиоз двух взаимосвязанных процессов: 1) медленной миграции избыточных электронов от «-» электрода источника тока к «+» электроду и встречной миграции дырок от «+» электрода (фактически межзонных электронов проводника к последнему, где они рекомбинируют с избыточными дырками) и 2) быстрого распространения в структуре межзонных электронов проводника упругих продольных волн сгущения-разрежения, стимулируемых процессом 1), от «-» к «+» электроду. Процесс 1) вызывает электромагнитное взаимодействие проводника с током (интенсивность этого процесса измеряется амперметром), а процесс 2) — перенос энергии тока.

Известно, что скорость распространения упругих продольных волн в ионных структурах твердых тел оценивается по формуле $V_l^{ион} = \sqrt{M_{ион} / \rho_m^{ион}}$, где $M_{ион}$ — модуль упругости структуры, а $\rho_m^{ион}$ — ее плотность [2]. Плотность электронной структуры комплексов fe^- металла $\rho_m^{эл}$ в $m_{ион} / fm_e$ - раз меньше, а модуль упругости $M_{эл}$ примерно во столько же раз больше, чем для его ионной структуры. Отсюда, зная скорость $V_l^{ион}$ металла [2], можно приблизительно оценить скорость распространения продольных волн тока в его электронной структуре $V_l^{эл} \cong (m_{ион} / fm_e) \cdot V_l^{ион}$ (таблица). Различие в несколько раз значений $V_l^{эл}$ для разных металлов позволяет предположить, что разницу скоростей распространения энергии тока в них будет несложно обнаружить экспериментально. Как это ни странно, подобные эксперименты до сих пор не проводились, априори полагая, что все эти скорости равны C .

Приборы, оценивающие величину ρ_1 полупроводников и диэлектриков, измеряют интенсивность процесса 1), основной вклад в который дает миграция электронов и подвижных ионов от дефек-

Таблица

Скорости распространения упругих продольных волн в ионной структуре $V_{\text{ион}}^{\text{ион}}$ (экспериментальные данные [2]) и в структуре электронных комплексов (рис. 2) $V_{\text{ион}}^{\text{эл}}$ (теоретические оценки) кристаллов металлов

Металл	f (число электронов комплекса)	$m_{\text{ион}}/f \cdot m_e$	$V_{\text{ион}}^{\text{ион}}$, м/с	$V_{\text{ион}}^{\text{эл}}$, м/с
Cu	1	$1.2 \cdot 10^5$	$4.7 \cdot 10^3$	$\sim 5.6 \cdot 10^8$
Be	2	$8.2 \cdot 10^3$	$1.25 \cdot 10^4$	$\sim 1 \cdot 10^8$
Pb	2	$1.9 \cdot 10^5$	$2.16 \cdot 10^3$	$\sim 4.1 \cdot 10^8$
Al	3	$1.65 \cdot 10^4$	$6.26 \cdot 10^3$	$\sim 1 \cdot 10^8$
Bi	3	$1.3 \cdot 10^5$	$2.18 \cdot 10^3$	$\sim 2.8 \cdot 10^8$
V	3	$3.12 \cdot 10^4$	$6.15 \cdot 10^3$	$\sim 1.9 \cdot 10^8$
Ti	4	$2.2 \cdot 10^4$	$6.33 \cdot 10^3$	$\sim 1.4 \cdot 10^8$

тов структуры. В самых совершенных кристаллах ZnO и алмаза, относимых к полупроводникам [1, 2], значения ρ_1 достигают 10^{13} и 10^{15} Ом·см соответственно, т. е. по классификации [1] они — типичные диэлектрики. При минимальной работе отрыва комплекса fe^- (ширине запрещенной зоны) порядка 2 эВ и больше процесс термоактивируемой при 300 К миграции к «+» электроду собственных электронов полупроводников исключительно слаб.

Диэлектрикам алмазу и окиси цинка полупроводниковые свойства сообщают их дефектные центры. Замещение атомов С алмаза трехвалентными атомами В одну из четырех связей каждого атома бора делает слабой одноэлектронной $B^{3+} \dots e^- \dots C^{4+}$. Заметные концентрации атомов В и таких связей существенно снижают величину ρ_1 алмаза. При замещении атомов С пятивалентными атомами N, одна из четырех связей атома азота является более сильной $N^{5+} \dots 3e^- \dots C^{4+}$ и величина ρ_1 возрастает. В кристалле ZnO наиболее сильно влияют на электропроводность вакансии кислорода, представляющие ненаправленную металлическую связь комплекса $2e^-$ с ионами тетраэдра Zn_4^{2+} (рис. 3). Отжиг образцов этого кристалла при 450°C уменьшает его величину ρ_1 с 10^9 — 10^{10} Ом·см до

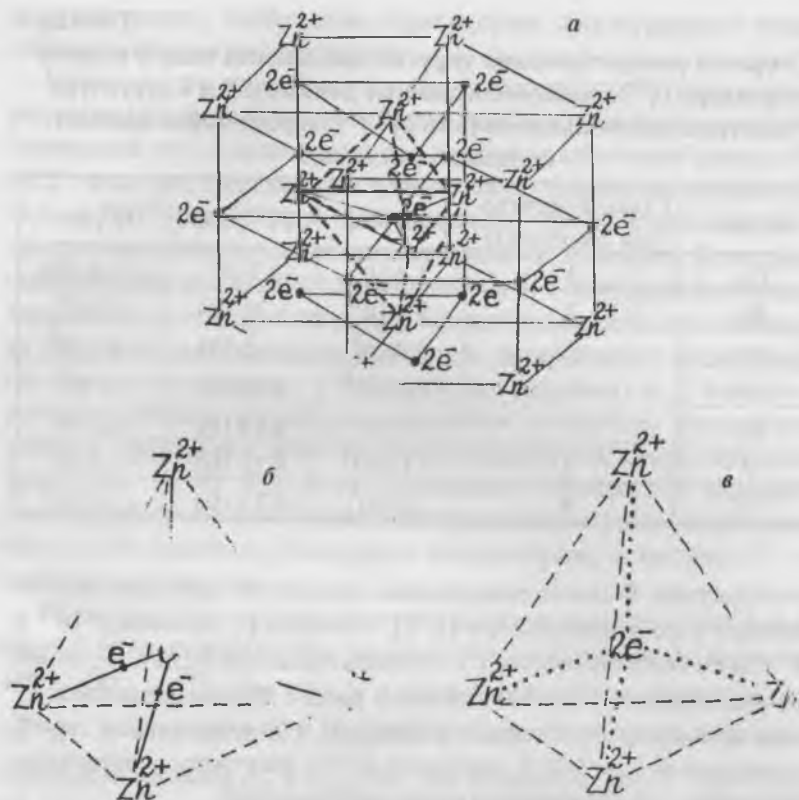


Рис. 3. Электронно-ионные структуры: металла цинка (а), фрагмента структуры кристалла ZnO (б) и металлоподобной вакансии O последнего (в).

~ 10 Ом·см в тонком (~ 2 мкм) нарушенном шлифовкой поверхностном слое, где работа отрыва слабосвязанных атомов O мала.

В широкозонном (около 12 эВ) диэлектрике SiO_2 электролиз при температурах, больших $450^\circ C$, стимулирует протекание достаточно интенсивного процесса 1) медленной встречной миграции примесных электронов и щелочных ионов. Процесс 2) при этом очень быстро затухает, поскольку комплексы $2e^-$ в ионно-ковалентных двухэлектронных связях $Si^{4+} \dots 2e^- \dots O^{2-}$ сильно связаны с ионами, и энергия продольных волн электронной структуры эффек-

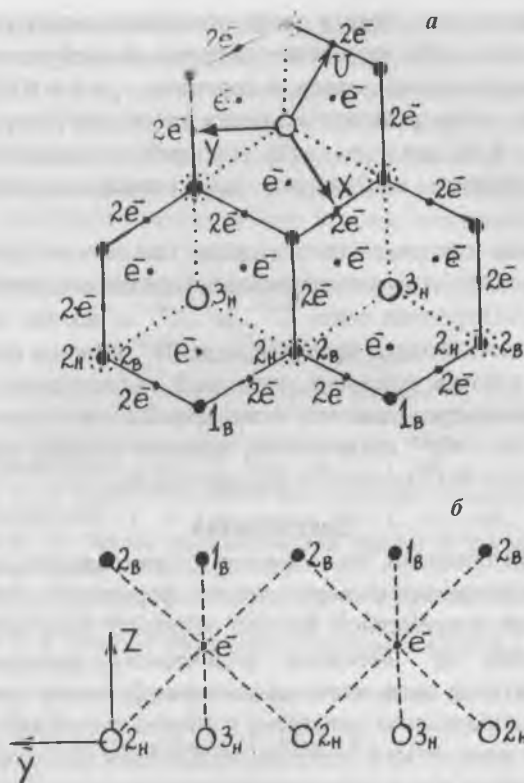


Рис. 4. Положение центров колебаний одиночных электронов ненаправленных, металлических связей в структуре графита: вид со стороны оси Z (а) и с ортогонального ей направления (б).

тивно поглощается на возбуждение тепловых колебаний ионов. Замещение атомов Si в кварце трехвалентными атомами Al вызывает ослабление одной из четырех Al—O связей (одноэлектронная $Al^{3+} \dots e^- \dots O^{2+}$ связь), служащей ловушкой для пары e^- , Na^+ (связь $Al_{Na^+}^{3+} \dots 2e^- \dots O^{2+}$).

Кристалл графита имеет сильные ковалентные $C^{4+} \dots 2e^- \dots C^{4+}$ связи в плоскости (0001) и слабые ненаправленные одноэлектронные связи между соседними слоями атомов (0001) (электрон колеблется в центре «кресла» из шести ионов C^{4+} (рис. 4). При возбужде-

нии продольных волн тока в слоях одиночных электронов (0001), эти волны очень слабо рассеивают энергию на возбуждение колебаний ионов параллельных слоев, и величина $\rho_1 \cong 4.4 \cdot 10^{-5}$ Ом-см [2]. Когда же эти волны распространяются вдоль оси Z структуры, величина ρ_1 в $\sim 4 \cdot 10^3$ раз больше [2], т. к. продольные колебания одиночных электронов возбуждают продольные колебания ионов (рис. 3).

Чем больше степень ионности связи, тем сильнее связь колебаний комплексов fe^- и ионов кристалла и меньше его электропроводность. Двухэлектронная связь $C^{4+} \dots 2e^- \dots C^{4+}$ в алмазе значительно сильнее одноэлектронной связи $Zn^{2+} \dots e^- \dots O^{2-}$ в окиси цинка. Однако большая степень ионности последней существенно уменьшает разность электропроводностей этих кристаллов. Хотя одноэлектронные $Na^+ \dots e^- \dots Cl^{3+}$ связи слабы, высокая степень ионности их делает кристалл NaCl отличным диэлектриком.

Заключение

Итак, нами показано, что сложность, громоздкость, малопонятность, непредставимость теоретических формально-описательных представлений современной физики твердого тела обусловлены: использованием не имеющих физического смысла понятий электромагнитного поля, частицы-волны и функции плотности вероятности распределения электрона в объеме атома или кристалла, кулоновской зависимости силы взаимодействия центров зарядов от расстояния между ними; игнорированием сверхплотной сверхтекучей среды вакуума, являющейся причиной квантования энергий и частот колебаний электронов, и процесса переноса энергии электрического тока; объяснением химических связей атомов, как результата перекрывания облаков-орбиталей валентных электронов. В предлагаемой универсальной модели химических связей в твердых телах между двумя (направленные связи) или 4-мя, 5-ю, 6-ю положительно заряженными ионами (ненаправленные связи) в электронно-ионных ловушках максимума $+ \varphi_6$ (рис. 1, б) захватываются комплексы fe^- , состоящие из 1, 2, ..., 6 электронов в электрон-электронных ловушках R_1^+ . Ненаправленность связей ионов и комплексов fe^- в металлах (рис. 2) позволяет продольным волновым возбуждениям структуры этих комплексов почти не рассеивать энергию на возбуждение колебаний ионов, т. е. обуславливает вы-

сокую электропроводность металлов. В полупроводниках и особенно в диэлектриках, где имеют место направленные связи, это рассеивание энергии тока велико и электропроводность мала. Основной вклад в их электропроводность дают примесные и собственные дефектные центры, ослабляющие или усиливающие направленные связи, либо создающие ненаправленные, металлические связи (рис. 3). В полупроводниках работа отрыва электронов дефектных центров заметно меньше, чем в диэлектриках, что объясняет существенно меньшую электропроводность последних.

Список литературы

1. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969. 647 с.
2. *Физические величины: Справочник.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
3. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. В двух томах. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
4. *Семенов К. П.* Новая аксиоматическая концепция математики и физики // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 416—480.
5. *Семенов К. П.* Основы аксиоматической физики // Труды ВНИИСИМС. Т. 15. Александров, 1998. С. 160—183.
6. *Фелдман Г., Штайнбергер Д.* Число поколений фундаментальных составляющих вещества // В мире науки. 1991. № 4. С. 16—24.
7. *Фридман В. А.* Скорость расширения и размеры Вселенной // В мире науки. 1993. № 1. С. 18—24.
8. *Барашенков В.* Кто опроверг теорию относительности? // Знание — сила. 1993. С. 46—52.
9. *Гиллеспи Р.* Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ИХ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. Н. Нестеров, А. В. Шильников

Введение

Проблема обращения поляризации (переполяризация) сегнетоэлектриков и, следовательно, изучение динамики доменных (ДГ) и межфазных границ (МГ), определяющей эти процессы, является одной из ключевых при теоретическом и экспериментальном исследовании этих объектов.

Так, например, в [1, 2] было отмечено, что ДГ в кристаллах сегнетовой соли движутся как непрерывно (релаксационный механизм движения ДГ—ДДГ), так и прерывисто, скачкообразно (гистерезисный механизм ДДГ). Затем (в [3]) предложены аналитические граничные критерии (введением величины $\gamma = d\epsilon''/\epsilon'$), определяющие по амплитудной зависимости $\epsilon^*(E_0)$ преимущественный механизм переполяризации сегнетоэлектрика (гистерезисный — аналог сухого трения или релаксационный — аналог вязкого трения), а в [4] дана простейшая классификация механизмов ДДГ, получившая развитие в работах [5, 6]. Далее было предложено уравнение [7], описывающее обратимое релаксационное ДДГ, в котором в отличие от [8—10] отсутствует инерционный член. Следствием [7] является дисперсия ϵ_0^* типа Дебая (Коула—Коула), обнаруженная экспериментально у многих сегнетоэлектриков [11]. В [12] для случая релаксационного необратимого ДДГ получено уравнение линейной дисперсии $\epsilon_{\text{ф}}^*$, которому также хорошо соответствуют экспериментальные данные. Заметим, что методом НЖК [13] прямыми наблюдениями динамики ДГ в кристаллах ТГС были подтверждены результаты [1, 2] о характере ДДГ.

Наконец, в [14, 15] найден более общий подход при моделировании процессов поляризации и переполяризации за счет ДДГ, охватывающий все классификационные случаи механизмов ДДГ и адекватно отражающий все экспериментально наблюдаемые формы петель поляризации (ПП) и, следовательно, все характеристики переключения сегнетоэлектриков.

В настоящей работе проведено дальнейшее обобщение классификации механизмов ДДГ и приведены новые результаты. В част-

ности, рассмотрено влияние инерционно-гистерезисного механизма ДДГ на диэлектрический отклик сегнетоэлектрика.

Методика измерений и подготовка образцов

Исследования проводились на кристаллах RS, TGS, KDP и др. [4, 7, 11] и сегнетокерамиках ПКР, допированных GeO_2 [16—18]. Методика измерений и подготовка образцов была аналогична приведенной в [18].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что вклад механизмов ДДГ в диэлектрические свойства существенно зависит от амплитуды приложенного поля [16—18]. В частности, на рис. 1 приведены типичные амплитудные зависимости долей вклада, выраженных в %, гистерезисного (g) и релаксационного (r) механизмов ДДГ в действительную (ϵ') и мнимую (ϵ'') составляющие комплексной диэлектрической проницаемости — ϵ^* [18].

Так, например, в ультраслабых полях ДДГ имеет релаксационный характер (рис. 1) и описывается уравнением без инерционного члена [4, 7]

$$\eta \dot{x} + kx = 2P_s E, \quad (1)$$

где k и η — соответственно эффективные коэффициенты упругости и вязкости, x и \dot{x} — смещение и скорость ДДГ, P_s — спонтанная поляризация, E — напряженность измерительного поля. В этом случае ДДГ названо обратимым (так как ДГ смещается из положения равновесия под действием поля и возвращается в исходное состояние при $E \rightarrow 0$), а ПП имеют характерный вид (форму) наклоненных к оси абсцисс эллипсов (рис. 2, а) [4, 7].

Частными случаями (1) являются [4, 7]

$$\eta \dot{x} = 2P_s E, \quad (2)$$

$$kx = 2P_s E. \quad (3)$$

В случае (2) ДДГ названо необратимым [4, 7, 12], так как, следуя за полем, стенка не возвращается к исходному состоянию, когда $E \rightarrow 0$. Уравнение (2) имеет аналитическое решение (при начальном условии $x(t=0) = 0$ — деполяризованное состояние),

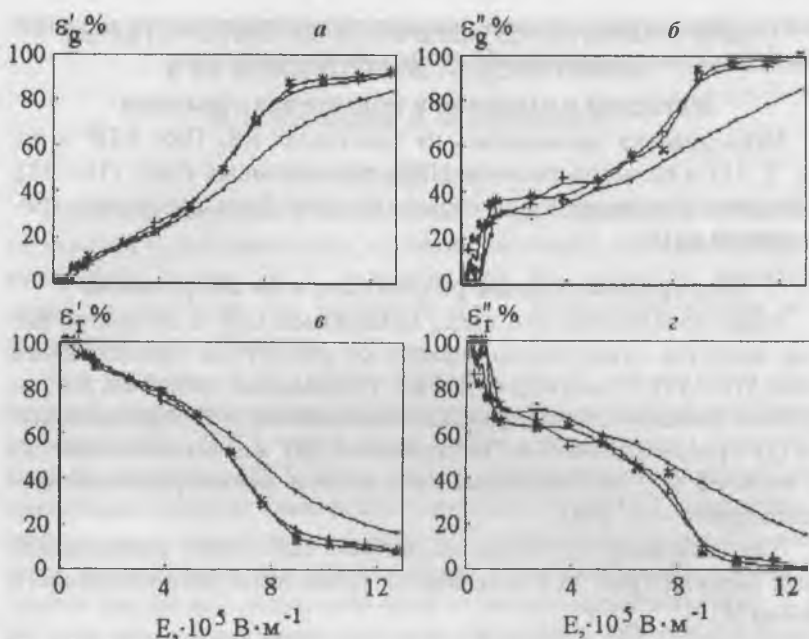


Рис. 1. Амплитудные зависимости долей вклада (в %) гистерезисного $\varepsilon_g\%(E)$ и релаксационного $\varepsilon_r\%(E)$ механизмов движения доменных границ в комплексную эффективную диэлектрическую проницаемость ε^* для образцов ПКР.

■ — 0; + — 0.5; * — 1% GeO_2 на частоте $\nu = 1$ Гц при температуре $T = 20^\circ\text{C}$.

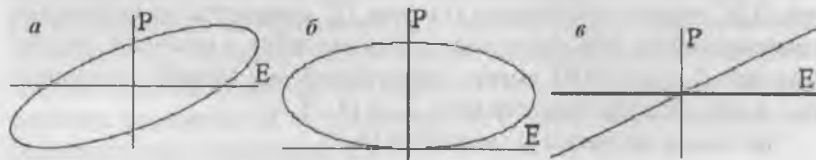


Рис. 2. Вид петель поляризации в ультраслабых и слабых электрических полях, смоделированных по уравнениям (1) — а; (2) — б; (3) — в.

$$x(t) = \frac{2P_s E}{\eta\omega} (1 - \cos \omega t) \quad (4)$$

и соответствующая ППП является униполярной (рис. 2), как результат необратимости ДДГ.

В отличие от (1) и (2), в случае (3) ДДГ не является релаксационным и описывает упругое обратимое движение ДГ, при котором эллиптическая (рис. 1, *a*) зависимость $P(E)$ трансформируется в прямую линию [4, 7].

Следствием (1) является широко наблюдаемая в экспериментах дисперсия типа Дебая [4, 7]

$$\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}, \quad (5)$$

где $\Delta\varepsilon$ — глубина дисперсии ε^* , $\tau = \eta/k$ — наиболее вероятное время релаксации поляризации. А следствием (2) — также экспериментально наблюдаемая дисперсия (типа сквозной проводимости) [19, 20]

$$\varepsilon^* = \frac{2P_s}{\eta D i\omega}, \quad (6)$$

где D — средняя ширина домена. Отметим, что в этом случае характерное время релаксации поляризации (при $E \rightarrow 0$) стремится к ∞ [19] (так как ДДГ является необратимым), а не является конечной величиной, как утверждается в [20].

Взаимодействие ДГ, как плоского дефекта, с точечными дефектами приводит к фракталоподобной структуре ДГ, при этом ДДГ описывается уравнением [11, 14]

$$\eta \left(\frac{d^{\zeta} x}{dt^{\zeta}} \right) + kx = 2P_s E. \quad (7)$$

ПП, смоделированная по уравнению (7), имеет вид, аналогичный рис. 2, *a*. Следствием (7) является наиболее часто наблюдаемая в эксперименте дисперсия типа Коула–Коула [4]

$$\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\zeta}}. \quad (8)$$

Параметр ζ связан с параметром распределения по временам релаксации α (входящим в уравнение Коула–Коула) соотношением $\zeta = 1 - \alpha$.

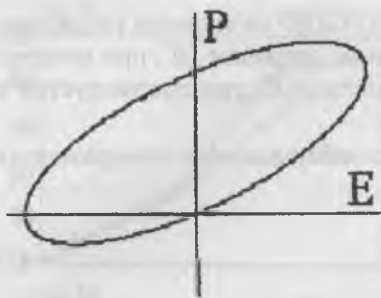


Рис. 3. Вид петли поляризации в ультраслабых и слабых электрических полях, смоделированной по уравнению (9).

Частным случаем (7) является [11, 14]

$$\eta \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = 2P_s E. \quad (9)$$

Уравнение (9) имеет следующее аналитическое решение (при начальном условии $x(t=0) = 0$ — деполяризованное состояние)

$$x = \frac{2P_s E}{\eta \omega \beta} \left(\cos \frac{\pi}{2} \beta \sin \omega t - \sin \frac{\pi}{2} \beta \cos \omega t + \sin \frac{\pi}{2} \beta \right), \quad (10)$$

а соответствующая ГП представлена на рис. 3.

Следствием (9) является наблюдаемая в экспериментах дисперсия [4]

$$\epsilon^* = \frac{2P_s}{\eta D(i\omega) \zeta}. \quad (11)$$

Отметим, что хотя в уравнение (9) не входит в явном виде квазиупругая сила, однако $\epsilon' \neq 0$, т. е. происходит запасение энергии. Это связано с тем, что некоторую эффективную квазиупругую силу создают точечные дефекты, обуславливающие фракталоподобную структуру ДГ.

Подчеркнем, что на комплексной плоскости ϵ^* уравнения (5) и (8) представляются дугами окружности [4, 7], а (6) и (11) — прямыми линиями с углом наклона $\pi\beta/2$ [4, 20].

В средних (промежуточных) электрических полях вклад в ϵ^* дают как релаксационный, так и гистерезисный механизмы ДДГ (рис. 1). Уравнение ДДГ приобретает вид [14]

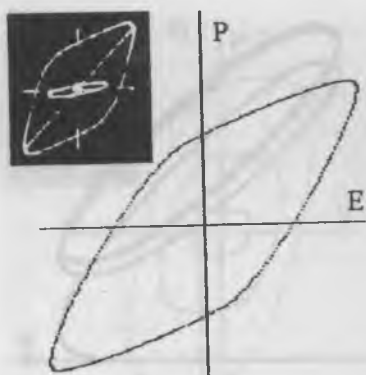


Рис. 4 Смоделированная петля поляризации по уравнению (12). На вставке приведен вид петель поляризации кристалла ТГС в полях $E_0 = 1, 2$ В/см $\nu = 50$ Гц при $T = 22.5^\circ\text{C}$ [7].

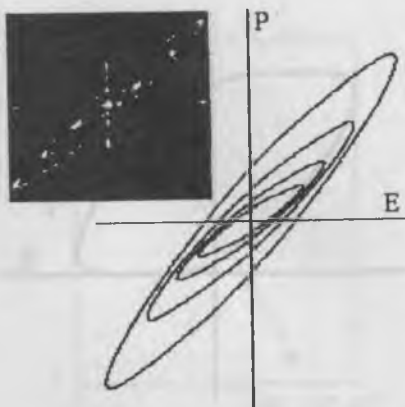


Рис. 5 Смоделированные петли поляризации по уравнению (12) с учетом вклада обратимого ДДГ в начальную комплексную диэлектрическую проницаемость. На вставке приведен вид петель поляризации кристалла KDP при $T = -160^\circ\text{C}$ [7].

$$\eta \dot{x} + kx + F \operatorname{sgn}(\dot{x}) = 2P_s E, \quad (12)$$

которое имеет следующее аналитическое решение [18]

$$x(t) = \exp\left(-\frac{k}{\eta} \cdot t\right) \cdot \left(\frac{2P_s E \cdot \eta \cdot \omega}{\eta^2 \cdot \omega^2 + k^2} + x_0 \mp \frac{F}{k}\right) + 2P_s E \cdot \frac{k \sin \omega t - \eta \cdot \omega \cdot \cos \omega t}{\eta^2 \cdot \omega^2 + k^2} \pm \frac{F}{k} \quad \text{при } \dot{x} \leq 0, \quad (13)$$

где x_0 — начальное положение ДГ.

С помощью компьютерного моделирования уравнения (12) получены ГПП (при начальном условии $x_0 = 0$ — деполяризованное состояние) следующего вида (рис. 4 и 5), которые хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми ГПП (рис. 4 и 5 на вставке).

В случае рассмотрения ДДГ при воздействии силы сухого трения (в отсутствие вязкого трения и квазиупругих сил) возникает не-

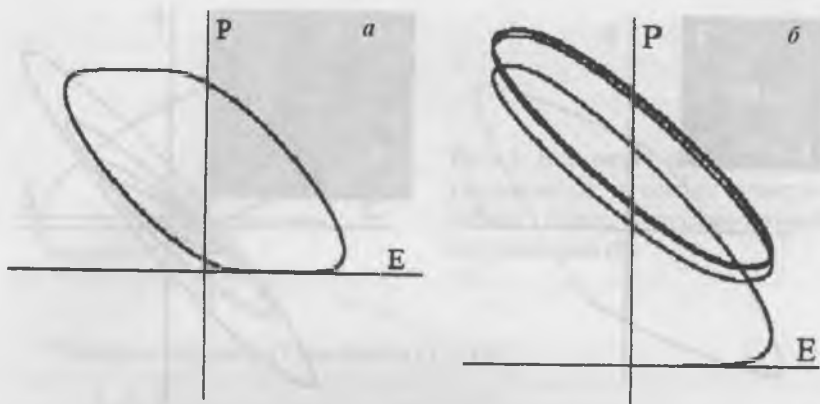


Рис. 6. Смоделированные петли поляризации по уравнению (14).
 При $m = 1$; $E = 2$; $P_s = 1$, $\omega = 1$; $F = 2.5$ (а) и $F = 1.5$ (б).

обходимость учета инерционных сил (массы доменной границы). При этом уравнение инерционно-гистерезисного движения ДГ приобретает вид

$$m\ddot{x} + F \operatorname{sgn}(\dot{x}) = 2P_s E, \quad (14)$$

и имеет следующее аналитическое решение

$$x(t) = x_0 + \frac{2P_s E}{m\omega} \cdot t \pm \frac{F}{2m} \cdot t^2 - \frac{2P_s E}{m\omega^2} \cdot \sin \omega t \quad \text{при } \dot{x} \leq 0, \quad (15)$$

где x_0 — начальное положение ДГ.

На рис. 6 представлены смоделированные ПП (при начальном условии $x_0 = 0$ — деполяризованное состояние) на основе уравнения (14).

Естественно, что в общем случае на процесс зародышеобразования сильное влияние оказывают термические флуктуации (термическая активация). В частности, в результате влияния последних ДГ могут двигаться под действием электрического поля с напряженностью, меньшей значения напряженности порогового поля, определяемого только силой сухого трения. Для учета этого явления в уравнение (1) была введена сила $\eta (\dot{x})^\beta \operatorname{sgn}(\dot{x})$, $0 \leq \beta \leq 1$, которая является промежуточной силой между силами сухого и вязкого

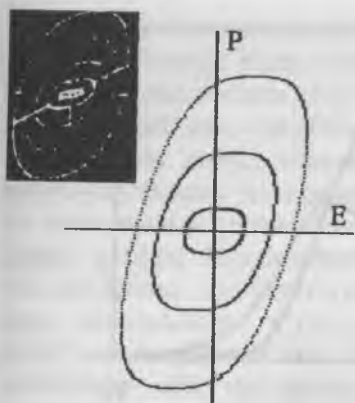


Рис. 7. Смоделированные петли поляризации по уравнению (16) при $\beta = 0.5$.

На вставке приведен вид петель поляризации кристалла ТГС в полях $E_0 = 10, 20, \dots, 50$ В/см; $\nu = 50$ Гц при $T = 22.5^\circ\text{C}$ [7].

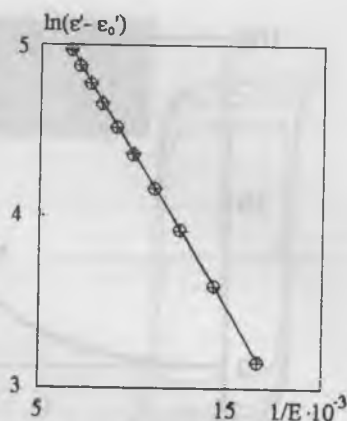


Рис. 8. Амплитудная зависимость доменного вклада действительной составляющей комплексной эффективной диэлектрической проницаемости ϵ' для петель поляризации, полученных из уравнения (16) при $\beta = 0.5$ (O) в сравнении с эмпирическими (+) зависимостями (17) [7].

трения. При $\beta = 1$ эффективная сила трения по преимуществу является силой вязкого трения, а при $\beta = 0$ она в основном моделирует силу сухого трения. Тогда уравнение (1) можно переписать в виде [14]

$$\eta (\dot{x})^\beta \operatorname{sgn} (\dot{x}) + kx = 2P_s E, \quad (16)$$

заметив, что в обоих случаях — и (1), и (16) — на ДГ действует, кроме того, и квазиупругая возвращающая сила вида kx .

На рис. 7 показан пример ПП, получаемых в этом случае при $\beta = 0.5$ [15].

Для петель поляризации, смоделированных на ЭВМ на основе уравнения (16) при $\beta = 0.5$ для различных значений напряженности электрического поля E , были получены полевые зависимости действительной $\epsilon'(E)$ и мнимой $\epsilon''(E)$ составляющих комплексной эффективной диэлектрической проницаемости [15]. На рис. 8 приве-

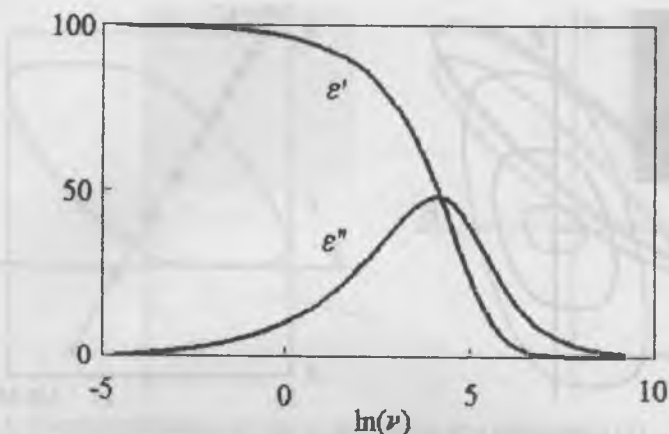


Рис. 9. Частотные зависимости действительной $\epsilon'(v)$ и мнимой $\epsilon''(v)$ составляющих комплексной эффективной диэлектрической проницаемости для петель поляризации, полученных из уравнения (16) при $\beta = 0.5$.

дено сравнение полученных полевых зависимостей $\epsilon'(E)$ (зависимости $\epsilon''(E)$ имеют аналогичный вид) — с подобными же эмпирическими зависимостями [7]:

$$\epsilon' - \epsilon'_0 = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_1}{E_0}\right), \quad (17a)$$

$$\epsilon'' - \epsilon''_0 = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_2}{E_0}\right), \quad (17b)$$

где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая составляющие начальной комплексной диэлектрической проницаемости, соответствующие амплитудо-независимому участку $\epsilon^*(E)$; C_1 и C_2 — некоторые константы, характеризующие доменный вклад в ϵ' и ϵ'' при $E_0 \rightarrow \infty$, α_1 и α_2 — эффективные поля активации поляризации. Как легко видеть, сравнение смоделированных и экспериментальных данных показывает их весьма хорошее согласие.

По аналогии с амплитудными зависимостями из уравнения (16) при $\beta = 0.5$ были получены частотные зависимости $\epsilon'(v)$ и $\epsilon''(v)$ [15]. На рис. 9 представлены кривые таких зависимостей, получен-

ные из обсчета смоделированных ПП. Хорошо видно, что частотные зависимости $\epsilon'(v)$ и $\epsilon''(v)$ имеют вид, подобный классическим дисперсионным кривым ϵ^* . Однако эти кривые не описываются уравнениями Дебая и (или) Коула–Коула, так как кривая, соответствующая зависимости $\epsilon''(\ln v)$, имеет асимметричный вид относительно оси, проходящей через максимум ϵ'' .

При действии достаточно сильных (близких к насыщающим) электрических полей гистерезисный механизм ДДГ становится преобладающим, в сегнетоэлектрических образцах происходят процессы мотодоменизации, сопровождающиеся резким уменьшением количества ДГ при росте напряженности поля.

При этом квазиупругую силу уже нельзя считать линейной, в связи с чем возникает необходимость введения нелинейных членов квазиупругой силы. В силу симметричной эквивалентности среднего смещения ДГ в положительном и отрицательном направлениях ненулевыми нелинейными членами квазиупругой силы являются только члены с нечетными степенями по x . При этом уравнение движения ДГ приобретает вид [14]:

$$\eta(\dot{x})^\beta \operatorname{sgn}(\dot{x}) + k_1 x + k_3 x^3 + \dots + k_{2n-1} x^{2n-1} = 2P_s E, \quad (18)$$

а смоделированные ПП имеют форму, изображенную на рис. 10 [14].

Отметим, в заключение, что приведенные результаты применимы также и к описанию движения межфазных границ.

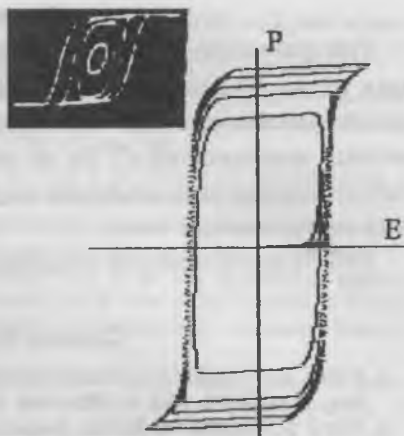


Рис. 10. Смоделированные петли поляризации по уравнению $\eta |\dot{x}|^\beta + k_1 x + k_{2n-1} x^{2n-1} = 2P_s E$; $\beta = 0.05$, $n = 5$.

На вставке приведен вид петель поляризации кристалла ТГС в полях $E_0 = 50, 100, 200, 500$ В/см; $v = 50$ Гц при $T = 22.5^\circ\text{C}$ [7].

Выводы

Построена достаточно общая аналитическая модель, описывающая петли поляризации всего диапазона электрических полей с учетом механизмов ДДГ и межфазных границ, амплитудных и частотных зависимостей ϵ^* . На ее основе проведена полная простейшая классификация механизмов ДДГ в низко- и инфранизкочастотных электрических полях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 98-02-16146.

Список литературы

1. *Mitsui T., Furuichi Y.* Domain structure of Roshelle salt and KH_2PO_4 // *Phys. Rev.* 1953. V. 90. № 2. P. 193—202.
2. *Mitsui T., Furuichi Y.* Kinetic properties of the domain in Roshelle salt // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. № 2. P. 558.
3. *Шильников А. В., Попов Э. С., Панопорт С. Л.* О различии механизмов движения доменных стенок в кристаллах сегнетовой соли вблизи верхней и нижней точек Кюри // *Кристаллография.* 1969. Т. 14, Вып. 6. С. 1028—1032.
4. *Шильников А. В., Галиярова Н. М., Горин С. В. и др.* Простейшая классификация механизмов движения доменных стенок в низко- и инфранизкочастотных электрических полях // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* 1991. Т. 55. № 3. С. 578—582.
5. *Шильников А. В., Галиярова Н. М., Горин С. В. и др.* Упруговязкие силы и характер движения доменных стенок и фазовых границ в кристаллах группы сегнетовой соли в электрических полях различной амплитуды. Полярная фаза // *Изв. АН. Сер. Физ.* 1992. Т. 56. № 10. С. 157—162.
6. *Галиярова Н. М., Горин С. В., Черняева Б. А. и др.* Упруговязкие силы и характер движения доменных стенок и межфазных границ в кристаллах группы сегнетовой соли в электрических полях различной амплитуды. II. Неполярная фаза // *Изв. АН. Сер. Физ.* 1993. Т. 57. № 6. С. 45—49.
7. *Шильников А. В.* Некоторые диэлектрические свойства полидоменных монокристаллов сегнетовой соли, триглицинсульфата и дигидрофосфата калия // *Дис... канд. физ.-мат. наук. ВПИ: Воронеж, 1972.* 19 с.
8. *Kittel C.* Domain boundary motion in ferroelectric crystals and the dielectric constant at high frequency // *Phys. Rev.* 1951. V. 83. № 2. P. 458.
9. *Санников Д. Г.* Дисперсия в сегнетоэлектриках // *ЖЭТФ.* 1961. Т. 41, Вып. 1. С. 133—138.
10. *Санников Д. Г.* К теории движения доменных границ в сегнетоэлектриках // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1964. Т. 28. № 4. С. 703—707.
11. *Шильников А. В.* Низко- и инфранизкочастотная диэлектрическая спектроскопия некоторых сегнетоэлектрических кристаллов и керамик // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* 1987. Т. 51. № 10. С. 1726—1735.
12. *Галиярова Н. М.* // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 11. С. 248—252.

13. Донцова Л. И., Тихомирова Н. А., Шувалов Л. А. Дефекты и их роль в процессах переполяризации и формирования внутренних смещающих полей в сегнетоэлектриках. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 158—175.
14. *Shil'nikov A. V., Nesterov V. N., Burkhanov A. I.* Simulation motion of domain and interphase boundaries and their contribution to the dielectric properties of ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1996. V. 175. P. 145—151.
15. *Нестеров В. Н., Шильников А. В., Бурханов А. И.* Процессы переключения в сегнетоэлектриках и их моделирование. Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники // Сборник трудов Международной научно-практической конференции «Пьезотехника-95». Т. 1. Ростов: МП «Книга», 1995. С. 126—137.
16. *Shil'nikov A. V., Nesterov V. N., Burkhanov A. I. et al.* The dynamics of domain boundaries in the ferroelectric solid solution on the base of PZT system. // IV International symposium on ferroic domains and mesoscopic structures. Vienna, 1996. P. 141—142.
17. *Akbaeva G. V., Nesterov V. N., Burkhanov A. I. et al.* Domain-relaxation processes in the ferroelectric ceramics with low coercive force // *Electroceramics. V International conference on electronic ceramics and applications. Book 1.* University of Aveiro. Portugal, 1996. P. 617—620.
18. *Нестеров В. Н.* Динамика доменных и межфазных границ в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца (компьютерный анализ) // Дис... канд. физ.-мат. наук: Волгоград: ВолгГАСА, 1997. 168 с.
19. *Понов Э. С.* // Дис... канд. физ.-мат. наук. Ленинград: ЛГПИ, 1969. 219 с.
20. *Galiyarova N. M.* Infralow frequency dispersion of dielectric permittivity due to irreversible domain walls motion near phase transition point in triglycine sulfate // *Ferroelectrics*. 1989. V. 111. P. 171—179.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ LiB_3O_5

*В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Л. Д. Покровский., А. М. Юркин,
Н. А. Пыльнева, И. А. Лисова*

Кристаллы трибората лития (LiB_3O_5 , LBO) широко применяются для преобразования частоты мощных пучков лазерного излучения благодаря сравнительно высоким нелинейно-оптическим коэффициентам, возможности фазового согласования в широком диапазоне длин волн и высокой стойкости к оптическим повреждениям. Известно, что в данном материале треки повреждений, образующиеся при критических плотностях мощности падающего излучения, начинают развиваться в приповерхностных областях кристалла [1]. Следовательно, стойкость оптических нелинейных элементов на основе LBO во многом определяется состоянием поверхности кристалла. В то же время, по существующим данным [2], LBO весьма активно взаимодействует с атмосферной влагой. Образующиеся при этом вещества до сих пор достоверно не идентифицированы.

В данной работе методами дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы структура и элементный состав приповерхностных слоев LBO после механической полировки в водной суспензии алмазного порошка.

Кристаллы LBO были выращены из раствора в расплаве без вращения затравки и вытягивания. Исследовались образцы Z-среза. Качество полировки соответствовало стандарту 10/5 Scratch/Dig по системе MIL-0-13830A.

Изменение структурных характеристик поверхности LBO со временем было прослежено методом ДЭВЭО при ускоряющем напряжении 50 кВ. Непосредственно после химобработки, применяемой для удаления остатков полировальных материалов, на поверхности была обнаружена картина монокристалльных рефлексов LBO с присутствием Кикучи-линий и слабого фона. После выдержки в течение месяца на воздухе с влажностью, близкой к 60 %, обнаружено значительное нарастание фона, сопровождающееся ослаблением интенсивности монокристалльных рефлексов и Кикучи-линий.

После шести месяцев выдержки на воздухе картина дифракции характеризовалась сильным фоном, рефлексы монокристалла просматривались слабо. Таким образом, в результате взаимодействия с атмосферой на поверхности LBO в течение нескольких месяцев формируется сплошной слой аморфного материала, на фоне которого наблюдаются слабые рефлексы монокристалла LiB_3O_5 .

Исследование химического состава образцов LBO после хранения на воздухе при комнатной температуре в течение шести месяцев проводилось методом РФЭС. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на двухкаскадном анализаторе типа цилиндрическое зеркало MAC-2 фирмы «RIBER». Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с магниевым анодом с энергией линии $\text{Mg } K_\alpha \ h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$. Диаметр пучка составлял менее 6 мм, мощность источника 300 Вт, разрешение анализатора по энергии было постоянным во всем диапазоне измеряемых энергий и составляло 0.5 эВ. Калибровка энергии связи осуществлялась по пику C 1s адсорбированного углерода с энергией 284.6 эВ.

На исходной поверхности образцов было обнаружено присутствие только углерода и кислорода. По-видимому, поверхность LBO после продолжительного контакта с атмосферой полностью покрыта слоем адсорбированного углерода. После очистки поверхности пучком ионов Ar с энергией 3 кэВ в течение 1 ч на глубину более 30 Å в спектре РФЭС зафиксировано появление фотоэлектронных линий лития и бора (рисунок).

Для расчетов относительных концентраций перечисленных элементов использовались экспериментальные значения площадей пиков Li 1s (56 эВ), B 1s (193.2 эВ), C 1s (284.6 эВ), O 1s (533.0 эВ) и соответствующие коэффициенты элементной чувствительности [3].

Рассчитанные относительные концентрации задаются следующим соотношением $\text{Li}:\text{B}:\text{O} = 1:1:1.4$, $\text{C}:\text{B} = 0.6$ (ат. доли). После дополнительного травления в течение 3 ч соотношение основных элементов осталось прежним, а относительное содержание углерода снизилось до $\text{C}:\text{B} = 0.4$.

Таким образом, на механически полированной поверхности кристалла LBO за время до нескольких месяцев образуется аморфный слой, соотношение элементов в котором весьма отличается от

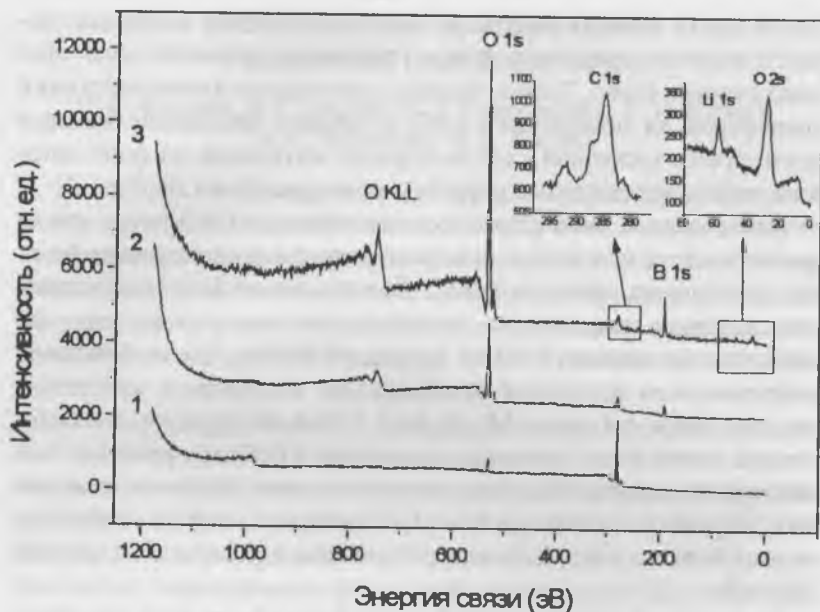


Рис. РФЭС спектры поверхности образца трибората лития. 1 — исходная поверхность; 2 — после бомбардировки ионами Ag в течение 60 мин; 3 — после бомбардировки ионами Ag в течение 240 мин.

задаваемого химической формулой объемного материала LiB_3O_5 ($\text{Li}:\text{B}:\text{O} = 0.3:1:1.7$). Данный слой в значительной степени обогащен углеродом в виде химической примеси, на что указывает сложная форма пика $\text{C } 1s$ (рис. 1). Относительная концентрация углерода по мере удаления от поверхности постепенно снижается. В качестве возможных источников углерода могут рассматриваться алмазный порошок и органические растворители, применяемые для удаления остатков полировальных материалов.

Список литературы

1. Furukawa Y., Markgraf S. A., Sato M. et al. Investigation of the bulk laser damage of lithium triborate, LiB_3O_5 , single crystals // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 12. P. 1480—1482.

2. Brück E., Raymakers R. J., Route R. K., Feigelson R. S. Surface stability of lithium triborate crystals grown from excess B_2O_3 solutions // *J. Cryst. Growth*, 1993. V. 128. P. 933—937.
3. Зандерна А. В. Методы анализа поверхности. М.: Мир, 1987.

СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ CsLiB₆O₁₀

*В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Л. Д. Покровский, А. М. Юркин,
Н. А. Пыльнева, И. А. Лисова*

CsLiB₆O₁₀ (CLBO) является одним из перспективных кристаллов для получения когерентного излучения ультрафиолетового диапазона методами нелинейной оптики [1]. По сравнению с традиционно используемыми для данной цели боратами лития и бария главным преимуществом CLBO является то, что монокристаллы данного материала могут выращиваться с высокой скоростью из конгруэнтных расплавов. В этом случае время получения монокристаллов объемом до 1000 см³ может быть снижено до трех недель [1].

Известно, что поверхность CLBO химически нестабильна и активно взаимодействует, в частности, с атмосферной влагой [2]. В работе [2] методом рентгенофазового анализа на порошках CLBO обнаружено формирование в результате контакта с атмосферой некоторой новой кристаллической фазы, идентифицированной как 5B₂O₃×Cs₂O×8H₂O. Кроме того, было показано, что в результате гидратации возможно растрескивание кристалла CLBO в течение нескольких дней. При определении оптической стойкости кристаллов CLBO было установлено, что кратеры оптических повреждений в данном материале под воздействием мощного излучения накачки развиваются в приповерхностной области кристалла [3]. Таким образом, физико-химические параметры приповерхностных слоев CLBO во многом определяют практическую ценность данного материала.

В настоящей работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО) исследованы элементный состав и структура полированной поверхности CLBO.

Монокристаллы LiCsB₆O₁₀ оптического качества были выращены из раствора в расплаве CsLiMoO₄ без вращения затравки и вытягивания. Скорость снижения температуры в процессе роста составляла 1—2°C в день. Образцы Z-среза были получены полировкой водной суспензией алмазного порошка с присадками солей Ва. Ка-

чество полировки соответствовало стандарту 10/5 Scratch/Dig по системе MIL-0-13830A.

Структурные характеристики поверхности CLBO исследовались методом ДЭВЭО при ускоряющем напряжении 50 кВ и снятии заряда пушкой медленных электронов. Установлено, что механически полированная поверхность CLBO после контакта с атмосферой в течение нескольких дней покрыта сплошным слоем аморфного материала. Кристаллические фазы на поверхности отсутствуют. Обработка в органических растворителях не изменяет существенно структуру поверхностных слоев.

РФЭС спектры поверхности CLBO были получены на анализаторе типа двухкаскадное цилиндрическое зеркало MAC-2 фирмы «RIBER». Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с магниевым анодом с энергией линии $Mg K_{\alpha} h\nu = 1253.6$ эВ. Диаметр рентгеновского пучка составлял 6 мм, мощность источника 300 Вт. Разрешение анализатора по энергии было постоянно во всем диапазоне измеряемых энергий и равно 0.5 эВ. Калибровка энергии связи производилась по пику C 1s адсорбированного углерода с энергией 284.6 эВ.

При подготовке вакуумного объема для измерений фотоэлектронных спектров обнаружено длительное испарение летучего компонента из образца CLBO, по-видимому, паров воды. По спектрам РФЭС обнаружено наличие Li, Cs, Ba, В, О и С. Общий вид спектра после кратковременного травления поверхности пучком ионов Ar представлен на рис. 1. Для определения относительных концентраций перечисленных выше элементов использовались экспериментальные значения площадей фотоэлектронных пиков Li 1s (55.8 эВ), Cs 4d (78.2/76.2 эВ), Ba 4d (92.8/90.4 эВ), В 1s (192.8 эВ), О 1s (532.6 эВ) и соответствующие им коэффициенты элементной чувствительности [4]. Относительное содержание В было получено из площади пика с энергией 192.8 эВ, представляющего собой суперпозицию пиков В 1s и Ba 4p_{1/2}, за вычетом доли площади, соответствующей относительной концентрации Ba, определенной по дублету Ba 4d.

На исходной поверхности CLBO было получено следующее соотношение перечисленных выше элементов: Li:Cs:Ba:В:О = 1.33:1:0.25:3.31:4.45, C:Cs = 10.2 (ат. доли). Видно, что доминирую-

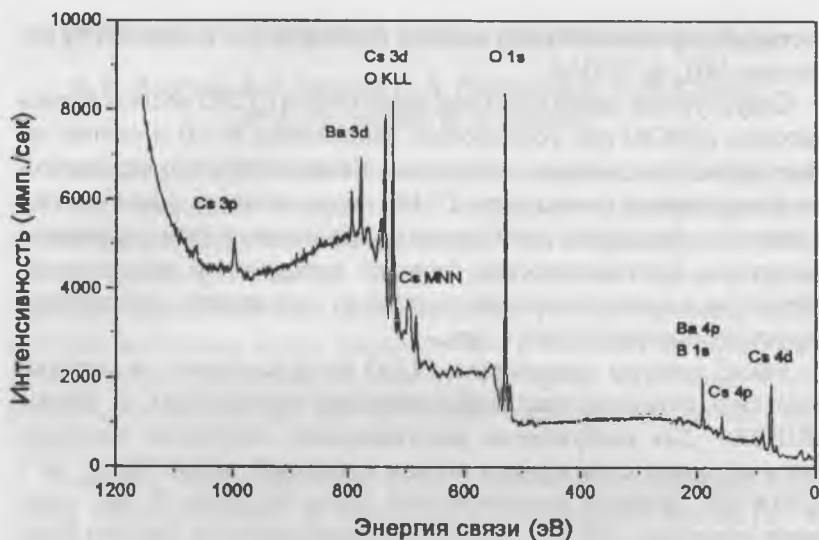


Рис. 1. РФЭС спектр поверхности образца $\text{CsLi}_6\text{O}_{10}$ после очистки ионами Ag на глубину 30 Å.

щей примесью на поверхности является углерод. После травления поверхности пучком ионов Ag с энергией 3 кэВ в течение 5 ч при токе 100 нА соотношение элементов изменилось до $\text{Li}:\text{Cs}:\text{Ba}:\text{B}:\text{O} = 2.44:1:0.21:4.64:6.84$, а присутствия С зафиксировано не было. Таким образом, весь обнаруженный углерод содержится в тонком поверхностном слое и, по-видимому, внесен при взаимодействии поверхности кристалла с органическими растворителями либо атмосферой. Из сопоставления относительных концентраций элементов до и после ионного травления видно, что при переходе к более глубоким слоям содержание Ba снижается, а соотношение остальных элементов приближается к задаваемому химической формулой CLBO . Причины увеличения относительного содержания Li после травления неясны, возможно данный эффект связан с накоплением лития при взаимодействии поверхности с ионным пучком.

На рис. 2 представлены спектры дублетов Cs 4d на исходной поверхности (а) и после травления (б). Видно, что в отличие от спектра (а) на спектре (б) компоненты Cs 4d_{5/2} (76.0 эВ) и Cs 4d_{3/2} (78.0

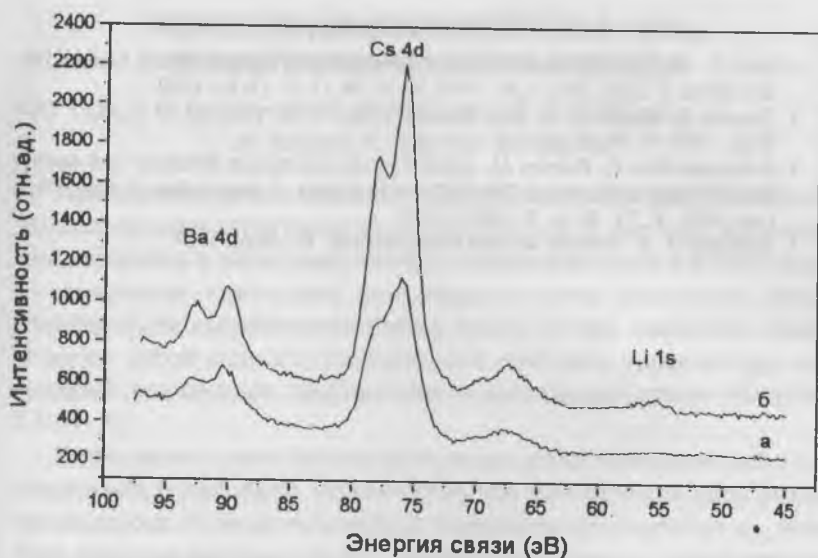


Рис. 2. РФЭС спектр поверхности образца $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ до (а) и после (б) очистки ионами Ag на глубину 30 Å.

эВ) вполне разрешены. По-видимому, при переходе от более глубоких слоев к поверхности химическое окружение ионов цезия становится менее однородным, что в свою очередь приводит к появлению в спектре новых составляющих с энергиями в максимуме, отличными от указанных выше.

Таким образом, механически полированная поверхность CLBO покрыта слоем аморфного материала, содержащего некоторый летучий компонент, возможно, воду, и насыщенного примесями углерода и бария. Толщина содержащего углерод слоя крайне мала, по-видимому, данный элемент адсорбирован непосредственно на поверхности. Примесь Ba в приповерхностных слоях распределена по глубине сравнительно равномерно. Источником данной примеси являются, по-видимому, присадки в полирующую среду. Соотношение основных элементов в аморфном слое близко к задаваемому химической формулой CLBO.

Список литературы

1. Mori Y., Kuroda I., Nakajima S. et al. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 13. P. 1818—1820.
2. Taguchi A., Miyamoto A., Mori Y. et al. Effect of the moisture on CLBO // OSA Tops. 1997. V. 10. P. 19—23.
3. Srinivasan-Rao T., Babzien M., Sakai F. et al. Conversion efficiency and damage threshold measurements of CsLiB₆O₁₀ with a train of laser pulses // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 14. P. 1927—1929.
4. Зандерна А. В. Методы анализа поверхностей. М.: Мир, 1979.



ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ LiNbO_3 , ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА

*В. В. Атучин, Л. Д. Покровский, И. В. Мухина,
Н. Nagata, К. Higuma, Н. Hosono*

Кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (LN) являются одним из базовых материалов интегральной оптики благодаря высоким нелинейно-оптическим и электрооптическим характеристикам и возможности получения оптических волноводных слоев различного типа. Имплантация высокоэнергетичных ионов легких элементов представляет собой один из путей решения проблемы управляемого изменения показателей преломления в приповерхностных областях LN [1, 2].

В результате цикла исследовательских работ, выполненных в семидесятых годах, было установлено, что имплантация ряда ионов из диапазона от He до Ag снижает показатели преломления $n_{e,o}$ ниобата лития на величину до 0.1, причем изменения $n_{e,o}$ определяются массой, дозой и энергией ионов и не зависят от их химических характеристик [1]. Основные особенности распределения изменений показателей преломления $\Delta n_{e,o}$ по глубине x можно рассмотреть на примере ионов He^+ (1—2 МэВ). Профили $\Delta n_{e,o}(x)$ имеют весьма сложную структуру [1—3]. До некоторой глубины, соответствующей проекционной длине R_p , величины $\Delta n_{e,o}$ сравнительно малы, причем $\Delta n_e > 0$, а $\Delta n_o < 0$. При достижении R_p наблюдается резкое увеличение $\Delta n_{e,o}$ до максимальных значений. Отметим, что в слое вблизи R_p величины $\Delta n_{e,o}$ отрицательны. По существующим представлениям область малых изменений $\Delta n_{e,o}$ вблизи поверхности соответствует диапазону глубин, на которых доминирующими являются электронные механизмы взаимодействия внедряемых ионов с решеткой LN [4]. Значительно большие величины $\Delta n_{e,o}$ в слое вблизи R_p обычно связываются с зоной окончательного торможения ионов за счет ядерных столкновений, вызывающих существенные структурные изменения в кристалле вплоть до полной аморфизации [4].

Основной объем исследований характеристик имплантированных слоев на основе LN выполнен для случая ионов He^+ применительно к задаче получения волноводных слоев и посвящен опреде-

лению связи параметров профилей $\Delta n_{e,o}(x)$ с начальной энергией и дозой ионов. Структурные изменения в модифицированном слое и особенности результирующего распределения примеси почти не изучались. По оценкам работы [1], в слое, имплантированном ионами гелия, электрооптические коэффициенты сохраняются на уровне 30—60 % относительно соответствующих значений для LN. В работе [5] для LN, имплантированного Ne^+ , O^+ и N^+ с энергиями около 200 кэВ, методом обратного рассеяния было установлено, что при дозах 10^{15} см^{-2} и более практически все атомы Nb смещены со своих нормальных мест в решетке LN. Одновременно модифицированный слой увеличивает свой объем на 10—20 % [5].

Параметры слоев LN, имплантированных протонами, до настоящего времени практически не исследовались за исключением единственной известной нам работы [5], в которой на Y -срезу LN имплантацией протонов с энергией 600 кэВ при дозе $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ был получен волноводный слой для n_o ($\lambda = 488 \text{ мкм}$). Для n_e волноводных мод не обнаружено. Таким образом, если распределения Δn_o при имплантации ионов водорода и гелия качественно подобны, то профили Δn_e заметно отличаются, так как отсутствие волноводных мод для света данной поляризации свидетельствует об отсутствии достаточного большого снижения n_e в слое вблизи R_p .

Особенностью водорода как примеси в LN является возможность образования твердых растворов состава $\text{H}_y\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_3$ [6] с $0 < y < 1$. В данном семействе растворов при $y > 0.56$ образуется фаза, необыкновенный показатель преломления которой на 0.12 ($\lambda = 633 \text{ мкм}$) превышает n_e ниобата лития. Следовательно, если в имплантированных протонами слоях LN имеет место формирование указанных твердых растворов, то наличие данных веществ может быть дополнительным фактором, влияющим на суммарный баланс $\Delta n_{e,o}$.

Целью настоящей работы является комплексное изучение оптических и структурных характеристик слоев LN, имплантированных ионами водорода, и построение на этой основе физической модели, описывающей наблюдаемые изменения показателей преломления.

Имплантация протонов производилась в $-Z$ плоскость LN конгруэнтного состава (Cryst. Techn. Inc.) при энергиях 180 и 330 кэВ. Расчетная проекционная глубина R_p составила от 1.11 мкм

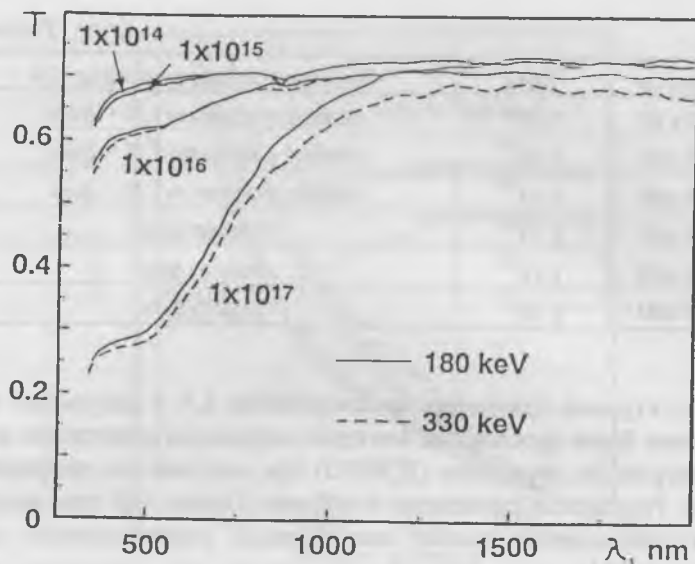


Рис. 1. Спектры оптического пропускания после имплантации протонов.

(200 кэВ) до 2.13 мкм (350 кэВ), исходя из плотности LN $\rho = 4.64$ г/см³. Дозы были равны $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Поверхность имплантированных слоев во всех случаях оставалась оптически гладкой.

При дозах $1 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² наблюдалось значительное увеличение поглощения в видимой области спектра (рис. 1), связанное, по-видимому, с образованием кислородных вакансий [8]. Меньшие дозы не приводят к значительным изменениям спектров пропускания. Химический состав поверхности после имплантации $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² протонов с энергией 180 кэВ исследовался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В качестве источника излучения использовался Al анод. Относительные атомные концентрации, определенные относительно соответствующих концентраций в LN, составили 0.70 для Li, 0.88 для Nb и 0.78 для O. Таким образом, в результате взаимодействия с пучком протонов химический состав приповерхностных слоев кристалла существенно изменяется.

Энергия	Доза	Электроннограмма рефлексy LN
180 кэВ	$1 \cdot 10^{14}$	слабые рефлексy LN + фон
180 кэВ	$1 \cdot 10^{15}$	слабые рефлексy LN + фон
180 кэВ	$1 \cdot 10^{16}$	слабые рефлексy LN + фон
180 кэВ	$1 \cdot 10^{17}$	только фон
330 кэВ	$1 \cdot 10^{16}$	только фон
330 кэВ	$1 \cdot 10^{17}$	только фон

Структурные изменения на поверхности LN в результате имплантации были прослежены методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) при ускоряющем напряжении 50 кВ. Результаты приведены в таблице. Видно, что при высоких дозах наблюдается полная аморфизация поверхностных слоев кристалла LN.

Индукцированные бомбардировкой изменения кристаллической структуры внутри модифицированного слоя исследовались методом обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^{2+}$ (2 МэВ). Результаты представлены на рис. 2, 3. Видно, что в режиме ориентированного пучка эффективность рассеяния заметно возрастает при дозах $\geq 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и практически соответствует уровню исходного кристалла при $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. По-видимому, увеличение эффективности рассеяния при высоких дозах протонов говорит о некотором разупорядочивании решетки LN в результате взаимодействия с потоком протонов. Отметим, что почти полное разупорядочивание подрешетки Nb в LN на глубинах до 0.3 мкм в результате имплантации ионов N^+ с энергиями около 150 кэВ в Z-срез наблюдалось уже при дозах, близких к 10^{16} см^{-2} [9]. В случае протонов эффект сравнительно мал. Видимо, для ионов, более легких чем N^+ , пороговые дозы выше.

Как видно из рис. 3, для случая неориентированного пучка эффективность выхода при всех выбранных дозах протонов была приблизительно равной, но заметно ниже уровня, свойственного исходному кристаллу LN. Возможной причиной данного эффекта может быть снижение плотности материала.

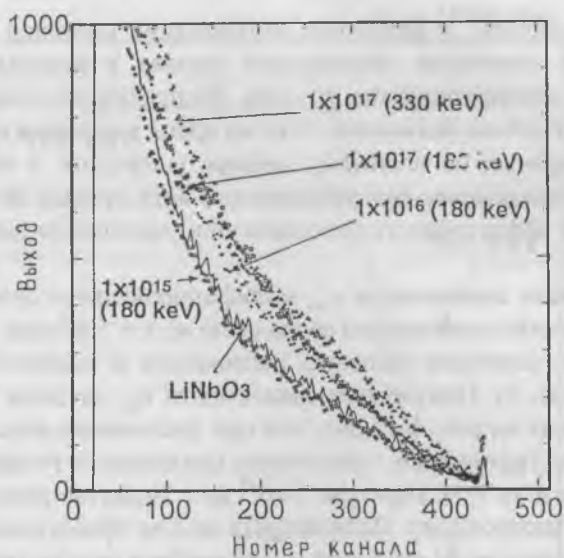


Рис. 2. Эффективность обратного рассеяния. Ориентированный пучок ионов ${}^4\text{He}^{2+}$ (2 МэВ).

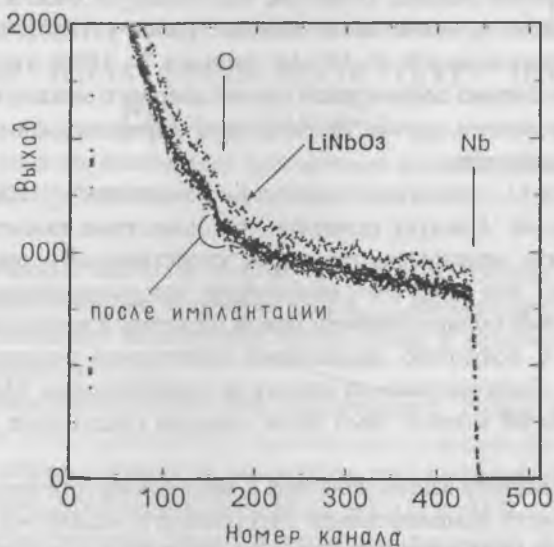


Рис. 3. Эффективность обратного рассеяния. Неориентированный пучок

Таким образом, в результате имплантации протонов в LN наблюдаются изменения химического состава и кристаллической структуры модифицированного слоя. Распределение химического состава по глубине неизвестно. В то же время изменения структуры слоя по глубине, по-видимому, весьма однородны, о чем свидетельствует сохранение функционального вида кривых на рис. 2 по мере роста эффективности рассеяния при увеличении дозы протонов.

Показатели преломления $n_{e,o}$ модифицированного слоя измерялись в условиях призмного ввода света на $\lambda = 1.52$ мкм. Выбор λ обусловлен наличием сильного поглощения в видимой области спектра (рис. 1). Полученные зависимости $n_{e,o}$ от дозы протонов представлены на рис. 4. Видно, что при увеличении дозы от $1 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² величина n_e практически неизменна, в то время как n_o падает почти на 3 %. При дозе $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² вещество слоя близко к оптически изотропному. Волноводных мод не обнаружено, в связи с чем восстановление профилей $n_{e,o}$ по глубине слоя не представляется возможным. По-видимому, толщина слоя до области вблизи R_p недостаточно велика. Отметим, что обнаруженное относительное изменение n_o значительно меньше ранее установленного для более тяжелых ионов N, O, Ne, Ar уровня в 7—10 %, что, по-видимому, обусловлено повышенной ролью ядерного механизма торможения в последнем случае, приводящего к формированию высокого уровня дефектов.

Рассмотрим возможные механизмы изменения $n_{e,o}$ в модифицированном слое. Следует отметить, что известные попытки такого рода анализа исчерпываются чисто качественными предположениями о том, что изменения показателей при имплантации связаны с изменениями поляризуемости ионов решетки, изменением объема материала и, возможно, вариациями спонтанной поляризации LN [4, 10, 11]. Количественный анализ не производился. При построении расчетной модели нами были сделаны следующие предположения:

1. В результате взаимодействия с высокоэнергетичными протонами в области доминирования электронного механизма торможения кристалл ниобата лития испытывает переход в некоторое новое состояние с пониженной спонтанной поляризацией.

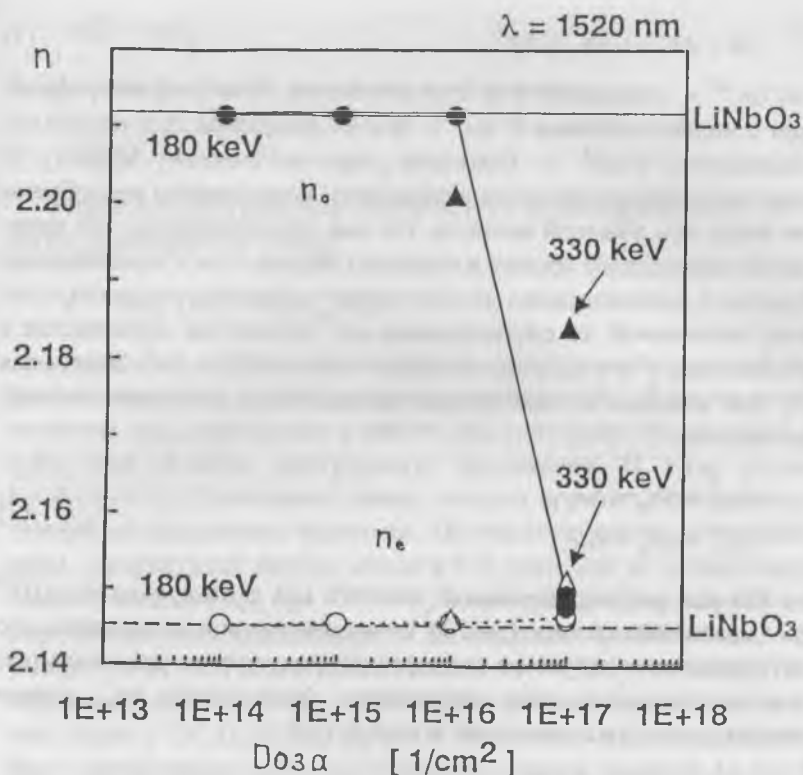


Рис. 4. Зависимость показателей преломления модифицированного слоя от дозы и энергии протонов.

2. Отмеченные выше изменения химического состава локализованы в тонком приповерхностном слое и не вносят существенного вклада в изменения показателей преломления в основном объеме модифицированного слоя.

3. Модифицированный слой представляет собой оптически однородную среду. Достаточно высокая однородность Δn по глубине слоя до области вблизи R_p ранее была продемонстрирована экспериментально для ионов Ag [10], He [2—4, 11] и H [6].

В сегнетоэлектриках типа LN величина Δn может быть представлена в виде суммы трех компонентов [12]:

$$\Delta n = \Delta n^{LL} + \Delta n^P + \Delta n^E, \quad (1)$$

где Δn^{LL} — изменение n за счет изменения молекулярной рефракции и мольного объема V , Δn^P — за счет изменения спонтанной поляризации P и Δn^E — благодаря упругооптическому эффекту. В ходе дальнейшего изложения последним компонентом пренебрегаем ввиду его обычной малости. Так как предполагается, что изменения химического состава в основном объеме слоя с измененными n малы и, следовательно, молекулярная рефракция вещества остается постоянной, то составляющая Δn^{LL} полностью связывается с изменением V и в дальнейшем будет обозначаться Δn^V . Записывая (1) для каждого из показателей преломления, получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta n_e^V + \Delta n_e^P &= \Delta n_e, \\ \Delta n_o^V + \Delta n_o^P &= \Delta n_o. \end{aligned} \quad (2)$$

Так как разупорядочивание решетки LN даже при дозах $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² сравнительно мало (рис. 3), по-видимому, можно ожидать, что октаэдрическая структура кислородной подрешетки кристалла при всех используемых дозах сохраняется. Тогда вклады $\Delta n_{e,o}^P$ можно оценить, пользуясь известной моделью [13]:

$$\begin{aligned} \Delta n_e^P &= n_e^3 g_{33} (P_k)^2 / 2 = k^2 \Delta n_e^*, \\ \Delta n_o^P &= n_o^3 g_{13} (P_k)^2 / 2 = k^2 \Delta n_o^*, \end{aligned} \quad (3)$$

где $P = 0.71$ С/м² [14], коэффициент k описывает степень снижения спонтанной поляризации, g_{ij} — квадратичные электрооптические коэффициенты, равные $g_{33} = 0.090$ м⁴/С² и $g_{13} = 0.026$ м⁴/С² [13], а $n_e = 2.145$ и $n_o = 2.212$. Выражения для вкладов $\Delta n_{e,o}^V$, полученные из формулы Лорентц–Лоренца, имеют вид:

$$\Delta n_{e,o}^V = -\Delta V (n_{e,o}^2 - 1) (n_{e,o}^2 + 2) / 6n_{e,o} V = -\Delta V B_{e,o}, \quad (4)$$

где V — мольный объем LN, равный 31.956 см³ [12], а ΔV — его изменение при имплантации. Учитывая экспериментальный результат $\Delta n_e = 0$, получаем первое уравнение системы (2) в виде:

$$\Delta n_e^P = -\Delta n_e^V. \quad (5)$$

Подставляя (3, 4) в (5), получаем соотношение:

$$\Delta V = k^2 \Delta n_e^* / B_e. \quad (6)$$

Теперь второе уравнение системы (2) с использованием (3, 4, 6) легко преобразуется к виду:

$$k^2 = \Delta n_0 / (\Delta n_0^* - B_0 \Delta n_e^* / B_e). \quad (7)$$

Подставляя в (7) экспериментально определенное в данной работе значение $\Delta n_0 = -0.06$, получаем оценку $k = 0.6$. В то же время величина Δn_0 , полученная в работе [6], составляет $\Delta n_0 = -0.002$ — 0.003 для области электронного торможения. В этом случае $k = 0.11$ — 0.13 . Последнюю оценку следует признать более реалистичной по следующим причинам. По существующим представлениям, имплантация любых ионов в LN приводит к сравнительно слабому падению n_{e0} при $0 < x < R_p$ и на порядок большему снижению показателей преломления в слое вблизи R_p . Напомним, что именно такое результирующее распределение Δn_{e0} позволяет использовать метод ионной имплантации для получения волноводных слоев в LN. В [6] при $R_p/\lambda \approx 10$ количество волноводных мод было достаточным для точного восстановления профиля $\Delta n_0(x)$. В нашем случае $R_p/\lambda \approx 1$ и, по-видимому, значение Δn_0 занижено за счет дополнительного вклада от слоя вблизи R_p , имеющего наибольшее снижение n_0 , а полученное значение $k = 0.6$ является оценкой сверху. Отметим, что по последним результатам [15], в слоях LN, имплантированных ионами He^+ (2.0 МэВ), эффективность генерации второй гармоники падает на 20 % по сравнению с LN. Если данный эффект полностью определяется снижением нелинейнооптических коэффициентов, то в соответствии с моделью [14] для таких слоев $k = 0.2$.

Таким образом, изменения показателей преломления в слоях LN, имплантированных протонами, в основном связаны с изменением спонтанной поляризации и объема вещества в модифицированном слое. В соответствии с полученными оценками величины

электрооптических и нелинейнооптических коэффициентов в таких слоях должны быть близки к соответствующим значениям для LN.

Авторы выражают глубокую признательность К. К. Зилингу за полезные обсуждения результатов данной работы.

Japanese authows are supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology, «Functional research on new materials of function-harmonized oxides», from Japanese Science and Technology Agency.

Список литературы

1. *Destefanis G. L., Gailliard J. P., Ligeon E. L. et al.* The formation of waveguides and modulators in LiNbO₄ by ion implantation // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. P. 7898—7905.
2. *Zhang L., Chandler P. J., Townsend P. D.* Optical analysis of damage profiles in ion implanted LiNbO₃ // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1991. V. B59/60. P. 1147—1152.
3. *Townsend P. D.* An overview of ion-implanted optical waveguide profiles // *Nucl. Instr. Mem. Phys. Res.* 1990. V. B46. P. 18—25.
4. *Townsend P. D.* Optical effects of ion implantation // *Rep. Prog. Phys.* 1987. V. 50. P. 501—558.
5. *Karge H., Götz G., U. Jahn, S. Schmidt,* Radiation damage and refractive index of ion implanted LiNbO₄, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, V.182/183, P. 777—780.
6. *Moretti P., Thevenard P., Wiri K. et al.* Proton implanted waveguides in LiNbO₃, KNbO₃ and BaTiO₃ // *Ferroelectrics.* 1992. V. 128. P. 13—18.
7. *Rice C. E.* The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // *J. Sol. State Chem.* 1986. V. 64. P. 188—199.
8. *Sweeney K. L., Haliburton L. E.* Oxygen vacancies in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 1983. V. 43. № 4. P. 336—338.
9. *Götz G., Karge H.* Ion implantation into LiNbO₃ // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1983. V. 209/210. P. 1079—1088.
10. *Wei D. T. Y., Lee W. W., Bloom L. R.* Large refractive index change induced by ion implantation in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 25. № 6. P. 329—331.
11. *Wenzlik K., Heibei J., Voges E.* Refractive index profiles of helium implanted LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Phys. stat. sol. (a).* 1980. V. 61. P. 207—211.
12. *Atuchin V. V., Ziling C. C., Shipilova D. P., Beizel N. F.* Crystallographic, ferroelectric and optical properties of TiO₂-doped LiNbO₃ crystals // *Ferroelectrics.* 1989. V. 100. № 1. P. 261—269.
13. *DiDomenico M., Wemple S. H.* Oxygen-octahedra ferroelectrics. I Electrooptical and nonlinear optical effects // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 2. P. 720—734.
14. *Wemple S. H., DiDomenico M., Camlibel I.* Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in LiNbO₃, LiTaO₃ and other oxygen-octahe-

dra ferroelectrics based on direct measurement of spontaneous polarization // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 12. № 6. P. 209—211.

15. Rams J., Olivares J., Chandler P. J., Townsend P. D. Second harmonic generation capabilities of ion implanted LiNbO₃ waveguides // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 84. № 9. P. 5180—5183.

НОВЫЕ ОКСОБРОМОВЛЬФРАМАТЫ ЛАНТАНОИДОВ СОСТАВА LnWO_4Br

*И. С. Попова, Н. У. Венковский, А. В. Тараров, Н. Н. Лобанов,
А. Г. Дударева, В. И. Емельянов, С. Ю. Стефанович,
С. К. Корчагина*

Галогенидные соединения лантаноидов, смешанные по аниону, могут представлять интерес как для развития теоретических представлений о зависимости свойств соединений от природы и характера связи элементов в них [1], так и в прикладном плане [2].

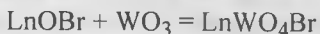
В данной работе впервые получены оксобромовольфраматы состава LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Изучены структурные, микроструктурные, кристаллооптические, нелинейно-оптические характеристики и термическая устойчивость на воздухе до 1000°C . При исследовании были использованы методы рентгенодифракционного, кристаллооптического (КО), химического, дифференциально-термического анализов, метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения (ГВГ).

Промежуточные соединения LnOBr получали методом твердофазного синтеза по реакции:



при $t = 380\text{--}480^\circ\text{C}$, в течение 4 ч. Синтез осуществлялся в кварцевых ампулах, помещенных в трубчатую печь.

Оксобромовольфраматы лантаноидов получали в вакуумированных кварцевых ампулах по реакции:



при $t = 1000^\circ\text{C}$, в течение 50 ч, с промежуточной перешихтовкой.

Индивидуальность получаемых соединений подтверждена методами рентгенофазового, КО, химического анализов и методом СЭМ.

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 (монохроматизированное Cu K_α -излучение, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), в диапазоне углов $2\theta = 8^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, время экспозиции в точке $t = 2$ с. Обработка полученных данных

Таблица 1

Результаты индирования LaWO_4Br

№	h	k	l	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{экс}}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$2\theta_{\text{экс}}$	$\Delta 2\theta$
1	0	0	2	9.86500	9.83139	8.956	8.987	-0.0307
2	0	0	4	4.93250	4.92704	17.967	17.988	-0.0201
3	1	0	4	3.78749	3.78651	23.468	23.474	-0.0062
4	0	0	6	3.28833	3.28885	27.093	27.089	0.0043
5	1	2	2	3.12390	3.12196	28.549	28.567	-0.0181
6	0	2	4	3.09062	3.08978	28.863	28.871	-0.0081
7	2	0	0	2.95614	2.95542	30.206	30.214	-0.0075
8	1	0	6	2.87375	2.87313	31.094	31.101	-0.0069
9	1	2	4	2.73897	2.73782	32.666	32.680	-0.0140
10	0	2	6	2.53129	2.53026	35.431	35.446	-0.0150
11	1	3	0	2.41345	2.41363	37.223	37.220	0.0030
12	1	2	6	2.32699	2.32646	38.660	38.669	-0.0091
13	2	2	2	2.30451	2.30333	39.052	39.073	-0.0209
14	1	0	8	2.27616	2.27504	39.559	39.579	-0.0202
15	2	0	6	2.19840	2.19772	41.020	41.033	-0.0133
16	1	3	4	2.16786	2.16832	41.624	41.615	0.0093
17	2	2	4	2.13627	2.13622	42.269	42.270	-0.0010
18	0	2	8	2.09428	2.09416	43.158	43.161	-0.0026
19	0	4	0	1.98281	1.98190	45.718	45.740	-0.0221
20	0	0	10	1.97300	1.97346	45.958	45.947	0.0112
21	2	3	2	1.93246	1.93221	46.980	46.986	-0.0063
22	2	2	6	1.92272	1.92287	47.232	47.228	0.0040
23	3	1	2	1.87764	1.87719	48.438	48.450	-0.0123
24	1	4	1	1.87143	1.87146	48.609	48.608	0.0007
25	1	4	2	1.84668	1.84620	49.303	49.317	-0.0136
26	2	1	8	1.84198	1.84266	49.438	49.418	0.0199
27	3	0	4	1.83009	1.83048	49.780	49.769	0.0114
28	0	2	10	1.76645	1.76618	51.704	51.712	-0.0085
29	1	4	4	1.75665	1.75710	52.014	51.999	0.0145
30	3	2	2	1.73726	1.73751	52.638	52.630	0.0085
31	0	4	6	1.69801	1.69834	53.952	53.941	0.0114

Таблица 1. Продолжение
 Результаты индирования LaWO_4Br

№	h	k	l	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{экс}}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$2\theta_{\text{экс}}$	$\Delta 2\theta$
32	1	2	10	1.69252	1.69170	54.142	54.170	-0.0285
33	3	2	4	1.66168	1.66199	55.231	55.220	0.0111
34	2	4	0	1.64669	1.64676	55.777	55.775	0.0224
35	2	0	10	1.64106	1.64202	55.986	55.950	0.0356
36	1	4	6	1.63203	1.63246	56.323	56.307	0.0159
37	1	0	12	1.58406	1.58423	58.189	58.182	0.0071
38	3	3	0	1.58006	1.58002	58.350	58.352	-0.0016
39	3	0	8	1.53959	1.53989	60.039	60.026	0.0132
40	3	3	3	1.53634	1.53646	60.179	60.174	0.0052
41	2	2	10	1.51635	1.51665	61.056	61.043	0.0134
42	3	2	7	1.49581	1.49563	61.987	61.995	-0.0084
43	4	0	0	1.47807	1.47819	62.815	62.809	0.0056
44	2	0	12	1.43688	1.43681	64.832	64.835	-0.0035
45	0	0	14	1.40929	1.40941	66.262	66.255	0.0068
46	0	4	10	1.39858	1.39894	66.835	66.816	0.0194
47	1	0	14	1.37088	1.37084	68.370	68.372	-0.0021
48	1	4	10	1.36102	1.36148	68.935	68.908	0.0269

Таблица 2
 Параметры кристаллических решеток LnWO_4Br

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
LaWO_4Br	5.912(1)	7.931(2)	19.730(2)	925.2(2)
PrWO_4Br	5.910(1)	7.797(2)	19.566(2)	901.6(2)
NdWO_4Br	5.909(1)	7.745(2)	19.490(2)	891.2(2)
SmWO_4Br	5.906(1)	7.669(2)	19.396(3)	878.2(2)

проводилась с помощью пакета программ [3]. Результаты индирования LaWO_4Br представлены в табл. 1. Индирование проводилось в рамках пространственной группы $Pbcm$ орторомбической сингонии. Учитывались погасания дифракционных отражений:

$$0kl, k = 2n; h0l, l = 2n; 0k0, k = 2n; 00l, l = 2n.$$

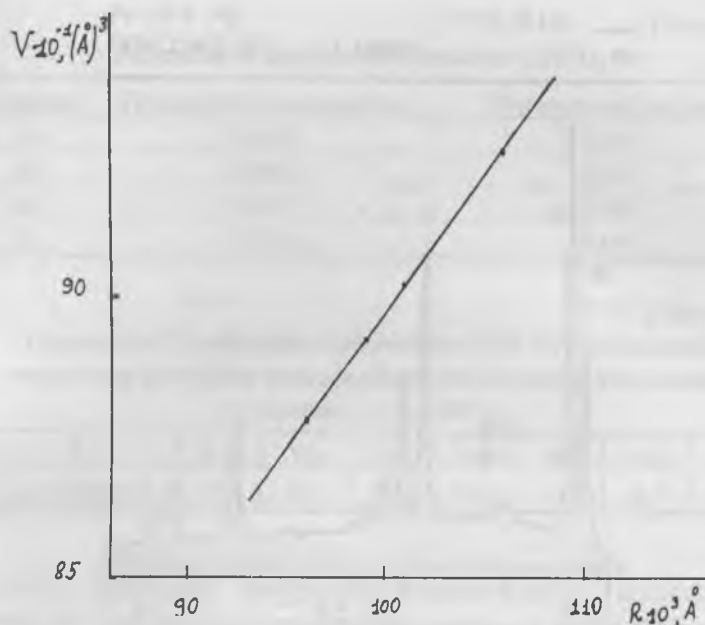


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки LnWO_4Br от ионного радиуса лантаноида.

В табл. 2 приведены параметры кристаллических решеток, полученные для соединений LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Из результатов рентгенодифракционного анализа исследуемых соединений и сравнения их с литературными данными для оксохлоровольфраматов [4, 5] следует, что оксобромовольфраматы лантана, празеодима, неодима и самария кристаллизуются в ромбической сингонии и изоструктурны ранее изученным LnWO_4Cl (где $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$). Оксобромовольфраматы гадолиния, диспрозия и иттербия кристаллизуются в моноклинной сингонии.

На рис. 1 представлена зависимость объема элементарной ячейки LnWO_4Br от ионного радиуса лантаноида ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Данная зависимость имеет линейный характер. С увеличением ионного радиуса лантаноида увеличивается и объем элементарной ячейки.

SPECTRUM 214 CNT 2K FS: A
GAIN 5800 EV 20 EV/CHAN

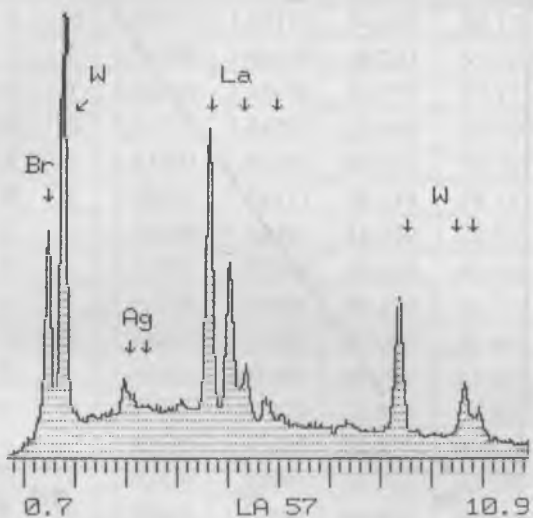


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр для LnWO_4Br .

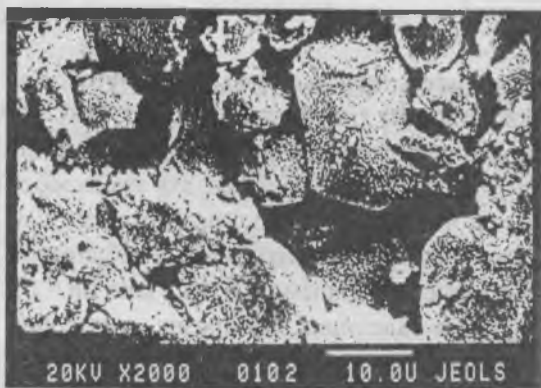


Рис. 3. Микрофотография спеченного порошка LnWO_4Br .

Кристаллооптический анализ показал, что полученное соединение монофазно, состоит из хорошо сформированных неокрашенных кристаллов в виде прямоугольных пластинок, оптически анизотропных, с показателями преломления больше 1.75.

Таблица 3

Результаты элементного анализа LaWO_4Br

Элемент	Процентное содержание	Формульный состав
La	29.660	1.00
W	39.963	0.93
Br	16.665	0.90
O	13.714	4.00

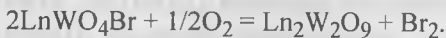
Таблица 4

Отношения интенсивностей сигнала ГВГ от исследуемых порошков LnWO_4Br к интенсивности эталонного препарата кварца $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$

R	Lu	Yb	Dy	Gd	Sm	Nd	La
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	< 0.8	0.1	0.1	0.05	0.1	0.3	28

Было проведено электронномикроскопическое исследование LnWO_4Br (электронный сканирующий микроскоп марки JEOL-35 CF с аналитической приставкой LINK для микрорентгеноспектрального анализа). На рис. 2 приведен энергодисперсионный спектр для LaWO_4Br , а на рис. 3 — микрофотография исследуемого порошка, спеченного при $t = 500^\circ\text{C}$. Результаты элементного анализа подтверждают получение оксобромовольфраматов состава LnWO_4Br . В табл. 3 представлены результаты элементного анализа для LaWO_4Br .

Изучена термическая устойчивость полученных соединений на воздухе до 1000°C . Выяснено, что LnWO_4Br разлагается в интервале температур $603\text{—}860^\circ\text{C}$. При этом имеют место два конкурирующих процесса: непосредственное удаление брома и окисление. Процесс разложения LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) происходит по следующей схеме:



В результате разложения образуются вольфраматы состава $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$. В случае разложения LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) образу-

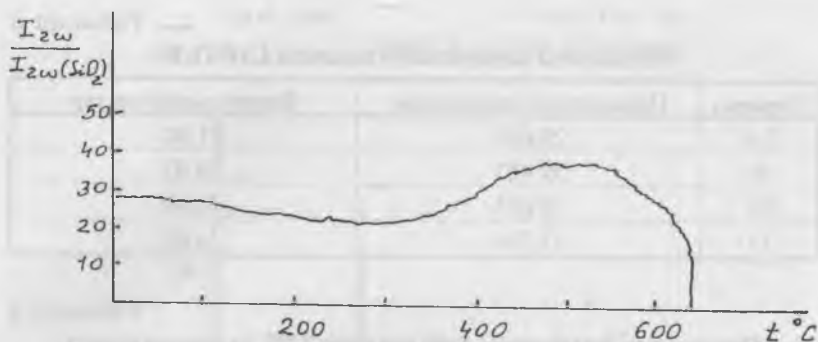


Рис. 4. Температурная зависимость сигнала ГВГ для LaWO_4Br .

ется смесь вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ и Ln_2WO_6 , и процесс разложения может быть представлен следующей реакцией:



Продукты разложения были идентифицированы методами РФА, СЭМ, КО, ИК-спектроскопии.

В табл. 4 представлены результаты анализа полученных соединений LnWO_4Br методом ГВГ [6] — отношения интенсивности сигнала ГВГ от исследуемых порошков к интенсивности эталонного препарата кварца $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ при комнатной температуре. Интенсивность сигнала ГВГ для $\text{LaWO}_4\text{Br} \approx 30$ во всем интервале существования данного соединения (рис. 4). При $t = 695^\circ\text{C}$ начинается разложение LaWO_4Br до centrosymmetric $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$, и сигнал ГВГ исчезает. В результате методом ГВГ установлено, что все соединения LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) являются centrosymmetric, а LaWO_4Br — неcentrosymmetric.

Таким образом, синтезирован ряд новых соединений состава LnWO_4Br (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$), установлен морфотропный переход от ромбической сингонии ($\text{LaWO}_4\text{Br}, \text{PrWO}_4\text{Br}, \text{NdWO}_4\text{Br}$ и SmWO_4Br) к monoclinic сингонии ($\text{GdWO}_4\text{Br}, \text{DyWO}_4\text{Br}$ и YbWO_4Br). По результатам анализа методом ГВГ можно сделать вывод, что LaWO_4Br является пироэлектриком.

Список литературы

1. Харченко Л. Ю., Клевцова П. В., Соловьева Л. П. // ДАН СССР. 1967. Т. 176. № 4. С.826.
2. Brixner L. H., Chen H. Y., Foris C. M. // J. Sol. State. Chem. 1982. V. 45. № 1. P. 80.
3. Lobanov N. N. // 6th European powder diffraction conference. Budapest, 1998. P. 360.
4. Brixner L. H., Chen H. Y., Foris C. M. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 12. P. 1545.
5. Brixner L. H., Chen H. Y., Foris C. M. // J. Sol. State. Chem. 1982. V. 44. № 1. P. 99.
6. Стефанович С. Ю. // Труды 2 Междунар. конф. «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИСИМС, 1995. С. 48—65.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$

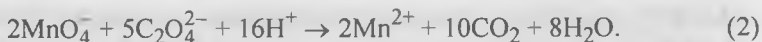
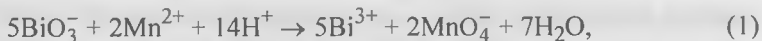
А. Г. Солдатов, С. В. Ширяев, С. Н. Барило, В. В. Вашук

Введение

Содержание кислорода является одним из основных параметров в висмутсодержащих сверхпроводниках с кубической структурой [1, 2]. Влияние концентрации кислорода на кристаллическую структуру и свойства данных соединений окончательно не изучено. Поэтому проблема разработки простой и надежной методики определения количества кислорода в одном из семейств высокотемпературных сверхпроводников представляется актуальной.

В общем случае для определения содержания кислорода в оксидных сверхпроводниках необходимо знать концентрацию всех катионов в исследуемом веществе. Для полного анализа катионного состава необходимо провести несколько независимых опытов. Обычно определение содержания общего висмута и бария проводится классическими методами комплексометрии, концентрация калия — пламенной фотометрией [3], а содержание пятивалентного висмута определяют ред-окс-титрованием [4—6]. Известен также волюмометрический метод [7]. Во всех упомянутых публикациях в качестве объекта исследования использовали поликристаллические образцы.

Нами была предпринята попытка усовершенствовать вышеописанные методы для определения содержания Bi^{5+} в монокристаллах висмутатов. За основу была принята реакция окисления висмутатом двухвалентного марганца до перманганата. Методика представляет собой вариант обратного титрования в перманганатометрии, когда растворение объемных образцов монокристаллов происходит в присутствии оксалата натрия в качестве восстановителя:



Все химические реакции, происходящие в течение анализа, идут количественно. Висмутатный метод считается наиболее надежным

при определении Mn^{2+} , а оксалат используется для установления титра перманганата. Содержание бария определялось комплексометрически. Концентрация калия рассчитывалась исходя из предположения об эквимоларности соотношения суммарного содержания бария и калия, с одной стороны, и трех- и пятивалентного висмута — с другой. На основании данных катионного анализа определялось содержание кислорода в монокристаллах ВКВО.

Эксперимент

Подготовка образцов. Монокристаллический висмутат бария готовился совместным плавлением Bi_2O_3 (ХЧ) и $BaCO_3$ (ОСЧ), взятых в стехиометрическом соотношении в тигле из корунда при температуре $\sim 1060^\circ C$. После достижения гомогенности расплава (2—4 ч) тигель с расплавом охлаждали со скоростью $2^\circ C/ч$ до температуры $\sim 450^\circ C$ и далее со скоростью $50^\circ C/ч$ до комнатной температуры.

Подготовка стехиометрических образцов $BaBiO_3$ проводилась посредством отжига монокристаллического висмутата бария в атмосфере кислорода при $450^\circ C$ в течение 4 ч [8].

Для получения образцов с определенной величиной кислородного индекса кристаллы стехиометрического $BaBiO_3$ массой ~ 200 — 300 мг подвергали термообработке в токе аргона с парциальным давлением кислорода 10.1 Па. Кристаллы нагревали от комнатной температуры до 700 — $710^\circ C$ с постоянной скоростью ($\sim 7^\circ C/мин$), выдерживали в течение определенного времени (рис. 1), а затем производили закалку в той же газовой атмосфере. Достигавшуюся в процессе измерения кислородную нестехиометрию определяли с помощью кулонометрического комплекса OXYLYT (SensoTech, ФРГ [9]).

Полученные в результате образцы анализировали по нижеописанной методике с десятикратным увеличением объемов. Проверку воспроизводимости, а также комплексометрическое титрование осуществляли на аликвотных частях.

Образцы монокристаллов ВКВО приготовлены электрохимическим осаждением из раствора BaO и Bi_2O_3 в расплаве КОН на ориентированную подложку $BaBiO_3$ [10], а монокристаллы $KBiO_3$ — спонтанной кристаллизацией на аноде из расплава КОН с Bi_2O_3 [11].

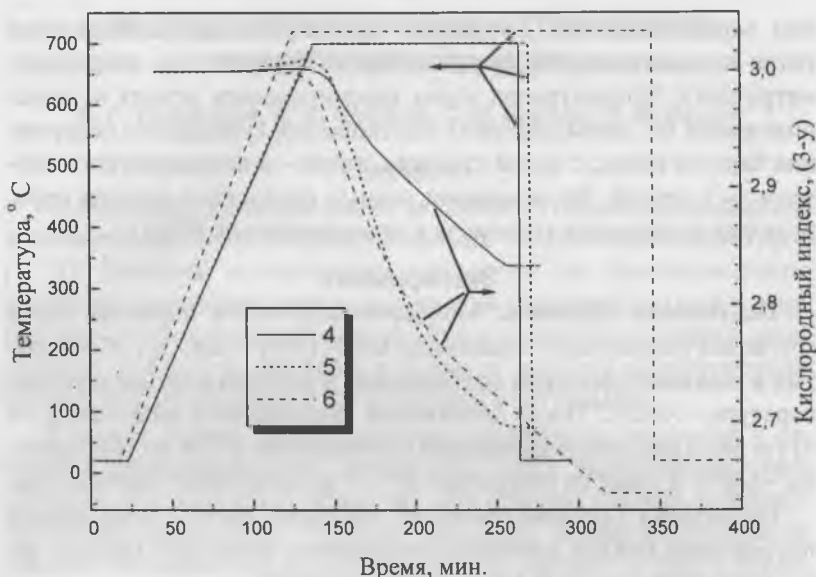


Рис. 1. Кривая ТГА для образцов 4, 5 и 6 $BaBiO_{3-y}$.

Определение концентрации общего висмута и бария. Комплексометрическое определение висмута проводили при $pH = 1-3$ титрованием 0.01 н ЭДТА с метилтимоловым синим. Затем, при $pH = 10.5$, определялся барий обратным титрованием с комплексонатом магния в присутствии кальмагита [4].

Определение концентрации Bi^{5+} . В коническую колбу емкостью 100 мл помещали 15 мл раствора HNO_3 (~4N), 2—3 капли раствора $MnSO_4$ (0.05 M), двойной избыток (по реакциям (1) и (2)) титрованного раствора щавелевой кислоты (но не более 5 мл) либо навеску оксалата натрия (XЧ), и добавляли ~50—100 мг монокристаллического висмутата бария. Содержимое перемешивали до полного растворения (2—4 ч) в темном месте. Затем объем раствора довели дистиллированной водой до 50 мл и нагревали до температуры ~70°C. Избыток щавелевой кислоты титровали раствором $KMnO_4$ (0.01—0.005 M).

Погрешность метода. Точность взвешивания в пересчете на кислородный индекс приведена в таблице. Для измерения объема

Результаты аттестации методики на BaBiO_{3-y}

№ образца	Значение кислородного индекса, (3-y)	
	Весовой контроль (ТГА)	Данные химического анализа
1	3.000 ± 0.001	2.995 ± 0.007
4	2.833 ± 0.001	2.837 ± 0.007
5	2.700 ± 0.001	2.696 ± 0.007
6	2.640 ± 0.001	2.641 ± 0.007

титранта применялись калиброванные микробюретки объемом 10 мл и ценой деления 0.02 мл. Доверительный интервал ϵ_α для значения кислородного индекса рассчитывался по формуле:

$$\epsilon_\alpha = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n(n-1)}} \times t_{\alpha, k}, \quad (3)$$

где n — количество опытов в одном анализе; d — отклонение от среднего; $t_{\alpha, k}$ — коэффициент Стьюдента с доверительной вероятностью $\alpha = 0.95$. При определении доверительного интервала не учитывалась погрешность при анализе на барий и общий висмут (соотношение $(\text{Ba}^{2+} + \text{K}^+)$ и $(\text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+})$ принималось равным 1:1). Оценка погрешности при полном катионном анализе дает величину $\epsilon_\alpha \sim \pm 0.015$ кислородного индекса, что для ВКВО составляет 0.5 мол. %.

Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты, приведенные в таблице, показывают совпадение данных ТГА и химического анализа в пределах ошибки эксперимента, что свидетельствует о возможности применения данной методики для определения содержания кислорода в монокристаллах висмутатов.

Применив в качестве «затравки» стехиометрические монокристаллы BaBiO_3 , удалось вырастить монокристаллы ВКВО с различным содержанием калия (см. рис. 2) размером до 2 см^3 и полушириной кривых брэгговского отражения до 1° . Морфологические особенности и форма монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ меняется от куба

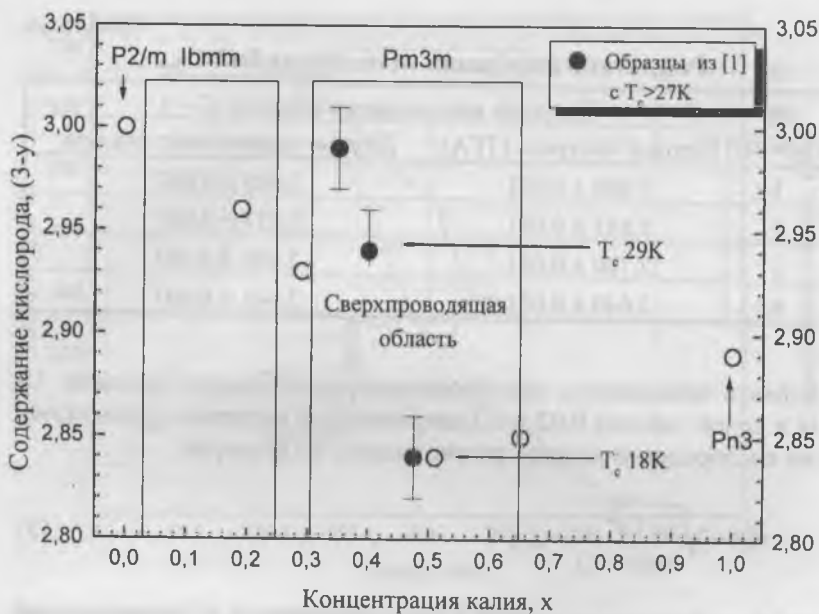


Рис. 2. Содержание кислорода в $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$.

при $x = 0.4-0.5$ до кубооктаэдра, содержащего дополнительные грани типа [111] при $x < 0.2$.

Результаты анализа представлены на рис. 2. В области сверхпроводников ($0.3 < x < 0.65$) на фазовой $T-x$ диаграмме, где $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ имеет структуру перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, были проанализированы два состава с $x = 0.43$ и 0.51 , у которых переход в сверхпроводящее состояние наблюдался при температуре $T_c = 29$ и 18 К, соответственно. Для сравнения были использованы данные работы [1], где изучалась зависимость T_c от содержания кислорода (3-y) в поликристаллических образцах $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y}$ с $x = 0.35, 0.40$ и 0.475 , имевших ту же кристаллическую структуру. Зависимости T_c от (3-y) имеют форму купола с пологим максимумом. Как видно из рис. 2, для монокристаллов ВКВО с $x = 0.43$ и 0.51 и поликристаллов [1] с температурой сверхпроводящего перехода более 27 К наблюдается пропорциональное уменьшение содержания кислорода с ростом концентрации калия.

Однако для подтверждения данного наблюдения требуются дополнительные исследования.

Выводы

Разработана методика, которая позволяет с точностью ~0.5 мол. % определять концентрацию кислорода в кристаллах ВКВО. Концентрация ионов Va^{2+} и $(Bi^{3+} + Bi^{5+})$ определяется комплексометрически. Содержание Bi^{5+} определялось методом обратного титрования перманганатом.

Определено содержание кислорода в монокристаллах ВКВО с различным содержанием калия.

Работа выполнена при поддержке INTAS, грант № 97-1371.

Список литературы

1. *Idemoto Y., Iwata Y., Fueki K.* // *Physica C.* 1994. V. 222. P. 257.
2. *Khasanova N. R., Yamamoto A., Tajima S. et al.* // *Physica C.* 1998. V. 305. P. 275.
3. *Abbatista F., Vallino M., Delmastro A. et al.* // *J. Sol. St. Chem.* 1995. V. 117. P. 55.
4. *Idemoto Y., Iwata Y., Fueki K.* // *Physica C.* 1992. V. 201. P. 43.
5. *Бланк А. Б., Лебедь Н. Б., Панталер Р. П.* // *Сверхпроводимость: физ., хим., техн.* 1989. Т. 2. № 10. С. 21.
6. *Скориков В. М., Шевчук А. В., Неляпина Н. И.* // *Ж. неорг. хим.* 1988. Т. 33. № 10. С. 2467.
7. *Шевчук А. В., Скориков В. М., Каргин Ю. Ф.* // *Ж. неорг. хим.* 1985. Т. 30. № 5. С. 1519.
8. *Pei S., Jorgensen J. D. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 1990. V. 25. № 12. P. 1467.
9. *Bode M., Teske K., Ullmann H.* // *Fachzeitschrift für das Laboratorium.* 1994. V. 38. P. 495.
10. *Varilo S. N., Shiryaev S. V. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 1999. (To be published).
11. *Барило С. Н., Жигунов Д. И., Курочкин Л. А. и др.* // *Сверхпроводимость: физ., хим., техн.* 1992. Т. 5. № 6. С. 1084.

ДИСЛОКАЦИОННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОБЛУЧЕННЫХ И НАВОДОРОЖЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

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

Основными микропроцессами при пластическом течении кристаллов являются процессы размножения и движения дислокаций под действием напряжений, приложенных к кристаллическому телу. Внутреннее трение (ВТ) является одним из наиболее чувствительных методов исследования элементарных актов пластической деформации. Важное место в экспериментальном исследовании ВТ принадлежит акустическим методам. Это обусловлено тем, что знакопеременное напряжение акустической волны вызывает возвратно-поступательное движение дислокаций, приводящее к дополнительной деформации (дислокационная деформация) и рассеянию энергии волны. При малых амплитудах напряжений акустических волн пластическую деформацию кристаллического тела можно связать со смещением дислокаций в нем, не принимая во внимание возможный процесс их размножения.

Неупругие свойства кристаллов, обусловленные взаимодействием точечных дефектов и дислокаций, проявляются в явлении, называемом дислокационным ВТ. В галогенидах щелочных металлов с решеткой типа NaCl, которые обладают низким барьером Пайерлса, основное тормозящее действие на движущиеся дислокации оказывают точечные дефекты и их комплексы. Это могут быть и радиационные дефекты, возникающие в кристаллах при облучении.

В основе теории дислокационного ВТ [1, 3] лежит представление о безактивационном отрыве дислокации, закрепленной в узлах дислокационной сетки (центры сильного закрепления), от точечных дефектов (центры слабого закрепления), расположенных вдоль дислокационной линии между узлами сетки при достижении некоторого напряжения. При малых амплитудах напряжения, когда нет отрыва дислокаций от центров закрепления, наблюдается амплитудно-независимое ВТ (АНВТ). С повышением амплитуды внешних напряжений становится возможным отрыв дислокаций от закрепляющих их центров, что приводит к возникновению амплитудно-зависимого ВТ (АЗВТ). В реальных условиях тепловое движе-

ние способствует отрыву дислокаций от точек закрепления. Теория дислокационного ВТ с учетом термически активированного отрыва дислокаций от точечных дефектов (поле дефекта преодолевается при совместном действии внешнего напряжения и термических флуктуаций) развита в работах В. Инденбома и В. Чернова [3—5].

Идеальные ионные кристаллы с решеткой типа NaCl, как центросимметричные, не должны проявлять пьезоэлектрических свойств. Однако в реальных (дефектных) кристаллах этого типа после предварительной пластической деформации между противоположными гранями при их последующей периодической деформации возникает переменная разность потенциалов [3, 7]. Это явление, получившее название механоэлектрического эффекта (эффекта А. Степанова), связывается с существованием в таких кристаллах заряженных краевых дислокаций. При воздействии на такой кристалл переменного внешнего электрического поля в нем возникают акустические колебания, интенсивность которых существенно зависит от степени дефектности кристаллической структуры.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании амплитудной зависимости дислокационного ВТ и механоэлектрического эффекта в необлученных, облученных рентгеновскими лучами и наводороженных монокристаллах хлористого натрия. Обработка результатов эксперимента на основании теории [4, 5] позволила получить данные о пластической деформации кристаллов при этих типах внешних воздействий в области напряжений, меньших предела текучести.

Методика эксперимента и характеристика образцов

Исследования амплитудных зависимостей внутреннего трения в монокристаллах хлористого натрия проводились с помощью двухсоставного пьезоэлектрического вибратора, представляющего собой систему «кварцевый преобразователь—образец» [3, 6]. При этом можно найти амплитуду относительной деформации образца ϵ_0 и установить зависимость $\delta_0 = \delta(\epsilon_0)$ — амплитудную зависимость ВТ. Погрешности измерений δ_0 и ϵ_0 этим методом составляют соответственно $\sim 10\%$ и $\sim 5\%$.

Для изучения механоэлектрического эффекта использовался трехсоставной вибратор: кварцевый преобразователь X-среза, буферный стержень из алюминия и исследуемый образец, на боковые

границ которого были нанесены серебряные электроды. Подводя переменное (на резонансной частоте) напряжение к обкладкам кварцевого преобразователя, можно, снимая электрический сигнал с обкладок образца, наблюдать проявление прямого механоэлектрического эффекта. Прикладывая переменное электрическое напряжение к обкладкам образца, можно изучать обратный механоэлектрический эффект.

Объектами наших исследований были монокристаллы NaCl различной степени чистоты. Кристаллы NaCl марки ХЧ (химически чистые) были выращены из расплава по методу Киропулоса. Общее содержание примесей кальция, алюминия, железа, меди, магния (найденное по методу полуколичественного спектрального анализа) в выращенных монокристаллах было менее 10^{-2} мол. %. Монокристаллы NaCl марки ОСЧ (особой степени чистоты), выращенные на воздухе по методу Киропулоса, имели общее содержание примесей менее 10^{-3} мол. %. Монокристаллы NaCl высокой степени чистоты (ВСЧ), выращенные по методу Стокбергера в вакууме из сырья, прошедшего специальную очистку, имели содержание кальция менее 10^{-7} мол. %. Из монокристаллических слитков, которые после выращивания подвергались длительному отжигу, выкалывались образцы, ориентированные вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$. Все образцы имели вид прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения 2.5×2.5 мм. Длина образца (при комнатной температуре 295 К) подбиралась таким образом, чтобы собственная частота составного вибратора отличалась от резонансной частоты пьезокварца не более чем на 0.05 %. После механической обработки с целью устранения внутренних напряжений образцы подвергались отжигу в течение суток. К пьезокварцу образец приклеивался эпоксидным клеем.

Измерение амплитудных зависимостей ВТ проводилось как на недеформированных, так и на предварительно пластически деформированных сжатием (~ 1 %) образцах. Плотность дислокаций определялась методом избирательного травления. До деформации она была порядка 10^5 см $^{-2}$, а после деформации 10^7 см $^{-2}$. Система скольжений $\{110\} \langle 110 \rangle$. Пластически деформированные образцы монокристаллов NaCl подвергались рентгеновскому (УРС-70, $U_a = 50$ кВ, $I_a = 10$ мА, антикатод медный, время облучения 3 ч) и

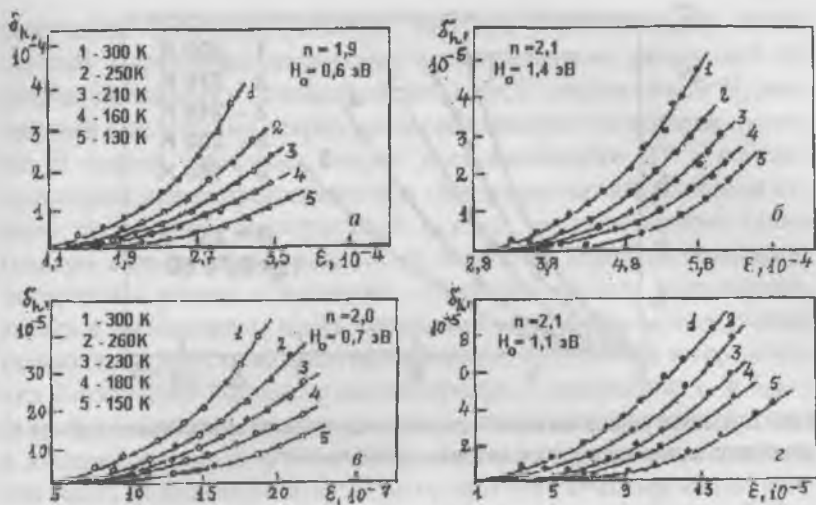


Рис. 1. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных монокристаллах хлористого натрия. а — химически чистые; б — химически чистые после рентгеновского облучения; в — высокой степени чистоты; г — высокой степени чистоты после рентгеновского облуче-

(или) наводороживанию в течение часа при комнатной температуре и $p = 0.1$ Торр (концентрация атомов водорода $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$).

Дислокационное внутреннее трение

Для недеформированных образцов в достаточно большом интервале амплитуд ϵ логарифмический декремент затухания колебаний практически не зависел от амплитуды колебательной деформации. Облучение и наводороживание несколько снижают уровень внутреннего трения: графики зависимости $\delta(\epsilon)$ как целое смещаются в сторону меньших значений δ .

Предварительная пластическая деформация приводит к возникновению амплитудной зависимости внутреннего трения $\delta_h(\epsilon)$. На рис. 1 и 2 приведены зависимости $\delta_h(\epsilon)$ в области амплитудно-зависимого ВТ. В логарифмическом масштабе зависимости $\delta_h(\epsilon^*) = \delta_h(\epsilon - \epsilon_0)$ оказываются линейными. Здесь ϵ_0 — амплитуда, при которой появляется амплитудная зависимость ВТ. Амплитудные зависимости $\delta_h(\epsilon^*) \sim (\epsilon^*)^n$, значения n приведены на рис. 1 и 2.

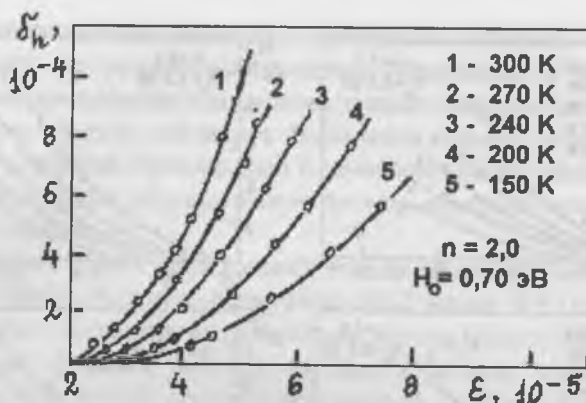


Рис. 2. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в монокристаллах хлористого натрия особой чистоты.

В соответствии с теорией термоактивационного дислокационного внутреннего трения [3] степенной характер $\delta_h(\epsilon^*)$ приводит к степенному виду функции распределения дислокаций по длинам $N(L) \sim L^{-(n+4)}$. Изменение n с температурой лежит в пределах точности измерений и поэтому можно утверждать, что $N(L)$ в исследуемом интервале температур не меняется. Облучение приводит к уменьшению ВТ. Амплитуда ϵ_s , при которой появляется $\delta_h(\epsilon)$, сдвигается в сторону больших амплитуд. На рис. 1, б, г приведены зависимости $\delta_h(\epsilon^*)$ облученных рентгеновскими лучами монокристаллов NaCl различной степени чистоты. Как видно из этих рисунков, зависимости $\delta_h(\epsilon^*)$ остаются степенными и, следовательно, облучение не меняет вид степенной функции распределения по длинам $N(L)$. Незначительное возрастание n с облучением говорит о малом изменении числа закрепляющих дислокацию центров. Величина H_0 энергии связи дислокации с точками закрепления (методика расчета H_0 по данным $\delta_h(\epsilon)$ приведена в [3, 6]) при облучении возрастает. Это возрастание H_0 можно связать с усилением воздействия закрепляющих центров на дислокацию.

Амплитуда ϵ_s (разделяющая области АНВТ и АЗВТ) тем больше, чем выше общая концентрация примесей в кристалле. Для необлученных кристаллов параметр n практически не меняется для

кристаллов различной степени чистоты. Следовательно, число центров закрепления дислокаций и распределение дислокаций по длинам не зависит от степени чистоты NaCl. Энергия связи H_0 дислокации с ее точками закрепления слабо зависит от степени чистоты. В основе различных теорий дислокационного ВТ в ионных кристаллах лежит представление о термически активированном отрыве дислокаций, закрепленных в узлах дислокационной сетки (центры сильного закрепления), от точечных дефектов (вакансий, внедренных атомов и примесей — центров слабого закрепления, которые расположены вдоль дислокационной линии между узлами сетки) при совместном действии внешнего напряжения и термических флуктуаций. Поскольку наклон кривых в координатах $(-\lg \delta_h) - (-\lg \epsilon^*)$ практически не меняется после радиационного воздействия, а изменяется только ϵ , (в сторону уменьшения), то можно считать, что часть наведенных облучением дефектов (лимитирующих движение дислокаций при пластической деформации кристалла) располагается в прежних центрах слабого закрепления (не образуя новые), а большая часть — в дислокационной атмосфере.

Поскольку рентгеновское облучение не может навести новых дислокаций, то весь эффект радиационного изменения внутреннего трения в исследованных кристаллах целиком определяется радиационными дефектами, возникающими в процессе облучения. При облучении в монокристаллах галогенидов щелочных металлов, содержащих двухвалентные катионные примеси, наряду с такими дефектами, как примесно-вакансионные диполи $Me^{2+}V_k$ (двухвалентный металл—катионная вакансия) и их комплексы, возможны образования более сложных дефектов типа z —центров [8]. Однако ввиду малой концентрации двухвалентных примесей в исследуемых кристаллах можно ожидать, что концентрация различного типа дефектов, связанных с наличием этих примесей, будет мала. Проведенные исследования не дают оснований определенно называть точечные дефекты ответственными за закрепление дислокаций в том смысле, как это рассматривается в струнной модели дислокационного ВТ. Можно полагать, если принять во внимание различные механизмы образования дефектов в анионной и катионной подрешетках ионного кристалла при облучении [8], что в качестве центров закрепления дислокаций могут выступать как анионные

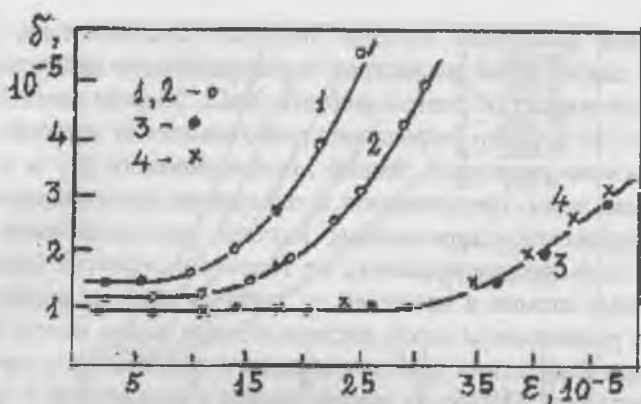
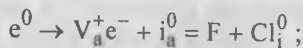


Рис. 3. Амплитудные зависимости внутреннего трения в монокристаллах хлористого натрия при комнатной температуре.

1 — свежесформированный образец; 2 — через сутки после пластической деформации; 3 — после воздействия рентгеновского облучения; 4 — после наводороживания.

($V_a^+i_a^-$) и катионные ($V_k^+i_k^-$) френкелевские пары, так и межузельные атомы галогена (i_a^0) и вследствие щелочного металла (i_k^0) и их комплексы, например, безызлучательного распада экситона (e^0):



На рис. 3 проведено сравнение амплитудных зависимостей ВТ в NaCl после рентгеновского облучения и наводороживания. Видно, что критическая амплитуда ϵ_i после наводороживания смещается в сторону больших амплитуд деформации. Это связано с тем, что введение водорода (как примеси) в кристалл приводит к увеличению концентрации дефектов в примесных атмосферах на дислокациях, способствует их закреплению и увеличению напряжения отрыва дислокаций от центров закрепления. Как и для необлученных, для наводороженных кристаллов NaCl имеет место степенная зависимость $\delta_n(\epsilon^*) \sim (\epsilon^*)^n$ и, следовательно, степенной вид функции распределения дислокаций по длинам $N(L) \sim L^{-(n+4)}$ с $n \approx 2.2$. Оценка энергии связи дислокации H_0 с ее точками закрепления для пласти-

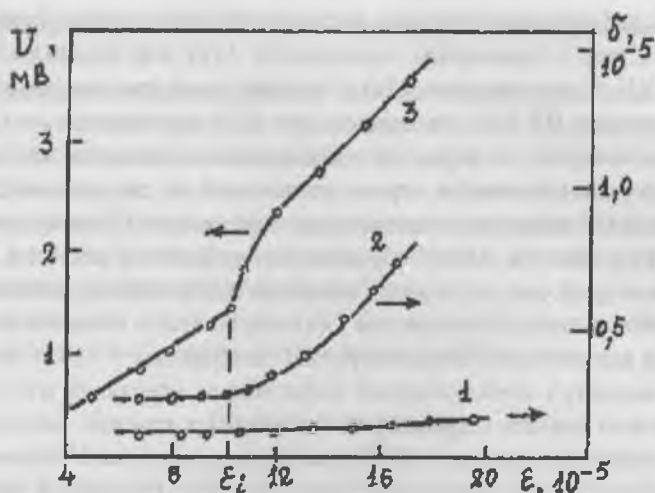


Рис. 4. Механоэлектрический эффект $U(\epsilon)$ и амплитудная зависимость дислокационного внутреннего трения в монокристаллах хлористого натрия при комнатной температуре.

1 — зависимость $\delta(\epsilon)$ для недеформированного образца; 2 — зависимость $\delta(\epsilon)$ для пластически деформированного образца; 3 — зависимость $U(\epsilon)$ для пластически деформированного образца.

чески деформированного и наводороженного кристалла NaCl по методике, описанной в [5, 6], дает значение 1.2 эВ, приблизительно равное значению H_0 для деформированного и облученного NaCl. Эта величина в три-четыре раза больше энергии связи атомов водорода с дислокациями в металлах и сплавах железа [9]. Это говорит о том, что примесный водород располагается преимущественно в атмосфере вокруг дислокации.

Механоэлектрический эффект

Были проведены исследования механоэлектрического эффекта $U(\epsilon)$ (зависимости разности потенциалов U между посеребренными противоположными боковыми гранями (001) образца от величины относительной деформации ϵ) в предварительно пластически деформированных (четырёхточечным изгибом вокруг оси [100]) монокристаллах NaCl марки ХЧ и ОСЧ. Избыточная плотность наве-

денных деформацией краевых дислокаций одного знака была $\sim 10^6$ см⁻². На рис. 4 приведены зависимости $U(\epsilon)$ для кристалла NaCl марки ХЧ. Сопоставление $U(\epsilon)$ с амплитудной зависимостью дислокационного ВТ $\delta(\epsilon)$ показывает, что $U(\epsilon)$ проявляется не только при пластических, но и упругих деформациях, меньших тех ($\epsilon < \epsilon_c$), при которых начинается отрыв дислокаций от закрепляющих их центров и ВТ становится амплитудно-зависимым. Поэтому изменения $U(\epsilon)$ в области АНВТ обусловлены дефектами решетки кристалла, который уже не является идеально центросимметричным.

Наиболее сильное изменение $U(\epsilon)$ начинается с момента возникновения амплитудной зависимости ВТ (в области $\epsilon > \epsilon_c$). В этой области амплитуд периодической деформации кристалла изменение $U(\epsilon)$ можно связать с движением заряженных краевых дислокаций (с линейной плотностью $\sim 10^{10}$ Кл/м [3]) в кристалле. Установлено, что в более чистых кристаллах (марок ОСЧ и ВЧ) прямой механоэлектрический эффект выражен более ярко. В менее чистых кристаллах (марки ХЧ) более ярко проявляется обратный механоэлектрический эффект.

Рентгеновское облучение приводит к значительному уменьшению как прямого, так и обратного механоэлектрических эффектов. Это может быть связано с закреплением дислокаций радиационными дефектами. Оптическое обесцвечивание облученных образцов незначительно ослабляет прямой эффект. Сопоставление зависимостей $U(\epsilon)$ и $\delta(\epsilon)$ для облученных кристаллов показало, что механоэлектрический эффект более чувствителен к радиационному воздействию, чем ВТ. Это свидетельствует о перспективном использовании механоэлектрического эффекта для изучения состояния дефектной структуры кристаллов.

Основные выводы

1. Показано, что для всех исследованных кристаллов в области амплитудно-зависимого внутреннего трения зависимость $\delta_h = f(\epsilon - \epsilon_c)$ степенная.

2. Установлено, что вид функции распределения дислокаций по длинам не меняется при воздействии рентгеновского излучения и наводороживания при общем снижении внутреннего трения, увеличении критической амплитуды периодической деформации и энер-

гии термоактивационного отрыва дислокаций от центров закрепления.

3. Высказано предположение, что при наводороживании кристаллов с решеткой типа NaCl примесный водород концентрируется преимущественно в дислокационных атмосферах.

4. Показано, что механоэлектрический эффект в кристаллах хлористого натрия связан не только со смещением заряженных дислокаций, но и с дефектностью структуры решетки, приводящей к возникновению пьезоэлектрических свойств.

В заключение авторы выражают благодарность своему спонсору ОАО «Томскгаз» (Генеральный директор С. Жвачкин).

Список литературы

1. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
2. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
3. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
4. Инденбом В. Л., Чернов В. М. К теории дислокационного гистерезиса // В кн.: «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах». М.: Наука, 1972. С. 87—95.
5. Indenbom V. L., Chemov V. M. Thermally activated glide of a dislocation in point defect field // In: «Elastic strain fields and dislocation mobility». Elsevier science publisher B. V., 1992. P. 517—570.
6. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
7. Зуев Л. Б. Физика электропластичности щелочно-галоидных кристаллов. Новосибирск: Наука. 1990. 120 с.
8. Луцик Ч. Б., Луцик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах М.: Наука, 1989. 263 с.
9. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохначева Л. Н. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1985. 230 с.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ал. А. Ботаки, В. Л. Ульянов, Ан. А. Ботаки, И. Н. Гырбу

Реальные твердые тела не являются идеально упругими и поэтому при их деформировании часть механической энергии превращается в тепловую и затем рассеивается. Если связать потери энергии, обусловленные неупругим поведением тела, с различными механизмами перестройки внутренней структуры тела, вследствие которой происходит превращение механической энергии в тепловую, то неупругие свойства тела будут проявляться в явлении, называемом внутренним трением (ВТ). При периодическом деформировании тела проявляются различные механизмы ВТ [1, 2], однако их индивидуальный вклад в общее ВТ различен, так как каждый механизм наиболее интенсивно проявляется только в определенной области амплитуд и частот деформации. Внутреннее трение, связанное с движением дислокаций под действием внешней вынуждающей силы, принято называть дислокационным ВТ.

Дислокационное ВТ является одним из наиболее чувствительных методов исследования первичных актов пластической деформации кристаллов, связанной с процессами размножения и движения дислокаций под действием приложенных к кристаллу напряжений. Первичные процессы пластической деформации кристаллов необходимо исследовать при относительно небольших напряжениях. В этом случае основное тормозящее действие на дислокацию оказывают дефекты решетки и потенциальный рельеф решетки (барьер Пайерлса). В качестве таких дефектов могут служить радиационные дефекты, возникающие в кристалле при облучении.

В связи с этим цель работы состояла в изучении влияния радиационных воздействий на первичные процессы пластической деформации ионных кристаллов с помощью метода внутреннего трения. В рамках этой цели были проведены экспериментальные исследования дислокационного внутреннего трения в необлученных и облученных нейтронами монокристаллах NaCl, KCl и KBr.

Характеристика объектов и методика эксперимента

Монокристаллы галогенидов щелочных металлов обладают низким барьером Пайерлса, и присутствие различного рода дефектов (в том числе радиационных) оказывает в этих материалах основное влияние на торможение движущихся дислокаций. Образцы для исследования выкальвались по плоскостям спайности типа (100) из монокристаллических слитков, выращенных по методу Киропулоса, длиной 22 мм с поперечным сечением 2×2 мм. Во всех исследованных кристаллах общее содержание примесей (магния, кальция, железа, алюминия и меди), которое контролировалось методом полуколичественного спектрального анализа, было меньше $5 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Перед измерением образцы пластически деформировались (~1 %) при комнатной температуре (система скольжения $\{110\}\langle 110\rangle$). Плотность дислокаций контролировалась методом избирательного травления и до деформации была $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$, а после деформации $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$. Облучение пластически деформированных образцов NaCl и KBr проводилось в канале реактора типа ИРТ—М1. Интегральные флюенсы быстрых нейтронов ($E_{cp} = 3 \text{ МэВ}$) составляли соответственно 0.135; 1.35; 6.73 и 13.5 ($\times 10^{20}$ нейтрон/м²). Измерения проводились после облучения.

Важное место в экспериментальном исследовании дислокационного ВТ принадлежит акустическим методам. В основе этих методов лежит тот факт, что знакопеременные напряжения акустических волн вызывают возвратно-поступательное движение дислокаций, приводящее к дополнительной деформации и рассеянию энергии волн. В настоящей работе в качестве акустического метода исследования ВТ был использован резонансный метод составного пьезокварцевого вибратора [3]. Структурная схема установки представлена на рис. 1. Согласно этому методу можно определить такие характеристики дислокационного ВТ, как логарифмический декремент колебаний δ и относительную амплитуду ϵ колебаний образца по формулам, приведенным в [3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В теоретическом плане при описании дислокационного ВТ в кристаллах дислокация рассматривается как струна, закрепленная в некоторых точках, лежащих вдоль ее длины. Под действием периодического напряжения дислокации совершают колебательное дви-

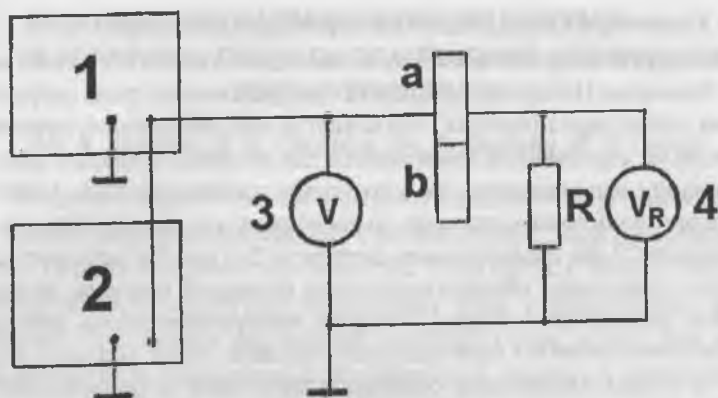


Рис. 1. Структурная схема установки для измерения внутреннего трения резонансным методом (методом составного вибратора): 1 — генератор; 2 — частотомер; 3, 4 — вольтметры; а — пьезокварцевый вибратор; б — образец.

жение и при малых амплитудах, когда нет отрыва дислокаций от точечных дефектов, имеет место амплитудно-независимое ВТ (АНВТ). С повышением внешних напряжений возможен отрыв дислокационной линии от центров закрепления. Это приводит к возникновению амплитудно-зависимого ВТ (АЗВТ). Модель струны подробно рассмотрена Гранато и Люкке [4] и в дальнейшем развита в работах Инденбома и Чернова [5, 6] с учетом термически активированных процессов отрыва дислокаций. В настоящей работе обработка экспериментальных результатов проведена на основании теории [5, 6].

Проведенные исследования амплитудных зависимостей дислокационного ВТ $\delta(\epsilon)$ предварительно пластически деформированных необлученных и облученных нейтронами монокристаллов NaCl, KCl и KBr с помощью двухсоставного пьезокварцевого вибратора (продольные колебания на частоте $\nu = 10^5$ Гц) показали, что в данных кристаллах действительно можно выделить две области ВТ: АНВТ δ_1 и АЗВТ (когда дислокационные сегменты отрываются от точек закрепления) $\delta_2(\epsilon) = \delta(\epsilon) - \epsilon_1$. С облучением наблюдается смещение интервала амплитуд ϵ , разделяющего АНВТ и АЗВТ, в сторону больших амплитуд при общем снижении ВТ. Измерение

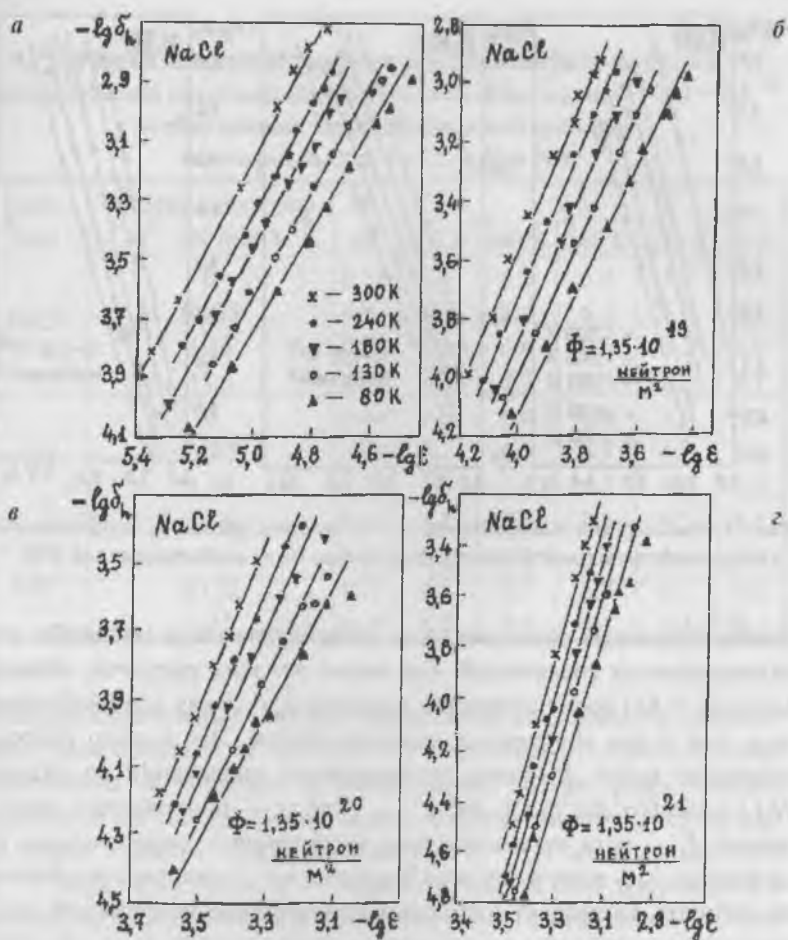


Рис. 2. Амплитудно-зависимая часть внутреннего трения δ_n необлученных (а) и подвергнутых нейтронному облучению (б—г) монокристаллов NaCl.

величины δ при облучении в области АНЗВТ значительно меньше, чем в области амплитудно-зависимого ВТ.

При проведении термоактивационного анализа процесса отрыва дислокаций от точек закрепления необходимо принимать во внимание амплитудно-зависимую часть ВТ $\delta_n(\epsilon)$. На рис. 2, 3 приведены

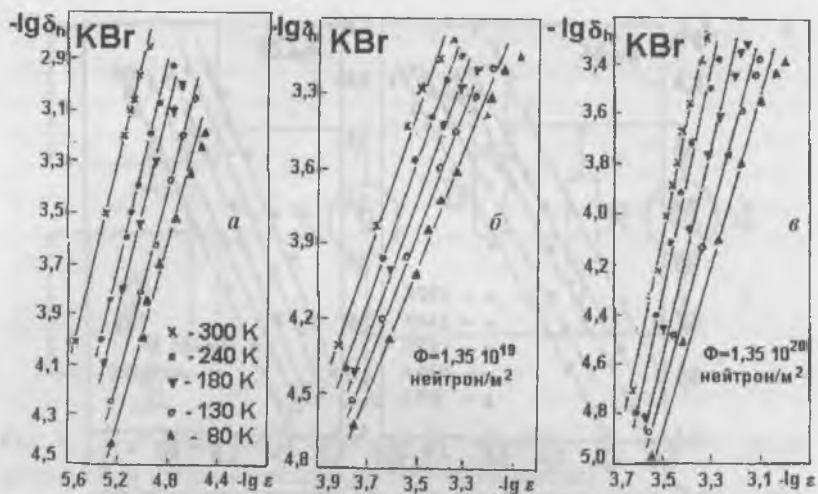


Рис. 3. Амплитудно-зависимая часть внутреннего трения δ_h необлученных (а) и подвергнутых нейтронному облучению (б, в) монокристаллов КВг.

соответствующие зависимости в логарифмическом масштабе для исследованных соединений. Как видно из этих рисунков, зависимость $\delta_h = f(\epsilon)$ носит степенной характер $\delta_h \sim \epsilon^n$ как для необлученных, так и для облученных монокристаллов. Это в свою очередь позволяет найти функцию распределения дислокаций по длинам $N(L) = \text{const} \{ \sigma^3 d [\sigma^2 \delta(\sigma)] / d\sigma \}_{\sigma = F/bl}$, где σ — приложенное напряжение, F — сила взаимодействия дислокации с закрепляющим ее дефектом, b — модуль вектора Бюргерса и L длина дислокационного сегмента. Поскольку в пределах применяемых напряжений соответствующие им деформации малы и можно считать $\sigma \sim \epsilon$, то с точностью до константы из приведенного выше соотношения, подставляя зависимость $\delta_h \sim \epsilon^n$, можно получить $N(L) = BL - (n + 4) = BL - m$, где B — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, функция распределения дислокаций по длинам носит степенной характер. В таблице приведены значения параметра m при разных флюенсах нейтронов.

Из таблицы видно, что с ростом облучения наблюдается монотонное увеличение значений m . Это обусловлено ростом с облуче-

Значения энергии активации H и параметра m функции распределения дислокационных сегментов по длинам $N(L) = BL^{-m}$ необлученных и облученных нейтронами монокристаллов NaCl, KCl и KBr

Кристалл	Флюенс нейтронов, 10^{20} нейтрон/м ²	H, эВ	M				
			300 К	240 К	180 К	130 К	80 К
NaCl	0	0.51	6.1	6.1	5.9	5.9	5.8
	0.135	0.68	6.4	6.4	6.3	6.2	6.1
	1.35	0.78	6.8	6.6	6.5	6.2	6.0
	13.5	0.87	8.3	8.3	8.2	8.2	8.1
KCl	0	0.50	6.0	6.0	6.0	5.9	5.8
	0.135	0.66	6.3	6.3	6.3	6.2	6.2
	1.35	0.77	6.5	6.4	6.4	6.0	5.8
	6.73	0.84	8.6	8.5	8.5	8.3	8.1
KBr	0	0.53	6.2	6.2	6.2	6.1	5.9
	0.135	0.72	6.8	6.7	6.7	6.7	6.2
	1.35	0.79	8.8	8.7	8.5	8.4	8.3

нием дополнительных центров закрепления дислокаций и увеличением доли коротких сегментов, что затрудняет их отрыв от точек закрепления и приводит к уменьшению потери колебательной энергии на колебательные процессы. Следует заметить, что согласно теории Гранато–Люкке зависимость $\delta_h = f(\epsilon)$ должна иметь вид $\delta_h = \epsilon^{-2} \exp(-A/\epsilon)$, здесь A — параметр теории. Эта зависимость в логарифмическом масштабе не описывается прямой линией и, следовательно, не соответствует установленным экспериментальным зависимостям.

Делая сечение $\delta_h = \text{const}$ на кривых рис. 2, 3, можно найти зависимость $T(\epsilon)$ и по формуле $H = kT \ln(\zeta v_0/v) = 9.86 \cdot 10^{-4} T(\epsilon)$ (эВ) определить зависимость энергии активации H от относительной амплитуды деформации $H(\epsilon)$. Здесь ζ — параметр, приблизительно равный 1, v_0 — собственная частота колебаний дислокации, $v = 10^5$ Гц — частота внешней вынуждающей силы. На рис. 4, 5 приведены зависимости энергии активации от приведенной относительной

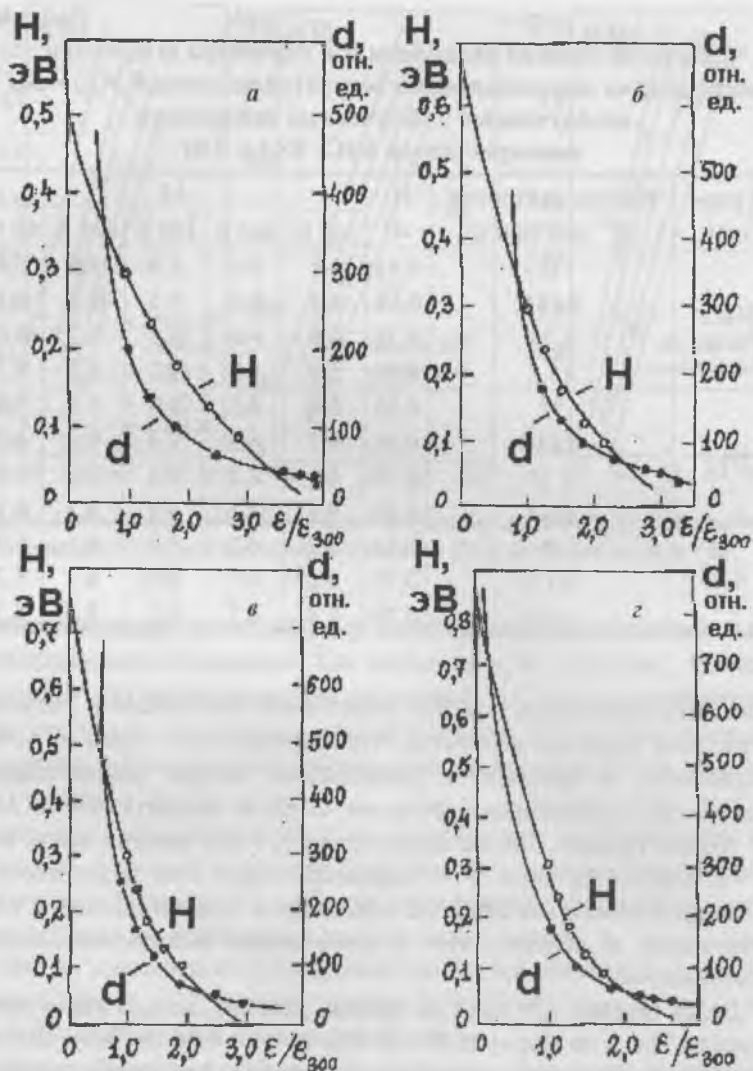


Рис. 4. Зависимости энергии активации H (○) и активационного расстояния d (●) от приведенного значения амплитуды деформации монокристаллов NaCl.

a — необлученные; b — z — облученные нейтронами (условия облучения те же, что на рис. 2).

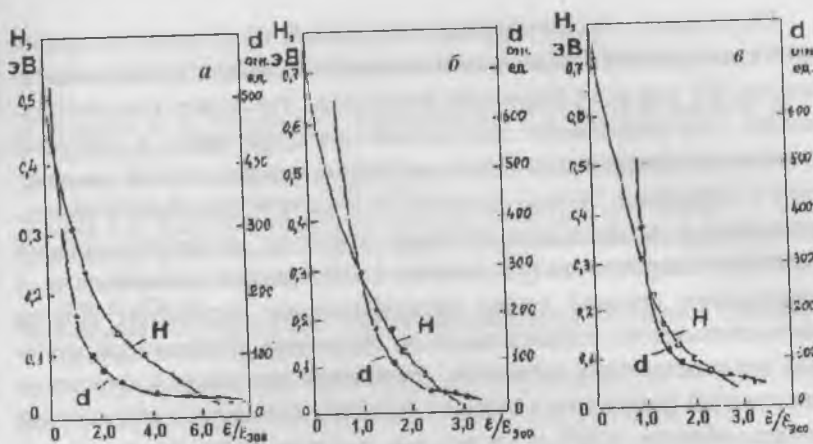


Рис. 5. Зависимости энергии активации H (○) и активационного расстояния d (●) от приведенного значения амплитуды деформации монокристаллов КВг. a — необлученные; $b, в$ — облученные нейтронами (условия облучения те же, что на рис. 3).

амплитуды деформации ϵ/ϵ_{300} (ϵ_{300} — амплитуда деформации при 300 К) для необлученных и облученных нейтронами NaCl, KCl и КВг. Экстраполяция $H = f(\epsilon/\epsilon_{300})$ на нулевое значение ϵ дает значение температуры T , при которой происходит отрыв дислокаций только за счет теплового движения. Соответствующая этой температуре H определяет величину энергии связи дислокации с закрепляющими ее центрами (см. таблицу). Увеличение флюенса нейтронов приводит к возрастанию энергии закрепления дислокаций.

Из сечения $\delta_h = \text{const}$ по формуле $\epsilon(T) \sim \sigma = F/bL$ [3] можно найти $F(T)$ и, используя приведенное выше соотношение для H , определить зависимость энергии активации от силы взаимодействия дислокации с центрами закрепления $H(F)$. Зная активационное расстояние $d = f(F)$ (где $d = -dH/dF$), можно найти функцию $F = f(d)$, которую интерпретируют как силовой закон взаимодействия дислокации с точками закрепления. Как видно из рис. 4 и 5, сила взаимодействия монотонно убывает с увеличением расстояния d .

Оптическое обесцвечивание облученных кристаллов не приводит к каким-либо заметным изменениям в амплитудных зависимостях ВТ для всех флюенсов нейтронов. Это может свидетельствовать, что закрепление дислокаций непосредственно с центрами окраски, а определяется взаимодействием упругих полей дислокаций с дефектами. Можно полагать, что часть наведенных и мигрировавших к дислокациям точечных дефектов становится новыми центрами закрепления (увеличение с облучением показателя n и уменьшение средней длины дислокационных сегментов). Другая часть связывается с имевшимися до облучения центрами закрепления дислокационных сегментов, увеличивая прочность закрепления дислокаций (смещение в сторону больших амплитуд с облучением начала области АЗВТ и увеличение энергии связи дислокаций с центрами закрепления).

При дальнейшем увеличении флюенса нейтронов исследуемые кристаллы становятся хрупкими.

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования амплитудной зависимости внутреннего трения в необлученных и облученных быстрыми нейтронами монокристаллах NaCl, KCl и KBr в интервале температур 80—300 К. Установлено, что изменение величины δ дислокационного ВТ при действии облучения в области амплитудно-зависимого ВТ значительно больше, чем в области амплитудно-независимого ВТ.

2. Функция распределения дислокаций по длинам носит степенной характер, который не меняется при воздействии нейтронного облучения. Сила взаимодействия дислокаций с точками закрепления монотонно убывает с увеличением активационного расстояния.

3. Увеличение флюенса нейтронов приводит к увеличению плотности центров закрепления, энергии взаимодействия дислокаций с ними, уменьшению средней длины дислокационных сегментов.

4. Закрепление дислокаций не связано непосредственно с центрами окраски, а определяется взаимодействием упругих полей дислокаций с дефектами.

Список литературы

1. *Постников В. С.* Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
2. *Кристал М. А., Головин С. А.* Внутреннее трение и структура металлов. М.: Металлургия. 1976. 376 с.
3. *Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л.* Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
4. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
5. *Инденбом В. Л., Чернов В. М.* К теории дислокационного гистерезиса // В кн.: «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах». М.: Наука, 1972. С. 87—95.
6. *Инденбом В.Л., Чернов В.М.* Теория дислокационного гистерезиса. Обнинск: Препринт ФЭК-215, 1970. 75 с.

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА КРИСТОФФЕЛЯ И ЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов

Для нахождения скоростей распространения упругих волн в кристаллах необходимо рассмотреть уравнения движения, которые в отсутствие объемных сил имеют вид [1]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \quad (1)$$

Здесь C_{ijkl} — компоненты тензора модулей упругости; u_i — компоненты вектора колебательного смещения частиц в волне; ρ — плотность кристалла. Для плоской монохроматической упругой волны они переписуются в виде $\rho \omega^2 u_i = C_{ijkl} k_j k_k u_l$ или

$$(C_{ijkl} n_j n_k - \rho V^2 \delta_{il}) u_0 p_l = 0, \quad (2)$$

где u_0 — амплитуда волны; p_x, p_y, p_z — компоненты вектора поляризации (единичный вектор, совпадающий по направлению с вектором колебательного смещения частиц); n_i — компоненты вектора волновой нормали \vec{n} ; $\vec{k} = (\omega/V) \vec{n}$ — волновой вектор и $V = \omega/k$ — фазовая скорость упругой волны. Из (2) следуют уравнения

$$C_{ijkl} n_j n_k p_l = \rho V^2 p_i, \quad (3)$$

которые называются уравнениями Кристоффеля.

Прямая задача Кристоффеля состоит в расчете скоростей упругих волн и направлений поляризации по известным значениям модулей упругости кубических кристаллов C_{11}, C_{12}, C_{44} [1, 2]. Фазовые скорости упругих волн вычисляются путем решения системы уравнений

$$\begin{cases} a l^2 p_x + b l m p_y + b n l p_z = H_i p_x, \\ b l m p_x + a m^2 p_y + b m n p_z = H_i p_y, \\ b n l p_x + b m n p_y + a n^2 p_z = H_i p_z. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $a = C_{11} - C_{44}$, $b = C_{12} + C_{44}$, $c = a - b$, $H_i = \rho V_i^2 - C_{44}$, (l, m, n) — компоненты волнового вектора i -ой моды упругой волны ($i = 1$ —

квазипродольная, $i = 2$ — быстрая квазипоперечная, $i = 3$ — медленная квазипоперечная моды упругой волны). Уравнения (1) позволяют определить значений H_i и компоненты p_x, p_y, p_z . Решение системы (4) приводит к характеристическому уравнению Грина–Кристоффеля:

$$H^3 - aH^2 + c(a + b)\Sigma H - c^2(a + 2b)\Pi = 0. \quad (5)$$

Здесь $\Sigma = l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2$, $\Pi = l^2 m^2 n^2$ называются, соответственно, Σ — нонором, Π — септором [1].

Уравнение (5) — третьей степени. Оно имеет в общем случае три различных решения. В направлениях кристаллографических осей [001], [111] квазипоперечные волны имеют одинаковые значения скоростей. В этих случаях уравнение (5) факторизуется, то есть разлагается на множители. Если решать уравнение Грина–Кристоффеля тригонометрическим способом [3], то в кристаллографических направлениях, близких к вышеуказанным, могут наблюдаться посторонние решения. Этот недостаток исчезает при решении кубического уравнения численным методом.

Обратная задача Кристоффеля распадается на две — по известным значениям фазовых скоростей определить направления волновых нормалей для данной моды упругой волны и по известным направлениям поляризации найти направления волновой нормали. Решим сначала первую часть обратной задачи Кристоффеля. Преобразуем уравнение Грина–Кристоффеля к виду:

$$\Pi = \frac{c(a + b)H}{c^2(a + 2b)} \Sigma + \frac{H^3 - aH^2}{c^2(a + 2b)} = a_1 \Sigma + a_0. \quad (6)$$

Это уравнение связывает между собой ноноры и септоры. Для решения уравнения (6) необходимо найти коэффициенты a_0 и a_1 . Например, скорость квазипродольной волны в КС1 изменяется от 3649 до 4481 м/с. Мы выбираем значения скоростей 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300 и 4400 м/с. Для каждого значения скорости по формуле $H_i = \rho V_i^2 - C_{44}$ рассчитываем H_i .

Составим вспомогательное уравнение, корнями которого будут квадраты компонентов волнового вектора

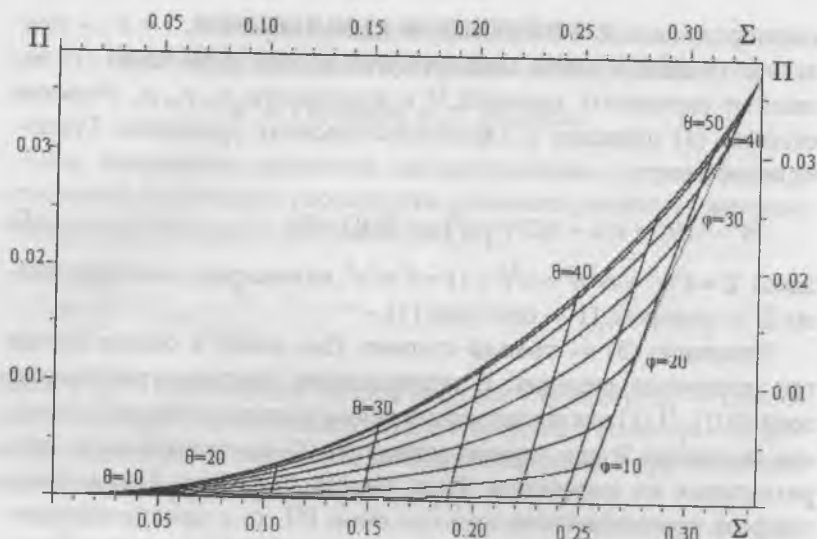


Рис. 1. Ноноры и септоры для соответствующих значений полярного φ и азимутального углов θ .

$$\begin{aligned} (Z - l^2)(Z - m^2)(Z - n^2) &= \\ &= Z^3 - (l^2 + m^2 + n^2)Z^2 + (l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)Z - l^2m^2n^2, \end{aligned}$$

или

$$Z^3 - Z^2 + \Sigma Z - \Pi = 0, \quad (7)$$

Для построения графика сетки сферических координат компоненты единичного вектора $\vec{n} \rightarrow [nlm]$ выразим через полярный угол φ и азимутальный угол θ :

$$l = \sin \theta \cos \varphi, \quad m = \sin \theta \sin \varphi, \quad n = \cos \theta. \quad (8)$$

Выбирая последовательный ряд значений полярного $\varphi = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 45^\circ$ и азимутального $\theta = 0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 45^\circ, 50^\circ, 55^\circ$ углов, были рассчитаны величины нонора Σ и септора Π (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что область изменения септора Π и нонора Σ представляет собой криволинейный треугольник с вершинами со-

Коэффициенты в уравнении (6) для КС1

Скорость V , м/с	a_0	a_1	Моды
3700	0.2264158	0.8084009	Квазипродольная
3900	0.2259143	0.9249426	
4100	0.1946286	1.047618	
4300	0.1193984	1.176427	
4500	$1.570212 \cdot 10^{-2}$	1.31137	
1800	$4.702179 \cdot 10^{-5}$	$7.17687 \cdot 10^{-3}$	Квазипоперечная
2000	$3.733908 \cdot 10^{-3}$	0.0654477	
2200	$1.393078 \cdot 10^{-2}$	0.1298523	
2400	$3.117396 \cdot 10^{-2}$	0.2003907	
2600	0.0554317	0.2770629	
2800	$8.593531 \cdot 10^{-2}$	0.3598688	
4000	0.2527367	0.9427077	Квазипродольная
4200	0.231776	1.062989	Теория
4400	0.1724946	1.189137	
4600	$6.106395 \cdot 10^{-2}$	1.321152	
4800	0.1189643	1.459035	
2100	$7.253871 \cdot 10^{-3}$	$9.267516 \cdot 10^{-2}$	Квазипоперечная
2300	$1.982418 \cdot 10^{-2}$	0.157216	Теория
2500	$3.915232 \cdot 10^{-02}$	0.2276243	
2700	0.0651456	0.3038998	
2900	$9.705474 \cdot 10^{-2}$	0.3860428	
3100	0.133318	0.4740531	

ответствующими значениям Σ и Π для кристаллографических направлений $\langle 001 \rangle$ ($\Sigma = 0$, $\Pi = 0$), $\langle 101 \rangle$ ($\Sigma = 0.25$, $\Pi = 0$) и $\langle 111 \rangle$ ($\Sigma = 1/3$, $\Pi = 1/27$). Каждой точке внутри этого треугольника соответствует определенное кристаллографическое направление. В треугольнике проведены линии, показывающие величины азимутального угла θ и полярного угла φ . Для описания физических свойств кубического кристалла достаточно описывать свойства в этом базо-

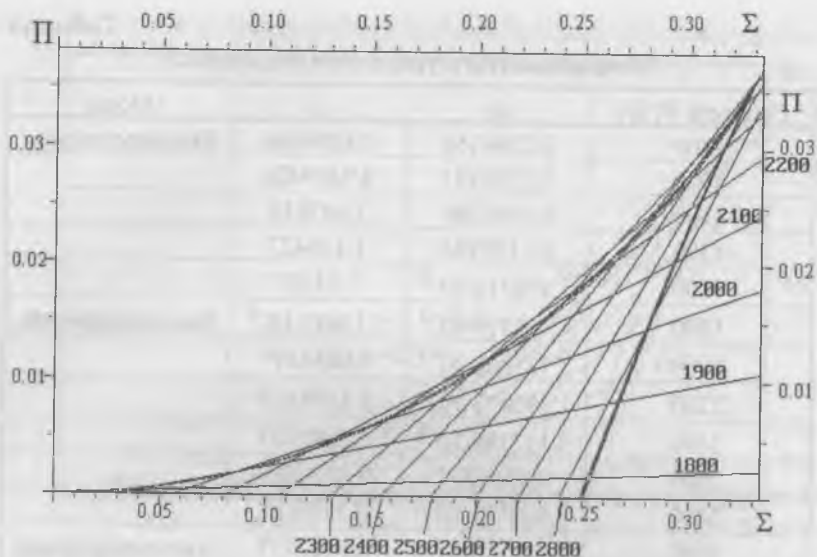


Рис. 2. Скорости квазипродольных волн в КСl для соответствующих значений углов φ и θ .

вом треугольнике. Физические свойства в других кристаллографических направлениях получаются путем преобразований этих направлений в базовом треугольнике с помощью операций симметрии.

Значения коэффициентов a_0 , a_1 уравнения (6), приведенные в таблице, были получены, используя экспериментальные и теоретические данные (модель поляризуемых ионов). С использованием данных таблицы, были построены графики зависимостей $\Pi = f(\Sigma)$ для квазипродольной волны (рис. 2).

Каждая точка линии $V = \text{const}$ (рис. 2) внутри криволинейного треугольника соответствует определенному кристаллографическому направлению. Таким образом, решена обратная задача Кристоффеля для квазипродольной волны.

На рис. 3 приведены графики скоростей квазипоперечных упругих волн в координатной плоскости $\Pi - \Sigma$. Медленные и быстрые моды квазипоперечной волны могут иметь одно и то же значение скорости (например, 1800 м/с для КСl). Значит, для этих мод будет

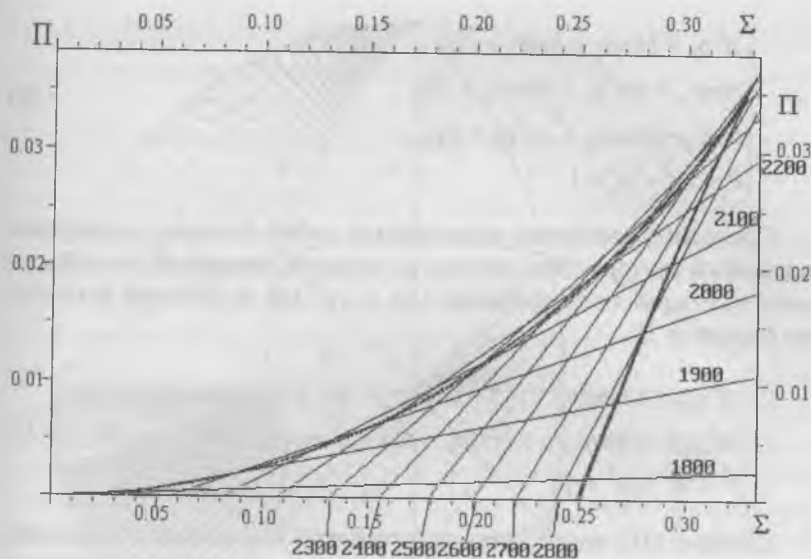


Рис. 3. Скорости квазиперечных волн в КС1 для соответствующих значений углов φ и θ .

одно уравнение (6) и на рис. 3 будет одна и та же линия $V = \text{const}$. Каждая точка на этой линии внутри криволинейного треугольника соответствует определенному кристаллографическому направлению. При пересечении этой линии с криволинейным треугольником получается два отрезка линии, находящихся внутри криволинейного треугольника. При этом отрезок, расположенный вблизи начала координат «П—Σ», соответствует быстрой моде, а второй отрезок линии — медленной. Для скоростей $V_i > V_{q[111]}$ при пересечении линии $V = \text{const}$ с треугольником образуется только один отрезок. Эти значения скоростей может иметь только быстрая мода квазиперечной волны.

Таким образом, можно найти кристаллографические направления, в которых фазовая скорость имеет заданные значения скоростей, и решить первую часть обратной задачи Кристоффеля.

Вторая часть обратной задачи состоит в том, что по заданным векторам поляризации определяют волновые нормали и фазовые скорости. Запишем уравнения Кристоффеля в виде

$$\begin{cases} al^2 p_x + blmp_y + bnlp_z = Hp_x, \\ blmp_x + am^2 p_y + bmn p_z = Hp_y, \\ bnlp_x + bmn p_y + an^2 p_z = Hp_z. \\ l^2 + m^2 + n^2 = 1. \end{cases} \quad (9)$$

Последнее уравнение представляет собой условие нормировки волнового вектора. Это система из четырех уравнений второй степени с четырьмя неизвестными l, m, n, H . При ее решении исключаем параметр H :

$$\begin{cases} al^2 p_x p_y + blm(p_y^2 - p_x^2) + bnl p_y p_z - am^2 p_x p_y - bmn p_x p_z = 0, \\ al^2 p_x p_z + blm p_y p_z + bnl(p_z^2 - p_x^2) - bmn p_x p_y - an^2 p_x p_z = 0, \\ l^2 + m^2 + n^2 = 1. \end{cases} \quad (10)$$

Система (10) однородная относительно компонент волнового вектора. Для ее решения вводим параметры $x = m/l, y = n/l$. Обозначая коэффициенты при неизвестных в уравнениях (10) как $K_{11} = ap_x p_y, K_{12} = b(p_y^2 - p_x^2)$ и т. д., после сокращения получаем

$$\begin{cases} K_{11} + K_{12}x + K_{13}y + K_{14}x^2 + K_{15}xy = 0, \\ K_{21} + K_{22}x + K_{23}y + K_{24}xy + K_{25}y^2 = 0, \\ l^2 = \frac{1}{1 + x^2 + y^2}. \end{cases} \quad (11)$$

Выражая y из первого уравнения системы (11) и подставляя его во второе уравнение этой же системы, получаем уравнение четвертой степени относительно x :

$$\begin{aligned} & (K_{11}K_{11}K_{25} + K_{11}K_{13}K_{23} - K_{11}K_{13}K_{25})x^4 + \\ & + (K_{11}K_{15}K_{23} - K_{13}K_{14}K_{24} - K_{13}K_{15}K_{24} + K_{15}K_{15}K_{22} - \\ & - 2K_{12}K_{14}K_{21})x^3 + (K_{13}K_{13}K_{15} + K_{15}K_{15}K_{21} - K_{12}K_{12}K_{21} - \\ & - K_{12}K_{15}K_{22} + K_{11}K_{13}K_{22} - K_{11}K_{15}K_{23} - K_{12}K_{15}K_{23})x^2 + \\ & + (K_{13}^2 - 2K_{11}K_{12}K_{21} + 2K_{13}K_{15}K_{21} - K_{12}K_{13}K_{22} - K_{11}K_{13}K_{23})x - \\ & - K_{11}K_{11}K_{21} - K_{11}K_{13}K_{22} = 0. \end{aligned}$$

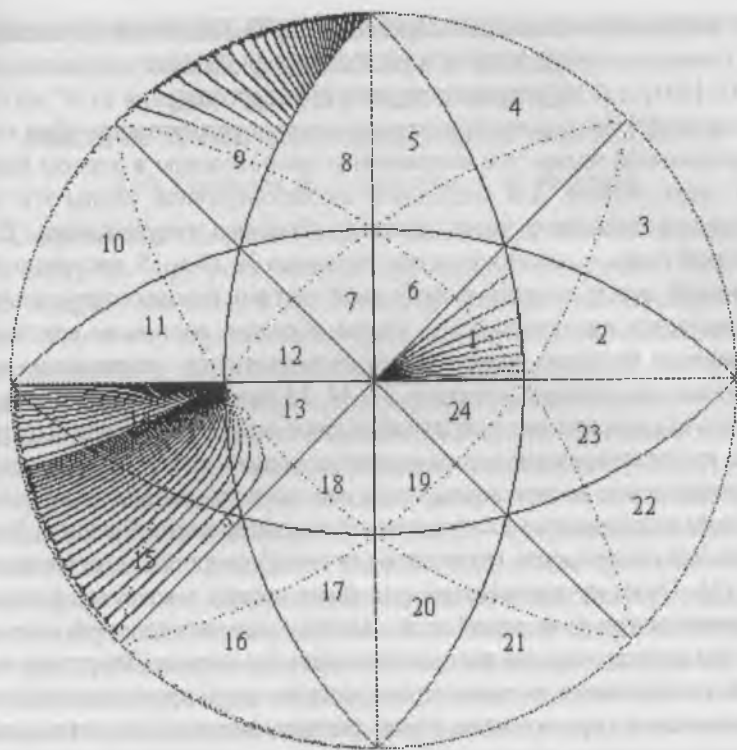


Рис. 4. Стереографические проекции направлений поляризации кристалла КСl.

Стереографическая проекция разделена на базовые треугольники, имеющие вершины в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Пунктирные линии — плоскости (111).

Это уравнение имеет четыре корня. Таким образом, одному направлению поляризации в общем случае соответствует четыре волновых вектора. Как известно, в кубических кристаллах существует только три моды упругих волн. Чтобы объяснить полученную ситуацию мы рассмотрим связь между волновыми векторами и направлениями поляризации в рамках прямой задачи Кристоффеля.

На рис. 4 приведены стереографические проекции направлений поляризации упругих волн для кристалла КСl. Выбирая определен-

ные направления волновой нормали в первом базовом треугольнике (имеющем вершины в кристаллографических направлениях [001], [101] и [111]), такие, что угол φ имеет значения от 0° до 45° (с шагом 5°) были рассчитаны направления поляризации. Для квазипродольной волны эти направления расположены в первом базовом треугольнике. Для медленной квазипоперечной волны эти направления занимают часть девятого базового треугольника. Для быстрой моды — полностью треугольники № 14 и 15, частично 13. Границей между занятой и свободной частями базовых треугольников является плоскость (111). Таким образом, волновым векторам из первого базового треугольника соответствуют направления поляризации из первого, девятого, 13, 14, 15 базовых треугольников.

Результаты решения обратной задачи показывают, что быстрая мода квазипоперечной волны имеет несколько скоростей для одного направления поляризации, тогда как имеются направления поляризации запрещенные для медленной квазипоперечной волны. Указательная поверхность групповой (лучевой) скорости многополостная [5]. Поэтому имеются направления лучей, в которых распространяются три луча одной моды. Однако нет направлений, в которых бы данная мода не распространялась бы совсем. Запретная область поляризации должна играть важную роль при рассмотрении преломления упругих волн. Наши расчеты показывают, что существуют плоскости поляризации, в которых не может распространяться медленная мода квазипоперечной упругой волны. Значит, для этих плоскостей должны быть особенности в законе преломления упругих волн.

Список литературы

1. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
2. Musgrave M. J. P. Crystal Acoustics. San Francisco: Holden Day, Inc. Publ., 1970. 580 p.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1974. 832 с.
4. Гурченко А. А., Ульянов В. Л. Влияние всестороннего гидростатического сжатия на упругие свойства монокристаллов галогенидов натрия и калия // Изв. вузов СССР. Физика. 1985. №10. С. 71–75.
5. Александров К. С. // В сб.: «Проблемы современной кристаллографии». М.: Наука, 1975. С. 327–374.

СТЕРЕОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ УКАЗАТЕЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАЗОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН ДЛЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИ СЖАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

Современные теоретические и экспериментальные исследования модулей упругости ионных кристаллов, адекватно отражающих природу сил связи в них, в области напряжений, меньших предела текучести, определяются проблемами физики анизотропных диэлектриков и физической акустики кристаллов. В настоящее время литературные данные по скоростям распространения упругих волн (продольных и поперечных) в ионных кристаллах приводятся только для кристаллографических направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$, т. е. направлений, в которых распространяются чисто продольные и поперечные упругие волны [1—4]. Практически отсутствуют сведения о скоростях упругих волн в произвольном кристаллографическом направлении для ионных кристаллов, подвергнутых гидростатическому сжатию. А именно эти сведения позволяют судить об анизотропии акустических характеристик кристаллов.

Для описания скоростей распространения упругих волн в произвольном кристаллографическом направлении используют понятие указательной поверхности фазовых скоростей V_i упругих волн [5]. Для построения этих поверхностей из некоторой точки (начала сферической системы координат) необходимо провести всевозможные лучи в соответствующем направлении и отложить на них в выбранном масштабе значения V_i . Для более полной информации об анизотропии акустических характеристик кристаллов необходимо рассмотреть стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей упругих волн, позволяющие определить скорости волн в любом заданном направлении, в котором фазовая скорость волны имеет определенное значение. Отсутствие в литературе данных о стереографических проекциях указательных поверхностей фазовых скоростей упругих волн в гидростатически сжатых ионных диэлектриках и определило основную задачу данной работы — исследование анизотропии фазовых скоростей упругих волн в подвергнутых гидростатическому сжатию монокристал-

лах галогенидов щелочных металлов на основании анализа вида стереографических проекций указательных поверхностей упругих волн в этих диэлектриках.

Уравнение Кристоффеля

Для нахождения фазовых скоростей распространения упругих волн V в кристаллах необходимо рассмотреть уравнение Кристоффеля:

$$c_{ijkl}n_j n_k p_l = \rho V^2 p_i, \quad (1)$$

где c_{ijkl} — модули упругости (в матричной форме обозначаются как c_{ik} [4]); p_i — компоненты вектора поляризации \vec{p} ; n_i — компоненты вектора волновой нормали \vec{n} ; ρ — плотность кристалла. Для каждой кристаллографической системы (сингонии), решая уравнения (1), можно найти фазовые скорости и их векторы поляризации в различных направлениях кристалла. При этом, если вектор поляризации совпадает с вектором волновой нормали, то волна является чисто продольной; если $\vec{p} \perp \vec{n}$, то волна будет чисто поперечной (сдвиговой). В остальных случаях волны не являются чисто продольными или поперечными. Волна, у которой угол между векторами поляризации и волновой нормали наименьший, называется квазипродольной, а другие упругие волны — квазипоперечными [5].

Для ионных кристаллов кубической сингонии уравнение (1) можно записать в безразмерном виде [6]:

$$Z^3 - Z^2 + (1 - k^2) \Sigma Z - (1 - k^2)(1 + 2k) \Pi = 0. \quad (2)$$

Решая уравнение (2), определяют фазовые скорости упругих волн

$$v_i = \sqrt{\frac{a(Z_i + L)}{\rho}} \quad (3)$$

и компоненты вектора поляризации p_j ($j = 1, 2, 3$):

$$p_j = \frac{n_j}{Z_i - (1 - k)n_j^2}. \quad (4)$$

Здесь $Z_i = (\rho V_i^2 - c_{44})k / (c_{12} + c_{44})$; $k = (c_{12} + c_{44}) / (c_{11} - c_{44})$;
 $L = c_{44} / (c_{11} - c_{44})$; $\Sigma = n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2$; $\Pi = n_1^2 n_2^2 n_3^2$; $a = c_{11} - c_{44}$.
 При этом угол между векторами \vec{p} и \vec{n} находится из соотношения

$$\cos \delta = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3}{\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует, что вектор поляризации и угол отклонения его от волновой нормали являются функциями параметра k , который назовем фактором акустической анизотропии (по аналогии с фактором $A = 2c_{44} / (c_{11} - c_{12})$ упругой анизотропии [4]).

Безразмерные параметры Z_i и параметры Σ и Π для направлений $[100]$, $[110]$, $[111]$ имеют вид

Направление	Σ	Π	Z_1	Z_2	Z_3
$[100]$	0	0	1	0	0
$[110]$	1/4	0	$(1+k)/2$	$(1-k)/2$	0
$[111]$	1/3	1/27	$(1+2k)/3$	$(1-k)/3$	$(1-k)/3$

Видно, что зависимости Z_i от фактора акустической анизотропии k являются линейными для всех трех кристаллографических направлений в кристаллах кубической сингонии.

Записав коэффициенты уравнения Кристоффеля Σ и Π в сферической системе координат ($n_1 = \cos \varphi \sin \theta$, $n_2 = \sin \varphi \sin \theta$, $n_3 = \cos \theta$):

$$\begin{cases} \Sigma = \sin^4 \theta \sin^2 \varphi + \sin^2 \theta \cos^2 \varphi, \\ \Pi = \sin^4 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi, \end{cases} \quad (6)$$

можно показать, что: 1) функция $\Sigma = f(\varphi, \theta)$ достигает минимума при $\varphi = 0^\circ$ и $\theta = 0^\circ$ (кристаллографические направления $\langle 100 \rangle$) и максимума при $\varphi = 45^\circ$ и $\theta = 55^\circ$ (направления $\langle 111 \rangle$); 2) функция $\Pi = f(\varphi, \theta)$ имеет минимальное значение ($\Pi = 0$) во всех направлениях плоскостей типа (001) и имеет максимальное значение ($\Pi = 1/27$) при $\varphi = 45^\circ$ и $\theta = \arccos(\sqrt{3}/3)$ (направление $[111]$). Было показано [6], что стереографические проекции указательной поверхности Σ похожи на стереографическую проекцию нонора — неприводимого тензора четвертого ранга для кубической сингонии

класса $m\bar{3}m$, а стереографическая проекция указательной поверхности Π похожа на стереографическую проекцию указательной поверхности септора — неприводимого тензора третьего ранга для кубической сингонии класса $\bar{4}3m$ [5].

Если воспользоваться методом кубических гармоник [7, с. 28], то можно представить Z_1 (для квазипродольной упругой волны) и Z_2 (для квазипоперечной волны) в виде

$$\begin{cases} Z_1 = 1 + 2(k - 1) \Sigma, \\ Z_2 = 9(1 - k) \Pi. \end{cases} \quad (7)$$

Из соотношений (3) и (7) следует, что стереографическая проекция фазовой скорости квазипродольной упругой волны должна быть подобна стереографической проекции Σ , а стереографическая проекция указательной поверхности для квазипоперечной (медленной) упругой волны должна быть похожа на стереографическую проекцию Π .

Стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей упругих волн в гидростатически сжатых кристаллах с решеткой типа NaCl

Нами были проведены экспериментальные исследования модулей упругости монокристаллов галогенидов натрия и калия импульсным эхо-методом в области гидростатического сжатия до 1 ГПа [8, 9]. С учетом литературных данных (для $p > 1$ ГПа) [1, 2, 4] результаты этих исследований для монокристалла KCl приведены в табл. 1 (совместно с параметрами k и L).

Полученные данные позволили рассчитать изменения фазовых скоростей упругих волн в направлениях кристаллографических осей второго, третьего и четвертого порядков (табл. 2). Экспериментальные значения $c_{ik}(p)$ и $V_i(p)$, $V_j(p)$ для KCl приведены для фазы B1 со структурой типа NaCl.

На рис. 1—3 приведены стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей квазипродольной V_1 , квазипоперечных V_{11} (быстрой) и V_{12} (медленной) упругих волн в KCl, подвергнутых всестороннему сжатию. Ввиду того, что формы указательных поверхностей одинаковы для всех октантов, то приводятся

Таблица 1

Влияние всестороннего сжатия на плотность ρ (в 10^3 кг/м³)
и модули упругости c_{ik} (в 10^{10} Па) хлористого калия
и изменение с давлением k и L

p , ГПа	ρ , кг/м ³	c_{11}	c_{12}	c_{44}	K	L
0	1.9864	3.989	0.725	0.625	0.401	0.185
0.2	2.0078	4.245	0.757	0.617	0.378	0.176
0.4	2.0283	4.502	0.789	0.609	0.359	0.156
0.6	2.0479	4.758	0.821	0.602	0.342	0.144
0.8	2.0667	5.015	0.853	0.594	0.327	0.134
1.0	2.0848	5.271	0.885	0.586	0.313	0.125
1.2	2.1022	5.527	0.917	0.578	0.302	0.116
1.4	2.1191	5.784	0.949	0.570	0.291	0.109
1.6	2.1354	6.040	0.981	0.563	0.281	0.102
1.8	2.1511	6.293	1.013	0.555	0.273	0.096

Таблица 2

Изменения фазовых скоростей упругих волн V (в м/с)
при гидростатическом сжатии КС1

p , ГПа	$V_{П1001}$	$V_{П1101}$	$V_{П1111}$	$V_{П1001}$	$V_{П1101}$	$V_{П1111}$
0	4481	3875	3650	1774	2866	2555
0.2	4598	3941	3696	1753	2947	2611
0.4	4711	4006	3741	1733	3025	2665
0.6	4820	4070	3786	1715	3100	2718
0.8	4926	4132	3830	1695	3173	2770
1.0	5028	4197	3874	1677	3243	2820
1.2	5128	4252	3916	1658	3311	2868
1.4	5224	4310	3959	1640	3378	2916
1.6	5318	4368	4001	1624	3442	2962
1.8	5409	4423	4041	1606	3503	3007

стереографические проекции только для одного октанта при данном давлении.

С ростом гидростатического давления возрастает упругая анизотропия кристалла [4], что приводит к увеличению числа линий

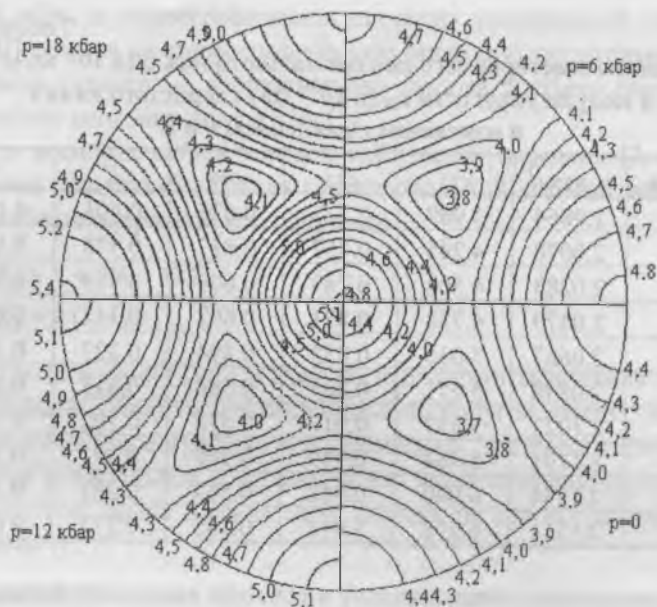


Рис. 1. Стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей V_1 (в км/с) квазипродольных упругих волн в гидростатически сжатых монокристаллах KCl.

уровня скоростей упругих волн. С ростом гидростатического сжатия величина фазовой скорости квазипродольной волны возрастает во всех направлениях (рис. 1). Вблизи направлений $\langle 100 \rangle$ линии уровня похожи на окружности, а в направлениях $\langle 111 \rangle$ форма линий близка к треугольной. Это говорит о том, что имеет место относительно большее изменение скорости для направлений, близких к $\langle 111 \rangle$, чем для направлений, близких к $\langle 100 \rangle$. Поэтому следует обращать внимание на более точную оценку углов разориентации при изготовлении образцов для исследования их акустических и упругих характеристик.

Стереографические проекции указательных поверхностей V_1 похожи на стереографические проекции нонора — неприводимого тензора четвертого ранга для кубической сингонии класса $m\bar{3}m$.

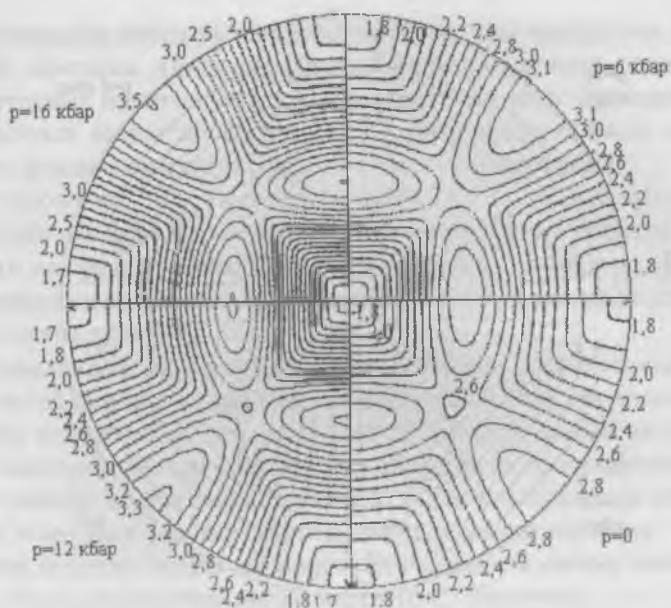


Рис. 2. Стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей V_{11} (в км/с) квазиперечных упругих волн в гидростатически сжатых кристаллах KCl.

На рис. 2 приведены стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей быстрой квазиперечной волны. Эти скорости отличаются анизотропией, что приводит к большому количеству линий уровня в проекциях. Форма линий около $\langle 100 \rangle$ похожа на квадраты, около $\langle 110 \rangle$ на эллипсы, большая ось которых ориентирована в $[111]$.

В направлениях $\langle 100 \rangle$ фазовая скорость квазиперечной волны V_{11} убывает, а в $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ возрастает при сжатии. Можно заметить, что кристаллографические направления скорости 2.0 км/с для давлений $p = 0$ и $p = 6$ кбар практически совпадают. Поэтому можно ожидать, что для быстрой моды квазиперечной упругой волны имеются кристаллографические направления, в которых фазовая скорость не зависит от давления.

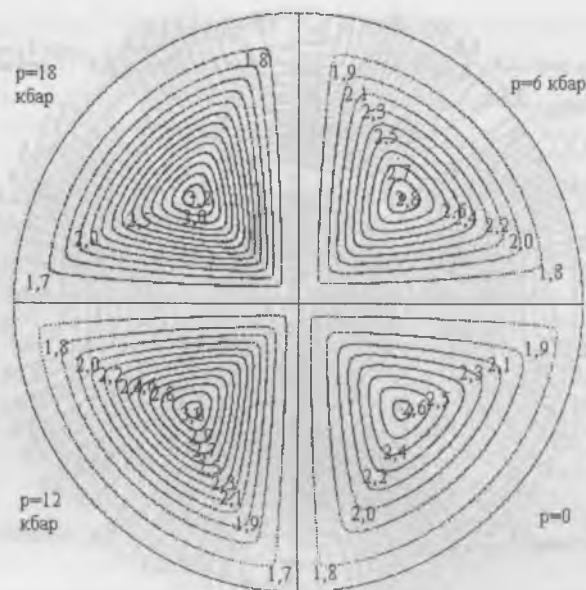


Рис. 3. Стереорафические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей V_{Ω} (в км/с) квазипоперечных упругих волн в гидростатически сжатых кристаллах KCl.

Стереорафические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей медленной моды квазипоперечной волны похожи на стереорафические проекции септора — неприводимого тензора третьего ранга для кубической сингонии класса $\bar{4}3m$.

Для KCl соотношения между скоростями продольных и поперечных волн $V_{\parallel 100} > V_{\parallel 110} > V_{\parallel 111}$ и $V_{\perp 110} > V_{\perp 111} > V_{\perp 100}$ сохраняются в области давлений, меньших давления фазового перехода из фазы B1 (с решеткой типа NaCl) в фазу B2 (с решеткой типа CsCl).

Заключение

Исследована анизотропия квазипродольных и квазипоперечных упругих волн в подвергнутых гидростатическому сжатию ионных монокристаллах KCl на основании анализа вида стереорафических проекций указательных поверхностей фазовых скоростей. Рассмотрены уравнения Кристоффеля и их решения (точное и приближен-

ное, используя метод кубических гармоник) для кристаллов кубической сингонии. Приведены виды стереографических проекций указательных поверхностей для скоростей этих волн. С увеличением давления возрастает анизотропия и увеличивается число линий уровня фазовых скоростей упругих волн различного типа.

Установлено, что стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей квазипродольных упругих волн похожи на стереографические проекции нонора, а стереографические проекции медленной моды квазипоперечной волны на стереографические проекции септора.

Приведенные стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей можно использовать как номограммы для определения скоростей упругих волн в любом заданном кристаллографическом направлении подвергнутого гидростатическому сжатию ионного монокристалла и для установления направлений, в которых фазовая скорость имеет заданное значение.

В заключение авторы выражают благодарность своему спонсору ОАО «Томскгаз» (Генеральный директор С. Жвачкин).

Список литературы

1. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Акустические кристаллы: Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
2. Францевич И. И., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
3. Никаноров С. П., Кароашов Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1979. 260 с.
4. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Наука, 1986. 136 с.
5. Гурченко А. А., Ульянов В. Л. Влияние всестороннего гидростатического сжатия на упругие свойства монокристаллов галогенидов натрия и калия // Изв. вузов СССР. Физика. 1985. №10. С. 71—75.
6. Гурченко А. А., Ульянов В. Л. Стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей упругих волн для гидростатически сжатых монокристаллов галогенидов щелочных металлов // Изв. вузов СССР. Физика. 1992. №5. С. 128.
7. Физическая акустика. Т. III. Ч. Б. Динамика решетки. М.: Мир, 1968. 392 с.
8. Гурченко А. А., Кучин В. А., Ульянов В. Л. Изменение модулей упругости галогенидов натрия при всестороннем сжатии // Изв. вузов. Физика. 1983. № 5. С. 121—124.
9. Гурченко А. А., Ульянов В. Л. Влияние всестороннего гидростатического сжатия на упругие свойства монокристаллов галогенидов натрия и калия // Изв. Вузов. Физика. 1985. №10. С. 71—75.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ТОРМОЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки

В настоящей работе приведены результаты теоретического вычисления коэффициента динамического торможения дислокаций для монокристаллов хлористого натрия в температурном диапазоне 4.2—300 К и экспериментальные данные для монокристаллов NaCl различной степени чистоты, полученные резонансным методом с использованием составного пьезоэлектрического вибратора.

Современные теоретические представления о динамическом торможении дислокаций в кристаллических диэлектриках

Динамическое торможение дислокаций обусловлено взаимодействием движущихся дислокаций с элементарными возбуждениями кристалла и происходит за счет диссипации энергии в фоновой подсистеме кристалла. Существенный вклад в вязкое торможение дислокаций вносят механизмы, связанные с ангармоническими эффектами [1—3]. В основе таких механизмов вязкого торможения дислокаций в диэлектрических кристаллах лежит явление рассеяния фононов в упругом поле движущейся дислокации (фононный ветер). Торможение происходит вследствие оттока энергии от дислокации к фоновой подсистеме кристалла. Коэффициент динамического торможения $B_{вет}$, обусловленный проявлением механизма фононного ветра, для прямолинейной дислокации с радиусом ядра R и в Дебаевском приближении спектра частот фононов, определяется выражением:

$$B_{вет} = (gh/2\pi b^3)(k_D b/2\pi)^5 f_1(T/\Theta); \quad (1)$$

$$f_1(x) = x^{5/2} \int_0^{1/x} \frac{e^{-t} \arctg(\beta x t) dt}{(e^t - 1)^2 \beta x t}; \quad (2)$$

где $x = T/\Theta$, Θ — температура Дебая, $k_D = 2\pi k\Theta/v_l h$ — Дебаевская граница в спектре фононов, v_l — скорость поперечных упругих волн, $\beta = 2k_D R$, k и h — постоянные Больцмана и Планка. Функция g зависит от типа дислокации (винтовой или краевой) и модулей

упругости третьего порядка l, m, n (в записи Мурнагана). Для винтовой g^s и краевой g^{kp} дислокаций функция g имеет вид [2]:

$$g^s = 4 + (n/G + 6)^2;$$

$$g^{kp} = 1/G^2[(1 - 2\mu)/(1 - \mu)^2] \cdot (16.49m^2 + 0.76n^2 - 4.94mn + 13.34K^2 + 55.5G^2 + 23.54Km - 3.85Kn + 4.86Gm + 30.33Gn + 5.78KG) + 1/G^2(1 - \mu)^2(0.63n^2 + 17.41G^2 + 5.93Gn).$$

Здесь K — модуль всестороннего сжатия; G — модуль сдвига, определяемый через модули упругости третьего порядка c_{igk} как $G = (1/2)(c_{11} - c_{12})$; μ — коэффициент Пуассона. Модули упругости l, m, n определяются через модули упругости третьего порядка c_{igk} [3]: $l = 1/2c_{112}$; $m = (1/4)(c_{111} - c_{112})$; $n = (1/2)(c_{111} - c_{112} + 2c_{123})$. Из соотношений [1] и [2] следует $B_{вет} \sim T^5$ в области температур $T < \Theta$ и $B_{вет} \sim T$ при T , большей или равной Θ . При этом для достаточно широкой области температур коэффициент торможения для краевой дислокации больше, чем для винтовой ($B_{вет}^{kp} > B_{вет}^s$), однако в области $T/\Theta < 0.1$ становится $B_{вет}^s > B_{вет}^{kp}$ [1—3].

Наиболее существенным механизмом торможения дислокаций в диэлектрических кристаллах, обусловленным ангармонизмом кристалла, является релаксационный механизм торможения дислокаций, связанный с релаксацией медленных фононов (имеющих малые значения групповых скоростей и длин пробега) в упругом поле движущейся дислокации. Коэффициент торможения дислокаций $B_{рел}$ для этого механизма имеет вид:

$$B_{рел} = (gh/2\pi b^3)(k_D b/2\pi)^5 \lambda_\Theta f_2(T/\Theta), \quad (3)$$

где λ_Θ и функция f_2 определяются временем релаксации фононов τ_ϕ и зависят от радиуса ядра дислокации. В области температур, равных и больших температуры Дебая Θ , $B_{рел} = \text{const}$ не зависит от температуры и сопоставим с $B_{вет}$ ($B_{рел}/B_{вет} \approx 1$). В области $T < \Theta$, $B_{рел}$ экспоненциально уменьшается с убыванием температуры: $B_{рел} \sim \tau_\phi(T) T e^{-\Theta/T}$.

Третий фононный механизм вязкого торможения дислокаций — флаттер-эффект. Он связан с тем, что колеблющаяся в тепловом поле кристаллической решетки дислокация является источником внутренних напряжений и излучает фононы. Для флаттер-эффекта

коэффициент торможения дислокаций определяется соотношением:

$$B_{\phi л} = h k_D f_3(T/\Theta) / 4\pi^3. \quad (4)$$

Графики функции $f_3(T/\Theta)$, определяющей температурную зависимость флаттер-эффекта для краевой и винтовой дислокаций приведены в [1]. Из формулы (4) следует, что $B_{\phi л} \sim T^3$ в области $T < \Theta$, $B_{\phi л} \sim T$ в области температур, равных и больших температуры Дебая Θ , при этом $B_{\phi л} \sim 0.1 \cdot B_{вет}$.

Еще одним возможным ангармоническим эффектом вязкого торможения дислокаций является термоупругий эффект, обусловленный процессами теплопроводности. Оценка вклада термоупругих процессов в демпфирование колеблющихся дислокационных сегментов с учетом ангармонизма кристалла через модули упругости третьего порядка и постоянные Грюнейзена позволила установить [1, 3], что $B_{мер} \sim T^4 / \tau_{\phi}(T)$ в области $T < \Theta$, $B_{мер} \sim T^2$ для $T \geq \Theta$ и $B_{мер} \sim 0.1 \cdot B_{вет}$ при $T = \Theta$.

В заключение необходимо отметить, что имеются и другие фоновые механизмы торможения дислокаций (например, радиационное трение, комбинационное рассеяние фононов [1—3]), которые в области обычно используемых при экспериментальных исследованиях внутреннего трения частот и температур для ионных кристаллов дают малые вклады в фоновые механизмы торможения движущихся дислокаций.

Экспериментальные методы определения коэффициента динамического торможения дислокаций

Экспериментально коэффициент динамического торможения дислокаций B можно определить из подвижности индивидуальных дислокаций, опытов по деформированию кристаллов, а также исследуя амплитудно-независимое внутреннее трение [1—4].

В настоящей работе для экспериментального определения коэффициента торможения дислокаций в монокристаллах NaCl использовались данные исследований внутреннего трения. Распространение низкочастотных (ниже 10^6 Гц) ультразвуковых упругих волн в кристаллических диэлектриках характеризуется затуханием волны, связанным с потерями ее энергии за счет, главным образом, возбуждения колебаний дислокаций. Это приводит к тому, что дисло-

кационные сегменты, ограниченные центрами закрепления, начинают колебаться. Процесс сопровождается потерями энергии, проявляющимися в возникновении амплитудно-независимого внутреннего трения. При этом торможение дислокаций носит вязкий характер. В рамках струнной модели дислокационного внутреннего трения логарифмический декремент затухания колебаний в амплитудно-независимой области можно представить в виде [5]:

$$\delta_i = 120\Omega BL_c^4 \rho_d \omega / \pi^3 C, \quad (5)$$

где Ω — ориентационный фактор, величина которого порядка 0.1. Он учитывает, что напряжение сдвига в плоскости скольжения меньше приложенного. В формуле [5] два неизвестных параметра: B и L_c . L_c — это среднее расстояние между точечными дефектами, расположенными вдоль дислокационной линии. Плотность дислокаций ρ_d в кристалле можно найти методом избирательного травления. Величину C можно оценить по значениям модулей упругости второго порядка. Согласно существующим оценкам в монокристаллах галогенидов щелочных металлов $L_c \approx (10^{-5} - 10^{-4})$ см [3, 6].

Результаты проведенных нами исследований амплитудных зависимостей внутреннего трения в монокристаллах галогенидов щелочных металлов [3, 7—9], как и данные других авторов [6], дают основание считать, что распределение дислокационных сегментов по длинам, а следовательно, и средняя длина дислокационного сегмента в диапазоне температур от 300 К и ниже практически от температуры не зависят. Этот вывод позволяет строить температурные зависимости коэффициента торможения дислокаций в относительных единицах B_T/B_Θ (B_T — значение коэффициента при температуре T , B_Θ — при температуре Дебая), полученные из экспериментальных значений по внутреннему трению, так как $\delta_{iT}/\delta_{i\Theta}$ (см. формулу (5)).

Экспериментальные и теоретические значения коэффициента торможения дислокаций в кристаллах NaCl

Экспериментальные значения внутреннего трения в амплитудно-независимой области и диапазоне температур 100—300 К были получены с использованием резонансного метода составного пьезоэлектрического вибратора на частоте ~ 100 кГц. Образцы имели вид

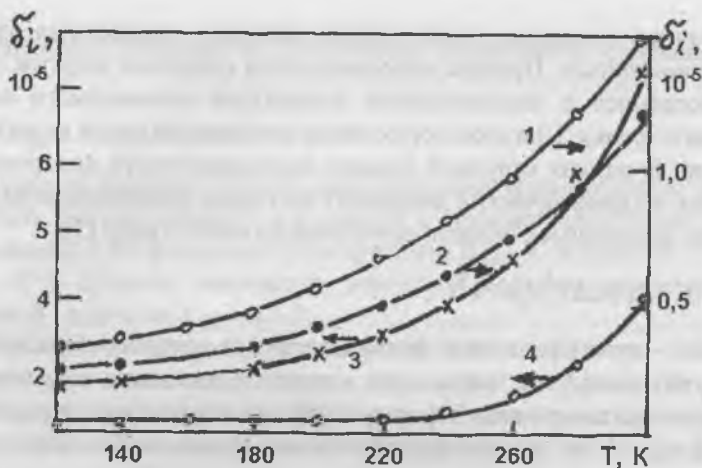


Рис. 1. Температурные зависимости дислокационного внутреннего трения (в области АНВТ) для монокристаллов хлористого натрия различной степени чистоты.

1 — химически чистый; 2 — химически чистый после рентгеновского облучения; 3 — высокой степени чистоты; 4 — высокой степени чистоты после рентгеновского облучения.

прямоугольных параллелепипедов с размерами $2.5 \times 2.5 \times 22$ мм, гранями являлись кристаллографические плоскости $\{100\}$. Исследовались монокристаллы NaCl, выращенные по методу Киропулоса на воздухе из химически чистого сырья, общее содержание примесей (магния, кальция, железа, меди) в котором не превышало $5 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Также исследовались монокристаллы NaCl высокой степени чистоты, выращенные в вакууме по методу Стокбергера из сырья, прошедшего специальную очистку (содержание в них наибольшей примесной компоненты — кальция — не превышало $2 \cdot 10^{-7}$ мол. %. Чтобы ввести свежие дислокации, образцы из химически чистого сырья подвергались пластической деформации сжатием на ~ 1.0 % вдоль длины (плотность дислокаций до деформации $\sim 10^5$ см $^{-2}$ и после деформации $\sim 10^7$ см $^{-2}$). Монокристаллы NaCl высокой степени чистоты (плотность дислокаций $\sim 10^5$ см $^{-2}$) предварительной пластической деформации не подвергались.

Для выделения дислокационного вклада во внутреннее трение образцы после снятия температурной зависимости в амплитудно—

независимой области подвергались облучению в течение часа на рентгеновской установке УРС-70 ($U_a = 50$ кВ, $I_a = 10$ мА, антикатод медный). После чего затухание ультразвука оказывалось практически равным затуханию в недеформированном образце. Вычитая для каждой температуры из величины логарифмического декремента затухания необлученного образца значение δ , в облученном, получаем дислокационный вклад во внутреннее трение.

На рис. 1 приведены полученные экспериментально температурные зависимости δ , для химически чистого и высокой степени чистоты монокристаллов NaCl. Поскольку $\delta_i/\delta_i\Theta = B_T/B_\Theta$, то представленные на рис. 1 зависимости $\delta_i(T)$ можно использовать для сопоставления теоретических зависимостей $B_T/B_\Theta = f(T)$ с экспериментальными. При обработке экспериментальных результатов полагали $\Theta = 300$ К [3].

На рис. 2 приведены графически зависимости $B(T)$ для различных фоновых механизмов торможения дислокаций в монокристаллах NaCl различной степени чистоты. Оценка $B_{мер}$ при использовании экспериментальных данных для удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности монокристаллов NaCl позволила установить, что суммарный вклад $B_{мер}$ в коэффициент торможения дислокаций $B = B_{вем} + B_{рел} + B_{фл} + B_{мер}$ составляет менее 1 % при температурах ниже 300 К.

При низких температурах (ниже 50 К) вклад фоновых ветра и релаксации медленных фононов в B по сравнению с флаттер-эффектом незначителен. Однако с ростом температуры роль фоновых ветра в торможении дислокаций становится ощутимее релаксации медленных фононов. Начиная с 30 К, увеличение температуры приводит к практически линейному росту коэффициента торможения, обусловленного флаттер-эффектом, и вплоть до 300 К этот механизм остается преобладающим. Вклад фоновых ветра по сравнению с релаксацией медленных фононов несколько выше. При вычислении коэффициента динамического торможения, обусловленного проявлением фоновых ветра, существенное значение приобретает радиус ядра дислокации. При температурах $T \geq 60$ К численные значения $B_{вем}$ без учета ядра дислокации на порядок превышают соответствующие значения, полученные с его учетом. В частности, $B_{вем}$ полученные для $T = 300$ К при $\beta = 0$ и $\beta = 20$, со-

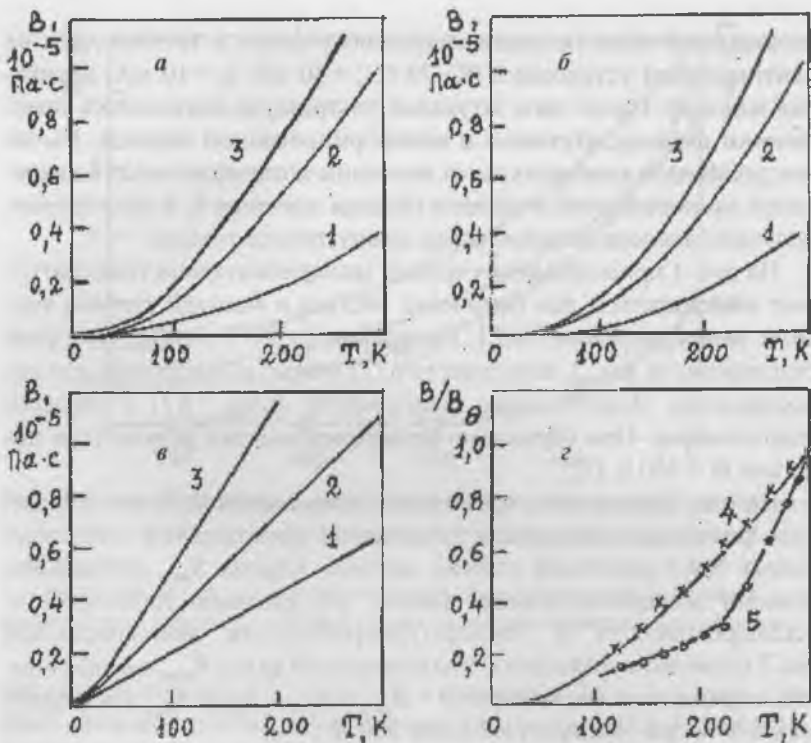


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента динамического торможения дислокаций:

1 — для винтовых; 2 — краевых; 3 — суммарный, обусловленный механизмами: а) фоновго ветра ($R=2b$), б) релаксацией медленных фононов; а) флаттер-эффектом; з) температурная зависимость суммарного коэффициента динамического торможения, отнесенного к его значению при температуре Дебая; 4 — экспериментальная зависимость для химически чистых кристаллов; 5 — для кристаллов высокой степени чистоты.

ответственно равны $15.0 \cdot 10^{-5}$ и $1.5 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Последняя величина лучше согласуется с имеющимися в литературе данными [1, 3, 10, 11]. В большинстве экспериментальных работ коэффициент динамического торможения дислокаций в монокристаллах NaCl оценивается величиной $(0.7-4.0) \cdot 10^{-5}$ Па·с.

На рис. 2, з проведено сравнение экспериментальных (полученных из данных рис. 1) и вычисленных (с учетом фоновго ветра,

релаксации медленных фононов и флаттер-эффекта) относительных величин B_T/B_0 коэффициентов торможения дислокаций в химически чистых и высокой степени чистоты монокристаллах NaCl для диапазона температур 4.2—300 К. Для химически чистого NaCl теория динамического торможения дислокаций хорошо описывает экспериментальные значения $B(T)$. Однако для кристалла высокой степени чистоты различие между расчетными и экспериментальными значениями B в интервале температур 150—300 К достигает 40%. В исследованных нами монокристаллах NaCl высокой степени чистоты точечные дефекты решетки, по-видимому, оказывают на торможение дислокаций заметное влияние и величина $\Delta\delta_T/\Delta\delta_0$ (а следовательно, и B_T/B_0) изменяется с температурой значительно сильнее, чем в химически чистых монокристаллах NaCl. В химически чистых кристаллах закрепление дислокаций определяется преимущественно наличием примесей, а динамическое торможение дислокаций при их движении вызвано прежде всего фоннными механизмами.

Основные выводы

1. Проведены экспериментальные и теоретические исследования коэффициента динамического торможения дислокаций в монокристаллах хлористого натрия различной степени чистоты. Показано, что в химически чистых кристаллах NaCl в области температур 4.2—300 К имеет место хорошее совпадение теоретических значений коэффициента торможения с экспериментальными, найденными из данных по амплитудно-независимому внутреннему трению.

2. Преимущественную роль в динамическом торможении дислокаций в химически чистых NaCl в исследованном диапазоне температур играет флаттер-эффект. Однако для более точного описания зависимостей $B = f(T)$ необходимо принимать во внимание ангармонические фоннные механизмы торможения дислокаций: фоннный ветер и релаксацию медленных фононов. При этом значения B для механизмов фоннного ветра, релаксации медленных фононов и флаттер-эффекта в температурном интервале 100—200 К сопоставимы по порядку величины между собой.

3. При вычислении коэффициента торможения дислокаций, связанного с проявлением механизма фоннного ветра, для температур выше 20 К необходимо принимать во внимание радиус ядра

дислокации. В противном случае полученные значения $V_{вет}$ оказываются завышенными в среднем на порядок.

4. Коэффициент динамического торможения для краевых дислокаций больше, чем для винтовых во всем исследованном температурном диапазоне.

5. Для кристалла NaCl высокой степени чистоты определяющую роль в торможении дислокаций (в области $T < 300$ К) играют не фононные механизмы торможения, а изменение с температурой концентрации точечных дефектов решетки.

В заключение авторы выражают благодарность своему спонсору ОАО «Томскгаз» (Генеральный директор С. Жвачкин).

Список литературы

1. Альшиц В. И., Инденбом В. Л. Динамическое торможение дислокаций // В кн.: «Динамика дислокаций. Киев: Наукова думка, 1975. С. 232—275.
2. Альшиц В. И., Инденбом В. Л. Динамическое торможение дислокаций // Успехи физических наук. 1975. Т. 115. Вып. 1. С. 232—275.
3. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
4. Даринская Е. В., Урусовская А. А., Альшиц В. И. и др. Исследование подвижности «быстрых» дислокаций и кинетики импульсной деформации при ударном нагружении кристаллов NaCl // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 12. С. 3636—3641.
5. Физическая акустика. Т. 3. Ч. А. Влияние дефектов на свойства твердых тел. М.: Мир, 1969. 578 с.
6. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
7. Ботаки Ал. А., Ульянов В. Л. Дислокационное амплитудно-зависимое внутреннее трение в облученных рентгеновскими лучами монокристаллах KCl и KBr // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 10. С. 3024—3027.
8. Ботаки Ал. А., Ульянов В. Л. Дислокационное амплитудно-зависимое внутреннее трение в облученных рентгеновскими лучами монокристаллах NaCl // Изв. вузов. Физика. 1981. № 1. С. 119—120.
9. Ботаки А. А., Веробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. 207 с.
10. Кобелев Н. П., Сойфер Я. М. Вязкое торможение дислокаций в щелочно-галлоидных кристаллах // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 4. С. 1073—1076.
11. Даринская Е. В., Урусовская А. А., Опекунов В. Н. и др. Изучение вязкого торможения дислокаций в кристаллах LiF по подвижности индивидуальных дислокаций // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 5. С. 1250—1257.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВОЙНИКОВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА

С. В. Ланкин, А. И. Медовой, А. В. Прикота

Полуметаллы типа висмута сыграли и продолжают играть важную роль в физике твердого тела как модельные материалы, исследования которых привели к открытию многих новых физических эффектов, а также обеспечили установление и экспериментальную проверку фундаментальных закономерностей физики твердого тела и полупроводников.

Механическое двойникование в висмуте имеет давнюю историю и является предметом подробных исследований для многих авторов [1, 2]. В ходе этих исследований решались важные и принципиальные вопросы, такие как влияние величины приложенной нагрузки на геометрические параметры двойника, возникновение двойников, гистерезисные явления при двойниковании, влияние скорости деформирования и температуры на процесс двойникования, зависимость двойникования от совершенства кристаллической структуры и содержания примесей, влияние двойников на явления переноса, дислокационная теория упругого двойникования, математического моделирования границ двойников и т. п. Учение о двойниковании кристаллов за последние годы стало неотъемлемой и весьма существенной частью физики и полупроводников.

Данная работа посвящена математическому моделированию двойниковых дислокаций в кристаллах висмута. Двойникование, как и скольжение, является основным способом пластической деформации кристаллов [3]. На всех стадиях двойникования, начиная с зарождения и роста упругих двойников, носителями пластической деформации являются двойникоующие дислокации. Модели ядра дислокаций были разработаны в конце 30-х годов Френкелем, Конторовой, Пайерлсом [1—3]. В рамках этих моделей качественно описан ряд свойств дислокаций. Актуальность выбранного исследования определяется значимостью для фундаментальной физики твердого тела и полупроводников проблемы изучения двойникоующих дислокаций, поскольку электронные и фононные системы существенно зависят от атомной структуры ядра дислокаций. Не смотря на то что первые работы, посвященные математическому

моделированию дефектов кристаллической решетки, появились в 70-е годы [4, 5], проблемы остались прежними.

Объектом исследования являлась модель микрокристалла висмута с поперечными размерами 6.0×3.0 нм, содержащая несколько последовательных атомных плоскостей (111). Псевдокубическая ячейка висмута, имеющая форму ромбоэдра и слабо отличающаяся от куба, имела параметры: $a = 0.657$ нм, $\alpha = 87^\circ 34'$, $u = 0.234$. Ячейка содержит 8 атомов. Структура висмута слоистая [2, 3, 6]. Атомы располагаются в двойных слоях, перпендикулярных к тригональной оси. Силы межатомного взаимодействия создают гетеродесмические связи. Энергия связи составляет 2.15 эВ. Под действием механических сил ромбоэдрическая деформация в некотором объеме кристалла может легко переключиться на любую из трех пространственных диагоналей, что приводит к двойникованию. Процесс перестройки решетки начинается в той системе, которая наиболее благоприятным образом ориентирована действующим напряжением плоскостям в системе $\{110\} \langle 00\bar{1} \rangle$. Сдвиг составляет $0.118 - 0.221a$. В отсутствие внешних энергетических воздействий двойники чаще зарождаются на двойниковых границах с малой степенью когерентности. Повышенная плотность дислокаций на двойниковой границе ведет к локализации на ней внутренних напряжений, источниками которых являются двойникующие дислокации. Таким образом, определенный набор двойникующих дислокаций создает границу двойника. У границы локализованы высокие внутренние напряжения, достаточные для того, чтобы вызвать движения дислокаций от границы.

При деформировании плоскости спайности (111) сосредоточенной нагрузкой двойники могут развиваться в трех направлениях $[101]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$, фактор Шмидта 0.48. Вектор Бюргерса $b = 2a \operatorname{tg}(\varphi)$, где φ — угол двойникования [1, 2, 7]. Для полной дислокации вектор Бюргерса равен $a\sqrt{3}/2$, для двойникующей — $a\sqrt{3}/6$. Направления векторов совпадают.

При моделировании полной дислокации использовалась идеальная решетка, а решетка, содержащая когерентную двойниковую границу, использовалась при рассмотрении двойникующей дислокации [1, 7—10]. Поля напряжений вокруг клиновидного двойника рассчитывались по формуле [11, 12]:

$$\sigma_{xy} = \frac{G_b}{2\pi(1-\gamma)} \left\{ \sum_{n=0}^{N_1} \frac{(x+nd)[(x+nd)^2 + (y+nh)^2]}{[(x+nd)^2 + (y+nh)^2]^2} + \sum_{n=1}^{N_2} \frac{(x+nd)[(x+nd)^2 + (y+nh)^2]}{[(x+nd)^2 + (y+nh)^2]^2} \right\}, \quad (1)$$

где σ_{xy} — скалывающее напряжение, b — модуль вектора Бюргера, G — модуль сдвига, γ — коэффициент Пуассона, n — индекс суммирования, N_1, N_2 — число дислокаций на двойниковых границах.

Начальные положения атомов определялись согласно континуальной теории с использованием метода «молекулярная динамика» [1, 7—10]. Значения параметров ячеек, представленных в виде системы линейных уравнений в зависимости от радиуса ионов, были усреднены плоскостью вида

$$z = kx + by + m$$

по методике и программам, приведенным в работах [13, 14]. Формулы для расчета параметров решетки представляли собой уравнения плоскостей, усредняющих распределение точек в трехмерном пространстве.

В своих расчетах методом математического моделирования учитывали, что на внутренние атомы действуют только межатомные силы. На гранях кристаллита действуют внешние упругие (пропорционально смещению) и вязкие (пропорционально скорости движения поверхностных атомов) силы [1, 5, 7—10]. Напряжения на атоме l были вычислены по формуле (1)

$$\sigma_{ik}^l \approx \frac{1}{a^3} \sum_m (-F_i)^m r_k^{lm}, \quad (2)$$

где F_i — i -й компонент силы, действующей на атом l со стороны атома m ; r_k^{lm} — k -й компонент радиус-вектора \vec{r}^{\rightarrow} , соединяющего атомы l, m .

Распределения энергии атомов ($\ln E/E_\phi$), смещения атомов ($\ln u/u_\phi$), напряжений ($\ln \phi/\phi_\phi$) от расстояния (r) до когерентной

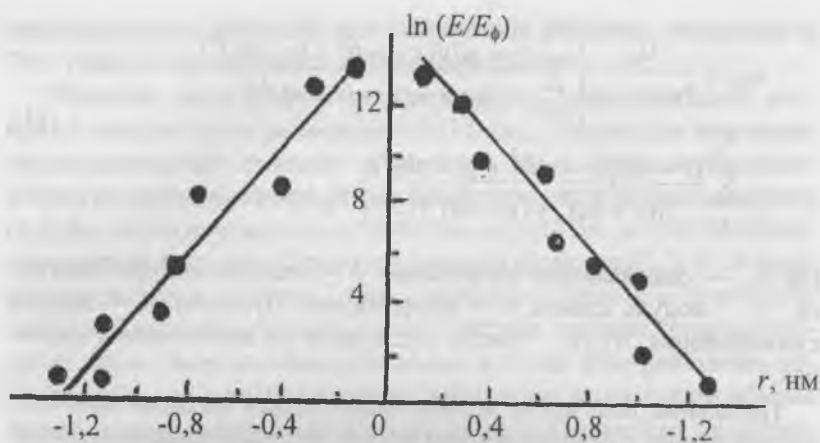


Рис. 1. Зависимость энергии атомов от расстояния до двойниковой границы.

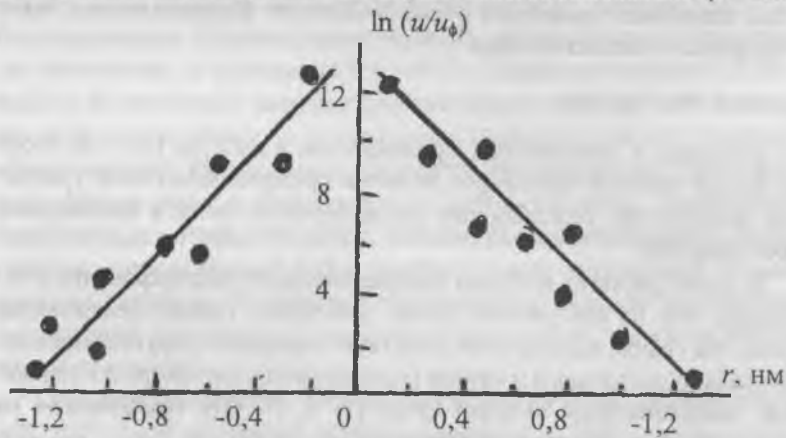


Рис. 2. Зависимость смещения атомов от расстояния до двойниковой границы.

двойниковой границы, полученные машинным расчетом, приведены на рис. 1—3. Здесь E_0 , u_0 , σ_0 — фоновые энергия, смещение, напряжения вдали от границы двойника. Как видно из рисунков, все вышеуказанные распределения носят экспоненциальный характер. Убывание энергии вглубь кристалла (как и все остальные зависимости) хорошо описывается выражением $E = E_0 \exp(-r/r_0)$, где

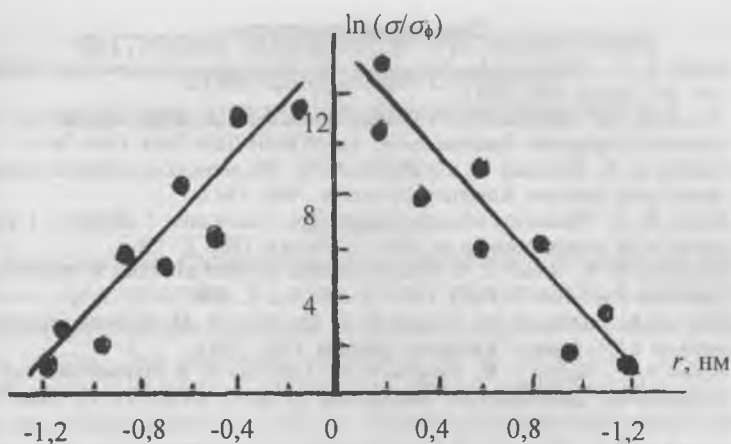


Рис. 3. Зависимость напряжения от расстояния до двойниковой границы.

$E_0 \approx 0.2$ эВ/ат, $r_0 = 0.8$ нм, r — расстояние от границы двойника. Смещения, превышающие 10^{-4} нм, сосредоточены на расстоянии $\pm 2a$ от границы. Наши расчеты еще раз подтверждают предположение [1] о существовании атомно-резкой двойниковой границе и небольшой толщине (несколько постоянных решетки) переходного слоя. Большие напряжения возникают также на границе, что облегчает возникновение двойникующих дислокаций. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные других авторов, полученные на кальците, вольфраме [1].

Важной характеристикой двойникования является энергия активации зарождения двойникующих дислокаций. В висмуте эта величина составляет 0.03—0.2 эВ/ат. Изотермические объемные модули упругости и сжимаемости соответственно равнялись $0.315 \cdot 10^{11}$ Н/м².

По аналогии с когерентной двойниковой границей в работе рассматривалось изменение энергии атомов с ростом расстояния от некогерентной двойниковой границы. По сравнению с когерентной границей убывание энергии происходит более медленное, что можно объяснить дополнительным вкладом в энергию некогерентной двойниковой границы упругих полей двойникующих дислокаций.

Список литературы

1. *Бойко В. С., Гарбер Р. И., Косевич А. М.* Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.
2. *Ланкин С. В., Левицкий Ю. Т.* Механическое двойникование кристаллов типа висмута // Препринт. Благовещенск: АмурКНИИ ДВО РАН. 1996. 26 с.
3. *Грабо Д. З., Боярская Ю. С., Дынту М. П.* Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца. 1982. 134 с.
4. *Бойко В. С.* Машинное моделирование ядра дислокации // Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. Л.: Наука. 1980. С. 156.
5. *Кирсанов В. В., Орлов А. Н.* Моделирование на ЭВМ атомных конфигураций дефектов в металлах // УФН. 1984. Т. 142. №2. С. 219.
6. *Гицу Д. В., Голбан И. М., Канцер В. Г., Мунтяну Ф. М.* Явления переноса в висмуте и его сплавах. Кишинев: Штиинца. 1983. 266 с.
7. *Бойко В. С., Гарбер Г. И., Петров Н. Н., Соловьев А. В.* Математическое моделирование двойнивающей дислокации // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 10. С. 3113.
8. *Гринберг Б. А., Орлов А. Н.* Микроскопический расчет расположения атомов в дислокации // ФММ. 1961. Т. 11. №4. С. 481.
9. *Бойко В. С., Петров Н. Н., Соловьев А. В., Гринберг Г. Н.* Программа математического моделирования ядра дислокации в кристаллической решетке вольфрама // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Автоматизация физического эксперимента и его математическое обеспечение. 1973. Вып. 1(2). С. 48.
10. *Бойко В. С., Гарбер Р. И.* Атомарная структура когерентных и некогерентных двойниковых границ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1977. Вып. 1/4. С. 31.
11. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. Т. 7. М.: Наука. 248 с.
12. *Савенко В. С.* Новые каналы реализации механического двойникования // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 9. С. 43.
13. *Дьяконов В. П.* Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. Наука. 1987. 24 с.
14. *Безносиков Б. В.* Расчет параметров элементарных ячеек в структурах ионных кристаллов // Препринт № 632 Ф. Красноярск: Институт физики СО РАН. 1990. 32 с; Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 189.

ПОСТРОЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ. ЧАСТЬ I

А. Л. Талис

Введение

Классическая кристаллография ограничена трехмерным евклидовым пространством E^3 , принципом трансляционной инвариантности и точечными группами полиэдров, осуществляющих разбиения сферы. Эти основные ограничения не позволяют адекватно отображать симметрию кристаллических и некристаллических алмазоподобных структур (АС) — тетракоординированных структур, состоящих из двух подструктур. В настоящей работе будет показано, что симметрия АС может быть адекватно отображена лишь в рамках особого обобщения классической симметрии — обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур (ОКАС).

По нашему мнению, основные геометрические понятия классической кристаллографии были строго определены и подняты на «геометрический» уровень в монографии Р. В. Галиулина [1]. Однако для построения ОКАС только геометрического уровня недостаточно — необходим аппарат алгебраической геометрии, наиболее полно представленный в работах Г. С. М. Коксетера [2—7], Дж. Конвея и Н. Слоэна [8]; Р. В. Муди и Ю. Патеры [9], Г. Рингеля [10] и др. Примером применения алгебраической геометрии можно считать, в частности, сборку икосаэдрического квазикристалла из четырех тетраэдров Л. Данцера [11]. Необходимым для построения ОКАС также оказалось использование «идеологии» цветной симметрии, наиболее полно разработанной в трудах В. А. Копцика [12] и др., которую мы рассматриваем как кристаллографическое отображение алгебраических аспектов [2—7].

Для построения ОКАС оказались необходимыми и достаточными следующие основные расширения классической кристаллографии: 1) E^4 вместо E^3 ; 2) дискретные группы [2—10] наряду с фелеровскими и точечными группами; 3) трактовка полиэдра как карты на ориентируемой или неориентируемой поверхности. Особенности строения АС позволили применить сформулированные в работах Дж. Бернала [13, 14] структурные ограничения для того, чтобы

при этих расширениях оставаться в рамках хотя и обобщенной, но все же кристаллографии. Критерием же правильности ОКАС служит независимое «воспроизведение» в ее рамках результатов, полученных Н. А. Бульенковым [15—17]; Ж. Ф. Сэдоком и Р. Мозери, Н. Ривьером и др. [18—24], а также в экспериментальных работах [25—30].

Основные результаты данной работы представлены в виде табл. 2 — системы порождающих кластеров алмазоподобных структур (ПК). Эта система включает в себя все симметрично-возможные ПК, сборка которых приводит к образованию различных детерминированных АС, являющихся орбитами дискретных групп или определяемых иными алгебраическими конструкциями. Кроме того, эта система позволяет определить механизм структурных фазовых переходов (ФП) между АС как результат (симметрично-обусловленных) трансформаций ПК друг в друга.

Очевидно, что изложение даже первой части ОКАС в рамках одной статьи весьма затруднительно. Поэтому, хотя текст и пересыщен математической символикой (и вряд ли может быть полностью понятен без предварительного ознакомления с трудами [1—10]), математической строгостью во многих местах пришлось пожертвовать. Автор приносит за все это свои извинения читателям, но надеется, что недостатки статьи компенсируются приведенными результатами.

Данная работа посвящена построению ОКАС на основе алгебраической геометрии и является результатом многолетних исследований [31—36]. Разработанный аппарат не только позволяет адекватно отображать симметрию существующих АС, но и априорно получать АС, которые могут реализоваться в кристаллических фазах высокого давления, кристаллах с линейными дефектами, тонких пленках, наноматериалах и других максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структурах (МДНАС) [25—30].

1. Нерегулярный политоп {240} как прафаза алмазоподобных структур

Если бы было возможно разбиение E^3 на правильные тетраэдры, то различные тетракоординированные структуры (в том числе и АС) можно было бы рассматривать как результат заселения цент-

ров тетраэдров по различным законам. Двугранный угол правильного тетраэдра $70.53^\circ < 72^\circ = 360/5$, поэтому такое разбиение E^3 (которое являлось бы прафазой — «родительской» фазой [12] для АС) не реализуется. В E^3 угловой дефицит объединенных тетраэдров ликвидируется за счет отказа от их правильности, но в 3-мерном положительно искривленном пространстве S^3 этот дефицит ликвидируется за счет кривизны S^3 , подобно тому, как невозможное на плоскости E^2 разбиение на правильные пентагоны возможно в додекаэдре — на сфере S^2 , погруженной в E^3 . Например, 600 правильных тетраэдров осуществляют разбиение трехмерной сферы S^3 (погруженной в E^4 и имеющей с E^3 лишь одну общую точку) и образуют 4-мерный икосаэдр — политоп $\{3,3,5\}$ [2].

Действительно, если не игнорировать метрические соотношения, то полиэдр $\{p,q\}$ допускает обобщение в E^n . Так, например, обозначаемый символом Шлефли $\{p,q,r\}$ четырехмерный полиэдр (политоп) составлен из правильных Платоновых тел (ячеек) $\{p,q\}$ таким образом, что каждая грань $\{p\}$ принадлежит двум ячейкам, а каждое ребро — r ячейкам. Расположение ячеек при вершине $\{p,q,r\}$ соответствует расположению граней полиэдра $\{q,r\}$, вершины которого — середины ребер, выходящих из данной вершины. Полиэдр $\{q,r\}$ — вершинная фигура политопа, вершины дуального ему полиэдра $\{r,q\}$ являются центрами ячеек $\{p,q\}$, сходящихся у каждой вершины политопа. Для политопа $\{p,q,r\}$ возможно лишь единственное «вырождение» в трехмерную мозаику (соты) $\{4,3,4\}$, представляющую собой разбиение E^3 , при котором каждое ребро принадлежит 4 кубам $\{4,3\}$. Символ $\{p,q\}$ полиэдра определяет и его многоугольник Петри — «зигзаг» из h ребер ($\cos^2 \pi/h = \cos^2 \pi/p + \cos^2 \pi/q$), в котором любые две, но не три последовательные стороны принадлежат одной грани. Например, для икосаэдра $\{3,5\}$ многоугольник Петри — это $h = 10$ «боковых» ребер пентагональной антипризмы (рис. 1, а). Для политопа $\{p,q,r\}$ многоугольник Петри — это последовательность ребер, в которой любые три, но не четыре принадлежат многоугольнику Петри ячейки $\{p,q\}$ [2].

4-мерный политоп $\{3,3,5\}$ содержит 600 ячеек, 1200 треугольных граней, 720 ребер и 120 расположенных на S^3 вершин, которым соответствуют 120 кватернионов, образующих группу $[3,3,5]$ порядка 14 400. Эта группа является конечной группой отражений,

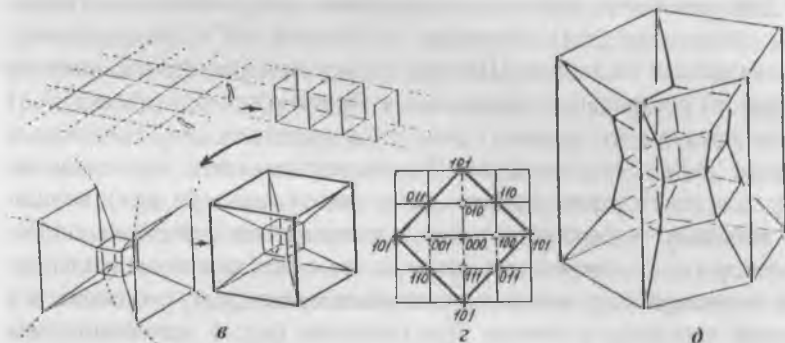
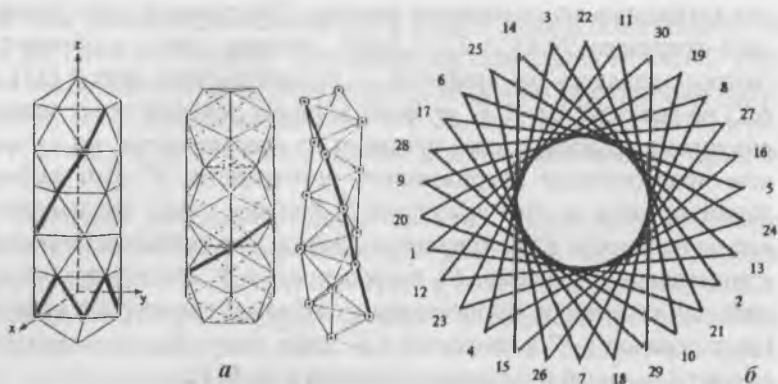


Рис. 1. Отображение в E^3 подструктур политопов $\{3,3,5\}$, $\{4,3,3\}$ и их симметрий [19, 22, 6, 7].

а) Стержни из икосэдров с общей пятерной, тройной осью и цепочка Бернала, принадлежащие орбитам тетраэдров осей 10_1 , 6_1 и $30/11$ политопа $\{3,3,5\}$. В нижнем икосэдре первого стержня жирными линиями показана часть многоугольника Петри. Части спиралей, определяемых осями 10_1 , 6_1 и одной из трех осей 10_1 в цепочке Бернала, показаны жирными линиями.

б) Полигон, возникающий при ортогональной проекции 30 вершин $\{3,3,5\}$ вдоль оси $30/11$.

в) Аппроксимация 4-мерного куба $\{4,3,3\}$ картой на торе $\{4,4\}_{4,0}$ (картой $\{4,4|4\}$ с квадратной дырой).

г) Куб, находящийся внутри $\{4,3,3\}$, как результат отбрасывания 4 показанных пунктиром ребер в карте $\{4,4\}_{2,2}$ на торе.

д) Аппроксимация политопа $\{3,3,5\}$ пентагональными призмами как реализация в E^3 правильного косоугольного многоугольника, определяемого картой $\{4,4\}_{5,0} = \{4,4|5\}$ с пятиугольными дырами.

выпрямленного в E^3 многоугольника Петри $\{3,3,5\}$ (рис. 1, а, б) [2, 19].

При полном игнорировании метрических соотношений возможно обобщение полиэдра $\{p,q\}$ и в E^3 . Таким обобщением является правильная карта $\{p,q\}$ на ориентированной (сфера с ручками) или неориентированной (сфера со скрещенными колпаками) поверхности с эйлеровой характеристикой $\chi = N_0 - N_1 + N_2 \leq 2$, где N_0, N_1, N_2 — число вершин, «ребер» и «граней». В силу того, что сфера S^3 может быть заполнена семействами коаксиальных торов, политоп $\{p,q,r\}$ может быть топологически эквивалентен (или аппроксимирован) определенной картой на торе. Например, карта $\{4,4\}_{4,0} = \{4,4|4\}$ (карта с квадратными дырами) может быть построена в E^4 как метрически правильный косой многогранник $\{7,3\}$, совпадающий с политопом $\{4,3,3\}$ — четырехмерным кубом (рис. 1, в). Карта $\{4,4\}_{5,0} = \{4,4|5\}$ аппроксимирует политоп $\{3,3,5\}$ (рис. 1, д) [19].

Тор — это сфера с ручкой, которую можно представить в форме изогнутой k -угольной «призмы». Если $\{p,q\}$ — регулярная карта на торе, то при удалении ручки, выделяемой одним из l способов, мы получаем на сфере карту с N_0 вершинами, $N_1(i) = N_1 - k(i)$ «ребрами» и $N_2(i) = (N_1 + 2) - (N_0 + k(i))$ гранями, $i = 1, 2, \dots, l$ (рис. 2, а). Эта карта осуществляет регулярное (тела Платона) или нерегулярное (тела Каталани) разбиение сферы на равные p -угольники. Например, $\{4,4\}_{2,2}^{4(1)}$ — это куб ($N_0 = 8, N_1(1) = 12, N_2(1) = 6$), полученный из $\{4,4\}_{2,2}$ ($N_0 = 8, N_1 = 16, N_2 = 8$) посредством удаления $k(i) = 4$ ребер (рис. 1, з). Нерегулярные карты $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$ и $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ ($N_0 = 14, N_1(i) = 18, N_2(i) = 6$), полученные из $\{6,3\}_{2,1}$ ($N_0 = 14, N_1 = 21, N_2 = 7$) (рис. 2, б) посредством удаления $k(i) = 3$ ребер (рис. 2, в), осуществляют разбиения сферы на 6 равных гексагонов, которые можно представить как разбиение на треугольники граней ромбододекаэдров с последующим объединением этих треугольников в четверки. (Значения индекса i выбираются в соответствии с табл. 1). Если вершины карты раскрашены в два цвета и все ребра соединяют вершины разных цветов, то символ карты $\{p,q\}_{b,c}^{k(i)}$; если только k ребер карты соединяют вершины одного цвета, то $\{p,q\}_{b,c}^{k<i>}$. При требовании равенства ребер и тетраэдричности углов между ними $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$

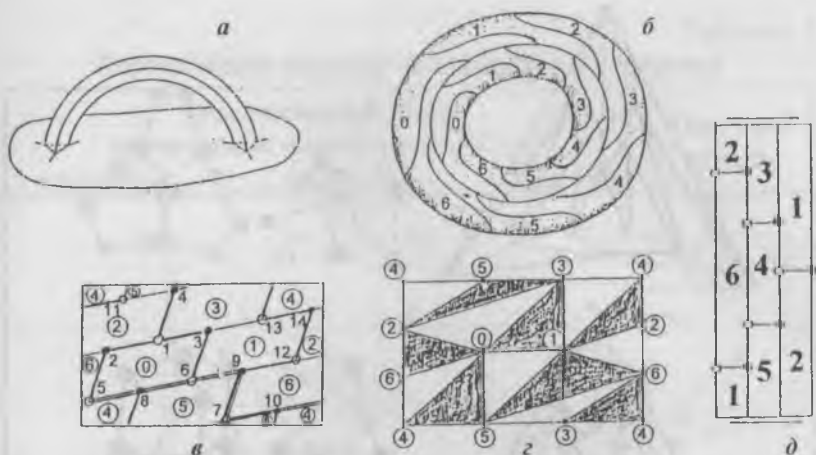


Рис. 2. Правильные карты на торе и листе Мебиуса [4,10].

а) Тор как сфера с ручкой в виде изогнутой треугольной призмы. Отбрасывание ручки уменьшает число ребер на 3, граней на 1 и не изменяет числа вершин.

б), в) Дуальные карты $\{6,3\}_{2,1}$ и $\{3,6\}_{2,1}$ на торе, имеющие 14 и 7 вершин, 7 и 14 граней и 21 ребро. Каждая из 7 вершин $\{3,6\}_{2,1}$ соединена со всеми остальными, осуществляя треугольное вложение семивершинника в тор. 14 треугольников $\{3,6\}_{2,1}$ допускают раскраску в два цвета, при которой каждое ребро разделяет черный и белый треугольники.

в) Вложение графа параллелеэдра алмаза в карту [36]. Вершины графа раскрашены в цвета соответствующих граней дуальной карты $\{3,6\}_{2,1}$; три удаленных ребра 2–12, 3–13, 4–11 показаны тонкими линиями; единственный внутренний гексацикл 10–7–9–6–8–5 с тремя ребрами у каждой вершины – двойной линией. 14 вершин карты принадлежат четырем непересекающимся многоугольникам Петри (1–2–5, 3–6–8–11, 14–12–9 и 13–10–7–4).

д) Лист Мебиуса и изображенная на нем карта $\{5,3\}/2$, возникающая при отождествлении вершин додекаэдра, связанных центров инверсии. Карта содержит 6 граней, 15 ребер и 10 вершин.

и $\{6,3\}_{2,1}^{(4)}$ представляют собой графы невыпуклых 14-вершинных кластеров AC (рис. 3, а, б).

Как регулярное разбиение S^3 на Платоновы тела $\{p,q\}$ полигон может быть аппроксимирован регулярным разбиением тора. При ином разделении S^3 на равные ячейки (нерегулярное разбиение, регулярное покрытие) такие ячейки не могут быть Платоновыми телами; поэтому (в силу аппроксимации S^3 семейством торов) им должны соответствовать $\{p,q\}_{b,c}^{k(i)}$ — нерегулярные разбиения сферы, вкладывающиеся в регулярные разбиения тора. Разделение

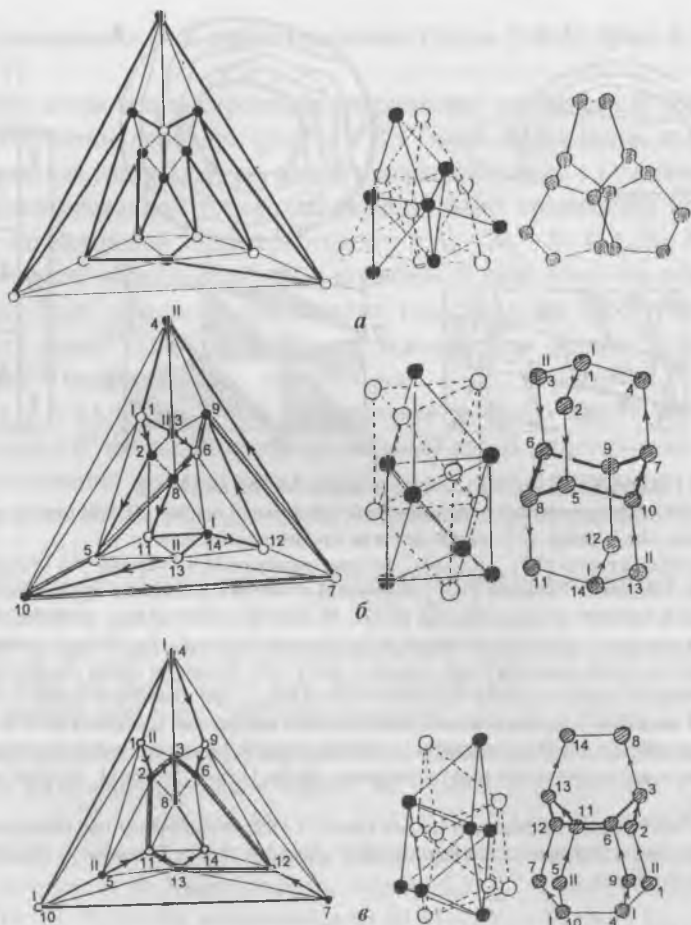


Рис. 3. Порождающие кластеры политопа $\{240\}$, алмаза и лонсдейлита.

Представление стереографических проекций $ПК_{\{240\}}$, $ПК(D_2)$ и $ПК(L_3)$ в форме диаграмм Шлегеля, объединений двух конгруэнтных ПК (с черными и белыми вершинами) из табл. 1 и ПК табл. 2. Каждый гексацикл на диаграммах Шлегеля состоит из четырех треугольников.

а) $ПК_{\{240\}} = (M_1 + 3M_1) \cup 2'(M_1 + 3M_1)$, $2'$ – поворот на π с перекраской вершин;

б) $ПК(D_2) = (2M_2 + M_1) \cup \Gamma'(2M_2 + M_1)$, Γ' – инверсия с перекраской вершин;

в) $ПК(L_3) = (2M_2 + M_1) \cup m'(2M_2 + M_1)$, m' – отражение с перекраской вершин;

В б), в) вершины расставлены аналогично рис. 2, в. Стрелками показаны 4 непересекающихся многоугольника Петри, в начале каждого из которых указан его тип (I или II). Внутренние гексациклы выделены жирными линиями.

Таблица 1

Порождающие кластеры тетраэдрических структур

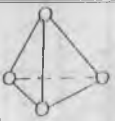
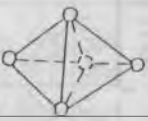

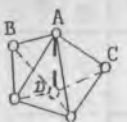
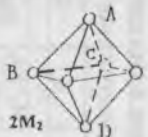


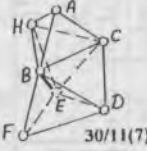






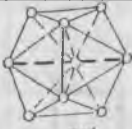


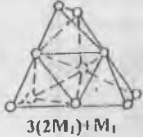


Объединения тетраэдров, определяемых осями политопа {3,3,5}			Полиэдры пустоты
осью 10 ₁	осью 6 ₁	осью 30/11	
			 M ₁
	 2M ₁		 M ₂
	 3M ₁		 2M ₂
 5M ₁ '	 3M ₁ +M ₁	 30/11(7)	 2M ₂ +M ₁
 5M ₁ '+M ₁	 M ₁ +3M ₁ +M ₁	 30/11(8)	 Z8
 M ₁ '+5M ₁ '+M ₁ '	 Z9'		 Z9
 Z10'	 3(2M ₁)+M ₁	 M ₁ +3M ₁ +3-2M ₁	 Z10

Таблица 2. Фрагмент 1

Система порождающих кластеров алмазоподобных структур.
 Диагональные «политопные» ПК

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	$3 \cdot 2M_1 + M_1$	$M_1 + 3M_1 + 3 \cdot 2M_1$	$Z10'$	$Z9'$	$M_1' + 5M_1' + M_1'$	$5M_1' + M_1'$	$30/11$ (8)	$M_1 + 3M_1 + M_1$	$5M_1'$	$30/11$ (7)	$3M_1 + M_1$	$3M_1$	$2M_1$	M_1
II	$3^3, 4^3, 6^1, 7^3$	$4^3, 5^6, 6^1$	$4^6, 6^4$	$4^4, 5^4, 6^1$	$3^2, 4^1, 5^4, 6^2$	$3^1, 4^3, 5^3, 6^1$	$3^2, 4^2, 5^2, 6^2$	$3^4, 6^4$	$4^5, 5^2$	$3^2, 4^2, 5^2, 6^1$	$3^3, 5^3, 6^1$	$3^2, 4^2, 5^2$	$3^2, 4^3$	3^4
III	$\{4,4\}_{3,1}$	$\{4,4\}_{3,1}$	$\{4,4\}_{3,1}$	$\{3,6\}_{3,0}$	$\{3,6\}_{3,0}$	$\{4,4\}_{2,2}$	$\{4,4\}_{2,2}$	$\{4,4\}_{2,2}$	$\{3,6\}_{2,1}$	$\{3,6\}_{2,1}$	$\{3,6\}_{2,1}$	$\{3,5\}/2$	$\{4,4\}_{2,1}$	$\{3,3\}$
IV	7	10	9	8	7	6	5	5	5	4	4	3	2	1
V	10	10	10	9	9	8	8	8	7	7	7	6	5	4
VI	Dod'	Tr_{II}^I		2Z9'	$2 + D^d + 2$	40/9	$\frac{30}{11} + 2$		D^d	30/11	{240}	$\frac{30}{11} - 2$	$\frac{30}{11} - 4$	PB
VII	$\{10,3\}_5$	$\{4,4\}_{4,2}$		$\{6,3\}_{3,0}$	$\{6,3\}_{3,0}$	$\{4,4\}_{4,0}$	$\{4,4\}_{4,0}$		$\{6,3\}_{2,1}$	$\{6,3\}_{2,1}$	$\{6,3\}_{2,1}$	$\{3,5\}$	$\{4,4\}_{1,3}$	$\{6,3\}_{2,0}$
VIII	240	480		216	216	384	384		336	336	336	120	240	48
IX	10_3	10_4		9_3	9_3	8_4	8_4		7_3	7_3	7_3		5_4	4_3

Таблица 2. Фрагмент 2

**Система порождающих кластеров алмазоподобных структур.
 Диагональные «кристаллические» ПК**

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
I	M_1	M_2	M_1+M_2	$2M_2$	$2M_2+M_1$	$6M_1'$	Z8	$M_1+2M_2+M_1$	$M_2+M_1+M_2$	$2M_2+2M_2$	Z9	Z10	$3M_1+2M_2+M_1$	$2M_2+2M_2+M_1$
II	3^4	$3^2, 4^3$	$3^2, 4^2, 5^2$	4^6	$3^1, 4^3, 5^3$	$4^6, 6^2$	$4^4, 5^4$	$3^2, 4^1, 5^4, 6^1$	$32, 4^2, 5^3, 7^1$	$4^6, 6^3$	$43, 5^6$	$4^2, 5^8$	$3^4, 6^6$	$3^1, 4^3, 5^3, 6^3$
III	{3,3}	{4,4} _{2,1}	{3,5}/2	{3,5}/2	{3,6} _{2,1}	{4,4} _{2,2}	{4,4} _{2,2}	{4,4} _{2,2}	{4,4} _{2,2}	{3,6} _{3,0}	{3,6} _{3,0}	{4,4} _{3,1}	{4,4} _{3,1}	{4,4} _{3,1}
IV	1													
V	4	5	6	6	7	8	8	8	8	9	9	10	10	10
VI	L_1	M_2^2	$2(M_1+M_2)$	L_2	D_2, L_3		2Z8	L_3+2		L_2+6	2Z9			Dod''
VII	$\{6,3\}_{2,0}, \{4,3\}$	$\{4,4\}_{3,1}$	{3,5}	{3,5}	$\{6,3\}_{2,1}$		$\{4,4\}_{4,0}$	$\{4,4\}_{4,0}$		$\{6,3\}_{3,0}$	$\{6,3\}_{3,0}$		$\{10,3\}_5$	$\{10,3\}_5$
VIII	48	240	120	120	336		384	384		216	216		240	240
IX	4_3	5_4			7_3		8_4	8_4		9_3	9_3		10_3	10_3

Таблица 2. Общий вид

Часть табл. 2 в форме умножения пк строки на пк столбца

	1	3	4	6	8	9	10	11	12	14	15	17	18	19	27
1	Dod'														
3					LD ^d									Q	
4			2Z9'												
6				40/9									30 ^{dc} 11		
8		8 ₅ , 10 ₄													
9						D ^d								L' ₃	
10							30 11						D ₂ ^R L ₃ ^R		
11								{240}			L ₂ ^R		40 ^{dp} 9		
12									30 ₂ 11						
14										PB L ₁		D ₁			
15											M ₂				
17										4 ₃ , 6 ₂		L ₂		BC8 ₁	
18				7+1,7		6+1, 8-1		7-1,7					D ₂ [*] L ₃		
19		{6,4} ₄											6 ₄ , 8 ₃		
27															Dod''

S^3 на ячейки $\{p, q\}_{b,c}^{k(i)}$ может быть названо нерегулярным политопом, рассматриваемым как обобщение полиэдра $\{p, q\}$ и посредством увеличения размерности (до E^4), и посредством увеличения рода поверхности (до тора). Дальнейшее рассмотрение покажет необходимость такого обобщения $\{p, q\}$ для адекватного описания АС.

Пусть $[3,4,3] = \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet$ группа отражений политопа $\{3,4,3\}$, а преобразование φ , $[3,3,5] \not\cong \varphi \notin [3,4,3]$ совмещает $\{3,4,3\}$ с дуальным ему политопом $\{3,4,3\}^*$. Представив структуру группы $[3,4,3]$ аналогично (1), можно показать, что $\varphi \in (O' \times Y)/Z_2$, где $O' = \langle 2,3,4 \rangle$ — бинарная группа октаэдра, и 120 вершин политопа $\varphi\{3,3,5\}$ попадают в центры 120 тетраэдров политопа $\{3,3,5\}$, каждая вершина r , которого в свою очередь окажется в центре такого же тетраэдра из вершин φr , $\varphi r \in \varphi\{3,3,5\}$. Соединив между собой ближайшие вершины из $\{3,3,5\}$ и $\varphi\{3,3,5\}$, мы получим 240 тетракоординированных вершин, соединенных $480 = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 240$ ребрами, которые образуют конгруэнтные невыпуклые гексациклы (твист-ванны) [5,19]. Если объединение гексациклов рассматривать как невыпуклый 14-вершинный полиэдр¹, граф которого совпадает с картой $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$ (рис. 3, а), то такие полиэдры будут осуществлять регулярное покрытие S^3 , при котором (в отличие от разбиения S^3) полиэдры могут иметь общий объем. В «нерегулярном политопе» $\{240\} = \{3,3,5\} \cup \varphi\{3,3,5\}$, где \cup — символ объединения, у каждой вершины можно выделить 4 «ячейки» $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$, которые попарно граничат между собой по общему гексациклу — «грани», и по 3 у каждого из четырех ребер данной вершины (рис. 3, а, 4, а). Это позволяет нам использовать символику $\{p, q, r\}$ Шлефли и для определения нерегулярного политопа $\{240\}$:

$$\{240\} = \{3,3,5\} \cup \varphi\{3,3,5\} = \{\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}, 3\}, \quad (3)$$

где 6 — символ «грани» — гексацикла $\{p\}$, общей для двух «ячеек» $\{p, q\} = \{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$; 3 — число r «ячеек» у общего ребра; тетраэдр $\{3,3\}$ -вершинная фигура $\{q, r\}$. Наличие внутренних скобок в символе (3) указывает на то, что он определяет «нерегулярный поли-

¹ Насколько нам известно, впервые его описал Н. А. Бульенков [15].

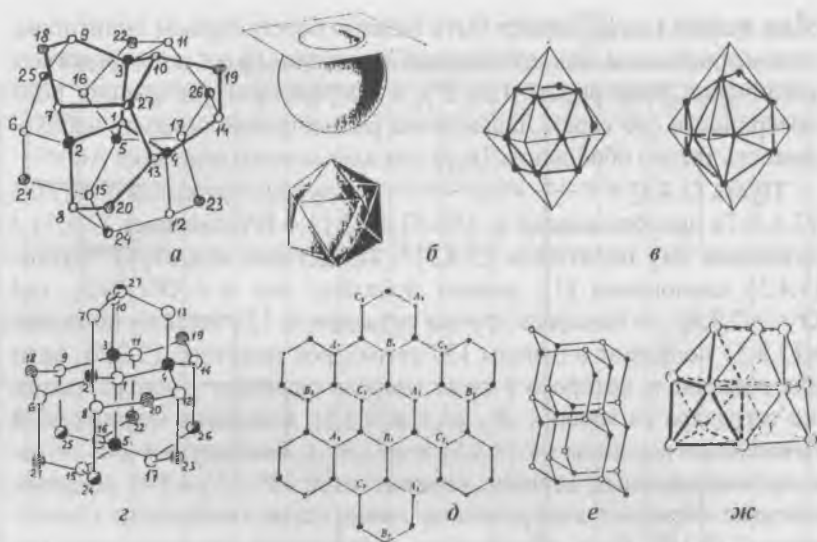


Рис. 4. Вершинная фигура политопа $\{240\}$ и особые кластеры кристаллических АС, определяемые картой $\{6,3\}_{3,1}$.

а) 27-вершинный кластер ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ — центрированная вершинная фигура политопа $\{240\}$ как проекция на E^3 сечений $0_0, 1_0$ и $1_3, 2_3, 3_3$ политопа $\{3,3,5\}$ из табл. 5 [2]. Белые вершины — центр (1) и икосаэдр (6—17) *б*), возникающий как сечение 1_0 политопа $\{3,3,5\}$ [21]. Полностью черные, наполовину черные и заштрихованные вершины 2—5, 24—27 и 18—23 принадлежат тетраэдру (1_3), тетраэдру (2_3) и октаэдру (3_3).

в) Центрировка ребер 24 октаэдров в политопе $\{3,4,3\}$ приводит к его разбиению на 24 кубооктаэдра и 24 куба; при делении ребра в отношении 1:1 кубооктаэдры трансформируются в икосаэдры, кубы в объединения тетраэдров $M_1+3M_1+M_1$ (5 строка табл. 1) и возникает 96-вершинный политопа $sn-\{3,4,3\}$ [20].

г) Звезда Делоне структуры лонсдейлита — центрированный кластер ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<4>}$. Элементарные операции замены связей 18—6, 20—12, 19—11 на 18—7, 20—13, 19—10 приводят к трансформации ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<4>}$ в изображенный на *а*) кластер ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ [34].

д) Граф Леви $\{6,3\}_{3,1}$ плоской самодуальной конфигурации 13_4 (PG(2,3)), содержащий (как подграфы) графы Леви конфигураций 9_3 и Фано 7_3 (PG(2,2)) [6].

е) Параллелепед гексагонального слоя в алмазе — 26-вершинный кластер $\{6,3\}_{3,1}^{3(4)}$, представляющий собой объединение трех параллелепедов алмаза $\{6,3\}_{2,1}^{(4)}$ у (показанного жирной линией) общего ребра.

ж) Максимально возможная в жидкости часть плотноупакованного слоя [14], представляющая собой 13-вершинный кластер $\{6,3\}_{3,1}^{6(4)}$ с $26 - 4 = 22$ треугольными гранями и $39 - 6 = 33$ «наружными» ребрами. Вершины $\{6,3\}_{3,1}^{6(4)}$ принадлежат объединению трех одношапочных октаэдров $2M_2+M_1$ (4 строка табл. 1), один из которых выделен жирными линиями.

топ», осуществляющий лишь регулярное покрытие, но не разбиение S^3 . Так как φ — энантиоморфное преобразование, то и {240} энантиоморфный (для определенности правый) «политоп»; что также отличает его от регулярных (неэнантиоморфных) политопов. (Невыпуклые полиэдры $\{6,3\}_{3,1}^{3(2)}$ на рис. 3, а и рис. 4, а имеют разную хиральность.)

Пусть вершина r_1 (0,0,0,2) — общая для E^3 и политопа {240}, принадлежит сечению $0_0 = \{3,3,5\} \cap E^3$ политопа {3,3,5} гиперплоскостью E^3 , отсекающей $x_4 = 2$ по оси X_4 , \cap — символ пересечения (рис. 4, б). Эта вершина является центром «тетраэдра» из четырех ячеек $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$ — вершиной фигуры политопа {240} (рис. 4, а), граф «поверхности» которой совпадает с картой $\{6,3\}_{3,1}^{3(2)}$ ($N_0 = 26$, $N_1(1) = 36$, $N_2(1) = 12$) (рис. 4, д), а вершины принадлежат сечениям политопа {240} гиперплоскостями $E^3(x_4)$ — параллельными E^3 и отсекающими x_4 по оси X_4 :

$$\{6,3\}_{3,1}^{3(2)} = (\{3,3,5\} \cup \varphi\{3,3,5\}) \cap E^3(x_4) = \{1_0 \cup n_3 | n_3 = 1_3, 2_3, 3_3\}, \quad (4)$$

где $1_0(x_4 = \tau)$ — икосаэдр (рис. 4, б), $1_3(x_4 = \sqrt{\tau^4/2})$ — тетраэдр, $2_3(x_4 = \sqrt{5/2})$ — тетраэдр, $3_3(x_4 = \sqrt{2})$ — октаэдр [2]. Проектирование $r_1 \cup \{6,3\}_{3,1}^{3(2)} = {}_0\{6,3\}_{3,1}^{3(2)}$ — централизованного $\{6,3\}_{3,1}^{3(2)}$ на E^3 (закрывающееся в отбрасывании x_4 у приведенных в [2] координат точек сечений (4)) позволяет получить в E^3 тетракоординированный кластер из 27 точек, в центре 0,0,0 которого сходятся 18 почти конгруэнтных твист-ванн (рис. 4, а). Проекция 1_3 и 2_3 на E^3 представляет собой тетраэдр с тетраэдрами на гранях (табл. 1, 5-я строка 2-ой столбец).

Политоп {3,3,5} может быть получен (по конструкции Госсета) из политопа {3,4,3}, если на каждом из 96 ребер {3,4,3} разместить вершину политопа $sn\{3,4,3\}$, делящую это ребро в отношении 1:τ, а в центрах образовавшихся 24 икосаэдров разместить вершины политопа $\{3,3,4\}^*$ — дуального к {3,4,3} (рис. 4, в) [2, 20]:

$$\{3,3,5\} = sn\{3,4,3\} \cup \{3,4,3\}^*. \quad (5)$$

Преобразование φ из (3) отображает {3,4,3} в $\{3,4,3\}^*$ и $sn\{3,4,3\}$ в $sn\{3,4,3\}^*$, подставив (5) в (3), получим:

$$\{240\} = (\{3,3,5\} \cup sn\{3,4,3\}^*) \cup \{3,4,3\} = \{216\} \cup \{3,4,3\}, \quad (5')$$

где тетракоординированный, состоящий из конгруэнтных твист-ванн, энантиоморфный политоп $\{216\}$ — это политоп $\{3,3,5\}$, декорированный политопом $sn-\{3,4,3\}^*$ (или $\{240\}$ без 24 вершин политопа $\{3,4,3\}$). В силу (3), (4) политоп $\{216\}$ состоит из 24 кластеров $\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ и 24 кластеров ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ (рис. 4, а).

Тетракоординированность возникает в результате центрирования тетраэдров политопа $\{3,3,5\}$, если мы зацентрируем в нем все тетраэдры, то получим политоп $\{5,3,3\}$, дуальный к $\{3,3,5\}$:

$$\{5,3,3\} = \bigcup_{i=1}^5 p^i \varphi \{3,3,5\} \supset \bigcup_{i=1}^4 p^i \varphi \{3,3,5\} = \bigcup_{i=1}^5 p^i (sn-\{3,4,3\}^*), \quad (6)$$

где, согласно (1), (2), $p = R_3 R_4$, $p^5 = 1$, $p \in [3,3,5]^+$. В силу (3), (5), (6), вершины «политопов» $\{240\}$ и $\{216\}$ принадлежат объединению 600 вершин на S^3 :

$$\{3,3,5\} \cup \bigcup_{i=1}^4 p^i \varphi \{3,3,5\} = \{3,3,5\} \cup \{480\} \supset \{240\}, \{216\}, \quad (7)$$

которое будет содержать все вкладываемые в алмазоподобные «политопы» кластеры из гексациклов. Максимально симметричным из всех алмазоподобных политопов является нерегулярный политоп $\{240\} = \{\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}, 3\}$ с группой симметрии $(O' \times Y')/Z_2$ порядка 2880, поэтому мы будем рассматривать его как прафазу для наиболее регулярных (кристаллических и некристаллических) АС. Менее регулярным АС в качестве прафазы будут соответствовать «политопы» из $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ и (или) политоп $\{240\}$ с закономерными введенными в него линейными дефектами, определяемыми его группой симметрии [22]. Для еще менее регулярных АС прафаза будет определяться введением в «политопы» не только линейных дефектов и т. д., и т. п. [20, 23].

2. Структура алмаза как трехмерные соты $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}, 4\}$ из невыпуклых параллелоэдров

Среди конечных политопов $\{p,q,r\}$ существует лишь один бесконечный — $\{4,3,4\}$, представляющий собой трехмерные соты из параллелоэдров — кубов. Соты $\{4,3,4\}$ можно рассматривать как результат выпрямления на E^3 политопа $\{4,3,3\}$, при котором у каж-

дого его ребра образуется пустота, равная кубу $\{4,3\}$. Если нерегулярный политоп $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}, 3\}$ является прафазой для АС, то единственной возможностью реализации кристаллической структуры алмаза могут быть лишь соты $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(0)}, 4\}$, составленные из невыпуклых параллелоэдров вида $\{6,3\}_{2,1}^{3(0)}$. Политопы $\{4,3,3\}$ и $\{4,3,4\}$ вкладываются в четырехмерные соты $\{4,3,3,4\}$, представляющие собой разбиение 4-мерной примитивной кубической решетки Z^4 [2, 8]; поэтому вложение структуры алмаза в Z^4 является необходимым условием для ее трактовки как сот.

Вкладываемость структуры алмаза в Z^4 непосредственно следует из ее определения как самосклейки двух ГЦК-решеток; для наглядности подробно рассмотрим 2-мерный пример самосклейки гексагональных решеток, относящихся к типу A_2 [8]. Решетка A_n определяется как множество точек Z^{n+1} , для которых сумма координат равна 0. Действительно, гексагональную решетку A_2 образуют точки $r_j \in Z^3$, для которых $x_{1j} + x_{2j} + x_{3j} = 0$ (рис. 5, а), т. е. точки сечения, перпендикулярного диагоналям примитивного куба (рис. 5, б). В Z^3 диагональ примитивного куба — это трансляция, поэтому возможны лишь еще два трансляционно-неэквивалентных параллельных сечения ($x_{1j} + x_{2j} + x_{3j} = 1$ и $x_{1j} + x_{2j} + x_{3j} = 2$), проекции которых на A_2 дополняют ее до дуальной (обратной) решетки A_2^* (рис. 5, в—д):

$$A_2^* = [0] A_2 \cup [1] A_2 \cup [2] A_2, \quad (8)$$

где $[0] = (0,0)$, $[1] = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}\right)$, $[2] = -[1]$ — векторы склейки [8], $[1]A_2 \cup [2]A_2 = A_2^* \setminus [0]A_2$ — дополнение A_2 до A_2^* (множество всех узлов A_2^* , не принадлежащих A_2).

Пусть D_m — полигон Дирихле узла решетки $[m]A_2$, а D_{m+1} — полигон Дирихле ближайшего к нему узла решетки $[m+1]A_2$; $[m], [m+1] = [0], [1], [2]$. В силу определения дуальной решетки и полиэдра Дирихле [8,1], вершины объединения $\bigcup_{m=1}^M D_m$, $M = 1, 2$, которые

принадлежат $A_2^* \setminus \bigcup_{m=1}^M [m] A_2$, являются вершинами параллелогона P :

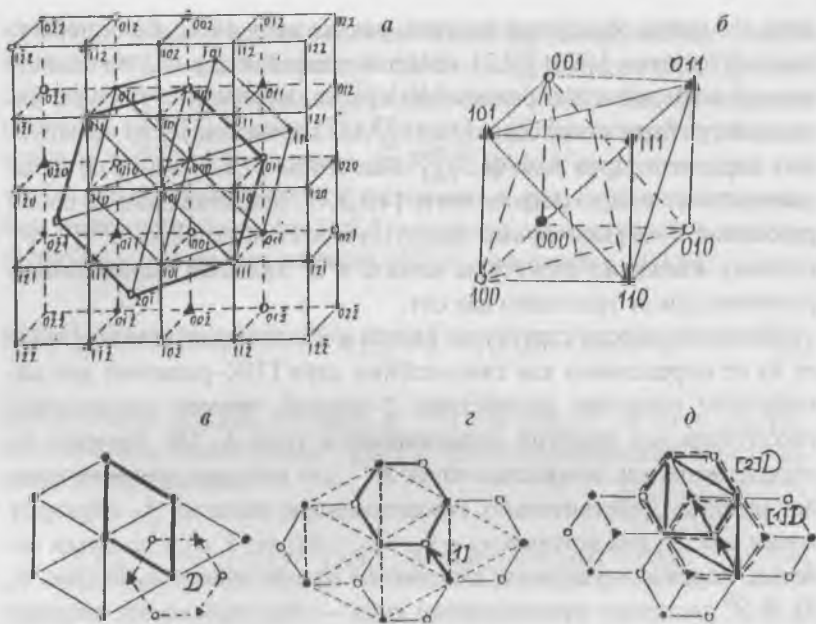


Рис. 5. Двумерная гексагональная решетка A_2 и дуальная к ней решетка A_2^* как проекции сечений трехмерной примитивной кубической решетки Z^3 [8,24].

а) Z^3 и два ее сечения плоскостями, перпендикулярными диагонали куба б).

в) Точки x_1, x_2, x_3 первого сечения ($x_1 + x_2 + x_3 = 0$) решетки Z^3 образуют решетку A_2 из черных кружков. Полиэдр Дирихле D узла A_2 показан пунктиром.

г) Проекция на A_2 точек x_1, x_2, x_3 второго сечения ($x_1 + x_2 + x_3 = 1$) решетки Z^3 приводит к образованию решетки $[1]A_2$ из белых кружков, которая совмещается с A_2 при сдвиге на показанный стрелкой вектор склейки $[1]$. Самосклейка $A_2 \cup [1]A_2$ образует мозаику $\{6,3\}$.

д) Проекция на A_2 и третьего сечения ($x_1 + x_2 + x_3 = 2$) решетки Z^3 приводит к возникновению решетки $[2]A_2$ из треугольников, которая сдвинута относительно A_2 на изображенный стрелками вектор склейки $[2]$. Объединение $\bigcup_{i=0}^2 [i]A_2$ образует решетку A_2^* , ду-

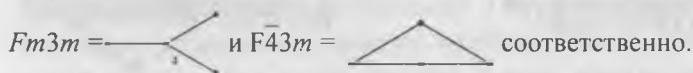
альную к A_2 . Пересечение выделенного пунктиром объединения полиэдров Дирихле $[1]D \cup [2]D$ с решеткой A_2 определяет ее параллелегон — показанный жирными линиями ромб в). Пересечение $[2]D$ с самослейкой $A_2 \cup [1]A_2$ определяет ее параллелегон — показанный жирными линиями гексагон г).

$$P = \left(\bigcup_{m=1}^M D_m \right) \cap \left(A_2^* \setminus \bigcup_{m=1}^M [m]A_2 \right) = P \left(A_2^* \setminus \bigcup_{m=1}^M [m]A_2 \right) \quad (9)$$

самосклейки $A_2^* \setminus \bigcup_{m=1}^M [m]A_2$. Действительно, если D_1 и D_2 полигоны

Дирихле двух ближайших узлов решеток $[1]A_2$ $[2]A_2$, то вершины $(D_1 \cup D_2) \cap [0]A_2$ являются вершинами ромба — примитивного параллелограмма решетки $[0]A_2$ (рис. 5, в). Гексагон $D_2 = D_2 \cap ([0]A_2 \cup [1]A_2)$ является параллелограмом (но не примитивным параллелограммом!) самоклейки $[0]A_2 \cup [1]A_2$, не являющейся решеткой (рис. 5, з, д).

ГЦК-решетка является решеткой типа D_3 , совпадающей с A_3 . Ее узлы можно рассматривать и как вершины $\{3, 4\}$ — квазирегулярного разбиения E^3 на тетраэдры и октаэдры, и как вершины упаковки тетраэдров с федоровскими группами:



В силу определения A_3 она определяется как сечение решетки Z^4 (с группой симметрии $[4, 3, 3, 4] = \dots \dots \dots$) трехмерной гиперплоскостью E^3 , содержащее все узлы $r_j \in Z^4$, для которых $x_{1j} + x_{2j} + x_{3j} + x_{4j} = 0$. Трансляционно-неэквивалентными являются еще три параллельных сечения, проекции которых на A_3 дополняют ее до дуальной к ней решетки A_3^* , являющейся ОЦК-решеткой:

$$A_3^* = \bigcup_{i=0}^3 [i] A_3, \quad (10)$$

где $[i] = (i/4, i/4, i/4)$ — векторы склейки [8]. Самосклейки $[0]A_3 \cup [1]A_3 = D_3^*$ и $[2]A_3 \cup [3]A_3 = [2]D_3^*$ образуют алмазные структуры, сдвинутые друг относительно друга на вектор $[2]$; самоклеика $[0]A_3 \cup [2]A_3$ — примитивную кубическую решетку Z^3 (рис. 6, а, б) [24].

Полиэдром Дирихле узла решетки $[i]A_3$ является ромбододекаэдр D_i (рис. 6, в); аналогично (9) пересечение объединения ромбо-

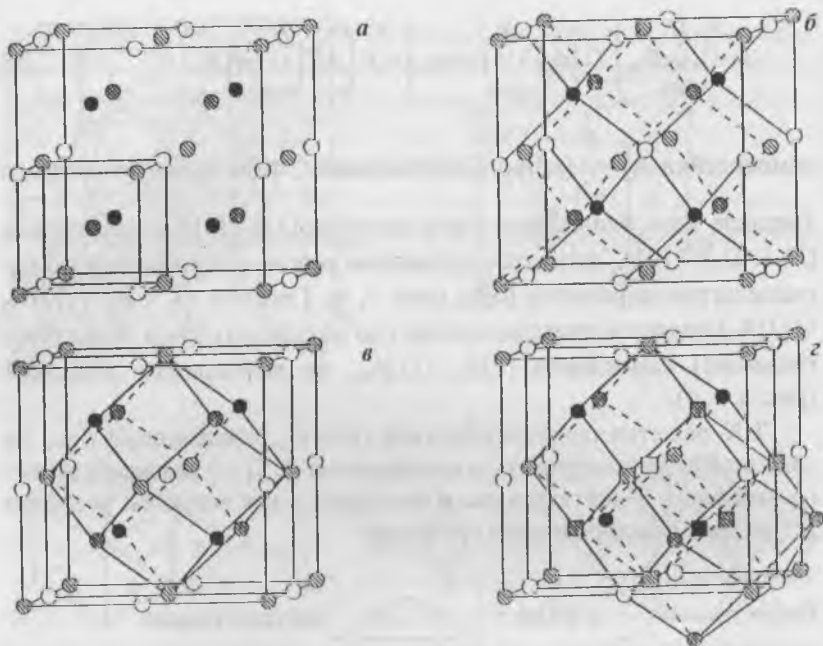


Рис. 6. Подструктуры ОЦК-решетки D_3^* , дуальной к ГЦК-решетке D_3 .
 а) Показанная белыми шарами ГЦК-решетка D_3 является сечением $(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0)$ 4-мерной примитивной кубической решетки Z^4 гиперплоскостью E^3 , перпендикулярной диагонали 4-мерного куба $\{4,3,3\}$ рис. 1, в. При сечениях Z^4 параллельными E^1 гиперплоскостями $(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1, 2, 3)$ и проектировании этих сечений на E^3 возникают ГЦК-решетки $[1]D_3$, $[2]D_3$ и $[3]D_3$ из черных, заштрихованных и клетчатых шаров. Эти решетки сдвинуты относительно D_3 на вектора склейки $[i] = i/4, i/4, i/4, i = 1, 2, 3$. Объединение всех четырех ГЦК-решеток образует ОЦК-решетку $D_3^* = \bigcup_{i=0}^3 [i]D_3$, с выделенным на

рисунке элементарным кубом [8,24].

б) D_3^* как объединение двух структур алмаза: D_3^* (белые и черные шары) и $[2]D_3^*$ (заштрихованные и клетчатые шары) [8,24].

в) Ромбододекаэдр-полиэдр Дирихле узла решетки D_3 (белого шара). Вершины ромбододекаэдра образуют: тетраэдр «носиком вверх» (черные шары), октаэдр (заштрихованные шары) и тетраэдр «носиком вниз» (клетчатые шары), принадлежащие решеткам $[1]D_3$, $[2]D_3$ и $[3]D_3$.

г) Полиэдры Дирихле (ромбододекаэдры) решеток $[2]D_3$, $[3]D_3$ с центрами в белом и черном узлах. Вершины примитивного (тупого) ромбоэдра ОЦК-решетки, который является пересечением этих центрированных ромбододекаэдров показаны квадратами. Пересечение этих же ромбододекаэдров со структурой алмаза (заштрихованные и клетчатые шары) является параллелепипедом алмаза $P(D_3^*)$, в котором вершины внутреннего кресла показаны квадратами [36].

додекаэдров двух ближайших точек решеток $[2]A_3$ и $[3]A_3$ со структурой алмаза D_3^+ определяет 14-вершинный кластер¹ — невыпуклый параллелоэдр алмаза (рис. 6, з):

$$P(D_3^+) = ([0]A_3 \cup [1]A_3) \cap (D_2 \cup D_3) = \\ = (\{3_3^4\} \cup [1]\{3_3^4\}) \cap (D_2 \cup D_3) = [3^1, 4^3, 5^3] \cup \bar{1}[3^1, 4^3, 5^3], \quad (11)$$

где $\bar{1}$ — центр инверсии, $[3^1, 4^3, 5^3]$ — символ Шлефли для сеток одношапочного октаэдра, представляющий собой условно-выпуклый [37, 38] триангулированный $1 + 3 + 3 = 7$ -вершинный полиэдр, в одной вершине которого сходятся 3 ребра, в трех — 4 и в трех — 5 (табл. 1, 4-я строка, 4-ый столбец). Соотношение (11) определяет именно параллелоэдр алмаза. Действительно, полиэдры, примыкающие друг к другу равными и параллельными (в отдельном полиэдре и всей их совокупности) гранями, Е. С. Федоров назвал параллелоэдрами; при этом параллелоэдры с центром инверсии внутри были названы примитивными, а без него вторичными. Примитивный параллелоэдр является простым, если он обладает лишь одной парой равных и параллельных граней; простые параллелоэдры могут быть и невыпуклыми [39, с. 320]. Невыпуклость (просто примитивного) параллелоэдра $P(D_3^+)$ удовлетворяет определению параллелоэдра и в силу асимморфности федоровской группы $Fd\bar{3}m$ алмаза, т. к. для асимморфных систем «... параллелоэдры здесь являются в значительной мере неопределенными» [39, с. 328].

Для определения условно-выпуклого одношапочного октаэдра рассмотрим ГЦК-решетку как квазирегулярное разбиение $\{3, 4\}$ пространства E^3 . Плоскости отражения группы $Fm\bar{3}m$ определяют ее фундаментальную область, поэтому возникает возможность определения орбит этой группы (или ее подгруппы) посредством конструкции Виттхофа. Для этого вершины диаграммы, являющиеся вершинами подобласти фундаментальной области, отмечаются кружочками, а стартовая точка орбиты является внутренней точкой

¹ Этот кластер из структуры алмаза впервые выделил Н. А. Бульенков [16].

этой подобласти. Метрические свойства регулируются выбором стартовой точки [2,8]. Так, например:

$$\begin{aligned}
 \textcircled{\bullet} \text{---} \bullet &= \{3\}, & \textcircled{\bullet} \text{---} \bullet \text{---} \bullet &= \{3,3\}, \\
 \textcircled{\bullet} \text{---} \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet &= \{3,4\}, & \textcircled{\bullet} \text{---} \bullet \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} &= \{3^3\},
 \end{aligned} \tag{12}$$

т. е. плоскости отражения, порождающие $Fm3m$, являются плоскостями отражения тетраэдра $\{3,4\}$ и (или) октаэдра $\{3,4\}$, имеющих общую треугольную грань $\{3\}$ и, следовательно, образующих $[3^1,4^1,5^3]$. Иными словами, если плоскости отражения порождают точечные группы октаэдра и тетраэдра, образующих одношапочный октаэдр, то эти плоскости порождают и федоровскую группу $Fm3m$, отображающую решетку D_3 на себя. В этом смысле одношапочный октаэдр $[3^1,4^3,5^3]$ можно назвать порождающим полиэдром решетки D_3 . (Одношапочный октаэдр $[3^1,4^3,5^3]$ принадлежит и гексагональной плотнейшей упаковке (рис. 4, ж), но она не является решеткой. Таким образом, если нам известен лишь $[3^1,4^3,5^3]$ и необходимо построить решетку по плоскостям отражения тетраэдра и октаэдра, то мы однозначно восстановим ГЦК-решетку.)

Если в E^3 в триангулированном полиэдре с N_0 вершинами каждая из вершин соединена с остальными без пересечения ребер, то этот полиэдр осуществляет так называемое треугольное вложение в поверхность. Возможность треугольного вложения зависит от величины N_0 , а группа симметрии полиэдра, осуществляющего треугольное вложение, является максимально возможной для триангулированных полиэдров с N_0 вершинами. Например, симплекс E^3 тетраэдр $\{3,3\} = [3^4]$ с $N_0 = 4$ осуществляет регулярное вложение на сфере S_0 (или S^2); а для $N_0 = 5$ треугольное вложение в 3-мерном случае не существует. (Это вложение реализуется в E^4 при расположении 5 вершин на «трехмерной сфере» S^3 , где эти вершины образуют 4-мерный симплекс $\{3,3,3\} = [4^5]$). Следующее за $N_0 = 4$ треугольное вложение (на ориентируемой поверхности) возможно лишь при $N_0 = 7$ и осуществляется оно на торе в виде карты $\{3,6\}_{2,1} = [6^7]$ с $N_2 = 14$ треугольными гранями (рис. 2, з) [10].

Удаление «ручек», содержащих t ребер, из графа с N_0 вершинами, осуществляющего треугольное вложение в ориентированную

поверхность рода ρ , приводит к вложению графа $K_{N_0} - t$ в поверхность меньшего рода (причем это вложение не будет треугольным) [10]. Согласно [10], если из K_7 удалить $t = 6$ ребер, то возможно его вложение в ориентированную поверхность рода $\rho \geq \left\lfloor \frac{(N_1 - 6) - 3N_0 + 6}{6} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{(21 - 6) - 3 \cdot 7 + 6}{6} \right\rfloor = 0$ т. е. в сферу S_0 . Таким образом, графу одношапочного октаэдра соответствует карта $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$.

Граф невыпуклого параллелоэдра $P(D_3^+)$ совпадает с нерегулярной картой (рис. 2, в) и представляет собой объединение двух карт $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$:

$$\{6,3\}_{2,1}^{3(4)} = \{3,6\}_{2,1}^{6(4)} \cup 2\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}, \quad (11')$$

где $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$ — граф одношапочного октаэдра, 2 — двойная ось, в которую «вырождается» центр инверсии из (11); карты $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ и $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$ дуальны друг другу (рис. 2, в, з).

Каждое ребро в D_3^+ является общим для 4 параллелоэдров, что позволяет нам рассматривать D_3^+ как невыпуклые трехмерные соты:

$$D_3^+ = \{\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}, 4\}, \quad (3')$$

в которых у каждой вершины сходится 7 параллелоэдров с центрами в вершинах полиэдра с графом $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$, дуальным к $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$. Полиэдр $\{240\}$ нерегулярный, поэтому при его выпрямлении в E^3 его ячейка — невыпуклый полиэдр с графом $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$, трансформируется в невыпуклый же полиэдр с графом $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ — ячейку сот (3'). Эта трансформация определяется, в конечном счете, наличием общей подгруппы в группах $\{240\}$ и Z^4 [3,8]. (Более точно — изоморфизмом между определяемыми ими алгебраическими конструкциями.)

Три невыпуклых параллелоэдра $P(D_3^+)$ с одним общим внутренним ребром образуют 26 атомный кластер — «невыпуклую гексагональную призму» с непараллельными основаниями (рис. 4, д, е):

$$\{6,3\}_{3,1}^{3(4)} = \{3,6\}_{3,1}^{6(4)} \cup \bar{1}\{3,6\}_{3,1}^{6(4)}, \quad (11'')$$

где $\{3,6\}_{3,1}^{6(4)}$ — 13-вершинное объединение трех одношапочных октаэдров (рис. 4, ж). Согласно [14], это объединение представляет собой максимально возможную в жидкости часть плотноупакованного слоя, реализующуюся как наиболее вероятный способ расположения сфер (равного радиуса), если их число достаточно мало. Непараллельность оснований в $\{6,3\}_{3,1}^{3(4)}$ определяет его лишь как ячейку гексагонального слоя в алмазе. Действительно, федоровская группа алмаза $Fd\bar{3}m = \left\{ \frac{a+b}{2}, \frac{a+c}{2}, \frac{b+c}{2} \right\} \bar{d}3m$ содержит двумерную гексагональную подрешетку $\left\{ \frac{a+c}{2}, \frac{b+c}{2} \right\}$, гексагон которой составлен из трех примитивных ромбов (рис. 5, а, б), соответствующих невыпуклым примитивным параллелепипедам $P(D_3^+)$.

Если $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$ трансформируется в невыпуклый полиэдр $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ с четырьмя попарно параллельными наружными гексациклами из шести (рис. 3, в), то соты $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}, 4\}$ определяют гексагональный алмаз — лонсдейлит, но в этом случае ориентировка $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ у общего ребра в слое отличается от ориентировки $\{6,3\}_{2,1}^{3(4)}$ между слоями. Это обусловлено тем, что в отличие от ГЦК, гексагональная плотнейшая упаковка не является решеткой, хотя и вкладывается в E^4 как множество точек $\pm(6_i + 1, 6_j + 1, 6_k - 2, 2\sqrt{3}(4l - 1))$ для которых $i + j + k = 0$ [8].

Если $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$ трансформируется в невыпуклый полиэдр с непараллельными друг другу гранями, то закон выбора четырех таких полиэдров у общего ребра сот $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(i)}, 4\}$ еще более усложняется. Трансформации в невыпуклые полиэдры $\{6,3\}_{2,1}^{3(i)}$, $i = 4, 4', 5, \dots$ для кристаллических структур алмаза, лонсдейлита, аллотропного Ge и др. [25—30] подробно рассмотрены в [34—36].

3. Порождающие кластеры тетраэдрических структур

Во введении мы определили АС как структуру, собранную из небольшого числа порождающих кластеров (ПК). И алмаз как самосклеяка двух ГЦК-решеток, и $\{240\}$ как «склеяка» двух $\{3,3,5\}$, и менее симметричные тетракоординированные политопы из $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ представляют собой объединение двух структур, собранных из тетраэдров, поэтому можно утверждать, что

$$\begin{aligned} \text{ПК} &= \text{пк}_1 \cup \text{пк}_2 \subseteq \text{или} \overset{\text{def}}{\leftarrow} \{3,3,5\} \cup \{480\} \\ \text{или} & (\{3,3,5\} \cup \{480\})^{\text{def}}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\text{пк}_i, i = 1, 2$ — порождающие кластеры тетраэдрических структур (ТС); $(\{3,3,5\} \cup \{480\})^{\text{def}}$ — «политоп» с закономерными введенными дефектами. Прафазой для ТС является политоп $\{3,3,5\}$, следовательно, пк должен соответствовать определенному набору тетраэдров из $\{3,3,5\}$. Соотношение (13) означает, что если мы установим все возможные пк , то их попарные объединения, вкладываемые в соответствующий тетракоординированный «политоп», определяют все возможные ПК.

Из определения $\{240\}$ следует, что предельно возможным ПК является кластер $0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ (рис. 4, а); а в силу (3), это означает, что предельно возможными для пк являются объединения 20 и $1 + 4 + 12 = 17$ тетраэдров в икосаэдр и «невypуклый ромбододекаэдр» с вершинами, лежащими в сечениях $0_0, 1_0$ и $1_3, 2_3, 3_3$ политопа $\{3,3,5\}$ [2].

Согласно (2), в неприводимые системы образующих групп $\{3,3,5\}$ входят лишь элементы Q и P или $Q(P)$ и $R(S)$. Это позволяет ограничить пк лишь наборами тетраэдров, которые определяются осями $6_1, 10_1$ и $30/11$, т. е. принадлежат стержням из (взаимно проникающих) икосаэдров с общей осью 3 или 5 (рис. 1, а) и цепочке Бернала (рис. 1, а, б).

В основополагающих работах [13, 14] были рассмотрены возможные ансамбли из жестких шаров и показано, что случайная упаковка жестких шаров с равными расстояниями между ними (модель идеальной жидкости) содержит только 5 полиэдров пустоты: тетраэдр, октаэдр и три полиэдра Бернала. Как объединение шаров полиэдр пустоты должен обладать пустотой в центре меньше объема шара и равенством (по крайней мере, приближенным) длин ребер. Мы будем характеризовать эти полиэдры в символах Шлефли, Залгаллера и Шлефли для плоских сеток, так как лишь это обеспечивает необходимую информацию о полиэдре. Итак, тетраэдр — $\{3,3\}, M_1, [3^4]$; M_1 — символ Залгаллера (92 многогранника Залгаллера имеют грани только в виде правильных многоугольников с ребрами равной длины, но разными многогранными углами [37, 38]), степень 4 означает число вершин, в каждой из которых схо-

дится одинаковое (3) число ребер. Октаэдр: $\{3,4\}$, $2M_2$, $[4^6]$; полиэдры Бернала, содержащие 8, 9 и 10 атомов, мы будем обозначать: $Z8 — [4^4, 5^4]$, $Z9 — [4^3, 5^6]$ и $Z10 — [4^2, 5^8]$. Штрих у символа многогранника Залгаллера означает его неидеальность.

В [14] были определены конфигурации наиболее вероятного расположения жестких сфер, если число последних достаточно мало. Кроме кластеров из ГЦК-решетки, все конфигурации названные псевдоячейками, представляют собой объединения (по граням) тетраэдров с числом вершин от 4 до 10. Итак, и полиэдры пустоты, и псевдоячейки характеризуются числом вершин от 4 до 10. Рассматривая это как чисто кристаллографическое требование, мы, таким образом, можем ограничить рост числа вершин в допустимых наборах тетраэдров от 4 до 10.

Среди определяемых данной осью (6_1 , 10_1 или $30/11$) политопа $\{3,3,5\}$ допустимых наборов тетраэдров с данным числом вершин N_0 ($4 \leq N_0 \leq 10$) возможны и эквивалентные наборы, которые отображаются друг в друга неким преобразованием, «определяемым» этой осью. Таким преобразованием может быть лишь дисклинация — определяемый $\{3,3,5\}$ линейный дефект, вводимый вдоль его осей [18—22]. Дисклинация меняет кривизну пространства и характеризуется единичным вектором \vec{k} оси и величиной вращения $\pm 2\pi/n$ этой оси. Например, $-2\pi/5$ дисклинация, вводимая вдоль пятерной оси икосаэдра (посредством замены двух пентагональных шапочек на гексагональные), превращает его во Франк-Касперовский полиэдр $Z14$, характеризующийся меньшей кривизной (рис. 7, в). Можно показать, что $+2\pi/n$ и $-2\pi/n$ дисклинациям вдоль оси \vec{k} соответствуют элементы $u_i(\vec{k}, 2\pi/n)$ и $u_i(\vec{k}, 2\pi/n + 2\pi) = -u_i(\vec{k}, 2\pi/n)$ бинарной группы икосаэдра Y' , которая является «поднятием» группы вращений икосаэдра $[3,5]^+ = Y = \{g_i(\vec{k}, 2\pi/n) | i = 1, 2, \dots, 60\}$ (рис. 7, з) в группу $SU(2)$ — специальных унитарных матриц 2×2 [19,22]. В силу (1), $Y' \subset (Y' \times Y')/Z_2 = [3,3,5]^+$ и, следовательно, взаимодействие дисклинаций политопа $\{3,3,5\}$ определяется его группой $[3,3,5]$. Дисклинации $\pm 2\pi/n$, $n = 2, 3, 5$ меняют число вершин в объединениях тетраэдров, поэтому при сохранении N_0 искомым преобразованием эквивалентных наборов тетраэдров друг в друга может быть лишь $2\pi/1 = 2\pi$ — дисклинация, соответствующая элементу $u_i(\vec{k}, 2\pi) = -u_i(\vec{k}, 4\pi) = -1$ группы Y' [20,23].

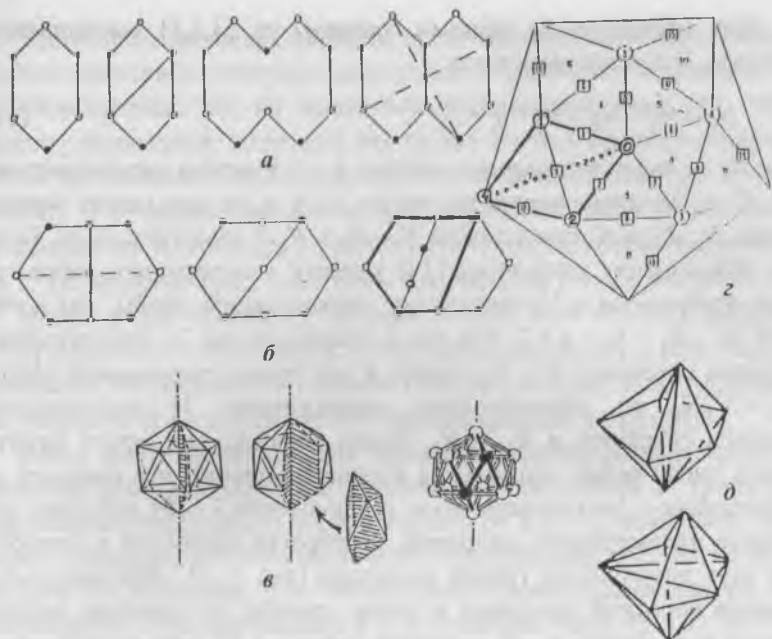


Рис. 7. Операции, не меняющие Эйлеровой характеристики поверхности [10, 20—23].

а) Операции двумерного подразделения (гексагон делится на два четырехугольника) и укрупнения (два гексагона объединяются в десятиугольник).

б) Деление октагона на гексагоны и четырехугольники. Переброска централизованной диагонали в октагоне посредством нетождественного произведения элементарных операций: одномерного укрупнения (удаление центрирующей точки), двумерного укрупнения, двумерного подразделения и одномерного подразделения (центрирование точкой переброшенной диагонали). При исходном соединении ребрами точек разного цвета, центрирующая диагональ точка должна быть перекрашена. Правый рис. — самоподобное генерирование гексагонов путем деления (выделенного жирными линиями) гексагона диагональю с двумя центрирующими ее точками.

в) Введение $-2\pi/5$ дисклинации в икосаэдр трансформирует его в полиэдр Франка-Каспера Z14. Если из Z14 (посредством операции двумерного укрупнения) удалить зачерненные ребра, а затем (посредством операции одномерного укрупнения) зачерненные вершины, то он трансформируется в икосаэдр.

г) Замена диагонали 1-2 на 4-0 в «ромбе» 0142 икосаэдра является введением в вершины ромба дисклинационного квадруплета из $-2\pi/5, +2\pi/5, -2\pi/5, +2\pi/5$ дисклинаций — нетождественным произведением операций двумерного укрупнения и двумерного подразделения. *д.)* Введение 2π -дисклинации в объединения 5 тетраэдров с 7 вершинами, 16 ребрами и 15 гранями увеличивает число тетраэдров (6), ребер (17) и граней (17) при сохранении числа вершин и Эйлеровой характеристики: $7 - 16 + 15 = 7 - 17 + 17 - 6 = 1$.

Для тетраэдров (с общими гранями) из $\{3,3,5\}$ соотношения Эйлера–Пуанкаре имеют вид:

$$N_0 - N_1 + N_2 - N_3 = \chi = 0, \quad (14)$$

где N_3 — число тетраэдров в наборе, χ — Эйлерова характеристика S^3 . Т. к. 2π -дисклинация не меняет N_0 и χ , то она может менять лишь N_1 , N_2 и N_3 при условии $N_1 - N_2 + N_3 = \text{const}$ (рис. 7, δ). Если из объединения тетраэдров (14) удалить «внутренние» ребра, то оно отобразится в N_0 -вершинную триангуляцию сферы, для которой $N_0 - N_1 + N_2 = \chi = 2$. Так как и «вырожденная 2π -дисклинация» должна сохранять $N_1 - N_2 = \text{const}$, а для триангулированной сферы $N_1 = 3/2N_2$, то, следовательно, «вырожденная 2π -дисклинация» должна сохранять и N_1 , и N_2 . Таким образом, она может менять лишь число ребер, сходящихся в данной вершине, что означает ее совпадение с дисклинационным квадруплетом k [20], действие которого иллюстрирует, например, переброска диагонали в «ромбе» из двух треугольных граней икосаэдра (рис. 7, ε). Действительно, замена короткой диагонали в таком «ромбе» на длинную меняет число сходящихся в его вершинах ребер на ± 1 , что эквивалентно проведению $+2\pi/5$, $-2\pi/5$, $+2\pi/5$, $-2\pi/5$ дисклинаций через каждую из них.

Два полиэдра называются элементарно-подобными, если они могут быть преобразованы друг в друга посредством конечного числа элементарных операций: одномерного подразделения (новая вершина разбивает ребро на два: $N_0 - N_1 = (N_0 + 1) - (N_1 + 1)$) и обратной операции одномерного укрупнения; двумерного подразделения (новое ребро разбивает грань на две: $-N_1 + N_2 = -(N_1 + 1) + (N_2 + 1)$) и обратной операции двумерного укрупнения (рис. 7, ν , ζ). Элементарными операциями во всякой карте могут быть выделены ручки, и множество всех полиэдров на данной ориентированной поверхности может быть сведено к простейшему — нормальной форме ориентированной поверхности рода ρ [10]. Дисклинационный квадруплет k является нетождественным произведением операций двумерного подразделения и двумерного укрупнения (рис. 7, α , ε), следовательно, преобразованные им друг в друга полиэдры (k -эквивалентные полиэдры) являются элементарно-подобными.

Выпуклость полиэдра является существенным кристаллографическим критерием, поэтому невыпуклые объединения тетраэдров и k -эквивалентные им, но выпуклые (условно-выпуклые [37, 38]) триангулированные полиэдры мы будем считать кристаллографически различными. Кристаллографически различными мы будем считать и k -эквивалентные наборы тетраэдров, один из которых вкладывается в икосаэдр, а другие в «невыпуклый ромбододекаэдр из 17 тетраэдров» (рис. 4, а). Если 5 идеальных тетраэдров имеют в E^3 общее ребро, то между гранями 1-го и 5-го остается зазор в 0.104 идеального тетраэдра [22], это определяет особую роль гексагональной бипирамиды и позволяет считать ее кристаллографически отличной от k -эквивалентного ей объединения тетраэдров.

Всего вышеперечисленным критериям кристаллографического различия удовлетворяют (без учета внутренних ребер) 27 триангулированных полиэдров с числом вершин от 4 до 10, каждый из которых совпадает или k -эквивалентен объединению от 1 до 10 тетраэдров из икосаэдра или «невыпуклого ромбододекаэдра из 17 тетраэдров». Они размещены в 4-х столбцах табл. 1: в I—III — объединения тетраэдров, определяемые осями 10_1 , 6_1 и $30/11$ политопа $\{3,3,5\}$; в IV — выпуклые (условно-выпуклые) полиэдры Залгаллера. Число вершин полиэдров последовательно возрастает от строки к строке; в каждой из 7 строк находятся k -эквивалентные полиэдры. Без учета внутренних ребер и с учетом возможности объединения двух треугольных граней в одну четырехугольную (посредством элементарной операции двумерного укрупнения (рис. 7, а)) граф n -вершинника pk^i из $(n-3)$ -ей строки табл. 1 определяется соотношениями:

$$\Gamma(pk^i) = \epsilon^i [q^n] \cap S_0 = [V^i(j)], \quad (15)$$

где $j = 3, 4, \dots, q, \dots, n-1$; $V^i(j) = 0, 1, \dots, n$, $\sum_{j=3}^{n-1} V^i(j) = n$; $[q^n]$ — карта $\{p, q\}$, $p = 3, 4$ с n вершинами и $3(n-2) + k(i)$ ребрами на поверхности с Эйлеровой характеристикой $\chi = 0, 1, 2$; ϵ^i — произведение элементарных операций, выделяющих i -ым способом, $i = 1, 2, \dots, l$ те $k(i)$

ребер этой карты, которые принадлежат ручке или скрещенному коллаку; S_0 — сфера.

В качестве примера конкретизируем (15) для 7-вершинных пк 4-ой строки табл. 1: $2M_2 + M_1 = [3^1, 4^3, 5^3, 6^0]$, $30/11(7) = [3^2, 4^2, 5^2, 6^1]$, $3M_1 + M_1 = [3^3, 4^0, 5^3, 6^1]$, $5M'_1 = [3^0, 4^5, 5^2, 6^0]$. Все они характеризуются

символом $[j^{i,j}]$, $j = 3, 4, 5, 6$, $V_i(j) = 0, 1, 2, 3, 5$, $\sum_{j=3}^6 V_i(j) = 7$ и

вкладываются в карту $[6^7] = \{3, 6\}_{2,1}$ на торе с 7 вершинами и $21 = 3 \cdot 5 + 6$ ребрами (рис. 2, з):

$$\{3, 6\}_{2,1}^{6(i)} = \varepsilon^i \{3, 6\}_{2,1} \cap S_0, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (15')$$

где $I = 4$ — число способов выделения в $\{3, 6\}_{2,1}$ ручки с 6 боковыми (призматическими) ребрами, которые отбрасываются при отображении $\{3, 6\}_{2,1}$ на S_0 .

Конкретизируя (15) для всех строк табл. 1, получим:

- 1) $[3^4] = \{3, 3\}$, $\chi = 2$
- 2) $[3^2, 4^3] \subset [4^5] = \{4, 4\}_{2,1}$, $\chi = 0$
- 3) $[3^2, 4^2, 5^2]$, $[4^6] \subset [5^6] = \{3, 5\}/2 = \{3, 5\}_5$, $\chi = 1$ (15'')
- 4) $[4^5, 5^2]$, $[3^3, 5^3, 6^1]$, $[3^2, 4^2, 5^2, 6^1]$, $[3^1, 4^3, 5^3] \subset [6^7] = \{3, 6\}_{2,1}$, $\chi = 0$
- 5) $[3^1, 4^3, 5^3, 6^1]$, $[3^4, 6^4]$, $[4^6, 6^2]$, $[3^2, 4^2, 5^2, 6^2]$, $[4^4, 5^4] \subset [4^8] = \{4, 4\}_{2,2}$, $\chi = 0$
- 6) $[3^2, 4^1, 5^4, 6^2]$, $[4^4, 5^4, 6^1]$, $[4^3, 5^6] \subset [6^9] = \{3, 6\}_{3,0}$, $\chi = 0$
- 7) $[4^6, 6^4]$, $[3^3, 4^3, 6^1, 7^3]$, $[4^3, 5^6, 6^1]$, $[4^2, 5^8] \subset [4^{10}] = \{4, 4\}_{3,1}$, $\chi = 0$

где $\{3, 5\}/2$ — карта на листе Мебиуса ($\chi = 1$), получающаяся из икосаэдра $\{3, 5\}$ отождествлением вершин, связанных центром инверсии. Дуальная $\{3, 5\}/2$ карта $\{5, 3\}/2$ приведена на рис. 2, д. Из (15'') следует, что строка табл. 1 может быть охарактеризована и башней графов, в которой число ребер у вершины каждого графа одинаково:

$$[3^n] \subset \dots \subset [d^n] \subset \dots \subset [q^n] \subset \dots \subset [(n-1)^n], \quad (16)$$

где $3 \leq d \leq q \leq n-1$, и, в общем случае, не каждому графу из (16) соответствует правильная карта.

Для перехода по строке от объединения тетраэдров столбцов I—III к полиэдру столбца IV необходимо в объединении тетраэдров найти «ромб» из двух треугольных граней, в котором короткая диагональ (ребро) выделена жирной линией. Замена ее длинной диагональю (после удаления имеющихся внутренних ребер) и требование равенства ребер приводит к трансформации данного объединения тетраэдров в (условно) выпуклый полиэдр. Например, если в объединении $3M_1$ трех тетраэдров выделить «ромб» $ABDC$, то в нем ребро AD — короткая диагональ, а длинная диагональ BC не является ребром. Заменяя ребро AD ребром BC и потребовав равенства ребер, мы получим октаэдр $2M_2$, в котором ребро BC — короткая диагональ ромба $ABCD$. (Обратный переход в строке от столбца IV к столбцам I—III осуществляется по тому же алгоритму.) Из-за недостатка места в 3, 5—7 строках IV столбца не изображены (условно) выпуклые полиэдры: $M_1 + M_2$, $M_1 + (2M_2 + M_1)$, $M_2 + M_1 + M_2$, $2M_2 + 2M_2$, $3M_1 + (2M_2 + M_1)$, $2M_2 + (2M_2 + M_1)$.

Четвертая строка табл. 1 содержит 7-вершинные триангулированные полиэдры $5M_1$, $3M_1 + M_1$, $30/11(7)$ и $2M_2 + M_1$. Упрощенно можно считать, что их вершины определяют неприводимые системы образующих подгрупп 10_1 , 6_1 и $30/11$ группы $[3,3,5]$ и группы $Fm3m$. Таким образом, 7-вершинники 4-ой строки табл. 1 определяют неприводимые системы образующих групп $[3,3,5]$ и $Fm3m$. Переходы между полиэдрами этой строки подробно рассмотрены в [35, 36].

До сих пор мы не учитывали внутренних ребер у пк I столбца и 5—7 строк колонки II столбца; наличие которых свидетельствует о вложении этих пк (с внутренними ребрами) в карты на неориентированных поверхностях (сферах со скрещенными колпаками). Согласно (15''), в таких случаях соответствующий пк будет вкладываться в сферу с одним скрещенным колпаком или лист Мебиуса. Всего, при учете ориентированных и неориентированных пк полная табл. 1 будет состоять из 34 триангулированных пк.

4. Порождающие кластеры алмазоподобных структур, определяемые модуальными конфигурациями

Рассмотрим сначала ПК, которые являются таким объединением двух пк

$$ПК = пк_1 \cup пк_2, \quad (13')$$

в котором каждое ребро pk соединяет вершину pk_1 с вершинами pk_2 , а каждая «грань» ПК является невыпуклым гексагоном с тремя вершинами, принадлежащими одной грани pk_1 и тремя — одной грани pk_2 .

Согласно теореме 4.3 [10], если граф (все вершины которого имеют степень не менее 2) можно вносить в поверхность и $N_1 = 3N_0 - 3\chi$, то на этой поверхности существует такой полиэдр, что граф изоморфен реберному скелету этого полиэдра, все грани которого треугольники. Эта теорема позволяет нам заменять полиэдр соответствующим графом и наоборот. Граф, вкладываемый в сферу, а значит и в плоскость (например, с помощью стереографической проекции) называется плоским. Так как ПК осуществляют хоть и нерегулярное, но разбиение сферы, то ПК может быть заменен своим плоским графом $\Gamma(\text{ПК})$ и наоборот.

До сих пор, рассматривая вложение $\Gamma(\text{ПК})$ в правильную карту $\{p, q\}$ на торе, мы акцентировали внимание лишь на возможности расширения понятия полиэдра до понятия карты. Однако в правильной карте $\{p, q\}$ все ее N_0 вершин являются эквивалентными (группа автоморфизмов правильной карты транзитивна на N_0 [3]), таким образом, $\Gamma(\text{ПК})$ (13'), может быть вложен лишь в такую карту $\{p, q\}$, в которой ее N_0 вершин раскрашены в два цвета: m вершин (принадлежащих pk_1) — в белый, n (принадлежащих pk_2) — в черный; а каждое ребро соединяет белую вершину с черной. Такую карту можно рассматривать как граф Леви конфигурации (m_c, n_d) — множества из m точек и n прямых (плоскостей), в котором через каждую точку проходит c прямых (плоскостей), а на каждой прямой (плоскости) лежат d точек; при этом $c \cdot m = d \cdot n$ [6]. Действительно, если в конфигурации (m_c, n_d) m точек рассматривать как белые вершины, n прямых — как черные, и вершины разных цветов, соответствующие инцидентным элементам (m_c, n_d) , соединять ребрами, то мы получим граф Леви этой конфигурации. Если (m_c, n_d) расположена на плоскости, то она называется плоской конфигурацией; (n_d, m_c) является дуальной к (m_c, n_d) ; если $(n_d, m_c) = (m_c, n_d)$, то конфигурация является самодуальной и обозначается n_d [6].

Пусть n -вершинный pk_1 это pk'_1 из табл. 1, определяемый (15). Если g' — преобразование 2-го порядка, отображающее pk'_1 с n белыми вершинами, в конгруэнтный ему $g'pk'_1$ с n черными вершина-

ми, $(g')^2 = 1$, то граф $ПК' = pk' \cup g'pk'$ должен вкладываться в граф Леви $\Gamma_n(n_d)$ некой самодуальной конфигурации n_d , которая определяется pk' . В силу тетракоординированности и трехмерности ПК для pk' , вкладываемых в сферу и тор, n_d определяется графом $[d^n]$, $d = 3, 4$ (16) и все вершины одного цвета в $\Gamma_n(n_d)$ являются вершинами графа $[q^n]$ (16):

$$\Gamma(ПК' = pk' \cup g'pk') = \varepsilon^i \Gamma_n(n_d) \cap \mathcal{S}_0 = [d^n, 0] \cap [d^n] \subseteq \Gamma(pk') \subseteq [q^n] \cup \bar{g}'[q^n] = [Q^{2n}] = \Gamma_n(n_d), \quad (17)$$

где $f = 2, 3, 4$; $2n > V_f(f) = 0, 1, 2, \dots$; $\sum_{f=2}^4 V_f(f) = 2n$; $[Q^{2n}]$ — карта $\{P, Q\}$

с $2n$ вершинами на торе, содержащая карту $[q^n] = \{p, q\}$ (15); $(\bar{g}')^2 = 1$. Гексагон может быть «двумерно подразделен» на два четырехугольника, а два гексагона с общим ребром «двумерно укрупнены» в десятиугольник (рис. 7, а), поэтому $P = 4, 6, 10$, а $Q = 3, 4$ (в силу тетракоординированности $ПК'$). Произведение элементарных операций ε^i , выделяющих в $\Gamma_n(n_d)$ ручку, однозначно определяется ε^i . Итак, если pk' не находится в 3-ей строке табл. 1 и мы не учитываем его внутренние ребра, то по $\Gamma(pk')$ (15) мы определяем ε^i , $[d^n]$ и $[q^n]$ (16), которые по (17) позволяют определить $\Gamma_n(n_d)$ и ε^i , а значит и $\Gamma(ПК')$.

Проиллюстрируем этот алгоритм на примере 7-вершинников 4-ой строки табл. 1. Согласно (15), (16), $[3^7] \subset \{3, 6\}_{2,1}^{6(0)} \subset [6^7] = \{3, 6\}_{2,1}$, $i = 1, 2, 3, 4$, где $[3^7]$ — граф, в каждой вершине которого должно сходиться по 3 ребра. Если понятие «ребра» заменить «линией», то $[3^7]$ можно рассматривать как плоскую, самодуальную конфигурацию Фано 7_3 [6,4], возникающую при замене окружностью одной из прямых в невозможной [4] конфигурации 7_3 . Граф Леви конфигурации Фано 7_3 представляет собой карту $\{6, 3\}'_{2,1} = \{3, 6\}_{2,1} \cup \bar{g}'\{3, 6\}_{2,1}$, в которой вершины одного цвета образуют карту $\{3, 6\}_{2,1} = [6^7]$ (рис. 8, а, б). Штрих в символе карты $\{p, q\}'_{b,c}$ означает такую раскраску ее вершин в два цвета, при которой каждое ребро соединяет вершины разных цветов. Пусть

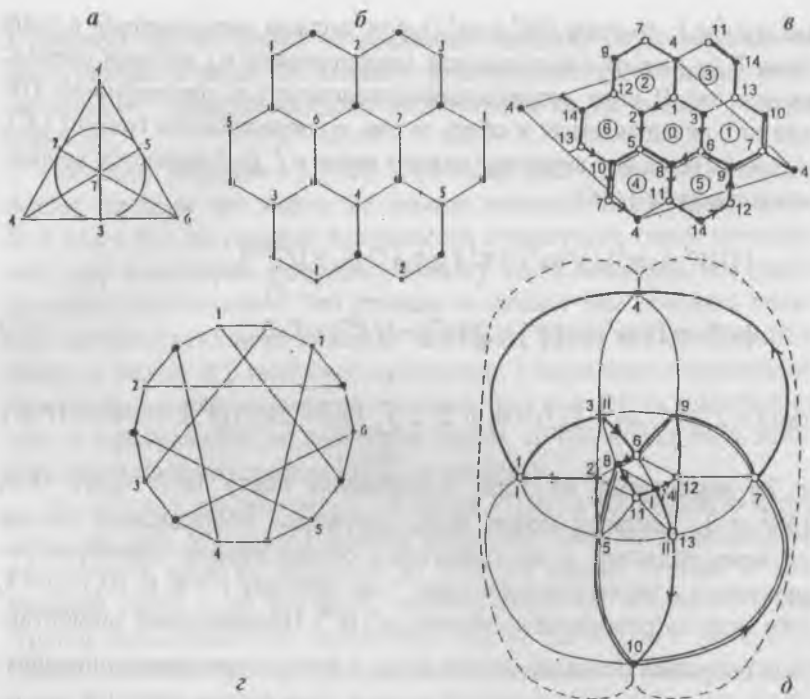


Рис. 8. Конфигурация Фано 7_3 , ее граф Леви [6] и плоские графы параллелоэдра алмаза.

a) Конфигурация Фано 7_3 : 7 точек и 7 линий, через каждую точку проходят 3 линии, на каждой линии лежат 3 точки.

б) Граф Леви конфигурации Фано 7_3 — карта $\{6,3\}_{2,1}^4$ на торе, в которой каждое ребро соединяет вершины разного цвета.

в) Граф параллелоэдра алмаза $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$ как граф Леви конфигурации Фано 7_3 , в котором удалены ребра 2–12, 3–13, 4–11, показанные тонкими линиями. Вершины расставлены также как на рис. 2, *в*; единственный внутренний гексацикл 10–7–9–6–8–5 с тремя ребрами у каждой вершины — двойной линией. 14 вершин карты принадлежат четырем непересекающимся многоугольникам Петри (I–2–5, 3–6–8–11, 14–12–9 и 13–10–7–4), показанных стрелками.

г) Представление графа Леви конфигурации Фано 7_3 в виде правильного 14–угольника.

д) Стереографическая проекция 14–вершинной триангуляции сферы Z_{14} , на которой жирными линиями выделен граф $\{3,6\}_{2,1}^{6(4)}$. Вершины, выделение внутреннего гексацикла и многоугольников Петри показаны аналогично *в*). Тип (I или II) многоугольника Петри указывается у его начала.

$pk' = pk^4$ — одношапочный октаэдр или $\{3,6\}_{2,1}^{(4)}$, который, согласно (15') возникает при отображении $\{3,6\}_{2,1}$ на S_0 посредством отображения 6 ребер, выделяемых ε^4 . Преобразования ε^4 определяют ε^4 , что позволяет выделить 3 призматических ребра ручки в $\Gamma_n = \{6,3\}'_{2,1}$ (рис. 8, в). $PK = \{6,3\}'_{2,1}^{(4)} = \varepsilon^4\{6,3\}_{2,1} \cap S_0$ представляет собой подробно рассмотренный в § 2 параллеледр алмаза PK_D .

6-вершинные $pk' 3^{\varepsilon^4}$ строки табл. 1 вкладываются в лист Мебиуса (неориентируемую поверхность, в отличие от ориентируемых поверхностей сферы и тора [4, 10]) и для них невозможны самодуальные конфигурации $6_3, 6_4$. Это позволяет нам считать, что для них: $[d^n] = [q^n] = [5^6] = \{3,5\}/2$, но в качестве графа Леви конфигурации, которую мы условно обозначим 6_5 , надо брать карту $\{3,5\}''$ — двуцветный икосаэдр, в котором черные и белые вершины не соединены центром инверсии с «перекраской».

Суммируя вышеизложенное, выпишем n_d и $\Gamma_n(n_d) \supset [q^n]$ для всех 7 строк ($4 \leq n \leq 10$) табл. 1:

- 1) 4_3 — вершины и грани $\{3,3\}$; $\Gamma_n(4_3) = \{4,3\}' \supset \{3,3\}$
- 2) 5_4 — вершины и ячейки $\{3,3,3\}$; $\Gamma_n(5_4) = \{4,4\}'_{3,1} \supset \{4,4\}_{2,1}$
- 3) 6_5 ; $\Gamma_n(6_5) = \{3,5\}'' \supset \{3,5\}/2$
- 4) 7_3 — конфигурация Фано; $\Gamma_n(7_3) = \{6,3\}'_{2,1} \supset \{3,6\}_{2,1}$ (18)
- 5) 8_4 — конфигурация Мебиуса; $\Gamma_n(8_4) = \{4,4\}'_{4,0} \supset \{4,4\}_{2,2}$
- 6) 9_3 — конфигурация Паппа; $\Gamma_n(9_3) = \{6,3\}'_{3,0} \supset \{3,6\}_{3,0}$
- 7) 10_3 — конфигурация Дезарга; $\Gamma_n(10_3) = \{10\} + \{10/3\} \leftrightarrow \{10,3\}_5 \supset \{5,3\}/2$
- 8) 10_4 $\Gamma_n(10_4) = \{4,4\}'_{4,2} \supset \{4,4\}_{3,1}$

где конфигурации 7_3-10_4 являются плоскими (состоят из точек и прямых, лежащих в одной плоскости).

Среди самодуальных конфигураций n_d особо выделяются те, для которых $n = p^2 + p + 1$, $d = p + 1$. Такие конфигурации представляют собой проективную геометрию $PG(n,p)$, в которой n обозначает размерность проективного пространства: $PG(2,p)$ обозначает конечную проективную плоскость, число p может быть равным любой степени нечетного простого числа. Если не требовать выполнения аксиомы Фано, можно построить «геометрию характеристики 2», в которой $p = 2^k$ [4]. Рассмотрим эти особые $PG(2,p)$ при $p = 1, 2, 3$.

Гексагональный граф грани любого ПК(13') — это граф Леви плоской конфигурации 3_2 (треугольника), которая является $PG(2,1)$.

$PG(2,2)$ — это конфигурация Фано 7_3 , группой всех коллинеаций и корреляций [6] графа Леви которой является группа $PGL_2(7)$ порядка $6 \cdot 7 \cdot 8 = 336$. Подгруппой этой группы является $\{h_1, h_2\} / \{2h_1 + h_2, 2h_1 + h_2\}$ — группа автоморфизмов карты $\{6,3\}_{2,1}$ (порядка $6 \cdot (2^2 + 2 + 1) = 42$) изоморфная фактор-группе гексагональной решетки $\{h_1, h_2\}$ по ее подгруппе $\{2h_1 + h_2, 2h_1 + h_2\}$. Учитывая, что группой всех перестановок 14 вершин является симметрическая группа σ_{14} (порядка $14!$), получаем соотношения:

$$[2,3]^+ \subset [2,3]^+ \times Z_2 \leftarrow \{h_1, h_2\} / \{2h_1 + h_2, 2h_1 + h_2\} \times Z_2 \leftarrow PGL_2(7) \leftarrow \sigma_{14}, \quad (19)$$

где $[2,3]^+ = 32$ и $[2,3]^+ \times Z_2 = \bar{3}m$ точечные группы симметрии ПК $_{\{240\}}$ и ПК $_D$, Z_2 — группа 2 порядка. Соотношения (19) показывают, что симметрия ПК адекватно отображается лишь группой проективной геометрии — «промежуточной» между явно недостаточной точечной группой симметрии ПК и явно избыточной группой перестановок всех его вершин.

Группа $PGL_n(7)$ — это фактор-группа по центру группы $GL_n(7)$, являющейся группой аффинных коллинеаций конечного центр-аффинного n -мерного пространства $EG_n(7)$. Прямые из $EG_n(7)$, проходящие через центральную точку $EG_n(7)$, составляют конечную проективную геометрию $PG_{n-1}(7)$, и $PGL_n(7)$ — группа ее проективных коллинеаций [3]. Таким образом, группу $PGL_4(7)$ порядка $2880 \cdot 336 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7^5 \cdot 19$ можно рассматривать в качестве (над)группы нерегулярного политапа $\{\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}, 3\}$ (или $\{240\}$) с точечной группой симметрии $(O' \times Y') / Z_2$ порядка 2880 и надгруппой $PGL_2(7)$ ячейки $\{6,3\}_{2,1}^{3(2)}$.

Точечной группой симметрии ПК $_{\{240\}}$ является группа $[2,3]^+$, поэтому в качестве надгруппы проективной геометрии ПК $_{\{240\}}$ мы можем взять $PSL_2(7) = LF_2(7)$ подгруппу группы $PGL_2(7)$. Группа $LF_2(7)$ является фактор-группой бесконечной группы $(2,3,7)$ с кодом $(RS)^2 = S^3 = R^7$ по ее бесконечной подгруппе η : $LF_2(7) \leftrightarrow (2,3,7) / \eta$ [3]. Т. к. группа $(2,3,7)$ является группой гиперболической мозаики, то группа $LF_2(7)$ обеспечивает вложение карты и в гиперболическую, и (в силу (15)) в евклидову мозаики.

(Возможность перехода от мозаики $\{6,3\}$ к гиперболической определяется возможностью изображения $\Gamma_L(7_3)$ и в виде карты $\{6,3\}_{2,1}$, и в виде правильного 14-угольника (рис. 8, ε). В последнем случае реализуется определение $PGL_2(7)$ как группы, действующей на $2-1=1$ -мерном сферическом пространстве S^1 , т. е. на окружности).

Обобщив вышеизложенное, мы получим соотношения:

$$Fd\bar{3}m \supset \{h_1, h_2\} \rightarrow \{h_1, h_2\} / \{2h_1+h_2, 2h_1+h_2\} \leftarrow LF_2(7) \subset PGL_4(7)$$

$$\parallel \qquad \qquad \qquad \cup \qquad (20)$$

$$(2,3,7) \rightarrow (2,3,7)/\eta \leftrightarrow LF_2(7) \supset [2,3]^+ \subset (O' \times Y')/Z_2,$$

определяющее особую роль $LF_2(7)$ и конфигурации Фано 7_3 как «развилки», от которой мы можем двигаться и в сторону построения бесконечных (евклидовых, гиперболических) мозаик (сот), и в сторону построения конечных (сферических) мозаик (сот). Действительно, плоские самодуальные конфигурации $n_3, n \leq 7$ невозможны, а первой из возможных является конфигурация Фано 7_3 , которая возникает при замене прямой (в невозможной плоской конфигурации 7_3) на окружность (рис. 8, a). Это соответствует наложению дополнительных соотношений на код бесконечной группы $(2,3,7)$, что позволяет «свести» ее к конечной $LF_2(7)$ [3]. В то же время, группа $(2,3,p)$, где p — простое число, становится бесконечной лишь при $p \geq 7$, таким образом, $(2,3,7)$ — это первая из бесконечных групп $(2,3,p)$, «сводимая» к конечной.

$PG(2,3)$ — это конечная проективная плоскость, на которой имеется только 13 точек и 13 прямых [4], таким образом, $PG(2,3)$ — это плоская самодуальная конфигурация 13_4 , графом Леви которой является карта с $25 + 1 = 26$ вершинами 52 ребрами и 26 квадратными гранями. Если 26 квадратов разбить на 13 пар с общими ребрами, а затем (посредством отбрасывания этого общего ребра) двумерно укрупнить каждую пару до гексагона, то мы получим карту $\{6,3\}'_{3,1}$ с $3^2 + 3 + 1 = 13$ гексагональными гранями, $52 - 13 = 39$ ребрами и 26 вершинами (рис. 4, d). Отбросив 3 ребра из $\{6,3\}'_{3,1}$, мы получим определяемый (11'') граф ПК $\{6,3\}_{3,1}^{3(4)}$, содержащий 13 белых и 13 черных вершин в 12 гексагонах с 36 ребрами (рис. 4, e). Элементарными операциями (рис. 7, $a, б$) этот параллелоэдр гексагонального слоя в алмазе может быть трансформирован в $\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ — вершинную фигуру политопа $\{240\}$, содержащую 12

белых и 14 черных вершин в 12 гексагонах с 36 ребрами (рис. 4, а). В свою очередь, элементарными операциями $\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ может быть трансформирован в звезду Делоне [1] лонсдейлита $\{6,3\}_{3,1}^{3<4>}$ с 12 белыми и 14 черными вершинами (рис. 4, з). (Трансформации кластеров $\{6,3\}_{3,1}^{3<i>}$ $i = 4, 2, 4'$ подробно рассмотрены в [34]).

Возможность трансформации $\{p,q\}_{b,c}^{k(i)} \leftrightarrow \{p,q\}_{b,c}^{k<i>}$ определяется структурой группы проективной геометрии карты $\{p,q\}_{b,c}$. Действительно, группа автоморфизмов карты $\{6,3\}_{3,1}$ порядка 6·13 является подгруппой группы $PGL_2(13)$ порядка 6·13·4·7, которая отображает на себя и карты $\{12,7\}_3$, $\{14,7\}_3$. Структура этой группы: $PGL_2(13) \supset LF_2(13) = (2,3,7;6) \leftrightarrow (2,3,7;7) \leftrightarrow G^{3,7,13}$ [3] такова, что она может быть изоморфна группе графа Леви конфигурации $(14_6, 12_7)$, возникающей в результате разложения 13_4 по следующей схеме: $(13_4, 13_4) = ((7+6)_4, (7+6)_4) \leftrightarrow (14_6, 12_7)$.

Конфигурация $(14_6, 12_7)$ представляет собой пример конфигурации $(n+1)_{(n-1)/2}, n-1)_{(n+1)/2}$, граф Леви которой возникает при «перекрашивании» одной точки в графе Леви самодуальной конфигурации n_d . Мы будем называть такие конфигурации квазисамодуальными и обозначать $n \pm 1)_{(n \mp 1)/2}$. Так как $(n \mp 1)/2$ должно быть целым числом, а для АС $n \geq 4$, то квазисамодуальная конфигурация $(14_6, 12_7)$ является максимальной возможной в последовательности квазисамодуальных конфигураций: $(6_2, 4_3)$, $(8_3, 6_4)$, $(10_4, 8_5)$, $(12_5, 10_6)$, возникающих из самодуальных конфигураций n_d , $n = 5, 7, 9, 11$. (Наличие $n+1$ вершины и $n-1$ грани характерно для «зоноэдров с ромбическими» гранями из двух треугольников: октаэдра, Z8, Z10, икосаэдра, кубооктаэдра). Конфигурации $(12_5, 10_6)$ соответствует 22-вершинный кластер, представляющий собой $\{6,3\}_{2,1}^{3<2>}$ без 4 расположенных по тетраэдру атомов. Для АС $n \leq 10$ и этому кластеру не соответствует регулярная карта на торе, поэтому в дальнейшем этот случай мы рассматривать не будем.

Возможность перехода от n_d к $n \pm 1)_{(n \mp 1)/2}$ определяется возможностью образования в $\Gamma_n(n_d)$ объединения двух гексациклов с тремя общими вершинами и двумя ребрами (или образующих квадрат из четырех квадратов с общей вершиной), состоящего из 9 атомов. Это объединение можно рассматривать как октагон, в котором проведена диагональ (элементарная операция двумерного подразделения), центрированная (элементарная операция одномерного подраз-

деления) вершиной. Пусть эта диагональ центрированная, например, белой вершиной соединяет две черные вершины; очевидно, что (при том же положении этой центрирующей вершины) диагональ в октагоне графа Леви может соединить две белые вершины лишь при «перекраске» центрирующей ее вершины в черную (рис. 7, б). Итак, если $\Gamma_n(n_d)$ допускает существование октагона с центрирующей его диагональю, то посредством произведения элементарных операций (которые «перебрасывают» эту центральную диагональ и перекрашивают вершину на диагонали) может быть получен $\Gamma_n(n \pm 1_{(n \mp 1)/2})$. Иными словами, при $n = 5, 7, 9$ и включении в $\mathcal{E}'(17)$ элементарных операций одномерного подразделения и укрупнения, $\Gamma_n(n \pm 1_{(n \mp 1)/2})$ может быть определен соотношениями (17). ПК, определяемые $\Gamma_n(n \pm 1_{(n \mp 1)/2})$, мы назовем квазидиагональными¹. В качестве примера рассмотрим квазидиагональный ПК, определяемый плоской самодуальной конфигурацией Паппа 9_3 (рис. 9, а, б), которая определяет и диагональные¹ ПК: $\{6,3\}_{3,0}^{3(3)}$ и $\{6,3\}_{3,0}^{3(3)}$ (рис. 9, в, г). Квазисамодуальной для 9_3 является конфигурация $(10_4, 8_5)$; и действительно, переброска нецентрированной и центрированной диагоналей в 10 и 8-вершинных объединениях двух гексациклов ПК $\{6,3\}_{3,0}^{3(3)}$ (рис. 9, г) приводит к его трансформации в ПК $\{6,3\}_{3,0}^{3<1>}$, являющийся объединением пк $Z10'$ и $M_1 + 3M_1 + M_1$ (рис. 9, д). Символ $<1>$ определяется по пк с большим числом вершин — $Z10'$ находится в 1 столбце табл. 1.

Вышеизложенное позволяет утверждать, что удовлетворяющие (13') диагональные и квазидиагональные ПК, определяются самодуальными конфигурациями (18), которые сверху ограничены $PG(2,3)$ определяющей максимально-возможный ПК $\{6,3\}_{3,1}^{3(1)}$, а снизу — $PG(2,1)$, определяющей грань $\{6\}$ любого ПК (13'). Ячейки $\{6,3\}_{2,1}^{3(1)}$ конечных или бесконечных мозаик (сот) определяет $PG(2,2)$:

$$PG(2,1) \subset 4_3 \dots \subset PG(2,2) \subset \dots \subset 10_4 \subset PG(2,3), \quad (21)$$

¹ Название определяется расположением этих ПК в табл. 2.

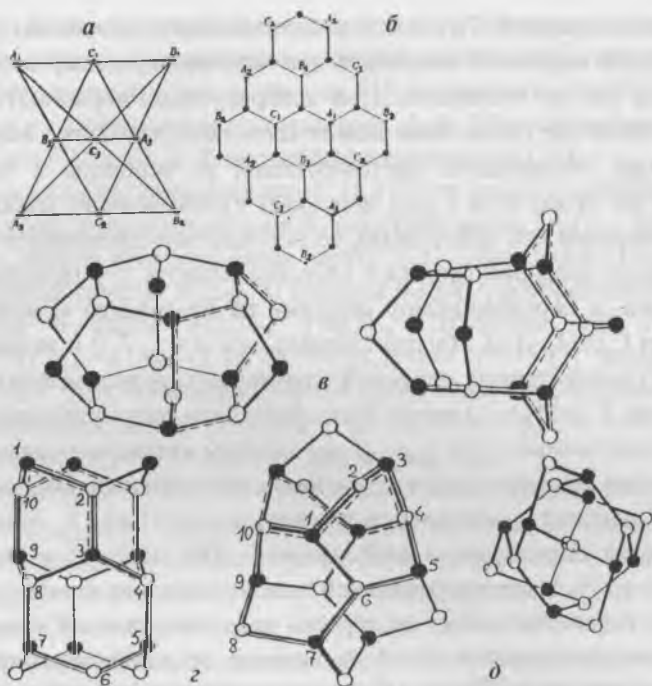


Рис. 9. Конфигурация Паппа 9_3 [6] и определяемые ею порождающие кластеры алмазоподобных структур.

а) Конфигурация Паппа 9_3 : 9 точек, 9 прямых; через каждую точку проходит 3 прямые, на каждой прямой лежат 3 точки.

б) Граф Леви конфигурации 9_3 — карта $\{6,3\}'_{3,0}$ на торе с 9 белыми и 9 черными вершинами. 27 ребрами и 9 гексагональными гранями.

в) Отображение $\{6,3\}'_{3,0}$ в неалмазоподобный (с углами $2\pi/3$) кластер и ПК $_{2Z_9} = \{6,3\}_{3,0}^{(4)}$ (табл. 2) с 27 — 3 = 24 ребрами и 9 — 1 = 8 гексагональными «гранями». Левый кластер — объединение двух деформированных Z9 с черными и белыми вершинами. При переброске диагонали в отмеченном пунктиром октаэдрике (рис. 7, б) этот кластер трансформируется в ПК $_{2Z_9}$ (табл. 2), состоящий из двух конгруэнтных пк Z9 (табл. 1).

г) Фрагмент канала <0001> структуры лонсдейлита — ПК $((2M_2 + 2M_2)')$ (табл. 2), состоящий из двух конгруэнтных пар октаэдров. Разрыв связи 3–8 (в выделенном двойной линией 10-вершинном цикле 1–10) и установлении связи 1–6 (правый рис. 7, а); совместно с «переброской» центрированной диагонали в выделенном пунктиром октаэдрике (левый и центральный рис. 7, б) приводят к трансформации ПК $((2M_2 + 2M_2)') = \{6,3\}_{3,0}^{(4)}$ в ПК $(LD^d) = \{6,3\}_{3,0}^{(4)}$ (см. д).

д) Определяемый конфигурацией $(10_4, 8_5) = (9+1)_{(9-1)/2}, 9-1_{(9+1)/2}$ ПК (LD^d) (табл. 2) как объединение пк Z10' (белые шары) и пк $M_1 + 3M_1 + M_1$ (черные шары) из табл. 1. На правом рис. показана проекция ПК (LD^d) вдоль двойной оси; отчетливо выделяются 4 многоугольника Петри II типа, образующие канал с поперечными октаэдриками.

причем для алмаза $\Gamma_n(PG(2,1))$ определяет гексацикл кресло, $\Gamma_n(PG(2,2))$ — параллелоэдр, $\Gamma_n(PG(2,3))$ — параллелоэдр гексагонального слоя.

5. Система порождающих кластеров алмазоподобных структур

Рассмотрим общий случай ПК, удовлетворяющих лишь (13), но не (13'). Алгоритм определения таких ПК сводится к следующему:

1) Строится $N = n_i + n_j$ -вершинная триангуляция сферы ZN , где n_i и n_j — число (белых и черных) вершин pk_i и pk_j из табл. 1. В силу определения ПК, $8 \leq N \leq 20$; при этом $N = 8, 9, 10, 14, 15, 16$ — Берналовские и Франк–Касперовские полиэдры; $Z12, Z20$ — икосаэдр и триангулированный додекаэдр; $Z11(Z13)$ — икосаэдр с введенными в него одной $-2\pi/5$ ($+2\pi/5$) и двумя $+2\pi/5$ ($-2\pi/5$) дисклинациями [22]; $Z17, Z18, Z19$ — триангулированные карты $\{4,4\}_{4,1}^{4(i)}$, $\{6,3\}_{3,0}^{3(i)}$ и $\{3,6\}_{3,2}^{6(i)}$.

2) Экспериментальные данные [25—30] позволяют нам считать наиболее вероятными для АС лишь пента-, гекса- и гептациклы, которые разбиваются на 3, 4 и 5 треугольников. В вершине ПК не может сходиться более 4 ребер, поэтому для ПК (13) справедливы соотношения [36]:

$$\begin{cases} (n_i + n_j) - 2 = \frac{1}{2} \sum_{f=3}^5 \lambda_f \cdot f, & \lambda_4 \neq 0, \\ \sum_{f=3}^5 \lambda_f (f+2) = \sum_{e=2}^5 e V_e, & V_2 \neq 0, V_3 \neq 0, \end{cases} \quad (22)$$

где λ_f — число циклов с $f+2$ вершинами, V_e — число вершин, в которых сходится e ребер. При введенных ограничениях и требовании минимальности числа ребер, соединяющих вершины одного цвета, pk_i и pk_j из табл. 1 определяют сравнительно небольшое число k -эквивалентных ПК.

3) Из этих ПК искомым является тот, который может генерировать наиболее симметричную структуру, т. е. представляет собой ячейку стержневой, слоевой, трехмерной «мозаики» или «политопа».

Если в (22) $\lambda_3 = \lambda_5 = 0$ и все ребра соединяют вершины разного цвета, то мы получим рассмотренные в §4 ПК с $\lambda_4 = \frac{n_i + n_j}{2} - 1$ гексациклами, $3\lambda_4$ ребрами и $n_i + n_j$ вершинами.

Вышеизложенное позволяет получить все симметрично возможные ПК, построив «квадрат Кэли табл. 1», т. е. расположить все пк табл. 1 вертикально и горизонтально, а ПК определять как произведение пк, из i -ой строки и пк, из j -го столбца. Множество всех полученных таким образом ПК, которые способны генерировать стержневые, слоевые, 3-мерные (конечные или бесконечные «мозаики») образуют систему ПК, представленную в форме табл. 2. Она состоит из 27 строк и 27 столбцов, соответствующих 27 ориентированным пк табл. 1 (если возможен и ПК, определяемый неориентированным пк, то в символе $ПК_{ij}^I$ ему соответствует индекс II).

Табл. 2 (фрагмент 1) диагональных «политопных» ПК определяется 14-ю пк из табл. 1, которые представляют собой объединения тетраэдров. В I-ой строке этой таблицы указаны обозначения этих пк в соответствии с табл. 1, во II-ой — их символы Шлефли для сеток, в III-ей — карты, в которые вкладываются их графы. В IV-ой строке — приведено число тетраэдров, в V-ой — число вершин пк. В VI-ой строке приведены символы рассмотренных в §4 ПК, являющихся объединением двух конгруэнтных пк данного столбца. В VII-ой строке помещены символы карты, в которые вкладываются графы ПК; в VIII-ой — порядки дискретных групп этих карт, рассматриваемых в качестве графов Леви самодуальных конфигураций, помещенных в IX строке. Табл. 2 (фрагмент 2) диагональных «кристаллических» ПК отличается от рассмотренной лишь тем, что определяющие ее пк табл. 1 являются выпуклыми и условно-выпуклыми; поэтому IV строка этой таблицы остается пустой.

В общем случае $ПК_{ij} = пк_i \cup пк_j$ и $ПК_{ji} = пк_j \cup пк_i$, соответствуют энантиоморфным модификациям, которые не различаются на уровне карты их графов; поэтому в табл. 2, представляющей собой матрицу 27×27 , помещен лишь символ $ПК_{ij}$, а вместо (симметрично расположенного относительно диагонали) $ПК_{ji}$ приводится информация о $ПК_{ij}$. Число вершин $ПК_{ij}$ равно сумме вершин $пк_i$ и $пк_j$. Система ПК, представленная в форме табл. 2, отображает законо-

мерности перехода между АС, собранными из ПК по различным законам. Действительно, блок $(1-14) \times (1-14)$ определяет ПК, вкладываемые в политоп $\{240\}$ (с линейными дефектами) и $\{3,3,5\} \cup \{480\}$; блок $(14-27) \times (14-27)$ определяет ПК, вкладываемые в кристаллические АС (с линейными дефектами); блок $(15-27) \times (1-13)$ определяет ПК, которые вкладываются в «скрученные» кристаллические АС или в политопы $\{240\}$, $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ с линейными дефектами. Грубо говоря, $(1-14) \times (1-14)$, $(14-27) \times (14-27)$ и $(15-27) \times (1-13)$ — это политопный, кристаллический и промежуточный блоки, выделенные в табл. 2 жирными линиями; ПК, вкладываемые в политопы $\{240\}$, $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ и кристаллы, находятся в клетках табл. 2 из жирных, пунктирных и двойных линий. Квазидиагональные и соответствующие им диагональные ПК отмечены звездочками.

Рассмотрим диагональные политопные ПК. Гексацикл твист-ванна может быть превращен в объединение РВ [19] трех конгруэнтных твист-ванн по алгоритму, изображенному для выделенного жирными линиями гексагона на правом рис. 7, б. Действительно, если к твист-ванне $1-2-7-27-10-3-1$ добавить «перемычку» $(27)-13-14-(1)$, то образуется РВ, представляющий собой объединение двух тетраэдров: 27, 2, 4, 4 и 1, 7, 10, 13 (рис. 4, а). Алгоритм генерирования твист-ванн позволяет нам получить каналы 30/11 (рис. 1, б) и 40/9 (рис. 5, в [36]) политопа $\{240\}$, фрагментами которых являются диагональные ПК: 30/11-4, 30/11-2, 30/11, 30/11 + 2, 40/9. В кластере ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ (рис. 4, а), содержатся и подробно рассмотренный ПК $\{240\} = \{6,3\}_{2,1}^{3<2>}$, и ПК_{30/11}, вершины которого $27-10-3-11-22$, $19-14-26-17$, $13-4-1-5-16$ принадлежат трем цепочкам, соответствующим $\langle 110 \rangle$ -цепочкам в алмазе или многогранникам Петри в мозаике $\{6,3\}$. 20-вершинный ПК Dod' — это кластер ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{1<2>}$ (рис. 4, а) без вершин 5, 15, 16, 17, 21, 22, 23, который может быть трансформирован в додекаэдр [34]; 20-вершинный ПК Tr_{II} — это ${}_0\{6,3\}_{3,1}^{3<2>}$ без вершин 27, 7, 13, 10, 18, 19, 20, впервые введенный Н. А. Бульенковым, который использовал его для сборки многочисленных тетракоординированных структур [15]. При удалении в неориентируемом ПК Tr_{II} внутреннего ребра $1-5$ мы получаем ориентируемый ПК Tr_I . Если рассмотренные выше диагональные ПК «вкладывались» в политоп $\{240\}$,

то ПК(D^d) — фрагмент ядра винтовой дислокации вдоль $\langle 110 \rangle$ в алмазе (рис. 3 [26], рис. 6, а [36]) вкладывается в политоп $\{3,3,5\} \cup \{480\}$; впервые этот фрагмент выделил Н. А. Бульенков [16]. (Если нижний индекс в обозначении ПК слишком громоздкий, то здесь и далее он приводится в скобках за буквами ПК.) Из 6 гексациклов ПК(D^d) — 4 твист-кресла и 2 — твист-ванны; если каждую твист-ванну мы превратим в PB , то получим ПК($2 + D^d + 2$), генерирующий подструктуру политопа $\{3,3,5\} \cup \{480\}$. Кластер ПК $_{229}$ также генерирует подструктуру $\{3,3,5\} \cup \{480\}$, оставшиеся пустыми места в IV строке означают, что соответствующий ПК не удовлетворяет (13').

Диагональные кристаллические ПК: $L_1, L_2, L_3, L_3 + 2, L_2 + 6$ — это фрагменты кристалла лонсдейлита. ПК(L_1) — это PB из трех ванн (ванны 2—3—6—12—13—11 и перемычки 14—8), ПК(L_2) — это ПК(L_3) без «перемычки» 14—8 (рис. 3, в), ПК($L_3 + 2$) — это L_3 с дополнительной «перемычкой», ПК($L_2 + 6$) или ПК($(2M_2 + 2M_2)^2$) изображен на рис. 9, з ПК $_{228}$ (рис. 6, б [36]), ПК $_{229}$ (рис. 9, в), ПК($M_2 \cup M_2$) = ПК(M_2^2) и ПК($(M_1 + M_2) \cup (M_1 + M_2)$) = ПК($2(M_1 + M_2)$) генерируют стержневые подструктуры, которые могут быть вложены в кристаллы или АС [36]. ПК $_{\text{Dod}}$ — это фрагмент стержневой подструктуры двойника алмаза и лонсдейлита, который может быть получен из кластера $\{6,3\}_{4,0}^{(4)}$ при удалении вершин 2, 3, 4, 11, 12, 6, 24, 25, 26, 15, 16, 17 и соединении 8, 14, 9 с 21, 23, 22 соответственно (рис. 10, в). При трансформациях по механизму рис. 7, а ПК $_{\text{Dod}}$ трансформируется в додекаэдр.

Квазидиагональными являются ПК: LD^d (рис. 9, д), $BC8^I, BC8_{II} = R8$ (рис. 7, б, в [36]), D_1 — «половина» параллелеэдра алмаза, которая может быть получена из D_2 (рис. 3, б) удалением вершин 11, 12, 13, 14. ПК(LD^d) генерирует стержневую подструктуру в политопе $\{3,3,5\} \cup \{480\}$; ПК $_{BC8}$ и ПК $_{R8}$ — объемноцентрическую и ромбоэдрическую фазы высокого давления в Si [25]; ПК(D_1) совпадает с углеродным остовом молекулы кристалла адамантана.

Недиагональный ПК(L'_3) (рис. 7, а [36]) генерирует кристаллическую структуру ромбического (аллотропного) Ge [28,29] и может рассматриваться как результат трансформации ПК(L_3) = $(2M_2 + M_1) \cup m'(2M_2 + M_1)$, при которой один $2M_2 + M_1$ трансформируется в (искаженный) пк $5M_1'$: ПК(L'_3) = $5M_1' \cup (2M_2 + M_1)'$. Такая транс-

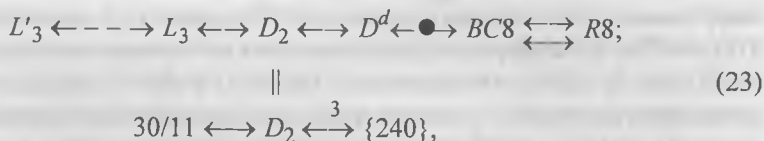
формация определяет возникновение в ПК(L'_3) вместо двух гексациклов пента- и гептацикла, и соединение двумя ребрами вершин одного цвета. Т. к. число черных и белых вершин при этом не меняется, то (по аналогии с определяющей ПК(L_3) конфигурацией ($7_3, 7_3$)) ПК(L'_3) можно определить «конфигурацией» ($6 + 1_3, 8 - 1_3$), символ которой ($6 + 1, 8 - 1$) помещен в клетку 18, 9 табл. 2. В отличие от всех рассматриваемых до сих пор ПК этот ПК(L'_3) определяется соотношениями (22), в которых $1 = \lambda_3 = \lambda_5 \neq 0$.

Уменьшение кривизны политопа {240} достигается введением в него линейных дефектов, трансформирующих его в политоп {240}^{def} [19—21]. Канал 30/11 политопа {240} (рис. 1, а, б, 4, а) образуют 3 цепочки, поэтому введение в него $-2\pi/6$ дисклинации («выпрямляющей» из S^3 в E^3) осуществляется добавкой четвертой цепочки, приводящей к возникновению поперечных гептациклов, при сохранении боковых гексациклов [34—36]. Ячейкой такого канала 30/11^{dc} является 15-вершинный ПК(30/11^{dc}) с 2 поперечными гептациклами и 4 боковыми гексациклами (рис. 8, б [36]). «Выпрямление» канала 40/9 политопа {240} осуществляется посредством диспирации — дисклинации с трансляцией, приводящей к «развороту» одной из четырех образующих его цепочек; ячейкой получаемого таким образом канала 40/9^{dp} является 13-вершинный ПК(40/9^{dp}) с 2 поперечными пентациклами и 4 боковыми гексациклами (рис. 8, а [36]). 14-вершинные ПК 30/11 и 40/9-2 определяются конфигурацией ($7_3, 7_3$), поэтому дисклинационные (диспирационные) ПК 30/11^{dc} и 40/9^{dp} можно определять (помещенными в клетки 18, 6 и 18, 11 табл. 2) символами «конфигураций» ($7 + 1, 7$), ($7 - 1, 7$), которые, сохраняя преемственность с ($7_3, 7_3$), указывают на изменения числа вершин одного цвета (было 7 белых вершин, стало 8 и 6). ПК 30/11^{dc}, L'_3 , 40/9^{dp} являются наиболее симметричными из не(квази)диагональных ПК табл. 2, которые определяются соотношениями (22); при $\lambda_4 = 4$ и двух ребрах, соединяющих вершины одного цвета, им соответствуют наборы: $\lambda_3 = 0, \lambda_5 = 2; \lambda_3 = \lambda_5 = 1; \lambda_3 = 2, \lambda_5 = 0$.

Остающиеся пустыми клетки в табл. 2 либо заполняются ПК, определенными в [34—36], либо соответствуют ПК, не генерирующим детерминированные алмазоподобные (под)структуры. Помимо ПК 40/9, содержащего вершины, в которых сходятся по 4 гекса-

цикла, таковым является и 18-вершинный $ПК_Q = 6M_1' \cup Z10'$. Этот ПК вкладывается в карту $\{6,4\}_4$ (помещенную в клетку 19, 3 табл. 2) с 36 ребрами и 12 гранями, расположенную на сфере с 4 ручками [3]; отбрасывание $\rho = 4$ ручек приводит к уменьшению числа ребер на 3ρ , а граней на ρ [4], таким образом, в $ПК_Q = \{6,3\}_4^{3,4}$ остается $36 - 12 = 24$ ребер и $12 - 4 = 8$ «граней» — гексациклов. Без двух вершин, находящихся на двойной оси $Z10'$, $ПК_Q$ вкладывается в структуру β -кварца. (Впервые такой кластер в β -кварце выделил Н. А. Бульенков).

Вкладываемые в одну и ту же карту ПК табл. 2, могут быть трансформированы друг в друга элементарными операциями рис. 7, которые оставляют число вершин карты неизменным. Эти трансформации осуществляются посредством «перебросок связей» в ПК (т. е. разрывом одних связей и восстановлением других), приводящих к кооперативным шарнирным движениям [15, 34—36]. Трансформации ПК, в свою очередь, приводят к структурным ФП между АС, собранными из этих ПК. В качестве примера вышеизложенного приведем цепочки ФП в фазах высокого давления Si и Ge [25—30], и в аморфных тетракоординированных полупроводниках [19]:



где \leftrightarrow ($\xleftrightarrow{3}$) — символы взаимных трансформаций ПК посредством переброски диагонали в одном (трех) 10-вершинных циклах (рис. 7, а); $\leftarrow \bullet \rightarrow$ — переброска центрированной диагонали в 8-вершинном цикле (рис. 7, б); \leftrightarrow — восстановление, удаление внутреннего ребра (рис. 7, в); $\leftarrow \text{---} \rightarrow$ — переброски связей, приводящие к образованию пента- и гептациклов [34—36]. Кроме ПК $R8$ все ПК в (23) вкладываются в одну карту (с 7 белыми и 7 черными вершинами), поэтому трансформации между этими ПК сохраняют топологические инварианты, являются энергетически допустимыми [16, 34—36, 40] и более выгодными чем $BC8 \leftrightarrow R8$.

«Политопный» ПК Dod' и «кристаллический» ПК Dod'' трансформируются в додекаэдр [34, 36]

$$\text{Dod}' \overset{3}{\leftarrow} \overset{3}{\rightarrow} \text{Dod} \overset{3}{\leftarrow} \overset{3}{\rightarrow} \text{Dod}'', \quad (24)$$

что возможно лишь при разрыве и восстановлении связей, сохраняющих 3 непересекающихся многоугольника Петри или соответствующих им цепочек. ПК Dod' «начинает», а Dod'' «завершает» табл. 2, поэтому возможность их трансформаций в ПК тетракоординированной, но уже не алмазоподобной структуры, означает что критерий Бернала ($n \leq 10$), ограничивающий табл. 1, приводит к выделению АС из всего класса тетракоординированных структур. Прафазой для тетракоординированных, но не алмазоподобных структур [44] служит политоп $\{5,3,3\}$, определяющий возможность (24), в силу (6). Примеры взаимных трансформаций по механизму (24) приведены на рис. 10, $a-g$.

В терминах классической кристаллографии ПК табл. 2 осуществляют разбиение E^3 и его подпространств на невыпуклые (квази)конгруэнтные «стереоэдры», состыкованные между собой по невыпуклым «граням». Если «стереоэдры» являются параллелоэдрами, то мы получаем кристалл алмаза, если они являются «параллелоэдрами» лишь для слоя или стержня (т. е. не все из их невыпуклых граней являются попарно-параллельными), то мы получаем кристаллы лонсдейлита, allo-Ge и др. или их подструктуры. При (квази)конгруэнтных стереоэдрах, не обладающих параллельными «гранями», мы получаем выпрямленные в E^3 подструктуры политопов $\{240\}$, $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ (с линейными дефектами) [34—36].

Если ребро ПК является общим для различных стереоэдров, то мы можем получить кристаллические АС с линейными дефектами. Например, из ПК D_2 и L_3 собирается алмаз с прослойками лонсдейлита (рис. 6, [34]), ПК $30/11$, $30/11^{dc}$, $40/9^{dp}$, L_3^R , D_2^R , обеспечивают вращение (идущего вдоль $\langle 111 \rangle$) канала $30/11$ в структуру алмаза. По мере удаления от канала $30/11$ ПК(D_2^R) становятся все менее закрученными, приближаясь к ПК(D_2) (рис. 8, a , [36]). Впервые модель канала $30/11$, окруженного спиралью из чередующихся поперечных пента- и гептациклов с боковыми гексациклами, была построена Н. А. Бульенковым [17]. Другие примеры реальных и гипотетических кристаллических АС с линейными дефектами приведены в [34, 35].

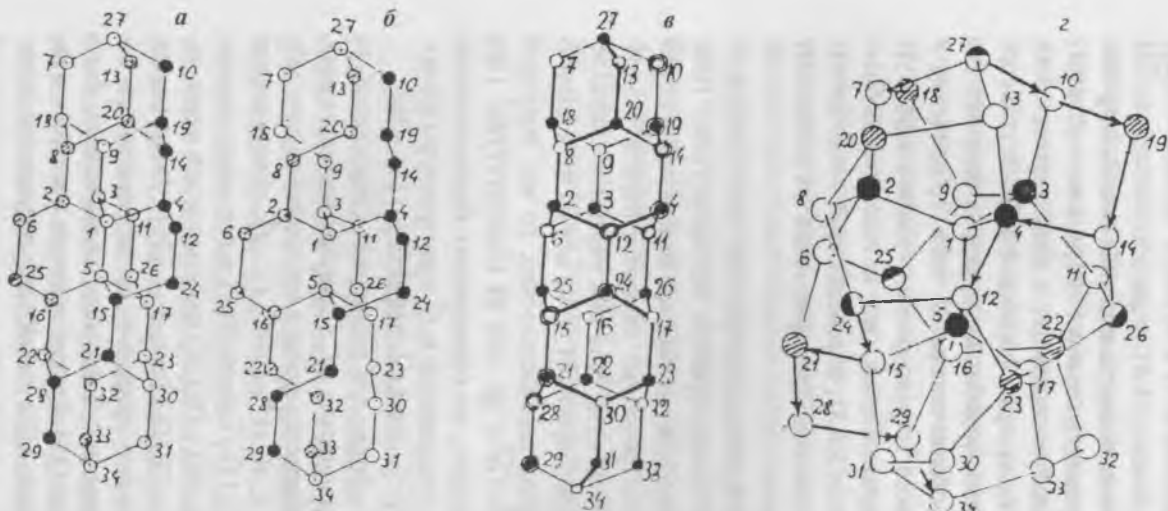


Рис. 10. Максимально детерминированные алмазоподобные структуры.

a) Фрагмент стержневой подструктуры алмаза вдоль $\langle 111 \rangle$.

Удаление связей в *a)* приводит к образованию 10-вершинных циклов *б)*.

в) Фрагмент стержневой структуры двойника алмаза и лонсдейлита вдоль $\langle 111 \rangle$ с графом $\{6,3\}_{4,0}^{3(4)}$, содержащим 32 вершины, $48 - 3 = 45$ ребер и $16 - 1 = 15$ граней — гексациклов. Вершины одного из трех непересекающихся многоугольников Петри (10—19—...—28—29) показаны двойными кружками.

г) Стержневая подструктура политопа $\{240\}$, граф поверхности которой совпадает с картой $\{6,3\}_{4,0}^{3(2)}$. Переброска диагоналей (рис. 7, *a)* в 10-вершинных циклах *a)* и *в)*, которые сохраняют многоугольники Петри *в)* или соответствующие им цепочки 1—29, 13—33, 7—31, показанные в *a)* различными кружками, приводит к трансформации *a)* в *г)*, а *в)* в поверхность *г)*.

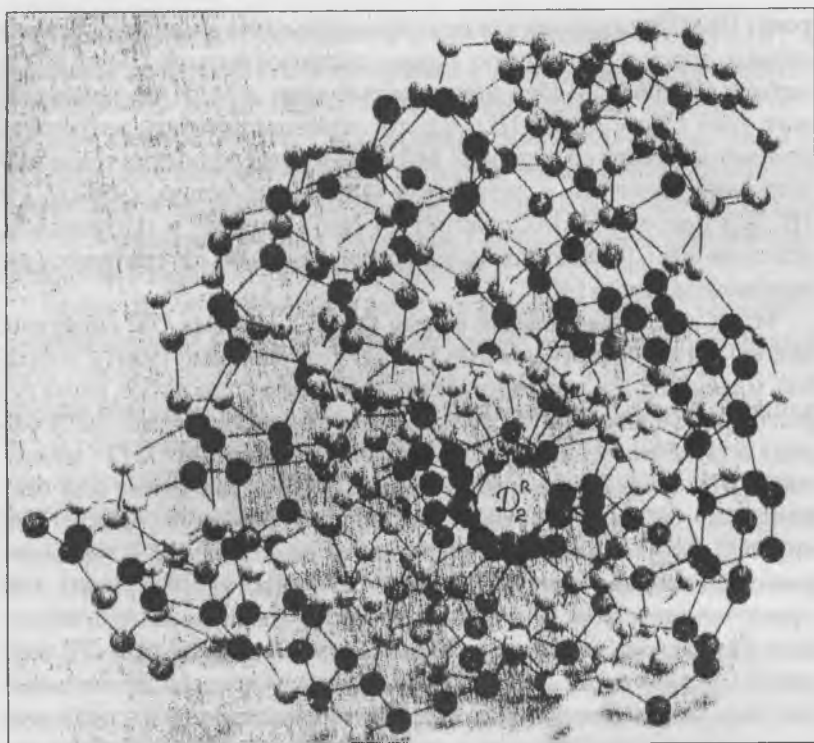


Рис. 11. Максимально детерминированная некристаллическая алмазоподобная структура.

МДНАС, собранная из ПК: $30/11$, D_2^R , $30/11^{dc}$ и $40/9^{dp}$ табл. 2. Каждый ПК($30/11$) окружат 3 ПК($40/9^{dp}$) и 3 ПК($30/11^{dc}$), составляющих его первую корону. «Скрученный» алмазный канал D_2^R возникает как центральная пустота в объединении 4 таких первых корон. Каждый атом в МДНАС принадлежит либо ПК $_{30/11}$, либо D_2^R .

До сих пор сборка АС из ПК (явно или неявно) определялась федоровскими группами. Примером АС, собранной по иному закону, является МДНАС (рис. 11), подробно описанная в [34, 35]. Законы сборки АС из ПК будут рассмотрены во II части ОКАС, поэтому сейчас мы ограничимся лишь указанием на алгоритм сборки этой МДНАС из ПК $30/11$, D_2^R , $40/9^{dp}$ и $30/11^{dc}$. Каждый ПК $_{30/11}$ окружен тремя ПК $_{40/9}$ и тремя ПК $_{30/11}$, составляющих его первую ко-

рону; ПК(D_2^R) возникает как центральная пустота в цикле из 4 таких первых корон и его первую корону образуют четыре ПК($40/9^{dp}$) и четыре ПК($30/11^{dc}$). При этом каждый атом в МДНАС принадлежит либо ПК $_{30/11}$, либо ПК(D_2^R); что позволяет считать реалистичной возможность сборки этой МДНАС из углеродных остовов молекул диадаммантана и дитвистана [42], совпадающих с ПК(D_2^R) и ПК $_{30/11}$. Данная МДНАС состоит из пента-, гекса- и гептациклов, что позволяет рассматривать ее как максимально детерминированную модель Полка [43].

Итак, представленная в форме табл. 2 система ПК содержит все симметрично-возможные ПК, из которых могут быть собраны максимально детерминированные алмазоподобные структуры. Табл. 2 позволяет не только классифицировать АС, но и определять симметрично-возможные структурные ФП между ними. ПК табл. 2 позволяет собирать АС как конечные или бесконечные мозаики (соты), являющиеся орбитами дискретных групп [2—10] (или иных алгебраических конструкций). В терминах классической кристаллографии табл. 2 можно рассматривать как «расширение» табл. 5 [44], содержащей 13 выпуклых изогональных полиэдров, различные наборы которых определяют 27 нормальных разбиений E^3 с вершинами, образующими правильную систему точек. Достигается это расширением понятия полиэдра от выпуклого изогонального до невыпуклого, граф которого является нерегулярной картой на сфере, вкладываемой в регулярную карту на торе (листе Мебиуса) с тем же числом вершин; понятие орбиты федоровской группы (правильной системы точек) расширяется до орбиты дискретной группы [2—10] (или иной алгебраической конструкции).

Заключение

Одним из наиболее известных кристаллографических достижений последних лет является открытие икосаэдрических квазикристаллов, симметричное описание которых основано лишь на одном « n -мерном свойстве» икосаэдра — соответствии его 6 пятерных осей базисным векторам 6-мерной решетки [11, 33]. Однако у икосаэдра есть еще одно « n -мерное свойство» — он может существовать лишь в E^3 и E^4 [2]. Именно это свойство икосаэдра и является первопричиной отличия АС от других структур. Определяемые

дискретными подструктурами E^4 (4-мерным икосаэдром $\{3,3,5\}$ и 4-мерной решеткой) АС реализуются в E^3 , поэтому им должна соответствовать определяемая 4-мером неевклидова 3-мерная геометрия. Таковой является проективная геометрия, группы $(n-1)$ -мерного пространства которой являются фактор-группами групп аффинного n -мерного пространства. (В частности, фактор-группа $[3,3,5]/Z_2$ является группой движений 3-мерного проективного пространства с эллиптической метрикой [3].)

Базисные АС (политопа $\{240\}$ и алмаза) являются таким объединением двух конгруэнтных подструктур, при котором каждый атом одной из подструктур находится в центре тетраэдра из атомов второй подструктуры, а все грани — гексациклы. Такое строение АС и обуславливает возможность их адекватного описания в рамках проективной геометрии, основанной на принципе двойственности, согласно которому все определения проективной геометрии не изменятся, если мы всюду поменяем местами слова точка и прямая (плоскость) [4]. Именно поэтому графы Леви самодуальных конфигураций n_{cb} , $n \leq 10$ однозначно определяют (квази)диагональные ПК табл. 2, среди которых особо выделяются 14-вершинные ПК — ячейки конечных (политоп) или бесконечных (кристалл) сот. Эти ПК определяются самодуальной конфигурацией Фано 7_3 — проективной геометрией $PG(2,2)$, группа $PGL_2(7)$ которой порядка 336 является надгруппой для евклидовых точечных групп симметрии ПК. «Снизу» (квази)диагональные ПК ограничены $PG(2,1)$, графом Леви которой является гексагон — «грань» в АС; «сверху» эти ПК ограничены $PG(2,3)$, граф Леви которой определяет вершинную фигуру политопа $\{240\}$ и параллелоэдр гексагонального слоя в алмазе.

Главным результатом данной статьи является представленная в форме табл. 2 система ПК, поэтому последовательно перечислим основные этапы ее построения.

1. Определение АС приводит к выбору политопа $\{3,3,5\}$ в качестве отправной точки. Порождающие элементы 10_1 , 6_1 и $30/11$ группы симметрии $\{3,3,5\}$ определяют «порождающие наборы тетраэдров», число n вершин в которых ($4 \leq n \leq 10$) ограничивает критерий Бернала;

2. Добавление к этим наборам k -эквивалентных им, но кристаллографически отличных от них триангулированных полиэдров, позволяет получить табл. 1, содержащую 27 пк без внутренних ребер и 7 пк с внутренними ребрами;

3. Вложения пк табл. 1 в соответствующие карты определяет (квази)самодуальные конфигурации, графы Леви которых однозначно определяют (квази)диагональные ПК, генерирующие (под)структуры политопов $\{240\}$, $\{3,3,5\} \cup \{480\}$ и кристаллов (с линейными дефектами).

4. Попарные объединения n_i и n_j -вершинных пк, и пк, ($i \neq j$) табл. 1 вкладываются в нерегулярную карту на сфере с n_i белыми и n_j черными вершинами, в которых максимально-возможное число ребер соединяет вершины разного цвета, а «границы» являются 5, 6 и 7-вершинными. Эти карты являются графами недиагональных ПК табл. 2, если существуют АС (политопов и кристаллов с введенными в них линейными дефектами), генерируемые этими ПК.

5. Диагональные и недиагональные ПК табл. 2 образуют систему ПК, определяющую симметрично-возможные трансформации между ПК, а значит и структурные ФП между АС, которые генерируются этими ПК. 20-вершинные ПК, которые «начинают» и «завершают» табл. 2, трансформируются в додекаэдры, которые являются ПК тетракоординированных, но уже не алмазоподобных структур. Таким образом, ограничивающий табл. 1 критерий Бернала ($n \leq 10$) приводит к выделению АС из всего класса тетракоординированных структур, куда входят, например, и клатратные (квази)кристаллы [41].

ПК табл. 2 осуществляют разбиения E^3 , его стержневых, слоевых и конечных 3-мерных подпространств на невыпуклые квазиконгруэнтные «стереоэдры», состыкованные между собой по целым граням. Если все стереоэдры конгруэнтны и одинаково ориентированы, то мы получим кристаллические АС или их стержневые и слоевые подструктуры. Если ребро ПК является общим для различных ПК, то мы получаем АС с линейными дефектами или иные МДНАС. Например, из ПК D_2 , L_3 , L'_3 , BC_8^I , BC_8^{II} собираются кристаллы алмаза, лонсдейлита, аллотропного Ge [28, 29], объемно-центрированного и ромбического Si [25]; из ПК $\{240\}$, LD^d подструктуры политопа $\{240\}$, $\{3,3,5\} \cup \{480\}$; из ПК D_2 и L_3 собира-

ется алмаз с прослойками лонсдейлита (рис. 6, [34]); из ПК D_2^R и 30/11 может быть собрана МДНАС (рис. 11), в которой каналы из ПК 30/11^{dc} и 40/9^{dp} с поперечными гепта и пентациклами возникают как промежутки [36]. Если в табл. 2 оставить лишь ПК, генерирующие кристаллические АС, то наиболее близким кристаллическим аналогом такой табл. 2 можно считать табл. 5 [44]. Эта таблица содержит 13 выпуклых изогональных полиэдров, различные наборы которых определяют 27 нормальных разбиений E^3 с вершинами, образующими правильную систему точек.

Подводя итоги вышеизложенного, можно утверждать, что определяемые строением АС «кристаллографические» критерии выделяют особый раздел алгебраической геометрии, который включает симметричный аппарат классической кристаллографии. Структурной реализацией этого раздела является ОКАС, в которой базисные для классической кристаллографии понятия полиэдра, кристалла, точечной и федоровской групп расширены до понятий: карты, конечной или бесконечной мозаики (сот), дискретных групп [2—10].

Традиционная физика твердого тела делала упор на изучении периодических систем, в которых энергетические уровни характеризовались с помощью волнового вектора. В неперiodической системе описание с помощью волнового вектора неприменимо, поэтому необходимость «нового подхода» для изучения «аморфных АС» (т. е. расширение федоровских групп до дискретных [2—10]) является общепризнанной. Если каждый элемент дискретной группы может быть представлен в виде произведения двух элементов, одним из которых является элемент федоровской группы, то такая группа может рассматриваться как группа цветной симметрии в геометро—геометрической интерпретации. Подобным примером может служить геометро—геометрическое представление групп гомологии [31]. При переходе от геометро—геометрической к геометро—физической трактовке мы получаем соответствующие представления для расчета физических свойств этих АС [12, 45].

II часть ОКАС посвящена сборке из ПК табл. 2 симметрично возможных АС. Если, продолжая аналогию с классической кристаллографией, табл. 2 считать системой всех симметрично—возможных для АС фигур, то задача II части ОКАС — вывод всех систем этих фигур, являющихся орбитами дискретных групп [2—10] или

более сложных алгебраических конструкций. Частично решение этой задачи представлено в [36], там же подробно описана МДНАС (рис. 11), которую можно рассматривать как особый вид тетракоординированных квазикристаллов.

Основным результатом построения ОКАС мы считаем возможность априорного вывода не только кристаллических АС, но и более сложных МДНАС, среди которых, в рамках существующих понятий, выделяются лишь кристаллы с линейными дефектами, квазикристаллы, наноструктуры и т. п., а все остальные определяются как «аморфные АС». (Аналогом этого в классической кристаллографии мог бы служить вывод лишь симморфных пространственных групп и указание на существование несимморфных групп.) Аморфность существующего понятия «аморфные АС» приводит к необходимости «экспериментального» построения их моделей; пример подобной работы, в которой «разрываются и соединяются некоторые связи в структуре алмаза, затем полученную структуру релаксируют посредством минимизации потенциальной энергии» приведен в [46]. Учитывая, что группа перестановок n атомов имеет порядок $n!$, подобные работы могут продолжаться весьма долго.

По принципу Кюри симметрия свойств системы является следствием симметрии этой системы [47], поэтому априорный вывод в рамках ОКАС симметрично-возможных МДНАС, создает структурные предпосылки для их управляемого синтеза. Наиболее реальным объектом применения развиваемого подхода представляются тонкие пленки, в которых частичный или полный отказ от монокристалльности и наличие напряжений, фактически, программируется изначально, а их небольшая толщина значительно расширяет возможности согласования напряжений с упругими (и неупругими) характеристиками материала пленки. Поэтому можно утверждать, что для решения ряда задач (например, в микроэлектронике) более перспективными (по сравнению с получаемыми в настоящее время поликластерными алмазными пленками) будут МДНАС (рис. 11), сохраняющие достаточную преемственность физических свойств при уходе от кристаллической структуры. При этом вместо кристалла мы получим закономерное, но не кристаллическое, распределение линейных дефектов, приводящее к закономерной «осцилля-

ции» допустимых напряжений. Предварительные расчеты [40] позволяют полагать, что пленка с подобной организацией структуры будет представлять собой однородный, алмазоподобный материал, который должен удовлетворять всем необходимым требованиям для создания слоистых нанoeлектронных систем.

Автор выражает глубокую признательность В. А. Копцику, Н. А. Бульенкову и М. И. Самойловичу за многолетний постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Автор благодарен Л. И. Циноберу за многолетнюю постоянную помощь, сделавшую возможным само появление данной работы. Автор благодарит Л. Данцера, Н. П. Долбилина, С. С. Рышкова, В. С. Крапошина, за обсуждение различных аспектов работы. Автор благодарит Ю. П. Буглова, А. О. Семенковича, М. И. Миронова и Ю. А. Белякову, Е. В. Полянского за большую помощь в оформлении рукописи и поддержку.

Список литературы

1. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.
2. Coxeter H. S. M. Regular Polytopes. Dower, New-York, 1973. 321 p.
3. Кокстер Г. С. М., Мозер У. О. Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М: Наука, 1980. 240 с.
4. Кокстер Г. С. М. Введение в геометрию. М: Наука, 1966. 648 с.
5. Coxeter H. S. M. // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. 1930. V. 229. P. 346.
6. Coxeter H. S. M. Self-dual configurations and regular graphs // Bull. Amer. Math. Soc. 1950. V. 56. P. 413—455.
7. Coxeter H. S. M. Regular skew polyhedra in three and four dimensions and their topological analogues // Proc. London. Math. Soc. 1937. V. 43. P. 33—62.
8. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1990. 791 с.
9. Moody R. V., Patera J. Voronoi and Delaunay cells of root lattices: classification of their faces and facets by Coxeter-Dynkin diagrams // J. Phys. A: Math. Gen. 1992. V. 25. 5089—5134.
10. Рингель Г. Теорема о раскраске карт. М.: Мир, 1977. 256 с.
11. Danzer L. Three-dimensional analogs of the planar Penrouse tilings and quasicrystals // Discrete Math. 1989. V. 76. P. 1—7.
12. Koptsik V. A. Advances in theoretical crystallography. Colour symmetry of defect crystals // Krist. und Technik. 1975. V. 10. № 3. P. 231—245.
13. Бернал Дж. О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 507—519.
14. Бернал Дж. О структуре жидкости. Рост кристаллов. Т. 5. М.: Наука, 1965. С. 149—162.

15. Бульенков Н. А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционно-го фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181—242.
16. Бульенков Н. А. Модель диспирационной алмазоподобной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 1392—1396.
17. Bul'enkov N. A., Cynober L. I. Dispiration-module simulation of sources of heli-coidal crystal layers in diamond-like structures // 12-th European crystallographic meeting. Collected abstract. V. 2. Moscow, 1989. P. 45.
18. Mosseri R., Sadoc J. F. Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordi-nated semiconductors. A curved-space description // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 5. 467—483.
19. Mosseri R., Vincenzo D. P. Di, Sadoc T. F., Brodsky M. H. Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3974—4000.
20. Sadoc J. F., Rivier N. Hierarhy and disorder in non-crytalline structures // Phil. Mag. B. 1987. V. 55. № 5. P. 537—573.
21. Sadoc J. F., Mosseri R. Icosahedral order, spase and quasicrystals // In «Aperi-odicity and order». V. 3. Academic press, 1989. P. 163—189.
22. Nelson D. R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 10. P. 5515—5535.
23. Rivier N., Duffy D. M. On the topological entropy of atomic liquids and the latent heat of fusion // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 2867—2874.
24. Mosseri R., Sadoc J. P. Polytopes and projection method: an approach to com-plex structures // J. De Physique. C-3. 1986. V. 47. P. 281—297.
25. Crain J., Ackland G. J., Maciean J. R. et al. Reversible pressure-induced struc-tural transitions between metastable phases of silicon // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13043—13046.
26. Хорнстра Дж. Дислокации в решетке алмаза // В кн. «Дефекты в кристаллах полупроводников». М.: Мир, 1969; С. 15—37. Модели межзеренных границ в решетке алмаза. Там же. С. 72—99.
27. Tolbert S. H., Herhold A. B., Brus L. E., Alivisatos A. P. Pressure-induced struc-tural transformations in Si nanocrystals: surface and shape effects // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 23. P. 4384—4387.
28. Chadi D. J. New crystalline structures for Si and Ge // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 6485—6489.
29. Gruttner A., Nesper R., Schnering H. G. Neue metastabile Germanium-Modifica-tionen allo-Ge und 4H-Ge aus Li Ge // Angew. Chem. 1982. Bd. 94. S. 933.
30. Гончаров А. Ф. Устойчивость алмаза при высоких давлениях // УФН. 1987. Т. 152. № 2. С. 317—332.
31. Талис А. Л., Копцик В. А. Цветная интерпретация групп гомологии // Деп. в ВИНТИ. № 437-В86. 38 с.
32. Талис А. Л., Копцик В. А. Веночные алгоритмы построения модульных крис-таллических структур // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 6. С. 1347—1353.

33. *Danzer L., Popadopolus Z., Talis A.* Full equivalence between Socolar's tilings and the (A,B,C,K)-tilings leading to a rather natural decoration // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1993. V. 7. № 6—7. P. 1379—1386.
34. *Талис А. Л.* Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // В кн. Труды II международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995. С. 117—144.
35. *Талис А. Л.* Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 161—199.
36. *Талис А. Л.* Априорный вывод алмазоподобных структур в рамках обобщенной кристаллографии // Труды ВНИИСИМС. Т. 15. Александров, 1998. С. 97—132.
37. *Асланов Л. А.* Структуры веществ. М.: МГУ, 1989. 161 с.
38. *Залгаллер В. А.* Выпуклые многогранники с правильными гранями. М.—Л.: Наука, 1966. 220 с.
39. *Федоров Е. С.* Симметрия и структура кристаллов. М.: АН СССР, 1949, 630 с.
40. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Тонкие алмазоподобные пленки как объект модульного подхода // *Материалы 7 Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике».* Москва—Йошкар-Ола, 1996. С. 54—64.
41. *Schmütz J., Peters J., Trebin. H.-R. Z.* An icosahedral quasicrystalline for amorphous semiconductor // *Phys. B.* 1996. V. 100. P. 57—62.
42. *Багрий Е. И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
43. *Polk D. E.* Structural model for amorphous silicon and germanium // *J. Non-Cryst. Solids.* 1971. V. 5. P. 365—376.
44. *Коновалов О. В.* Кристаллографически правильные разбиения евклидова пространства на полуправильные изогоны. М.: ИКАН СССР, 1988, 43 с.
45. *Копцик В. А.* Теретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории структурных фазовых переходов // В кн.: «Теоретико-групповые методы в физике». Т. 1. М.: Наука, 1980. С. 368—381.
46. *Lanin J. S.* Local order in the amorphous semiconductors // *Physics Today.* 1988. № 7. P. 28—44.
47. *Копцик В. А.* Принципы симметризации-дисимметризации Шубникова-Кюри для составных физических систем // В кн. «Проблемы современной кристаллографии». М.: Наука, 1975. С. 42—60.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ТЕРМОСЕНСОРОВ НА КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*В. А. Крячков, Ю. А. Детчурев, С. Е. Хряпенков,
Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович, С. П. Зотов*

К алмазным терморезисторам (термосенсорам, предназначенным для применения в качестве чувствительных элементов в тепловых датчиках параметров состояния среды), метрология предъявляет высокие требования к стабильности по температурным характеристикам и к величине допустимого изменения номинального сопротивления в процессе эксплуатации.

Для большинства современных датчиков контроля состояния параметров жидких и газовых сред допустимая погрешность измерения не должна превышать 2—1.5 %, что ограничивает максимальное значение изменения номинального сопротивления (допуска) терморезисторов величиной не более 1 %. Следует отметить, что подавляющее большинство современных промышленных терморезисторов с использованием различных полупроводниковых материалов имеет величину допуска, превышающую 1 %. Поэтому разработка алмазных терморезисторов, с учетом их существенных преимуществ по максимально допустимой рабочей температуре, стойкости к агрессивным средам и быстрдействию [1], является актуальной задачей датчикостроения. Однако, как показал опыт применения бескорпусных алмазных термосенсоров на кристаллах, синтезированных методом спонтанной кристаллизации с легированием бором в процессе роста [1], выход годных приборов с величиной допуска менее 1 % крайне низкий. Это существенно сдерживает их применение в перспективных тепловых датчиках контроля параметров внешней среды.

Как отмечалось в [1], одной из вероятных причин нестабильности температурной характеристики (особенно в области низких температур) может быть присутствие (помимо основного компонента проводимости) ионизации акцепторных уровней дополнительных компонентов проводимостей по примесной зоне (прыжковой ϵ_1 -проводимости, а также проводимости ϵ_2 , связанной с передвижением дырок по однократно заполненным нейтральным акцепторам

[2]. Эти компоненты проводимости проявляются вследствие компенсации примесных акцепторных уровней примеси бора, неизбежно присутствующей в синтетических кристаллах донорной примеси азота (фоновой примеси). Учитывая высокую растворимость бора и азота в кристаллах синтетического полупроводникового алмаза (СПА), соответственно до 10^{22} и 10^{21} см⁻³, компенсацию достаточно трудно устранить даже с использованием специальных геттеров азота, вводимых в среду кристаллизации. Поэтому компенсация различных примесей в кристаллах СПА является трудно регулируемым фактором, тогда как ее степень в значительной мере определяет величину номинального сопротивления термосенсоров и соотношение между величинами основных компонентов проводимости.

Цель данной работы — оценить возможности ограничения значений концентрации примесей бора и азота в кристаллах алмаза для подавления «паразитных» компонентов проводимости по примесной зоне и за счет этого получения прецизионных терморезисторов.

Анализ электропроводности кристаллов СПА в интервале рабочих температур проводился, исходя из следующих предпосылок.

1) Сопротивление терморезистора оценивалось по следующей зависимости:

$$R = \frac{a}{e\mu_0 \left(\frac{T}{300}\right)^{-2.8} p} \quad (1)$$

где e — заряд электрона, a — геометрический фактор (для кубического кристалла с ребром размером 0.5 мм равный 2000 м^{-1}), μ_0 — дрейфовая подвижность дырок при комнатной температуре около $0.01 \text{ м}^2/\text{В}$ с учетом температурной зависимости [2, 3], p — равновесная концентрация дырок, которая для компенсированного полупроводника с концентрацией акцепторов N_a и доноров N_d находится из решения уравнения нейтральности.

Сопротивления поверхностной утечки и омических контактов в (1) не учитывались, так как последние определяются конструкцией и технологией сборки прибора и могут быть весьма малыми по сравнению с объемным сопротивлением терморезистора. Не учи-

тывалась также анизотропия проводимости кристаллов алмаза, так как технологически несложно обеспечить изготовление контактов к противоположным односторонним граням, и тем самым исключить влияние анизотропии на разброс значений номинального сопротивления и его стабильность.

2) Предполагалось, что проводимость по примесной зоне отсутствует, если не перекрываются локальные поля примесных атомов, что соответствует ограничению [3]:

$$N_i^{1/3} \gg r, \quad (2)$$

где N_i — концентрация примеси, r — радиус экранирования.

При использовании неравенства (2) учитывалось, что радиус экранирования зависит не только от концентрации примеси, но и от степени компенсации $K = N_d / N_a$:

$$r^2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{e^2 N_d (1 - k)}, \quad (3)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная алмаза, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Выражение (3) справедливо при ограничении:

$$P(2 - k) \ll N_i(1 - k). \quad (4)$$

3) Равновесная концентрация дырок за счет ионизации примесного уровня бора в компенсированном полупроводнике определялась из решения уравнения электронейтральности [3]:

$$P = \frac{1}{2} \left(N_d + N_v e^{-E_a/kT} \right) \left(\sqrt{1 + \frac{4(N_a - N_d)N_v \exp(-E_a/kT)}{N_d + N_v \exp(-E_a/kT)}} - 1 \right), \quad (5)$$

где N_v — эффективная плотность состояний у потолка валентной зоны. Для алмаза $N_v = 3.5 \cdot 10^{25} (T/300)^{1.5} \text{ м}^{-3}$ [1].

4) С учетом наблюдаемой зависимости энергии активации примеси бора E_a от концентрации бора в виде (4) имеем:

$$E_a \text{ (эВ)} = 0.37 - 4 \cdot 10^{-8} \cdot N_a^{1/3} \text{ (см}^{-3}\text{)} \quad (6)$$

откуда можно заключить, что неравенство (2) не является сильным. В этом случае с повышением концентрации примеси электрон, локализованный вблизи одного из атомов примеси, начинает испытывать воздействие и со стороны других примесных атомов.

На основе приведенных соотношений в координатах $\ln(\text{Na})$ — $\ln(\text{K})$ при $T = 273 \text{ K}$ и постоянных значениях R как параметра было построено семейство кривых (рисунок), по которым оказалось возможным оценить необходимые параметры легирования примеси бора и азота кристаллов СПА в процессе роста, для того чтобы получить заданные значения номинального сопротивления. На этом же рисунке приведены две параболы, построенные согласно ограничениям уровней (2) и (4), выделяющие область, в которой проводимость по примесной зоне должна отсутствовать. В этой области проводимость обусловлена только носителями заряда, термически ионизируемыми с уровнями примеси бора, что позволяет получить более высокую стабильность электрического сопротивления.

Для подтверждения того, что кристаллы СПА с концентрациями бора и азота, соответствующими области допустимых значений выделенной на рисунке, характеризуются высокой стабильностью сопротивления, проводились длительные испытания выборки из 50 терморезисторов с величиной номинального сопротивления (при комнатной температуре) в интервале 20—2500 Ом. Испытания проводились в реальном режиме эксплуатации при комнатной температуре окружающей среды в течение 500 ч с последующим повышением температуры среды до 150°C и одновременной подачей на каждый прибор электрической мощности постоянного тока, обеспечивающей температуру кристалла около 300°C .

Второй этап испытаний проводился в течение 500 ч. В процессе испытаний периодически измерялось сопротивление терморезисторов и оценивались изменения величины номинальных сопротивлений при комнатной температуре R_{25} на первом этапе испытаний и номинального сопротивления R_{300} на втором этапе испытаний. В результате испытаний было показано, что спустя 20—50 ч после начала испытаний для более чем 50 % приборов изменение номинальных сопротивлений на первом этапе испытаний и более 80 % приборов на втором этапе не превышало 1 %. Анализ приборов с низкой (менее 1 %) величиной изменения сопротивления показал,

Технологическая диаграмма



Рис.

что подавляющее большинство из них характеризуется величинами концентраций бора и азота, соответствующими области допустимых значений, выделенных на рисунке.

Таким образом, при легировании примесью бора и выборе типа гетерирующей азот примеси в процессе синтеза кристаллов СПА, предназначенных для изготовления прецизионных терморезисторов с допустимым изменением сопротивления менее 1 %, целесообразно руководствоваться интервалами допустимых значений концентрации бора и азота, используя рисунок. В этом случае удастся при номинальных сопротивлениях термосенсоров в интервале от нескольких десятков до нескольких сотен Ом обеспечить допуск на изменения сопротивления в процессе эксплуатации менее 1 %.

Список литературы

1. Алмаз в электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. Шкловский Б. И., Эфрос А. А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашиков С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.

ИЗУЧЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ СЛОЕВ

*В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. Г. Балакирев, В. П. Варнин,
И. Г. Теремецкая, С. Ли*

Интерес к автоэмиссионным свойствам алмаза в большой степени связан с присущим его поверхности отрицательным сродством к электрону (ОЭС), которое характерно [1], в частности, для граней (111) природных кристаллов типа IIb. Это достаточно редкое для твердых тел свойство заключается в отсутствии потенциального барьера, препятствующего эмиссии электронов из кристалла в вакуум при нормальных температурах. Таким образом, создается принципиальная возможность для функционирования «холодного» катода, что имеет практическое значение при разработке, например, вакуумных диодов или плоских дисплеев. Следует отметить также, что ОЭС представляет собой естественное состояние поверхности алмаза, в отличие от известных эмиттеров, и поэтому его преимущества как автоэмиссионного материала очевидны.

Поскольку размеры как природных, так и синтетических монокристаллов алмаза существенно ограничены, а стоимость высока, перспективу практического применения в качестве эмиттеров имеют в первую очередь гетероэпитаксиальные алмазные пленки, получаемые методом газофазного синтеза.

Изучавшиеся в настоящей работе образцы представляли собой сплошные или дискретные алмазные слои толщиной 1—10 мкм, легированные бором в процессе выращивания на кремниевых подложках [2, 3]. В качестве таких подложек использовались пластинки (0.5×15×15мм) из монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией базовой плоскости параллельно (111) и либо с открытой поверхностью, либо с поверхностью, большая часть которой была покрыта тонким (0.5—5 мкм) слоем окисла SiO₂, а открытые участки представляли собой углубления различной формы (рис. 1) с характерным размером несколько мкм, располагавшиеся с различной плотностью.

Образцы после наращивания алмазной фазы изучались с помощью оптической и электронной микроскопии, а контроль электропротивления поверхности алмазных слоев осуществлялся при-

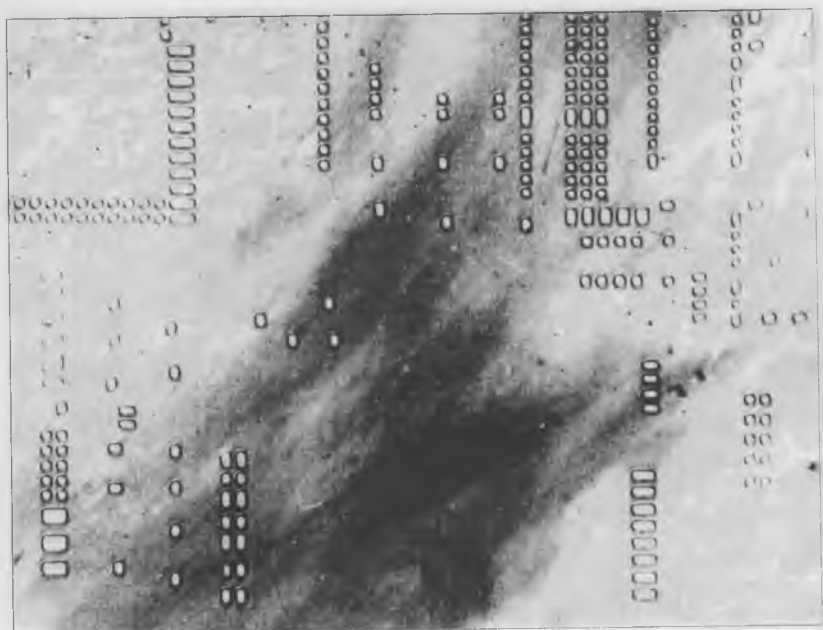


Рис. 1. Исходная двухфазная (Si—SiO₂) подложка со вскрытыми в слое окисла «окнами» с характерными размерами 2.5—5.0 мкм.

жимными вольфрамовыми зондами с расстоянием между ними около 100 мкм.

Установлено, что на подложках с открытой поверхностью кремния образуются сплошные поликристаллические алмазные слои (рис. 2) толщиной 1—10 мкм в зависимости от длительности процесса. Такие пленки, как правило, имеют сравнительно развитый рельеф, который складывается из различных ориентированных граней (111) и (100) с линейным размером плоских участков от 0.01 до 1.0 мкм. Что касается внутреннего строения алмазных слоев, то, как видно из рис. 3, они состоят из глобул (кристаллитами), размер которых коррелирует с размерами кристаллографических образований на поверхности. Есть основания предполагать также наличие в объеме алмазных слоев отдельных пор и других макродефектов. В то же время измерение поверхностного электросопротивления об-

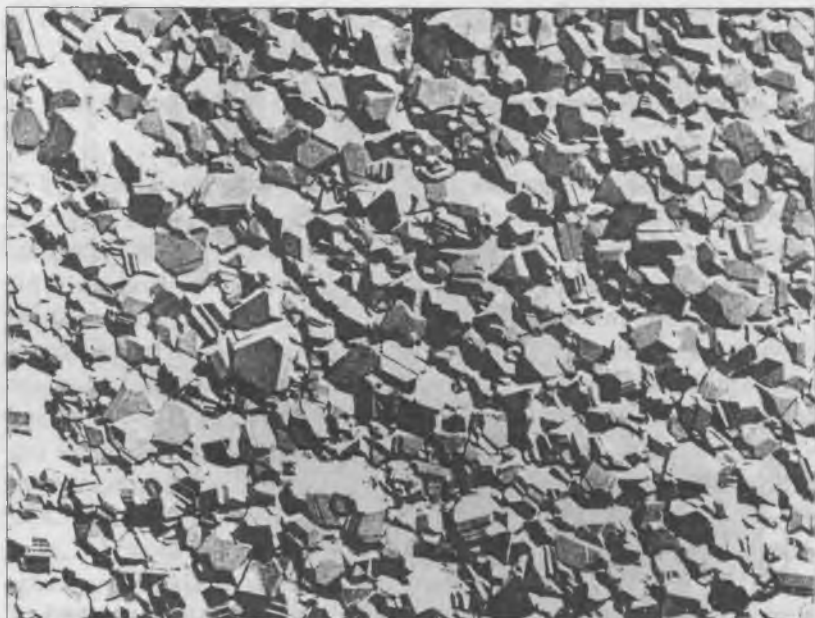


Рис. 2. Поверхность поликристаллической алмазной пленки толщиной 5 мкм на кремниевой подложке (увел. 20 000).

разцов показало, что разброс этой величины на площади около 1 см^2 ограничен одним порядком при абсолютной величине $10\text{—}10^2 \text{ Ом}$.

Зарождение алмазных микрокристаллов на двухфазной подложке ($\text{SiO}_2\text{—Si}$) происходит преимущественно во входящих углах, образованных слоем окисла и кремниевой поверхностью, или на открытых кремниевых участках (рис. 4). При длительности процесса газофазного синтеза около 60 мин алмазная фаза покрывает большую часть кремниевой поверхности и состоит из отдельных микрокристаллов в основном октаэдрической или кубооктаэдрической формы и размером порядка микрометра. С увеличением длительности процесса «цепочки» микрокристаллов начинают объединяться в сравнительно широкие полосы с образованием плоских элементов рельефа, а также наблюдается генерация второго и последующих слоев.

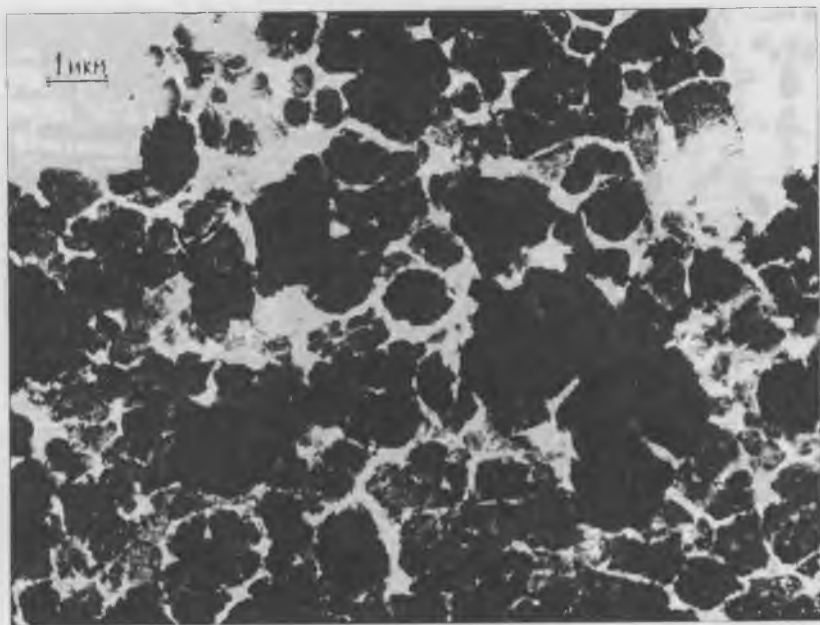


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок поликристаллической алмазной пленки в режиме просвечивания.

Изучение полевой эмиссии образцов проводилось на специальной установке, описание которой приводится, например, в [4], за исключением следующих особенностей: расстояние между катодом и анодом составляло 100 мкм, а конструкция анода позволяла фиксировать распределение плотности тока эмиссии по всей поверхности образцов (от 0.3 до 1.5 см²).

Следует отметить, что основными эмиссионными характеристиками являются плотность тока и минимальное значение напряженности поля, при котором становится заметной эмиссия (т. е. пороговое значение поля). Чем больше плотность тока и ниже пороговое значение поля, тем эффективнее считается эмиссионный материал.

В известных публикациях о результатах исследования автоэмиссионных свойств монокристаллов синтетического алмаза, легиро-



Рис. 4. Дискретное расположение алмазной фазы в «окнах» подложки (увел. 50).

ванного бором, азотом или фосфором, сообщается, что достигнутые значения плотности тока эмиссии порядка 10^{-7} — 10^{-5} А/см² и величины порогового поля от 10 до 0.5 В/мкм являются практически значимыми.

При изучении автоэмиссии вышеописанных образцов со сплошным алмазным слоем установлено, что пороговое значение напряженности поля имеет величину около 5 В/мкм, а плотность тока эмиссии возрастает с 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² при увеличении напряженности поля на порядок. Важно отметить, что рост плотности тока осуществляется за счет увеличения площади эмиттирующих участков поверхности алмазного слоя, но даже при наибольших токах площадь таких участков не превышает 10 % от общей площади образца.

Выявленные особенности, скорее всего, объясняются тем, что далеко не вся поверхность алмазного слоя способна к эмиссии оди-

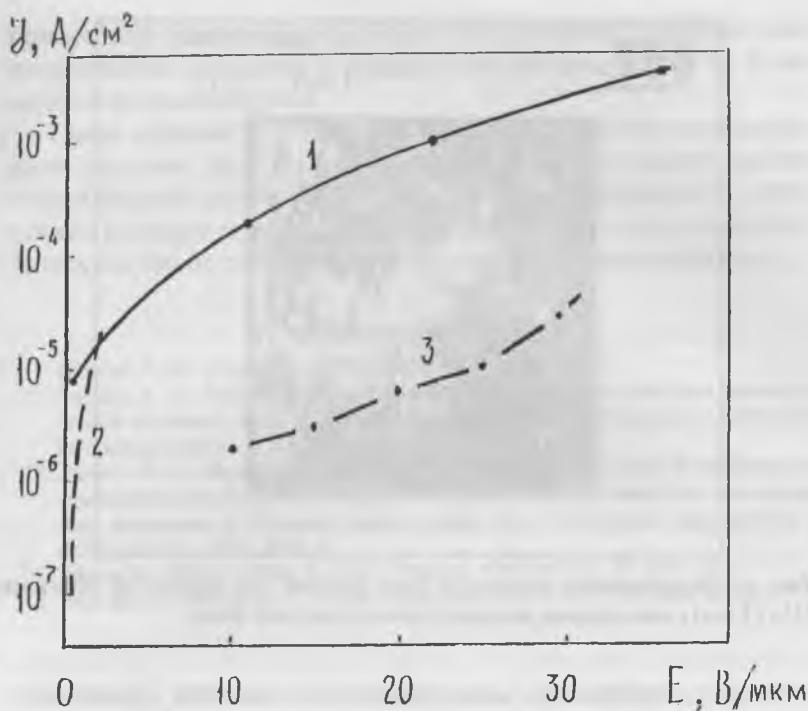


Рис. 5. Зависимость плотности тока эмиссии от напряженности поля для образца с дискретным распределением алмазной фазы (1) и по данным [6]: 2 — легированный азотом; 3 — легированный бором.

наково эффективно в связи с различной кристаллографической ориентацией микроучастков поверхности, дефектности приповерхностного слоя, развитости рельефа и т. д.

Анализ полученных данных позволил предполагать повышение эмиссионных характеристик и возможность управления ими для образцов с дискретной структурой по следующим причинам. Во-первых, алмазная фаза располагается на поверхности подложки в виде микроучастков со сравнительно легко управляемой плотностью и, следовательно, общей площадью; во-вторых, высота микроучастков может существенно превышать их поперечный размер;

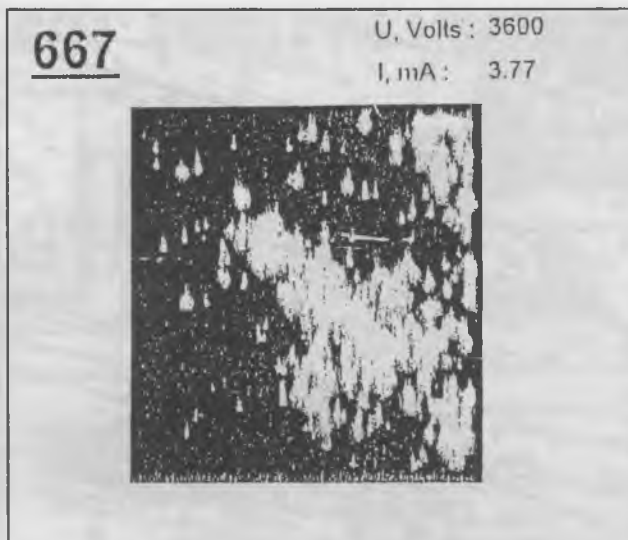


Рис. 6. Распределение плотности тока эмиссии для одного из образцов (15×15 мм) с дискретным распределением алмазной фазы.

в—третьих, поверхность микрокристаллов слагается преимущественно октаэдрическими гранями.

Действительно, как видно из рис. 5, кривая 1, пороговая напряженность поля для обсуждаемых образцов не превышает 0.5 В/мкм, и при этом плотность тока эмиссии существенно больше по сравнению с образцами, изучавшимися в [4, 5].

Важно отметить, что распределение плотности тока автоэмиссии, как и в случае сплошных алмазных слоев, неравномерно (рис. 6), но площадь эмиттирующих участков возрастает до 30—40 %. Следовательно, реальная величина плотности тока может быть увеличена, как минимум, вдвое за счет распределения эмиттирующих участков по всей поверхности катода (подложки) с необходимой плотностью.

Недостатком изучавшихся дискретных структур кремний—окись кремния—алмаз является срыв алмазной фазы полем напряженностью более 40—50 В/мкм. Этот эффект объясняется тем, что адгезия алмазной фазы к окиси кремния существенно слабее, чем к

кремниевой поверхности, и общая сила сцепления алмазных микрокристаллов с подложкой меньше в случае присутствия на ее поверхности оксидной фазы.

Таким образом, полученные образцы с дискретным распределением алмазной фазы на кремниевой поверхности имеют сравнительно высокие эмиссионные характеристики, которые могут обеспечить функционирование плоских дисплеев, а также микровакуумных диодов от стандартных автономных источников питания.

Список литературы

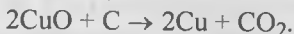
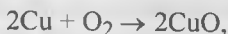
1. *Himpel F.* // *J. Phys. Rev.* 1979. V. 20. № 1. P. 624—627.
2. *Варнин В. П.* Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы // *Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудование.* 1991. Вып. 4.
3. *Лантев В. А., Мартынов С. А., Варнин В. П. и др.* Получение и исследование эпитаксиальных алмазных пленок из газовой фазы на синтетических алмазных подложках // *Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудование.* 1991. Вып. 4.
4. *Okano K., Koizumi S., Ravi S. et al.* // *Nature.* 1996. V. 381. P. 140—141.
5. *Geis M. W., Twichell I. C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 1328—1330.

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ ПРИ ИХ ТЕРМООБРАБОТКЕ

О. В. Репина, Е. А. Аверина, Л. А. Сергеева

Происходящие при нагревании металлизированных алмазов фазовые и структурные превращения определяют изменения эксплуатационных свойств. Используемые в электронике слоистые композиции изменяют свое электросопротивление, величину барьера Шоттки. Например, металлизация никелем ПФХО алмазных пленок драматически ограничивает их использование в электронных приборах из-за деградации электрических свойств при нагреве до 350°C [1]. Тем не менее, отжиг пленок на алмазах представляет необходимую операцию обработки для придания системе омического характера [2, 3]. Термическая обработка приводит к взаимной диффузии и твердофазным реакциям металлов (Mo, Cu, Ta, кроме W) с алмазными пленками с образованием карбидов на межфазной поверхности [4]. Кроме этого, снижению величины работы выхода электронов способствует дефектная поверхность алмазов [5]. Отжиг до 200°C не приводит к отслаиванию пленок [4].

Изменение химического состояния поверхности и прочностных свойств металлизированных алмазов при нагреве определяет условия изготовления и работоспособности обрабатываемого инструмента. В работе [6] авторы рассматривают окисление алмазов марок АСО, АСР, АСВ и АСК 160/125, электролитически металлизированных медью и никелем при прокатке на воздухе в течение 30 мин при 700—1000°C. Снижение термостойкости системы алмаз—медь при температурах выше 700°C происходит из-за образования окисла меди, приводящего к графитизации по схеме:



Значительное внимание исследователей привлекают процессы, происходящие на стадии формирования покрытия переходных металлов IV—VIII групп на алмазных порошках. Установлено, что при металлизации методом спекания при температурах выше 700°C в промежуточном слое присутствуют карбидные фазы [7—10], иногда — оксиды [11]. Присутствие примесей в исходном зерне ал-

маза создает дополнительную напряженность и изменяет прочность контакта с материалом связки [8, 12].

В настоящей работе сообщаются результаты термообработки синтетических алмазных порошков АС 630/500, АС 500/400 и АС 400/315 (в том числе, легированных бором), металлизированных титаном до 10 вес. %, методом конденсации с ионной бомбардировкой на установке «Булат».

Исходные алмазные порошки до нанесения покрытия обезжиривались промывкой в кипящем ацетоне. Затем кристаллы рассыпались на вращающийся подложкодержатель. Расстояние от среза анода до подложкодержателя — 260 мм. Материал катода — титан марки ВТ1-0. Начальное давление в системе — $0,8 \cdot 10^{-3}$ Па. Ионная очистка и нанесение пленки проводилось в импульсном режиме горения дугового разряда (пауза > импульса). Общая продолжительность стадии очистки 4 мин, стадии нанесения 1 ч, выстаивания в высоком вакууме до 7 мин. Напряжение смещения при очистке 1000 В, при создании пленки 100 В, катодное падение напряжения 23—25 В.

Отжиг металлизированных порошков проводился на воздухе в электрической печи сопротивления в кварцевых контейнерах. Алмазы выдерживались в печи при 450°C, 600°C 30 мин.

Сравнительная адгезия определялась процарапыванием стальной иглой с вертикальным усилием поверхностей алмаза. Острые иглы 40 мкм.

Измерение прочности на раздавливание проводилось в соответствии с ГОСТ 9206-80 «Порошки алмазные». Морфологические наблюдения — с помощью микроскопа МЕТАМР-1.

В результате нанесения на всех поверхностях, кроме контактной с подложкодержателем, образуется сплошная пленка, полностью повторяющая рельеф алмазного зерна. Толщина пленки составляет 5—6 мкм. Цвет покрытия — темно-серый, на зеркальных гранях — блестящий металлический.

После отжига образцов всех фракций при 450°C в течение 30 мин цвет изменился незначительно. На одной из поверхностей (возможно, контактной с подложкодержателем или экранируемой соседними зернами — так называемые зоны «подпыла») у 30—50 % кристаллов наблюдается пленка золотистого цвета, иногда в ней

**Значения величины прочности на раздавливание
металлизированных порошков алмазов**

Зерни- тость	Качество зерен	Прочность на раздавливание, Н		
		до отжига	450°С	600°С
400/315	разупрочненные	101.1	121.9	128.8
400/315	совершенные	219.1	190.3	154.5
500/400	смесь разупрочненных и средних	126.7	197.2	231.2
630/500	разупрочненные	100.6	106.2	151.9
630/500	среднего качества	140	169.9	124
500/400	с бором, разупрочненные	110.5	95.4	95.6
500/400	с бором, совершенные		272	238.1
630/500	с бором, разупрочненные	179.0	157.3	161

имеются вкрапления коричневого цвета. Зерна, прокаленные при 600°С 30 мин, характеризуются в целом неизменностью окраски, за исключением одной из граней у части (от 10 до 50 % по количеству) кристаллов, когда фиксируется голубая окраска. Иногда в голубой пленке наблюдаются участки фиолетового и золотистого цвета. Различные цветовые характеристики свидетельствуют с неоднородности фазового состава пленок на алмажном зерне после отжига. Золотистый цвет характерен для карбонитридов титана, голубой свидетельствует об оксинитридах титана.

При царапании стальной иглой по ровным граням кристаллов на пленке остаются каналы, на рельефных гранях следы царапин не обнаруживаются. При царапании покрытие отделяется в виде порошка. Лишь на гладких гранях совершенных зерен, в том числе легированных бором, пленка отслаивается после отжига кусочком. Пленка при этом удаляется не полностью, так как через месяц на гранях обнаруживается пленка бледно-серого цвета. При царапании иглой с вертикальным усилием от бездефектных граней отделяется поверхностная часть пленки, а зона, химически связанная с алмазом, остается. Пленки, не претерпевшие цветовых изменений в процессе отжига, не отслаиваются от граней алмаза.

Результаты измерения прочности на раздавливание металлизированных алмазов после их отжига приводятся в таблице. Изменение прочности после отжига отличается для зерен различных групп дефектности. Прочность кристаллов, относящихся к группе совершенных, несколько снижается после термического воздействия. Для разупрочненных зерен [13] значения повышаются. Для порошков, легированных бором, прочность на раздавливание после прокатки снижается.

Таким образом, на дефектных участках исходных зерен в результате отжига образуются фазы различного состава. Наблюдаемая многофазность позволяет обеспечить химическое взаимодействие с алмазом без обнаружения признаков заметного окисления и диффузионного разупрочнения.

Список литературы

1. *Jacovangelo C. D.* Thermal stability of metallized CVD diamond // *Thin Solid Films*. 1996. V. 286. № 1—2. P. 264—269.
2. *Moazed K. L., Zeidler J. R. et al.* Diamond/metal interfaces // *Material R. S.* (U. S.). Pittsburgh. 1989. P. 167—169.
3. *Evans St.* Surface properties of diamond // *The properties of natural and synthetic diamond*. London: Academic Press, 1992. P. 182—214.
4. *Monteiro O. R., Salvadori M. C., Cattani M.* Metallization of CVD diamond films by cathodic arc deposition // *Thin Solid Films*. 1977. V. 308—309. P. 215—218.
5. *Tachibana T., Williams B. E., Glass J. T.* Correlation of the electrical properties of metal contacts on diamond films with the chemical nature of the metal—diamond interface // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 11975—11981.
6. *Галицкий В. Н., Муровский В. А. и др.* Влияние металлизации на окисление алмазов // *Синтетические алмазы*. 1972. Вып. 3. С. 29—30.
7. *Ножкина А. А.* Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит // *Сверхтвердые материалы*. 1988. № 3. С. 11—15.
8. *Кизилов Э. Д., Кушталова И. П., Кебко В. П.* О природе взаимодействия алмазов с металлами в вакууме // *Алмазосодержащие материалы и инструмент*. Киев: Ин-т СТМ АН УССР. 1989. С. 35—39.
9. *Шурхал В. В., Уманский В. П.* Исследование свойств хром—медных покрытий, нанесенных на алмаз // *АРИПМ*. 1981. Вып. 26. С. 84—87.
10. *Чуприна В. Г.* Физико—химическое взаимодействие и структурообразование при формировании металлических газотранспортных покрытий на алмазе // *Порошк. металл*. 1992. № 7. С. 34—40.
11. *Алешин В. Г., Гонтарь А. Г. и др.* Электронная оже—спектроскопия пленок титана на поверхности алмаза // *Поверхность: Ф., Х., М*. 1987. № 6. С. 146—148.
12. *Antony T. R., Meng Y.* Stresses generated by inhomogeneous distributions of inclusions in diamonds // *Diam. Rel. Mat*. 1997. V. 6. № 1. P. 120—129.

13. *Репина О. В., Длинных Э. М.* Соотношение прочности и морфологии металлизированных алмазных порошков // Труды III конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 174—177.

ТВЕРДОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

В. А. Муханов

По Поваренных А. С. [1]: твердость — это свойство минерала (кристалла) оказывать сопротивление проникновению в него другого тела или, говоря иначе, твердость — есть местная прочность минерала на вдавливание, которая измеряется сопоставлением с эталонными твердыми телами путем их царапания. По мнению авторов [2], наиболее удачным определением твердости является следующее: твердость — это способность материала оказывать сопротивление при контактных воздействиях упругому и пластичному деформированию или хрупкому разрушению; мерой твердости служит количественная характеристика, получаемая в результате испытания.

Испытания твердости чаще всего проводят с помощью прибора ПМТ-3 с индентором в виде алмазной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине между противоположащими гранями (пирамида Виккерса), микротвердость вычисляют по формуле: $H_{\text{абс}} = 1.854 P/d^2$ (ГПа), где P — нагрузка на индентор (обычно 2 Н); d — диагональ отпечатка в метрах. В этой работе использованы экспериментальные значения твердости, полученные в основном с помощью пирамиды Виккерса (нагрузка 2 Н).

По Поваренных А. С. [1], твердость кристалла по Моосу можно рассчитать по формуле:

$$H_{\text{моос}} = \alpha \cdot \kappa \cdot \frac{W_{\kappa} \cdot W_{\alpha}}{d^2} \beta \gamma, \quad (1)$$

где $H_{\text{моос}}$ — твердость изодесмических (прочность связей между атомами одинакова или близка во всех направлениях) минералов, главным образом, бинарного состава; $0.94 \leq \alpha \leq 13.6$ — коэффициент пропорциональности, одновременно учитывающий силы отталкивания между атомами в различных валентных типах соединений; $1 \leq \kappa \leq 3$ — коэффициент прочности связи; W_{κ} , W_{α} — эффективные валентности разных атомов («катиона» и «атома»); d — межатомные расстояния в Å; $0.70 \leq \beta \leq 1$ — коэффициент ослабления прочности связи за счет не участвующих в этой связи валентных электронов; $0.65 \leq \gamma \leq 1.42$ — коэффициент плотности упаковки, отра-

жающий объемное влияние координационного числа электроположительного атома в структуре минерала.

Для минералов сложного состава существует система определения поправочных коэффициентов, позволяющих довольно точно рассчитывать $H_{\text{моос}}$ совпадающая с экспериментально определяемой микротвердостью по Виккерсу $H_{\text{абс}}$ (кг/мм²) и связанной с $H_{\text{моос}}$ соотношением $H_{\text{моос}} = 0.7\sqrt[3]{H_{\text{абс}}}$, $H_{\text{моос}}$ (кг/мм²) = 2.92 $H_{\text{моос}}^3$ (при расчете в кг/мм²), $H_{\text{абс}} = 28.65H_{\text{моос}}^3$ (при расчете в МПа).

Поваренных А. С. [1] была предложена улучшенная пятнадцатиступенчатая шкала твердости Мооса (см. табл. 1).

Таблица 1

№ шкалы Мооса	Эталонное вещество	Символ плоскости испытания	$H_{\text{абс}}$, кг/мм ²	$H_{\text{моос}} = 0.7\sqrt[3]{H_{\text{абс}}}$
1	Тальк	(001)	2—3	0.9—1
2	Галит	(100)	21—26	1.9—2.1
3	Галенит	(100)	70—90	2.9—3.1
4	Флюорит	(111)	170—200	3.9—4.1
5	Шеелит	(111)	392—412	5.1—5.2
6	Магнетит	(111)	530—700	5.7—6.2
7	Кварц	(1011)	1000—1100	7.0—7.2
8	Топаз	(001)	1400—1650	7.8—8.2
9	Корунд	1120	2050—2200	8.9—9.1
10	Карбид титана	—	2850—3200	9.8—10.3
11	Бор	—	3440—4000	10.6—11.1
12	Карбид бора В ₄ С	—	4950	11.9
13	Карбид бора В ₁₃ С ₂	—	5600—5800	12.4—12.6
14	Алмаз-карбонадо	—	—	—
15	Алмаз борт	(111)	10 060	15.1

$$H_{\text{абс}} = 28.65 \cdot \alpha^3 \cdot \kappa^3 \cdot \frac{W_{\kappa}^3 W_a^3}{d^6} \beta^3 \gamma^3 \quad (2)$$

Недостатком подхода Поваренных А. С. [1] является существенная зависимость абсолютной микротвердости $H_{\text{абс}}$ от точности выбора поправочных коэффициентов.

В [3] отмечено, что твердость веществ H_{abc} в первом приближении пропорциональна квадрату энергии связи, но у этой закономерности очень много исключений.

В работе [6] твердость вещества по Кнуппу принимается пропорциональной квадрату модуля объемного сжатия, но и у такой зависимости много исключений.

Целью настоящей работы было установление взаимосвязи между твердостью, объемной сжимаемостью, коэффициентом линейного термического расширения и термодинамическими параметрами: свободной энергией Гиббса атомизации, теплоемкостью, изменением энтальпии при нагреве вещества от температуры измерения до температуры плавления.

Нами предложен новый подход к расчету твердости вещества, который заключается в том, что твердость пропорциональна плотности межатомной (межмолекулярной) энергии и обратно пропорционально координационному числу атомов в кристалле.

В общем виде для изодесмических кристаллов (кристаллы, в которых прочность связей между атомами одинакова или близка во всех направлениях) для соединения $C_m D_n$ твердость H (в ГПа) можно рассчитать по формуле :

$$H = \frac{1.019 \Delta G_{\text{атом}}}{V(N/2)} \cdot A \cdot B, \quad (3)$$

где 1.019 — поправочный коэффициент; $\Delta G_{\text{атом}}$ — свободная энергия Гиббса атомизации,

$$\Delta G_{\text{атом}} C_m D_n = m \Delta G_{\text{атом}} C + n \Delta G_{\text{атом}} D - \Delta G_{\text{обр}} C_m D_n [4, 7, 8],$$

V — мольный (атомный) объем (м^3); N — координационное число (в случае сложных соединений — максимальное координационное число); A — коэффициент относительной (по сравнению с алмазом) пластичности; B — коэффициент, учитывающий облегчение образования трещин в кристалле благодаря полярности связей.

Коэффициент A определили по трем базисным значениям экспериментальной твердости $H_{\text{экс}}$ (алмаз, кремний, германий) в виде $x^{K(1/\kappa)}$, где x равно отношению удельной энергии $\Delta G_{\text{атом}}/2V$ кремния

(или германия) к соответствующему значению алмаза (98.14 ГПа). В итоге для коэффициента A получили формулу

$$A = \left[\frac{\Delta G_{\text{атом}}}{(N/2)V \cdot 98.14} \right]^{0.00715} \left(\frac{V(N/2) \cdot 98.14}{\Delta G_{\text{атом}}} \right)^{1.935}, \quad (4)$$

где 98.14 ГПа = $\Delta G_{\text{атом алмаза}} / (2V)$; 0.00715 и 1.935 — подобранные коэффициенты. Для соединения $C_m D_n$ коэффициент B определяется по формуле:

$$B = \left(\frac{2\chi_C}{\chi_C + \chi_D} \right)^2 \quad (5)$$

где χ_C, χ_D — электроотрицательность элементов по Полингу, причем $\chi_D > \chi_C$ [4].

Для простых веществ $B = 1$, фактически B — это квадрат степени кovalентности химической связи.

Для расчета коэффициента B в случае сложных катионов и анионов рассчитывается средняя электроотрицательность атома в ионе, например, в случае $CaCO_3$ электроотрицательность кальция по Полингу $\chi_{Ca} = 1.00$, электроотрицательность кислорода $\chi_O = 3.44$; углерода $\chi_C = 2.55$, координационное число кальция 12, определяющими твердость являются связи Ca—O, но электроотрицательность кислорода снижена за счет углерода, средняя атомная электроотрицательность иона CO_3^{2-} равна

$$\chi_{CO_3} = \frac{3 \cdot 3.44 + 2.55}{4} = 3.2175,$$

$$B = \left(\frac{2\chi_{Ca}}{\chi_{CO_3} + \chi_{Ca}} \right)^2 = 0.2249$$

В случае ортоклаза $KAlSi_3O_8$ определяющими твердость будут связи Al—O (координационное число у алюминия, как и у кремния 4, но связи Al—O более полярные), а не K—O: при более высоком координационном числе калия 12 ионы калия лишь «вкраплены» в

единую алюмосиликатную матрицу, электроотрицательность алюминия $\chi_{Al} = 1.61$, калия $\chi_K = 0.82$. Средняя электроотрицательность иона $KSi_3O_8^{3-}$

$$\chi_{cp} = \frac{0.82 + 3 \cdot 1.90 + 8 \cdot 3.44}{12} = 2.837 ,$$

$$B = \left(\frac{2.161}{2.837 + 1.61} \right)^2 = 0.5243 .$$

Оценку твердости сверхтвердых материалов при температуре P_0 можно провести по формуле:

$$H_{abc} = 12 \left[\int_{T_0}^{T_{пл}} C_p(T) dT \right] / (NV) , \quad (6)$$

где $\int_{T_0}^{T_{пл}} C_p(T) dT$ — теплота, необходимая для нагрева 1 моля вещества от температуры измерения T_0 до температуры плавления; N — максимальное координационное число в соединении; V — мольный объем.

Формула (6) хорошо описывает температурную зависимость твердости вещества. Формулы (3) и (6) удовлетворительно описывают экспериментальные данные по твердости тугоплавких хрупких веществ с твердостью $H_{abc} > 1$ ГПа и позволяют прояснить физический смысл твердости. Твердость изодесмического кристалла, согласно формуле (3), — это удельная (деленная на мольный объем) энергия Гиббса атомизации вещества, приходящаяся на одну (в расчете на моль) наиболее слабую (с наиболее высоким координационным числом) химическую связь и умноженная на два поправочных коэффициента, которые учитывают пластичность вещества и степень ковалентности наиболее слабой химической связи.

Согласно формуле (6), твердость изодесмического кристалла — величина, пропорциональная теплоте, необходимой для нагрева кристалла до температуры плавления, отнесенная к мольному объему и координационному числу (см. табл. 2).

Таблица 2

Твердость веществ (в ГПа)

Вещество	N	H_1	H_2	$H_{\text{эксп}}$
Алмаз	4	100	89.2	100 [3]
Si	4	12.0	9.04	12.0 [3]
У	4	5.4	5.2	5.4 [3]
Sn серое	4	0.156	—	0.152 [3]
SiC	4	33.4	33.6	32.0 [3]
B ₄ C	4	51.4	42.7	45.0 [3]
TiC	6	18.9	31.37	21.6—30.0 [3]
Si ₃ N ₄	4	26.7	22.4	30.0 [3]
BN _{куб}	4	56.1	57.2	60.0 [3]
B	4	32	34	30 [3]
C ₃ N ₄	4	41.9	—	40—45 [6]
BeO	4	26.0	—	13.0 [3]
Al ₂ O ₃		15.0	20.0	20.0 [3]
Кварц		18.9	15.9	15.0 [3]
Коэсит		20.6	—	20.0 [3]
Стишовит		20.0	—	20.8 [3]
CO ₂ (кварц)		27.5	—	—
WC	6	36.1	—	21.4 [3]
LiF	6	3.62	11.0	1.5 [3]
NaCl	6	0.3*	3.33	0.195 [3]
Al ₂ SiO ₄ F ₂	6	12.4	—	6.9—14.2 [12]
KAlSi ₃ O ₈	4	6.0	—	4.9—8.0 [12]
CaF ₂	18	1.37	—	1.6—1.8 [12]
Ca ₅ (PO ₄) ₃	8	2.6	—	3.6—5.3 [12]
CaCO ₃	12	1.1	—	1.1—1.4
Алмаз упрочненный		—	—	до 170 [11]
Алмаз спеченный поликристалл		—	—	50—60 [6]
BN _{куб} спеченный поликристалл		—	—	32 [6]

N — координационное число; H_1 — расчет по формуле (3); H_2 — расчет по формуле (6); $H_{\text{эксп}}$ — экспериментальные данные; * $B = 1$.

Для более мягких и пластичных материалов, в частности для металлов и сравнительно легкоплавких веществ, твердость H_{abc} при температуре T_0 может быть удовлетворительно определена из уравнения (7):

$$H_{T_0} = d \left[\int_{T_0}^{T_{пл}} C_p(T) dT \right] / (NV), \quad (7)$$

где H — твердость вещества (в Па или ГПа); $\int_{T_0}^{T_{пл}} C_p(T) dT$ — теплота, необходимая для нагрева 1 моля вещества от температуры измерения T_0 до температуры плавления $T_{пл}$; N — координационное число атома в металле или легкоплавком соединении; C_p — мольная теплоемкость; $C_p(T)$ — зависимость теплоемкости от температуры в виде ряда [8]; $d = 1$ для металлов, находящихся в пластичном состоянии, $d = 2-3$ для металлов, находящихся в непластичном состоянии. Из приведенных в табл. 3 данных можно сделать вывод об удовлетворительном совпадении расчетных и экспериментальных значений твердости металлов. Для расчета твердости анизотропных (в частности, слоистых) кристаллов по формуле (3), по-видимому, необходимо пользоваться эффективной энергией, определяемой как среднее гармоническое, по трем кристаллографическим направлениям ($\Delta g_1, \Delta g_2, \Delta g_3$):

$$\Delta g_{эфф} = \frac{3}{\frac{1}{\Delta g_1} + \frac{1}{\Delta g_2} + \frac{1}{\Delta g_3}}. \quad (8)$$

Эта энергия близка к энергии взаимодействия в наиболее слабом направлении. По данным Поваренных А. С. [1], различие в значениях твердости H_{abc} различных граней изодесмических кристаллов составляет не более 2 раз и, как правило, не превосходит 1.5 раз.

За счет дисперсного упрочнения твердость тугоплавких хрупких веществ может быть увеличена примерно в 1.7 раза: можно увеличить в 1.3—1.7 раза (до 170 ГПа) твердость алмаза за счет дефектов

Твердость металлов по формуле (7) при 293 К

Металл	N	d	H , ГПа	
			расчет	эксперимент [5]
Au	12	1	0.236	0.216
Al	12	1	0.151	0.167
Ag	12	1	0.319	0.343
Pd	12	1	0.432	0.460
Pt	12	1	0.502	0.549
Fe	8	1	0.800	0.608
Ni	12	1	0.600	0.639
V	8	1	0.946	0.630
Ta	8	1	1.082	0.873
Co	12	1	0.680	1.043
Cr	8	1	0.822	1.10
Mo	8	1	1.173	1.53
Ti	12	2	0.894	0.97
Zr	12	2	1.088	1.00
Hf	12	2	1.456	1.50
W	8	2	2.90	3.43
Be	12	2	1.208	1.67
U	12	2	1.528	1.76
Sn	6	1	0.062	0.062
K	8	1	0.004	0.004
LiF	6	2	1.486	1.50
NaCl	6	1	0.275	0.195

N — координационное число; $d = 1$ для пластичных металлов, $d = 2$ для непластичных металлов.

типа B_1 — азотных сегрегаций размером 200—3000 Å, а также А-центров [7]. С другой стороны, твердость спеченных поликристаллических сверхтвердых веществ составляет 0.5—0.6 от твердости монокристаллов [3]. Зная атомные радиусы элементов, можно оценить по формуле (6) твердость еще не полученных в макрообъе-

ме атомных структур, например, C_3N_4 (со структурой $\alpha-Si_3-N_4$), CO_2 (со структурой $\alpha-SiO_2$); BC_3 (со структурой алмаза) (см. табл. 2).

Некоторые различия расчетных и экспериментальных данных объясняются как некоторыми неточностями и различием методик определения твердости, так и особенностями материалов. Низкое значение экспериментальной твердости BeO объясняется «пережатостью» ионов кислорода. Заниженное значение твердости для карбида вольфрама объясняется его заметной пластичностью.

Совпадение расчетных и экспериментальных данных микротвердости металлов вполне удовлетворительное. Сравнительно небольшие расхождения объясняются, по-видимому, с одной стороны, некоторой неточностью расчета количества тепла, необходимого для нагрева вещества до температуры плавления, с другой стороны, возможно, использованием металлов с наклепом, дефектами и химическими изменениями поверхности, например, образованием на поверхности более твердых, чем сам металл, оксидов, нитридов, карбидов и т. д.

Кроме того, за счет термомеханической обработки твердость металлов может быть увеличена в $2\sqrt{3}$ раза и более (в 3.5—4 раза [9]).

Максимально возможная твердость металлов (вероятно, при низких температурах, с упрочнением соответствующими дефекта-

ми), по-видимому, равна $12 \left[\int_{T_a}^{T_{\alpha\beta}} C_p dT \right] / (NV)$.

Можно оценить твердость сталей с содержанием углерода менее 1 вес. % — это твердые растворы углерода в железе. Координационное число углерода в железе равно 6, эффективная твердость углерода в железе по формуле (3) $H = 65$ ГПа, твердость железа равна 0.608 ГПа [5]. В стали 70 0.7 вес. % углерода, т. е. в 100 г стали 0.2 см³ углерода с плотностью алмаза и 12.61 см³ железа. Объемная доля углерода

$$\frac{0.2}{12.61 + 0.2} = 0.0156.$$

Общая твердость стали может быть оценена по формуле

$$H_{\text{общ}} = X_1 H_{\text{Fe}} \cdot X_{\text{Fe}} + H_{\text{C}} \cdot X_{\text{C}} = 0.608 \cdot 0.984 + 6.5 \cdot 0.0156 = 1.613 \text{ ГПа},$$

где X_{Fe} , X_{C} — объемные железа и углерода в стали.

После закалки стали ее твердость увеличивается в $\sqrt{3}$ раз, то есть для стали 70 становится $\sqrt{3} \cdot 1.613 = 2.79$ ГПа, а экспериментальное значение 2.69 [9].

В табл. 4 представлены экспериментальные значения объемной сжимаемости $b_{\text{экс}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_T$ различных веществ и расчетные значения сжимаемости по формуле:

$$b_{\text{расч}} = \partial \cdot \frac{V}{3\Delta G_{\text{атом}} \sqrt{B}}, \quad (9)$$

где V — мольный объем; $\Delta G_{\text{атом}}$ — свободная энергия атомизации веществ; \sqrt{B} — степень ковалентности химической связи (см. формулу 5); $\partial = 1$ для большинства веществ, $\partial = 0.625$ для элементов и соединений с плотной упаковкой 5 и 6 периодов VIIIб, VIIIб и 1б групп и p -элементов 6 периода из-за увеличенного эффективного заряда ядра.

В целом расчетные и экспериментальные значения хорошо совпадают (с точностью $\pm 20\%$, а чаще $\pm 10\%$, см. табл. 4). Значительное отклонение расчетных и экспериментальных значений наблюдается для веществ с сильной анизотропией ($b_{\text{экс}} > b_{\text{расч}}$). В случае легких щелочных, щелочно-земельных и ряда редкоземельных металлов экспериментальная сжимаемость больше расчетной из-за малого эффективного заряда ионов металла. Сжимаемость цинка, кадмия и особенно ртути гораздо меньше расчетных значений, вследствие, по-видимому, особенностей электронной конфигурации этих элементов $(n-1)d^{10}ns^2$.

Таким образом, объемная сжимаемость изодесмического кристалла — это отношение трети мольного объема к свободной энергии Гиббса атомизации и степени ковалентности химической связи.

Следует отметить, что формула (9а) с введенной зависимостью $V(T)$ и $\Delta G_{\text{атом}}(T)$ хорошо описывает температурную зависимость сжимаемости веществ:

Объемные сжимаемости веществ

Вещество	$b_{расч} \cdot 10^{12}$ Па ⁻¹	$b_{эксп} \cdot 10^{12}$ Па ⁻¹	Вещество*	$b_{расч} \cdot 10^{12}$ Па ⁻¹	$b_{эксп} \cdot 10^{12}$ Па ⁻¹
Алмаз	1.7	1.8	P	13.79	55.6
Кремний	9.78	10.21	SiC (0.854)	4.24	4.26
Ge	13.42	12.93	BN _к (0.803)	2.43	2.5
Серое Sn	20.25	18.15	WC** (0.962)	1.78	1.58
Pb**	23.7	23.6	Стишовит (0.712)	3.81	3.33
Al	11.67	12.67	Ca	59.74	54.74
I**	2.89	2.82	BeO (0.63)	4.02	4.13
Rb	350.5	369.8	Al ₂ O ₃ (0.64)	4.68	3.92
Ti	8.27	9.16	NaCl (0.39)	22.3	42.7
Sc	14.92	15.21	LiF (0.37)	10.8	15.5
Zn	32.12	16.27	B	2.97	5.58
Cd**	35.0	21.4	Be	5.7	10.0
Hg**	96.94	37.0	Li	34.9	80.0
Ta	4.9	4.95	Na	103	162
Cu	7.97	6.62	K	250	297
Ag**	8.7	9.0	Mg	41.2	28.4
Au**	6.5	5.7	Pt**	3.64	3.59

$b_{расч}$ рассчитано по формуле (9); * в скобках приведено значение коэффициента \sqrt{B} ; ** $\delta = 0.625$.

$$b_{расч}(T) = \delta \cdot \frac{V(T)}{3\Delta G_{атом}(T)\sqrt{B}} \quad (9a)$$

Следует отметить, что величина объемной сжимаемости связана с модулем объемной упругости $K = 1/b$, а модуль объемной упругости обычно равен модулю нормальной упругости E , $K \approx E$, модуль сдвига $G_{сдвига}$ составляет 35—40 % от модуля нормальной упругости, т. е. $G_{сдвига} = (0.35—0.40)/b_{расч}$, или

$$G_{сдвига} = \frac{3\Delta G_{атом}}{V} \cdot (0.35—0.40).$$

Коэффициент Z для различных веществ из формулы (10)
для расчета КЛТР

Вещество	Z	Вещество	Z	Вещество	Z
Алмаз	8.67	Sr	8.7	Si	11.57
Ba	10.1	Ge	12.9	Li	3.4
BN _{куб}	9.18	Na	5.2	SiC	9.80
Ti	7.1	Si ₃ N ₄	13.0	Zn	7.8
Hf	7.4	NaCl	6.0	Cu	5.0
LiF	4.1	Ag	5.4	Al ₂ O ₃	5.6
Au	5.5	Ni	5.1	B	2.7
Pd	6.8	P (кр.)	0.7	Pt	5.9
S	1.3	Co	4.9	Se	3.7
Rh	5.7	Sn	7.7	Zn	6.3
Pb	5.7	Ta	5.2	Al	3.7
Zn	3.88	Tl	6.4	Be	5.0
Mg	8.4	Ca	8.0		

Для очень многих изодесмических кристаллов коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) и их температурная зависимость $\alpha(T)$ могут быть вычислены по формуле

$$\alpha = \frac{C_p}{Z\Delta G_{\text{атом}}\sqrt{B}}; \quad \alpha(T) = \frac{C_p(T)}{Z\Delta G_{\text{атом}}(T)\sqrt{B}}, \quad (10)$$

C_p — удельная теплоемкость Дж·(моль/град); $C_p(T)$ — температурная зависимость теплоемкости; $\Delta G_{\text{атом}}$ — свободная энергия атомизации; $\Delta G_{\text{атом}}(T)$ — температурная зависимость свободной энергии атомизации; \sqrt{B} — степень ковалентности химической связи в соединении (см. формулу (5)); Z — численный коэффициент: $Z = 4$ — 6 для ионных кристаллов, $Z < 4$ для молекулярных кристаллов, $Z = 4$ — 8 для большинства металлов, $Z = 8$ — 13 для веществ с прочной ковалентной связью с координационным числом 4 — 6 . Коэффициент Z легко определить по формуле:

$$Z = \frac{C_p}{a_{\text{эксн}} \cdot \Delta G_{\text{атом}} \cdot \sqrt{B}} \quad (\text{см. табл. 5}).$$

Следует отметить, что поверхностное натяжение на поверхности кристалла или жидкости в вакууме или среде инертного газа δ (Дж/м²) пропорционально величине $\frac{\Delta H_{\text{исп}}(T)d_m}{V(T)}$, где $\Delta H_{\text{исп}}(T)$ — энтальпия испарения (или атомизация), $V(T)$ — мольный объем, d_m — диаметр атома или молекулы.

Таким образом, для изодесмических кристаллов установлена взаимосвязь между твердостью веществ, объемной сжимаемостью, КЛТР, термодинамическими параметрами (свободной энергией Гиббса атомизации, теплоемкостью, температурной зависимостью теплоемкости) и степенью ковалентности химической связи.

Установленные взаимосвязи могут быть использованы в научной и практической работе для оценки свойств материалов (твердость, объемная сжимаемость, модуль упругости, модуль сдвига, КЛТР, поверхностное натяжение и др.) в широком диапазоне температур с помощью ограниченного набора экспериментальных данных.

Список литературы

1. Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 304 с.
2. Поляков В. П., Ножкина А. В., Чириков Н. В. Алмазы и сверхтвердые материалы. Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 327 с.
3. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. Киев: Наукова думка, 1986. 280 с.
4. Эмсли Дж. Элементы. М: Мир, 1993. 256 с.
5. Кислый П. С. Твердость веществ // В кн.: «Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение». Докл. Междунар. семинара. Киев: Наукова думка, 1983. С. 80—93.
6. Haines J., Leder J. M. The search for superhard materials: a new approach // Сверхтвердые материалы. 1998. № 2. С. 3—10.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 37 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
9. Сорокин В. Г., Волосникова А. В., Вяткин С. А. и др. Справочник марочных сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
10. Бабичев А. П., Бабушкина П. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

11. *Бокий Г. Б., Безруков Г. П., Клюев Ю. А. и др.* Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 221 с.
12. *Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. и др.* Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справ. изд. М.: Металлургия, 1994. 318 с.

ОСОБЕННОСТИ ПЬЕЗОЭФФЕКТА В GeTe

С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой

Сегнетоэлектрические свойства полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ исследовались в ряде работ [1—10], большинство из которых посвящено твердым растворам $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$. Достаточно хорошо изучена зависимость температуры фазовых переходов от состава, примесей, гидростатического давления. Имеются сведения о поведении проводимости, диэлектрической проницаемости и других характеристик этих материалов в зависимости от перечисленных параметров. Установлено, что фазовый переход для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0.2 < x < 1$) и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($0.01 < x < 0.07$) лежит ниже 150 К, и при комнатной температуре они являются параэлектриками. В отличие от них, GeTe имеет высокотемпературный фазовый переход и при комнатной температуре находится в сегнетоэлектрическом состоянии. В [4] была предложена методика поляризации кристаллов и керамики теллурида германия с использованием градиента температур и механических напряжений. В [5, 12] были обнаружены эффекты, обусловленные наличием спонтанной поляризации в GeTe, такие как полярная теплопроводность и полярная термо-эдс. В то же время публикации, посвященные классическим сегнетоэлектрическим эффектам, таким как пьезоэффект, пирозэффект, эффект Баркгаузена, практически отсутствуют. В данной работе обсуждаются результаты исследования явлений, связанных с проявлением пьезоэффекта в GeTe.

Трудность исследования сегнетоэлектрических свойств GeTe определяется тем, что теллурид германия, как и остальные соединения $A^{IV}B^{VI}$, обладает большой проводимостью. GeTe представляет собой малолегирующееся полупроводниковое соединение p -типа и кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрии [11]. Собственные дефекты (преимущественно вакансии $Ge \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) электрически активны. Температура фазового перехода T_c зависит от стехиометрии состава и лежит в пределах 630—700 К. Ниже этих температур кристалл переходит в ромбоэдрическую (α -фаза) или ромбическую (γ -фаза) модификации [11].

Пьезоэлектрический эффект существует в целом ряде полупроводников CdS, ZnO, GaAs, InSb, Te и др. В пьезоэлектрике всякая

звуковая волна сопровождается волной продольного электрического поля (пьезоэлектрическое поле). При установлении стоячей волны $u(x) = u_0 \cos(qx)$ (q — волновой вектор) его потенциал равен $\varphi = \varphi_0 \cos(qx)$, где $\varphi_0 = (\beta/\epsilon_0\epsilon)u_0$ ($\beta = D/u$ — пьезомодуль, D — индукция электрического поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость). В полупроводнике это поле будет экранироваться электронами. Для экранирования возникающего при пьезоэффекте заряда необходимо некоторое время. Рассуждая по аналогии с [3], получаем, что экранированный потенциал будет определяться соотношением:

$$\varphi = \frac{\beta}{\epsilon\epsilon_0} \frac{\omega^2 \tau_M^2 e^{i(\alpha_1 - \alpha_2)}}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + \omega^2 \tau_M^2} u, \quad (1)$$

где $R_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k T}{e^2 n}}$ радиус экранирования Дебая (k — постоянная Больцмана, T — температура, n — концентрация носителей),

$\tau_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma}$ — максвелловское время релаксации, ω — частота акустической волны, q — волновой вектор, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — сдвиг фаз между деформацией и потенциалом. Таким образом, видно, что степень экранирования пьезоэлектрического потенциала будет зависеть от величины произведений qR_D и $\omega\tau_M$.

Оценим, как сильно экранируется пьезоэффект в GeTe. В температурном интервале 300—700 К $\epsilon \sim 10^3$ и $n \sim 10^{20}$ см⁻³ дебаевский радиус экранировки $R_D \sim 10^{-7}$ см, и для частот порядка 10^3 Гц выполняется условие $qR_D \ll 1$. Удельная проводимость в GeTe с ростом температуры в этом интервале уменьшается с 10^4 до $3 \cdot 10^3$ (Ом·см)⁻¹, что приводит к увеличению τ_M с $2.4 \cdot 10^{-3}$ с при $T = 300$ К до 0.26 с при $T_c \sim 700$ К. Благодаря большим временам релаксации экранирование происходит достаточно медленно, и на частотах порядка 103 Гц потенциал уменьшается не более, чем на 10 %.

В эксперименте измерялся заряд, возникающий на гранях образца при резком уменьшении деформирующей нагрузки [14]. Схема установки показана на рис. 1. Перед измерениями установка градуировалась. Для этого эталонный конденсатор (емкостью 1000—

5000 пФ) заряжался до определенного, точно известного напряжения и разряжался на гальванометр (Ф116), при этом фиксировался угол отклонения $\alpha_{эм}$. Пьезомодуль d_{33} вычислялся по формуле

$$d_{33} = \frac{U_{эм} C_{эм}}{\alpha_{эм}} \alpha, \quad (2)$$

где $U_{эм}$ — напряжение, до которого был заряжен эталонный конденсатор, $C_{эм}$ — емкость эталонного конденсатора, $\alpha_{эм}$ — отклонение стрелки при градуировке; P — изменение механической нагрузки на образце; α — отклонение стрелки при снятии механической нагрузки с образца. Вследствие экранирования пьезоэффекта носителями в эксперименте в соответствии с (1) фактически измеряется не d_{33} , а некоторый эффективный пьезомодуль

$$\tilde{d}_{33} = d_{33} \frac{\omega^2 \tau_M^2 e^{i(\alpha_1 - \alpha_2)}}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + \omega^2 \tau_M^2}. \quad (3)$$

Для измерений использовались образцы, вырезанные из монокристаллов в виде брусков длиной 10 мм и сечением 2×2 мм, предварительно поляризованные по методике, описанной в [4]. При деформации образца вдоль P_s на концах возникает заряд, знак которого зависит от направления P_s . Эффект линеен по давлению примерно до 500 Н/см², сильно зависит от температуры. При комнатной температуре эффект составляет $5 \cdot 10^{-9}$ К/Н, при $T = T_c - 6 \cdot 10^7$ (К/Н, рис. 2).

Казалось бы естественным, если бы данный график повторял температурный ход пьезомодуля для GeTe, однако этого утверждать нельзя. Если сравнить найденные в эксперименте значения заряда с величиной пьезозаряда, возникающего в классических сегнетоэлектриках, то для GeTe эффект на несколько порядков больше. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы относительно свойств описываемого эффекта:

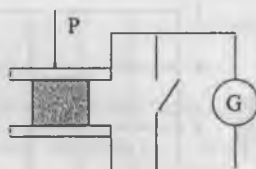


Рис. 1.

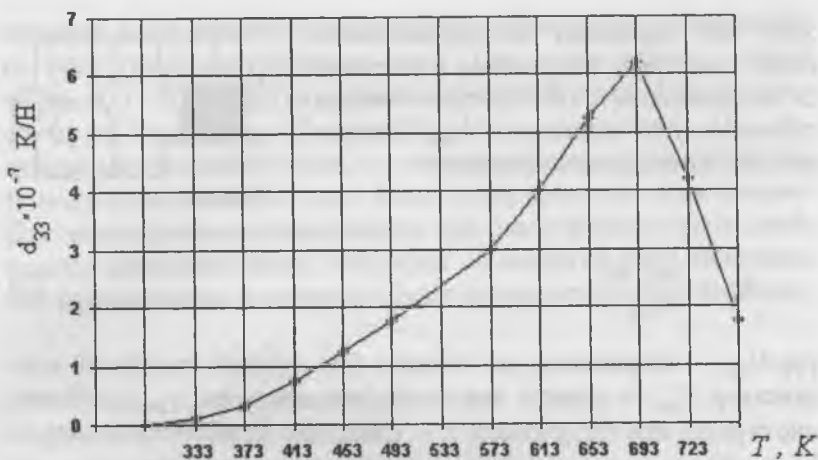


Рис. 2.

1. Проявление в сегнетофазе и резкий спад выше фазового перехода.
2. Линейность по давлению.
3. Достижение максимума в точке фазового перехода.

Данное явление можно объяснить либо перераспределением неравновесных носителей в поле, обусловленном спонтанной поляризацией в момент снятия нагрузки (аналог аномального фотогальванического эффекта), либо тем, что электроны увлекаются акустической волной (акусто-электрический эффект). Оценим оба варианта.

При деформации образца GeTe наблюдается эффект пьезосопротивления, величина которого зависит от температуры (при $T \approx 400$ К и давлении 10^7 Н/м² $\Delta R \approx -25\%$). Скачок сопротивления, а следовательно, и концентрации в момент снятия нагрузки приводит к перераспределению неравновесных носителей в поле, обусловленном спонтанной поляризацией (аналог аномального фотогальванического эффекта). Но насколько можно судить из [5], возникающий при этом ток должен уменьшаться с ростом температуры, что не может объяснить наблюдаемый эффект.

Плотность акусто-электрического тока согласно [3] будет определяться соотношением

$$j = -f \frac{\mu \gamma}{v_s} I, \quad (4)$$

где f — фактор прилипания; μ — подвижность носителей заряда; v_s — скорость звука; I — интенсивность звуковой волны; γ — коэффициент поглощения звука электронами

$$\gamma = K^2 \frac{\omega}{v_s} \frac{\omega \tau_M \eta}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + (\omega \tau_M \eta)^2}, \quad (5)$$

$$K^2 = \frac{d_{33}^2 v_s^2 \rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad \eta = 1 + \frac{q \mu E_0}{\omega},$$

K — константа электромеханической связи; $\eta = 0$, так как внешнее электрическое поле отсутствует ($E_0 = 0$).

Для оценки возникающего тока перейдем от интенсивности к действующей силе $\frac{I(t)}{v_s} = \frac{F(t)}{S}$, S — площадь поперечного сечения образца. С учетом этого ток

$$J(t) = jS = -f \mu \gamma F(t) \quad \text{или}$$

$$J(t) = -f \frac{d_{33}^2 \mu v_s \rho}{\epsilon \epsilon_0} \frac{\omega^2 \tau_M}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + (\omega \tau_M)^2} F(t). \quad (6)$$

Примем гипотезу, что за время снятия нагрузки сила давления на образец меняется на $\delta F = F_2 - F_1$ за время δt , тогда заряд на гранях образца будет

$$Q = \int_{F_1}^{F_2} J(t) dt = -f \frac{d_{33}^2 \mu v_s \rho}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^{\delta t} \frac{\omega^2 \tau_M}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + (\omega \tau_M)^2} F(t) dt, \quad (7)$$

или, используя теорему о среднем, можем записать

$$Q = -f \frac{d_{33}^2 \mu v_s \rho}{\epsilon \epsilon_0} \frac{\omega^2 \tau_M}{(1 + q^2 R_D^2)^2 + (\omega \tau_M)^2} F_1 \bar{\tau}. \quad (8)$$

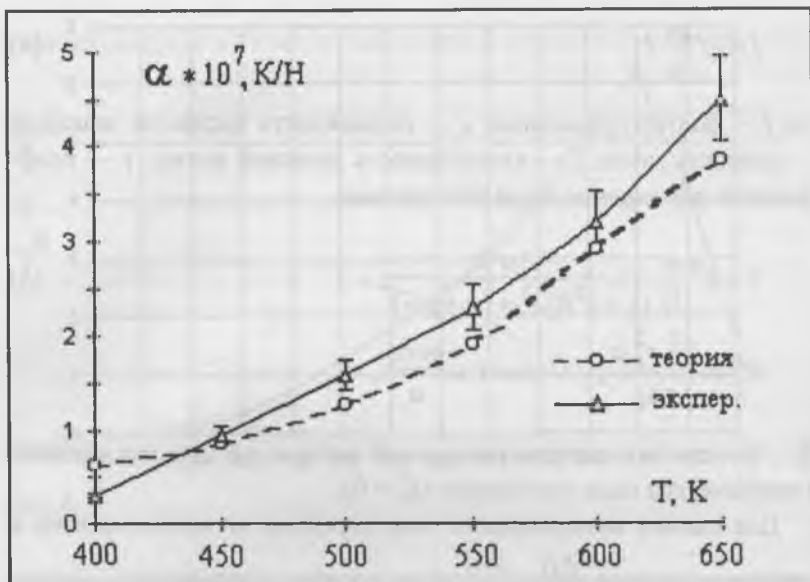


Рис. 3.

Полагая, что ϵ и d_{33} изменяются с температурой как у обычных сегнетоэлектриков и используя литературные данные (таблица) [9—11, 13, 14], сравним теоретические и экспериментальные данные для $\alpha = Q/F$. На рис. 3 приведены экспериментальная и теоретическая (полученная методом компьютерной аппроксимации) кривые. Для совпадения теории и эксперимента пришлось предположить, что $\bar{\tau} \approx (0.05—0.1)$ с, что вполне возможно, так как нагрузка не снималась полностью (остаточная нагрузка составляла 1 Н + инерционность рычага).

Таблица

Температура, К	v_s , м/с	μ , м ² /(В·с)	ϵ	d_{33} , К/Н	ρ , кг/м ³	σ , Ом/м
400	$3.8 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	300	$30 \cdot 10^{-12}$	6000	10^6
650	$3.8 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	2400	$240 \cdot 10^{-12}$	5980	$5 \cdot 10^5$

Таким образом, насколько можно судить на основании приведенных оценок, полученные результаты достаточно хорошо укладываются в рамки акусто-электрического эффекта.

Список литературы

1. Барышников С. В., Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф. и др. Диэлектрическая проницаемость в $Pb_{0.9}Ge_{0.03}Te$, легированном Ga, в районе фазового перехода // В кн.: «Электроны и фононы в сегнетоэлектриках». Л.: Изд. ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1979. С. 88.
2. Барышников С. В., Маслов В. В., Казаков В. В. Зависимость фазового перехода в $Pb_{1-x}Ge_xTe$ от давления и концентрации носителей. // В кн.: «Элементарные возбуждения в сегнетоэлектриках». Л.: Изд. ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1983. С. 30.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 672.
4. Бурсиан Э. В., Егоров В. А., Калимулин Р. Х., Гиришберг Я. Г. Метод определения направления спонтанной поляризации и регистрации процессов переключения в узкощельных сегнетоэлектриках // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1120.
5. Бурсиан Э. В., Гиришберг Я. Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках. М.: Прометей, 1989. 197 с.
6. Виноградов В. С., Кучеренко И. В. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.25$) // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2572.
7. Лебедев А. И., Случинская И. А. Влияние легирующих примесей на сегнетоэлектрические переходы в $Pb_{1-x}S_xTe$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 629.
8. Гришечкина С. П., Воронова И. Д. Электропроводность $Pb_{0.78}Sn_{0.22}Te$ и $Pb_{1-x}Ge_xTe$ n -типа в сегнетоэлектрической области // ФТТ. 1995. Т. 37. № 9. С. 2732.
9. Егоров В. А., Сысоева Л. М. Влияние механических напряжений и градиента температуры на электрофизические свойства $GeTe$ // Межзонная модель сегнетоэлектрика: Межвузовский сборник научных трудов. Л.: 1987. С. 133.
10. Baryshnikov S. V., Maslov V. V., Copelevich Ya. V. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor // Ferroelectrics. 1982. V. 45. P. 51.
11. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 . М.: Наука, 1975. 195 с.
12. Бурсиан Э. В., Гиришберг Я. Г., Калимуллин Р. Х. и др. Полярная теплопроводность в сегнетоэлектрике // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2825.
13. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. С. 268.
14. Смажевская Е. Г., Фельдман Н. Б. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Советское радио, 1971. С. 198.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТРАНСМУТАЦИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ОБЪЕМНОГО И ЭПИТАКСИАЛЬНОГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

*Н. И. Акулович, В. А. Быковский, А. И. Демченко, В. И. Карась,
Л. М. Карпович, Ф. П. Коршунов, В. В. Петренко,
Е. С. Солодовников, В. И. Хитько, В. Ф. Шох*

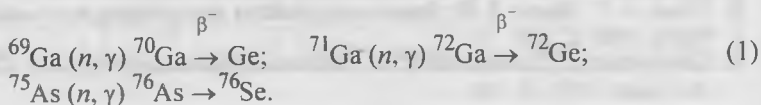
Введение

Интерес к проблеме трансмутационного легирования арсенида галлия под действием облучения тепловыми нейтронами, высокоэнергетическими γ -квантами, α -частицами, протонами обусловлен возможностью получения в результате ядерных реакций на атомах Ga и As однородно легированных монокристаллов и эпитаксиальных структур с точно заданным уровнем легирования мелкими примесями. Однако практическое получение высококачественного трансмутационно легированного GaAs связано с преодолением ряда трудностей физического, технологического характера и требует углубленного знания физики процессов, протекающих при облучении и пострadiационном отжиге кристаллов.

Метод ядерного легирования полупроводников

Принципиальное отличие ядерного легирования полупроводников от других методов легирования (металлургическое, диффузия, ионное внедрение) состоит в том, что легирующие примеси вводятся в исходный материал не извне, а образуются в процессе облучения непосредственно из атомов матрицы полупроводникового материала за счет ядерных реакций [1]. Ядерные реакции могут протекать при облучении заряженными частицами (протонами, α -частицами, ионами), нейтронами и γ -квантами.

В основе нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) GaAs лежат (n, γ)-реакции захвата тепловых нейтронов изотопами ^{69}Ga , ^{71}Ga и ^{75}As и в результате распада их нестабильных изотопов образуются стабильные изотопы Ge, Se:

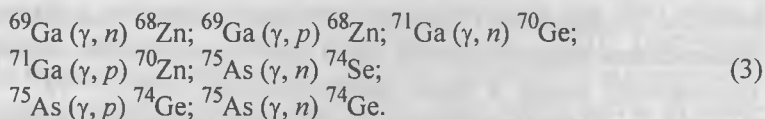


Концентрация трансмутационно вводимых примесей определяется как

$$N_{\text{Se+Ge}} = 0.16 \cdot \Phi_{th} \quad (2)$$

где Φ_{th} — флюенс тепловых нейтронов [2].

Возможность легирования полупроводников с помощью облучения высокоэнергетическими γ -квантами ($10 < E < 30$ МэВ) обусловлена гигантским дипольным резонансом при котором доминируют реакции с выбиванием только одного нуклона (нейтрона или протона) из ядра. Эти реакции и их сечения для GaAs теоретически рассмотрены в работе [31]:



Большая проникающая способность нейтронов, γ -квантов обуславливает высокую однородность введения трансмутационных примесей. Другими достоинствами трансмутационного легирования является высокая точность легирования и простота контроля за концентрацией вводимых примесей а также отсутствие эффектов сегрегации вводимых примесей, свойственных металлургическому легированию.

Сечения ядерных реакций (1, 3) достаточно точно установлены методами ядерной физики. Однако уровни легирования, полученные из сечений реакций, могут отличаться от экспериментальных результатов. Это связано с амфотерными (донорными, акцепторными) свойствами примеси IV группы Ge, вследствие возможности вхождения в III или V подрешетку в бинарном полупроводнике GaAs. Вторая причина, которая свойственна всем полупроводниковым материалам, связана с взаимодействием трансмутационно вводимых примесей с радиационными дефектами, остаточными технологическими примесями. Также очень важную роль играет примесно-дефектное взаимодействие в процессе облучения и отжига материалов. В значительной части эти вопросы решались различными исследовательскими группами [1—6].

В настоящей работе проведен систематический анализ методов роста исходных кристаллов и эпитаксиальных структур GaAs, влияния «жесткости» нейтронного спектра, диапазона доз облучения на параметры нейтронно легированного GaAs и представлены экспериментальные результаты впервые осуществленного фотоядерного легирования GaAs.

Исследуемые материалы, облучение, отжиг и методы измерений

Объектами нейтронного легирования являлись специально нелегированные полуизолирующие ($\rho > 10^7$ Ом·см) и n -типа проводимости ($n = 10^{14}—10^{17}$ см $^{-3}$) объемные монокристаллы, полученные методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава как с применением прямого синтеза, так и при использовании поликристаллического сырья, а также эпитаксиальные слои ($n = 10^{14}—10^{17}$ см $^{-3}$, $d = 2—10$ мкм), выращенные методами газофазной эпитаксии (хлоридным и металлоорганическим гидридным) на полуизолирующих и сильнолегированных подложках. Нейтронное легирование осуществлялось в диапазоне флюенсов тепловых нейтронов $\Phi_{th} = 10^{15}—10^{19}$ см $^{-2}$ при соотношении плотностей потоков тепловых и быстрых ($E > 0.1$ МэВ) нейтронов («жесткость» нейтронного спектра) Φ_{th}/Φ_f в диапазоне 1—185.

Фотоядерному легированию подвергались эпитаксиальные слои, полученные методом хлоридной эпитаксии на полуизолирующих и n^+ -типа подложках. Облучение осуществлялось тормозными γ -квантами быстрых электронов с энергией $E = 30$ МэВ дозой $D = 3 \cdot 10^{19}$ см $^{-2}$.

Применявшийся в работе комплекс методов исследования электрофизических и рекомбинационных свойств трансмутационно легированных материалов включал измерения проводимости и эффекта Холла, анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне 0.5—1.6 эВ при температурах 4.2—300 К и спектров нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) в интервале температур 77—400 К. Отжиг образцов проводился в диапазоне температур 50—1000°C с противодействием паров As, AsH $_3$ или с защитой поверхности пленкой Si $_3$ N $_4$.

Влияние условий облучения и свойств исходного материала на закономерности отжига и электрические параметры нейтронно легированного GaAs

Изменение удельного сопротивления кристаллов GaAs, облученного реакторными нейтронами в одинаковых условиях (Φ_{th}/Φ_f), зависит от уровня легирования исходных кристаллов и ослабевает с увеличением «жесткости» нейтронного спектра. Характер восстановления электропроводности НТЛ GaAs при пострадиационном отжиге зависит как от характеристик исходного материала, так и от условий облучения, в частности от «жесткости» нейтронного спектра (рис. 1). Увеличение концентрации электронов в исходных образцах *n*-типа приводит к более ранней стабилизации значений ρ , что наиболее отчетливо проявляется при облучении в наиболее «мягком» канале реактора ($\Phi_{th}/\Phi_f = 185$). Облучение более «жестким» нейтронным спектром приводит к высокотемпературному сдвигу кривой отжига. При этом особенности, обусловленные различием уровней легирования, ослабевают и после облучения при $\Phi_{th}/\Phi_f = 10$ практически отсутствуют (рис. 1). Увеличение температуры восстановления электрических параметров НТЛ полуизолирующего GaAs по сравнению с аналогично облученными образцами *n*-типа связано с особенностями примесно-дефектного состава полуизолирующих кристаллов. Данные факты свидетельствуют о том, что спектр вводимых радиационных повреждений при трансмутационном легировании GaAs зависит от положения уровня Ферми в облучаемых образцах. Результирующий уровень легирования НТЛ GaAs в использованных условиях облучения ($\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_{th}/\Phi_f = 10—185$) не зависит от «жесткости» нейтронного спектра, а определяется наряду с флюенсом тепловых нейтронов величиной исходного уровня легирования образцов до облучения.

Характер восстановления концентрации электронов при изохронном отжиге в целом сходен с восстановлением удельного сопротивления. Изменение холловской подвижности μ_H при отжиге в большей степени зависит от условий облучения, чем от свойств исходных кристаллов. Восстановление подвижности в образцах, облученных при $\Phi_{th}/\Phi_f = 185$ происходит в две стадии при температурах отжига 250—300°C и 450—500°C, тогда как для кристаллов, облученных при $\Phi_{th}/\Phi_f = 0$, при температурах отжига 200—400°C

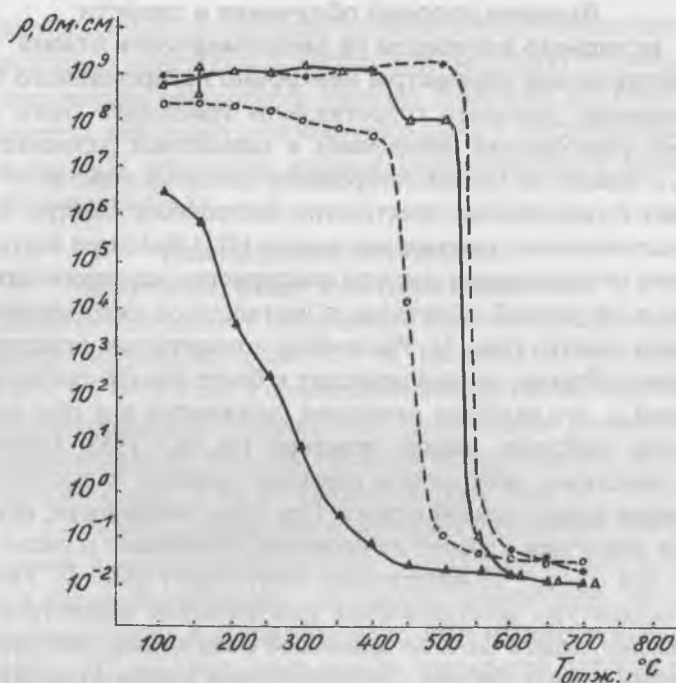


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления нейтронно легированных полуизолирующего и n -типа кристаллов GaAs от температуры изохронного отжига.

Условия облучения: $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; $\varphi_{th}/\varphi_p = 185$ (Δ , \circ) и 10 (\blacktriangle , \bullet).

Исходный материал: Δ , \blacktriangle — n -тип, $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; \circ , \bullet — полуизолирующий, $\rho > 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

наблюдается резкий минимум зависимостим $\mu_H(T_{отж})$, что обусловлено обратной конверсией типа проводимости $p \rightarrow n$ (рис. 2).

Облучение флюенсами $\Phi_{th} = (1-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ полуизолирующих кристаллов GaAs не приводит к утрате ими полуизолирующих свойств после пострadiационного отжига, что связано с захватом носителей с трансмутационно активированных примесей на уровни собственных глубоких дефектов исходного материала. В то же время нейтронное легирование флюенсами $\Phi_{th} = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к проводимости p -типа с концентрацией дырок $p \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

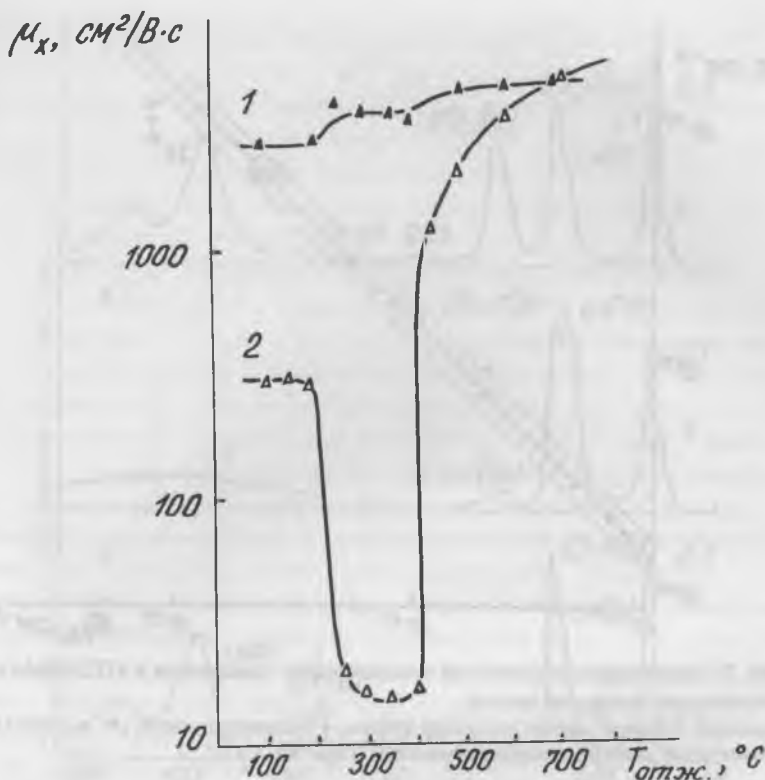


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности в нейтронно легированном полуизолирующем GaAs от температуры изохронного отжига. Условия облучения: $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; $\Phi_{th}/\Phi_f = 185$ (\blacktriangle) и 10 (\triangle).

Увеличение облучающего флюенса вызывает компенсацию дырочной проводимости, и при $\Phi_{th} > 10^{17} \text{ см}^{-2}$ кристаллы характеризуются проводимостью *n*-типа. Зависимость $\rho(\Phi_{th})$ для НТЛ полуизолирующих кристаллов объясняется изменением в процессе трансмутационного легирования и последующего отжига баланса глубоких и мелких примесных и дефектных уровней, обуславливающих полуизолирующие свойства исходных кристаллов.

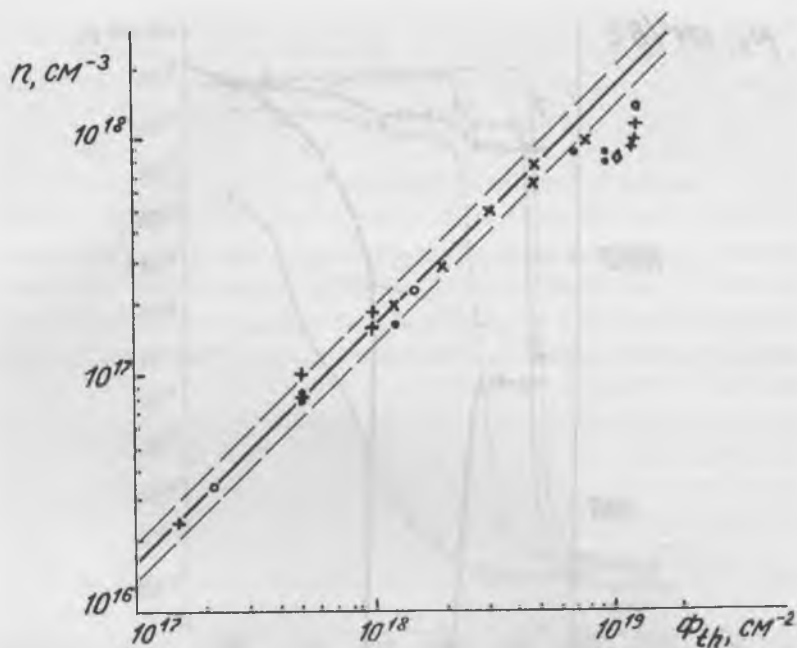


Рис. 3. Зависимость холловской концентрации электронов в НТЛ GaAs от флюенса тепловых нейтронов.

Исходный материал: данные настоящей работы — полуизолирующий (●) и *n*-тип (+); литературные данные — полуизолирующий (○) и *n*-тип (× и ◇).

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных уровней легирования (отклонение менее 10 %) отожженных НТЛ кристаллов GaAs имеет место в диапазоне флюенсов тепловых нейтронов $\Phi_{th} = 2 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3). «Дефицит» концентрации электронов в НТЛ GaAs при больших уровнях трансмутационного легирования ($\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), сопровождающийся увеличением степени компенсации N_d/N_a и приводящий к фактическому насыщению зависимости $n(\Phi_{th})$, обусловлен процессами комплексообразования с участием трансмутационно вводимых мелких примесей Ge и Se. Однородность распределения электрофизических свойств (ρ , n , μ) трансмутационно легированного GaAs возрастает по мере увеличения кратности легирования (отношение $n_{НТЛ}/n_{исх}$). Нейтронно леги-

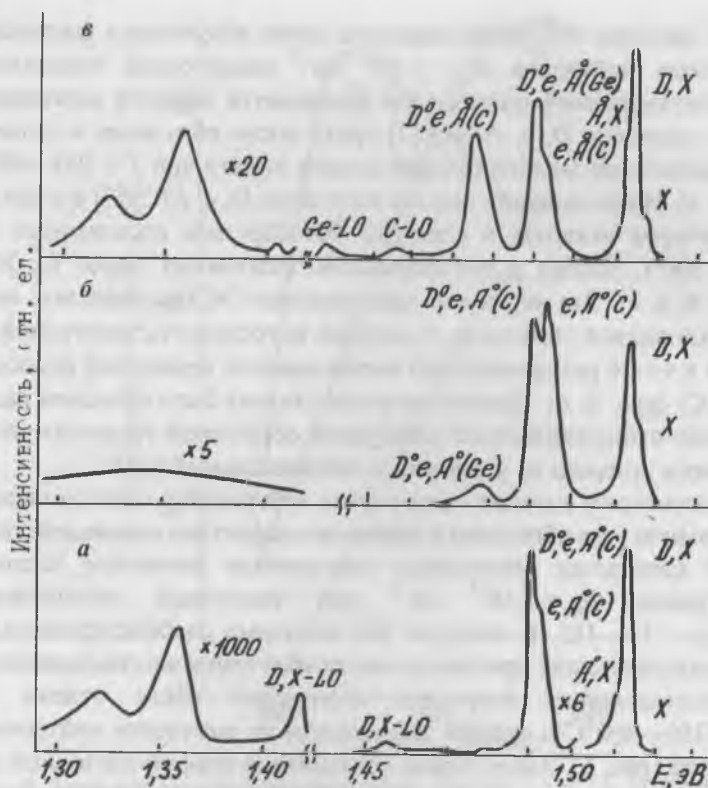


Рис. 4. Спектры ФЛ при 4.2 К нейтронно легированных ЭС GaAs. а — исходный образец, $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; температура отжига 25°C (б) и 500°C (в). Условия облучения: $\Phi_{th} = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $\Phi_{th}/\Phi_f = 1$.

рованные эпитаксиальные слои GaAs превосходят по однородности ЭС аналогичного уровня легирования, полученные методами газофазной эпитаксии.

Рекомбинационные свойства эпитаксиальных слоев и кристаллов НТЛ GaAs

Рассмотрим рекомбинационные свойства НТЛ GaAs по данным исследования спектров ФЛ и НЕСГУ в зависимости от уровня трансмутационного легирования, температуры пострadiационного отжига и методов получения исходных материалов.

В спектрах ФЛ эпитаксиальных слоев облученных флюенсами тепловых нейтронов $\Phi_{th} < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ акцепторная локализация трансмутационной примеси Ge проявляется полосой межпримесных переходов D, e, A(Ge) [7] сразу после облучения и остается стабильной до заключительной стадии отжига при $T = 500\text{—}600^\circ\text{C}$ (рис. 4). Интенсивность полосы излучения D, e, A(C) [7] с участием акцепторов углерода в спектрах ФЛ образцов отожженных при $T = 500^\circ\text{C}$ близка к интенсивности экситонных полос D, X; X (рис. 4, б, в). Это нетипично для исходных ЭС, выращенных методом хлоридной эпитаксии, в которых интенсивность экситонной полосы в 4—20 раз превосходит интенсивность примесной полосы D, e, A(C) (рис. 4, а). Данный результат может быть объяснен радиационно-стимулированной диффузией остаточной технологической примеси углерода из подложки в эпитаксиальный слой.

Рассмотрим влияние «жесткости» нейтронного спектра на излучательную рекомбинацию и примесно-дефектное взаимодействие в НТЛ кристаллах облученных одинаковым флюенсом тепловых нейтронов $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при различных соотношениях $\Phi_{th}/\Phi_f = 10\text{—}185$. В спектрах ФЛ исходных слаболегированных и полуизолирующих кристаллов после облучения восстановление рекомбинационного излучения происходит после отжига при $T = 350\text{—}400^\circ\text{C}$ в прямой зависимости от жесткости нейтронного спектра (рис. 5). Акцепторная локализация трансмутационной примеси Ge в виде полосы D, e, A(Ge) [7] наблюдается вплоть до температур отжига 700°C (рис. 6). Стационарное значение интенсивности краевой полосы излучения D, h для всех исследованных образцов достигается после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ (рис. 5). Соотношение интенсивностей краевой D, h и примесной D, e, A(C) (с участием акцепторов углерода) полос излучения на заключительной стадии отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ одинаково для каждого типа исходных кристаллов и не зависит от «жесткости» нейтронного спектра.

В процессе отжига НТЛ кристаллов наблюдалась перестройка примесной полосы излучения D, e, A с характерной стадией отжига при $T = 600\text{—}800^\circ\text{C}$. Трансформация примесной полосы в процессе отжига НТЛ GaAs, заключающаяся в доминировании на начальных стадиях отжига (до $T = 400\text{—}600^\circ\text{C}$) полосы излучения D, e, A(Ge), связанной с трансмутационными акцепторами Ge, в то время как

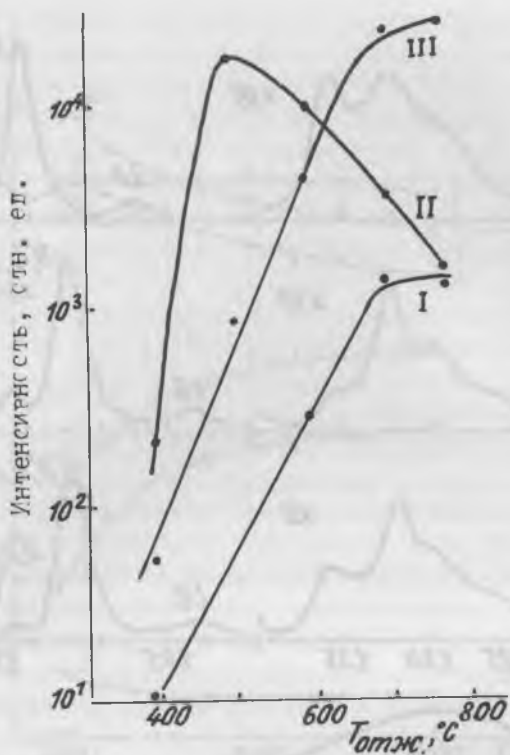


Рис. 5. Зависимость интенсивности полос ФЛ при $T = 4.2$ К от температуры изохронного отжига для нейтронно легированного полуизолирующего кристалла GaAs.

Условия облучения: $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻²; $\varphi_{th}/\varphi_f = 26$. I — краевая полоса; II — примесная полоса с участием трансмутационных акцепторов германия; III — примесная полоса с участием остаточных технологических акцепторов углерода.

максимум примесной полосы после отжига при $T > 600^\circ\text{C}$ соответствует межпримесным излучательным переходам D, e, A(C) с участием остаточных акцепторов углерода [7], может быть объяснена комплексообразованием атомов углерода с радиационными дефектами. Распад данных комплексов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, происходит при температурах отжига $T = 600\text{—}800^\circ\text{C}$.

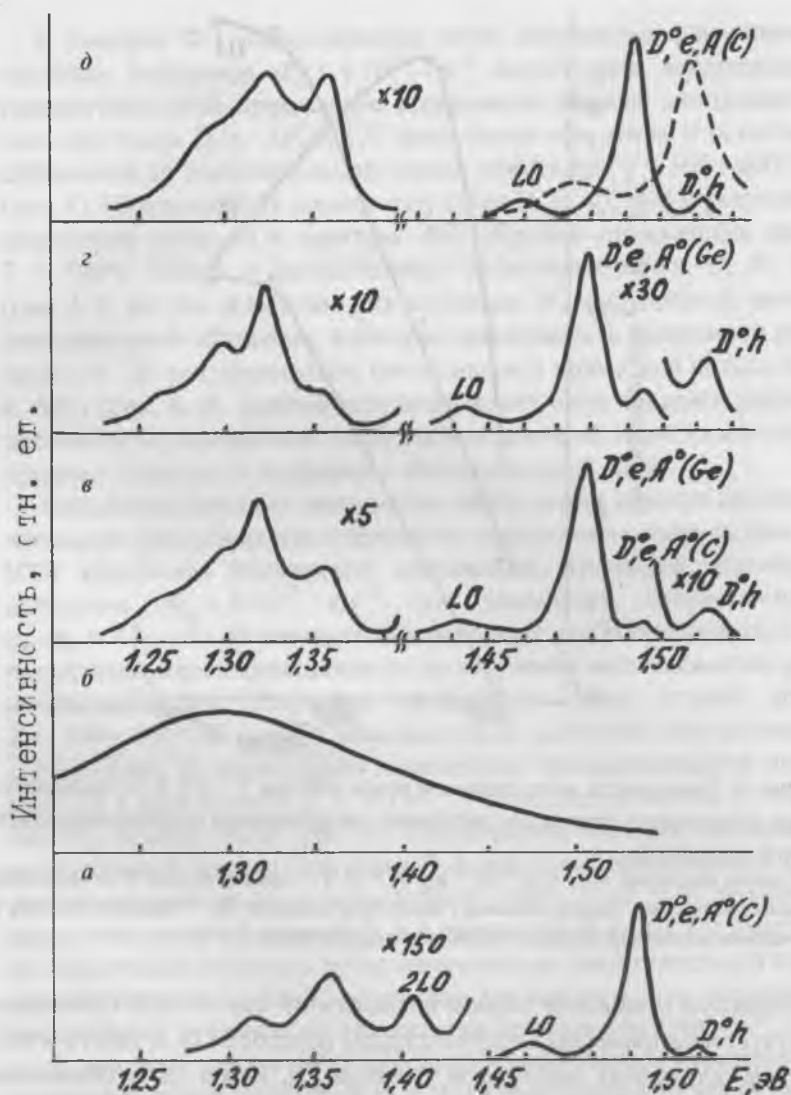


Рис. 6. Спектры ФЛ нейтронно легированного полуизолирующего GaAs. *a* — исходный образец. Температура отжига 400°C (*б*), 500°C (*в*), 600°C (*г*), 775°C (*д*). Условия облучения: $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; $\Phi_{th}/\Phi_f = 10$. Температура измерения ФЛ — 4.2 К (сплошная линия), 77 К (пунктир).

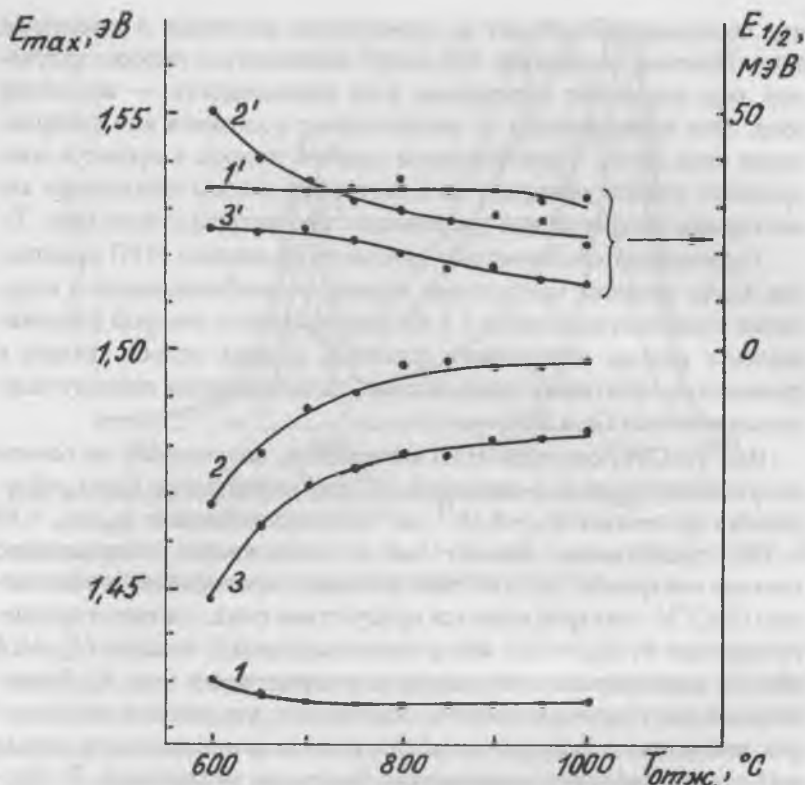


Рис. 7. Зависимость энергетического положения максимума и полуширины краевой полосы в НТЛ GaAs.

1, 2, 3 — энергетическое положение полосы; 1', 2', 3' — полуширина полосы. Температура измерения: 300 К (1, 1'), 77 К (2, 2'), 4,2 К (3, 3'). Флюенс тепловых нейтронов $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

В сильно облученном ($\Phi_{th} > 10 \text{ см}^{-2}$) НТЛ GaAs положение максимума и характер трансформации краевой полосы излучения в процессе отжига зависят от температуры образца при измерении спектров ФЛ (рис. 7). Приведенное на рис. 7 изменение положения максимума краевой полосы в зависимости от температуры измерения ФЛ свидетельствует о термоактивационном характере захвата неравновесных дырок, когда наряду с захватом дырок на акцептор-

ные состояния происходит их термическая активация в валентную зону. Поэтому в спектрах ФЛ могут наблюдаться полосы излучения, обусловленные переходами зона проводимости — валентная зона, зона проводимости — акцепторные состояния или суперпозиция этих полос. Трансформация краевой полосы в процессе изохронного отжига указывает на перестройку полосы неосновных акцепторных состояний при увеличении температуры отжига (рис. 7).

Характерной особенностью сильнолегированных НТЛ кристаллов GaAs является присутствие полосы рекомбинационного излучения с максимумом около 1.2 эВ, интенсивность которой увеличивается с ростом нейтронного флюенса. Данная полоса связана с примесно-дефектными комплексами, включающими трансмутационные примеси Ge и Se.

Вид НЕСГУ-спектров НТЛ материалов, полученных на основе полуизолирующих и n -типа ($n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) кристаллов GaAs, облученных флюенсом $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при соотношениях $\varphi_{th}/\varphi_f = 10$ — 185, существенно зависит как от «жесткости» облучающего спектра нейтронов, так и от типа исходных кристаллов. Особенностью НЕСГУ-спектров является присутствие пика, соответствующего ловушке P1 ($E_a = 0.36 \text{ эВ}$), и так называемой U-полосы ($E_a = 0.6 \text{ эВ}$) [8], связываемой с областями разупорядочения (рис. 8). Значительный рост интенсивности U-полосы при увеличении «жесткости» нейтронного спектра свидетельствует о доминирующем вкладе в U-полосу дефектов, создаваемых быстрыми нейтронами. В облученных «жестким» нейтронным спектром ($\varphi_{th}/\varphi_f = 1$) полуизолирующих кристаллах U-полоса больше по амплитуде, а ее максимум сдвинут в сторону низких температур по сравнению с НТЛ кристаллами n -типа (рис. 8), что свидетельствует в пользу того, что спектр дефектов в U-полосе зависит от положения уровня Ферми и типа мелких фоновых примесей в исходном необлученном материале. В процессе отжига происходит уменьшение амплитуды U-полосы наряду со смещением ее максимума в сторону высоких температур, что свидетельствует о перестройке U-полосы. Термообработка при $T = 550^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению U-полосы.

Фотоядерно легированные эпитаксиальные слои GaAs

Облучение тормозными γ -квантами приводит к значительному росту (около трех порядков величины) удельного сопротивления

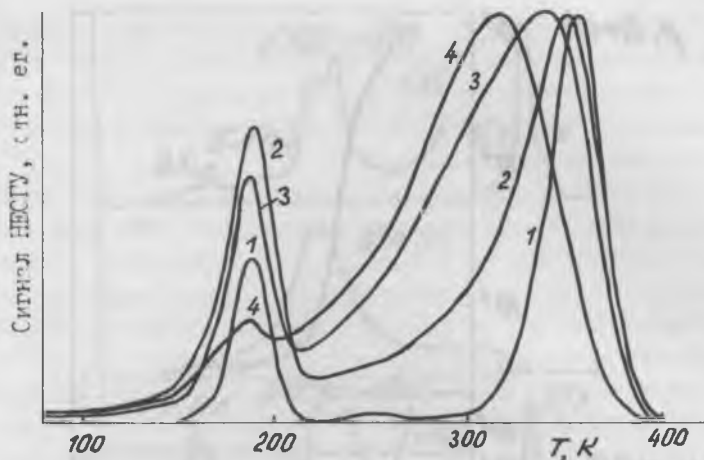


Рис. 8. Спектры ПЭСГВ НТЛ GaAs после отжига при $T_{отж} = 450^\circ\text{C}$. 1 — исходный необлученный образец n -типа. Исходный материал: n -типа (2, 3), полуизолирующий (4). Условия облучения: $\Phi_{th} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; $\Phi_{th}/\Phi_f = 185$ (2) и 10 (3, 4). Спектры нормированы на амплитуду высокотемпературного пика.

слоев. На рис. 9 приведены характерные зависимости восстановления удельного сопротивления, холловской концентрации и подвижности электронов в процессе изохронного отжига. Восстановление электрофизических свойств ФЯЛ GaAs происходит при температурах $T = 200\text{—}500^\circ\text{C}$, при больших температурах параметры образцов стабилизируются. Отличия характера отжига ФЯЛ ЭС от случая облучения γ -квантами ^{60}Co ($E = 1.2 \text{ МэВ}$) связаны с введением при облучении высокоэнергетическими γ -квантами ($10 < E < 30 \text{ МэВ}$) разупорядоченных областей.

Поскольку в результате ФЯЛ в GaAs могут образовываться как до-норные так и акцепторные примеси, то рассчитываемая из холловских измерений величина эффективной концентрации электронов $n = N_a - N_d$ не может объективно отражать процесс введения трансмутационных примесей. В то же время подвижность электронов, измеренная при $T = 77 \text{ К}$, когда влияние фононов на процессы рассеяния носителей заряда в значительной степени ослаблено, сильно зависит от суммарной концентрации ионизованных примесей $N = N_a + N_d$ [9]. Проведенная оценка суммарной концентрации

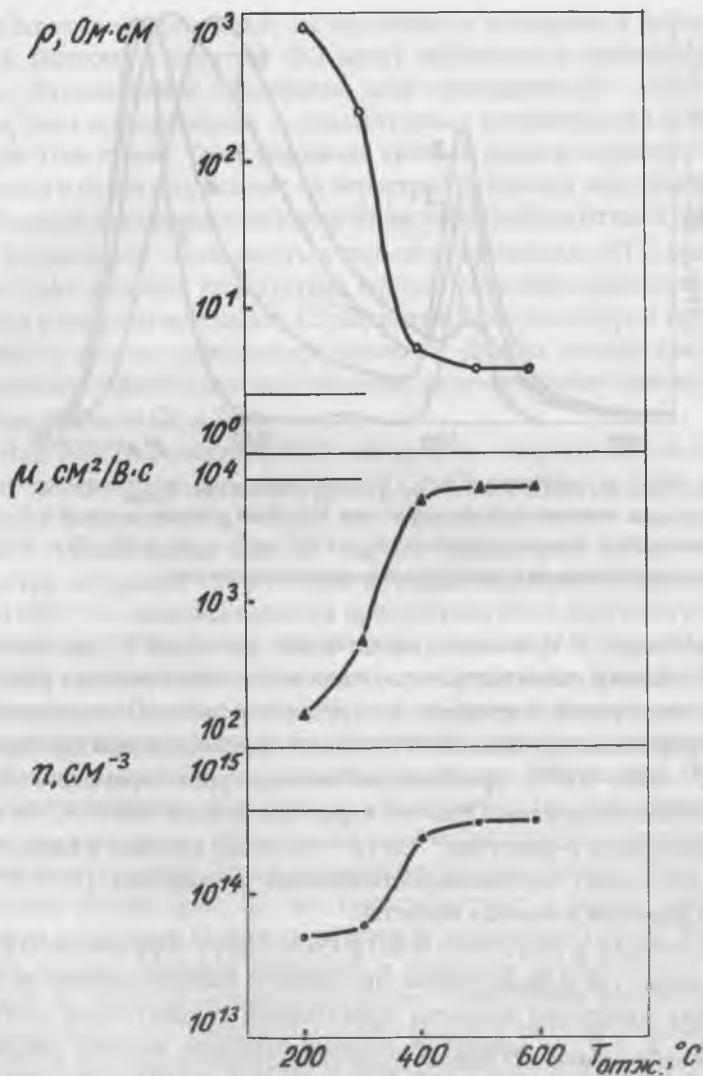


Рис. 9. Зависимости удельного сопротивления (ρ), подвижности (μ) и концентрации (n) электронов в фотоядерно легированных ЭС GaAs от температуры изохронного отжига. Горизонтальными линиями обозначены уровни значений ρ , μ , n в исходном необлученном образце.

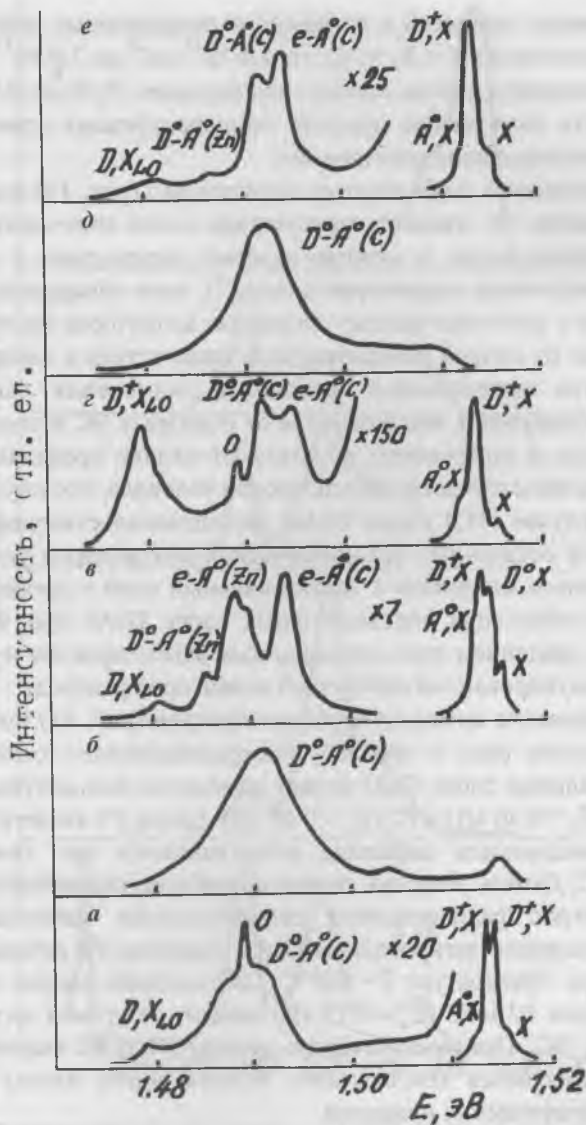


Рис. 10. Спектры ФЛ при 4.2 К фотоядерно легированных ЭС GaAs. Исходные ЭС: на полуизолирующей подложке (а) и на сильнолегированной n^- -подложке; фотоядерно легированные ЭС (б, в, д, е). Температура отжига 100°C (б, д) и 400°C (в, е).

ионизованных примесей в исходных и легированных образцах показала увеличение $N = N_a + N_d$ от $1.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $3.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, сопровождающееся ростом степени компенсации N_d/N_a от 0.7 до 0.85. Установить химическую природу компенсирующих примесей позволило исследование спектров ФЛ.

Существенной особенностью спектров ФЛ (рис. 10) фотоядерно легированных ЭС является присутствие полос излучения, связанных с примесными и межпримесными переходами с участием трансмутационных акцепторов цинка [7], хотя обнаружить полосы излучения с участием трансмутационных акцепторов Ge не удалось вследствие их низкой концентрации и присутствия в данной области спектра интенсивного фононного повторения экситонных линий. Обнаружено, что в отличие от исходных ЭС в спектрах ФЛ облученных и отожженных образцов отчетливо проявляются примесные полосы с участием акцепторов углерода, что обусловлено, как и в случае НТЛ слоев GaAs, радиационно–стимулированной диффузией остаточных технологических акцепторов углерода из подложечного материала в эпитаксиальный слой в процессе облучения. Компенсация эпитаксиальных слоев GaAs при ФЯЛ обусловлена введением трансмутационных акцепторов Zn и радиационно–стимулированной диффузией акцепторов углерода.

Исследование спектров глубоких центров (рис. 11) показывает, что основную роль в процессе пострadiационного отжига ФЯЛ эпитаксиальных слоев GaAs играет изменение концентраций ловушек P1 ($E_a = 0.36 \text{ эВ}$) и P2 ($E_a = 0.48 \text{ эВ}$). Центр P1 является вторичным радиационным дефектом, отжигающимся при температуре $T = 650^\circ\text{C}$. Данная ловушка является наиболее термостабильной из всех центров радиационного происхождения, наблюдаемых в трансмутационно легированном GaAs. Ловушка P2 исчезает после отжига при температуре $T = 600^\circ\text{C}$. Соотношение скоростей введения ловушек P2 и P3 ($E_a = 0.75 \text{ эВ}$) зависит от уровня легирования исходных ЭС. Предположительно центры P1 и P2 являются примесно–дефектными комплексами, включающими атомы остаточных технологических примесей.

Авторы работы отдают долг памяти к. ф.–м. н. В. И. Утенко, инициатору и вдохновителю работ по трансмутационному легированию GaAs в Республике Беларусь, выражают искреннюю благо-

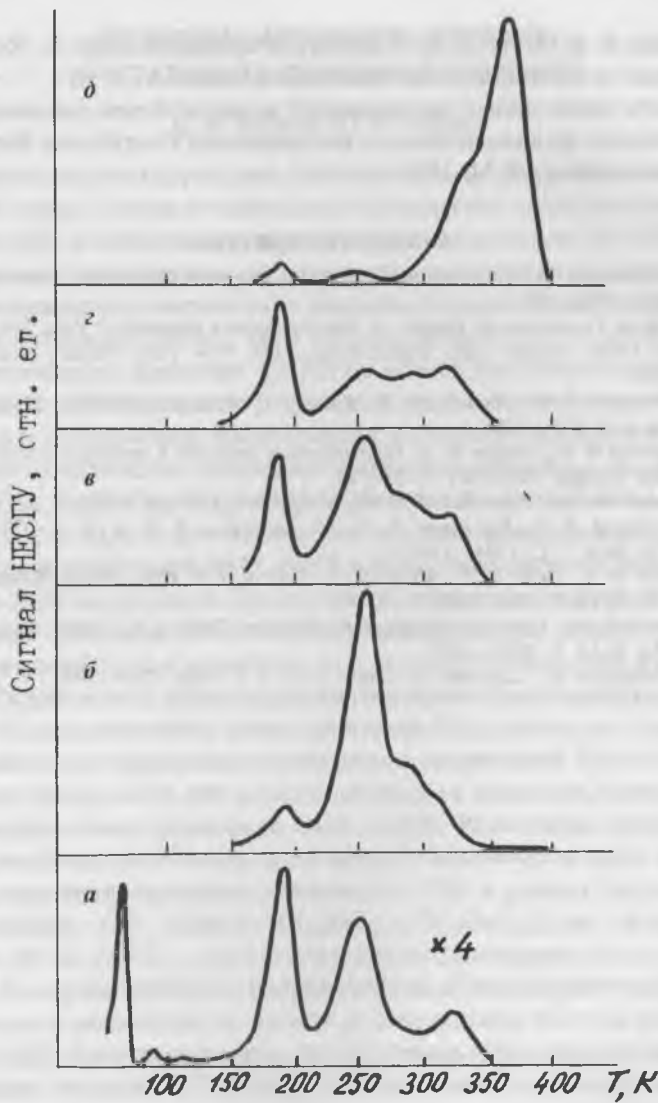


Рис. 11. Спектры НЕСГУ ЭС GaAs ($n = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), облученного тормозными γ -квантами.

Температура отжига 25°C (а), 300°C (б), 450°C (в), 500°C (з), 700°C (д).

дарность к. ф.—м. н. А. В. Маркову (Гиредмет), д-ру А. Хрубану (Польша) за предоставление кристаллов GaAs.

Часть проведенных исследований выполнена при финансировании Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь в рамках проекта Ф 31–158.

Список литературы

1. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. Новосибирск: Наука, 1981, 182 с.
2. Neutron Transmutation Doping of Semiconductors Materials // Pros. Fours Neutron Trans. Doping Conf., Gaithersburg, 1982. New York: Plenum Press, 1984. P. 336.
3. Зabloцкий В. В., Иванов Н. А., Космач В. Ф. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 4. С. 625—628.
4. Брудный В. Н., Кривов М. А. Радиационные дефекты в арсениде галлия // Изв. вузов. Физика. 1980. № 1. С. 64—75.
5. Vesaghi M. A. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 8. P. 5436—5450.
6. Быковский В. А., Коршунов Ф. П., Солодовников Е. С. и др. // ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 7. С. 1304—1312.
7. Ashen D. J., Dean P. J., Hurle D. T. J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 10. P. 1041—1053.
8. Martin G. M., Esteve E., Langlade P., Makram-Ebeid S. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 10. P. 2655—2657.
9. Walukiewich W., Lagowski J., Gatos H. C. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 1. P. 769—770.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ (ГИРАЦИЯ) КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА

В. И. Бурков, Ю. Ф. Каргин

Кристаллы со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+8}$ (M—элементы I—VIII групп или их комбинации) принадлежат пространственной группе $I23$ и относятся к гиротропным кристаллам [1]. Область прозрачности специально нелегированных кристаллов силленитов (не содержащих d -элементы) в видимом диапазоне спектра заключена в интервале 0.4—6.5 мкм. Интерпретация данных по дисперсии оптического вращения (ДОВ) на основе феноменологического описания, рассмотренная в [2], связана с неоднозначностью выбора модели и не позволяет решить вопрос о природе гиротропии в силленитах. Оптическое вращение кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ впервые изучено в работах [1, 3], а $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ — в [4]. В [1—3], из сопоставления спектров диффузного отражения кристаллов BSO, BGO и Bi_2O_3 , возможности аппроксимации ДОВ по формуле Друде, показана определяющая роль в оптическом вращении (ОВ) электронных переходов между зонами, которые образуют, в основном, $6s^2$ - и sp -состояния иона Bi^{3+} , выступающего в роли хромофора (молекулярная природа ОВ).

В [5] рассматривали тетраэдрические MO_4 группы в структуре силленита как правильные тетраэдры с симметрией $\bar{4}3m$, которые не дают вклада в ОВ, как и расположенные в вершинах правильных тетраэдров атомы кислорода O(3) и O(2). Располагая направляющие линейных осцилляторов по линии, соединяющей пары атомов O(1), получили линейную зависимость ОВ в разных силленитах (сравнивали ОВ только $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) от величины $d^2 \sin 2\theta / a_0^3$, где d — расстояние между линейными осцилляторами, а θ — угол между их направлениями. Природа оптической активности в силленитах на основе симметричного подхода рассмотрена в [6]. Авторы полагают, что величина ОВ в силленитах обусловлена атомами O(1) кислорода, имеющими наибольшую поляризуемость, причем только теми, которые расположены на кратчайших расстояниях (около 3.06—3.17 Å) вокруг тройных винтовых осей симметрии 3_1 и 3_2 . Очевидным следствием такого упрощенного структурного подхода является вывод о том, что изменение ОВ

может быть максимально в случае замещения атомов $O(1)$, незначительное влияние будет оказывать замещение атомов Vi , и OV практически не чувствительно к замещению атомов M , т. е. Si (Ge и др.). Необходимо отметить, что в перечисленных выше работах не рассматривали связь между оптическим вращением и круговым дихроизмом (КД).

Рассматривая строение соединений типа силленита в виде координационных полиэдров, в кристаллической решетке можно выделить два хромофора, которые, в принципе, могут определять их хирооптические свойства. К первому хромофору следует отнести асимметричный полиэдр $[BiO_5E]$, имеющий точечную симметрию C_1 , вторым хромофором может быть $[MO_4]^{n-}$ тетраэдр, точечная симметрия которого в структуре силленита отвечает $23(T)$. Электронные состояния первого хромофора невырождены и, следовательно, по условиям симметрии любой электронный переход будет разрешен в электрическом дипольном, магнитном дипольном и электрическом квадрупольном приближениях, а также в высших мультипольных приближениях. Вследствие этого любой переход будет активен как в спектре поглощения, так и в спектре КД (т. е. давать вклад в оптическое вращение). В этом случае тензор силы вращения любого электронного перехода $R = R_M + R_Q$, где тензор R_M учитывает $\langle p \rangle \langle m \rangle$ -моды, а тензор R_Q — вклад $\langle p \rangle \langle q \rangle$ -моды; $\langle p \rangle$, $\langle m \rangle$, $\langle q \rangle$ — матричные элементы электрического, магнитного и электрического квадрупольного моментов перехода $i \rightarrow j$. Чтобы получить выражение для тензора силы вращения кристалла симметрии T , построенного из «молекулярных агрегатов» симметрии C_1 , необходимо усреднить R с учетом операций симметрии группы T . Процедура усреднения можно выполнить с помощью метода проекционного оператора [7]. В результате усреднения вклад $\langle p \rangle \langle q \rangle$ -моды равен нулю, а КД на любом электронном переходе определяется псевдоскалярной величиной, т. е. сила вращения элементарной ячейки (приведенная на одну молекулу) равна $R = 2/3 \langle p \rangle \langle m \rangle$.

В случае хромофора $[MO_4]^{n-}$ (при его рассмотрении как изолированной «молекулы») симметрии T волновые функции преобразуются или по одномерным неприводимым представлениям A , ϵ и ϵ^* , или по трехмерному T неприводимому представлению. Причем только $A-T$ переходы разрешены в электрическом и магнитном ди-

польном приближениях и электрическом квадрупольном приближении. Таким образом, переходы $A-T$ будут активны в спектре КД. Однако для такой молекулы условия симметрии не накладывают никаких ограничений на направления $\langle p' \rangle$ и $\langle m' \rangle$, связанные с этими переходами. В силу этого тензор R'_M будет тензором общего вида; тензор R'_Q также не равен нулю. При усреднении $R' = R'_M + R'_Q$ по операциям группы T получим результат, аналогичный первому случаю — то есть $R'_Q = 0$, а $R' = R'_M = 2/3 (\langle p' \rangle \langle m' \rangle)$.

Таким образом, если предположить, что присутствующие в элементарной ячейке хромофоры двух видов практически не взаимодействуют друг с другом, то знаки R и R' будут определяться конкретными электронными переходами хромофоров и могут быть произвольными. Соответствующие вклады в суммарное оптическое вращение могут как складываться, так и вычитаться.

Замещение в тетраэдрических позициях структуры «идеального» силленита четырехвалентных атомов (Si, Ge, Ti) на катионы в степенях окисления +2, +3 или +5 приводит к появлению новых координационных полиэдров: $[\text{BiO}_3\text{E}]$ зонтиков и $[\text{VO}_3]$ тригональных групп в тетраэдрических позициях, $[\text{BiO}_4\text{E}]$ тригональных бипирамид или связанных общей вершиной (кислородом O(4) в позиции 6b) четырех $[\text{BiO}_5]$ тетрагональных пирамид в висмут-кислородной подрешетке. Эти полиэдры с измененной локальной симметрией мы можем рассматривать как новый набор хромофоров, как и «дефектные» тетраэдры, образующиеся при возникновении вакансий атомов M. Очевидно, что все рассуждения о тензоре силы вращения кристалла, содержащего новые полиэдры и дефекты, аналогичны вышеприведенным.

Результаты систематического исследования спектров кругового дихроизма и дисперсии оптического вращения различных кристаллов силленитов изложены в работах [8—21]. Измерения спектров поглощения выполнены на спектрофотометрах «Hitachi-330» и «Specord M40», спектров кругового дихроизма (КД) и магнитного кругового дихроизма (МКД) на дихрографе «MARK-3S» (Jobin Yvon), а дисперсию оптического вращения (ДОВ) исследовали на спектрополяриметре [22]. Для измерения МКД использовали электромагнит, обеспечивающий величины магнитных полей до 1.5 Тл.

Экспериментальные данные по ДОВ кристаллов силленитов приведены на рис. 1, 2. Величина ОВ кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ существенно ниже, чем у $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [1, 3], однако это различие не находило объяснения в рамках известных моделей оптической активности кристаллов силленитов [2, 5, 6]. Аналогичность спектров отражения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, в которых интенсивные полосы, разрешенные в электрическом дипольном приближении, обусловлены переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ ($^1S_0 \rightarrow ^3P_1$) иона Bi^{3+} показывает необходимость привлечения для анализа ОВ спектров КД, в которых регистрируются магнитодипольные переходы (вклад этих переходов в гиротропию часто является преобладающим) [1, 23].

Кривые ДОВ кристаллов $\text{Bi}_{24}\text{AlPO}_{40}$ и $\text{Bi}_{24}\text{GaPO}_{40}$ в пределах погрешности измерений совпадают с изменениями оптического вращения для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Изучение ДОВ разных энантиоморфных форм (правых и левых) кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ подтвердило равенство (по модулю, при противоположных знаках) численных значений ОВ обеих форм. Величина оптического вращения $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$ немного меньше, чем у соединений с Ga и Zn. Для $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, единственного из всех изученных нами силленитов, наблюдается отрицательный знак полосы КД в области 500—450 нм при положительном оптическом вращении, смена знака на положительный в области 450 нм и значительный рост в области меньших длин волн. Анализ ДОВ кристаллов $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ показывает, что в области 1000—450 нм величина вращения и $\partial\rho/\partial\lambda$ несколько ниже, а при меньших длинах волн выше, чем в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. В соответствии с предположением [1], уменьшение силы вращения R_p , приведенной на один ион Bi^{3+} (являющийся хромофором и дающий основной вклад в величину и дисперсию ОВ), связано с неодинаковой степенью искажения висмут-кислородных полиэдров. Данные нейтроноструктурного изучения $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ дают возможность более конкретного обоснования этого предположения. Так, заполнение 1/2 или 2/3 тетраэдрических позиций зонтичными $[\text{BiO}_3\text{E}]$ группами приводит (из-за наличия вакансий кислорода в позиции O(3)) к трансформации 1/8 или 1/6 (соответственно в $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$) $[\text{BiO}_5\text{E}]$ полиэдров в тригональные бипирамиды $[\text{BiO}_4\text{E}]$.

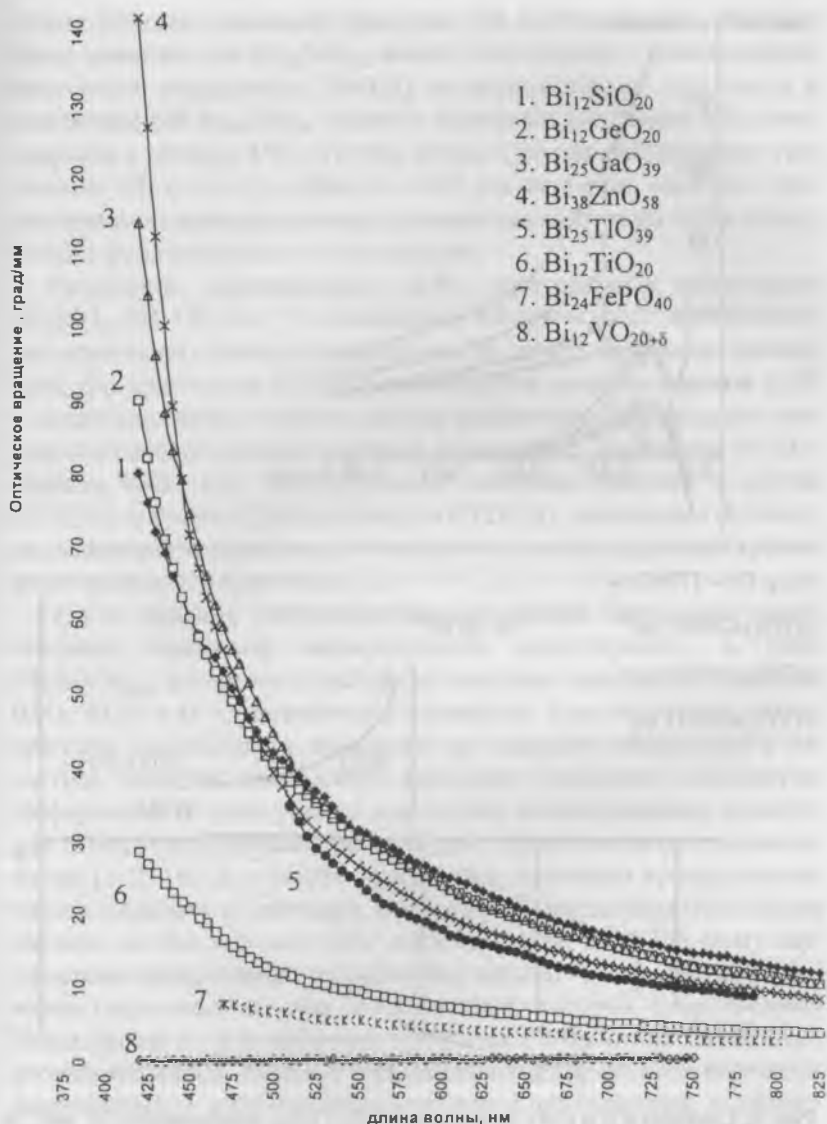
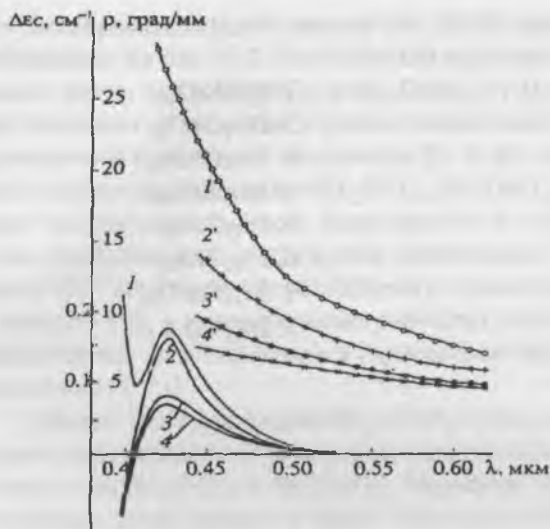


Рис. 1. Дисперсия оптического вращения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ со структурой силленита.



$$\nu(\text{s-p Bi}) \approx 27800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{PO}_4) \approx 70000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{TiO}_4) \approx 50000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{VO}_4) \approx 29411 \text{ cm}^{-1}$$

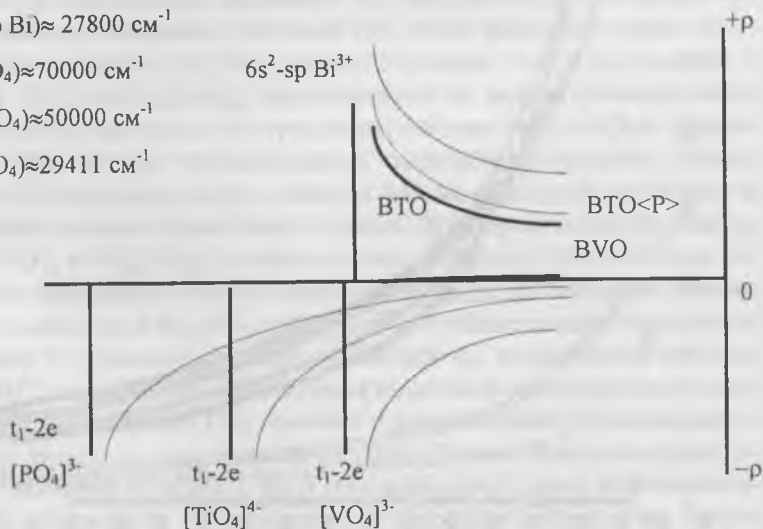


Рис. 2. Спектры КД и ОВ (') кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, содержащих 0.0 мас. % (1), 0.21 мас. % (2), 0.4 мас. % (3), 0.5 мас. % (4) V и роль переходов с переносом заряда тетраэдрических комплексов $[\text{MO}_4]^{n-}$ в оптическом вращении кристаллов титаната висмута.

Таким образом, снижение величины ОВ в области 450—1000 нм более заметное для $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ может быть связано с уменьшением количества «идеальных» $[\text{BiO}_5\text{E}]$ полиэдров. Кроме того, вклад в понижение ОВ $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ вносит и отрицательная полоса КД с максимумом в области 450—470 нм. В таком случае наблюдаемое увеличение ОВ и $\partial\rho/\partial\lambda$ в области < 450 нм, вероятно, связано с возникновением дополнительной положительной полосы КД в области края фундаментального поглощения.

Результаты исследования ДОВ легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) показывают, что происходит незначительное изменение оптического вращения по сравнению с нелегированным. Для кристаллов ВТО(Ga) наблюдается смещение кривых ДОВ в коротковолновую область спектра практически параллельно смещению соответствующих спектров поглощения. Изменение $dr/d\lambda$ в области 0.40—0.45 мкм особенно отчетливо заметно в случае ВТО(Zn), а кривые ДОВ кристаллов ВТО(Cd), независимо от степени легирования, практически совпадают с соответствующей кривой нелегированного кристалла [12].

Таким образом, экспериментальные данные показывают существенное изменение хирооптических характеристик в ряду $\text{Bi}_{12}\text{MxO}_{20\pm 8}$ различного состава и заметное влияние на свойства BSO, BGO и ВТО легирующих элементов. Как отмечалось выше, причины наблюдаемых изменений не находили объяснения в известных моделях оптического вращения кристаллов силленитов. Информация об электронных состояниях нелегированных кристаллов ограничена данными по спектрам отражения и фотопроводимости [1, 2, 10]. В спектрах зеркального отражения кристаллов титаната, силиката и германата висмута [10] максимумы (положение первого из них соответствует энергии 3.4 эВ $\lambda = 0.365$ мкм) обусловлены присутствием в кристаллах иона Bi^{3+} , а точнее электронными переходами в зоны, в образование которых существенный вклад вносят s - и p -орбитали этого атома и орбитали ближайших атомов кислорода. На фоне этих интенсивных переходов переходы, разрешенные в электрическом дипольном приближении, локализованные на тетраэдрических группах $[\text{MO}_4]^+$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), практически незаметны в спектрах отражения из-за невысокой концентрации этих элементов в соответствующем силлените, не говоря

уже о переходах, разрешенных в магнитном диполь-дипольном приближении. В спектрах отражения легированных кристаллов тем более не будут заметны переходы в электронные состояния примеси из-за малой ее концентрации. Однако сопоставление данных по ДОВ монокристаллов BSO, BGO, BTO, BVO, BTO<V> и BTO<P> подтверждает наш вывод о существенной роли тетраэдрических фрагментов структуры в оптической активности всех силленитов. По сути, в кристаллах соединений со структурой силленита присутствует оптически активный комплекс $[MO_4]^{n-}$. Спектроскопия таких комплексов с переносом заряда изучена достаточно подробно, а обзор по КД этих комплексов, индуцированному хиральным кристаллическим полем дан в [23]. Согласно [23, 24], положение в шкале энергий электронного перехода с наименьшей энергией t_1-2e для таких комплексов сильно зависит от электроотрицательности атома металла. По данным [24], энергия этого перехода растет в ряду $[MnO_4]^-$, $[CrO_4]^{2-}$, $[VO_4]^{3-}$ и $[TiO_4]^{4-}$. Хотя положение перехода t_1-2e для $[TiO_4]^{4-}$ не измеряли, вероятно, из-за неустойчивости такого комплекса в растворе, можно в соответствии с [24] утверждать, что этот переход лежит в области $\nu \sim 50\,000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 200\text{ нм}$). Переход с переносом заряда t_1-2e в тетраэдрических комплексах $[VO_4]^{3+}$ расположен в области $\lambda = 29\,400\text{ см}^{-1}$ (340 нм). Очевидно, что при легировании кристаллов BTO ванадием в структуре кристалла появляются оптически активные комплексы $[VO_4]^{3-}$, дающие независимый вклад в оптическое вращение. Для концентрации ванадия в кристалле титаната висмута $C_V = 0.5\text{ мас. \%}$ число комплексов $[VO_4]^{3-}$ составляет 28 % от общего числа тетраэдрических комплексов титана и ванадия. Если допустить, что знак вклада в оптическое вращение $[TiO_4]^{4-}$ и $[VO_4]^{3-}$ комплексов противоположен знаку вклада в ОВ электронных $^1S_0-^3P_1$, $^1S_0-^1P_1$ ($6s^2-sp$) переходов Bi^{3+} , то значительное уменьшение оптического вращение в исследованной области спектра легко объяснить (рис. 2). Так как положение перехода с переносом заряда для $[VO_4]^{3-}$ сдвигается в сторону меньших частот, то роль отрицательного вклада в оптическое вращение будет возрастать, что и приводит к падению оптического вращение кристалла BTO<V>. Напротив, в случае кристалла BTO<P>, электронный переход тетраэдрического комплекса $[PO_4]^{3-}$ лежит в области частот $\nu > 50\,000\text{ см}^{-1}$, что уменьшает его

отрицательный вклад в оптическое вращение и приводит к росту общего вращения в области $\nu < 25\,000\text{ см}^{-1}$. Исходя из этой модели большая величина оптического вращения в случае кристаллов силиката и германата висмута в области $\nu < 25\,000\text{ см}^{-1}$ связана с тем, что электронный переход, локализованный на $[\text{GeO}_4]^{4-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра $\nu < 25\,000\text{ см}^{-1}$. Вследствие этого роль отрицательного вклада этого перехода в наблюдаемом вращении незначительна, т. е. оптическое вращение определяется, в основном, электронными переходами Bi^{3+} в висмут-кислородных полиэдрах.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают предложенную нами модель, учитывающую влияние оптически активных $[\text{MO}_4]^{n-}$ комплексов в суммарной оптической активности кристаллов со структурой силленита, которое отрицалось в других моделях [2, 5, 6].

Список литературы

1. Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
2. Бабонас Г. А. Оптические свойства силленитов // В кн. «Электроны в полупроводниках». Вильнюс: Изд. Литовского ун-та, 1987. С. 41—125.
3. Кизель В. А., Бурков В. И., Красилов Ю. И. и др. О гиротропии кристаллов типа силленита // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 34, № 6. С. 1165—1171.
4. Сенулене Д. Б., Бабонас Г. А., Леонов Е. И. и др. Край поглощения кристаллов $\text{Bi}_2\text{SFeO}_{40}$ // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 5. С. 1281—1284.
5. Jerphagnon J., Chemla D. S. Optical activity of crystals // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 4. P. 1522—1529.
6. Glaser A. M., Stadnicka K. On the origin of optical activity in crystal structures // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 108—122.
7. Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М.: Мир, 1968. 384 с.
8. Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Кизель В. А. и др. Круговой дихроизм в области состояний, обусловленных вакансиями, в кристаллах типа силленита // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 7. С. 326—328.
9. Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др. Влияние легирования на оптические и спектроскопические характеристики кристалла титаната висмута // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 6. С. 1462—1464.
10. Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др. Особенности гиротропии кристаллов силленит-типа // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 5. С. 1282—1283.
11. Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В., Зубович Н. Ю. Спектроскопические и хироптические свойства кристаллов силленитов. I. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных

- фосфором и ванадием // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 8. С. 1078—1082.
12. 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 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных Al, Ga, Zn и Cd. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 12. С. 1552—1562.
 13. Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др. Исследование спектров поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$ // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. Вып. 7. С. 2216—2218.
 14. Бурков В. И., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др. Индуцированный круговой дихроизм ионов железа в кристалле титаната висмута // В сб. «Оптика анизотропных сред». М.: Изд. МФТИ, 1988. С. 58—65.
 15. Волков В. В., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. Фотохромные центры в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\langle\text{Mn}\rangle$ // Неорганич. материалы. 1993. Т. 29. № 11. С. 1525—1535.
 16. Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Буркова Л. Т. и др. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. III. Оптические и хироптические характеристики кристаллов силленитов, содержащих железо // Неорганич. материалы. 1995. Т. 31. № 6. С. 779—787.
 17. Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф., Волков В. В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. IV. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных марганцем // Неорганич. материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 860—865.
 18. Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф. и др. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. V. Оптические и хироптические характеристики кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных никелем // Неорганич. материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 487—491.
 19. Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В. Спектроскопические и хироптические свойства легированных кристаллов силленитов. VI. Влияние внешних воздействий на свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cr // Неорганич. материалы. 1997. Т. 33. № 5. С. 574—580.
 20. Бурков В. И., Егорышева А. В., Каргин Ю. Ф., Марьин А. А. Оптические и хироптические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20\pm 6}$ // Неорганич. материалы. 1998. Т. 34. № 8. С. 962—965.
 21. Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф. и др. Оптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$ и $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. (в печати).
 22. Кизель В. А., Пермогоров В. Н. Фотоэлектрический спектрополяриметр // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. Вып. 3. С. 541—544.
 23. Бурков В. И. Круговой дихроизм, индуцированный хиральным кристаллическим полем // Неорганич. материалы. 1994. Т. 30. № 1. С. 12—29.
 24. Сандерсон Р. Т. Принципы электроотрицательности // Ж. неорганич. химии. 1992, Т. 37. Вып. 7. С. 1666—1678.

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Д. Д. Халаявин, И. О. Троянчук, Е. В. Шарендо

Магниторезистивный эффект в манганитах со структурой перовскита привлекает огромное внимание исследователей во всем мире в связи с возможностью широкого практического применения и неопределенностью относительно природы этого явления. В настоящее время интенсивно ведутся исследования манганитов с различными катионными замещениями. Однако изучение редкоземельных ортоманганитов, легированных ионами Ba^{2+} , представляет особый интерес вследствие значительного несоответствия ионных радиусов лантаноида и бария. Недавно было высказано предположение, что разница величин ионного радиуса лантаноида и щелочноземельного иона существенно уменьшает температуру Кюри, способствуя образованию Ян-Теллеровских искажений. Кроме того, следует также отметить, что магнитные и магнетотранспортные свойства перовскитов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) в зависимости от концентрации бария еще не изучены. В настоящей работе мы приводим результаты сравнительного исследования этих систем, предпринятого для лучшего понимания магнетотранспортных свойств манганитов.

Поликристаллические образцы твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) были приготовлены смешиванием в нужном соотношении исходных реагентов BaCO_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 и Mn_2O_3 . После предварительного обжига при 900°C смеси прессовались в форме таблеток и обжигались при 1450°C в течение 4 ч, затем медленно охлаждались со скоростью $80^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Монокристаллы состава $\text{Nd}_{0.77}\text{Ba}_{0.23}\text{MnO}_3$ были выращены из раствора в расплаве в платиновом тигле с использованием флюса $\text{BaF}_2\text{—BaO—B}_2\text{O}_3$. Молярное соотношение компонентов растворителя было следующим: 10.3 % BaF_2 —49.9 % BaO —39.8 % B_2O_3 . Расплав охлаждался от температуры 1150°C со скоростью $0.3^\circ\text{C}/\text{ч}$ в течение 5 сут. Состав кристаллов определялся рентгенофлуоресцентным анализом.

Магнитные измерения выполнены на коммерческом магнитометре типа Foner. Кристаллоструктурные исследования проведены

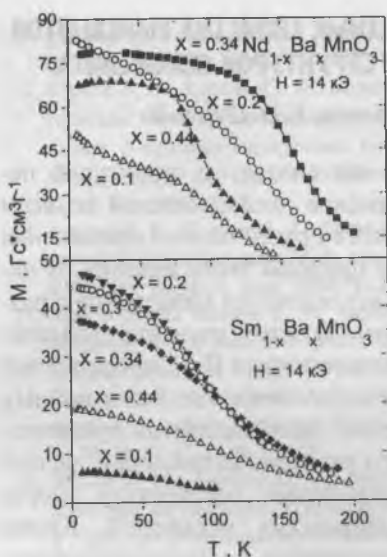


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности для образцов $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($Ln = Nd, Sm$), снятые в поле 14 кЭ после охлаждения в этом же поле.

магнитными искажениями, в сравнении с неодимовыми, которые исчезают в концентрационном интервале $x > 0.3$.

На рис. 1 (верхняя панель) представлены температурные зависимости намагниченности образцов неодимовой серии с различным содержанием бария. С увеличением бария магнитный момент увеличивается и достигает наибольшей величины 3.4 μ_B на ион марганца для состава $x = 0.2$. Эта величина близка к расчетной в предположении чисто ферромагнитного упорядочения моментов марганца. Для образцов с содержанием бария $x > 0.4$ наблюдается уменьшение намагниченности и температуры Кюри. Магнитное поведение монокристалла $Nd_{0.77}Ba_{0.23}MnO_3$ схоже с поведением керамики состава $Nd_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$. Намагниченность насыщения указывает на чисто ферромагнитное состояние, а температура магнитно-

на рентгеновском аппарате ДРОН-3 в $Cu-K_{\alpha}$ излучении. Измерения электросопротивления были выполнены стандартным четырехзондовым методом.

Из данных рентгенографического анализа следует, что соединения серии $Nd_{1-x}Ba_xMnO_3$ в интервале концентраций $0 < x < 0.1$ проявляют сильные O' -орторомбические искажения, которые, согласно [5], могут быть объяснены кооперативным эффектом Яна-Теллера. При дальнейшем увеличении содержания бария происходит постепенное уменьшение искажений, и составы, начиная с $x = 0.2$, являются практически кубическими.

Sm -замещенные манганиты характеризуются еще более сильными O' -орторомбическими искажениями,

го упорядочения находится в районе 130 К. Температурный гистерезис порядка 3 К указывает на фазовый переход I рода (рис. 2).

Поведение намагниченности самариевых манганитов при замещении самария барием имеет тот же характер, что и в неодимовой серии (рис. 1, нижняя панель), однако чисто ферромагнитного состояния не достигается даже у состава $\text{Sm}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$, у которого ферромагнитные свойства выражены наиболее ярко.

Данные температурной зависимости удельного сопротивления для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ серии представлены на рис. 3 (верхняя панель). Составы в концентрационной области $0 < x < 0.3$ проявляют диэлектрические свойства во всем исследованном интервале температур $77 \text{ К} \leq T < 300 \text{ К}$. Кривая удельного сопротивления для монокристалла имеет аномалию вблизи T_c , однако перехода в металлическое состояние не происходит. Все образцы с содержанием бария выше $x = 0.3$ имеют переходы металл—диэлектрик несколько ниже точки ферромагнитного упорядочения. Все ферромагнитные образцы (керамика и монокристалл, независимо от характера проводимости) имеют сходную температурную зависимость магнетосопротивления (рис. 3, нижняя панель). Для всех ферромагнитных образцов магнетосопротивление, определяемое нами как

$$\frac{R(H=1T) - R(H=0)}{R(H=0)} \cdot 100 \%,$$

достигает 40—50 % в максимуме вблизи температуры Кюри. Для образцов на основе самария переход в металлоподобное состояние

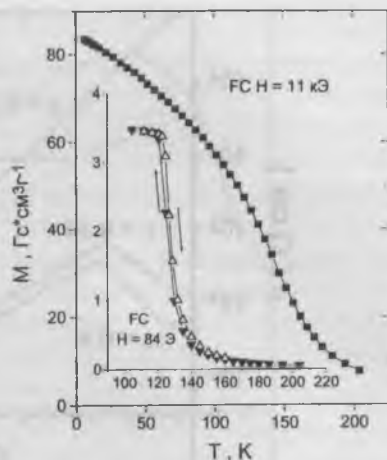


Рис. 2. Намагниченность в зависимости от температуры для монокристалла $\text{Nd}_{0.77}\text{Ba}_{0.23}\text{MnO}_3$. Вставка показывает FC при охлаждении и нагреве в поле 84 Э.

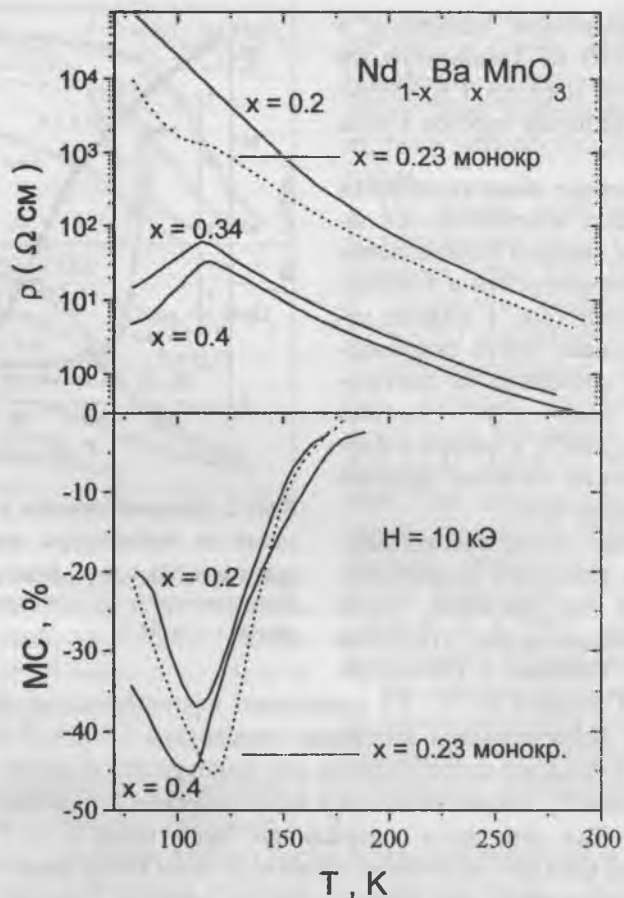


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления и магнетосопротивления от температуры для манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$.

отсутствует, и они остаются полупроводниками во всем исследуемом температурном интервале. Однако сопротивление для этих образцов постепенно уменьшается с увеличением концентрации бария.

На основании исследования магнитных свойств нами построены концентрационные магнитные фазовые диаграммы для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

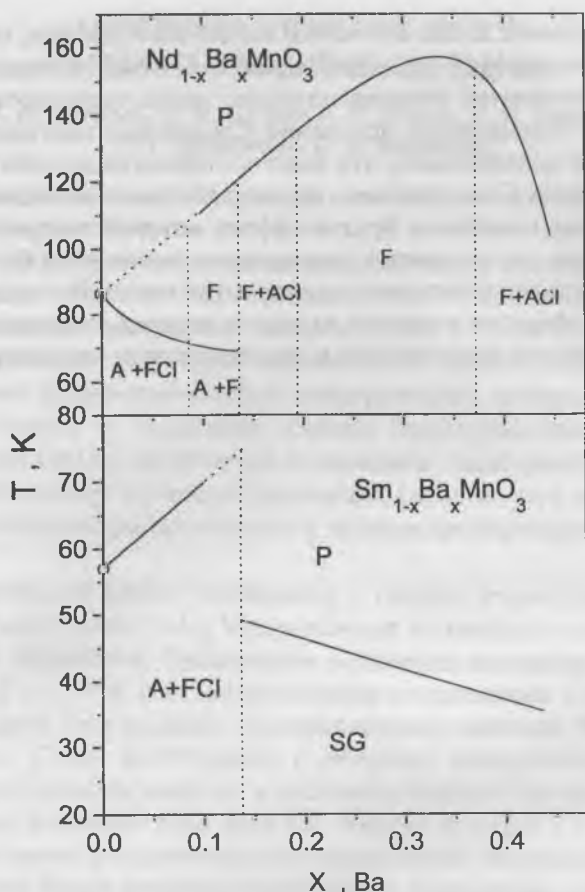


Рис. 4. Магнитные фазовые диаграммы для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. А—антиферромагнетик, F—ферромагнетик, FCI—ферромагнитные кластеры, ACI—антиферромагнитные кластеры, SG—состояние типа слинового стекла.

и $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (рис. 4). Известно, что NdMnO_3 и SmMnO_3 являются слабыми ферромагнетиками с $T_N = 87$ К и 57 К, соответственно [6]. Замещение редкоземельных ионов барием создает ферромагнитные кластеры в обеих системах. Мы полагаем, что ферромагнетизм первоначально возникает в областях, обогащенных ионами Mn^{4+} , где снимаются кооперативные Ян–Теллеровские искажения.

В соответствии с квазистатической гипотезой Гудинафа, обменные взаимодействия $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ и $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ в перовскитной решетке становятся ферромагнитными, когда устраняются статические Ян-Теллеровские искажения. Самариевые манганиты являются более искаженными, что ведет к стабилизации орбитального упорядочения. Следовательно, ферромагнитные взаимодействия в этой системе ослаблены. Другой эффект, который следует принять во внимание, это возможное упорядочение ионов Sm и Ba вследствие сильного несоответствия радиусов этих ионов. По-видимому, в силу этих эффектов в системе на основе самария отсутствует чисто ферромагнитное упорядочение и переход металл—диэлектрик.



АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИАРСЕНИДА КАДМИЯ

А. В. Мудрый, В. М. Трухан, И. А. Шакин, А. И. Патук,
Т. П. Ларионова, С. Ф. Маренкин

Диарсенид кадмия (CdAs_2) относится к группе полупроводников $A^{II}B^V$ и кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Наряду со связями Cd—As имеет место взаимодействие между атомами As , т. е. существуют связи As—As , способствующие образованию зигзагообразных цепей, вытянутых вдоль оси $[001]$. Такая особенность кристаллической структуры обуславливает значительную анизотропию его физических свойств (электрических, оптических и др.) [1—3]. Успехи в технологии синтеза структурно-совершенных кристаллов CdAs_2 , достигнутые в последние годы, способствовали более детальному изучению физических свойств этого материала. Оптические спектры поглощения и люминесценции исследованы в [2—7].

В настоящей работе сообщается о синтезе структурно-совершенных кристаллов CdAs_2 и определении их наиболее важных оптических параметров. Проведенные в широком интервале температур от 4.2 до 300 К спектроскопические исследования в поляризованном свете (поглощение, люминесценция) показали, что монокристаллы CdAs_2 анизотропны и обладают совокупностью уникальных оптических свойств, в частности, высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн ИК-области спектра (1.2—25 мкм) и резким краем фундаментального поглощения. Эксперименты показали, что форма спектров собственного поглощения и энергетическое положение края зависят от поляризации падающего на образец света относительно оси c кристалла.

На рис. 1 представлены спектры собственного поглощения монокристаллов CdAs , снятые при разных температурах для разных поляризаций света. Как видно, форма спектров $\alpha(h\nu)$ для различных ориентаций электрического вектора относительно основной кристаллографической оси \bar{c} , т. е. для $\vec{E} \parallel \bar{c}$ и $\vec{E} \perp \bar{c}$, указывает на непрямой характер оптических переходов в области края фундаментального поглощения. При этом энергетическое смещение края собственного поглощения в разных поляризациях, по нашему мне-

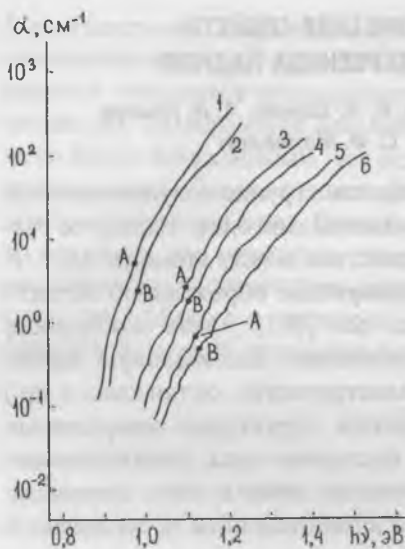


Рис. 1. Спектры собственного поглощения CdAs_2 при различных температурах.

T, K : 300 (1, 2), 78 (3, 4), 4.2 (5, 6).

$\bar{E} \parallel c$ (1, 3, 5); $\bar{E} \perp c$ (2, 4, 6).

нию, обусловлено расщеплением вершины валентной зоны кристаллическим полем и составляет ~ 10 мэВ. Температурный коэффициент смещения для непрямой запрещенной зоны, определенный для интервала температур 78—300 К, составил $\sim 5.9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Оцененное нами значение ширины непрямой запрещенной зоны E_g соединения CdAs_2 для $\bar{E} \perp c$ (точки В) составляет 0.980, 1.110 и 1.130 эВ, а для $\bar{E} \parallel c$ (точки А) 0.970, 1.100 и 1.120 эВ при 300, 78 и 4.2 К соответственно. Исследование спектров люминесценции дало заниженное (~ 100 мэВ) значение E_g , что, по нашему мнению, связано с заполнением нижележащего непрямого экстремума зоны проводимости при

возбуждении неравновесных носителей заряда, который не проявляется в экспериментах по поглощению из-за запрещенного характера оптических переходов.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции монокристаллов CdAs_2 , выращенных различными методами. Видно, что для них, независимо от метода получения, характерно наличие относительно интенсивной широкой полосы с максимумом в области 0.862 эВ [7]. Проведенные эксперименты (исследовано более 50 образцов) показали, что энергетическое положение максимума этой полосы смещается в пределах ± 15 мэВ, а полуширина изменяется от 70 до 150 мэВ в зависимости от технологических условий выращивания, т. е. от структурного совершенства монокристаллов CdAs_2 .

Отличительной особенностью не очень совершенных кристаллов, выращенных как по методу Бриджмена, так и из газовой фазы,

является присутствие в спектрах люминесцентной полосы 0.869 эВ. По мере улучшения качества кристаллов интенсивность этой примесной полосы резко уменьшается, и в высокоэнергетической области появляется относительно интенсивная квазилинейчатая структура, состоящая из 13 узких линий с полушириной ~ 0.4 — 0.8 МэВ при 4.2 К. По нашему мнению, значительное уменьшение интенсивности и полуширины полосы 0.869 эВ и появление хорошо разрешенной квазилинейчатой структуры в области края собственного поглощения свидетельствуют о получении более совершенных монокристаллов CdAs_2 . На рис. 3 представлены основные детали квазилинейчатой структуры, наблюдаемой в спектрах люминесценции вблизи края фундаментального поглощения. Спектр состоит из 13

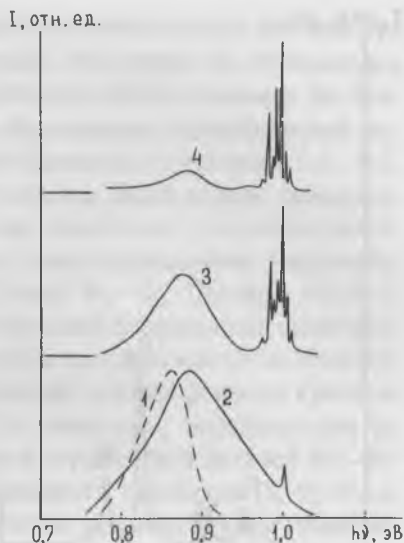


Рис. 2. Спектры люминесценции монокристаллов $n\text{-CdAs}_2$, выращенных в различных технологических условиях.

1 — кристаллизация по Бриджмену; 2—4 — синтез из газовой фазы (2 — без дополнительного отжига; 3 — отжиг при 850 К, 10 ч; 4 — отжиг при 850 К, 48 ч). Спектральное разрешение 0.6 эВ; $T = 4.2$ К.

линий различной интенсивности с энергетическим положением 1.0085, 1.0029, 1.0011, 1.001, 0.9983, 0.9979, 0.9961, 0.9921, 0.9903, 0.9840, 0.9821, 0.9782 и 0.9764 эВ. Анализ спектральных характеристик отдельных компонентов (относительной интенсивности, энергетического положения, полуширины, спектральной формы) этой квазилинейчатой структуры позволяет провести классификацию соответствующих оптических переходов.

Так, установлено, что отношение интенсивностей линий в группах Π_1 — Π_6 и Φ_1 — Φ_6 в спектрах люминесценции различных образцов постоянно, в то время как относительные интенсивности самих

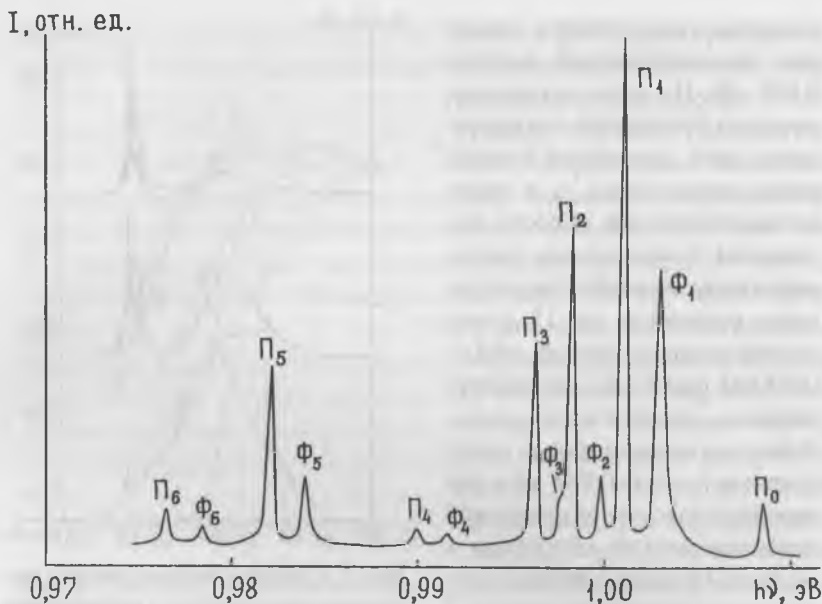


Рис. 3. Структура спектра близкраевой люминесценции CdAs_2 при 4.2 К. Спектральное разрешение 0.4 мэВ.

групп Π_1 — Π_6 и Φ_1 — Φ_6 могут меняться от образца к образцу и в ряде случаев линии Φ_1 — Φ_6 становились доминирующими в спектрах. Энергетический интервал между линиями Π_1 — Φ_1 и Π_1 — Φ_2 и т. д. составляет ~ 1.8 МэВ. Особо отметим, что полуширины линий Π_1 — Π_6 равны ~ 0.4 МэВ при 4.2 К. Вместе с тем соответствующее значение для линий Φ_1 — Φ_6 близко к 0.8 МэВ, причем каждая из линий этой группы имела несимметричный контур с затянутым высокоэнергетическим крылом. Анализ температурной зависимости спектров люминесценции позволил установить, что по мере повышения температуры от 4.2 К наблюдается сильное уменьшение интенсивности компонентов Π_1 — Π_6 . Линии Φ_1 — Φ_6 становятся доминирующими в спектрах, и происходит их значительное уширение. В последующем при $T > 30$ К происходит гашение люминесценции (линии Φ_1 — Φ_6) с энергией активации процесса ~ 11 МэВ. Проведенный анализ спектральной формы линий, их относитель-

ных интенсивностей, полуширины и соответствующих температурных зависимостей позволяет считать, что линия Π_0 обусловлена бесфононной рекомбинацией экситонов, локализованных на примесном центре, а линии Π_1 — Π_6 обусловлены рекомбинацией экситонов с одновременной эмиссией фононов с энергиями 7.4, 10.2, 12.4, 18.2, 26.4, 32.1 МэВ соответственно. Далее можно предположить, что аннигиляция свободных экситонов, сопровождаемая одновременной эмиссией фононов с вышеуказанными энергиями, обуславливает появление группы линий Φ_1 — Φ_6 . Причина отсутствия в спектрах линии Φ_0 , соответствующей бесфононной аннигиляции свободных экситонов, нуждается в специальном исследовании. Отметим, что найденные нами значения энергии фононов кристаллической решетки CdAs_2 близки к значениям, определенным из спектров решеточного поглощения и отражения в дальней ИК-области, а также спектров комбинационного рассеяния [8, 9]. Если принять такую интерпретацию спектров люминесценции (энергию фононов, энергию активации гашения люминесценции), то ширина непрямой запрещенной зоны составит ~ 1.021 эВ при 4.2 К. Таким образом, группу линий Φ_1 — Φ_6 следует отнести к собственной люминесценции экситонов с участием фононов в соединении CdAs_2 , а группу линий Π_0 — Π_6 к рекомбинации экситонов, связанных на нейтральных мелких фононах (исследуемый материал всегда обладал n -типом проводимости). Исходя из выражения $E_{bn} = E_g - E_{ex} - cE_i$, где E_{bn} — энергия излучения при рекомбинации на нейтральном доноре (линия Π_0); E_g — ширина запрещенной зоны; E_{ex} — энергия связи экситона в основном состоянии; E_i — энергия ионизации доноров, и предполагая справедливость правила Хэйнса для мелких примесей в CdAs_2 , т. е. $c = 0.1$ [10], можно определить E_i . В нашем случае она оказалась равной ~ 18 МэВ. В связи с этим возможным центром локализации экситонов, по-видимому, является междоузельный кадмий (Cd_i), который, как известно, обуславливает появление в запрещенной зоне донорных уровней $E_{d1} = 0.014$ — 0.021 эВ [11].

В заключение отметим, что исходя из физико-химических основ технологий выращивания CdAs_2 , можно обосновать появление в спектрах люминесценции широкой полосы 0.869 эВ. Использование полученного нами значения $E_g = 1.021$ эВ и энергетическо-

го положения полосы 0.869 эВ позволяет определить энергию ионизации соответствующего примесного центра $E_{d2} = 1.021 - 0.869$ эВ. Механизм его образования может быть представлен следующей схемой. Известно, что при нагревании CdAs_2 происходит диссоциация с испарением атомов As, и реальный состав кристаллов не является стехиометрическим, а всегда содержится некоторый избыток ионов Cd. Вследствие значительного различия тетраэдрических радиусов Cd и As избыточные ионы Cd могут оказаться в междоузлиях. При этом атомы Cd, и вакансии мышьяка V_{As} будут поставщиками электронов в зону проводимости. Поэтому логично предположить, что одним из возможных механизмов образования донорного уровня, 0.869 эВ, является ионизация V_{As} ($V_{\text{As}} \rightarrow V_{\text{As}}^+ + e^-$, $E_{d2} \sim 0.25$ эВ) [11].

Таким образом, в данной работе обнаружена люминесценция вблизи края фундаментального поглощения, обусловленная рекомбинацией свободных экситонов с участием фононов, что подтверждает непрямозонный характер энергетической структуры CdAs_2 .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. М.: Наука, 1978. 261 с.
2. Turner J. W., Fisher A. S., Reese W. E. // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 759.
3. Раухман А. М., Питцов Д. И., Маренкин С. Ф. // Неорг. мат. 1991. Т. 27. С. 8.
4. Морозова В. А., Маренкин С. Ф., Семененко Т. В. и др. // Неорг. мат. 1994. Т. 30. С. 33.
5. Морозова В. А., Семененко Т. В., Лосева С. М. и др. // ФТП. 1995. Т. 29. С. 393.
6. Mudryi A. V., Patuk A. J., Shakin I. A. et al. // Mater. Chem. and Phys. 1996. V. 44. P. 151.
7. Мудрый А. В., Патук А. И., Трухан В. М. и др. // ЖПС. 1998. Т. 65. С. 149.
8. Cregova T., Petzelt I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 49. P. 271.
9. Weska I., Balkanski U., Rauchman A. M., Marenkin S. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1996. V. 194. P. 509.
10. Haynes J. R. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 361.
11. Маренкин С. Ф., Раухман А. М., Пищиков Д. И., Лазарев В. Б. // Неорг. мат. 1992. Т. 28. С. 1813.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 ИЗ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

*В. М. Трухан, А. В. Мудрый, И. А. Шакин, А. И. Патук,
Т. П. Ларионова, З. Ф. Маренкин*

Одной из характерных особенностей развития полупроводниковой электроники на современном этапе является широкое вовлечение в номенклатуру использованных материалов новых соединений. По нашему мнению, полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$, такие как $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 , могут быть отнесены к этим перспективным материалам. К настоящему времени многие свойства $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 , и прежде всего оптические, изучены недостаточно полно, и в большинстве случаев данные о фундаментальных параметрах и зонной структуре этих материалов противоречивы [1—7]. Учитывая то, что оптическая спектроскопия является эффективным способом определения параметров зонной структуры, в данной работе в области края фундаментального поглощения проведены измерения оптического пропускания, отражения и люминесценции с высоким спектральным разрешением в диапазоне температур 4.2—300 К для установления фундаментальных параметров соединений $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 — энергии связи экситонов и точного значения ширины запрещенной зоны.

Исследования проведены на структурно-совершенных монокристаллах $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 , выращенных методом вертикально направленной кристаллизации по Бриджмену, а также полученных из газовой фазы. Методика эксперимента описана в работах [6, 7].

Типичные спектры пропускания одного из образцов диарсенида цинка ($d = 60$ мкм), снятые при различных температурах, приведены на рис. 1. В спектре при 4.2 К отчетливо проявляются три сходящиеся в коротковолновую область линии с максимумами 1.0384, 1.0488 и 1.0507 эВ. Аналогичные линии обнаружены также в спектрах отражения. Полуширина этих линий составляет ~ 0.54 эВ, т. е. $\sim 1.5 kT$. Необходимо отметить, что их энергетическое положение для кристаллов, выращенных методом Бриджмена или синтезированных из газовой фазы, оказывается практически одинаковым и остается неизменным от образца к образцу в пределах ± 0.2 мэВ.

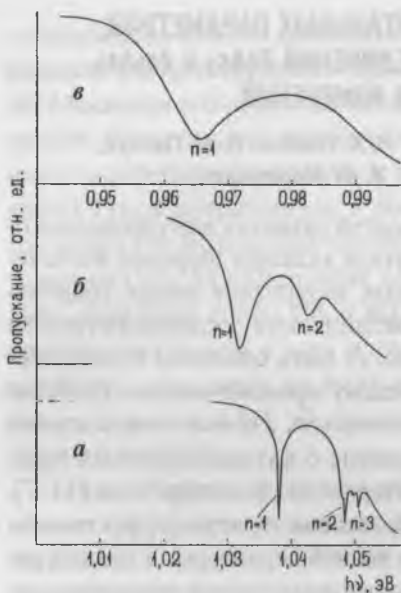


Рис. 1. Спектры пропускания диарсенида цинка. Спектральное разрешение 0.1 мэВ. T, K : 4.2 (а); 78 (б); 300 (в).

Стабильность энергетического положения спектральных линий и приблизительное равенство их полуширины в образцах, вырезанных из различных слитков или их частей, свидетельствует о синтезе структурно-совершенных монокристаллов как методом Бриджмена, так и при их выращивании из газовой фазы. Представленная на рис. 1 структура спектров пропускания характерна для прямозонных материалов и может быть интерпретирована как проявление основного ($n = 1$) и двух возбужденных ($n = 2, n = 3$) состояний свободного экситона — соответственно линии 1.0384, 1.0488 и 1.0507 эВ. Если принять за основу водородоподобную модель, описывающую энергию экситонных состояний, можно

вычислить энергию связи экситона E_{ex} и оценить ширину прямой энергетической зоны E_g . Согласно этой модели, энергия экситонных состояний E_n определяется из формулы:

$$E_n = E_g - E_{ex} / n^2. \quad (1)$$

Используя экспериментально определенные значения энергетического положения основного (1.0384 эВ) и возбужденных (1.0488 и 1.0507 эВ) экситонных состояний, мы оценили, что энергия связи экситона составляет 13.9 мэВ, а ширина прямой запрещенной зоны равна 1.0523 эВ при 4.2 К. Из рис. 1 видно, что по мере увеличения температуры измерений происходит смещение экситонной серии в длинноволновую область спектра, уширение соответствующих ей линий $n = 1, 2, 3$, а также последовательное исчезновение компо-

нентов, относящихся к возбужденным состояниям. Эксперименты показали, что относительное энергетическое расстояние между линиями не зависит от температуры и остается неизменным. Линии с $n = 3$ и $n = 2$ присутствуют в спектрах пропускания (отражения) до температур ~ 70 и 180 К соответственно. При комнатной температуре проявляется только основное состояние экситона $n = 1$, рис. 1, в.

Температурная зависимость изменения энергии основного состояния и двух возбужденных состояний, а также ширины прямой запрещенной зоны представлена на

рис. 2. Из наших экспериментов следует, что энергия связи экситонов не зависит от температуры измерений. Поэтому температурная зависимость ширины запрещенной зоны получена добавлением энергии связи экситона $13,9$ мэВ к экспериментально измеренному значению энергии основного состояния (линия $n = 1$). Оценка температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны в области 110 — 300 К дает величину $3,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Эксперименты показали, что величина коэффициента поглощения α и энергетическое положение края фундаментального поглощения зависят от ориентации вектора напряженности электрического поля \vec{E} волны, падающей на образец, относительно оси c кристалла, т. е. ZnAs_2 является анизотропным полупроводником. Проявлению значительной анизотропии физических (электрических, оп-

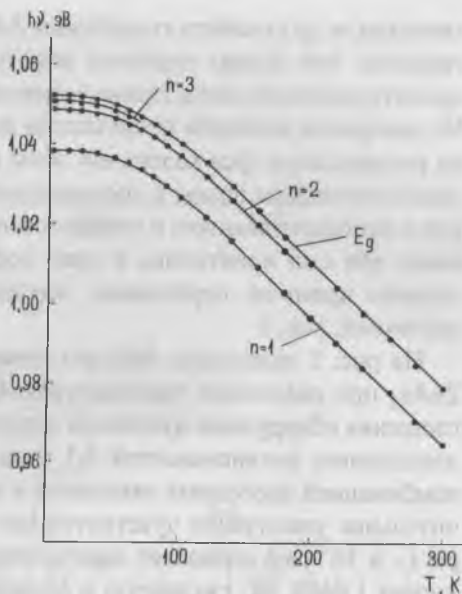


Рис. 2. Температурная зависимость энергетического положения экситонных состояний и ширины прямой запрещенной зоны диарсенида цинка.

тических и др.) свойств соединения $ZnAs_2$ способствует то обстоятельство, что атомы мышьяка образуют цепочечные структуры, ориентированные вдоль главной кристаллографической оси \bar{c} [1, 2]. Из измерения спектров пропускания для $\bar{E} \perp \bar{c}$ определена величина расщепления края валентной зоны в точке $k=0$, обусловленная кристаллическим полем и составившая ~ 30 мэВ. Измерения спектров в неполяризованном и поляризованном свете при $\bar{E} \perp \bar{c}$ показывают, что они идентичны, и край собственного поглощения обусловлен прямыми переходами, идущими с участием экситонных состояний, рис. 1.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции монокристаллов $ZnAs_2$ при различных температурах. В области близ краевого поглощения обнаружена дублетная структура 1.0384 и 1.0396 эВ с соотношением интенсивностей 3:1 (рис. 3, а, б), обусловленная комбинацией свободных экситонов в основном состоянии [8]. Значительное увеличение чувствительности измерительной аппаратуры (\sim в 10^3 раз) позволяет зарегистрировать в спектрах излучения линию 1.0488 эВ, связанную с аннигиляцией экситонов в первом возбужденном состоянии ($n=2$).

Полуширина экситонных линий люминесценции с $n=1$ и $n=2$ при 4.2 К составляет ~ 0.48 мэВ, т. е. 1.3 kT . По мере увеличения температуры эти линии уширяются и смещаются в низкоэнергетическую область. При $T \sim 48$ К (рис. 3, б) наряду с линиями $n=1, 2$ в спектрах люминесценции отчетливо видна линия, относящаяся ко второму возбужденному состоянию $n=3$ и присутствующая в спектрах до температур ~ 65 К. Экситонное состояние с $n=2$ проявляется в люминесценции до температуры ~ 180 К.

По мере приближения к температуре жидкого азота дублетная структура расщепленного основного состояния (рис. 3, в) наблюдается линия $n=1$, уширенная до 4.5 мэВ. В спектрах люминесценции при комнатной температуре доминирующей является линия 0.963 эВ, соответствующая основному экситонному состоянию с $n=1$, рис. 3, г. Установлено, что температурное смещение основного и возбужденных состояний в люминесценции такое же, как и в пропускании. На основании энергетического положения линий люминесценции $n=1, 2$ при 4.2 К и $n=1, 2$ и 3 при 48 К в рамках водородоподобной модели была определена энергия связи экситона,

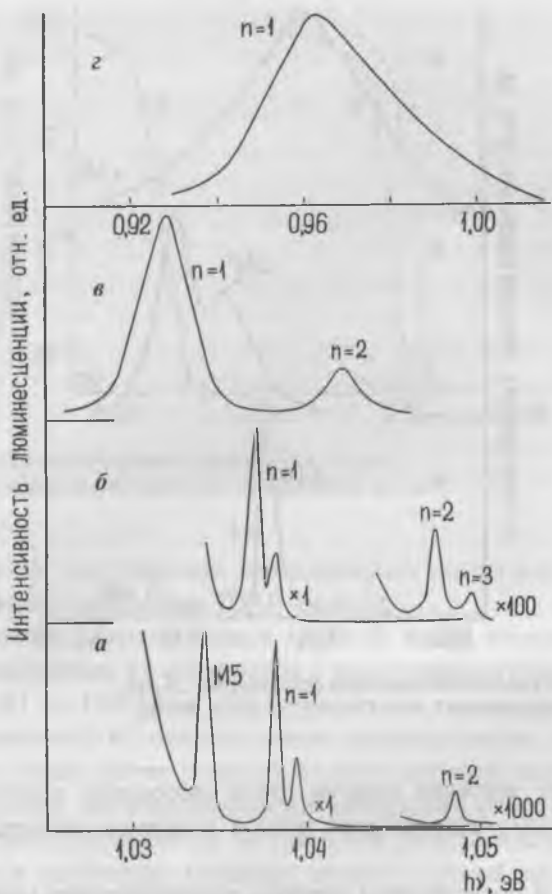


Рис. 3. Спектры люминесценции диарсенида цинка.
Спектральное разрешение 0,3 мэВ. T, K : 4,2 (а); 48 (б); 78 (в); 300 (г).

оказавшаяся равной 13,9 мэВ, что совпадает с данными по пропусканию. Аналогичное значение ~ 14 мэВ получено нами из данных по отражению. Таким образом, проведенные впервые эксперименты по обнаружению возбужденных состояний в люминесценции и отражения $ZnAs_2$ с высоким спектральным разрешением, дополненные измерением оптического пропускания, позволили опреде-



Рис. 4. Спектры люминесценции соединения Zn_3As_2 .
Спектральное разрешение 1 мэВ. Т. К.: 4,2 (а); 78 (б); 300 (е).

лить точное значение энергии связи свободного экситона (~13,9 мэВ) и ширину запрещенной зоны в интервале температур 4,2—300 К.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции монокристаллов Zn_3As_2 , снятые при различных температурах. При 4,2 К наблюдаются две полосы с максимумами 1,138 и 1,074 эВ. Наиболее интенсивная низкоэнергетическая полоса имеет полуширину ~12 мэВ и затянутый длинноволновой контур. Установлено, что с увеличением интенсивности возбуждения от 0,01 до 100 Вт/см² полоса 1,074 эВ смещается в высокоэнергетическую область на 5 мэВ. Эта полоса также смещается в область высоких энергий при повышении температуры опыта и при этом значительно уменьшается по интенсивности, рис. 4, б. Подобного рода эффекты характерны для

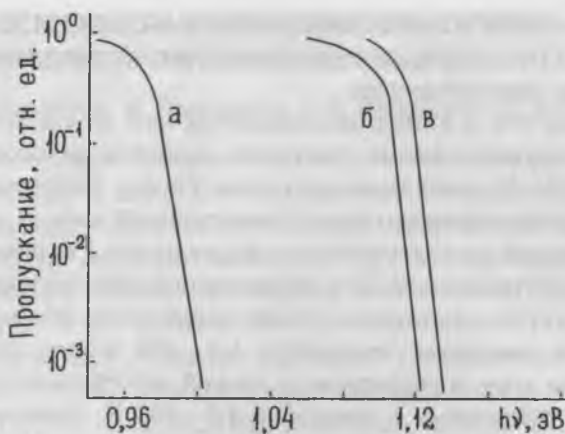


Рис. 5. Спектры пропускания соединения Zn_3As_2 .
Спектральное разрешение 0.1 мэВ. Т, К: 300 (а); 78 (б); 4.2 (в).

излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на донорно-акцепторных парах (DAP-полоса).

Высокоэнергетическая полоса 1.138 эВ имела полуширину ~ 6 мэВ, и ее положение не изменялось с увеличением уровня возбуждения от 0.01 до 100 Вт/см². При повышении температуры полоса 1.138 эВ сдвигается в длинноволновую область спектра, уширяется, и ее контур имеет более пологий высокоэнергетический спад. По нашему мнению, она обусловлена рекомбинацией электрон-дырочных пар непосредственно из экстремумов разрешенных зон, а ее спектральное положение отражает ширину прямой запрещенной зоны соединения Zn_3As_2 . Нам не удалось ни при каких условиях эксперимента обнаружить основное и возбужденные состояния экситонов. Как видно из рис. 4, при температурах 78 и 300 К доминирующей в спектрах является полоса, обусловленная переходами зона—зона.

На рис. 5 представлены спектры пропускания соединения Zn_3As_2 , зарегистрированные при различных температурах. Как видно, для спектров характерно наличие резкого экспоненциального края, что свойственно полупроводникам с прямой запрещенной энергетической зоной. Экстраполяция края пропускания дает сле-

дующие значения ширины запрещенной зоны: 1.044, 1.126 и 1.138 эВ при 300, 78 и 4.2 К соответственно, что хорошо согласуется с данными по люминесценции.

Отметим, что и в этих экспериментах нам не удалось зарегистрировать существование экситонов, несмотря на исследования тонких (~10—30 мкм) монокристаллов Zn_3As_2 . Полученное нами впервые значение ширины прямой запрещенной зоны из данных по люминесценции удовлетворительно коррелирует с величиной, оцененной по экстраполяции края фундаментального поглощения, что свидетельствует о достаточно точном определении этого параметра в широком диапазоне температур 4.2—300 К для соединения Zn_3As_2 . При этом определенные в данной работе значения E_g для различных температур в диапазоне 4.2—300 К оказываются несколько большими по энергии, чем найденные ранее [5], что свидетельствует о структурном совершенстве исследовавшихся нами монокристаллов Zn_3As_2 .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Sobolev V. V., Syrba N. N. // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 51. P. 863.
2. Sobolev V. V., Kozlov A. L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 126. P. 59.
3. Маренкин С.Ф., Раухман А. М., Пищиков Д.И., Лазарев В.Б. // Неорг. мат. 1992. Т. 28. С. 1813.
4. Морозова В. А., Семененко Т. В., Маренкин С. Ф. // Неорг. мат. 1997. Т. 33. С. 918.
5. Misiewicz J., Pawlikowski J. M. // Solid State Commun. 1979. V. 33. P. 687.
6. Маренкин С. Ф., Жалилов Н. С., Мудрый А. В. и др. // Неорг. мат. 1992. Т. 28. С. 2045.
7. Mudryi A. V., Patuk A. I., Shakin I. A. et al. // Mater. Chem. and Phys. 1996. V. 44. P. 151.
8. Мудрый А. В., Трухан В. М., Патук А. И. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. С. 1029.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ

С. А. Магарилл, Н. В. Первухина, Г. В. Романенко, С. В. Борисов

Кристаллохимия соединений ртути отличается от кристаллохимии соединений ее более легких аналогов ПБ подгруппы периодической системы — Zn и Cd. Ртуть, кроме характерного для элементов этой группы состояния окисления +2, может проявлять и более низкие степени окисления, образуя полиатомные группировки кластерного типа. Многочисленные исследования соединений ртути с формальной степенью окисления +1 подтверждают присутствие пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ в составе линейных фрагментов $-\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}-$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{Se}, \text{Hal}$), в которых образуются две почти коллинеарные sp -связи, как и в аналогичных фрагментах, содержащихся в соединениях двухвалентной ртути $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$. Установлено также, что в ряде ртутных соединений образуются линейные системы типа Hg_n ($n = 3, 4, \infty$) из связанных между собой атомов металла, в которых ртуть имеет дробные степени окисления — $+2/3, +1/2, +1/3$ с приближением свойств соединений к металлическим по мере увеличения n [1].

Впервые пары $(\text{Hg}_2)^{2+}$ найдены при изучении ртутных каломелей — галогенидов «одновалентной» ртути — Hg_2X_2 , ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -пары присутствуют как в неорганических, так и в комплексных соединениях ртути, обнаружены они и при изучении кристаллических структур ряда ртутных минералов [2]. Наиболее полная библиография по кристаллическим структурам этих соединений собрана в [3]. Определено более 30 кристаллических структур неорганических соединений с $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -группами, принадлежащих к разным типам — молекулярным, слоистым или каркасным (рис. 1—4). Основные характеристики фрагментов $-\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}-$ в этих структурах приведены в табл. 1.

Анализ структур неорганических соединений, содержащих $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -группы с разными лигандами, показывает, что расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ варьируются в пределах от 2.45 до 2.59 Å, что гораздо короче, чем кратчайшее $\text{Hg}-\text{Hg}$ расстояние в металлической ртути 2.99 Å [4]. Четких корреляций между $\text{Hg}-\text{Hg}$ и $\text{Hg}-\text{X}$ расстояниями в группировках $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$ и характеристиками неоргани-

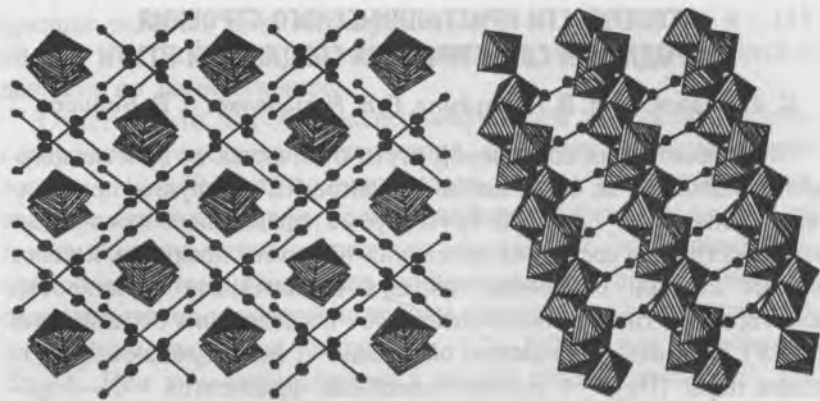


Рис. 1. Упаковка $[\text{H}_2\text{O—Hg—Hg—OH}_2]^{2+}$ -катионов и AlF_6^- -октаэдров в структуре $\text{Hg}_2\text{AlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

ческих лигандов X не обнаружено. В ряду соединений с лигандами NO_3^- , BrO_3^- , TeO_3^{2-} , VO_3^- расстояние Hg—Hg увеличивается от 2.50 до 2.54 Å, что можно связать с уменьшением электроотрицательности лигандов в этой последовательности анионов. В ряду соединений с лигандами ReO_4^- , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} (Hg—Hg 2.506—2.535 Å) самое короткое расстояние Hg—Hg в соединении HgReO_4 . Это можно объяснить более низким значением отрицательного заряда атома кислорода и всего аниона ReO_4^- из-за более высокоокисленного состояния Re по сравнению с P и As. Увеличение расстояния Hg—Hg от 2.50 Å в нитрате ртути до 2.52 Å в нитрите можно также объяснить меньшей степенью окисления N в NO_2^- по сравнению с NO_3^- . Самое длинное расстояние Hg—Hg в трехмерных Hg—O сетках (2.56 Å) наблюдается в том случае, когда координирующие атомы кислорода связывают только группы $(\text{Hg}_2)^{2+}$ т. е. нет конкурирующего катиона. Увеличение расстояний Hg—Hg может происходить, по-видимому, также и из-за увеличения доли ковалентности связи Hg—X [5]. При рассмотрении структур неорганических соединений «одновалентной» ртути не отмечено существенного влияния атомов ртути $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -пары на длины связей таких анионов как ClO_4^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , в то время как в соединениях с

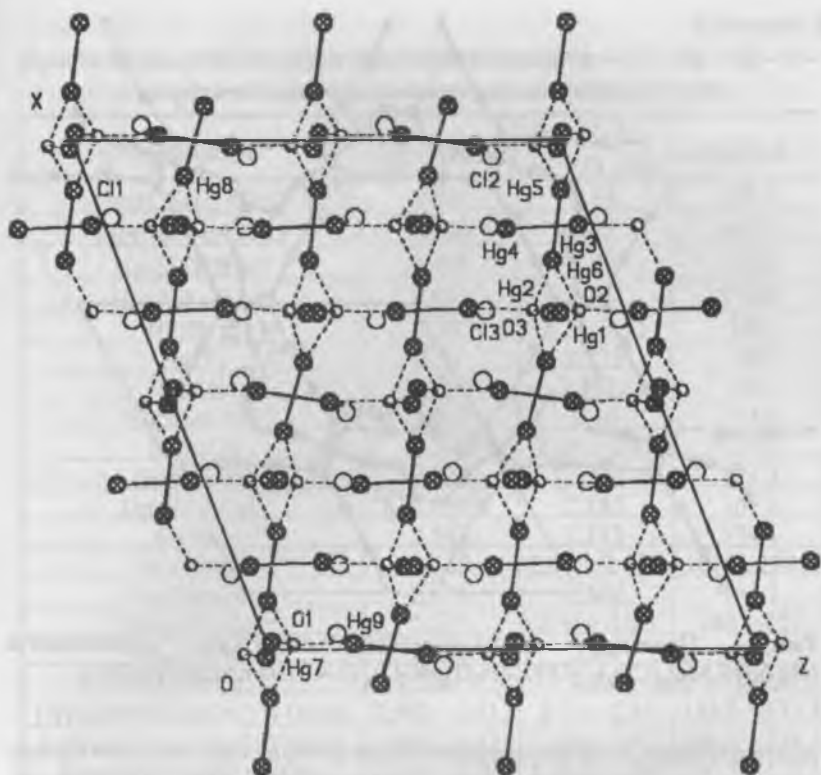


Рис. 3. Системы взаимно перпендикулярных Hg_2^{2+} -пар в структуре пярковита Hg_3OCl .

AsO_4^{3-} и BrO_3^- замечено удлинение одной из связей атома O, связанного с атомом Hg (Hg_2) $^{2+}$ -пары. Анион NO_3^- достаточно часто дополняет координацию ртути за счет контактов 2.45—2.88 Å и может выступать как мостиковый лиганд. В комплексах «одновалентной» ртути с органическими лигандами анионы ClO_4^- участвуют только в невалентных взаимодействиях с атомами Hg (Hg_2) $^{2+}$ -пары, функция же NO_3^- -анионов аналогична найденной в неорганических соединениях формально одновалентной ртути. Как уже говорилось, координация атомов ртути, как правило, линейная с одним коротким расстоянием Hg—O (2.10 Å) и 1—2 дополнитель-

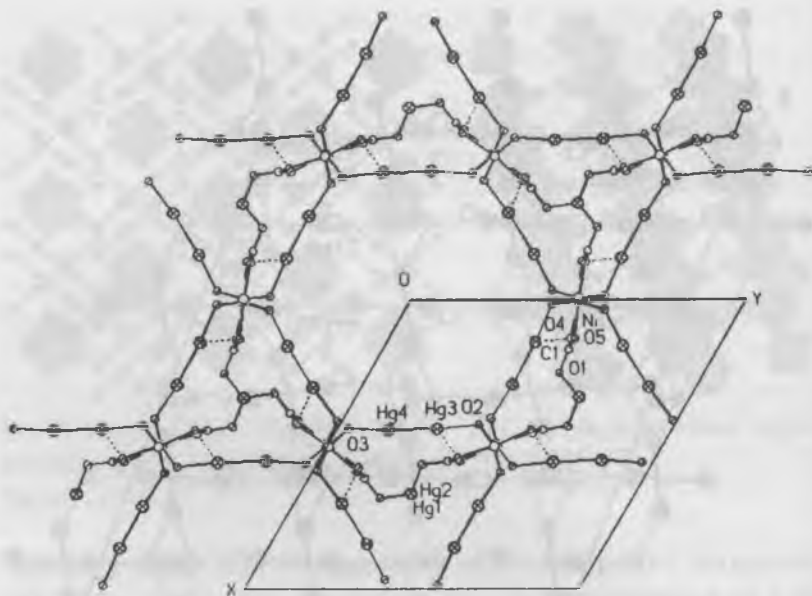


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры шиманскиита $(\text{Hg}_2)_8(\text{Ni},\text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_3\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x \approx 3$) на плоскость (001).

ными атомами X на значительно более длинных расстояниях. В минерале шиманскиите $(\text{Hg}_2)_8(\text{Ni},\text{Mg})_6(\text{CO}_3)_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_3\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x \approx 3$) и соединении AgHg_2PO_4 отмечены случаи, когда атомы ртути в Hg—Hg—димерах координированы атомами кислорода нелинейно: зонтик из трех атомов O с более длинными Hg—O расстояниями (2.22—2.44 Å).

Помимо соединений ртути, содержащих $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -пары, существует ряд достаточно редких смешанновалентных соединений, имеющих в своем составе атомы Hg^{2+} и Hg_n -группы ($n = 2, 3$) с более низким состоянием окисления ртути [3]. В табл. 2 приведены характеристики фрагментов —X—Hg—Hg—X— для соединений этой группы.

Впервые о существовании соединения, содержащего ртуть в двух состояниях окисления +2 и +1, было заявлено в 1956 г. [6] при рентгеноструктурном исследовании искусственного аналога редко-

Таблица 1

Кристаллохимические характеристики фрагментов —X—Hg—Hg—X—
в неорганических соединениях низковалентной ртути

Соединение	Hg—Hg, Å	Hg—X, Å (X = O, Hal)	∠HgHgX, °
Hg ₂ (ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	2.50	2.14	178.1
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2.508	2.13	167.5
Hg ₂ SiF ₆ ·2H ₂ O	2.495	2.20	170.9
Hg ₂ AlF ₅ ·2H ₂ O	2.511	2.144	173.0
Hg ₂ Br ₂ *	2.49	2.71, 3.32	180
Hg ₂ F ₂	2.51	2.133	180
Hg ₂ Cl ₂ *	2.5955	2.3622	180
Hg ₂ (BrO ₃) ₂	2.507	2.16	174.0
HgReO ₄	2.506	2.24—2.62	159.4
Hg ₂ (NO ₂) ₂	2.520	2.244	173.3
Hg ₂ (H ₂ PO ₄) ₂	2.499	2.142	167.2
HgVO ₃	2.543	2.112	174.1
Hg ₂ Mo ₂ O ₇	2.522	2.079, 2.139	167.3, 178.8
Hg ₂ Mo ₅ O ₁₆	2.474	2.208	152.7
(Hg ₂) ₃ (AsO ₄) ₂	2.535	2.16—2.23	146—157
Hg ₂ (SO ₄)	2.500	2.24	165
Hg ₂ (SeO ₄)	2.51	2.21	160
[(Hg ₂) ₂ O(NO ₃)](NO ₃)·HNO ₃	2.502—2.513	2.12—2.31	145.9—173.3
[(Hg ₂) ₅ (OH) ₄ (NO ₃) ₂](NO ₃) ₄	2.495—2.511	2.09—2.22	166.1—178.5
Hg ₂ OH(NO ₃)Hg ₂ (NO ₃) ₂	2.499—2.505	2.142—2.364	140.5—170.8
Hg ₁₀ (OH) ₄ (NO ₃) ₆	2.488—2.505	2.052—2.266	165.9—178.8
Hg ₄ (PO ₄)(NO ₃)·H ₂ O	2.508—2.532	2.11—2.21	147.8—168.1
AgHg ₂ PO ₄	2.608	2.224—2.348	101.2, 142.9
Hg ₄ OPb ₂ (NO ₃) ₆	2.458	2.108	
K ₅ Cs ₅ [(Hg ₂) ₂ WO(H ₂ O)· AsW ₉ O ₅₃] ₂	2.446—2.545	2.16, 2.34	161.7
Hg ₄ Sb(OH) ₃ O ₃ *	2.543	2.135, 2.160	155.0, 166.3
Hg ₃ OCl*	2.503—2.565	1.96—2.30	137.8—173.2
(Hg ₂) ₃ O ₂ Cl ₂ H*	2.516	2.165	162.7
Hg ₂ TeO ₃ *	2.532	2.06	167.0
Hg ₆ Si ₂ O ₇ *	2.522—2.524	2.12, 2.21	177.2, 164.9
(Hg ₂) ₈ (Ni, Mg) ₆ (CO ₃) ₁₂ (OH) ₁₂	2.494	2.099—2.144	136.3—175.2
(H ₃ O) ₈ (H ₂ O) _x (x ≈ 3)*	2.513	2.34—2.44	

* Природное соединение.

Таблица 2

Кристаллохимические характеристики фрагментов
—X—Hg—Hg—X— в смешанновалентных соединениях ртути

Соединение	Hg—Hg, Å	Hg—X, Å (X = O, Hal)	∠HgHgX, °
Hg ₂ OI	2.534	2.141	174.6
[Hg ₂ (OHg) ₂](NO ₃) ₂	2.510	2.16	177.9
Hg ₄ O ₂ (NO ₃) ₂	2.51	2.136	178.1
Hg ₈ O ₄ Br ₃	2.517—2.557	2.10—2.24	165.1—172.4
Hg ₂ ReO ₅	2.521	2.135, 2.143	170.4, 173.1
Hg ₅ Re ₂ O ₁₀ (I)	2.546	2.14, 2.19	164.0, 173.9
Hg ₅ Re ₂ O ₁₀ (II)	2.520—2.508	2.102—2.258	145.7—177.9
Hg ₂ VO ₄	2.536	2.20	153
Hg ₉ P ₅ I ₆	2.541	2.452 (Hg—P)	HgHgP 169.7
Hg ₅ CrO ₅ S ₂ *	2.536	2.11, 2.35—2.44 (Hg—S)	HgHgS 167.6—171.3
Hg ₅ CrO ₆ *	2.526	2.10—2.16	153.3—169.5
HgHg ₆ [Cl, OH] ₂ O ₃ *	2.526—2.56	1.93—2.30	175.4—177.0
Hg ₄ O ₂ Cl ₂ *	2.703	2.234—2.462	HgHgHg 60
Hg ₃ Cl(AsO ₄)*	2.675	2.17—2.28	HgHgHg 60
Hg ₉ (AsO ₄) ₄	2.662—2.696	2.142—2.343	HgHgHg 59.5—60.8

*Природное соединение

го природного оксохлорида ртути — минерала терлингуаита Hg₄O₂Cl₂. В результате исследований подтвердился тот факт, что атомы ртути в терлингуаите имеют разную степень окисления +2 и +4/3 (в уникальных треугольных Hg₃-кластерах) [7]. В соединениях, содержащих атомы ртути разной валентности, сохраняется присущая атомам двухвалентной ртути тенденция к полимеризации ртуть-кислородных групп [8]. Пары формально одновалентной ртути образуют линейные группы (O—(Hg₂)²⁺—O), которые, наравне с линейными элементами O—Hg²⁺—O, участвуют в образовании поликатионов различного типа — бесконечных цепей 10-, 12-, 14-, 16- и 22-членных колец, комбинирующихся различными способа-

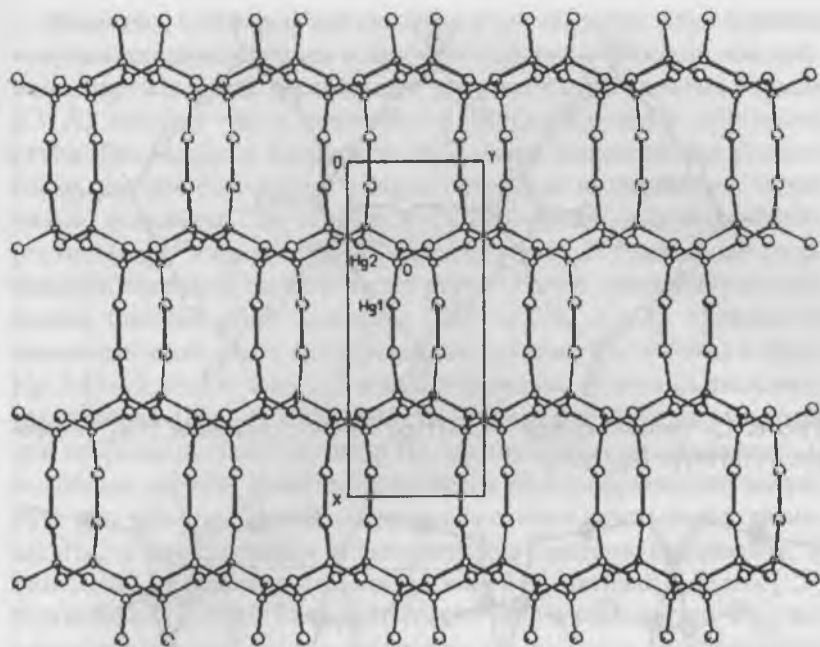


Рис. 5. Каркас из 14-членных колец состава $[-((\text{Hg}_2)^{2+})_2-\text{O}_6-\text{Hg}_4^{2+}-]$ в структуре Hg_2O .

ми с образованием двумерных плоских или гофрированных сеток, слоев или каркасов. Часто встречающейся комбинацией является 14-членное кольцо состава $[(\text{Hg}_2)^{2+})_2(\text{Hg}_4^{2+})_4\text{O}_6]$ (рис. 5, 6). Аналогичную роль играет и треугольная группа $(\text{Hg}_3)^{4+}$ (рис. 7). В строительных элементах, содержащих группировки «одновалентной» ртути, наблюдается большее отклонение от линейности (HgHgO $145-178^\circ$) с увеличенными длинами связей $\text{Hg}-\text{O}$ ($2.10-2.34 \text{ \AA}$), по сравнению с группами, содержащими Hg^{2+} ($\angle\text{OHgO} \sim 180^\circ$, ср. $\text{Hg}-\text{O}$ 2.06 \AA), что обусловлено, вероятно, влиянием сильной связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, длина которой меняется мало и практически не зависит от координационного окружения атомов ртути.

Известно всего три неорганических соединения ртути, содержащих $(\text{Hg}_3)^{4+}$ -треугольники с формальной степенью окисления атомов ртути $+4/3$. Недавно нами уточнена кристаллическая структура

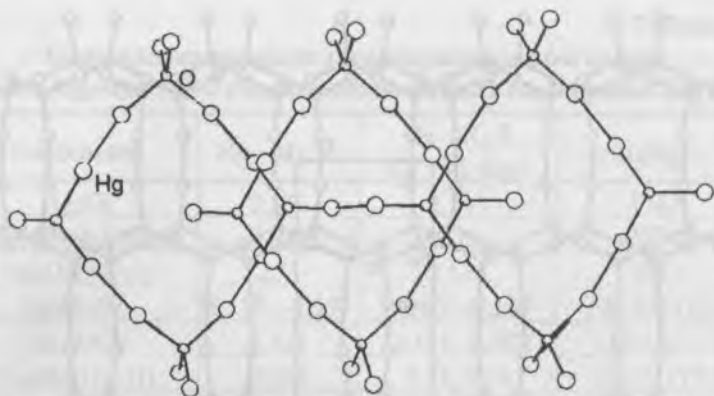


Рис. 6. 12-членные кольца $—O—(Hg_2)^{2+}—O—$, связанные $(Hg_2)^{2+}$ -парами, в структуре $Hg_8O_4Br_3$.

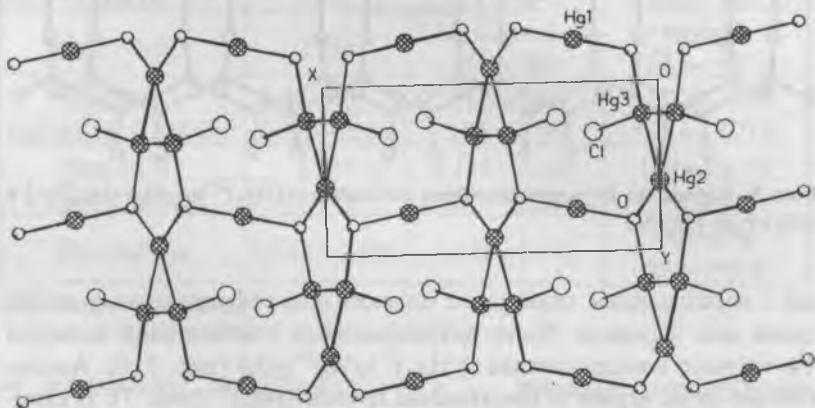


Рис. 7. Кристаллическая структура терлингуайта $Hg(Hg_3)O_2Cl_2$.

редкого гипергенного минерала кузнецовита, Hg_3AsO_4Cl [9], строение которого ранее было установлено по порошковым данным [10]. Это второе природное соединение с циклическими группами $(Hg_3)^{4+}$ ($Hg—Hg$ 2.675 Å). Третье известное соединение, в котором найден треугольник из атомов ртути — $Hg_3As_4O_{16}$ [11], кристаллическая структура которого состоит из $(Hg_3)^{4+}$ -треугольников и AsO_4^{3-} -тетраэдров и соответствует формуле $[(Hg_3)^{4+}]_3[(AsO_4)^{3-}]$.

Известно, что атомы двухвалентной ртути, кроме двух линейно координированных атомов с наиболее короткими связями, как правило, окружены еще несколькими атомами с расстояниями больше 2.5 Å, которые часто включают в координационное окружение ртути. Поскольку в окружение Hg^{2+} часто входят атомы разного сорта, разброс расстояний в таких полиэдрах весьма велик, и они сильно искажены. Это относится и к окружению «одновалентной» ртути в $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -парах и $(\text{Hg}_3)^{4+}$ -треугольниках. В ближайшей координации отдельно взятого атома ртути обычно оказываются один весьма близкий атом кислорода ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.0—2.2 Å), ковалентно связанный атом ртути (в треугольной группировке их два) с $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.47—2.56 Å и еще 2—3 атома достаточно близко расположенных анионов ($\text{Hg}-\text{O}$ 2.23—2.35 Å). Из-за таких разнородных соседей координационный полиэдр Hg , как правило, сильно искажен. В подобных случаях кристаллохимически целесообразно рассматривать этот ряд структур как содержащие единые комплексные катионы Hg_n с координатами геометрических центров комплексов, и описывать координационное окружение Hg_n -катиона в целом [12]. Критериями выбора полиэдрического окружения вокруг Hg_n -катиона могут служить симметричность и выпуклость координационного полиэдра, небольшой разброс расстояний от центра ртутной группировки до вершин полиэдра, небольшой разброс длин ребер полиэдров. Так, например, окружение пары $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ в структуре чурсинита $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ представляет собой тетрагональную антипризму, образованную атомами кислорода AsO_4 -тетраэдров, а в структуре минерала кузнецовита $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ окружение треугольного ртутного кластера имеет вид выпуклого 16-вершинника — многогранника Фриауфа, образованного из 12 атомов O и четырех Cl. Такое описание структур имеет преимущества при сопоставлении и классификации и особенно полезно при анализе структурообразующих факторов, поскольку распространяет классическую кристаллохимию на соединения с неоднородными химическими связями.

Интересная особенность ртути образовывать соли, содержащие в качестве ионов линейные системы непосредственно связанных между собой атомов металла Hg_n ($n > 2$, т. е. с формальным состоянием окисления ртути ниже +1) не была известна до 1971 г. Эти

Кристаллохимические характеристики соединений, содержащих Hg_n-цепи

Соединение	Hg—Hg, Å	Hg—X, Å (X = O, Hal)	∠HgHgX, °
Hg ₃ (AsF ₆) ₂	2.552	2.38	180.0
Hg ₃ (AlCl ₄) ₂	2.551, 2.562	2.517, 2.562	174.42
Hg ₃ (NbF ₅) ₂ (SO ₄)	2.562	2.276	166.6
Hg ₃ (TaF ₅) ₂ SO ₄	2.554	2.27	166.2
Hg ₄ (Ta ₂ F ₁₁) ₂	2.593, 2.630	2.74—2.82	177.2
Hg ₄ (AsF ₆) ₂	2.588, 2.620	2.71—2.95	177.3
Hg _{2.86} AsF ₆	2.64	2.99	180
Hg _{2.86} (AsF ₆) _{0.953}	2.64	2.87, 2.98	180
Hg _{3-δ} SbF ₆ (δ = 0.10(2))	2.66	2.86, 2.98	
Hg _{3-δ} TaF ₆ (δ = 0.116(4))	2.674	2.860, 2.983	
Hg _{3-δ} NbF ₆ (δ = 0.119(2))	2.670	2.86, 2.97	
Hg _{3-δ} SbF ₆ (δ = 0.134(1))	2.671	2.810, 2.956	
Hg _{3-δ} TaF ₆ (δ = 0.142(2))	2.671	2.81, 2.937	
Hg ₃ NbF ₆	2.90	3.2	

соли образуются в сильно кислых неводных растворителях и устойчивы в кристаллическом состоянии с определенными анионами [13]. В табл. 3 приведены характеристики Hg_n-групп в соединениях этого типа.

При рентгеноструктурном исследовании в соединениях Hg₃(AsF₆)₂ [14] и Hg₃(AlCl₄)₂ [15] были найдены линейные группы из атомов ртути типа (Hg₃)²⁺, причем связи Hg—Hg в этих группах оказались равной или почти равной длины (рис. 8). Строение (Hg₄)²⁺-иона было изучено при исследовании кристаллических структур Hg₄(Ta₂F₁₁)₂ [16] и Hg₄(AsF₆)₂ [17]. Терминальные связи Hg—Hg (2.630 Å и 2.620 Å) в них слегка длиннее, чем центральная связь (2.593 Å и 2.588 Å, соответственно), и обе связи немного длиннее, чем найденные в (Hg₃)²⁺-катионе. Интересная особенность этих структур состоит в том, что расстояния между соседни-

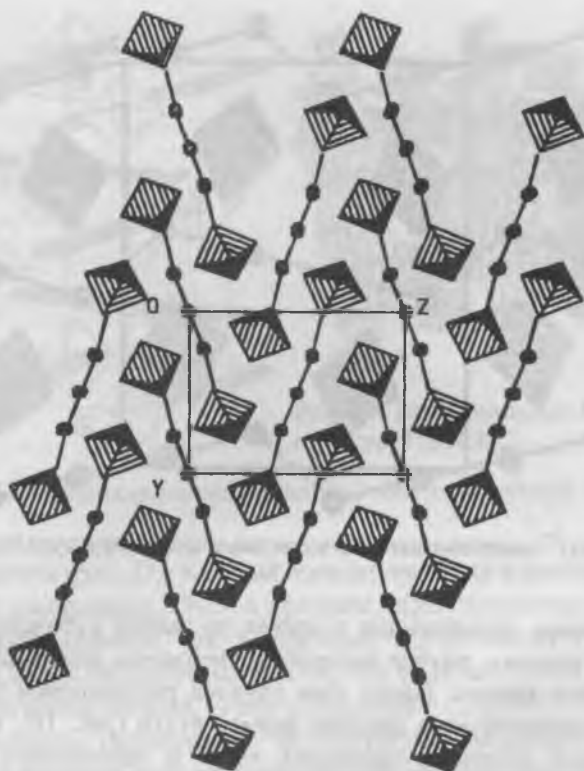


Рис. 8. $(\text{Hg}_3)^{2+}$ -линейные катионы в кристаллической структуре $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$.

ми $(\text{Hg}_4)^{2+}$ -катионами (3.033 Å и 2.985 Å) близки к кратчайшему Hg—Hg расстоянию в металлической ртути 2.99 Å [4]. Таким образом, с учетом этих контактов $(\text{Hg}_4)^{2+}$ -катионы можно считать связанными в бесконечные зигзагообразные цепочки (тянущиеся вдоль оси *c*, рис. 9) с более слабыми взаимодействиями между концевыми атомами ртути. Самыми интересными в данной группе являются соединения с общей формулой $\text{Hg}_{3-8}\text{MF}_6$ (*M* = As, Sb, Nb, Ta), т. к. они обладают анизотропной металлической проводимостью, а соединения $\text{Hg}_{3-8}\text{AsF}_6$ и $\text{Hg}_{3-8}\text{SbF}_6$ при низких температурах являются сверхпроводниками ($T_c = 4.14$ К) [13]. Структура их может быть описана как решетка, содержащая октаэдрические

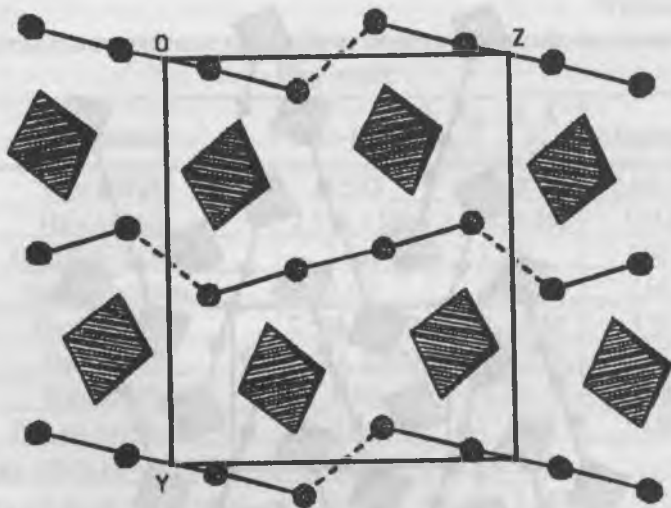


Рис. 9. $(\text{Hg}_4)^{2+}$ -линейные катионы в кристаллической структуре $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$.

AsF_6^- -анионы, размещенные в ячейке по закону кубической плотнейшей упаковки, внутри которой расположены линейные непересекающиеся каналы. Вдоль этих каналов расположены бесконечные разупорядоченные цепочки атомов ртути (рис. 10), каждый с формальной степенью окисления $+0.33$ и расстоянием $\text{Hg}-\text{Hg}$ 2.64 \AA [18].

Сравнивая три типа рассмотренных соединений и принимая во внимание короткие контакты (2.985 \AA) между терминальными атомами соседних $(\text{Hg}_4)^{2+}$ -катионов, можно сделать вывод, что структура $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ является промежуточной между структурой $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$, не имеющей коротких контактов между катионами, и структурой $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, в которой существуют бесконечные цепи Hg_n и нет дискретных катионов.

Представляют интерес соединения со стехиометрическим составом Hg_3MF_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), который обусловлен плотноупакованной структурой. Для кристаллов этого состава авторы [13] отмечают сверхпроводящие свойства с $T_c = 7 \text{ K}$. При рентгеноструктурном исследовании этих соединений [19] обнаружены плотноупакованные слои NbF_6^- -октаэдров, разделенных гексагональными слоями

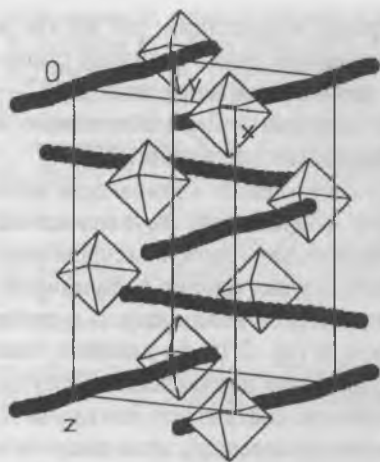


Рис. 10. Бесконечные разупорядоченные Hg_n -цепочки в структуре $Hg_{3-\delta}AsF_6$

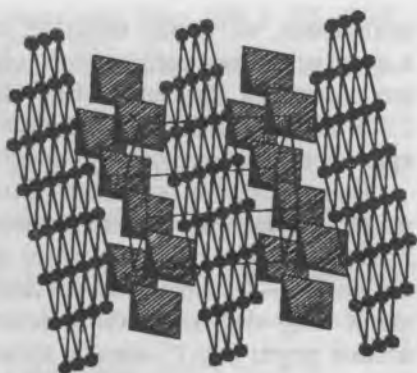


Рис. 11. Гексагональные Hg_n -слои в структуре Hg_3NbF_6 .

атомов ртути (рис. 11). Каждый атом ртути имеет 6 ближайших соседей на расстояниях 2.90 \AA в пределах слоя. Расстояния $Hg-Hg$ в слоях ртути длиннее, чем в цепочках, где атомы ртути связаны только с двумя соседями, но короче, чем в элементарной ртути, где у каждого атома металла 10 или 12 соседей.

Необходимо подчеркнуть, что структуры соединений ртути с фтором и фторидными анионами MF_6^- показывают строгую взаимосвязь между величиной усредненного формального заряда на атоме ртути, ближайшими расстояниями $Hg-F$, строением Hg_n -катиона и расстоянием $Hg-Hg$ в нем. С уменьшением значения заряда на атоме Hg от $+1$ до $+0.33$ ближние расстояния $Hg-F$ увеличиваются от 2.133 в Hg_2F_2 до 3.2 \AA в Hg_3NbF_6 , размер и n -мерность Hg_n -катиона увеличиваются, переходя стадии от $(Hg_2)^{2+}$, $(Hg_3)^{2+}$, $(Hg_4)^{2+}$ — конечных приблизительно линейных групп до бесконечной цепочки Hg_n и плоских слоев из атомов ртути. Расстояния $Hg-Hg$ в этих катионах увеличиваются от 2.51 до 2.90 \AA .

В настоящее время синтезировано и структурно исследовано около 30 комплексных соединений с органическими лигандами, содержащих $(H_2)^{2+}$ -группировки. Анализ связей $Hg-Hg$ и $Hg-L$ в комплексах «одновалентной» ртути с органическими лигандами,

показывает, что между ними нет строгой корреляции, так же как и в неорганических соединениях, содержащих ртуть в низких степенях окисления. Расстояния Hg—Hg изменяются в пределах 2.487—2.558 Å, что хорошо согласуется с расстояниями, найденными в кристаллических структурах неорганических соединений [3].

Таким образом, кристаллохимия соединений «одновалентной» ртути похожа на кристаллохимию соединений двухвалентной ртути. Способность атома ртути образовывать линейные фрагменты X—Hg—X сохраняется и в данном случае, однако в группировках X—Hg—Hg—X *sp*-связи не всегда строго коллинеарны и связи атомов ртути (Hg₂)²⁺-пары с атомами X (ср. 2.10 Å) длиннее, чем расстояния Hg—X (ср. 2.06 Å) в соединениях двухвалентной ртути. Окружение атомов в (Hg₂)²⁺-парах обычно составляют два атома X, но ее координация может быть дополнена атомами, находящимися на более далеких расстояниях. Отмечены случаи нелинейной координации атомов (Hg₂)²⁺-димеров тремя атомами X (X = O, N) с более длинными связями Hg—X. Длины связей Hg—Hg в неорганических и комплексных соединениях формально одновалентной ртути лежат в интервале 2.46—2.59 Å. Увеличение связей Hg—Hg отмечено в линейных группах (Hg₄)²⁺ (2.59—2.63 Å), бесконечных цепях Hg_n (2.64—2.67 Å), треугольниках (Hg₃)⁴⁺ (2.60—2.70 Å) и в кластерах переходных металлов, в которых участвуют (Hg₂)²⁺-пары, (Hg₃)⁴⁺-треугольники и Hg_n-группировки.

Авторы благодарны к. х. н. А. Н. Соболеву за большую помощь в информационном поиске и Российскому Фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 98-05-65223) и возможность использования Кембриджского Банка структурных данных (CCSDB) (грант 96-07-89187).

Список литературы

1. Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1984. P. 1156—1158.
2. Первухина Н. В., Романенко Г. В., Борисов С. В. и др. // Журн. структуры химии. 1999. (В печати).
3. Первухина Н. В., Магарилл С. А., Борисов С. В. и др. // Успехи химии. 1999. (В печати).
4. Barret C. S. // Acta Crystallogr. 1997. V. 10. P. 58.
5. Волкова Л. М., Магарилл С. А. // Журн. структурн. химии. 1999. (В печати).
6. Scavnicar S. // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 956.

7. Brodereen K., Gobel G., Liehr G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. V. 575. P. 145.
8. Aurivillius K. // *Arkiv Kemi.* 1965. V. 24. P. 151.
9. Романенко Г. В., Первухина Н. В., Борисов С. В. и др. // *Журн. структурн. химии.* 1999. (В печати).
10. Соловьева Л. П., Цибуля С. В., Заболотный В. А., Пальчик Н. А. // *Кристаллография*, 1991. Т. 36. С. 1292.
11. Wessels A. L., Jeitschko W., Moller M. H. // *Z. Naturforsch.* 1997. V. 52b. P. 469.
12. Борисов С. В., Магарилл С.А., Романенко Г. В., Первухина Н. В. // *Журн. структурн. химии.* 1999. (В печати).
13. Brown L. D., Datars W. R., Gillespie R. J. et al. // *Solid State Chem.*, 1985. V. 57. P. 34.
14. Cutforth B. D., Davies C. G., Dean P. A. W. et al. // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. P. 1343.
15. Ellison R. D., Levy H. A., Fung K. W. // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 833.
16. Brown I. D., Gillespie R. J., Moigan K. R. et al. // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 689.
17. Cutforth B. D., Gfflespie R. J., Ireland P. L. et al. // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 1344.
18. Brown I. D., Cutforth B. D., Davies C. G. et al. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 791.
19. Tun Z., Brown I. D. // *Acta Crystallogr.* 1986. V. B42. P. 209.

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ

Н. В. Подберезская, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина, С. В. Борисов

Введение

Ранее нами [1] проведен кристаллохимический анализ структур халькогенидов РЗЭ состава LnX_{2-n} ($n = 0-0.25$, $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$, $\text{X} = \text{S}$, Se , Te), в результате которого обобщены сведения о встречающихся типах симметрии, метрических характеристиках элементарных ячеек, прослежена связь со структурами прототипа PbFCl [2], установлены факторы соразмерности структур. В полихалькогенидах РЗЭ такого состава непреложен факт разделения ионов халькогена на два типа, формирующих в структурах разные слои с квадратными сетками — ионов X^{2-} и ковалентно связанных пар $(\text{X}_2)^{2-}$, с $\text{X}-\text{X} \sim 2.1-2.8 \text{ \AA}$, сочетающихся по типу расстояний $\text{X}^{2-} \dots \text{X}^{2-} \cong T \cong 4 \text{ \AA}$ и $(\text{X}_2)^{2-} \dots (\text{X}_2)^{2-} = t \cong T\sqrt{2}/2 \cong 2.8 \text{ \AA}$ и при этом в слое $(\text{X}_2)^{2-}$ можно выделить не только пары ковалентно связанных атомов, но и цепочки разной звенности с расстояниями $\text{X}-\text{X}$, соответствующими разной степени ковалентности связи халькоген—халькоген. Цепочки тянутся в двух приблизительно перпендикулярных направлениях, так что образующиеся слои можно характеризовать как слои ковалентно связанных атомов $(\text{X}_2)^{2-}$. Именно в этих слоях происходят все искажения, возникают вакансии, то есть создается структурное многообразие дихалькогенидов РЗЭ. Исключение составляет структура двухвалентного YbS_2 [3], в котором вся сера присутствует в виде изолированных пар $(\text{S}_2)^{2-}$, расположенных в слоях, чередующихся со слоями Yb^{2+} .

Представляют интерес структурные особенности дихалькогенидов других металлов периодической системы, и в связи с этим необходимо отметить работы [4, 5] по классификации более широких классов сульфидов и сульфосолей. В них, в частности, отмечено, что структурные работы составляют небольшой процент среди физико-химических исследований этого класса соединений из-за трудности получения совершенных кристаллов. Приведенные авторами [4] сведения о типах кристаллических структур для состава MX_2 , где M — металлы разной формальной валентности, свидетельствуют, что соединения распределены по четырем основным

структурным типам и их модификациям: CdI_2 ([SBI, 161; SBIII, 22]), MoS_2 ([SBI, 164]), пирита ([SBI, 150]) и марказита ([SBI, 495]) — кубического и ромбического FeS_2 , с исключениями для ThS_2 , GeS_2 , SiS_2 и IrS_2 . Но эта работа выпущена небольшим тиражом и практически недоступна широкому кругу исследователей. За прошедшее время появились новые данные, требующие осмысления. Так, к примеру, авторами [4] утверждалось, что не существует соединения CuS_2 типа пирита, однако в настоящее время определены кристаллические структуры CuS_2 [6] и $CuSe_2$ [7] именно типа пирита. Трактовка этого результата обсуждается нами далее.

Собранный нами материал по структурным исследованиям халькогенидов состава MX_2 , где M — любой металл, кроме Ln и Ac , свидетельствует о разной степени изученности как в рядах с данным халькогеном, так и в рядах с металлами определенных групп периодической системы. Кристаллохимический анализ расстояний $X—X$ показывает, что в целом соединения делятся на две большие подгруппы: а) содержащие только ковалентно-связанные пары $(X_2)^{2-}$ и б) фактически при этом в них расстояния $X^{2-} \dots X^{2-}$ короче суммы ионных радиусов, но удлинены в сравнении с таковой для ковалентных радиусов халькоген-ионов. К первому типу в основном относятся дихалькогениды элементов, находящихся в степени окисления $2+$ из I, II, VII и VIII групп периодической системы, ко второму — из IV—VIII групп с формальной валентностью $4+$. Как показано нами в [1], для элементов III группы ($PЗЭ$, Ac) у халькоген-ионов, находящихся в разных слоях, характерно присутствие двух типов контактов $X—X$ и $X^{2-} \dots X^{2-}$. Наша работа охватывает весь доступный нам материал за период структурных исследований, начиная с 1960 г. и кончая 1997 г. Проанализированы длины связей $M—X$, $X—X$ и $X \dots X$, показано, что высокая степень поляризуемости халькоген-ионов отражается в сокращении ионных $X \dots X$ расстояний. Наиболее короткие из них представлены в таблице.

Структуры дихалькогенидов состава $M(X_2)$

Соединения с такой формулой распределены по четырем структурным типам: наиболее многочисленная группа относится к структурному типу пирита — кубического FeS_2 [8, 9], далее по численности следует структурный тип марказита — ромбического FeS_2 [10], и, наконец, малочисленные группы, состоящие в данный

Предельные значения межатомных расстояний
(X—X)²⁻ и X²⁻...X²⁻ (X = S, Se, Te)

Связь (X—X) ²⁻ X ²⁻ ...X ²⁻	d, Å min max	Соединение	Литерат. ссылка	$\Sigma r_{ков}(X)$ $\Sigma r_{ион}(X)$, Å по [12]
S—S	2.03	CuS ₂	[6]	2.08
	2.30	IrS ₂	[20]	
Se—Se	2.35	CuSe ₂	[7]	2.34
	2.55	IrSe ₂	[20]	
Te—Te	2.70	MgTe ₂	[14]	2.74
	2.83	OsTe ₂	[15]	
S...S	3.07 ~ $\Sigma r_{ион}$	PtS ₂	[25]	3.70
Se...Se	3.10 ~ $\Sigma r_{ион}$	CSe ₂	[26]	3.90
Te...Te	3.20 ~ $\Sigma r_{ион}$	AuTe ₂	[27]	4.30

момент всего из двух соединений, относятся к структурным типам тетрагонального CuAl₂ [11] и моноклинного YbS₂ [3]. Геометрические размеры комплексных ионов (X₂)²⁻ намного превосходят размеры ионов металлов [12], их, вероятно, и следует считать основными структурообразующими единицами. Неоднократное исследование структуры пирита вызвано несоответствием между результатами структурных, оптических, магнитных и других исследований для разных образцов. Как правило, структурные исследования показывают кубическую симметрию, а исследования физических свойств этого не подтверждают. Предпринимаются попытки по выяснению причин этих аномалий. В работе [8] в результате постулируется триклинная структура FeS₂ с псевдокубической метрикой элементарной ячейки. Переход к низкосимметричной структуре позволяет согласовать с ней оптические и магнитные свойства (слабый парамагнетизм), объяснение которых никак не удается получить в рамках кубической симметрии.

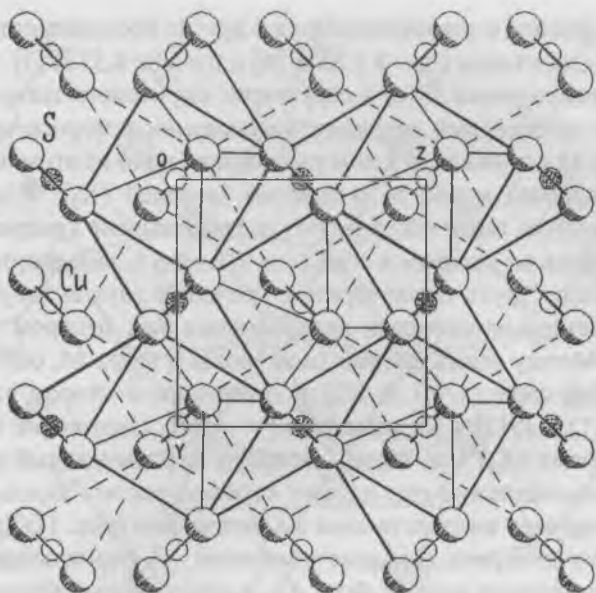


Рис. 1. Проекция структуры CuS_2 (структурный тип пирита) на плоскость (100).

Анализируя в целом этот тип структур, отметим, что атомы металлов оказываются в практически правильном по расстояниям и искаженном по углам X—M—X октаэдре, образованном атомами X шести $(\text{X}_2)^{2-}$ -групп. Угловые искажения не превышают, как правило, $\pm 5^\circ$ от идеальных значений (рис. 1). Особенность этого типа структур для CuS_2 [6] и CuSe_2 [7] заключается в том, что атом Cu оказывается в эквидистантном октаэдре, что весьма нехарактерно для такого элемента как Cu . Остается только высказывать предположения либо о роли симметрии в образовании кристаллов, либо о том, что исследованные кристаллы на самом деле имеют триклинную симметрию, а кубичность проявляется при статистическом срастании трех кристаллов, тройникование которых происходит при циклической перестановке осей элементарной ячейки. В пользу последнего предположения свидетельствуют увеличенные ~ на 0.10

Å, по сравнению с встречающимися в других координационных соединениях, контакты Cu—S 2.45 Å [6] и Cu—Se 2.57 Å [7].

Окружение атома S(Se) в структурах пиритового типа — пирамидально искаженный тетраэдр, в основании которого находятся три атома М и апикально к ним расположен один из атомов гантели $(X_2)^{2-}$. Упаковка ионов М и центров гантелей $(X_2)^{2-}$ NaCl типа. Ионы X разных гантелей образуют гофрированные квадратно-тригонные сетки на уровнях $x = \pm 0.11$ и $1/2 \pm 0.11$, развернутые относительно друг друга таким образом, что центр двух вытянутых тригонных петель одного слоя располагается над центром квадрата второго. Между этими слоями расположены ионы М, образующие квадратные слои ($x = 0$ и $1/2$) с ориентацией сторон квадратов вдоль [011] и $[\bar{0}11]$ и их размером $r' = a\sqrt{2}/2$. Окружение катионов M^{2+} анионами $(X_2)^{2-}$ по закону октаэдра, причем каждый из шести анионов принадлежит еще одному катиону, так что каждый из октаэдров окружен шестью такими же октаэдрами (рис. 1). Для структурного типа пирита основное состояние — формальная степень окисления металла должна быть +2, а наблюдаемые аномалии физических свойств, вероятно, связаны с ее изменением, но при этом возможен вариант понижения симметрии с разделением позиций атомов металла разной степени окисления, что и пытался показать автор [8], проведя тщательный анализ интенсивностей отражений.

В кристаллической структуре OsS_2 [13] пиритового типа расстояние S—S в паре $(S_2)^{2-}$ увеличено до 2.216 Å, что свидетельствует об увеличении ковалентного радиуса S более чем на 5 % в сравнении с $r(S^0)$ 1.04 Å по данным обзорной работы [12].

Среди дисульфидов и диселенидов структурного типа пирита отсутствовали соединения с металлами II группы. Появление такового наблюдается для теллуридов — это $MgTe_2$ [14] с наиболее коротким расстоянием Te—Te пары 2.70 Å. С увеличением порядкового номера металла наблюдается увеличение расстояния Te—Te пары до 2.826 Å (структура $OsTe_2$ [15]).

Таким образом, для соединений структурного типа пирита выявлены такие особенности структур как необычная, с равными расстояниями от центрального атома, октаэдрическая координация атома меди в дисульфиде и диселениде. При этом реализуются самые короткие S—S 2.03 Å и Se—Se 2.35 Å контакты и увеличен-

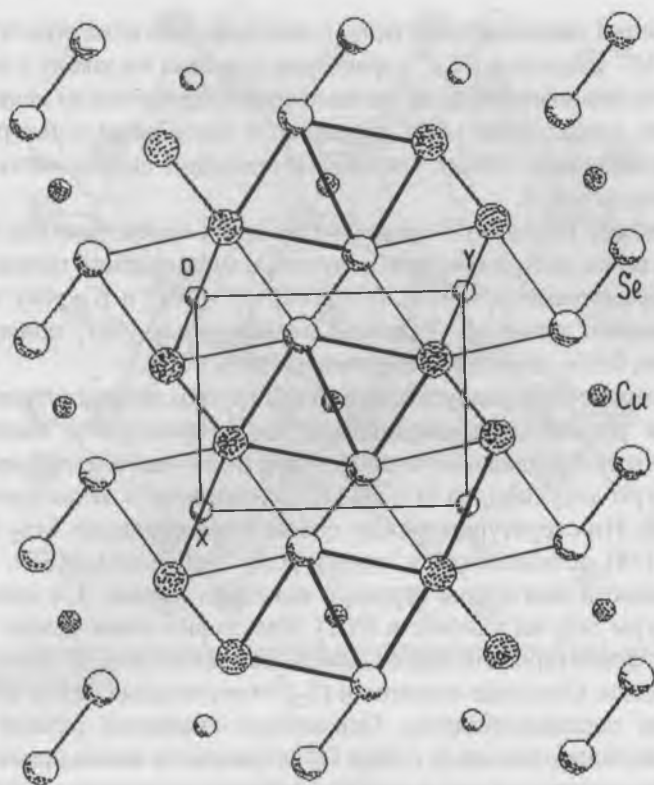


Рис. 2. Структура CuSe_7 -марказитового типа, в проекции на плоскость (001).

ные Cu—S и Cu—Se 2.45 и 2.57 Å соответственно. Для остальных металлов с ростом порядкового номера наблюдается обратная тенденция — укорочение связей M—X и увеличение X—X . Для дителлуридов это выражено не так ярко, но тоже проявляется.

Многие из соединений имеют вторую модификацию — ромбическую, относящуюся к структурному типу марказита — ромбического FeS_2 [10]. Характерные особенности упаковки халькогенных пар $(\text{X}_2)^{2-}$ и ионов металла в этом структурном типе представлены на примере CuSe_2 [7] (рис. 2), по данным [7], существующего и в кубической полиморфной модификации. Анализируя структуры

соединений марказитового типа, в целом можно отметить, что для ионов M^{2+} и центров $(X_2)^{2-}$ характерна упаковка по закону I-решетки из-за специфичности их расположения относительно начала координат, однако пары $(X_2)^{2-}$ нарушают I-закон, имея в центре другую ориентацию. Общая упаковка в проекции на плоскость (001) показана на рис. 2.

Упаковку по закону F-решетки (без учета ориентации пар $(X_2)^{2-}$, только по их центрам) можно получить в моноклинной псевдоячейке с параметрами $a' = [1\bar{1}0]$, $b' = [110]$, $c' = [001]$ и $\beta =$ углу между диагоналями грани ab . Удвоение ячейки вдоль $[001]$ приводит к метрике, близкой к ячейке пиритового типа.

С увеличением радиуса элементов II группы периодической системы и ростом координационного числа происходит изменение типов структур дихалькогенидов. Известны к настоящему времени структуры дисульфидов Sr и Ba [16], диселенида и дителлурида Ba [17, 18]. Изоструктурны между собой тетрагональные SrS_2 [16] и $BaTe_2$ [18], относящиеся к структурному типу $CuAl_2$ ([SBI, 493]). Особенности этого типа структур показаны на рис. 3 в проекции структуры SrS_2 на плоскость (001). Дисульфид-ионы одного уровня по z ориентированы вдоль диагоналей плоскости ab элементарной ячейки. Стянутые гантелями $(S_2)^{2-}$ треугольные петли анионов взаимно перпендикулярны. Ориентация квадратов разных по z уровней такова, что вокруг иона Sr^{2+} образуются почти правильные квадратные антипризмы, в центрах которых на уровнях $z = 1/4$ и $3/4$ находятся катионы. Мотив сетки подобен таковому в пирите, однако там гантели наклонны, квадраты располагаются над треугольными петлями с образованием вокруг металлов октаэдрической координации (рис. 1). В целом упаковка катионов и анионов (без учета ориентации димера) осуществляется по закону I-решетки.

Иная укладка $(S_2)^{2-}$ и Ba^{2+} ионов в структурах дисульфида и селенида бария [16, 17]. Аналогичной структурой характеризуется YbS_2 [3].

Кристаллохимические особенности пирита и марказита достаточно широко и полно обсуждаются в литературе. Это связано с объяснением несоответствия между физическими свойствами и симметрией. Даются принципиальные схемы взаимосвязей структурных типов пирита и марказита и возможные искажения послед-

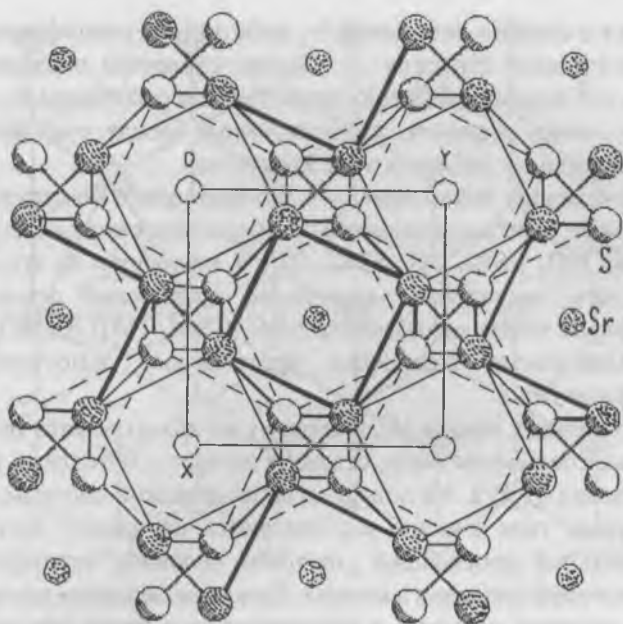


Рис. 3. Упаковка катионов и анионов в структурном типе CuAl_2 на, примере структуры SrS_2 .

него посредством «сжатия» вдоль $[001]$. Анализируется энергетическое распределение d -орбиталей металлов в каждом из структурных типов и «структурное» проявление этого по расстояниям M—M , X—X и валентным углам в координационных полиэдрах металлов.

Изменение формального заряда центрального атома приводит к искажениям структурного типа, что и наблюдается в структурах дисульфида и диселенида трехвалентного иридия, в которых сочетаются марказитовый и рамделитовый мотивы.

Дихалькогениды типа MX_2 (M—металлы III—VIII групп)

В структурах дихалькогенидов элементов III—VIII групп периодической системы отсутствуют ковалентно связанные пары (X—X), $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Формально компенсация заряда в этих соединениях может происходить либо за счет того, что металлы всегда

находятся в степени окисления 4+, либо за счет специфичности их кристаллического строения — обычно слоистого с разделением слоев М и Х и организацией Х-слоев так, что расстояния Х—Х, как правило, имеют значения, промежуточные между суммами ковалентных и ионных радиусов этих элементов.

Общий анализ показывает, что распределение по структурным типам имеет явно выраженный максимум относительно структурного типа CdI_2 ([SBI, 161; SBIII, 22]) и политипов на его основе. Кроме того, достаточное количество соединений относится к структурным типам молибденита MoS_2 ([SBI, 164]) и $CdCl_2$ ([SBI, 472]). Одиночные соединения представляют самостоятельные структурные типы.

Как отмечают авторы [4], к первому из них относятся почти все известные соединения серы, селена и теллура с металлами в степени окисления 4+ IVa, Va подгрупп периодической системы. В этом структурном типе анионы располагаются по закону двуслойной гексагональной плотнейшей упаковки, половину октаэдрических пустот которой занимают катионы. При этом октаэдры одного слоя связаны общими ребрами, а трансляционные вдоль оси *c* разных слоев чередуются с пустыми. Это означает, что анионы и катионы образуют однотипные правильные тригонные сетки, смещенные относительно друг друга (рис. 4). MoS_2 известен в природе как минерал молибденит, его структура изучена авторами [21, 22] и построена из пакетов S—Mo—S таким образом, что в слое вокруг Mo образуется тригональная призма (рис. 5). В пакете тригональные призмы связаны общими ребрами и трансляционно идентичны вдоль *a* и *b*, чередуясь с «пустыми» вдоль каждого из этих направлений тригональными же призмами. При этом пакеты сдвинуты относительно друг друга на вектор $[1/3 -1/3 1/2]$.

По имеющимся у нас данным, структура MoS_2 не уточнена в полном объеме современными методами, а как правило, уточняется модель, предложенная авторами [21, 22], хотя известно, что пространственная группа $P6_3/mmc$ содержит 4 двукратных позиции и 2 четырехкратных, в которых могут быть размещены атомы Mo и S. Необходимо проверить и все возможные по гасаниям пространственные группы. Это тем более интересно в связи с данными работ 1990 г. [23] о кристаллической структуре одной из модификаций

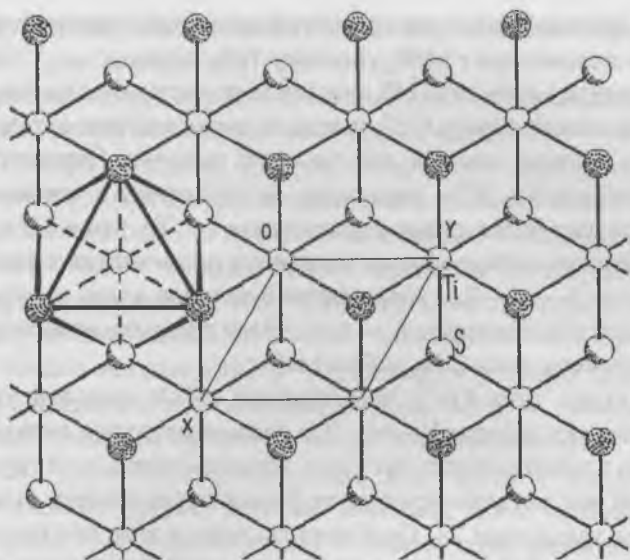


Рис. 4. Октаэдрическое окружение катионов и связь полиэдров в структурном типе CdI_2 (на примере структуры TiS_2).

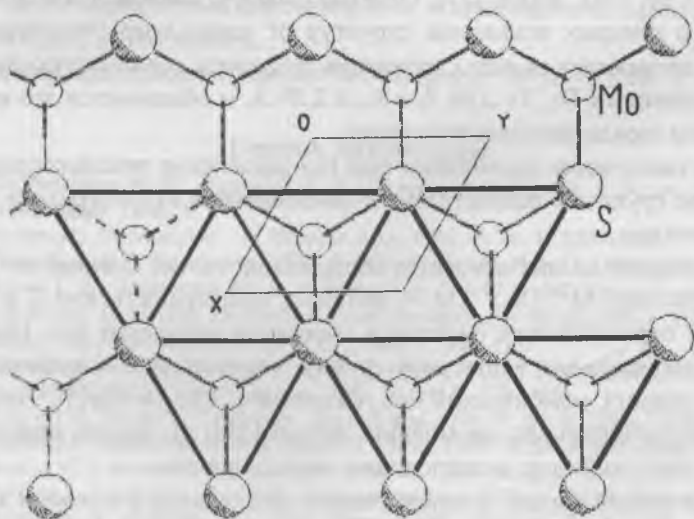


Рис. 5. Слой тригональных призм в структурном типе молибденита, MoS_2 .

β -TaS₂, имеющей такие же параметры и пространственную группу, но иную в сравнении с MoS₂ упаковку TaS₆-призм.

Дителлурид кремния [24], в отличие от дисульфида и диселенида, принадлежит к типу CdI₂, и атом Si оказывается в октаэдрической координации, что для него не столь типично. Параметры элементарной ячейки SiTe₂ увеличены по сравнению с таковыми для TiTe₂, что дает более длинные расстояния Te...Te, чем в TiTe₂.

Множество образующихся политипов различаются чередованием пакетов X—M—X и координацией металла в них — октаэдрической или призматической — и по этому признаку относятся либо к структурному типу CdI₂, либо к MoS₂.

Структуры типа CdCl₂ представляют собой трехслойную типа ABC упаковку пакетов X—M—X с ионами металла в октаэдрических либо призматических пустотах. Отметим, что в этой группе соединений все металлы проявляют формальную степень окисления 4+, ионы халькогена 2-. Особенность лишь в том, что расстояния X...X укорачиваются по сравнению с суммой ионных радиусов S, Se и Te. Наиболее короткие приведены в таблице и найдены в PtS₂ [25], CSe₂ [26], AuTe₂ [27]. Отдельно следует отметить IrS₂ и IrSe₂ [20], в которых искажения структур от идеального структурного типа происходят за счет стремления сохранить ковалентную пару с расстояниями Te...Te 2.88 Å и S...S 2.29 Å, и объясняется это изменением заряда центрального атома.

В заключение подчеркнем еще раз разделение дихалькогенидов на три группы в соответствии с имеющимися структурными особенностями.

К первой из них относятся содержащие только ковалентно связанную пару M²⁺(X₂)²⁻ (M — металлы, преимущественно II и VIII групп периодической системы в состоянии окисления 2+). Основные структурные типы этой группы соединений — кубический FeS₂ (пирит), ромбический FeS₂ (марказит), YbS₂ и CuAl₂. По аналогии с оксидными, по мнению автора [28], их можно отнести к типу персульфидов, перселенидов, пертеллуридов.

Ко второй группе следует отнести соединения, в которых халькоген-ионы пребывают в двух состояниях — ионном и ковалентно-связанном, т. е. это дихалькогениды РЗЭ и актинидов. Основ-

ной структурный тип для этой группы соединений — тетрагональный $PbFCl$ (матлокит).

К третьей группе относятся соединения, в которых халькоген-ионы находятся в ионном состоянии X^{2-} , а металлы IV—VIII групп имеют степень окисления 4+. Особенность этой группы состоит в сокращении контактов $X...X$ в сравнении с суммами ионных радиусов этих элементов, т. е. проявляется склонность халькоген-ионов к высокой степени поляризуемости. Основные структурные типы этой группы соединений CdI_2 и политипы на его основе — двухслойная упаковка халькоген-ионов с заполнением октаэдрических пустот ионами металла; $CoCl_2$ — трехслойная упаковка халькоген-ионов с октаэдрической позицией металла; MoS_2 — четырехслойная AABV упаковка халькоген-ионов, состоящая из двух пакетов типа CdI_2 , уложенных относительно друг друга с образованием призматических пустот, которые занимают ионы металла. Этот структурный тип, установленный в первые годы развития структурного, по нашему мнению, требует детального уточнения.

Дихалькогениды разных металлов кристаллизуются в структурных типах, характерных для минералов, подтверждая их кристаллохимическую устойчивость.

Работа поддержана грантом РФФИ, проект 99-03-32788.

Список литературы

1. Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. и др. // Журн. структурн. химии. 1996. Т. 37.
2. Pasero M., Perchiazzi N. // Mineral. Mag. 1996. V. 60. P. 833—836.
3. Teske C. L. // Z. Naturforsch. 1974. B. 29b. S. 16—19. № 6. С. 1137—1166.
4. Бокий Г. Б., Загальская Ю. Г., Победимская Б. А. // В сб. «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов». Новосибирск: Ред.-изд. отд. СО РАН СССР, 1964. С. 94—115.
5. Победимская Б. А., Каплунник Л. Н., Петрова И. В. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. кристаллохим. 1991. Т. 25. С. 119—220.
6. King H. R., Previtt C. T. // Amer. Mineralogist. 1979. V. 64. P. 1265—1271.
7. Heyding R., MacLaren M. R. // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. P. 841—848.
8. Bayliss P. // Amer. Mineralog. 1977. V. 62. P. 1168—1172.
9. Finklea S., Leconte C., Amma E. // Acta crystallogr. 1976. V. 32. P. 529—537.
10. Brostigen G., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 1925—1940; Buerger M. J. // Z. Krist. 1937. V. 97. P. 504—513.
11. Friauf J. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 3107—3114.

12. Бацанов С. С. // Журн. неорганич. химии. 1991. Т. 36. Вып. 12. С. 3015—3037.
13. Stingl Th., Muller B., Lutz H. D. // Z. Krist. 1992. B. 202. S. 161—162.
14. Yanagisawa S., Tashiro M., Anzal S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 943—946.
15. Stingl Th., Muller B., Lutz H. D. // Z. Krist. 1992. B. 202. S. 163—164.
16. Schnering H. G., Goh N. K. // Naturwissenschaften. 1974. B. 61. S. 272.
17. Hulliger F., Siegrist T. // Z. Naturforsch. 1981. B. 36B. S. 14—15.
18. Li J., Guo H.-Y., Prosperio D. M., Sironi A. // J. Solid State Chem. 1995. V. 117. P. 247—255.
19. Fleet M. E. // Z. Krist. 1975. B. 142. S. 332—346.
20. Jobic S., Deniard P., Brec R., Rouxel J. // J. Solid State Chem. 1990. V. 89. P. 315—327.
21. Dickinson R. G., Pauling L. // J. Amer. Chem. Soc. 1923. V. 45. P. 1466—1471.
22. Hassel O. // Z. Kristallogr. 1925. B. 61. S. 92—99.
23. Meetsma A., Wiegers G. A., Haange R. J., de Boer J. L. // Acta Crystallogr. 1990. V. C46. P. 1598—1599.
24. Weiss Al., Weiss Ar. // Z. Anorg. Chem. 1953. B. 273. S. 124—128.
25. Furuseth S., Selte K., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. №1. P. 257—258.
26. Powell B. M., Torrie B. H. // Acta Crystallogr. 1983. V. C39. P. 963—965.
27. Schutte W. J., de Boer J. L. // Acta Crystallogr. 1988. V. B44. P. 486—494.
28. Белов Н. В. // В кн. «Очерки по структурной минералогии». М: Недра, 1976. С. 304.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА СВИНЦА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

*Б. И. Заднепровский, Е. В. Полянский, И. А. Каменских,
В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, И. Н. Шпиньков,
G. Zimmerer, M. Kirm*

Введение

Одним из основных потребителей кристаллических сцинтилляторов являются экспериментальные установки физики высоких энергий. В настоящее время к этим материалам в качестве наиболее значимых предъявляются требования короткого времени затухания люминесценции, малой радиационной длины, высокой радиационной стойкости, низкой себестоимости производства кристаллов достаточно крупных размеров и др. Хорошее сочетание именно этих параметров обусловило огромный практический интерес к кристаллам вольфрамата свинца, несмотря на его крайне низкий квантовый (и энергетический) выход люминесценции. Определенные недостатки присущи и другим, в том числе и широко применяемым $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CdWO_4 , сцинтилляторам, что оставляет задачу поиска новых материалов этого класса по-прежнему весьма актуальной. В данной связи известные эпизодические исследования сцинтилляционных свойств природных кристаллов сульфата свинца PbSO_4 (англезита) [1—3] заставляют обратить на него более пристальное внимание как на возможно перспективный сцинтилляционный материал. Учитывая это, нами были синтезированы мелкокристаллические образцы PbSO_4 и исследованы их люминесцентные свойства. Экспериментальные данные получены на установке SUPERLUMI [4], находящейся на канале синхротронного излучения Гамбургской лаборатории HASYLAB.

Кристаллы PbSO_4 и синтез образцов

Кристаллы PbSO_4 относятся к ромбической сингонии и принадлежат к структурному типу барита. Имеют две полиморфные модификации — низкотемпературную (α) и высокотемпературную (β). В природе встречаются в виде прозрачных, бесцветных или окрашенных кристаллов англезита. Согласно известной диаграмме состояния системы $\text{PbO}—\text{SO}_3$ [5], кристаллический сульфат свинца

плавится при 1087°C с разложением и при 866°C испытывает структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$. Ряд характеристик PbSO_4 , измеренных на природных образцах, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства PbSO_4

Параметры элементарной ячейки, Å [6, 7]:	
a_0	8.45
b_0	5.38
c_0	6.93
Температура плавления, °C [7]	1087
Плотность, г/см ³ [7]	6.1—6.4
Твердость по шкале Мооса [6]	2.5—3.0
Показатели преломления [7]:	
n_o	1.877
n_e	1.822
Растворимость в воде при 25°C, ppm [7]	45

Об искусственном выращивании кристаллов сульфата свинца имеется лишь ограниченное число кратких сообщений [8—10]. Во всех случаях использовали методы, основанные на обменных реакциях в водных растворах или гелях между свинец- и сульфат-ионысодержащими исходными компонентами. Были получены монокристаллы низкотемпературной α -фазы PbSO_4 с максимальными размерами 3—4 мм. Выращивание кристаллов PbSO_4 какими-либо другими методами неизвестно.

Нами для синтеза кристаллов сульфата свинца был также использован метод химических реакций в водной среде. Исходными компонентами служили 0.01-молярные водные растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Процесс проводили при комнатной температуре. Для предотвращения создания высоких локальных пересыщений и массового образования тонкодисперсного осадка PbSO_4 исходные растворы добавляли в кристаллизатор с дистиллированной водой по каплям при постоянном перемешивании всей ее массы. Скорость добавления в течение всего цикла поддерживалась постоянной 6.0—7.5 мл/сутки, что соответствовало концентрациям Pb^{2+} - и SO_4^{2-} -ионов в среде не более 40—50 ppm. В этих условиях спонтан-

ное зародышеобразование было стационарным и не имело лавинного характера. Возникавшие кристаллы по мере увеличения массы опускались на дно сосуда, где продолжали расти, достигая за 6—7 суток размеров 0.3—0.5 мм. Полученные кристаллы были хорошо сформированы, вытянуты по оси c и содержали гранные формы $\{201\}$ и $\{011\}$, что отвечало описанию природных образцов [6]. Рентгенодифракционным анализом установлено их соответствие α -модификации PbSO_4 , каких-либо побочных фаз не обнаружено. Расчитанные по рентгенограммам параметры элементарной ячейки и плотность составили $a_0 = 8.465 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.353 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.938 \pm 0.001 \text{ \AA}$; $\rho = 6.452 \pm 0.004 \text{ г/см}^3$, что хорошо совпало с известными данными.

Люминесценция сульфата свинца

Все предыдущие исследования люминесцентных свойств PbSO_4 были выполнены только на природных образцах [11, 12]. Указывалось, что тип свечения собственный. Не конкретизируя структуру собственных центров рентгенолюминесценции, отмечалось лишь, что широкая фиолетово-зеленая полоса $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$ обусловлена излучательным распадом анионного экситона, возникшего вследствие рекомбинации электрона с дырочно-кислородным радиационным центром [11]. При фотовозбуждении для кристаллов PbSO_4 зафиксировано зеленое свечение с $\lambda_{\text{max}} \cong 530 \text{ нм}$. Недавними исследованиями люминесцентных и сцинтилляционных свойств PbSO_4 , проведенными с использованием синхротронного излучения [2, 3], показано, что максимум эмиссии при температурах 300 К и 170 К лежит вблизи 340 нм. При комнатной температуре присутствуют два компонента 26 и 135 нс, при 170 К — один 300 нс.

Полученные нами данные свидетельствуют, что спектр люминесценции неактивированного сульфата свинца (рис. 1) при низких температурах состоит из двух широких перекрывающихся полос с максимумами 340 нм (ультрафиолетовая полоса) и 380 нм (синяя полоса свечения). Полосы могут быть выделены при возбуждении квантами различных энергий (ниже и выше края фундаментального поглощения).

При более высокоэнергетичном возбуждении две полосы сливаются в одну с максимумом около 345 нм. Обе полосы свечения испытывают сильное температурное тушение: при понижении тем-



Рис. 1. Спектр люминесценции кристаллов PbSO_4 .

пературы от 300 К до 50 К интенсивность свечения увеличивается более чем на два порядка. Тем не менее, уже при комнатной температуре интенсивность люминесценции сульфата свинца выше, чем у германата висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) и существенно выше, чем у вольфрамата свинца.

Из-за сильного перекрытия полос свечения непосредственно измерить спектры возбуждения каждой из них не представляется возможным. На рис. 2 представлены экспериментальные спектры квантового выхода свечения 340 нм и 460 нм.

Учитывая стносительный вклад полос люминесценции, показанных на рис. 1, на указанных длинах волн, из экспериментальных кривых можно получить спектры возбуждения люминесценции каждой из основных полос (рис. 3).

Различное поведение квантового выхода двух полос люминесценции выше порога фундаментального поглощения свидетельствует о разных механизмах передачи энергии центрам свечения синей и ультрафиолетовой полос. Уменьшение квантового выхода

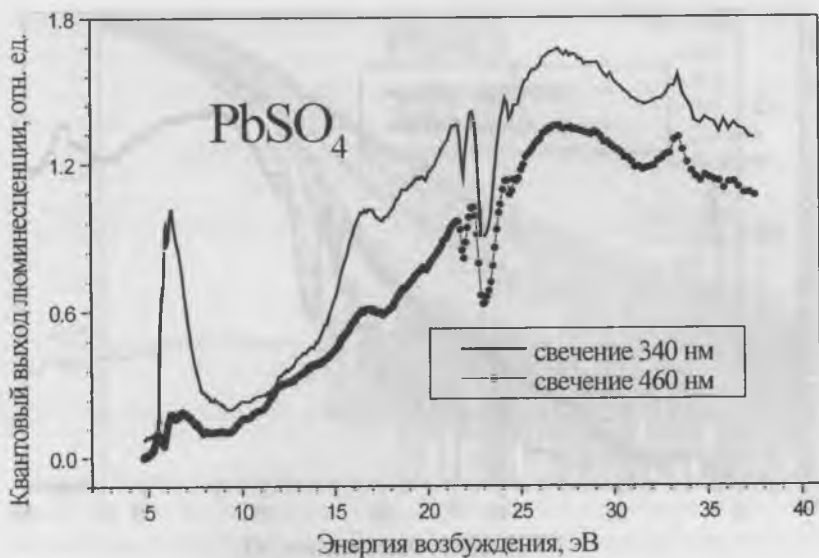


Рис. 2. Экспериментальные зависимости квантового выхода люминесценции кристаллов PbSO_4 .

ультрафиолетовой полосы в области 7—12 эВ свидетельствует об экситонном механизме передачи энергии. Рост квантового выхода синей полосы в указанной области энергий означает, что возбуждение центров синей люминесценции происходит за счет последовательного захвата свободных электронов и дырок, образовавшихся в результате поглощения кванта возбуждающего излучения (смотри [13]). Следует отметить ряд особенностей, наблюдающихся в спектрах возбуждения люминесценции: увеличение квантового выхода люминесценции ультрафиолетовой полосы, начиная с 12 эВ, которое может быть обусловлено ударным возбуждением вторичных экситонов; резкое увеличение квантового выхода, начиная с 14 эВ — порог неупругого электрон-электронного рассеяния (энергия первичного электрона или дырки достаточно велика для создания вторичной электрон-дырочной пары) и замедление роста квантового выхода вблизи 16 эВ. Как правило, в кристаллах с узкой валентной зоной, замедление роста квантового выхода позволяет оценить

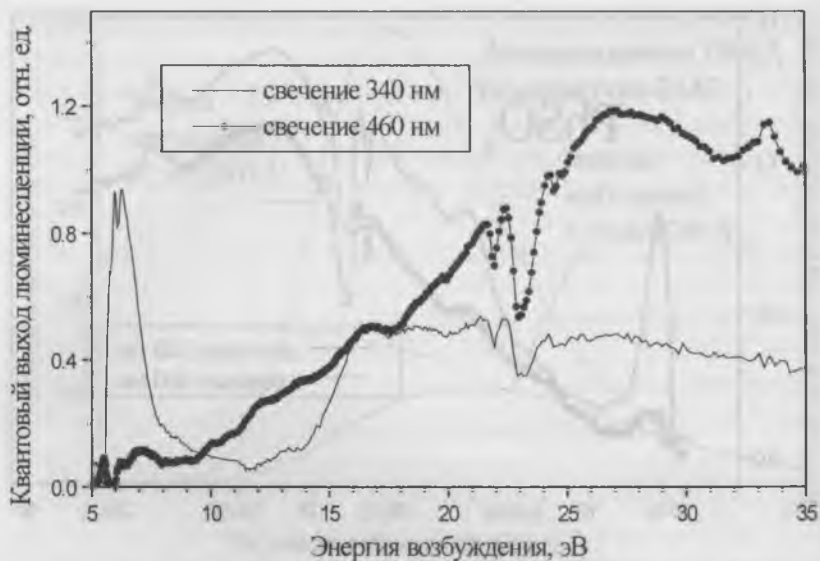


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции PbSO_4 в полосах 340 и 460 нм.

ширину валентной зоны. Однако для кристаллов с комплексным оксианионом ширина валентной зоны составляет не менее 5—6 эВ, поэтому можно предположить, что эта особенность связана со структурой зоны проводимости PbSO_4 . Мы предполагаем, что нижние состояния зоны проводимости сформированы состояниями свинца (как и в случае PbWO_4), и разность энергий между порогом неупругого рассеяния и замедлением роста квантового выхода ($16 - 14 = 2$ эВ) указывает на ширину свинцовой подзоны на дне зоны проводимости. Эта интерпретация подтверждается сравнительным анализом спектров отражения CaSO_4 и природных кристаллов англезита, выполненным в работе [14]. Резкие провалы на 22 и 23 эВ характерны для многих соединений свинца и связаны с возбуждением катионных экситонов (см., например, [15, 16]).

Температурная зависимость кинетики затухания люминесценции показана на рис. 4. При изменении температуры от комнатной до температур жидкого гелия постоянная времени затухания люминесценции изменяется от 30 нс до нескольких мкс.

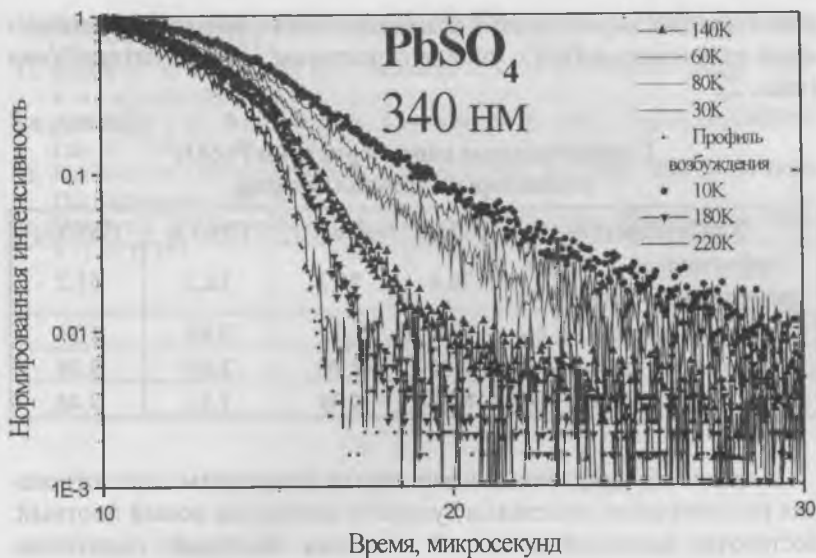


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции PbSO_4 при различных температурах.

Заключение

Настоящая работа является первым опытом исследования люминесцентных свойств синтетических кристаллов сульфата свинца. На мелкокристаллических образцах PbSO_4 получены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, измерена кинетика затухания люминесценции при различных температурах. Наличие двух полос свечения ($\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ нм}$ и 380 нм) и различное поведение квантового выхода каждой из них указывает на присутствие не менее двух типов конкурирующих центров люминесценции, характеризующихся различными механизмами передачи энергии. Существенно, что по интенсивности свечения PbSO_4 не уступает (по крайней мере) $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и значительно превосходит вольфрамат свинца. По «скоростным» свойствам кристаллы сульфата свинца несколько проигрывают PbWO_4 , но намного «быстрее» чем $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, CdWO_4 и большинство других распространенных тяжелых кристаллов-сцинтилляторов. Вместе с тем, по ряду своих фун-

даментальных характеристик взаимодействия с высокоэнергетическими излучениями PbSO_4 вполне сопоставим с этими материалами (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительные характеристики PbSO_4
и некоторых сцинтилляторов

Характеристика	PbSO_4	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	PbWO_4	CdWO_4
Эффективный атомный номер (по фотоэффекту)	70.4	71.7	78.2	61.2
Радиационная длина, см	1.30	1.12	0.89	1.34
Радиус Мольера, см	2.65	2.70	2.09	3.08
Критическая энергия, МэВ	8.24	8.09	7.51	9.48

В целом же полученные нами первые результаты дают основания рассматривать кристаллы сульфата свинца как новый плотный, достаточно высокоэффективный и весьма «быстрый» сцинтиллятор, имеющий перспективы получить широкое распространение. Однако реализация этих перспектив возможна только в случае успешного синтеза кристаллов PbSO_4 больших размеров.

Список литературы

1. Blasse G. Energy transfer phenomena in lead sulphate // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 299—302.
2. Firk. F. W. K. A comparative study of the scintillation response of natural crystals of anglesite (PbSO_4) and cerussite (PbCO_3) // Nucl. Instr. Meth. 1990. V. A297. P. 532—533.
3. Moses W. W., Derenzo S. E., Schlichta P. Scintillation properties of lead sulfate // Trans. Nucl. Sci. 1992. V. № S-39. P. 1190—1194.
4. Zimmerer G. // Nucl. Instr. and Meth. 1991. V. A308. P. 178.
5. Jeager F. M., Germs H. C. // Zs. Anorg. Allgem. Chem. 1921. B. 119. № 2. S. 152.
6. Бетехтин А. Г. Минералогия. М.: Гос. изд. геологич. литер., 1950. 956 с.
7. Справочник химика. Т. 1. М.—Л.: Гос. научн.—техн. изд. химич. литер., 1962. С. 448, 812; Т. 2. С. 196.
8. Чирвинский П. К. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев: Императорский университет св. Владимира, 1903—1906. 638 с.
9. Вильке К.—Т. Методы выращивания кристаллов. Л.: Недра, 1968, 422 с.
10. Пател А. Р., Блат Х. Л. Выращивание монокристаллов сульфата свинца в гелях // В кн.: «Рост кристаллов». Т. 12. М.: Наука, 1977. С. 120—123.
11. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 286 с.

12. Спектры люминесценции минералов. Составитель Б. С. Горобец. М.: Мин. Гео. СССР, 1981. 153 с.
13. Belskiy A. N., Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V. et al. // *Physica Scripta*. 1990. V. 41. P. 530—536.
14. Бельский А. Н., Васильев А. Н., Каменских И. А. и др. // Труды ВНИИСИМС. Том XV. 1998. С. 75.
15. Kolobanov V., Becker J., Runne M. et al. // *Proc. Int. Conf. SCINT-95, Delft, The Netherlands*. 1996. P. 249.
16. Shpinkov I. N., Kamenskikh I. A., Kirm M. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1998. V. 170. P. 167.

**ПРОЯВЛЕНИЯ ИОННЫХ ЛОВУШЕК И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИОНОВ
У ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ДИЭЛЕКТРИК—ПОЛУПРОВОДНИК
В ХАРАНТЕРИСТИКАХ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗОЛЯТОРА И ТЕРМОГЕНЕРАЦИИ
НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МДП—СТРУКТУРАХ**

*Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, Н. Ф. Кухарская, А.И. Медовой,
Г. В. Чучева*

Особенности ионного транспорта в изолирующем слое на поверхности полупроводника свидетельствуют о наличии пограничных электронно-ионных реакций, обуславливающих нейтрализацию положительных ионов, «прижатых» поляризующим полем к границе раздела (ГР) полупроводник—диэлектрик. Между тем интерпретация результатов исследований термостимулированной деполяризации (ТСД) основывается либо на представлениях о существовании на ГР «классических» ионных ловушек, либо на механизмах объемного транспорта ионов через диэлектрический слой. В обоих случаях эффекты ионно-электронного взаимодействия у ГР исключаются из рассмотрения. В этой связи качественно и количественно анализируются проявления ионных ловушек, эффектов нейтрализации ионов и генерации неосновных носителей заряда (ННЗ) в температурных зависимостях тока $J(T)$ и высокочастотной емкости $C(T)$ МДП-структур в процессе их ТСД.

Пусть в диэлектрическом слое на поверхности электронного полупроводника присутствуют подвижные положительные однократно заряженные ионы. В поляризующих полях в равновесных условиях все они сосредоточены у ГР полупроводник—диэлектрик и захвачены ловушками. При достаточно сильном обогащении приповерхностной области полупроводника ионный заряд может быть частично или полностью нейтрализован электронами слоя обогащения. Будем считать, что деполяризующее поле приводит к обеднению поверхности полупроводника основными носителями заряда, что время пролета ионов через изолирующий слой мало по сравнению с временем их захвата на ловушки (эти условия заведомо реализуются в достаточно сильных деполяризующих полях), и что в рассматриваемой области температур при образовании нейтральных ассоциатов (НА) ион + электрон последние всегда ока-

жутся связанными на ловушках, т. е. у ГР в локализованных состояниях могут находиться либо НА, либо ионы, причем покидать ловушку способен только ион. Таким образом, в общем случае деполяризация будет лимитироваться двумя процессами — освобождением ионов из ловушек и распадом НА или за счет переходов электронов в зону проводимости полупроводника, или за счет их рекомбинации с дырками. Кинетика деполяризации описывается уравнениями:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{N_i}{\tau_i} e^{-E/kT}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & -N_i \left\{ \frac{e^{-E_i/kT}}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_C} \left[\frac{N_d}{N_C} e^{-U/kT} + e^{-E_0/kT} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\tau_V} \left[e^{-(E_g - E_0)/kT} + \frac{p}{N_V} \right] \right\} + n \left[\frac{1}{\tau_C} e^{-E_0/kT} + \frac{1}{\tau_V} \cdot \frac{p}{N_V} \right], \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dp_s}{dt} = & \frac{1}{\tau_V} \left\{ N_i \left[e^{-(E_g - E_0)/kT} + \frac{p}{N_V} \right] - \frac{N \cdot p}{N_V} \right\} + \\ & + \frac{N_D \cdot (z_2 - z_1)}{\tau_{DC}} e^{-E_D/kT} \left(1 - e^{(E_g - U)/kT} \cdot \frac{N_d p}{N_C N_V} \right). \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь N , N_i и p_s — поверхностные плотности захваченных ловушками ионов и НА (N), ионов (N_i) и дырок (p_s), N_d и p — объемные концентрации доноров в полупроводнике и дырок непосредственно на его ГР с диэлектриком; t — время; E_i , E_0 и E_D — энергии активации ионных ловушек, выброса электронов с НА и генерации дырок через объемный центр в полупроводнике с концентрацией N_D ; E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника; U — поверхностный (обедняющий) изгиб зон в полупроводнике; T — температура; k — постоянная Больцмана; τ_i^{-1} , τ_C^{-1} , τ_{DC}^{-1} , τ_V^{-1} , τ_{DV}^{-1} — частотные факторы вероятностей опустошения ионных ловушек (τ_i^{-1}) и электронных переходов с НА (τ_C^{-1}) и с объемного центра генерации дырок (τ_{DC}^{-1}) в зону проводимости полупроводника, и из валентной зоны полупроводника на НА (τ_V^{-1}) и на объемный центр (τ_{DV}^{-1}); координаты z_1 , z_2

области объемной генерации дырок в приповерхностном слое обеднения полупроводника шириной W , определяются из соотношений:

$$\frac{U}{kT} = \frac{(W - z_1)^2}{2L_d^2} + \ln \left(\frac{pe^{(E_g - E_D)/kT}}{N_V} + 1 \right),$$

$$\frac{(W - z_2)^2}{2L_d^2} = \frac{E_g - E_D - F}{kT} + \ln \theta, \quad (4)$$

где $L_d = (\epsilon_s kT / 4\pi q^2 N_d)^{1/2}$ — длина Дебая; ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника; q — элементарный заряд, $F = kT \ln(N_c/N_d)$ — энергия Ферми в объеме полупроводника; $\theta = \tau_{pV} / \tau_{pC}$. Связь между p , p_s , W и U находится из эмпирической аппроксимации (с точностью ~1%), выражаемого в квадратурах решения уравнения Пуассона [1]:

$$p = \frac{2\pi q^2}{\epsilon_s kT} (p_s^2 + 2p_s N_d W),$$

$$\frac{U}{kT} = \frac{W^2}{2L_d^2} + 2 \ln \left(\frac{p_s}{N_d W} \right). \quad (5)$$

Систему (1)–(5) замыкает уравнение электронейтральности

$$qV_g = U + \frac{4\pi q^2 h}{\epsilon_i} (N_i + p_s + N_d W), \quad (6)$$

$V_g = \text{const}$ — потенциал полевого электрода; h и ϵ_i — толщина и диэлектрическая проницаемость изолирующего слоя. Релаксационные сигналы — $J(T, U)$ и $C(T, U)$ определяются выражениями:

$$J = \frac{qN_i e^{-E_i/kT}}{\tau_i} + q \frac{d}{dt} (N_i + p_s + N_d W),$$

$$C^{-1} = C_i^{-1} + C_s^{-1},$$

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{4\pi W},$$

$$C_s = \frac{\epsilon_s}{4\pi W}.$$

Проанализируем зависимости $J(T, U)$ и $C(T, U)$, для режима ТСД ($T = T_0 + \beta t$, T_0 — начальная температура; $\beta = \text{const}$ — скорость нагрева), полученные путем численного решения системы уравнений (1)–(6) для Si—МОП—структуры с типичными параметрами: $h = 10^{-5}$ см, $\alpha_i = 3.9$, $N_d = 10^{15}$ см $^{-3}$, $\alpha_s = 11.9$, $E_g = 1.12$ эВ, $N_c = 2.8 \cdot 10^{19} (T/300)^{3/2}$ см $^{-3}$, $N_v = 1.04 \cdot 10^{19} (T/300)^{3/2}$ см $^{-3}$, $N_D = 10^{15}$ см $^{-3}$. Расчеты проводились для $T_0 = 100$ К в системе безразмерных переменных — t/τ_i , N/N_0 , N_i/N_0 , p_s/N_0 , $W/N_0 N_d^{-1}$, $z_1/N_0 N_d^{-1}$, $z_2/N_0 N_d^{-1}$, где N_0 — начальная ($t = 0$) суммарная поверхностная плотность ионов и НА. Приводимые далее значения тока и емкости отнормированы: $\bar{J} \Rightarrow J/(qn_0\tau_i^{-1})$, $\bar{C}_s \Rightarrow C_s/(\alpha_s/4\pi N_0 N_d^{-1})$. Все предэкспоненциальные факторы считались равными ($\tau_i = \tau_c = \tau_{DC} = \tau_V = \tau_{DV}$).

В зависимости от соотношения между энергиями активации ионных ловушек E_i и энергией активации распада НА E_0 реализуются две ситуации. Если $E_i - E_0 \gg kT$, то в начале происходит распад НА, за которым следует освобождение из ловушек ионов, возникших вследствие распада НА; на кривой ТСД должны наблюдаться два пика тока — низкотемпературный (пик А) — электронный (распад НА) — и высокотемпературный (пик В) — ионный (опустошение ионных ловушек). Если $E_0 - E_i \gg kT$, то лимитирующей стадией ТСД является распад НА, и на кривой ТСД должен проявляться единственный пик тока, содержащего как электронный, так и ионный компоненты. В принципе в обоих этих случаях может возникать не связанный с ионным транспортом пик тока, обусловленный генерацией дырок.

На рис. 1 для $N_0 = 10^{11}$ см $^{-2}$ и $E_i - E_0 \gg kT$ представлены кривые ТСД $J(T)$ в функции от величины начального изгиба зон в полупроводнике U_0 . Ток ТСД описывает два пика — пик А (НА), с возрастающей при увеличении U_0 амплитудой, и пик В (опустошение ионных ловушек), амплитуда которого слабо зависит от U_0 . С ростом U_0 пик А смещается к высоким температурам, становясь все более асимметричным, а пик В — в сторону низких температур, все более симметризуясь. Такое поведение обусловлено тем, что при малых U_0 НА в области пика А распадаются не полностью вследствие установления квазиравновесия в электронной подсистеме у ГР за счет уменьшения изгиба зон из-за увеличения плотности ионного заряда; при $U_0/300k = 15$ распадается $\approx 20\%$ НА (рис. 1, зависи-

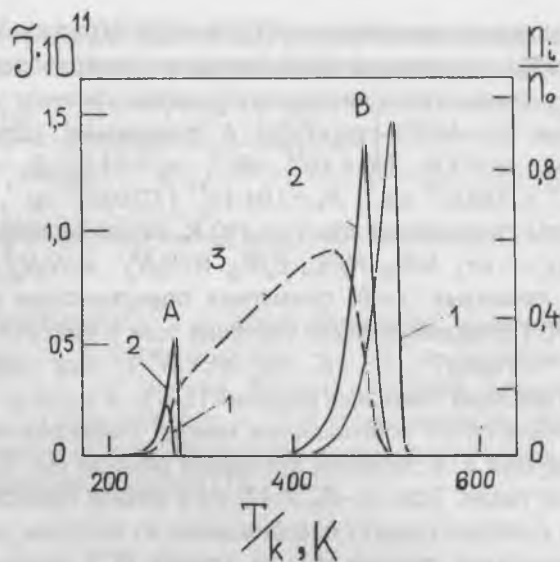


Рис. 1. Кривые ТСД $\tilde{J}(T)$ при различных начальных изгибах зон U_0 (1, 2) и типичная зависимость плотности ионов у ГР N_i от температуры (3).
 Параметры расчета: $N_0 = 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $E_f/300k = 38$ (0.98 эВ), $E_D/300k = 23$ (0.59 эВ), $E_T/300k = 30.3$ (0.78 эВ). $U_0/300k = 15$ (0.39 эВ, кривые 1, 3) и 60 (1.55 эВ, кривые 2).

мость $N_i(T)$, кривая 3]. С ростом U_0 квазиравновесие достигается при все более высоких температурах и плотностях ионов, образовавшихся вследствие распада НА (при $U_0/300k = 60$ распадаются уже все НА). Следовательно, рост амплитуды пика А связан с увеличением количества распадающихся НА, а его сдвиг — со все более поздним приходом системы к квазиравновесию. При наибольших изгибах зон квазиравновесие наступает после полного распада НА, так что пик А приобретает асимметричную форму, характерную для кинетики ТСД первого порядка. Пик В возникает вследствие опустошения ионных ловушек. Поэтому при малых U_0 уход иона от ГР стимулирует увеличение изгиба зон, и, тем самым, сдвиг квазиравновесия электронной подсистемы в сторону интенсификации распада НА, обуславливающего дозаполнение опустошающихся ионных ловушек. Наблюдательно это проявляется в «затяжке» опустошения ловушек, которая тем меньше, чем больше на-

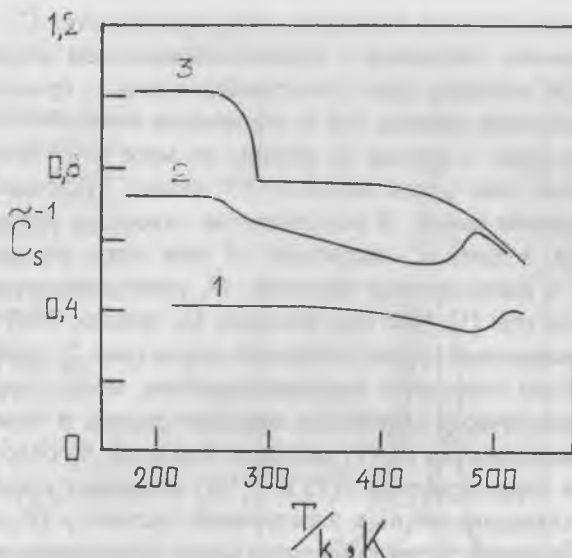


Рис. 2. Температурные зависимости обратной емкости слоя обеднения полупроводника C_s^{-1} при $U_0/300k = 5$ (0.13 эВ), 15 (0.39 эВ) и 30 (0.77 эВ) для кривых 1, 2 и 3 соответственно. Значения N_0 , E_i , E_0 и E_D — те же, что и на рис. 1.

чальный изгиб зон U_0 . В результате с ростом U_0 пик В сдвигается к низким температурам. При больших U_0 становится существенной генерация дырок, которая происходит в условиях квазиравновесия (поскольку $E_i - E_0 \gg kT$, время генерации дырок значительно меньше времени жизни ионов на ловушках). Опустошение ионных ловушек вызывает увеличение изгиба зон и, тем самым, дополнительную генерацию дырок, так что симметризация пика В с ростом U_0 связана с вкладом дырок в ток ТСД, который наиболее существенен на спадающей ветви пика.

Зависимости $C_s^{-1}(T)$, т. е. зависимости от T ширины слоя обеднения полупроводника W , демонстрирует рис. 2. При малых U_0 , когда генерация дырок малосущественна, начальное и конечное зарядовые состояния ГР практически одинаковы: дырочный заряд на ГР до ТСД равен нулю и близок к нему после ее завершения. Поэтому близки начальное и конечное значения C_s . При больших U_0 роль ге-

нерации дырок заметно возрастает, и на зависимостях \bar{C}_s^{-1} возникают «ступеньки», связанные с резким сокращением ширины слоя обеднения W , которая, если U_0 не слишком велико, продолжает сужаться вследствие распада НА и увеличения поверхностного ионного заряда (рис. 1, кривая 3). Однако по мере опустошения ионных ловушек темп ухода ионов от ГР падает, становясь меньше темпа генерации дырок. В результате на «хвостах» кривых $\bar{C}_s^{-1}(T)$ проявляется подъем и следующий за ним спад, обусловленные переходом к равновесному значению W , уменьшающемуся с ростом температуры [1]. При еще больших U_0 процесс ТСД после завершения начальной стадии генерации дырок (рис. 2, кривая 3, резкая ступенька) становится квазиравновесным, место ушедшего от ГР иона практически мгновенно занимает дырка, и нарастающая ветвь на зависимостях $\bar{C}_s^{-1}(T)$ исчезает. С ростом N_0 более сильное влияние на характеристики $\bar{J}(T)$ и $\bar{C}_s^{-1}(T)$ оказывает процесс установления квазиравновесия в электронной системе у ГР, тогда как процесс генерации дырок становится менее существенным. Поэтому при возрастании N_0 доля НА, распадающихся в области пика А, снижается, а отношение амплитуд пиков А и В резко падает, так что в условиях реального эксперимента на фоне пика В пик А может оказаться неразрешенным.

В случае $E_0 - E_i \gg kT$ проявляется единственный пик $\bar{J}(T)$. Поскольку в расчете принималось $E_0 - E_D \gg kT$, ТСД протекает в условиях квазиравновесия у ГР как электронной, так и дырочной подсистем, и амплитуда пика тока возрастает с увеличением U_0 (рис. 3). В этих условиях распад НА происходит в основном за счет их комбинации с дырками, накопление которых у ГР становится возможным только после полного распада НА. Ток ТСД лимитируется исключительно темпом генерации дырок, определяемым величиной E_D . Следовательно, энергия активации ионного тока на нарастающей ветви кривых ТСД оказывается равной именно E_D (а не E_i или E_0), т. е. она не имеет непосредственного отношения к ионным процессам. При этом возникает нетипичная для ТСД ситуация — нарастающая ветвь пика тока определяется не уменьшением с ростом T времени жизни ионов на ловушках, а увеличением плотности ионов N_i , зависящим от баланса потоков распада НА (за счет комбинации захваченных электронов с дырками) и выброса ионов с

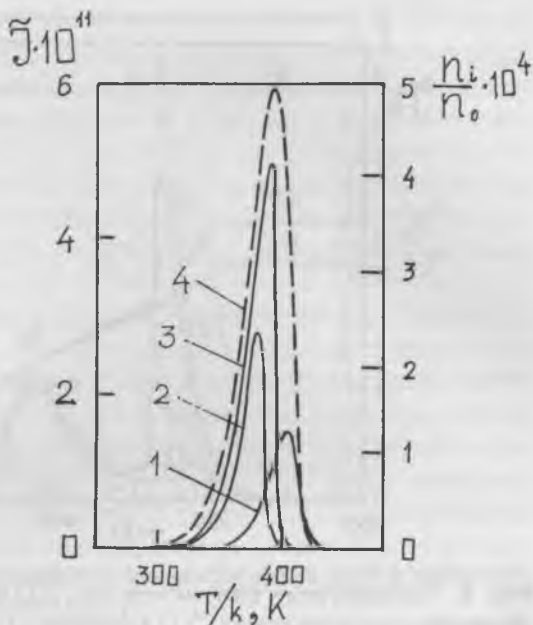


Рис. 3. Кривые ТСД $J(T)$ при различных начальных изгибах зон U_0 (1—3) и типичная зависимость плотности ионов у ГР N_i от температуры (4).

Параметры расчета:

$$N_0 = 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2},$$

$$E_i / 300k = 23 \text{ (0.59 эВ)},$$

$$E_0 / 300k = 38 \text{ (0.98 эВ)},$$

$$E_D / 300k = 30.3 \text{ (0.78 эВ)},$$

$$U_0 / 300k = 15 \text{ (0.39 эВ)},$$

кривые 1, 4), 30 ($U_0 = 0.77$ эВ, кривая 2) и 60 ($U_0 = 1.55$ эВ, кривая 3).

ловушек. При этом существенного накопления ионов на ловушках не происходит и ток ТСД практически пропорционален N_i (кривая 4 на рис. 3). Зависимости $\bar{C}_s^{-1}(T)$ отражают процесс квазиравновесного накопления дырок у ГР, и имеют вид, аналогичный кривой 3 на рис. 2.

Проанализируем теперь зависимости $J(T, U)$ и $C(T, U)$ в условиях, когда нейтрализация ионов не существенна, а пик термостимулированного тока, обусловленного генерацией ННЗ, предшествует пику тока ТСД. Интерес к такой задаче стимулирован рядом обстоятельств. Во-первых, нейтрализация ионов на ГР не бывает полной: плотность ионов достигает 20 % от общего числа частиц (ионов и НА) [2]; во-вторых, вероятность туннельного обмена НА — валентная зона может оказаться достаточно малой, а тогда, в отличие от рассмотренного выше случая, генерация дырок будет протекать в неравновесном режиме после термораспада НА ($E_0 < E_D$, E_D) и появления у ГР положительного ионного заряда; наконец, противоположный случай (пик тока ТСД предшествует пику гене-

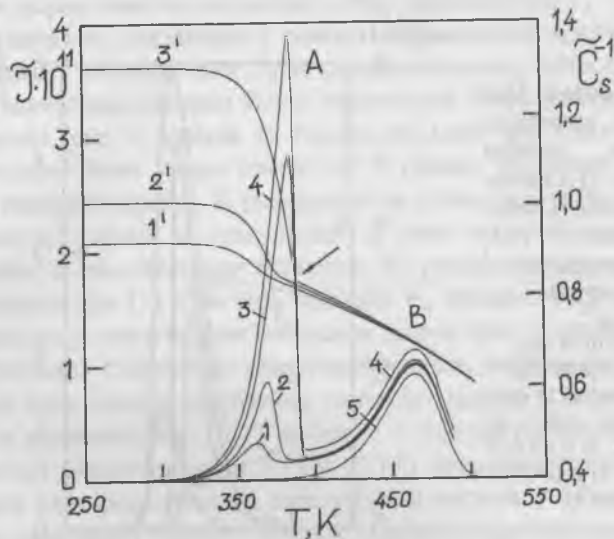


Рис. 4. Температурные зависимости тока $\bar{J}(T)$ и обратной емкости слоя обеднения полупроводника $\bar{C}_s^{-1}(T)$ в функции от начального изгиба зон U_0 (кривые 1—5 и 1'—3' соответственно); 1, 1' — $U_0/300k = 25$; 2, 2' — 30; 3, 3' — 50. Кривая 4 — $\bar{J}(T)$ без компонента тока, обусловленного сокращением с температурой ширины слоя обеднения W . Кривая 5 — компонент тока ионной термодеполяризации $q\beta dN/dT$. Параметры расчета приведены в подписи к рис. 1.

рации ННЗ) менее интересен, ибо при этом исключается возможность наблюдений воздействия ионов на процесс генерации ННЗ. Поскольку скорость формирования поверхностного канала инверсии весьма критически зависит от физико-химических свойств межфазной границы, следует ожидать, что исследования кинетики генерации ННЗ при ТСД МДП-структур обеспечат новые возможности развития эффективных методов исследования механизмов генерации ННЗ, процессов ионного транспорта в диэлектрических слоях, диагностики качества ГР и контроля уровня ионных загрязнений диэлектрика.

В рассматриваемых условиях система уравнений (1)—(6) и соответствующие численные расчеты существенно упрощаются. На рис. 4 представлены кривые $\bar{J}(T)$ и $\bar{C}_s^{-1}(T) \propto W(T)$ в функции от U_0 .

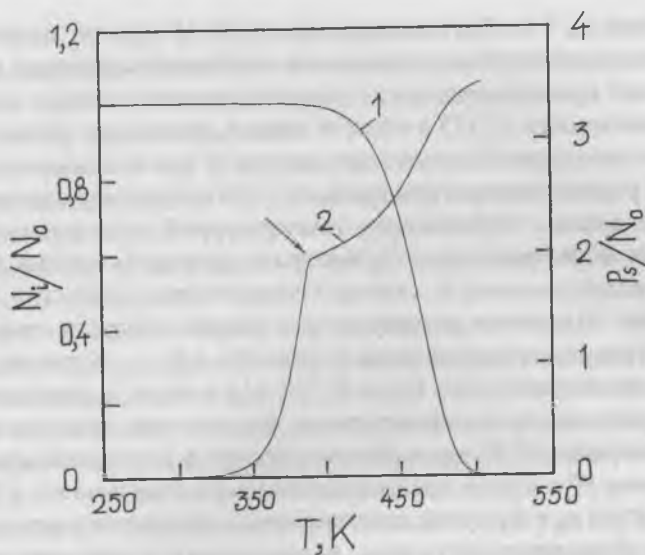


Рис. 5. Температурные зависимости плотностей дырок $p_s(T)$ и ионов $N_i(T)$ для $U_0/300k = 50$ (см. подпись к рис. 4)

Ток $\bar{J}(T)$ описывает резко асимметричный низкотемпературный пик А и практически симметричный высокотемпературный пик В. При увеличении U_0 амплитуда пика А нарастает, и его максимум смещается к высоким температурам. Между тем амплитуда пика В и положение его максимума заметно не изменяются, откуда, и из условия нормировки $\bar{J} \Rightarrow J/(qn_0\tau_i^{-1})$, вытекает, что в пике А ток $J \sim N_0$. На рис. 5 приведены зависимости $p_s(T)$ и $N_i(T)$ для $U_0/300k = 50$. Из сопоставления рис. 4 и 5 явствует, что пик А обусловлен термогенерацией дырок, а пик В — опустошением ионных ловушек. Последнее — независимый процесс, тогда как генерация дырок и перестройка слоя обеднения (сокращение его ширины) — самосогласованы (поверхностный изгиб зон возрастает при уменьшении N_i и падает при накоплении у ГР дырок). В результате пик В приобретает нетрадиционную для принятой здесь мономолекулярной кинетики опустошения ионных ловушек симметричную форму, а энергия активации тока на стадии его начального нарастания определяется

величиной E_i , а не E_D , поскольку $E_i - E_D \gg kT$. Неучет данных обстоятельств может быть источником ошибочной трактовки пика В с позиций проявления ионных ловушек, распределенных по энергии. Зависимости $\bar{C}_s^{-1}(T)$ в области пика А описывают резкие «ступеньки» вследствие быстрого сокращения W при накоплении дырок у ГР. С ростом температуры кривые $\bar{C}_s^{-1}(T)$ постепенно сливаются в единую линию, отражающую температурный ход равновесного значения W . Возрастание с U_0 высоты и крутизны ступенек $\bar{C}_s^{-1}(T)$, как и амплитуды пика А, связано с увеличением «емкости» потенциального дырочного резервуара и с ростом скорости генерации дырок в результате расширения ее зоны $(z_1, z_2)|_{U=U_0}$. Характер поведения зависимостей $\bar{J}(T, U_0)$ и $\bar{C}_s^{-1}(T, U_0)$ в пике А согласуется с подтвержденными экспериментально физическими представлениями о генерации ННЗ через объемный центр в полупроводнике [1]. Изменение W с T не позволяет использовать зависимости $\bar{J}(T)$ для определения p_s и N_0 путем интегрирования термостимулированных кривых. Роль компонента тока, возникающего вследствие зависимости $W(T)$, иллюстрирует кривая 4 (ср. с кривой 3) на рис. 4; кривая 5 на этом рисунке — ток, обусловленный дрейфом ионов по диэлектрику от ГР к затвору $-q\beta dN/dT$ (см. также рис. 5). Амплитуда ионного пика заметно ниже амплитуды пика В на кривой 4. Более того, значения тока в пике В практически совпадают со значениями функции $-q\beta dp_s/dT$, т. е. этот ток является фактически «дырочным» (ср. с кривой $p_s(T)$ на рис. 5). Следовательно, интегрированием кривой 4 от T_0 до данной температуры \bar{T} можно найти количество дырок, накопившихся у ГР в интервале T_0, \bar{T} .

Применение развитого аппарата к исследованиям генерации ННЗ требует независимого определения семи параметров: $N_0, N_D, \tau_i, \tau_{DC}, \tau_{DV}, E_D$ и E_i . Процедура определения N_D, τ_{DC} и E_D развита в [1]. Частотный фактор τ_{DV}^{-1} в первом приближении можно принять равным τ_{DC}^{-1} . Аналогичную процедуру нетрудно реализовать и в отношении N_0, τ_i и E_i . При этом, однако, необходимо исключить вклад в пик В не только от изменения W с T , но и от «хвостов» тока от пика А, что достигается путем терморасчистки («фракционного нагрева» [3]) в режиме малых $U_0 < E_D - F$, когда накопления ННЗ у ГР в области пика А не происходит. В этих условиях ток в пике В в области его начального нарастания ($T \sim T_0$) описывается соотноше-

нием $J \cong qN_0\tau_i^{-1} \exp(-E_i/kT)$; наклон прямой $\ln J - T^{-1}$ определяет E_i , а ее пересечение с осью $T^{-1} = 0$ — величину $qN_0\tau_i^{-1}$. Оценку τ , легко сделать, найдя N_0 из независимых измерений, например, интегрированием тока термополяризации.

Сопоставим теперь результаты расчетов и экспериментов. Последние проводились по методике термостимулированного разряда МДП-конденсатора в режимах генерации ННЗ [1] и ионной деполяризации [3, 4] на (100)-n-Si-МОП-структурах: КЭФ-4.5 (концентрация доноров $N_d = 6.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) — термический окисел толщиной $h = 1180 \text{ \AA}$ — затвор (А1) площадью $S = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$. Образец поляризовался при 473 К (в течение 30 мин напряжением 10 В при положительном потенциале затвора), охлаждался до $T_0 \cong 100 \text{ К}$, после чего к затвору прикладывалось деполяризующее напряжение $V_{g0} < 0$ и в этом состоянии образец нагревался с постоянной скоростью $\beta \cong 0.17 \text{ град/с}$. В процессе нагрева по методике [5] регистрировались ток $I(T)$ и высокочастотная емкость структуры $C(T)$. Результаты экспериментов представлены на рис. 6, где приведена и зависимость $C_s^{-1}(T) = C^{-1}(T) - C_i$. Общая качественная корреляция данных расчетов (рис. 4) и опытов несомненна. Кривые $I(T)$ обнаруживают два пика тока — низкотемпературный А и высокотемпературный В. Амплитуда пиков А растет с увеличением степени начального обеднения, т. е. величины $|V_{g0}|$, тогда как амплитуды и положения максимумов пиков В практически неизменны. В области температур локализации пиков А зависимости $C(T)$ и $C_s^{-1}(T)$ описывают, как и на рис. 4, ступеньки. При $|V_{g0}| < 15 \text{ В}$, $C(|V_{g0}|) = C_i = \text{const} = 164 \text{ пФ}$, и на кривых ТСД пик А не проявляется, что свидетельствует о присутствии на поверхности Si слоя обогащения, т. е. пики А на рис. 6 следует связывать с термогенерацией дырок, а пики В — с термостимулированной ионной деполяризацией.

Очевидны и различия данных расчетов и наблюдений. На опыте пики А смещаются с ростом $U_0(V_{g0})$ не к высоким, а к низким температурам; кроме того, с ростом V_{g0} они заметно сужаются как за счет более резкого нарастания тока, так и за счет его более крутого спада; температуры их максимумов значительно ниже расчетных (ср. рис. 1 и 6). Поэтому на основе развитого здесь подхода описание наблюдаемых на опыте закономерностей генерации ННЗ оказывается невозможным. Эти расхождения теории и эксперимента

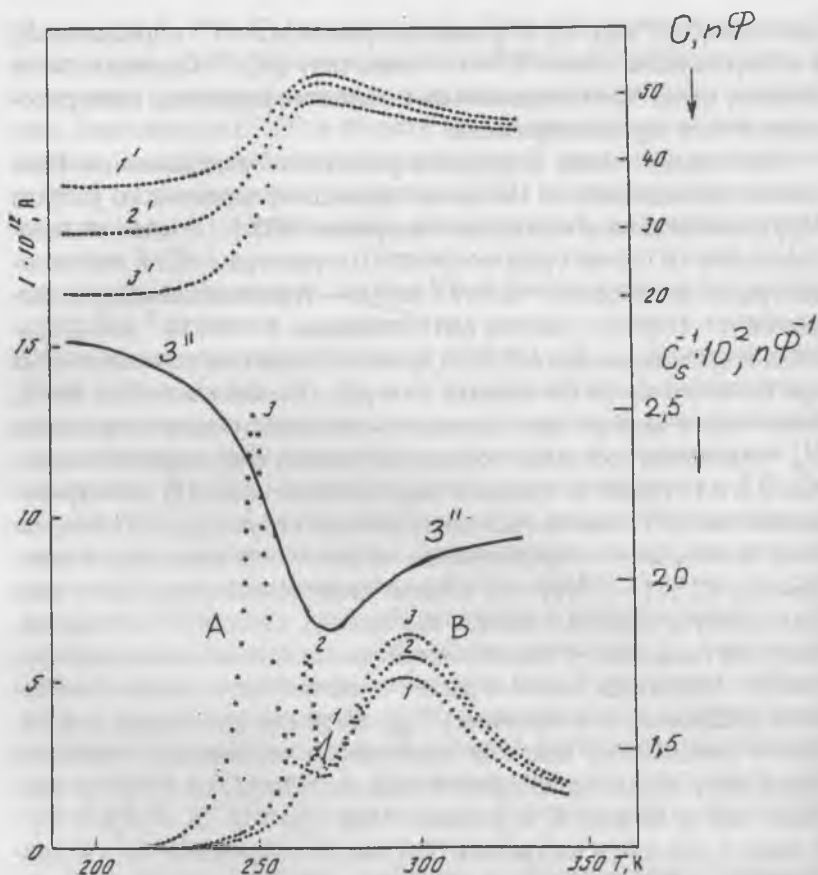


Рис. 6. Термостимулированные токи $I(T)$ — кривые 1—3, полная высокочастотная (1 МГц) емкость Si-МОП-структуры $C(T)$ — кривые 1'—3' и обратная емкость слоя обеднения кремния $C_s^{-1}(T)$ — кривая 3'' в функции от начального изгиба U_0 , эВ:

1, 1' — 1.02; 2, 2' — 1.58; 3, 3', 3'' — 3.65. Параметры структуры: $S = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2}$; $h = 1180 \text{ \AA}$, $N_d = 6.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_D = 6.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_D = 0.79 \text{ эВ}$, $E_i = 0.67 \text{ эВ}$; $\beta = 0.17 \text{ К/с}$.

— следствия неадекватности использованной модели генерации ННЗ, т. е. следствия радикального воздействия ионов на электронные свойства поверхности Si, проявляющегося в повышенной скорости генерации дырок и в ее сильной зависимости от потенциала

полевого электрода. Анализ такого воздействия требует привлечения новых физических представлений, например, об эффекте Франца–Келдыша в краевых полях ионных пятен на ГР [7, 8], о поверхностной генерации ННЗ по периферии МДП–структуры [9] и т. д.

Отклонения пиков В (рис. 6) от расчетных (рис. 4) проявляются, в основном, в уширении областей экстремумов тока, переходящих в плавно затухающие «хвосты». Аналитическая модель, описывающая подобные закономерности ТСД на базе представлений о туннельной ионизации НА при наличии дисперсии ее характерных времен, становящейся существенной после ухода от ГР нейтрализованных ионов, развита в [10]. Поведение функции $C_s^{-1}(T)$ в области пиков В (рис. 6) согласуется с этой моделью: при невысоких U_0 начальные и конечные (равновесные) зарядовые состояния ГР близки, следовательно, близки начальные и конечные значения C_s^{-1} ; в переходном процессе имеет место накопление на ГР положительных ионов (за счет распада НА), впоследствии покидающих поверхность; поэтому при переходе от стартового обеднения к равновесию функции $C_s^{-1}(T)$ в начале падает, а затем растет, достигая минимума в промежутке между ветвями спада и подъема. Подобная закономерность, непосредственно указывающая на эффекты нейтрализации ионов, отчетливо проявляется на рис. 2 (кривые 1, 2).

Таким образом, в случаях, когда ионы не влияют на кинетику генерации ННЗ, а эффекты нейтрализации ионов у ГР малосущественны, можно достаточно детально охарактеризовать процессы изотермической и термостимулированной релаксации МДП–структуры от состояния неравновесного обеднения к состоянию инверсии и определяющие их параметры. Отличие наблюдаемых закономерностей генерации ННЗ от предсказываемых должно свидетельствовать о наличии аномалий, связанных, например, с фиксированным в диэлектрике и неподверженным деполяризации ионным зарядом (критерий существования такого заряда — отсутствие в релаксационном сигнале пика В), с электрической неоднородностью ГР [7, 8], или с иными физическими факторами [9]. Это делает актуальной постановку задачи исследований физики аномальной генерации (рис. 6). Даже при наличии в диэлектрике только одного сорта подвижных ионов кривые $J(T)$ могут описывать три пика, связанные с опустошением ионных ловушек, распадом нейтраль-

ных ассоциатов и генерацией ННЗ. Последовательность появления этих пиков по оси температур, так же как и их количество (вплоть до одного), определяется соотношениями энергий активации соответствующих процессов и начальным изгибом зон в полупроводнике U_0 . Слияние отдельных пиков в единый уширенный пик может ошибочно трактоваться как следствие наличия на ГР распределенных по энергии ловушек, несмотря на реально дискретные энергии активации. Здесь считалось, что ионы и НА расположены непосредственно на ГР, хотя они могут быть и распределены по объему диэлектрика, примыкающему к полупроводнику. Тогда из-за распределения вероятностей туннельного обмена между полупроводником и диэлектриком пики ТСД наблюдательно должны уширяться, что и демонстрирует эксперимент (рис. 6) [10]. Уширение пиков может вызываться и дисперсионным характером ионного транспорта в объеме окисла. Такого рода уширения формально можно трактовать как результат присутствия на ГР ионных ловушек с распределением по энергии. Следовательно, общая картина поведения функций $J(T)$ и $C(T)$ окажется весьма сложна, и без учета развитых здесь представлений, позволяющих посредством анализа семейств зависимостей $J(T, U_0, N_0)$ и $C(T, U_0, N_0)$ разделять чисто ионные и электронные явления, т. е. вклады в токи ТСД ионных ловушек, эффектов нейтрализации ионов и генерации ННЗ, а также тока, связанного с зависимостью $W(T)$, нельзя рассчитывать на ее успешную расшифровку и на объяснение наблюдающейся при вариациях U_0 и N_0 эволюции пиков ТСД, не получившей до сих пор адекватной физической интерпретации. Наконец, наблюдения кинетики генерации ННЗ при ТСД в условиях сильного начального обеднения поверхности полупроводника обеспечивают наивысшую чувствительность метода ТСД к изменениям электронных характеристик ГР, обусловленным непосредственным воздействием ионов, протекающими на ней электронно-ионными реакциями и другими факторами.

Список литературы

1. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Сумарока А. М. // ФТП. 1992. Т. 26. С. 2048.
2. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // ФТП. 1999. Т. 33.

3. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. С. 248.
4. *Ждан А. Г., Маркин Ю. В.* // ФТП. 1994. Т. 28. С. 756.
5. *Ждан А. Г., Клочкова А. М., Маркин Ю. В.* // ПТЭ. 1994. ЪЪ4. С. 140.
6. *Ждан А. Г., Маркин Ю. В., Сумарока А. М.* // Микроэлектроника. 1993. Т. 22. С. 66.
7. *Гольдман Е. И.* // ФТП. 1993. Т. 27. С. 269.
8. *Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Сумарока А. М.* // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 783.
9. *Гергель В. А., Зимогляд В. А., Зыков Н. В., Ракитин В. В.* // Микроэлектроника. 1988. Т. 17. С. 496.
10. *Гольдман Е.И., Ждан А. Г., Медовой А. И., Чучева Г. В.* // Труды IV международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров, 1999. С. 418—426.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОГО ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК В ХАРАКТЕРИСТИКАХ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ДИЭЛЕКТРИКЕ

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

Присутствие в изоляторе на поверхности полупроводника подвижных ионов приводит вследствие электронно-ионного взаимодействия на межфазной границе раздела (ГР) к необычным особенностям ионного переноса. Если при повышенной температуре $T = \text{const}$ в поляризующих полях у ГР полупроводник—диэлектрик возникает квазидвумерный слой положительных ионов, то становятся возможными туннельные переходы электронов из слоя обогащения полупроводника на локализованные состояния, образованные ионами и их диэлектрическим окружением. Это может обуславливать образование нейтральных электронно-ионных ассоциатов (НА), которые могут диффундировать вглубь диэлектрика, термически распадаясь на ион и электрон. Ионы под действием электрического поля будут либо возвращаться к ГР (поляризующие поля), либо уходить к противоположному от нее электроду (деполяризующие поля). В первом случае в слое толщиной порядка длины диффузии НА λ возникнет своеобразный кругооборот ионов у ГР, проявляющийся в виде стационарного, слабо зависящего от поля, тока через изолятор. Во втором случае к переходному ионному току добавится не зависящий от поля компонент, связанный с диффузией и распадом НА. В режиме термостимулированной деполяризации (ТСД) эффекты туннельного (или термотуннельного) распада НА проявятся на затухающих ветвях тока, на которых должны исчезать его зависимости от температуры, величины деполяризующего напряжения и скорости нагрева образца.

Система уравнений, описывающих ионный перенос в диэлектрике, в рамках этих представлений имеет вид:

$$\frac{\partial M}{\partial t} - D \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} + \frac{M}{\tau} + \frac{M}{\tau_i} - \frac{N}{\tau_n} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial z} - \frac{M}{\tau} - \frac{M}{\tau_i} + \frac{N}{\tau_n} = 0. \quad (2)$$

Здесь t — время; z — координата, отсчитываемая вглубь изолятора от ГР ($z = 0$); D — коэффициент диффузии НА; τ и $\tau_i(z)$ — характерные времена ионизации НА; $\tau_n(z)$ — характерное время нейтрализации иона за счет прихода электрона из полупроводника (распад НА со временем τ связывается с переходом электрона в зону проводимости изолятора, а ионизация со временем $\tau_i(z)$ — с уходом электрона с НА в полупроводник); q — элементарный заряд; $j = q\mu N\mathcal{E} - \mu kT\partial N/\partial z$ — плотность тока положительных однократно заряженных ионов; μ — подвижность ионов; \mathcal{E} — электрическое поле в диэлектрике; k — постоянная Больцмана. Вероятности ионизации $\tau_i^{-1}(z)$ и нейтрализации $\tau_n^{-1}(z)$ резко спадают с ростом z как вследствие туннельного характера переходов электронов из полупроводника на положительный ион и обратно, так и, например, вследствие сдвига электронного уровня из-за гибридизации локализованного состояния (виртуального) с волновыми функциями разрешенной зоны полупроводника. Аппроксимируем зависимости $\tau_n(z)$ и $\tau_i(z)$ экспоненциальными функциями $\tau_n(z) = \tau_{n0} \exp(z/\delta)$, $\tau_i(z) = \tau_{i0} \exp(z/\delta)$; δ — некоторая эффективная (туннельная) длина. В стационарном режиме при $T = \text{const}$ и условии $\delta \ll \lambda = (D \cdot \tau)^{1/2}$ НА распределены по закону $M = M_0 \exp(-z/\lambda)$; M_0 — начальная концентрация НА у ГР. Практически все ионы будут нейтрализованы ($N_s \ll M_0 \lambda$) в сильных полях, прижимающих их к ГР, если время распада НА τ будет значительно больше времени пролета ионом длины диффузии $\lambda/\mu|\mathcal{E}|$ и времени нейтрализации непосредственно на ГР (τ_{n0}), а отношение вероятностей ионизации/нейтрализации τ_n/τ_i окажется значительно меньше λ/δ . Плотность стационарного тока через изолятор J определяется теплом объемной генерации электронов при распаде НА

$$J = \frac{qM_0\lambda}{\tau} \quad (3)$$

Если $N_s \ll M_0 \cdot \lambda$, то $M_0 \cdot \lambda \cong \mathfrak{R}$ — суммарной поверхностной плотности ионов и НА, $J \cong q\mathfrak{R}/\tau$, и зависимость J от поляризующего поля должна обнаруживать насыщение при полной нейтрализации ионов.

После изменения направления поля переходной процесс протекает в два этапа. В начале, за времена порядка времени пролета

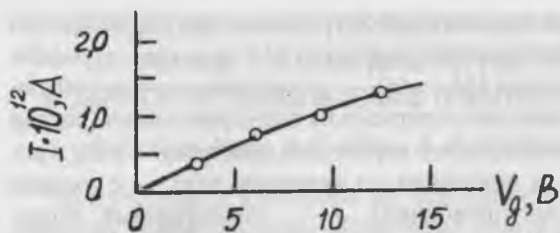


Рис. 1. Вольтамперная характеристика стационарного ионного тока.

Режим поляризации: температура 423 К; время 30 мин.

ионов $\tau_d = h/\mu\mathcal{E}$ через слой изолятора толщиной h , свободные ионы стекают к металлическому электроду. Далее переходной процесс определяется диффузией и распадом НА; его длительность будет заметно больше первого, если $\tau_d \ll \tau$, $\tau_i(\lambda)$. На старте этого этапа ток обусловлен ионизацией НА, сосредоточенных в узком слое $(0, z_*)$, за счет перехода электронов в полупроводник; диффузия НА незначительна. Величина z_* определяется из равенства времен диффузии z_*^2/D и ионизации $\tau_i(z_*)$. Ток спадает со временем по гиперболическому закону

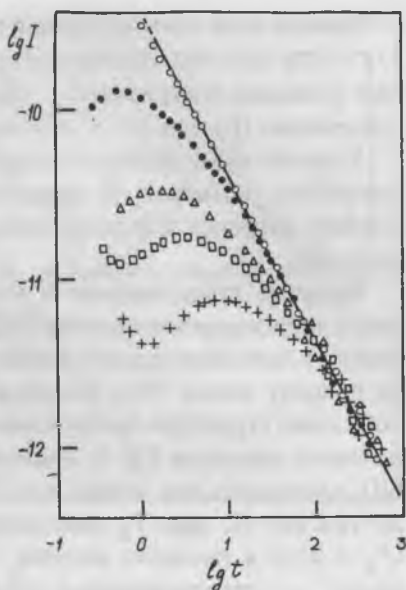
$$J = \frac{qM_0\delta\tau_{i0}^{\delta/\lambda}}{t^{1+\delta/\lambda}} \quad (4)$$

Неэкспоненциальная зависимость $J(t)$ обусловлена дисперсией времен туннельной ионизации НА на контакте диэлектрик — полупроводник, связанной с пространственным распределением длин туннелирования. После того как расположенные в слое $(0, z_*)$ НА распадутся, ток будет лимитироваться термоионизацией НА в объеме диэлектрика ($z > z_*$) и их диффузией к ГР.

Особенности кинетики электропереноса в изоляторе, связанные с образованием НА, были обнаружены в изотермическом и термостимулированном режимах в Si-MOP-структурах: n -(100)Si-термический окисел толщиной $h = 1700 \text{ \AA}$ — полевой электрод (А1) площадью $S = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. Концентрация электронов в n -Si при 300 К — 10^{13} см^{-3} . Сублинейность вольтамперных характеристик стационарного тока через слой SiO_2 при поляризующих напряжениях (рис. 1) отвечает развитым представлениям (см. (3)) и свидетельствует о неэлектронной электропроводности диэлектрика. Энергия активации тока E_t составляет $1.19 \pm 0.03 \text{ эВ}$. Поэтому наблюдаемый

Рис. 2. Кинетика релаксации тока деполаризации $I-t$ (I , А) при температуре 333 К.

Напряжение деполаризации ($V_g < 0$).
 + — 0.77, □ — 1.56; Δ — 3.12; ● — 4.85, ○ — 15.9 В. Образец поляризовался при 423 К напряжением $V_g = +5$ В в течение 5 мин. Начальная плотность ионов у ГР SiO_2/Si $\mathfrak{R} \cong 10^{12}$ см $^{-2}$ (определена интегрированием тока деполаризации). Начальный спад тока, заметный на кривых релаксации при $V_g = -0.77$ и -1.56 В обусловлен дифференцированием ступеньки деполаризирующего напряжения на геометрической емкости образца.



стационарный ток — следствие термического распада НА, продифундировавших от ГР в объем SiO_2 .

Типичное семейство кривых изотермической деполаризации представлено для 333 К на рис. 2. На начальной стадии релаксации наблюдается время-пролетный эффект; зависимость времени пролета ионов τ_d (точки максимумов переходных характеристик) от деполаризирующего напряжения $V_g < 0$ следует классическому выражению — $\tau_d^{-1} \sim V_g$. Подвижность ионов, найденная по соотношению $\mu = h/\tau_d e$, построенная в функции от температуры, отвечает закону Аррениуса с энергией активации $E_\mu = 0.8$ эВ и предэкспонентой $\mu_0 = 72.5$ см $^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [$\mu = \mu_0 \exp(-E_\mu/kT)$]. Эти данные прекрасно согласуются с полученными ранее по независимой методике [1, 2] и с наиболее надежными литературными сведениями для ионов Na^+ [3—5]. После пролета фронта свободных ионов ток деполаризации вначале спадает, оставаясь функцией приложенного напряжения V_g , а затем все кривые релаксации описывают вне зависимости от V_g единую линию, на которой ток I следует гиперболическому закону $I \propto t^{-(1+\alpha)}$, $\alpha \ll 1$, согласующемуся с теоретическим (4).

Тангенс угла наклона прямой $\lg I - \lg t$ на рис. 2 равен 1.08, т. е. $\delta/\lambda = 0.08$ (см. (4)), причем фигурирующая здесь величина λ отвечает условиям поляризации — начальному пространственному распределению НА при 423 К. Полагая $\delta \cong 1 \text{ \AA}$ [6], имеем $\lambda \cong 12.5 \text{ \AA}$.

Хорошее качественное и количественное согласие теории и эксперимента указывает на принципиальную роль НА в процессах ионного переноса в изолирующих слоях на поверхности полупроводников.

Развитые представления и установленная на опыте независимость энергии активации тока ТСД в области его начального нарастания от деполяризующего напряжения приводят к новым взглядам на природу пиков ТСД. Эксперименты проводились по стандартной схеме: структура поляризовалась при $T = 423 \text{ К}$ при потенциале полевого электрода $V_g > 0$; подвижные положительные ионы в слое SiO_2 смещались при этом к его ГР с Si; затем образец охлаждался до $T_0 \cong 263 \text{ К}$, знак V_g изменялся скачком на противоположный ($V_g < 0$) и в процессе нагрева с постоянной скоростью $\beta_T \cong 0.4 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ — регистрировался протекающий во внешней цепи ток $I = j \cdot S$, обусловленный деполяризацией SiO_2 (т. е. движением ионов от ГР SiO_2/Si к Al-электроду). Типичные кривые ТСД, полученные для двух значений напряжения деполяризации, приведены на вставке к рис. 3. Область их температурной локализации, факт смещения с ростом $|V_g|$ температуры максимума тока T_m к низким температурам, специфическая асимметрия — резкое нарастание тока, переходящее в пологий максимум и плавно спадающий «хвост», и даже уровни тока характерны для низкотемпературного пика ТСД, обусловленного дрейфом в SiO_2 подвижных ионов Na^+ , и трактуемого с позиций термостимулированного опустошения ионных ловушек с непрерывным распределением по энергии [5]. В рамках таких представлений с ростом деполяризующего напряжения $|V_g|$ из-за постепенного вовлечения в процесс генерации тока ТСД все более глубоких ловушек следует ожидать увеличения T_m и кажущейся энергии активации E , а также нелинейности графиков $\lg I - T^{-1}$ в области начального нарастания тока $I \ll I_m$, $T_0 < T < T_m$ (I_m — ток в максимуме пика ТСД). Эти следствия противоречат данным опытов: с ростом деполяризующего напряжения T_m уменьшается (вставка на рис. 3), величина E в областях $I \ll I_m$ не изменяется (ср.

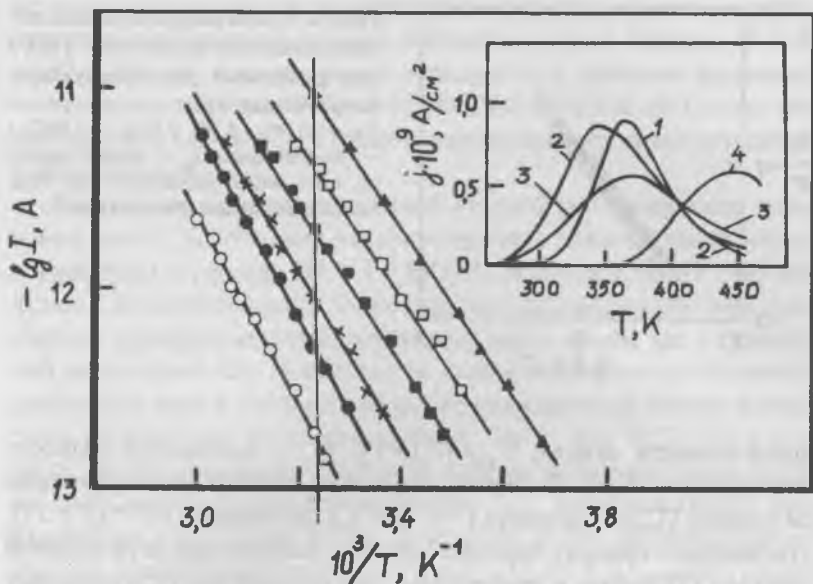


Рис. 3. Температурные зависимости тока ТСД n -Si-MOP-структуры $I_g \sim T^{-1}$, приведенного к единому значению $N_{s0} = 4.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для областей его начального нарастания ($I \ll I_m$, $T_0 \leq T < T_m$) при различных значениях деполаризующего напряжения $V_g < 0$: $|V_g| = 0.6$ (○), 1.0 (●), 1.5 (×), 2.5 (■), 11.2 В (△).

режим поляризации: $T = 423 \text{ К}$, $V_g = +5 \text{ В}$, время — 5 мин. Вертикальной линией и стрелкой отмечена температура $T = 310 \text{ К}$, при которой рассчитывалась ионная проводимость I/V_g . $V_g = V_g + V_k$, $V_k \approx 0.4 \text{ В}$. На вставке — типичные кривые тока ТСД при напряжениях деполаризации -1 В (кривая 1) и -11.2 В (кривая 2). Кривая 3 — взята из работы [10]. Кривая 4 — ток термостимулированной поляризации при напряжении $V_g = +1.5 \text{ В}$.

аррениусовские графики на рис. 3), а на хвостах кривых ТСД проявляется область, в которой ток не зависит от T , $|V_g|$ и β_T , являясь лишь функцией времени, отсчитанного от момента t_m достижения максимума (рис. 4).

Рассмотрим возможность описания областей $I \ll I_m$ в терминах время-пролетного эффекта. При выполнении неравенства $4\pi q N_{s0} / \epsilon_{\text{SiO}_2} \ll |V_{gd}| / h$ пролет ионов через слой изолятора реализуется в режиме дрейфа малого заряда [7]; N_{s0} — начальная плотность свободных ионов у ГР SiO_2/Si , $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$ — диэлектрическая

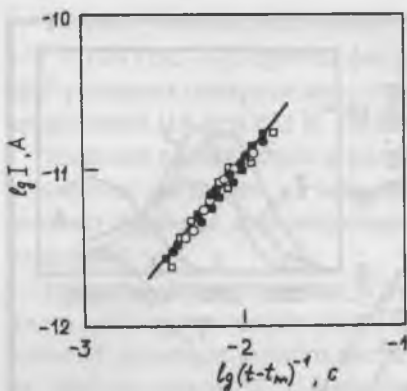


Рис. 4. Квазигиперболическая область кинетики спада тока ТСД I при различных деполяризующих напряжениях V_g : $|V_g| = 0,6$ (●), $1,5$ (■), $2,5$ (○), $11,2$ В (□); t — текущее время, t_m — момент времени, отвечающий максимуму тока ТСД. Режим поляризации как и для рис. 3.

проницаемость окисла; $|\bar{V}_g| = |V_g| + V_k$; V_k — контактная разность потенциалов Al—Si. Величину N_{s0} можно оценить интегрированием кривой ТСД от момента $t = 0$ ($T = T_0$) до момента $t = t^*$ ($T = T^*$), отвечающего приходу переднего фронта ионного пакета на полевой электрод (T^* близка к температуре, при которой ток ТСД перестает следовать закону Аррениуса). По оценкам (см. рис. 3), $N_{s0} \cong 4,5 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$, $4\pi q N_{s0} / \epsilon_{SiO_2} \cong 2 \cdot 10^4$ В/см, и при $|V_g| \geq 1$ В деполяризующее поле превышает величину $4\pi q N_{s0} / \epsilon_{SiO_2}$. Поэтому в условиях данных экспериментов должен реализоваться режим дрейфа малого заряда. Тогда, в соответствии с [7],

$$I = \frac{qSN_{s0}}{\tau_{np}} = \frac{qSN_{s0} \bar{V}_g \mu_0 \exp(-E_\mu/kT)}{h^2}, \quad (5)$$

где $\mu = \mu_0 \exp(-E_\mu/kT)$ — дрейфовая подвижность ионов; E_μ — ее энергия активации; а $\tau_{np} = h^2 / \mu \bar{V}_g$. Отсюда явствует, что на начальных стадиях нарастания тока ТСД его энергия активации ($E \cong E_\mu$) не должна зависеть от величины \bar{V}_g . Кроме того, отношение I/\bar{V}_g при любой заданной температуре — инвариант \bar{V}_{gd} . Именно эти закономерности отчетливо проявляются на опыте (рис. 3): усреднение значений E , определенных по наклону шести графиков $\lg I - T^{-1}$ для областей $I \ll I_m$, дает величину $E = 0,87 \pm 0,05$ эВ. Отношение I/\bar{V}_g для температуры $T = 310$ К (на рис. 3 отмечена стрелкой) с хорошей точностью является константой: $I/\bar{V}_g = (8,45 \pm 0,09) \cdot 10^{-13}$ А/В. Следо-

вательно, начальные стадии нарастания тока ТСД обусловлены термоактивацией времени пролета свободных ионов. Поэтому $E = E_{\mu} = 0.87 \pm 0.05$ эВ, что прекрасно согласуется с данными физически независимых методик: 0.80 ± 0.05 эВ [2], 0.80 ± 0.05 эВ (метод времени пролета, см. выше), а также с наиболее надежными литературными данными [3—5].

Следующие за время-пролетной стадией закономерности изменения тока ТСД позволяет интерпретировать развитая выше модель образования и распада НА у ГР SiO₂/Si. В соответствии с этой моделью в деполяризующих полях кинетика деполяризации определяется как дрейфом не нейтрализованной части ионов, так и туннельной ионизацией НА. Поскольку ее скорость не зависит от деполяризующего поля и от температуры, релаксационный сигнал должен стать однозначной функцией времени. Тогда при ТСД уже в процессе пролета переднего фронта не нейтрализованных ионов должна иметь место туннельная ионизация НА, непосредственно примыкающих к ГР. Время жизни электронов на НА экспоненциально растет с увеличением расстояния между НА и ГР, а τ_{np} резко падает с температурой. Поэтому распад НА вначале происходит за времена, меньшие τ_{np} , а затем начинает запаздывать. Это приводит последовательно к замедлению скорости нарастания, к появлению максимума и к спаду тока ТСД. Когда τ_{np} становится много меньше времени туннельной ионизации НА, ток ТСД перестает зависеть от деполяризующего поля, температуры, а следовательно, и от скорости температурной развертки β_T . На этой стадии согласно [4] I определяется соотношением: $I \propto \tilde{V}_g^{-(1+\alpha)}$, где α — характерная константа дисперсионного переноса [8], обусловленного здесь, как и ранее, экспоненциальным распределением времен туннельной ионизации, и экспоненциальным спадом начальной концентрации НА вглубь диэлектрика. Этот закон деполяризации отчетливо проявляется на опыте: вне зависимости от $|\tilde{V}_g|$ спадающие ветви тока ТСД, построенные в масштабе $\lg I - \lg(t - t_m)^{-1}$ — описывают единую прямую линию (рис. 4). Показатель степени $(1 + \alpha)$ равен 1.28 ± 0.04 . Значение $\alpha \cong 0.3$ — типично для явлений дисперсионного переноса [8].

Таким образом, начальные стадии нарастания тока ТСД следует связывать с термоактивацией времени пролета свободных ионов, а его спадающие ветви — с туннельной (или термотуннель-

ной) ионизацией НА. Области экстремумов пиков тока ТСД — суть области перехода от режима термоактивированного пролета свободных ионов с постепенным истощением их резервуара в граничащем с Si окисным слое, к режиму распада НА, сопровождающегося дрейфом вновь образующихся свободных ионов к затвору. Это обуславливает характерную для систем с распределенными параметрами форму пиков сигналов термостимулированной релаксации [9] — крутизна нарастающих ветвей тока ТСД значительно больше спадающих.

Список литературы

1. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // ПТЭ. 1997. № 6. С. 110.
2. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // ФТП. 1997. Т. 31. С. 1468.
3. Kriegler R. J., Devenyi T. F. // Thin Solid Films. 1976. V. 36. P. 435.
4. Hofstein S. R. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 10. P. 291.
5. Verwey J. F., Amerasekera E. A. // Bisschop. Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 1297.
6. Lundstrom I., Svensson C. // J. Appl. Phys. 1973. V. 43. P. 5045.
7. Ламнерт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
8. Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Издательство Московского университета, 1984.
9. Goldman E. I., Zhdan A. G. // Sefflicond. Sci. and Technol. 1990. V. 5. P. 675.
10. Boudry M. R., Stagg J. P. // J. Appl. Phys. 1979. V. 90. P. 948.

ВЫДЕЛЕНИЕ HNbO_3 НА ПОВЕРХНОСТЯХ LiNbO_3 (X, Y, Z-СРЕЗОВ) И Ti:LiNbO_3 ПРИ ОТЖИГЕ ПОСЛЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ ТИТАНА

Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг, Л. Д. Покровский

Изготовление термодиффузионных волноводов Ti:LiNbO_3 стимулирует интерес к изучению тройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ при температуре термодиффузии и к поведению ее при более низких температурах в течение времени от часа до нескольких часов. Это связано с нагревом образцов до температуры термодиффузии и с охлаждением после ее проведения, а также с термическими воздействиями в процессе осаждения диэлектрических и проводящих слоев. Возможные при этом изменения фазового состава могут сопровождаться влиянием на свойства волноводов, например на уровень оптических потерь. В связи с этим практический интерес может представлять цель работы: изучение влияния термообработки на структуру поверхностного слоя в системе титан—ниобат лития после термодиффузии титана в ниобат лития.

К настоящему времени установлено несколько веществ, возникающих на поверхности ниобата лития и системы пленка титана—ниобат лития в условиях термического воздействия на них [1—4]. Известно [1], что отжиг ниобата лития при температурах 300—900°C сопровождается образованием на его поверхности триниобата лития (LiNb_3O_8), наиболее интенсивно в районе 750°C. При этих температурах существенно возрастает роль потери Li_2O как на оптические свойства волноводов, так и на структурные особенности материала [2]. В работе [5] в связи с синтезом соединения HNbO_3 высказывается предположение о возможности появления этого соединения в ниобате лития после термических воздействий. Кроме того, согласно [6], возможно возникновение при этом кристаллических областей со структурой типа ильменита, что было подтверждено в [7].

Первоначально электронограмма HNbO_3 была получена при отжиге в системе Ti:LiNbO_3 (пленка титана на поверхности ниобата лития после проведения термодиффузии) после отжига при температуре 700°C, 10 ч, в атмосфере сухого воздуха и подъема температуры до 800°C. Идентификация показала [8], что это соединение

HNbO_3 ($Im3$, $a = 7.645 \text{ \AA}$). Дальнейший отжиг при 900°C привел к появлению этого вещества в виде поликристалла.

В [9] показано, что отжиг ниобата лития и системы $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ (Y -среза) в диапазоне температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ действительно привел к образованию на их поверхности выделений HNbO_3 .

В настоящей работе на основе метода дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) изучается выделение этого вещества на различных (X , Y , Z)-срезах ниобата лития и системы $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ при высокотемпературной обработке в условиях «сухого» и «влажного» воздуха, что соответствовало принятому в [10] параметру: плотности потока паров воды J соответственно $1.7 \cdot 10^{-7}$ и $3.4 \cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

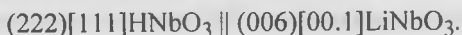
Исследования выполнены на плоских оптически полированных пластинах НЛ толщиной $1.5\text{--}2$ мм, на одну из сторон которых наносились вакуумным испарением пленки титана толщиной $0.05\text{--}0.06$ мкм. После проведения диффузионного отжига при 980°C в течение $6\text{--}10$ ч в условиях выбранной влажности атмосферы образцы отжигались при 750°C интервалами по 2 ч до 10 ч и после каждого этапа отжига исследовались методом ДЭВЭО с обеих сторон для изучения фазового состава.

На образцах всех срезов как на НЛ, так и на Ti -НЛ при указанных параметрах влажности были зафиксированы выделения HNbO_3 в количествах, зависящих как от ориентации НЛ, так и от времени отжига. Количество выделений HNbO_3 не определяется системой (НЛ или Ti -НЛ). В одних случаях большее количество этого вещества наблюдается на стороне НЛ с титаном, в других — на НЛ без титана. Установлено, что в случае Z -среза фактором, определяющим сторону подложки, на которой образуется большее количество выделений HNbO_3 , является направление вектора поляризации.

Одновременно с HNbO_3 наблюдались выделения LiNb_3O_8 , а со стороны Ti -НЛ — сложного оксида со структурой рутила [4].

На X -срезе выделения HNbO_3 наблюдались начиная с 2 ч отжига, на Y -срезе — после 4 ч, а на Z -срезе — после 8 ч.

Ориентация эпитаксиального роста HNbO_3 по отношению к НЛ для всех срезов была одной и той же:



Известно, что синтезированное кипячением порошка НЛ в азотной кислоте вещество HNbO_3 при нагревании в атмосфере азота разлагается при 250—300°C. Возникает вопрос, как совместить полученные результаты выделения HNbO_3 при отжиге при 750°C с приведенным фактом. Нами предполагается, что процесс образования HNbO_3 связан с моментом охлаждения после проведения отжига, а уровень температуры отжига и его продолжительность в определенных пределах задают количество исходных компонентов синтеза. В случае меньшего их количества реализуется эпитаксиальный рост, а при увеличении — образуется и поликристалл. Существует и верхняя граница температуры отжига, выше которой синтез HNbO_3 как на НЛ, так и в системе Ti —НЛ не наблюдался. Она различна в зависимости от влажности атмосферы отжига и ориентировочно составляет 850—900°C.

Выводы

1. Термическая обработка НЛ и Ti :НЛ (X -, Y - и Z -срезов) в диапазоне 700—800°C в условиях атмосферы различной влажности может привести к выделению HNbO_3 в заметных количествах, что в свою очередь может оказывать влияние на оптические свойства приборов на НЛ.

2. Система Li_2O — Nb_2O_5 — TiO_2 в экспериментах с термической обработкой Ti :НЛ при 700—800°C включает водород, источником которого может являться НЛ либо атмосфера отжига.

Список литературы

1. Бочарова Н. Г. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. М. Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, 1986. С.7
2. De Sario M., Annenise M. N., Canali C. et al. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 5. P. 1482—1488.
3. Rice C. E., Holmes R. I. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 11. P. 3836—3839.
4. Зилинг К. К., Логвинский Л. М. и др. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 160—162.
5. Rice C. E., Jacket J. L. // J. of Solid State Chem. 1982. V. 41. P. 308—314.
6. Donnerberg H., Tomlison S. M. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 17. P. 11909.
7. Kumada N., Ozawa N. et al. // J. of Solid State Chem. 1985. V. 57. № 2. P. 267—268.

8. Powder Diffraction File Inorganic Phases, Ed. McClune W. F. International Centre for diffraction data. Swarthmore. USA. 1986. Data Cards № 36—794.
9. Покровский Л. Д. // Тезисы докладов Второй конференции «Материалы Сибири». Барнаул, 1998. С. 136.
10. Rash A., Rottschalk M., Karfhe W. // J. Opt. Commun. 1985. V. 6. P. 14.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЩЕЛОЧНО-БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин

С помощью созданных в Институте теплофизики СО РАН оригинальных, не имеющих аналогов в мире вибрационных методов [1—4] проведены комплексные систематические исследования фазовых равновесий в ряде щелочно-боратных систем: $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

В этих щелочно-боратных системах существуют такие известные нелинейно-оптические кристаллические фазы, как триборат лития (LiB_3O_5), триборат цезия (CsB_3O_5), двойной триборат лития-цезия ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$) и акустооптическая — диборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Также, благодаря высокой растворимости в расплавах на основе боратов щелочных металлов других оксидов и невысокой температуре плавления, они часто используются как компонент флюсов для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений и получения керамик и стекол.

Измерения проводились на образцах, помещенных в открытые платиновые тигли диаметром 44 мм и высотой 50 мм в воздушной атмосфере (рис. 1). Тигель устанавливался на керамическую подставку толщиной 60 мм и диаметром 48 мм. Высота расплава в тигле составляла 30—35 мм. Образцы размещались в высокотемпературной печи сопротивления с внутренним диаметром 50 мм и высотой 410 мм. На верхнем торце печи была установлена керамическая крышка толщиной 10 мм для уменьшения температурных градиентов и конвекции. Измеренный температурный перепад в расплаве не превышал 2°C на 35 мм.

Чувствительный элемент (зонд) в форме тонкой лопатки длиной 23 мм и шириной 16 мм, изготовленный из листовой платины толщиной 0,5 мм, погружался в расплав на глубину ~ 30 мм. Температура в печи поддерживалась автоматически с помощью цифрового задатчика температуры «Сейм-3» и регулятора температуры ВРТ-2 с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$, скорость нагрева и охлаждения во время первого опыта обычно составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура в образце определялась платинородий-платиновой термопарой (ПП-10), про-

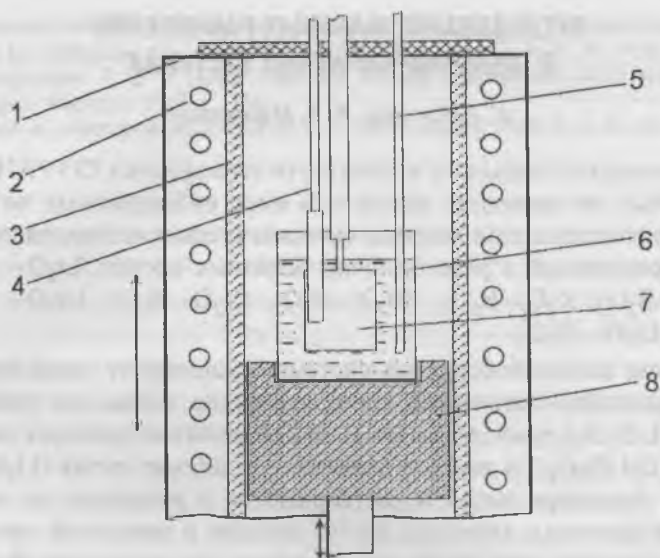


Рис. 1. Схема измерительной ячейки установки для фазового анализа. 1 — крышка, 2 — высокотемпературная печь сопротивления, 3 — керамическая защитная труба, 4 — термopара, 5 — барботажная трубка, 6 — тигель с образцом, 7 — зонд (тонкая пластинка), 8 — подставка для тигля.

градуированной в интервале температур от 300 до 1250°C в Новосибирском Институте метрологии. Термopара в платиновом чехле диаметром 5 мм размещалась посередине тигля на глубине около 20 мм от поверхности расплава, так что королек термopары находился примерно на уровне середины зонда. ЭДС термopары измеряли с точностью ± 1 мкВ цифровым вольтметром G1212.010 и потенциометром P37-1 (класс точности 0.01). Во избежание ликвации после каждого цикла кристаллизация—плавление проводился барботаж расплава воздухом через платиновую трубку диаметром 3 мм.

Температура ликвидуса определялась *вибрационным методом фазового анализа (ВФА)* по методике, описанной ранее в [2—6]. Для получения дополнительной информации снимались термограммы.

Принцип действия вибрационного метода фазового анализа основан на определении параметров вынужденных колебаний тонкой

пластинки—зонда, погруженной в исследуемый расплавленный образец. Анализ процессов кристаллизации—плавления производится по виброграммам — зависимостям амплитуды колебаний зонда от температуры расплава. В гомогенной среде амплитуда колебаний зонда (при постоянной по амплитуде возбуждающей сил) определяется вязкостью образца. При образовании кристаллов в процессе охлаждения (в том числе и на зонде) гидродинамическое сопротивление пластины возрастает, и амплитуда колебаний резко уменьшается, а при их последующем плавлении (растворении) в процессе нагрева — возрастает. При полном растворении всех образовавшихся в процессе охлаждения кристаллов, амплитуда колебаний достигает номинального (исходного) значения для гомогенной среды при этой же температуре. Как показали оценки и опыты, чувствительность ВФА к образованию кристаллов в образце обычно не хуже 0.01 % по объему, что в сотни раз выше, чем в ДТА. Поскольку принцип действия ВФА не связан с тепловыми эффектами при фазовом превращении, то исследование фазовых равновесии кристалл—жидкость можно проводить как в динамическом (при разных скоростях нагрева—охлаждения), так и в статическом (при постоянной температуре) температурных режимах. Поэтому в опытах для определения температуры ликвидуса выбирается такая скорость нагрева—охлаждения образца, при которой плавление образовавшихся ранее на пластине кристаллов можно считать квазиравновесным, то есть такая скорость нагрева, при которой температура окончания плавления не зависит от скорости нагрева.

На рис. 2 показана виброграмма, записанная на одном из составов двойной системы оксид рублидия—оксид бора. Как видно из рисунка, температура окончания плавления, определяемая как температура, при которой амплитуда колебаний после начала колебаний зонда достигает значения, которое имелось до начала кристаллизации, зависит от скорости нагрева образца. Это вполне естественно, так как для растворения кристалла необходимо нахождение его некоторое время выше температуры равновесия с раствором—расплавом (ликвидус), и чем меньше перегрев, тем большее время необходимо для растворения—плавления кристалла. Поэтому при больших скоростях нагрева—охлаждения образца температура окончания плавления (перегрев) выше, чем при меньших скоростях, и, на-



Рис. 2. Виброграмма образца состава 42 % Rb_2O_3 + 58 % B_2O_3 , записанная при скоростях нагрева—охлаждения:
1 — 5°C/мин; 2 — 1°C/мин; 3 — 0.1°C/мин (или меньше).

конец, при некоторой достаточно малой скорости температура окончания плавления перестает изменяться (в пределах погрешности измерения). Эта температура принимается в наших опытах за температуру ликвидуса. При необходимости в процессе опыта нагрев прекращается, и образец выдерживается при постоянной температуре время, достаточное для установления равновесия (амплитуда колебаний зонда в этот момент стабилизируется). Необходимая для установления квазиравновесного режима выдержка при постоянной температуре меняется в зависимости от состава образца, и составляла для изученных систем от нескольких минут до нескольких часов (для образцов с большим содержанием бора).

Определение температур эвтектического (T_E) и перитектического (T_P) превращений и начала кристаллизации вначале производилось при скорости охлаждения и нагрева образца $v = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$, перегреве $\Delta T = T_{\text{max}} - T_L \approx 100^\circ\text{C}$ и выдержке при максимальной темпе-

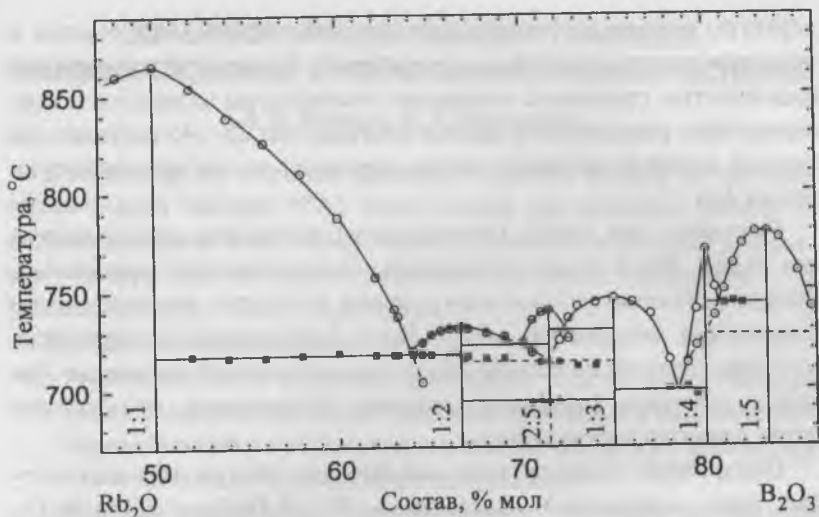


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы оксид рубидия—оксид бора.

ратуре расплава $\tau(T_{\max}) = 20$ мин; после этого образец охлаждался в процессе опыта до комнатной температуры и затем снималась термограмма нагрева. Эти условия проведения опыта были приняты нами в качестве «стандартных». После 1–2 циклов нагрева—охлаждения при таких условиях и определения температуры ликвидуса (T_L) с погрешностью примерно $\pm 10^\circ\text{C}$ методом ВФА, проводился опыт с медленным нагревом и охлаждением со скоростью до $v = 0.05\text{—}0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$, и методом ВФА точно определялась температура ликвидуса. При необходимости выпавшая на зонд (чувствительный элемент установки для проведения фазового анализа вибрационным методом) твердая фаза извлекалась для последующего анализа и исследования.

Погрешность определения температуры ликвидуса методом ВФА в устойчивой и метастабильной области состояний не превышает $\pm(2\text{—}5)^\circ\text{C}$. Погрешность определения температур невариантных равновесий обычно не превышает $\pm(2\text{—}5)^\circ\text{C}$.

Установлено, что все изученные системы обладают «памятью» к термовременным воздействиям, проявляющейся в изменении тем-

пературы начала кристаллизации и составе кристаллизующихся в процессе эксперимента фаз и соединений. С высокой точностью и надежностью проведены измерения температуры ликвидуса и невариантных равновесий в данных системах (на 25—45 составах для каждой двойной системы), также определен состав кристаллизующихся фаз.

Показано, что линии (поверхности) ликвидуса продолжают как выше, так и ниже температуры невариантного равновесия. Впервые детально установлены условия, в которых перитектически плавящиеся соединения могут быть расплавлены конгруэнтно. Уточнен характер плавления некоторых соединений изученных фазовых диаграмм (например, впервые установлено, что диборат цезия плавится конгруэнтно).

Обнаружено существование на фазовых диаграммах неизвестных ранее соединений, например — $2\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{C}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Впервые установлено, что соединения $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ имеют по 2 точки конгруэнтного плавления, соответствующие α - и β -фазам. На рис. 3 в качестве примера приведена фазовая диаграмма системы $\text{Rb}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-02-19251) и программы «Фундаментальная метрология» (грант № 3.69).

Список литературы

1. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
2. Каплун А. Б., Линьков С. П. Исследование процессов кристаллизации и плавления вибрационным методом // Фазовые переходы в чистых кристаллах и бинарных сплавах: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1980. С. 87—115.
3. Каплун А. Б., Шишкин А. В., Демин В. Н., Юданова Л. И. Влияние растворителя на кристаллизацию веществ и материалов // Теплофизика кристаллизации веществ и материалов: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1987. С. 74—93.
4. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Вибрационные методы в исследовании физико-химических характеристик и кристаллизации расплавов // Материалы 1-ой конференции «Материалы Сибири». Новосибирск, 1995. С. 72—73.
5. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Исследование фазовых равновесий в системе метаборат бария—оксид свинца // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 12. С. 1602—1603.
6. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. Определение температур плавления $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 5. С. 595—597.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЯ

А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин

Вибрационным методом фазового анализа (ВФА) и методом термического анализа (ТА) нами изучен ряд двойных оксидных систем, склонных к сильному переохлаждению, в которых существуют конгруэнтно и перитектически плавящиеся соединения — в частности, $\text{V}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$, $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ [1, 2].

Для этих систем показано, что:

- термовременные условия проведения опыта существенным образом влияют на состав кристаллизующихся в процессе эксперимента фаз и соединений, и, изменяя их, можно добиваться кристаллизации необходимых соединений;
- при соответствующих термовременных условиях проведения опыта перитектически плавящиеся соединения могут быть расплавлены конгруэнтно;
- для всех этих систем, при нормальных скоростях нагрева и охлаждения, более вероятно прохождение метастабильных non-вариантных реакций, чем стабильных.

Рассмотрим это на примере системы $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1).

Так, например, чтобы соединение $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ расплавилось конгруэнтно, необходимо осуществить следующую процедуру: образец этого состава нужно нагреть до $950\text{—}1000^\circ\text{C}$ и затем после выдержки ≈ 10 мин охладить со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $800\text{—}810^\circ\text{C}$. После кристаллизации (при таких условиях обычно кристаллизуется соединение $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_5$) производится нагрев образца до температуры $800\text{—}810^\circ\text{C}$ и выдерживается при этой температуре около 30 минут. Тогда при последующем нагреве со скоростью $2\text{—}5^\circ\text{C}/\text{мин}$ перитектической реакции разложения соединения $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ не произойдет, и образец расплавится при температуре $894\pm 2^\circ\text{C}$, соответствующей температуре конгруэнтного плавления соединения $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Если же выполнить цикл нагрева—охлаждения по стандартной схеме (равномерный нагрев от комнатной температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$), то при нагреве произойдет перитектическая реакция при $T_{p1} = 864\pm 2^\circ\text{C}$, и плавление

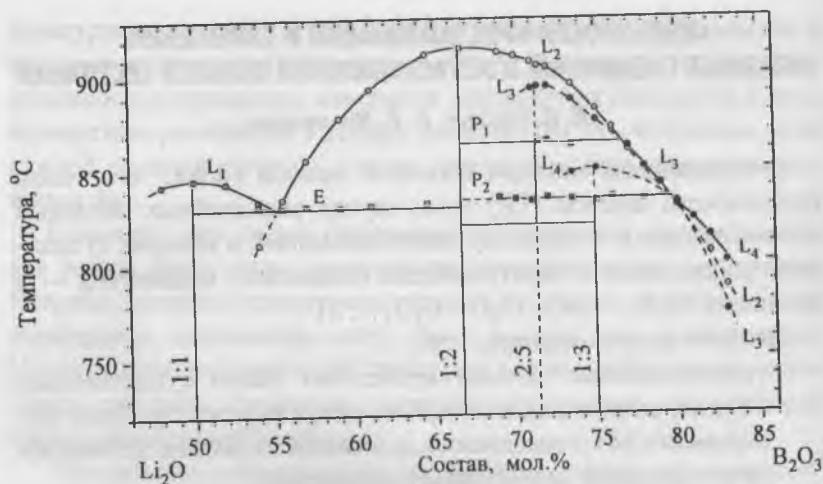


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы оксид лития—оксид бора.

ние закончится при температуре 905°C, соответствующей ликвидусу L_2 соединения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Для конгруэнтного плавления соединения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ необходимо нагреть образец этого состава до температуры 1000—1050°C и затем после выдержки ≈ 10 мин охладить со скоростью 5°C/мин до температуры 600—650°C. После кристаллизации образца нагреть его до 800—820°C и выдержать при этой температуре около 20 мин. Тогда при последующем нагреве со скоростью 5—6°C/мин, перитектической реакции разложения соединения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ не произойдет, и образец расплавится при температуре $850 \pm 2^\circ\text{C}$, соответствующей температуре конгруэнтного плавления соединения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Если же выполнить цикл нагрева—охлаждения по стандартной схеме, то при нагреве произойдет перитектическая реакция при $T_{P_2} = 834 \pm 2^\circ\text{C}$, и плавление закончится при температуре 882°C, соответствующей ликвидусу L_3 соединения $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Если же цикл нагрева—охлаждения выполнить по стандартной схеме, но не допускать охлаждения образца во время цикла ниже 500°C, то при последующем нагреве произойдет перитектическая реакция при $T_{P_2} = 834 \pm 2^\circ\text{C}$, но плавление закончится при температуре 876°C, соответствующей ликвидусу L_3 соединения $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$.

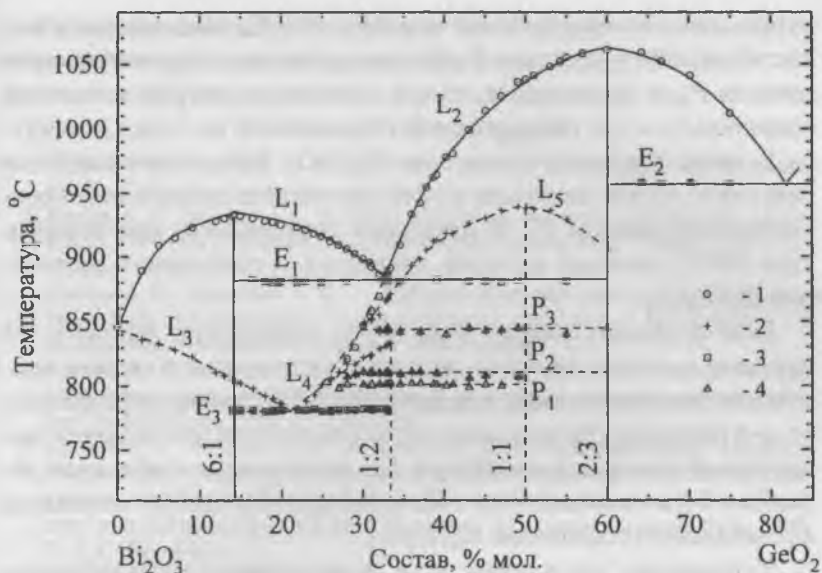


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы оксид висмута—оксид германия.

Схожие результаты получены для системы Bi_2O_3 — GeO_2 (рис. 2).

Рассмотрим на примере образца состава 33 мол. % GeO_2 , как получить на одном составе различные фазы и реализовать в процессе опыта все возможные невариантные равновесия (см. рис. 2).

Если сразу после начала кристаллизации, отмечаемой по виброграмме, при температуре 829°C начать медленный нагрев образца со скоростью 0.1 — $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, то плавление будет происходить при температуре $833 \pm 2^\circ\text{C}$, лежащей на линии ликвидуса L_4 метастабильного соединения Bi_4GeO_8 . Если в процессе опыта образец после кристаллизации не охлаждался ниже 730°C , то при последующем нагреве на термограмме отмечалось теплопоглощение при температуре 778 — 783°C , относящееся к метастабильной эвтектике E_3 . При дальнейшем нагреве образца с почти равной вероятностью происходили метастабильные перитектические реакции разложения соединения Bi_4GeO_8 на Bi_2GeO_5 и жидкость либо на $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и жидкость, как описано выше. При реализации первой перитектической реакции при дальнейшем нагреве на термограмме иногда

отмечалось теплоглощение при 840—850°C, относящееся к метастабильной перитектике P_3 . В том случае, если перитектическая реакция P_3 не происходила, то при дальнейшем нагреве плавление заканчивалось при температуре 855°C, лежащей на линии ликвидуса L_5 метастабильного соединения Bi_2GeO_5 . Если перитектическая реакция P_3 имела место, или в процессе нагрева происходила перитектическая реакция P_2 , то плавление заканчивалось при температуре 869°C, лежащей на линии ликвидуса L_2 стабильного соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Если охлаждать образец ниже 680°C (температура фазового γ - δ перехода в оксиде висмута), во время последующего нагрева происходит экзотермическая реакция при 730°C (температура фазового α - δ перехода в оксиде висмута), после которой наблюдается значительный саморазогрев образца (до температуры стабильной эвтектики E_1) и окончательное плавление при температуре ликвидуса L_2 стабильного соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Установлено, что в случае, если линия ликвидус метастабильного конгруэнтно плавящегося соединения при некоторой температуре пересекается с продолжением линии ликвидуса стабильного соединения в метастабильной области состояния (то есть метастабильное соединение становится более устойчивым), то при этой температуре имеет место соответствующее перитектическое превращение, но возможность реализации такого превращения зависит от многих факторов.

Таким образом, эксперимент однозначно подтверждает возможность конгруэнтного плавления перитектически плавящихся соединений. Этот факт дает принципиальную возможность выращивания перитектически плавящихся соединений из стехиометрических составов, что необходимо учитывать при разработке или оптимизации технологии выращивания монокристаллов [3—5]. Как известно, выращивание из раствора-расплава, по составу близкого к стехиометричному, почти всегда дает возможность получения более качественных монокристаллов при более высоких скоростях выращивания. Хотя на таком пути возможны очень большие трудности, в первую очередь связанные с созданием больших контролируемых перепадов по температуре над поверхностью расплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-02-19251) и программы «Фундаментальная метрология» (грант № 3.69).

Список литературы

1. *Kaplun A. B., Meshalkin A. B.* Stable and metastable phase equilibrium in system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ // *J. Crystal Growth*. 1996. V. 167. № 1—2. P. 171—175.
2. *Kaplun A. B., Meshalkin A. B.* Phase equilibrium in binary systems $\text{Li}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ // *Abstract of XI International conference on crystal growth*. Jerusalem, 1998. P. 117.
3. *Каплун А. Б., Мешалкин А. Б.* Вибрационные методы в исследовании физико-химических характеристик и кристаллизации расплавов // *Материалы 1-ой конференции «Материалы Сибири»*. Новосибирск, 1995. С. 72—73.
4. *Каплун А. Б., Мешалкин А. Б.* О конгруэнтном плавлении перитектически плавящихся соединений // *Материалы 2-ой конференции «Материалы Сибири»*. Новосибирск, 1998. С. 137—138.
5. *Каплун А. Б., Кидяров Б. И., Мешалкин А. Б.* О корреляции между степенью диссоциации бинарных соединений и кристаллизационными свойствами оксидных расплавов // *Тезисы докладов IX всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. Екатеринбург, 1998. Т. 2. С. 99—100.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ

Ю. А. Шилов, В. А. Петровский, В. П. Хитюнин, Г. Г. Зайнуллин

Введение

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ была выбрана в связи с тем, что содержит стеклообразователи B_2O_3 и SiO_2 , а быстрое закаливание расплава, применяемое для получения материала в данной системе, является общим при образовании природных и синтетических стекол. Поэтому авторами предпринята попытка изучить закономерности механизма взаимодействия стекол этой системы со средой. Разнообразие свойств материалов данной системы дает возможность проследить взаимодействие среды с аморфными стеклами и кристаллическими соединениями. Результаты исследования этой системы могут быть использованы для изучения природных стекол с включениями боратных и силикатных минералов, для создания новых перспективных материалов.

Поверхностные характеристики

При взаимодействии стекла с растворами кислот наблюдается как его растворение (переход в раствор всех компонентов, включая SiO_2), так и выщелачивание (избирательное извлечение других компонентов, кроме SiO_2). Выщелачивание представляет собой результат процесса ионообменной взаимодействия катионов, заключающийся в обмене ионов с поверхности образца на ионы, содержащиеся в растворе. Наибольший интерес представляют ионы со стороны раствора: H_3O^+ , H_2O , OH^- и т. д.

Структуру поверхностных слоев стекол при их взаимодействии с растворами кислот исследовали методом химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, а также фиксировали изменение показателя преломления. Методом электронной микроскопии выявили, что поверхность образца, обработанного раствором кислоты, состоит из пяти слоев. На рис. 1, а показан разрез поверхности стекол в исследуемой системе после обработки кислотами. Здесь четко прослеживаются следующие слои: пленка (I), пористый слой (II), зона осаждения (III), реак-

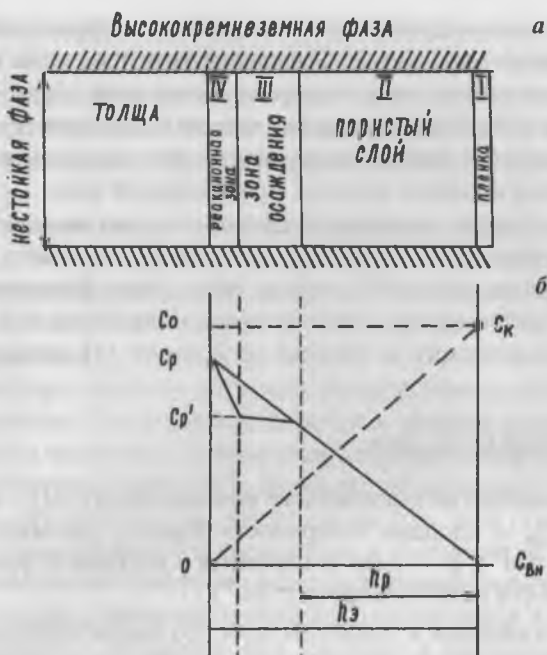


Рис. 1. *a* — разрез поверхности стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ после обработки растворами кислот; *б* — распределение концентрации кислоты и компонентов нестойкой фазы у ее поверхности и в растворе.

ционная зона (IV) и толща (V). При контакте образца с кислотой происходит растворение компонентов, входящих в состав нестойкой фазы. В реакционной зоне IV образуется раствор, концентрация компонентов в котором обусловлена кислотностью среды и составом нестойкой фазы вследствие разной устойчивости ее структурных элементов по отношению к реакциям гидратации и гидролиза. При взаимодействии образца с раствором кислоты с течением времени реакционная зона продвигается вглубь образца, вследствие чего толщина h пористого слоя (II) растет.

В случае, когда скорость растворения компонентов нестойкой фазы значительно превышает скорость диффузионных процессов в пористом слое, то в реакционной зоне (IV) возможно образование

раствора, пересыщенного по отношению к труднорастворимым борсодержащим продуктам. Осаждение этих продуктов происходит вблизи реакционной зоны в проработанном слое образца (зона III). В процессе обработки растворами кислот осаждение труднорастворимых продуктов реакции затрудняет извлечение компонентов нестойкой фазы и подвод кислоты к реакционной зоне.

При скоростях химической реакции, сопоставимых со скоростью диффузии, в зоне IV пересыщения не происходит и осадок, состоящий из соединения боратов не образуется. Значения толщины пористого слоя h измеряли при помощи микроскопа и по количеству бора, извлеченного из образца по формуле [1], которые должны совпадать:

$$h = 200 \cdot Q \cdot M / S_{нф} \cdot a \cdot \rho, \quad (1)$$

где Q — количество извлеченного компонента (г); M — молекулярный вес; $S_{нф}$ — площадь поверхности образца, занимаемая нестойкой фазой (см^2); a — доля компонента в нестойкой фазе (мас. %); ρ — плотность нестойкой фазы ($\text{г}/\text{см}^3$).

Из-за осаждения в пористом слое труднорастворимых боратов значения толщины пористого слоя, измеренное с помощью электронного микроскопа и рассчитанное по формуле (1), различаются. На рис. 1, б показано распределение концентраций кислоты и компонентов нестойкой фазы у ее поверхности и в растворе, заполняющем выщелоченный слой.

Как видно из рис. 1, б, концентрация кислоты C_k у поверхности нестойкой фазы уменьшается по сравнению с внешним раствором вследствие ее взаимодействия с компонентами стекла в реакционной зоне. В случае, когда скорость химической реакции достаточно велика, концентрация реагента на поверхности реакционной зоны равна нулю. Кроме того, кислота не достигает реакционной зоны, так как она практически полностью вступает в реакцию с борсодержащей фазой.

В случае, если осадок боратов в пористом слое не образуется, то градиент концентрации растворенных компонентов равен C_p/h (при условии, что концентрация их во внешнем растворе мала $C_{вн} \ll C_p$ (на рис. 1, б, линия $C_p - C_{вн}$). Образование осадка борсодержащих продуктов в пористом слое нарушает линейную зависимость между

количеством растворенных компонентов нестойкой фазы и их концентрацией по всей толщине проработанного слоя. Вынос осадка боратов из пористого образца во внешний раствор обусловлен градиентом концентрации, отвечающим равновесному значению концентрации над осадком C_p^* по толщине пористого слоя h_p (линия $C_p - C_p' - C_{\text{вн}}$).

Таким образом, скорость выщелачивания стекол может ограничиваться либо диффузией продуктов растворения нестойкой фазы во внешний раствор, либо диффузией кислоты к поверхности нестойкой фазы по пористому слою, либо эти два процесса протекают одновременно.

Наличие определенного pH в реакционной зоне и осаждение боратов в пористом слое в течение обработки образца и процессы гелеобразования вторичного кремнезема создают условия для формирования структуры этого слоя. Значение образования вторичного кремнезема обусловлено тем, что от параметров этой структуры (от размеров частиц вторичного кремнезема и плотности их упаковки) зависит коэффициент диффузии веществ в проработанном слое.

При контакте с кислотой кремнезем, находящийся в нестойкой фазе, растворяется полностью или частично в зависимости от его процентного содержания в этой фазе и pH раствора. Растворенный кремнезем, диффундируя в проработанном слое, полимеризуется, образуя структуры $(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)_n$, устойчивые к HF, и при определенных условиях переходит в гель. Частично монослои на поверхности содержат группы $-\text{SiOH}$ и $\text{Si}-\text{O}^-$ в зависимости от pH раствора.

Следовательно, механизм взаимодействия образца данной системы с раствором кислоты сводится к следующим одновременно протекающим процессам:

- 1) растворению компонентов нестойкой фазы;
- 2) диффузии раствора кислоты и продуктов растворения образца по пористому слою;
- 3) гелеобразованию вторичного кремнезема.

Структурное изменение раствора при растворении стекла

В процессе растворения в поле силы тяжести около стекла формируется область концентрационных изменений и конвективного движения раствора, называемая «пограничным слоем» (ПС). Одной

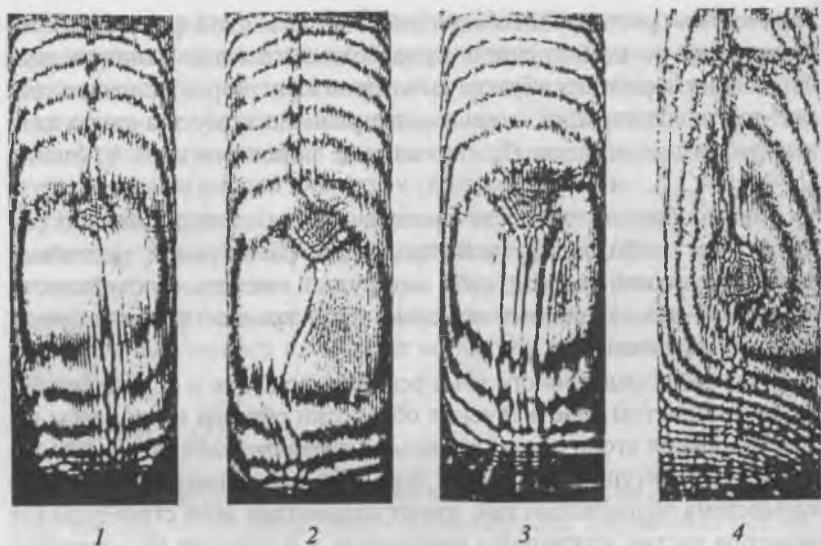
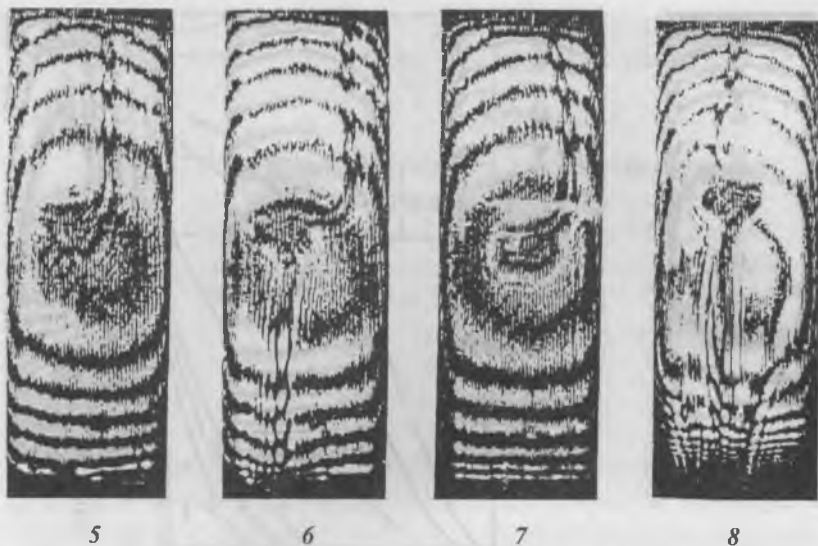


Рис. 2. Интерферограммы, характеризующие взаимодействие материала состава (мол. %): Bi_2O_3 33.0; SrO 14.7; CaO 4.0; CuO 11.3; B_2O_3 37; SiO_2 20 с

из многих причин, способствующих появлению градиента концентрации в растворах, в частности, вызывающих изменение концентрации среды по высоте столба, является так называемое расслоение, наблюдаемое при росте и растворении кристаллов [2].

В работе изучалось расщепляющее действие стекол на раствор и особенности эволюции расслоенных растворов; исследовался характер растворения стекол в растворах. Растворяли образцы стекла массой 0.5 г в 10 %-ных водных растворах кислот: HCl , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , растворе KOH и дистиллированной воде (объем 3 см^3).

Получена серия интерферограмм (рис. 2), на которых зарегистрировано начало растворения образцов в растворах. На рис. 3 приведена серия интерферограмм, характеризующих состояние растворов через 20 мин после начала растворения образцов. На рисунках видно, что стекло, помещенное в раствор, в первые минуты вносит возмущение в нижние слои раствора. Концентрационный поток растворяющегося стекла образует отдельный слой (градиент-



дистиллированной водой (1); и 10 %-ными растворами CH_3COOH (2); H_2SO_4 (3); HF (4); H_3PO_4 (5); HNO_3 (6); KOH (7); HCl (8) в начале растворения.

ную зону — ГЗ). Это явление связано с тем, что в опускающейся трубке потока находится более насыщенный раствор, чем в основном объеме.

Более насыщенный концентрационный поток под действием силы тяжести опускается вниз, растекаясь по горизонтальному уровню и формируя при этом ГЗ, граница которой поднимается до верхней границы стекла и впоследствии останавливается.

Концентрация в ГЗ растет по мере растворения образца. Наибольшие изменения происходят у дна кюветы, а верхняя часть раствора практически не подвергается концентрационным изменениям. Следовательно, в данном случае, при растворении осуществляется перенос вещества диффузией из градиентной зоны в зону гомогенного раствора.

На основе анализа интерферограмм (рис. 2, 3) можно сделать заключение: область изменения концентрации растет по высоте столба от дна кюветы и достигает верхних границ образца. Все последующие изменения концентрации происходят в этой нижней зоне.

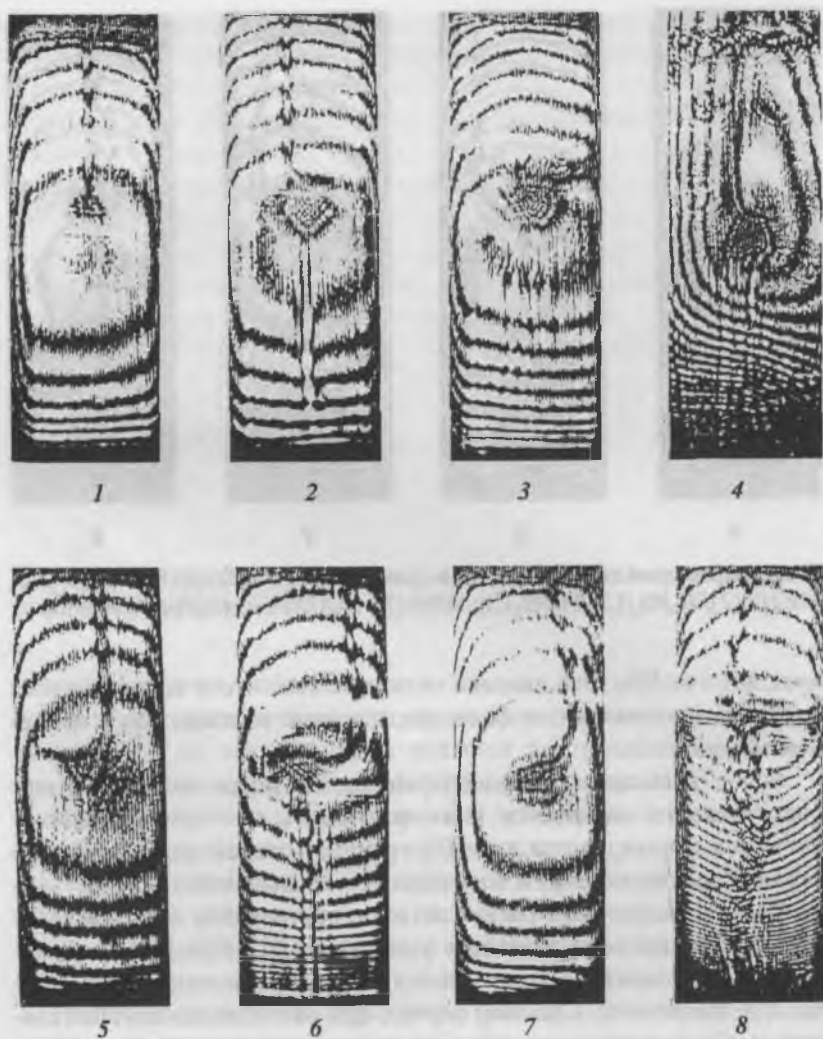


Рис. 3. Интерферограммы, характеризующие состояние растворов через 20 минут после начала растворения материала состава (мол. %): Bi_2O_3 33.0; SrO 14.7; CaO 4.0; CuO 11.3; V_2O_5 37; SiO_2 20 дистиллированной водой (1); 10 %-ными растворами: CH_3COOH (2); H_2SO_4 (3); HF (4); H_3PO_4 (5); HNO_3 (6); KOH (7); HCl (8).



Рис. 4. Кривые концентрационных изменений в растворах, построенные по интерферограммам рис. 2, 3.

1 — H_2O , КОН; 2 — H_3PO_4 ; 3 — HF; 4 — CH_3COOH ; 5 — H_2CO_4 ; 6 — HNO_3 ; 7 — HCl.

Это явление можно объяснить тем, что поднимающийся вверх слой, формируемый нисходящим концентрационным потоком, не может оказаться выше растворяющегося образца, поскольку как только слой достигнет растворяющегося образца, концентрационный поток становится более плотным, чем раствор, окружающий образец, и процесс повторяется. Размытие границ может происходить в основном вследствие диффузии.

В случае более слабого процесса растворения за одно и то же время концентрационные изменения характеризуются иной геометрией кривых (рис. 4). Слабое растворение наблюдается в дистиллированной воде, которое через 20 мин прекращается.

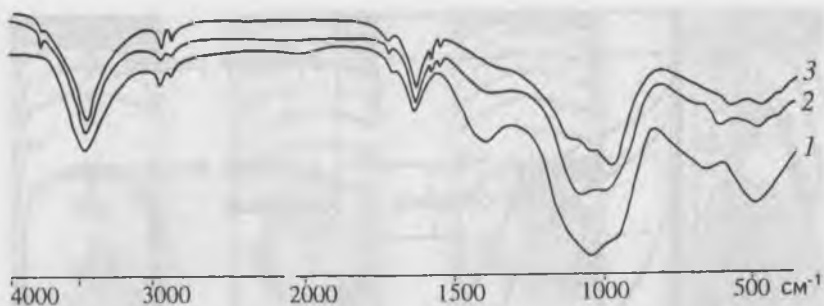


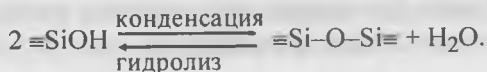
Рис. 5. Инфракрасные спектры исходных и пористых стекол.
 1 — исходное стекло; 2 — пористое стекло, обработанное HCl; 3 — пористое стекло, обработанное HF.

Исследование процесса образования пор методом ИКС

С целью контроля за процессом порообразования в выщелоченном слое использовали спектры ИКС. На рис. 5 представлены спектры ИКС исходных и пористых стекол.

В инфракрасных спектрах исходных стекол наблюдаются полосы поглощения в области $1270\text{—}1100\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями в тетраэдрах $[\text{BO}_4]$ и в области $1100\text{—}770\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$. Полоса с максимумом $1370\text{—}1350\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие борокислородных тригональных групп с немостиковыми связями B_3O . Полосы поглощения $700\text{—}670\text{ см}^{-1}$ принадлежат деформационным колебаниям $\text{B}_3\text{—O—B}_3$, а с максимумом $490\text{—}470\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям Si—O—Si [1].

В спектрах пористых образцов наблюдается уменьшение интенсивности полосы, принадлежащей антисимметричным валентным колебаниям Si—O—Si (1050 см^{-1}) и полосы, соответствующей симметричным валентным колебаниям Si—O (950 см^{-1}), и их смещение в сторону увеличения волновых чисел на $30\text{—}50\text{ см}^{-1}$. Это объясняется образованием на поверхности образца пленки вторичного кремнезема, обусловленной процессами гидролиза сетки и конденсации групп $\equiv\text{Si—OH}$ по реакции:



Этой реакции принадлежит существенная роль в механизме взаимодействия исследуемого образца с раствором, приводящего к образованию поверхностного слоя.

Изменение концентрации связей Si-O^- и Si-OH в обработанных образцах отражается на изменении интенсивности полос в ИК-спектрах, соответствующих колебаниям этих связей. Образующиеся в результате группы оптически неактивны, поэтому интенсивность полос валентных колебаний Si-O^- для пористых образцов уменьшается с увеличением Si-OH , а затем исчезает. Полосы деформационных колебаний Si-O-Si также уменьшаются по интенсивности, сдвигаясь в область меньших энергий на 10 см^{-1} , что свидетельствует о процессе выщелачивания стекол. В спектрах наблюдается появление полосы 625 см^{-1} , соответствующей колебаниям искаженных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, вызванной различным их сочленением, что обусловлено изменением структуры — обогащение поверхности кремнеземом. Расширение и расщепление полосы в области $1040\text{—}1080 \text{ см}^{-1}$ наблюдается в спектрах образцов, обработанных плавиковой кислотой, что свидетельствует об увеличении длины кремнекислородной цепи, переходе к более сложному строению, заключающемуся в полимеризации кремнекислородной сетки поверхности образца.

В спектрах пористых образцов наблюдается исчезновение полосы с максимумом 1360 см^{-1} , соответствующей борокислородным тригональным группам с немостиковыми связями ($\text{B}_3\text{-O}$), уменьшение по интенсивности полосы 700 см^{-1} . Эти изменения в спектрах объясняются выходом боратной группировки в раствор. Полоса с максимумом 490 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям Si-O-Si , уменьшается по интенсивности и сдвигается до 480 см^{-1} , что подтверждает процесс выщелачивания стекла [1].

По ИК-спектрам установлено, что обработка образцов в кислотных растворах изменяет содержание двухвалентных элементов в поверхностном слое материала. В спектрах пористых стекол появляется полоса с максимумом 970 см^{-1} , связанная с образованием гидроксида кальция в приповерхностном слое. После обработки образцов плавиковой кислотой наблюдается увеличение интенсивности полосы 970 см^{-1} , что связано с увеличением содержания Ca^{2+} на

Таблица 1

Параметры пористости стекол состава (мол. %):
 Bi_2O_3 33.0; SrO 14.7; CaO 4.0; CuO 11.3; B_2O_3 37.0; SiO_2 20.0,
 обработанных растворами кислот 10 %-ной концентрации

Кислота	Средняя глубина слоя, мм	Диаметр пор, мкм
HCl	0.7	12
HNO ₃	0.02	4
H ₂ S ₄	0.01	7
CH ₃ COOH	0.007	1
HF	0.004	6
H ₃ PO ₄	0.001	2

Таблица 2

Зависимость свойств стекла от концентрации HCl (состав тот же)

Концентрация HCl	Глубина слоя, мм	Диаметр пор, мкм	Изменение показателя преломления, Δn
0.5	0.63	25	0.000
1.0	0.70	20	0.001
5.0	0.90	13	0.003
10.0	1.40	11	0.005
15.0	1.90	10	0.007
20.0	2.60	8	0.008
25.0	2.40	8	0.008
30.0	2.40	10	0.007
36.0	1.80	16	0.001

поверхности образцов и обусловлено частичным удалением SiO_2 из структуры.

В спектрах пористых стекол наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения, соответствующей колебаниям OH-групп в молекулярной воде, связанной с происходящей в поверхностном слое реакции гидролиза. В области 1730 см^{-1} появляется полоса, которая соответствует иону гидроксония H_3O^+ . Это является доказательством того, что в образцах данной системы вода диф-

фундирует в направлении реакционной зоны в виде иона гидроксония, который вызывает реакции гидролиза.

Исследование влияния реакционной способности химических реагентов на процесс порообразования

С целью приготовления травящего раствора исследовалось влияние различных химических реагентов на материал состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrO}-\text{CaO}-\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Стекла обрабатывали водными растворами следующих кислот: CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HF , HCl . Результаты исследований представлены в табл. 1, в которой приведены параметры пористости стекол, обработанных растворами указанных кислот

Из спектров ИКС стекол, обработанных растворами кислот (рис. 6) следует, что в отличие от других реагентов плавиковая кислота реагирует с поверхностной кремнеземистой пленкой, вследствие чего происходит дальнейшее обнажение поверхности образца и процесс его последующего растворения. Также следует отметить, что с увеличением содержания SiO_2 образцы медленнее растворяются в плавиковой кислоте, т. е. выше их химическая устойчивость. Это объясняется тем, что среди связей $\equiv\text{SiOM}\equiv$, $\equiv\text{SiOH}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ наиболее устойчивы к растворению в HF последние. На рис. 7 представлена зависимость скорости растворения образца в HF от содержания в нем SiO_2 . Из рисунка следует замедление скорости растворения стекла с течением времени при обработке плавиковой кислотой.

Процессы, протекающие на поверхности образца при его взаимодействии с растворами кислот, приводят к изменению микрорельефа поверхности, что следует из данных электронной микроскопии (рис. 8).

Из электронномикроскопических снимков видно, что дефектность поверхности уменьшается в результате обработки образца растворами всех исследованных кислот: в меньшей степени после воздействия с раствором HCl . Наибольшим сглаживающим эффектом поверхности стекла помимо HF обладают растворы H_2SO_4 с концентрацией 1—3 г-экв/л при 100°C .

Наиболее интенсивно взаимодействие растворов с поверхностью образца протекает в местах расположения микротрещин. По мере травления микротрещины удаляются, а поверхность приобре-

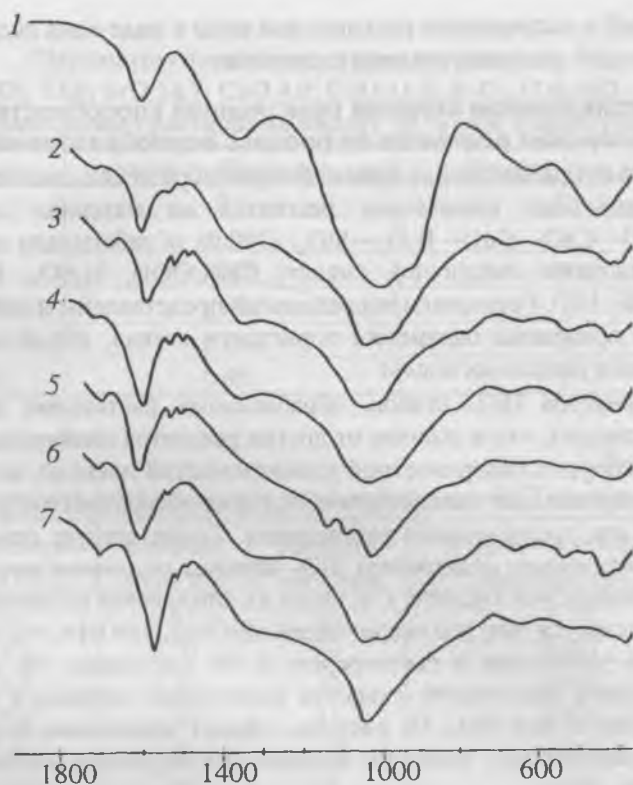


Рис. 6. Инфракрасные спектры стекол, обработанных 10 %-ными растворами кислот.

1 — исходное стекло; 2 — H_2SO_4 ; 3 — H_3PO_4 ; 4 — HNO_3 ; 5 — HF ; 6 — CH_3COOH ; 7 — HCl .

тает характерную структуру, состоящую из выступов диаметром 50—70 мкм и высотой 10—20 мкм (рис. 9). Далее исследовали влияние концентрации кислот на параметры пористости исследуемых стекол и пришли к выводу, что наиболее интенсивное растворение происходит в растворе HCl концентрацией 20 %.

Исходя из описанных выше результатов, приготавливали травящий раствор, состоящий из 10 %-ного раствора HCl и 0,5 %-ного раствора HF . В результате обработки стекол исследуемой системы

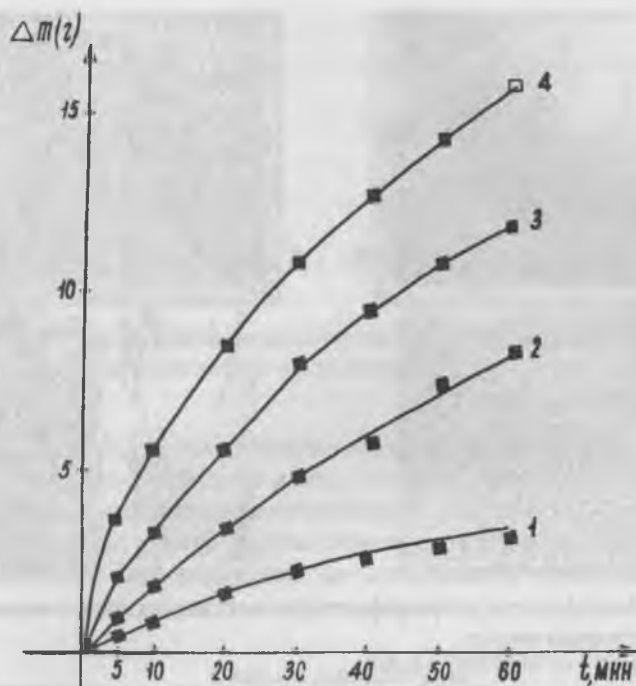


Рис. 7. Зависимость скорости растворения стекла в HF от содержания в нем SiO₂ (мол. %): 1 — 20; 2 — 10; 3 — 5; 4 — 1.

данном раствором получают пористые стекла с диаметром пор от 2.5 мкм до 15 мкм (рис. 10), пригодные для адсорбции нефти и нефтепродуктов

Выводы

1. Согласно описанным выше результатам и ИК-спектрам обработанных стекол, последовательность растворов и кислот одинаковой концентрации по степени их влияния на данный материал выглядит следующим образом:

HCl > HNO₃ > H₂SO₄ > CH₃COOH > HF > H₃PO₄ ≫ KOH, дистиллированная вода.

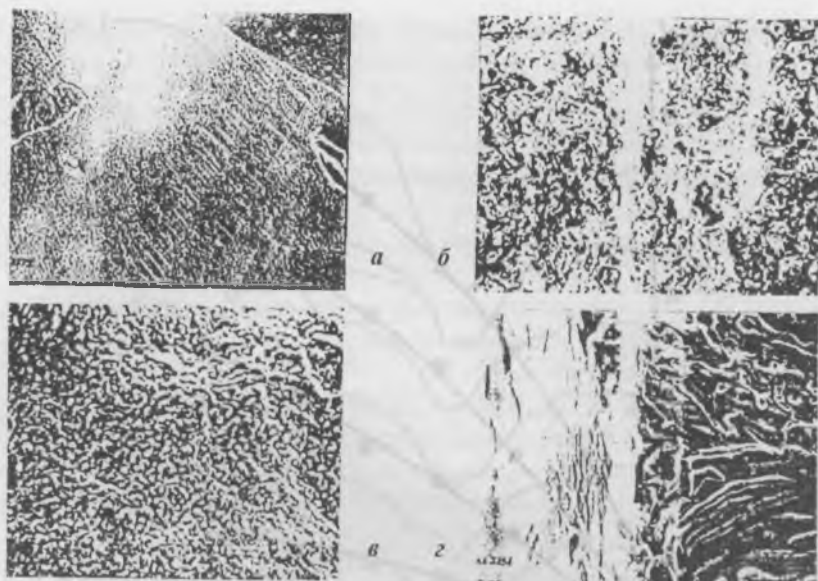


Рис. 8. Микрофотографии рельефа поверхности стекла после взаимодействия с растворами кислот.
а) HCl; *б)* HNO₃; *в)* CH₃COOH; *г)* H₂SO₄.



Рис. 9. Микрофотографии рельефа поверхности трещиноватого стекла.
а) до обработки HF; *б)* после обработки HF.

2. Установлены закономерности изменения инфракрасных спектров и интерферограмм растворов в процессе взаимодействия материала системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SrO—CaO—CuO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с растворами, которые заключаются: в выходе боратной группировки

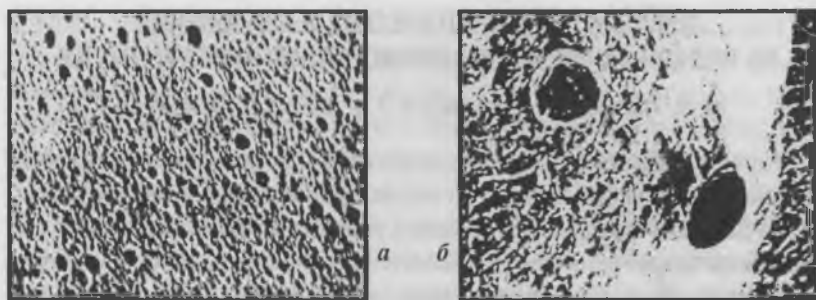


Рис. 10. Микрофотографии рельефа по поверхности пористого стекла после обработки травящим раствором при различном увеличении.

[VO_3] в раствор, гелеобразовании вторичного кремнезема на поверхности стекла, диффузии в виде ионов гидроксида воды в реакционную зону выщелачиваемого стекла.

3. Разработан способ получения пористого стекла с высокими сорбционными свойствами, что дает возможность использовать его для очистки воды от нефти и нефтепродуктов.

Список литературы

1. Шилова О. Ю., Назарова Г. С., Шилов Ю. А. Исследование химической устойчивости поликристаллического материала системы Bi-Sr-Ca-Cu-O к воздействию агрессивных сред // Депонир. ВИНТИ, 23.02.93 № 437-В93
2. Петровский В. А., Трошев С. А., Щанов М. Ф. Взаимодействие кристалла и среды. Сыктывкар, 1992, 328 с.

СПОСОБЫ ЗАПИСИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

Б. Б. Педько, И. Л. Кислова, Т. Р. Волк, Д. В. Исаков

Ранее в работах [1, 2] нами предсказывалось наличие ряда возможностей записи информации на полярных срезах кристаллов ниобата лития. Физическая суть таких эффектов основывается на термическом закреплении создаваемого каким-либо способом неоднородного распределения поверхностного заряда.

Данное предположение связывалось с обнаружением и детальным исследованием новой возможности записи оптических изображений с помощью термической обработки кристаллов ниобата лития с нанесенной на полярный срез проводящей маской [1]. Коротко о сути данного эффекта: на полярный (Z -) срез монокристалла LiNbO_3 наносится проводящая маска определенной формы, после чего кристалл нагревается до определенной температуры, затем охлаждается до комнатной температуры. После удаления маски при наблюдении в проходящем поляризованном свете в кристалле обнаруживается фазовый контраст («изображение»), повторяющий форму проводящей маски (рис. 1). Изображение обнаруживает долговременную память и может быть стерто термически — нагреванием (без маски) до $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Следует заметить, что изображение возникает на всех образцах Z -срезов кристалла

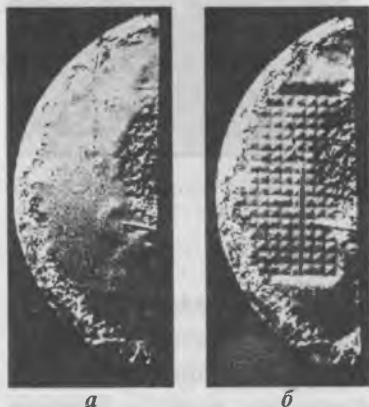


Рис. 1. Кристалл $\text{LiNbO}_3 + 0.1$ ат. % Мп, Z -срез, при наблюдении в поляризованном свете.

Диаметр кристалла ~ 1.5 см, $T = 20^\circ\text{C}$,

a — до обработки (видна оптическая неоднородность, визуализируемая поляризационно-оптическим методом),

б — тот же кристалл с изображением в виде сетки, которое сформировано при нагреве образца с нанесенной на поверхность проводящей маской.

LiNbO_3 , но на образцах X - и Y -срезов эффект не наблюдается. Обнаруженное явление может служить в качестве основы для долговременной памяти при записи информации и для ряда других прикладных задач. Результаты исследований основных закономерностей проявления данного эффекта представлены в работах [1, 2].

Физическая суть данного явления, по нашему мнению, может быть заключена в следующем. Проявление изображений обусловлено появлением оптической двуосности при наблюдении вдоль оси Z (что подтверждено коноскопической картиной), которая в свою очередь обусловлена электрооптическим эффектом, связанным с возникновением электрических полей E_x (E_y) на границе маски. Возникновение тангенциального поля качественно может быть представлено следующим образом. Как известно, кристалл ниобата лития является сильным пьезоэлектриком, следовательно, в процессе нагревания на его полярном срезе появляется пьезоэлектрический заряд, перераспределяющийся в соответствии с формой проводящей маски. Очевидно, что неоднородно распределенный заряд на поверхности диэлектрика сопровождается появлением неоднородно распределенного поля. В результате этого возникает поле пространственного заряда E_{xy} , перпендикулярное полярной оси; длительные времена памяти E_{xy} после охлаждения кристалла объясняются известными для LiNbO_3 низкими значениями темновой проводимости. Именно поле E_{xy} ответственно за появление двупреломления на границе маски («локальный электрооптический эффект» по терминологии [3]). В доказательство приведенной модели был проведен ряд экспериментов. В частности, были проведены измерения распределения набега фазы $\Delta\Gamma$, соответствующего визуально наблюдаемому изображению. Эксперимент проводился методом оптической компенсации [4] при сканировании образца вдоль осей X или Y сфокусированным лучом He-Ne лазера, направленным вдоль оси Z . Из $\Delta\Gamma$ была проведена качественная оценка величины поля E_x (E_y), максимальное значение которого порядка 10^{-3} В/см.

В пользу полевой природы эффекта свидетельствует еще ряд экспериментальных исследований, результаты которых приведены в работах [1, 2]. На основании данных исследований, а также исходя из качественного сходства данного «термооптического» эффекта

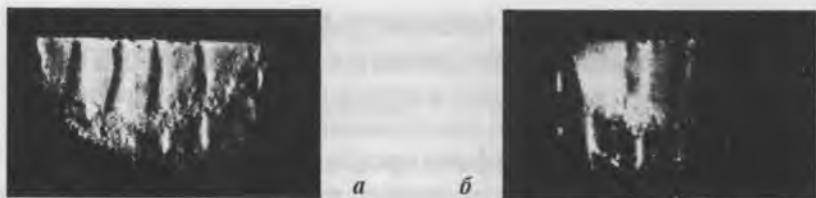


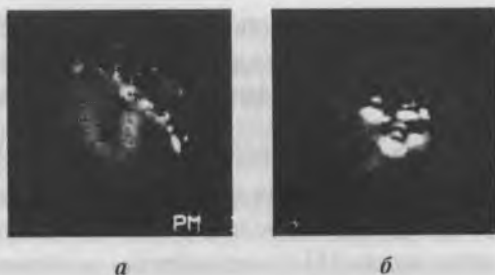
Рис. 2. Структура, выявляемая поляризационно-оптическим методом на Z-срезе кристаллов LiNbO_3 с примесью Mn после облучения светом поверхности с нанесенной непрозрачной маской.
а — маска проводящая, б — непроводящая.

и эффекта фоторефракции, нами было сделано предположение о наличии целого ряда возможностей формирования оптических изображений на полярных срезах кристаллов ниобата лития.

Нами наблюдался процесс формирования подобных «термооптических» изображений при наложении диэлектрических масок на поверхность полярного среза кристалла ниобата лития с одновременной термической обработкой образца (нагревом до $120\text{--}150^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением). В результате данного эксперимента на границе наложения маски оставался фазовый контраст. Физическая модель данного эффекта качественно сходна с вышеприведенной моделью и носит полевой характер.

Далее нами была обнаружена возможность формирования оптических изображений при облучении Z-среза кристалла ниобата лития с нанесенной непрозрачной проводящей и непроводящей маской. В процессе данного эксперимента кристалл с нанесенной маской подвергался длительному облучению светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250. Во избежание нагревания поверхность кристалла в процессе эксперимента охлаждалась. Наблюдение также осуществлялось поляризационно-оптическим методом с помощью микроскопа МПСУ-1У. После снятия маски на поверхности кристалла оставалось оптическое изображение, повторяющее форму проводящей маски. Отметим, что в первом приближении процесс формирования изображения проходил одинаково как при использовании проводящих, так и непроводящих масок (рис. 2). Эффект удалось наблюдать в кристаллах НЛ с примесью Mn. Физическая модель этого явления соответствует обыкновенно

Рис. 3. *а* — оптический след иглы — коронирующего электрода на z -срезе LiNbO_3 , *б* — оптическая неоднородность, индуцированная полем коронного разряда при одновременной термической обработке до 140°C вблизи локализации электрода-иглы. $\times 15$.



используемой при описании оптических картин, формируемых за счет фоторефракции с учетом того, что запись идет на полярных срезах кристаллов.

Далее нами наблюдался процесс возникновения фазового контраста в поверхностном слое полярного среза кристаллов ниобата лития под действием электрического поля коронного разряда (при комнатной температуре). В процессе данного эксперимента над поверхностью полярного среза кристалла ниобата лития на высоте 0.1 мм перемещался электрод-игла с включенным постоянным полем (напряжение между электродами до 3 кВ). В результате данного эксперимента на поверхности образца оставалась наблюдаемая в поляризованном свете «дорожка»-след, повторяющая траекторию движения электрода. Помимо этого, после локального воздействия постоянного поля с одновременной термической обработкой — нагревом до $120\text{—}150^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением, на поверхности кристалла вблизи локализации электрода наблюдался оптический след в виде «воронки» (рис. 3, *а*). Сформированные таким образом оптические изображения сохранялись на протяжении нескольких дней, после чего происходила некоторая потеря контрастности. Отметим, что данный способ формирования фазового контраста в поверхностном слое также свидетельствует в пользу полевой природы «термооптического» эффекта.

Следует заметить, что оба полевых эффекта могут сопровождаться появлением точечных структурных неоднородностей, которые, связаны, по-видимому, с микродоменами в поверхностном слое (рис. 3, *б*). На наш взгляд, визуализация микродоменов поляризационно-оптическим методом связана с наличием тангенциаль-

ных электрических полей $E_{x,y}$, обусловленных неравномерным распределением поверхностного заряда. Как известно, для визуализации доменной конфигурации в кристаллах группы $3m$ поляризационно-оптический метод с наблюдением вдоль полярной оси непригоден. Но при наличии полей, перпендикулярных Z -оси, в кристаллах этой симметрии возможна разориентация оптических индикатрис в антипараллельных доменах, в результате чего домены становятся видны [5]. Таким образом, в области градиентов поверхностных зарядов, обусловленных либо контактом поверхности кристалла с проводником или диэлектриком, либо полем коронного разряда, становится видна доменная структура. Однако характерные особенности распределения этих точечных структур позволяют утверждать, что происходит не только визуализация изначально существующей микродоменной структуры, но и возникновение новых микродоменов в подэлектродном слое в результате проведенных операций. Для термооптической записи домены формируются в подэлектродном слое, при коронном разряде — в области под коронирующим электродом, а также при электрическом пробое электрода. Переполяризация LiNbO_3 в тонких слоях под действием коронного разряда наблюдалась также в [6].

Авторы благодарят РФФИ за поддержку проектов 97-02-16600 и 96-02-18851, в рамках которых выполнена настоящая работа.

Список литературы

1. Педько Б. Б., Лебедев Э. В., Кислова И. Л., Волк Т. Р. // ФТТ, 1998. Т. 40. Вып. 2. С. 337—339.
2. Педько Б. Б., Кислова И. Л., Волк Т. Р., Лебедев Э. В. // Кристаллография. 1999. Т. 1. (В печати).
3. Братищенко Е. И., Педько Б. Б., Рудяк В. М., Яруничев В. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1213.
4. Goldner H. B., Serrese R. B. // Rev. Sci. Instr. 1974. V. 45. P. 1613.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
6. Волков В. В. Автореферат канд. дисс. М.: МГУ, 1997. 20 с.

МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ДИФфуЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ МЕТАЛЛА ПРИ НАНЕСЕНИИ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. М. Манохин, А. И. Медовой

Для расширения области рабочих температур углеродных материалов необходимы специальные покрытия, защищающие их от окисления. Наиболее приемлемые концепции основаны на широком применении оксидов тугоплавких металлов. Однако существует проблема — оксиды плохо ложатся непосредственно на углеграфитовые материалы, но с хорошей адгезией ложатся на материалы, обладающие металлическими свойствами, к которым относятся карбиды тугоплавких металлов.

Перспективную систему покрытий для температур более 18 000°C можно создать на основе гетероструктур. Для защиты от эрозии в качестве внешнего слоя нужен тугоплавкий оксид, затем герметизирующий слой. Внутренний карбидный слой служит для повышения адгезии. Но металлы слабо диффундируют в углеродные материалы, что не позволяет достичь высоких значений адгезии покрытий на такие материалы. Однако введением атомов инертного газа, можно направлено изменять свойства твердого тела [1]. Создание пересыщенного раствора ξ^{HeV} эВ приводит к экстремальному изменению свойств твердого тела. При этом введение гелия в раствор замещения можно рассматривать как увеличение эффективных расстояний между ионами и электронами. Энергию сцепления металла можно оценить по формуле Г. С. Жданова:

$$U_0^{\text{Mc}} = \frac{\bar{A}e^2zN}{r},$$

где \bar{A} — постоянная Маделунга, e — заряд электрона, z — валентность, N — количество атомов в единице объема, r — расстояние между атомами. При введении гелия уменьшается количество взаимодействующих атомов, поэтому $U_0^{\text{Mc-He}} = U_0^{\text{Mc}}(1 - \xi^{\text{HeV}})$. Происходит искажение решетки в сторону растяжения, что подтверждается модельными расчетами на ЭВМ [2]. Таким образом, можно влиять на изменение физико-химических свойств твердого тела.

При уменьшении энергии связи снижаются потенциальные барьеры для миграции в кристалле собственных и примесных атомов, энергии диссоциации различных комплексов, понижается температура перехода в фазовое состояние с более рыхлой структурой. При распаде твердого раствора обычно более подвижный, чем вакансия, атом гелия быстрее покидает кристалл, в котором создается повышенная концентрация вакансий, из-за чего резко увеличиваются коэффициенты диффузии и самодиффузии, диффузии примесей, может снизиться температура плавления.

При внедрении атомов в междоузлия изменение физико-химических свойств носит противоположный характер. Возникают большие внутренние напряжения сжатия, увеличивается электронная плотность, запасается большая внутренняя энергия. Эти эффекты можно использовать для понижения температур и давлений фазовых переходов в более плотные, с большим координационным числом фазовые состояния. Подобное влияние оказывают и другие инертные газы при внедрении их в твердые тела [2].

Экспериментальное подтверждение значительного уменьшения энергии отрыва атомов с увеличением содержания гелия, увеличение химической активности меди, золота и других гелийсодержащих металлов приведены в работах [1, 3]. Приведены данные, что при распаде твердого раствора комплексов HeV в меди, золоте, коэффициенты самодиффузии увеличиваются на 5—7 порядков, а также что температура плавления меди снижается с увеличением концентрации HeV-комплексов.

Для подтверждения этих положений для углеграфитовых материалов нами проводился эксперимент по нанесению покрытий из карбида тантала на образцы графита В-2. Тантал наносился методом ионного распыления из магнетронного источника с мишенью из распыляемого металла в атмосфере инертного газа He, Ar, Xe при энергиях 50—1000 эВ с последующим отжигом в вакууме для карбидизации тантала.

Мы выбрали метод ионно-плазменного напыления потому, что существующие методы нанесения покрытий обладают рядом недостатков. Так нанесение покрытий из газовой фазы требует сложного технологического оборудования, при этом наблюдается неустойчивость технологического режима. Плазменное и газо-плазменное

напыление энергоемко и создает пористые покрытия. Процесс диффузионного напыления длительный и требует продолжительного воздействия высоких температур. При этом полученные покрытия обладают достаточно невысокой адгезионной прочностью. Ионно-плазменное напыление, несмотря на малую производительность, позволяет объединить несколько операций в единый технологический процесс. При этом за счет ионной имплантации атомов инертных газов повышается реакционная способность материалов, коэффициенты диффузии и самодиффузии, что приводит к увеличению адгезионной прочности вплоть до когезионной прочности материала.

Электронно-графические исследования границы раздела покрытия с подложкой показали, что коэффициент диффузии металла в графит возрос примерно на два-три порядка и в процессе карбидизации атомы металла проникли в графит на пять и более атомных слоев. За счет этого прочность адгезии возросла до когезионной прочности графита, измерение которой методом отрыва показало, что разрыв поверхности произошел по слоистой структуре графита.

При исследовании процесса карбидизации температура нагрева изменялась с шагом 100°C . Было выявлено, что температура карбидизации тантала снизилась на $100\text{—}200^{\circ}\text{C}$.

Список литературы

1. Худяков А. В. Модельные представления направленного изменения свойств твердого тела введением атомов инертного газа // Сб. «Физика и химия твердого тела». Благовещенск: АмурКНИИ, 1985. С. 17—19.
2. Кирсанов В. В., Орлов А. Н. Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах // ТУ ФН. 1984. Т. 142, Вып. 2. С. 232—264.
3. Худяков А. В., Худяков В. А., Шекина Г. Б. Распад твердого раствора замещения гелия // Сб. «Физика и химия твердого тела». Благовещенск: АмурКНИИ, 1985. С. 25—26.

ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СОГЛАСНО ТРЕХАТОМНОЙ И ПЛАВЛЕНИЯ СОГЛАСНО ДЕВЯТИАТОМНОЙ МОДЕЛЯМ КРИСТАЛЛА

В. Х. Козловский

В исследовании по твердым и жидким телам Я. И. Френкелем была предложена трехатомная модель, — средний атом движется по отрезку прямой между двумя неподвижными крайними, которые создают поля притяжения и отталкивания [1]. Согласно этой модели, растяжение может приводить к нарушению расположения атомов, переходу среднего атома из симметричного расположения между крайними к несимметричному, что в некоторой мере моделирует плавление. Фактически изменения в симметрии совершаются при переходах в пределах кристаллического состояния, например в сегнетоэлектриках, поэтому трехатомная модель разрабатывалась далее в применении к этим объектам [2]. Плавление связано с выходом атома из элементарной ячейки и образованием дефекта Френкеля, возможности для чего эта модель не предоставляет, так как траектория движения ограничена крайними атомами. Теория плавления, разрабатывавшаяся в работах [3, 4], исходила также из одномерного движения атома, но потенциальные барьеры на пути движения имели конечную высоту (траектория проходила между атомами), поэтому при повышении температуры могли преодолеваться. При более точном анализе вопроса требуется рассмотрение движения в пространстве трех измерений, а математические сложности непосредственного интегрирования уравнений движения остаются в стороне, если воспользоваться динамической процедурой [5], согласно которой определяется не траектория, а усредненные характеристики движения атома — среднее положение и амплитуда колебаний. Кроме того, целесообразно ввести в рассмотрение не учитывавшийся в [3, 4] фактор фазового перехода — размер ячейки. Введение в рассмотрение этого фактора в трехатомную модель позволяет исследовать ее механическое поведение при фазовом переходе, которое ранее не рассматривалось. В настоящей работе проводится рассмотрение ее механического поведения, а затем пространственной модели плавления.



Рис. 1. Трехатомная модель.

Механическое поведение трехатомной модели

На рис. 1 показана трехатомная модель, где крайние атомы неподвижны, и к ним приложены противоположные силы f , а координата подвижного атома x отсчитывается от середины модели, длина всей модели — l . На средний атом со стороны крайних действуют силы притяжения со степенным показателем m и отталкивания со степенным показателем $n > m$, так что его потенциальная энергия представляется выражением

$$U(x) = -A \left[\frac{1}{(l/2 + x)^m} + \frac{1}{(l/2 - x)^m} \right] + B \left[\frac{1}{(l/2 + x)^n} + \frac{1}{(l/2 - x)^n} \right]. \quad (1.1)$$

Разложение в ряд до четвертых степеней отклонения приводит потенциальную энергию к виду

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2}cx^2 + \frac{1}{4}bx^4, \quad (1.2)$$

где

$$U_0 = \frac{1}{2}Kl_0 \left[-\frac{1}{m(m+1)} \left(\frac{l_0}{l} \right)^m + \frac{1}{n(n+1)} \left(\frac{l_0}{l} \right)^n \right]; \quad (1.3)$$

$$c = 2K \left[-(l_0/l)^{m+2} + (l_0/l)^{n+2} \right]; \quad (1.4)$$

$$b = \frac{4K}{3l_0^2} \left[-(m+2)(m+3)(l_0/l)^{m+4} + (n+2)(n+3)(l_0/l)^{n+4} \right], \quad (1.5)$$

а величины K и l_0 определяются из соотношений

$$m(m+1)A = K(l_0/2)^{m+2}; \quad n(n+1)B = K(l_0/2)^{n+2}. \quad (1.6)$$

Можно усмотреть, что при $l < l_0$ коэффициент c положителен, при $l > l_0$ отрицателен, коэффициент b в окрестности l_0 положителен. Это означает, что при растяжении положение среднего атома в центре становится неустойчивым, и происходит его перемещение в устойчивое положение вблизи одного из крайних. Этот структурный переход будет предметом рассмотрения, для чего в дальнейшем величины U_0 , b полагаются постоянными, а величина (1.4) с точностью до линейного по $l - l_0$ члена принимается равной

$$c = 2(n - m)K \frac{l_0 - l}{l_0}. \quad (1.7)$$

Дальнейшее изложение примыкает к [2], поэтому направление расчетов покажем кратко. Полагаем $x = s + u \theta(t)$, где s , u — соответственно среднее отклонение от середины модели и среднеквадратичная амплитуда колебаний, а функция времени $\theta(t)$ удовлетворяет соотношениям $\theta^2 = 1$, $\theta = \theta^3 = 0$. Среднее значение потенциальной энергии есть

$$\bar{U}(x) = U_0 + \frac{1}{2}c(s^2 + u^2) + \frac{1}{4}b(s^4 + 6s^2u^2 + \theta^4u^4). \quad (1.8)$$

Энтропия пропорциональна логарифму амплитуды, поэтому свободная энергия представляется как

$$F = \bar{U}(x) - kT \ln U. \quad (1.9)$$

Уравнения для средних параметров движения запишутся в виде

$$\frac{\partial F}{\partial s} = cs + bs^3 + 3bsu^2 = 0; \quad (1.10)$$

$$u \frac{\partial F}{\partial u} = cu^2 + 3bs^2u^2 + \theta^4bu^4 - kT = 0; \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial F}{\partial l} = \frac{1}{2} \frac{dc}{dl} (s^2 + u^2) = f. \quad (1.12)$$

Отметим, что, поскольку зависимость от длины сохранена только в значении коэффициента c , равенство (1.12) представляет не полную силу, а ту ее часть, которая обусловлена структурным

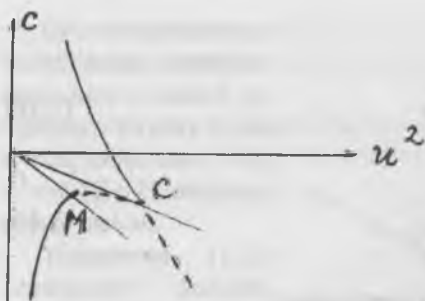


Рис. 2. Изотерма длина—амплитуда и спинодаль.

переходом. Уравнение (1.10) распадается на два уравнения для симметричной и несимметричной структур

$$I. c = 0;$$

$$II. c + bs^2 + 3bu^2 = 0, \quad (1.13)$$

причем второе уравнение имеет решения только при $c < 0$, то есть $l > l_0$. Уравнение (1.11) может рассматриваться как уравнение изотермы, представляющей зависимость коэффициента c от амплитуды. Соответственно решениям (1.13) имеем две изотермы

$$c = \frac{kT}{u^2} - \theta^4 bu^2 \quad \text{сим.}; \quad (1.14)$$

$$-\frac{kT}{2u^2} - \frac{9 - \theta^4}{2} bu^2 \quad \text{несим.}, \quad (1.15)$$

графики которых показаны на рис. 2. Координаты точки максимума M и точки пересечения C следующие

$$U_M^2 = \sqrt{\frac{kT}{(9 - \theta^4)b}}; \quad c_M = -\sqrt{(9 - \theta^4)bkT}; \quad (1.16)$$

$$U_C^2 = \sqrt{\frac{kT}{(\theta^4 - 3)b}}; \quad c_C = -3\sqrt{\frac{bkT}{\theta^4 - 3}}. \quad (1.17)$$

Правее точки C для смещения в несимметричной структуре нет вещественных решений, поэтому соответствующая кривая расположена слева от точки C .

Условия устойчивости

$$\frac{\partial^2 F}{\partial s^2} > 0; \frac{\partial^2 F}{\partial u^2} > 0; \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial s^2} \frac{\partial^2 F}{\partial u^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial s \partial u} \right)^2 > 0 \quad (1.19)$$

для свободной энергии вида (1.9) следующие:

$$c + 3bu^2 + 3bs^2 > 0; c + 3bs^2 + 3\bar{\theta}^4 bu^2 + \frac{kT}{u^2} > 0; \quad (1.20)$$

$$\left(c + 3bu^2 + 3bs^2 \right) \left(c + 3bs^2 + 3\bar{\theta}^4 bu^2 + \frac{kT}{u^2} \right) - 36b^2 s^2 u^2 > 0. \quad (1.21)$$

Для симметричной структуры неравенство (1.21) сводится к неравенствам (1.20), второе из которых при учете (1.11) выполняется тождественно, а первое при учете (1.14) приводит к ограничению для амплитуды

$$u^2 < \sqrt{\frac{kT}{(\bar{\theta}^4 - 3)b}} = u_C^2. \quad (1.22)$$

Для несимметричной структуры первое из неравенств (1.20) при учете (1.13) выполняется тождественно, неравенство (1.21) при учете (1.13) и (1.15) приводит к ограничению на амплитуду

$$u^2 < \sqrt{\frac{kT}{(9 - \bar{\theta}^4)b}} = u_M^2. \quad (1.23)$$

Неустойчивые участки кривых рис. 2 отмечены штриховыми линиями. Можно видеть, что зависимость амплитуды от длины модели характеризуется гистерезисом. Исключая температуру из уравнений (1.16) и (1.17), получаем уравнения ветвей спинодали

$$c_M = -(9 - \bar{\theta}^4)bu_M^2, \quad (1.24)$$

$$c_C = -3bu_C^2. \quad (1.25)$$

Они представляют-ся прямыми, пересекающимися в начале координат, то есть точка с координатами $l = l_0$, $u^2 = 0$ ($T = 0$) является критической.

Уравнение (1.12) определяет механические свойства модели — связь силы и длины. Для симметричного состояния с использованием (1.7) соответствующая зависимость представляется выражением

$$-f = (n - m) \frac{K}{l_0} u^2. \quad (1.26)$$

Для несимметричного состояния с использованием (1.13) эта зависимость представляется выражением

$$-f = (n - m) \frac{K}{l_0 b} (-c - 2bu^2). \quad (1.27)$$

Посредством рис. 2 построена зависимость $f(c)$, показанная на рис. 3, где пунктиром изображены асимптоты. Уравнения асимптот следующие:

симметричное состояние

$$-f = (n - m) \frac{K}{l_0} \frac{kT}{c}; \quad (1.28)$$

$$-f = (n - m) \frac{K}{l_0} \left(-\frac{c}{\theta^4 b} \right), \quad (1.29)$$

несимметричное состояние

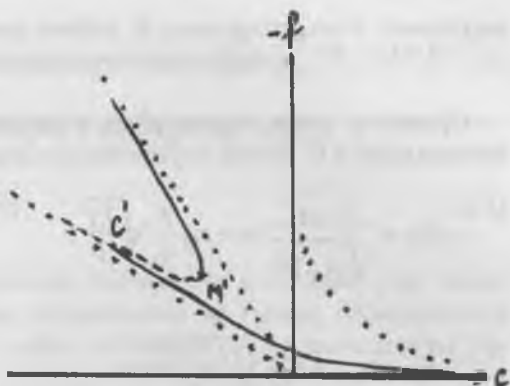


Рис. 3. Механическое поведение модели при структурном переходе

$$-f = (n - m) \frac{K}{l_0} \left(-\frac{c}{b} \right). \quad (1.30)$$

Ординаты точек структурных переходов M' (где касательная вертикальна) и C' (точки пересечения) следующие

$$-f_{M'} = \frac{7 - \theta^4}{\sqrt{9 - \theta^4}} (n - m) \frac{K}{l_0} \sqrt{\frac{kT}{b}}, \quad (1.31)$$

$$-f_{C'} = (n - m) \frac{K}{l_0} \sqrt{\frac{kT}{(\theta^4 - 3)b}}. \quad (1.32)$$

Абсциссы этих точек представлены в (1.16), (1.17). При понижении температуры рассматриваемые точки структурных переходов стягиваются к началу координат, являющемуся критической точкой. Таким образом, механическое поведение модели характеризуется петлей гистерезиса, исчезающей при температуре абсолютного нуля. В этом случае переход непрерывный, и график представляется парой пересекающихся прямых — положительная часть оси абсцисс и прямая (1.30), так что упругий модуль испытывает скачок.

Девятиатомная модель плавления

На рис. 4 показана объемноцентрированная элементарная ячейка, в углах которой помещаются восемь закрепленных атомов, а девятый совершает колебания, и его положение относительно центра ячейки описывается координатами x , y , z в системе, оси ко-

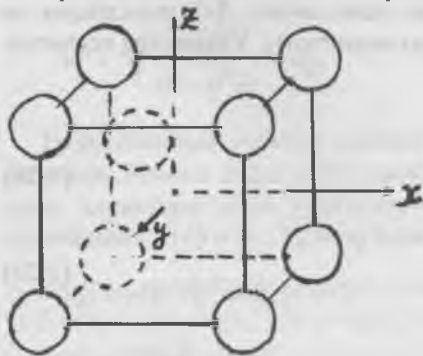


Рис. 4. Кубическая ячейка с подвижным внутренним атомом.

торой параллельны ребрам ячейки. В поле кубической симметрии потенциальная энергия центрального атома есть

$$U(x, y, z) = U_0 + \frac{c}{2}(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{b_1}{4}(x^4 + y^4 + z^4) + \frac{b_2}{2}(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2). \quad (2.1)$$

Эта функция периодически повторяется в ячейках и не имеет особенностей, поэтому ее производные на гранях обращаются в ноль. Если длину ребра ячейки обозначить l , то записывается равенство

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{x=l/2, y=z=0} = \frac{l}{2} \left(c + b_1 \frac{l^2}{4} \right) = 0. \quad (2.2)$$

Аналогично можно использовать обращение в ноль производной вдоль диагонали грани на ребре ячейки, для чего в (2.1) полагается $x = y = \rho/\sqrt{2}$ и записывается

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{\rho=l/\sqrt{2}, z=0} = \frac{l}{\sqrt{2}} \left[c + \frac{1}{4}(b_1 + b_2)l^2 \right] = 0. \quad (2.3)$$

Из (2.2) и (2.3) следует $b_2 = 0$, так что последнее слагаемое в (2.1) выпадает. Для определения остальных коэффициентов разложения находим выражения для потенциальной энергии в центре ячейки U_0 и в середине грани U_G , полагая, что атом взаимодействует только с ближайшими соседями.

$$U_0 = 8 \left[-\frac{A}{(l\sqrt{3}/2)^m} + \frac{B}{(\sqrt{3}/2)^n} \right]; \quad (2.4)$$

$$U_G = 4 \left[-\frac{A}{(l\sqrt{2}/2)^m} + \frac{B}{(\sqrt{2}/2)^n} \right]. \quad (2.5)$$

Если ячейка сжата (l мало), то преобладают силы отталкивания, которые более значительны в центре грани, так что $U_G > U_0$. Если ячейка растянута (l велико), то преобладают силы притяжения, ко-

торые также более значительны в центре грани, тогда $U_G < U_0$. Существует длина, при которой $U_G = U_0$, равная

$$l_0 = \sqrt{2} \left(\frac{B}{A} \right)^{1/n-m} \left[\frac{1 - 2 (2/3)^{n/2}}{1 - 2 (2/3)^{m/2}} \right]^{1/n-m} \quad (2.6)$$

Из (2.1) имеем

$$U_G - U_0 = \frac{c}{2} \left(\frac{l}{2} \right)^2 + \frac{b_1}{4} \left(\frac{l}{2} \right)^4, \quad (2.7)$$

что вместе с (2.3) приводит к значениям

$$\begin{aligned} c &= 4 (2/l)^2 (U_G - U_0); \\ b_1 &= -4 (2/l)^4 (U_G - U_0); \end{aligned} \quad (2.8)$$

Таким образом, при $l < l_0$ существует потенциальный барьер для выхода атома из ячейки, при $l \geq l_0$ барьер отсутствует, и выход атома из ячейки возможен без теплового движения.

Для введения в рассмотрение теплового движения воспользуемся общей динамической процедурой [5] и представим координаты в виде

$$\begin{aligned} x &= u_{x1} v_1(t) + u_{x2} v_2(t) + u_{x3} v_3(t); \\ y &= u_{y1} v_1(t) + u_{y2} v_2(t) + u_{y3} v_3(t); \\ z &= u_{z1} v_1(t) + u_{z2} v_2(t) + u_{z3} v_3(t), \end{aligned} \quad (2.9)$$

где v_1, v_2, v_3 ортогональные почти периодические функции. Составляем среднее значение потенциальной энергии (2.1), принимая во внимание равноправность координатных осей, исчезновение тех средних, куда колебательные функции входят в нечетных степенях, а также полагая $v_1^2 v_2^2 = 1/3 v^4$ приводим среднюю потенциальную энергию к виду, когда она зависит только от величин колебательных векторов, но не отдельно от их составляющих по координатным осям

$$\bar{U} = U_0 + \frac{c}{2}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) + \frac{1}{4}\sqrt[4]{b_1}(u_x^4 + u_y^4 + u_z^4). \quad (2.10)$$

Квадрат объема параллелепипеда, построенного на колебательных векторах, есть

$$\Gamma^2 = u_x^2 u_y^2 u_z^2 \Delta, \quad (2.11)$$

где Δ — детерминант, составленный из косинусов углов между колебательными векторами. В определении этих углов в данном вопросе не возникает необходимости, поэтому соответствующий множитель может быть опущен. Свободная энергия представится выражением

$$F = U_0 + \frac{c}{2}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) + \frac{1}{4}\sqrt[4]{b_1}(u_x^4 + u_y^4 + u_z^4) - \frac{kT}{2}(\ln u_x^2 + \ln u_y^2 + \ln u_z^2). \quad (2.12)$$

Минимизация по компонентам колебательных векторов с последующим использованием условия равноправности осей ($u_x^2 = u_y^2 = u_z^2 = u^2$) приводит к соотношению

$$\frac{kT}{u^2} = c + \sqrt[4]{b_1} u^2 \quad (2.13)$$

или при учете (2.8)

$$\frac{kT}{u^2} = c - \frac{4\sqrt[4]{b_1}}{l^2} c u^2. \quad (2.14)$$

Зависимость температуры от амплитуды для фиксированной длины ребра ячейки показана на рис. 5, где штриховой линией показаны неустойчивые состояния.

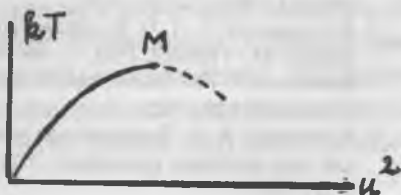


Рис. 5. Зависимость температуры от амплитуды.

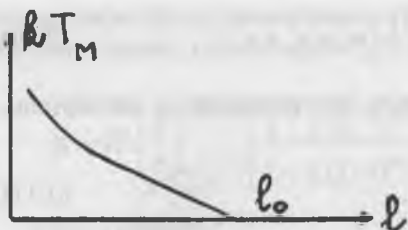


Рис. 6. Зависимость температуры плавления от размера ячейки.

Координаты точки максимума при учете (2.8) имеют значения

$$u_M^2 = \frac{1}{8v^4} l^2; \quad (2.15)$$

$$kT_M = \frac{1}{v^4} (U_G - U_0). \quad (2.16)$$

При увеличении размеров ячейки точка максимума смещается вправо вниз, и при значении $l = l_0$ кривая вырождается в ось абсцисс. Зависимость температуры максимума от длины представлена на рис. 6. Изображенная кривая является граничной для существования кристаллического состояния. Такая зависимость соответствует представлениям Я. И. Френкеля о воздействии изменения размеров на расплавление, в частности, показывает возможность расплавления без участия теплового движения путем растяжения ячеек.

Список литературы

1. Френкель Я. И. Жидкое состояние и теория плавления // Собр. избр. трудов. Т. II. № 16. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1955.
2. Козловский В. Х. Фазовая диаграмма длина—температура для трехатомной модели кристалла // Механизм и кинетика кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1969. С. 154—163.
3. Богуславский С. А. О механизме процесса плавления // Избранные труды по физике. М.: ГИФМЛ, 1961. С. 99—104.
4. Braunbeck W. Zur Gitterdynamik des Schmelzvorgangs // Zs. Phys, 1926. В. 38. Н. 6—7. Р. 549—572.
5. Козловский В. Х. Динамические уравнения для средних по времени координат при тепловом равновесии // Изв. высш. учеб. зав. Физика. 1991. № 4. С. 87—94.

ПЯТИВАЛЕНТНОЕ ЖЕЛЕЗО В МАТРИЦЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)

*С. К. Дедушенко, Ю. Д. Перфильев, Д. А. Панкратов, Д. Е. Чебуков,
В. А. Муханов, Ю. М. Киселев*

Введение

Синтез и исследование свойств элементов в необычных состояниях окисления (СО) — одно из важных направлений современной неорганической химии. Интерес к подобным объектам обусловлен, с одной стороны, их практической значимостью для получения веществ и материалов с новыми, уникальными свойствами. С другой стороны, данные о физико-химических свойствах соответствующих систем расширяют экспериментальную базу эмпирических закономерностей, которые пока не нашли строгого количественного обоснования.

В рамках обозначенной проблемы исследование высших СО железа занимает одно из первых мест. Действительно, хотя бордовая окраска тетраэдрического FeO_4^{2-} -иона известна еще с XIX века, до настоящего времени соединения железа в СО выше +4 представлены единичными примерами, а данные об их химических свойствах весьма ограничены.

Производные железа в высших СО представляют особый интерес для мессбауэровской спектроскопии. Железо, пожалуй, является самым удобным для исследования мессбауэровским элементом. Изучение зависимостей различных характеристик мессбауэровских спектров от СО железа позволяет полнее раскрыть возможности метода для изучения электронного и геометрического строения вещества.

Исследование разнообразных соединений, допированных какими-либо элементами, для выяснения положения примесей в кристаллической решетке или изучения свойств примесных центров является известным методом в различных областях современной химии и смежных наук. В частности, изучение простых и сложных оксидов, допированных железом, уже давно стало одним из направлений мессбауэровской спектроскопии [1]. Этот подход перспективен и с точки зрения получения необычных СО этого элемента [2].

Для стабилизации такого необычного СО железа как +5 естественно выбрать матрицу оксида ванадия (V). Это обусловлено следующими обстоятельствами. Во-первых, ионные радиусы ванадия близки к радиусам изовалентных ионов железа [3—7]. Поэтому ожидание образования ионов Fe^{5+} при изовалентном изоморфном замещении ванадия железом в V_2O_5 с кристаллографических позиций обоснованно. Во-вторых, V_2O_5 — высший оксид ванадия. Следовательно, он не может являться восстановителем для изучаемых высокоокисленных ионов железа. Наконец, V_2O_5 плавится при умеренной температуре (674°C), оставаясь устойчивым даже выше точки плавления [8]. Это помогает решить проблему равномерного распределения железа по объему оксида ванадия путем растворения, например, Fe_2O_3 в расплаве V_2O_5 .

В настоящей работе представлены данные о реализации СО железа +5 в матрице оксида ванадия(V).

Эксперимент

Введение железа в V_2O_5 осуществлялось путем растворения $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ в расплавленном в атмосфере кислорода при температуре около 700°C оксиде ванадия (V) в платиновом тигле. Далее расплав быстро охлаждался путем погружения тигля в ртуть. Содержание железа в продукте составляло около 1 мол. % по отношению к содержанию ванадия.

Обработка вещества под сверхвысоким давлением кислорода и механическим давлением осуществлялась в камере высокого давления типа «чечевица» [9, 10]. Реакционная ячейка представлена на рис. 1. Для создания сверхвысокого давления кислорода алюминиевую ампулу (1) с крышкой (4), содержащую исследуемое вещество (2), охлаждали жидким азотом. Затем, открыв крышку, вносили необходимое количество жидкого кислорода, после чего повторно охлаждали ампулу, а также другие детали ячейки (рис. 1) и собирали ее в охлажденном виде. Снаряженную таким образом ячейку в охлажденном виде помещали между двумя твердосплавными матрицами и, сжав до давления 2 ГПа, выдерживали несколько минут до достижения комнатной температуры, затем сжимали до необходимого давления. Нагревание ячейки осуществлялось пропусканием через нее электрического тока. Давление и температура контроли-

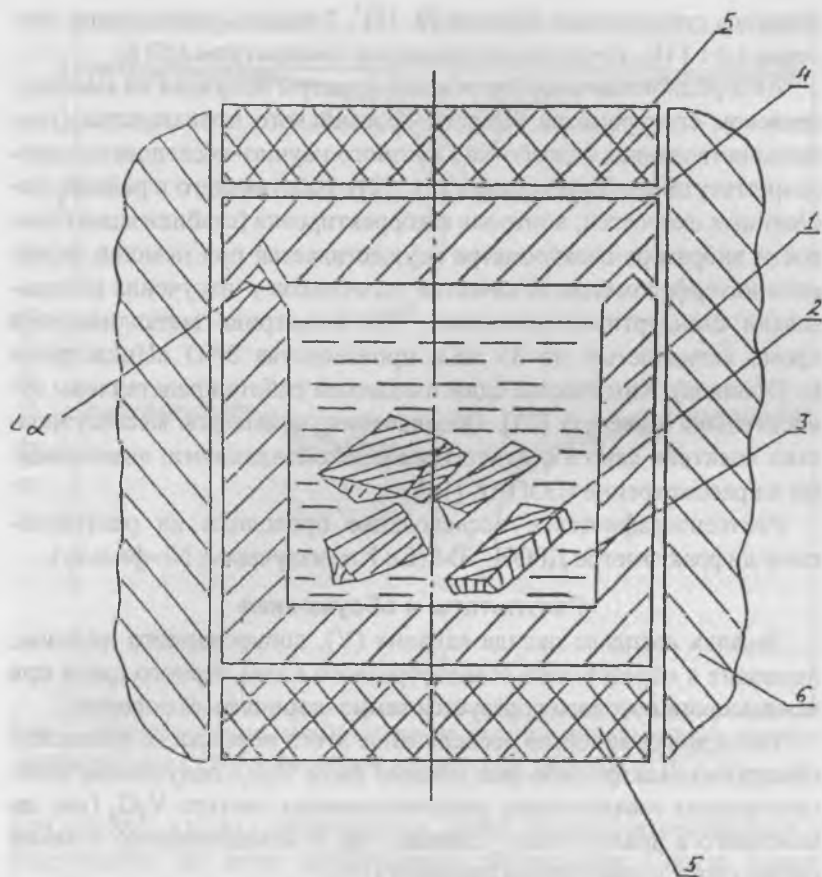


Рис. 1. Реакционная ячейка для обработки вещества кислородом под сверхвысоким давлением.

1 — стакан алюминиевой ампулы; 2 — исследуемое вещество; 3 — сжимаемый газ; 4 — алюминиевая крышка ампулы; 5 — композиционные электровводы на основе смеси графита и диэлектрика; 6 — контейнер из литографского камня.

ровались стандартным образом [9, 10]¹. Точность определения давления ± 0.1 ГПа, точность поддержания температуры ± 50 К.

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на мессбауэровском спектрометре «Персей» российского производства (усовершенствованная разработка Союзного научно-исследовательского института приборостроения [11, 12]), работающего в режиме постоянных скоростей; контроль и корректировка (стабилизация) скорости вибратора спектрометра осуществляется при помощи лазерного интерферометра. В качестве источников γ -излучения использовали стандартные источники ^{57}Co в матрице металлического хрома активностью до 35 мКи производства ЗАО «Циклотрон» (г. Обнинск). Химические сдвиги в данной работе представлены относительно α -железа [13]. Обозначения параметров мессбауэровских спектров дано в соответствии с рекомендациями, вынесенными на рассмотрение ИЮПАК [14].

Рентгенографическое исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Cu K α -излучение, Ni-фильтр).

Результаты и обсуждение

Закалка расплава оксида ванадия (V), допированного железом, приводит к образованию стеклообразного плава черного цвета при измельчении которого образуется темно-коричневый порошок.

Рентгенографическое исследование этого порошка не позволило обнаружить каких-либо фаз, помимо фазы V_2O_5 : полученные рентгенограммы соответствует рентгенограммам чистого V_2O_5 (как закаленного в аналогичных условиях, так и незакаленного), а также согласуются с известными данными [15].

Типичный мессбауэровский спектр вещества при комнатной температуре представлен на рис. 2, а. Спектр в первом приближе-

1 При сжатии кислорода на поверхности алюминия образуется чрезвычайно прочная оксидная пленка, защищающая металл от дальнейшего окисления. Установлено [10], что нагрев ячейки с чистым кислородом возможно осуществить вплоть до температуры плавления алюминия. Так, при давлении 2,0 ГПа удалось нагреть ячейку до 760°C, при 4.0 ГПа — до 980°C, при 6.0 ГПа — до 1050°C и до 1300°C при давлении 10 ГПа. Некоторые соединения или продукты их взаимодействия с кислородом способны разрушить защитную оксидную пленку. Однако в наших экспериментах с V_2O_5 взаимодействие вещества с материалом ампулы не отмечалось.

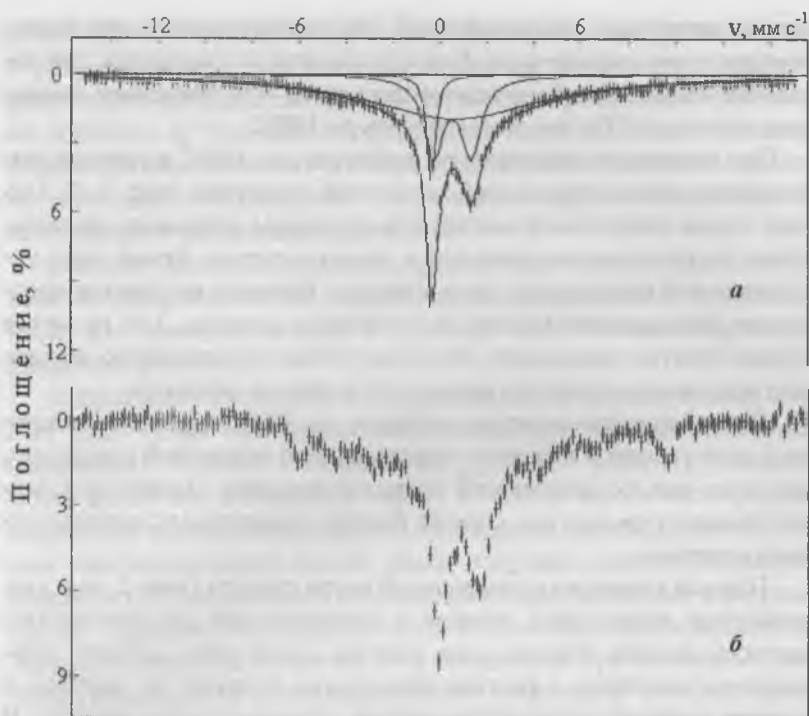


Рис. 2. Абсорбционные мессбауэровские спектры допированного железом оксида ванадия (V) при комнатной температуре (а) и при -196°C (б).

нии состоит из двух разрешенных линий разной интенсивности и полуширины на фоне протяженного поглощения. Спектр может быть формально описан моделью, представленной на рис. 2, а. Согласно этой модели спектр включает в себя три составляющие: одиночную линию, дублет, а также неразрешенный компонент протяженного поглощения.

Силуэт неразрешенного протяженного поглощения формально удается описать, например, широкой одиночной линией¹. Однако, очевидно, что этот компонент спектра обусловлен наличием в ве-

¹ Для данного спектра параметры этой линии следующие: $\delta = 0.45 \pm 0.06 \text{ мм с}^{-1}$ и $\Gamma_{\text{exp}} = 8.8 \pm 0.6 \text{ мм с}^{-1}$.

ществе магнитных взаимодействий, что подтверждается при низкотемпературных измерениях. Вид компонента не изменяется при обработке вещества механическим давлением или давлением кислорода порядка 4 ГПа при температурах до 100°C.

При понижении температуры вещества до -196°C в спектре разрешаются линии сверхтонкой магнитной структуры (рис. 2, б). Однако линии сверхтонкой магнитной структуры разрешены недостаточно и относятся не менее чем к двум секстетам. Кроме того, усложняется и центральная часть спектра. Поэтому не удается предложить однозначной модели для описания спектра. Тем не менее анализ спектра показывает, что присутствие производного двухвалентного железа среди магнитных форм весьма вероятно.

Повышение температуры образцов до 400°C позволяет исключить присутствие в спектрах неразрешенной магнитной структуры, при этом вид их центральной части сохраняется. Однако при данной температуре картина спектра быстро изменяется вследствие отжига вещества.

Правый компонент центральной части спектра (рис. 2, а) с уверенностью может быть отнесен к составляющей дублета трехвалентного железа. Значительная ширина линий этого дублета¹ обусловлена наличием в системе нескольких близких по природе и геометрическому окружению ионов трехвалентного железа. В самом деле, параметры дублета, преимущественно квадрупольное расщепление и ширины линий, изменяются при незначительном изменении условий синтеза и количества железа в системе. Данный компонент спектра может соответствовать ионам трехвалентного железа, попавшим в пустоты, которые имеются в оксиде ванадия (V) [16], а также могут образовываться в результате деформации кристаллической решетки V₂O₅ при легировании этого оксида железом [17].

Эти предположения подтверждаются при обработке вещества механическим давлением. Сжатие вещества под давлением около 4 ГПа даже при комнатной температуре приводит к изменению в мессбауэровском спектре (рис. 3): линии дублета сужаются, а их

¹ Для данного спектра этот изотропный дублет характеризуется следующими параметрами $\delta = 0.34 \pm 0.01$ мм с⁻¹, $\Delta = 1.61 \pm 0.02$ мм с⁻¹ и $\Gamma_{\text{exp}} = 1.02 \pm 0.04$ мм с⁻¹.

интенсивности, соответственно, увеличиваются. Следует отметить, что обработка вещества высоким давлением не приводит к изменению структуры вещества. Рентгенограммы обработанных давлением образцов не отличаются от рентгенограмм исходных образцов. Вероятно предположить, что под воздействием высокого механического давления происходит упорядочение окружения трехвалентного железа в исследуемой системе.

Конечно, попытки описания строения полученного вещества исходя из кристаллической структуры оксида ванадия (V) условны, поскольку вещество может содержать значительное количество аморфной фазы [18].

Наибольший интерес для настоящей работы представляет синглет (рис. 2, а). При комнатной температуре ему соответствуют параметры $\delta = -0.56 \pm 0.01$ мм·с⁻¹ и $\Gamma_{\text{exp}} = 0.41 \pm 0.02$ мм·с⁻¹. Зависимость величины изомерного сдвига от СО железа в кислородном окружении хорошо известна [19]. Изомерные сдвиги для производных шестивалентного железа были получены при исследовании ферратов (VI) щелочных и щелочноземельных металлов, в которых ион Fe⁶⁺ находится в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. Значения изомерных сдвигов этих соединений при комнатной температуре находятся в интервале $-0.95 \div -0.88$ мм·с⁻¹ [19, 20]. Кроме того, имеются данные об изомерном сдвиге для феррата (VI) натрия, который при комнатной температуре составляет -0.80 мм·с⁻¹ [21]. Изомерный сдвиг при комнатной температуре для пентавалентного железа известен только для соединения LiLa₂FeO₆, в котором ион Fe⁵⁺ находится в октаэдрическом кислородном окружении, и составляет -0.41 мм·с⁻¹ [5, 6]. Согласно известной тенденции к уменьшению величины изомерного сдвига при понижении координационного числа железа [19, 22] можно утверждать, что величина изомерного сдвига $\delta = -0.56$ соответствует СО железа +5 и координационному числу менее 6.

Положение линии с $\delta = -0.56$ мм·с⁻¹ не изменяется при варьировании условий синтеза и содержания железа в веществе. Изменение температуры регистрации спектра приводит к систематическому сдвигу линии, который в изученном температурном интервале может быть охарактеризован величиной $d\delta/dT = (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ мм·с⁻¹·К⁻¹. Факт отсутствия заметного изменения формы централь-

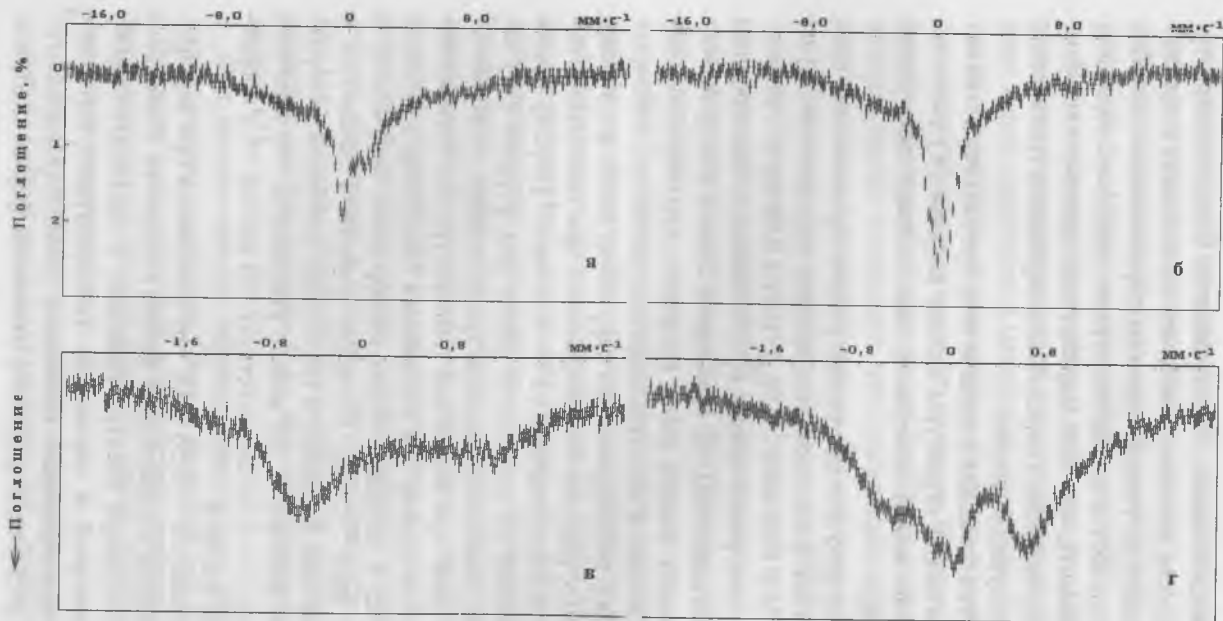


Рис. 3. Абсорбционные мессбауэровские спектры допированного железом оксида ванадия (V) при комнатной температуре до (а, б) и после (в, г) обработки вещества механическим давлением около 4ГПа.

Спектры (в) и (г) представляют собой центральные части спектров (а) и (б) соответственно. Спектры получены при равной толщине поглощающего слоя и в одинаковых условиях регистрации.

ной части спектра в диапазоне температур 77—673 К, а именно, соотношения интенсивностей и полуширин двух, составляющих центральную часть спектра, линий, не позволяет рассматривать наблюдаемую асимметрию как возникшую вследствие реализации эффекта Гольданского–Карягина [23] или по механизму Блюма [24]. Поэтому предлагаемая интерпретация наблюдаемой асимметрии как возникшей в результате появления в спектрах линии с $\delta = -0.56 \text{ мм с}^{-1}$ (комнатная температура), представляется обоснованной.

Возможное присутствие двухвалентного железа в веществе не является неожиданностью. Наоборот, это, по нашему мнению, могло бы быть дополнительным аргументом в пользу реализации высшего СО железа. Действительно, образование двухвалентного железа может быть связано либо с восстановлением Fe^{3+} , находящегося в матрице V_2O_5 , до Fe^{2+} с выделением кислорода, либо с диспропорционированием трехвалентного железа, $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{5+} + 2\text{Fe}^{2+}$, изначально вводимого в систему в виде Fe_2O_3 ; оксид ванадия (V), как отмечалось выше, не может выступить в качестве восстановителя. Однако следует заметить, что в аналогичных экспериментах [17, 18] восстановление трехвалентного железа до двухвалентного состояния не отмечалось.

Если рассматривать систему исходя из структуры кристаллического оксида ванадия (V), то можно полагать, что образование пятивалентного железа обусловлено изовалентным изоморфным замещением ванадия железом в структуре V_2O_5 . Координационный полиэдр ванадия в структуре V_2O_5 может рассматриваться как сильно искаженный октаэдр [25]. Искажение настолько значительно, что координационным полиэдром ванадия фактически является неправильная тригональная бипирамида [17, 25], что соответствует координационному числу 5. Дальнейшее искажение, которое должно возникать при введении железа в систему за счет различия в ионных радиусах V^{5+} и Fe^{3+} и вследствие заполнения ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} пустот структуры V_2O_5 , может приводить к понижению координационного числа [17].

Таким образом, нами показана возможность образования необычного состояния окисления железа +5 при легировании железом оксида ванадия (V).

Список литературы

1. *Homonnay Z., Music S., Nishida T. et al.* Mossbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides. Budapest: Akademiai Kiado, 1997. 250 p.
2. *Перфильев Ю. Д.* // Российский химический журнал. 1998. Т. 42. № 3. С. 47.
3. *Shannon R. D.* // Acta crystallogr. 1976. V. A32. P. 751.
4. *Buffat V., Demazeau G., Pouchard M. et al.* // C. R. Acad. Sc. Paris. 1981. 292. Ser. II. 509.
5. *Бюффа Б., Демазо Ж., Пушар М. и др.* // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2262.
6. *Soubeyrroux J. L., Buffat V., Chevreau N., Demazeau G.* // Physica. 1983. V. 120B. P. 227.
7. *Choy J. H., Demazeau G., Byeon S. H.* // Solid State Commun. 1991. V. 77. № 9. P. 647.
8. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. М.: Мир, 1985. С. 1524.
9. *Муханов В. А.* // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 35.
10. *Муханов В. А.* // Труды III Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 1997. С. 171.
11. *Голубев Н.А., Шамов А. И.* // Сб. «Ядерное приборостроение». 1971. Вып. 16. С. 128.
12. *Гольданский В. И., Доленко А. В., Егизаров Б. Г. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 1970. № 4. С. 101.
13. *Stevens J. G.* // Hyperfine Interactions. 1983. V. 13. P. 221.
14. Mossbauer Effect Reference and Data Journal. 1998. V. 21. № 10.
15. *Schulz D., Larson F., McCarthy G.* // in JCPDC-ICDD Database. Card № 41-1426.
16. *Enjalbert R., Lecante P., Galy J.* // Acta Cryst. V. C42. P. 1465.
17. *Абдуллаев А. А., Беляев Л. М., Дмитриева Т. В. и др.* // Кристаллография. 1969. Т. 14 № 3. С. 473.
18. *Mandal S., Hazra S., Das D., Ghosh A.* // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 183. P. 315.
19. *Menil F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763.
20. *Herber R. H., Johnson D.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 2786.
21. *Kopelev N. S., Perfiliev Yu.D., Kiselev Yu. M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1992. V. 162. P. 239.
22. *Дедушенко С. К., Куликов Л. А., Перфильев Ю. Д.* // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 5. С. 403.
23. *Карягин С. В.* // ДАН СССР. 1963. Т. 148. № 5. С. 1102.
24. *Blume M.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. № 4. P. 96. (См. перевод в сб.: Эффект Мессбауэра. М.: Атомиздат, 1969. С. 340).
25. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. С. 280.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА

В. А. Петровский, С. А. Трошев

В последние годы исследовано множество примеров (в физике, химии, минералогии, биологии и т. д.) спонтанного возникновения пространственных и временных структур [1, 4, 8, 11, 19 и др.]. При этом выявлена общность процессов, происходящих в самых различных системах, т. е. процессы самоорганизации в природе подчиняются некоторым общим законам.

В данной работе на основе теории эволюции Пригожина—Гленсдорфа рассмотрены взаимосвязанные процессы массопереноса компонентов раствора сквозь пограничный слой раствора около кристалла и кинетика его роста. Показано, что примеси в растворе, «отравляющие» растущую поверхность кристалла, влияют на производство энтропии в системе. В результате нелинейные процессы в системе «пограничный слой—кристалл» при определенных условиях протекают в автоколебательном режиме, приводящем к периодическому закону захвата примесей и образованию тонкой зональной и секториальной структур пирамид роста граней кристалла. Настоящая работа является продолжением начатых ранее авторами исследований по проблемам явлений самоорганизации в системе кристалл—среда [13—16, 18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (трехгодичный проект № 95-05-15334).

Динамика нелинейных процессов при росте кристаллов и генезис тонкой зональности кристаллов

Широко известно распространенное в природе явление осцилляционной зональности (зональность второго порядка) [5, 11, 20], которое заключается в том, что на фоне направленной композиционной зональности, от его центра к краю, наблюдаются ритмично повторяющиеся максимумы и минимумы содержания каких-либо компонентов. Анализ экспериментальных данных приводит к выводу, что данная периодическая зональность в кристаллах связана не с неоднородностями в окружающем кристалл растворе, а с особенностями механизма взаимодействия между кристаллом и раствором.

Необходимым элементом явления самоорганизации, согласно теории неравновесных процессов, является обратная связь, которая в случае роста кристалла состоит во влиянии примесей на скорость роста кристалла и в обратном влиянии скорости роста кристалла на поглощение примеси из раствора.

Примеси изменяют растворимость основного компонента и, соответственно, скорость роста кристалла. Концентрации примесей возле грани кристалла, в общем случае, не равны их концентрациям в растворе и изменяются в результате взаимного влияния нелинейных процессов диффузии основного компонента и примесей в концентрарционном пограничном слое (КПС) раствора около кристалла [14].

В теории необратимых процессов главной физической величиной является производство энтропии $P = dS/dt$. Согласно И. Пригожину, П. Гленсдорфу [4], для бесконечно малых вариаций переменных производство энтропии удовлетворяет условиям

$$dP \leq 0 \text{ (условие эволюции),} \quad (1)$$

$$P \rightarrow \min, dP = 0 \text{ (условие равновесия).} \quad (2)$$

Для линейных систем стационарные состояния всегда устойчивы к отклонениям. Совершенно по-иному обстоит дело в нелинейных системах. Для открытых систем при заданных давлении и температуре на основании уравнения Гиббса условие равновесия имеет вид:

$$P = -1/T \sum_r \mu_r J_r, \quad (3)$$

где μ_r — химический потенциал r -го компонента, J_r — его термодинамический поток. Условие устойчивости стационарного состояния согласно (2):

$$d_x P = -1/T \sum_r \delta \mu_r \sigma J_r \geq 0. \quad (4)$$

При росте кристалла из раствора динамической неравновесной системой является КПС раствора, в котором в результате взаимосвязанных процессов диффузии изменяются концентрации основного компонента и примесей.

Рассмотрим модель, когда в растворе присутствует только какая-либо одна примесь, изменяющая растворимость основного компонента. Кинетические уравнения изменений концентрации основного компонента C_1 и примеси C_2 имеют вид:

$$\dot{C}_1 = D(C_{10} - C_1) - \beta [C_1 - C_{no} - m(C_2 - C_{20})], \quad (5)$$

$$\dot{C}_2 = d(C_{10} - C_1) + D(C_{20} - C_2) - (k-1)\beta C_2 [C_1 - C_{no} - m(C_2 - C_{20})], \quad (6)$$

где δD , δd — коэффициенты диффузии и взаимной диффузии; δ — толщина КПС; β — кинетический коэффициент кристаллизации, k — коэффициент захвата примеси кристаллом; $m = dC_1/dC_2$ наклон линии ликвидуса; C_{no} — растворимость основного компонента при концентрации примеси C_{20} . Химические потенциалы растворенных веществ в приближении идеальных систем могут быть найдены по формулам [7]:

$$\mu_1 = \mu_{10}(P, T) + kT(\ln C_1 + \beta_{11}C_1 + \beta_{12}C_2), \quad (7)$$

$$\mu_2 = \mu_{20}(P, T) + kT(\ln C_2 + \beta_{21}C_1 + 2\beta_{22}C_2), \quad (8)$$

где $\mu_{10}(P, T)$, $\mu_{20}(P, T)$ — функции, зависящие только от давления и температуры. Коэффициенты β_{11} , β_{12} , β_{21} , $\beta_{22} \ll 1$, которыми в первом приближении можно пренебречь.

Подставляя в (4) выражения (5—8), получим

$$C_{2s}(D + \beta)\delta C_1^2 + [DC_{1s} + (k-1)\beta C_{1s}^2 - (k-1)\beta C_{no}C_{1s} - 2m(k-1)\beta C_{2s}C_{1s} + m(k-1)\beta C_{20}C_{1s}]\delta C_2^2 + [-m\beta C_{2s} + dC_{1s} + (k-1)\beta C_{2s}C_{1s}]\delta C_1\delta C_2 \geq 0, \quad (9)$$

где C_{1s} , C_{2s} — равновесные значения концентраций основного компонента и примеси.

Введем коэффициенты:

$$f = C_{1s}/C_{2s},$$

$$k_1 = \beta/D = \gamma,$$

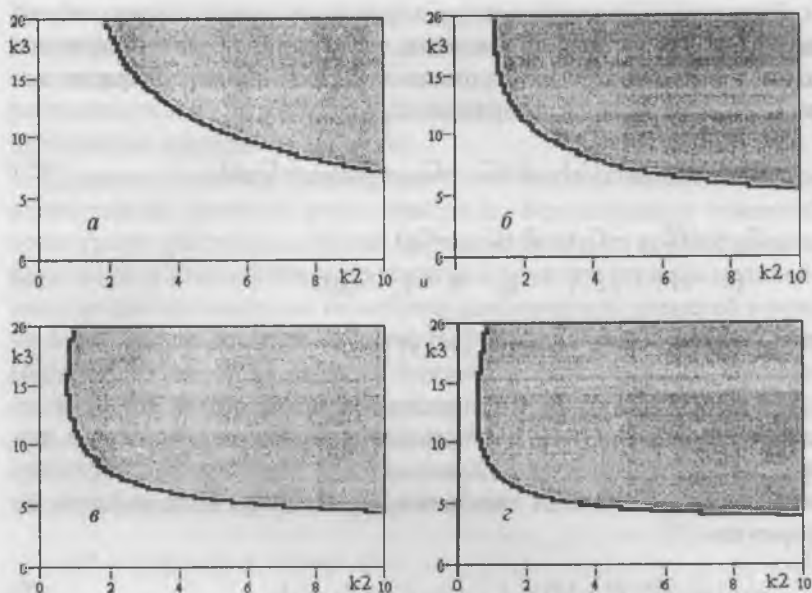


Рис. 1. Области неустойчивых состояний (затемненное поле) массопереноса основного компонента и примеси в пограничном слое при различных значениях m ($k_1 = 7$).

$a - m = 0.5$; $b - m = 1$; $v - m = 1.3$; $z - m = 1.5$.

$$\begin{aligned} k_2 &= (d/D)f, \\ k_3 &= (k-1)\beta C_{10}/D. \end{aligned} \quad (10)$$

На рис 1, $a-z$ изображены области неустойчивых состояний массопереноса в пограничном слое кристалла ($f = 10$). Как видно из рисунков, границы устойчивых состояний процессов массопереноса компонентов в КПС зависят от величины m , причем неустойчивость процессов массопереноса усиливается с ростом m . Необходимо отметить, что границы областей зависят в общем случае не только от m , но и от f и величины пересыщения раствора.

Кинетические уравнения (5, 6) можно переписать в более простой форме путем определения безразмерных переменных.

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + 7\theta(A - Y_1 + EY_2), \quad (11)$$

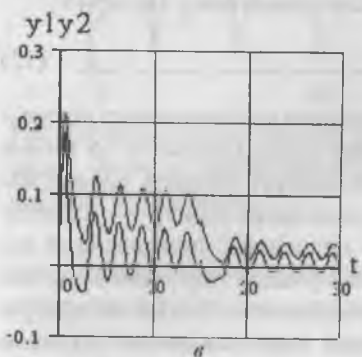
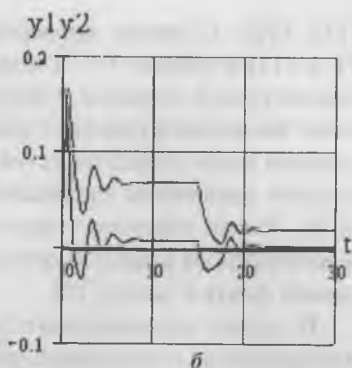
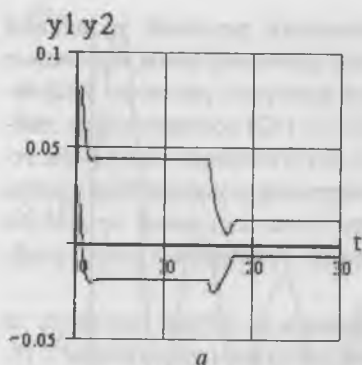


Рис. 2. Изменения во времени в КПС основного компонента (Y_1) и примеси (Y_2) при различных значениях коэффициента K_3 ($k_1 = 7, k_2 = 1$).
 а — $k_3 = 1$; б — $k_3 = 8$; в — $k_3 = 9.2$. В момент времени $t = 15$ концентрация примеси изменяется скачкообразно.

$$\bar{Y}_2 = -Y_2 - k_2 Y_1 + k_3(1 - Y_2) \theta(A - Y_1 + EY_2), \quad (12)$$

где

$$Y_1 = (C_{10} - C_1)/C_{10},$$

$$Y_2 = (C_{20} - C_2)/C_{20},$$

$$E = m/f,$$

$$A = (C_{10} - C_{no})/C_{10},$$

$$t = tD,$$

$$\theta(x) = \begin{cases} x, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

На рис. 2. показаны временные изменения концентраций основного компонента Y_1 и примеси Y_2 , удовлетворяющие уравнениям

(11), (12). С целью проверки устойчивости решений уравнений (11), (12) в момент $t = 15$ моделируется скачкообразное изменение концентрации примеси в окружающем кристалл растворе. Результаты численного решения уравнений (11), (12) соответствуют найденным выше областям устойчивых и неустойчивых состояний текущего равновесия процессов массопереноса компонентов сквозь КПС. Таким образом, существуют три типа состояний процессов массопереноса в зависимости от значений: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр [16].

В случае ограниченного запаса примеси в объеме раствора ее концентрация в результате поглощения растущим кристаллом с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону [9]:

$$C_{20} = C_{20}^0 \exp(-\alpha t). \quad (13)$$

Анализ условий устойчивости процессов массопереноса показывает, что влияние примеси на кинетику роста кристалла со временем будет уменьшаться. В результате следует ожидать последовательную смену состояний текущего равновесия (центр — устойчивый фокус — устойчивый узел), что приведет к определенной периодической зависимости поглощения примеси растущим кристаллом, определяющей структуру его зональности. Любая потеря устойчивости динамики роста кристалла сопровождается захватом маточной среды с образованием различных включений. В связи с этим первоочередной задачей необходимо считать развитие основания о генезисе включений на основе теории самоорганизации неравновесных процессов в системе «кристалл—среда» [11, 14]. Система уравнений, в которой учитывается изменение концентрации примеси в растворе (13), имеет следующую форму

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + 7\theta[A - Y_1 + E(1 - e^{-\alpha t} - Y_2)], \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_2 = & 1 - e^{-\alpha t} - Y_2 - k_2 Y_1 + \\ & + k_3(1 - Y_2)\theta[A - Y_1 + E(1 - e^{-\alpha t} - Y_2)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Соотношение между концентрацией примеси в кристалле и в растворе возле грани определяется коэффициентом захвата примеси. Однако реальное распределение примеси в кристалле не повто-

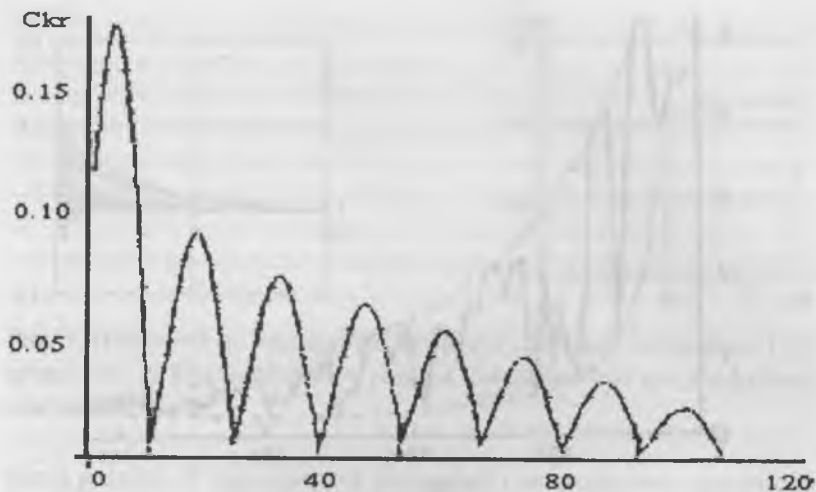


Рис. 3. Распределение примеси в пирамиде роста кристалла с учетом истощения раствора данной примесью по экспоненциальному закону в соответствии с уравнением.

ряет периодическое ее изменение в КПС. Дело в том, что скорость роста граней кристалла равна нулю в определенные периоды времени, в течение которых в результате процессов диффузии происходит изменение концентрации примеси возле граней кристалла. Поэтому концентрация примеси в зонах кристалла, соответствующих значительному уменьшению скорости роста граней кристалла или ее остановке, должна иметь резкие изменения. Во-вторых, коэффициент захвата зависит от степени пересыщения раствора [17]:

$$k = k_0 / (1 + \Delta\mu / \Delta\mu^*), \quad (16)$$

где k_0 — равновесный коэффициент захвата примеси, $\Delta\mu$ — степень отклонения от равновесия, $\Delta\mu^*$ — постоянная, положительная для примеси, адсорбирующая на изломах грани сильнее, чем частицы кристаллизующего компонента, и отрицательная в обратном случае.

На рис. 3 изображен график изменения концентрации примеси в пирамиде роста кристалла, вытекающий из уравнений (14), (15).

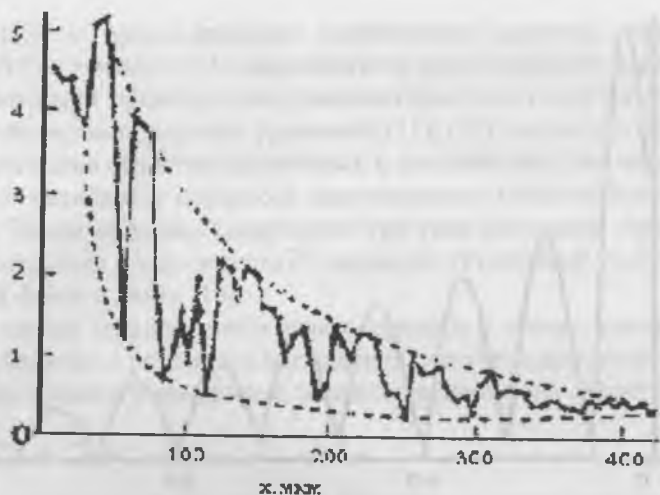


Рис. 4. Распределение марганца в краевой части кристалла сингенетического кальцита [9], x — расстояние от начала градиентной зоны.

Необходимо отметить резкие изменения концентрации примеси в моменты остановки роста грани и плавные изменения по вершинам пиков, а также постепенное уменьшение их высоты. Данная структурная закономерность зональности подтверждается экспериментально. На рис. 4 представлено распределение марганца в краевой части кристалла синтетического кальцита [9]. С учетом изменения коэффициента захвата примеси (16) возможна обратная закономерность изменения концентрации примеси в зонах, когда в моменты остановки роста грани кристалла концентрация примеси имеет острый максимум. Подобная закономерность имеет место в кристаллах хромового хлорита (каммерерита), содержащего 8.13 % Cr_2O_3 [5].

При росте микрокристаллов увеличивается вероятность возникновения неустойчивых состояний процессов массопереноса. Это связано с тем, что растворимость микрокристалла зависит от его размера, поэтому по мере роста микрокристалла увеличивается степень пересыщения окружающего его раствора.

Существует два режима, характеризующихся различными законами роста микрокристалла. При $\beta R/D \ll 1$ скорость роста кри-

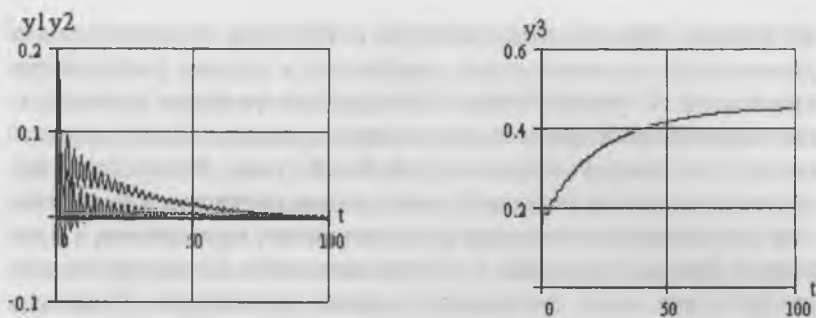


Рис. 5. Изменения во времени концентраций основного компонента (Y_1), примеси (Y_2) в КПС и линейного размера микрокристалла при диффузионном режиме роста.

тала радиуса R определяется кинетикой поверхностных процессов и слабо зависит от его размера (кинетический режим роста). Если $\beta R/D \gg 1$, то скорость роста микрокристалла изменяется по закону $V = (C_{10} - C_{no})/R$ (диффузионный режим роста) [17]. Кинетические уравнения изменений концентрации основного компонента Y_1 , примеси Y_2 и радиуса кристалла Y_3 имеют вид:

$$\bar{Y}_1 = -Y_1 + k_1 \theta [A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3], \quad (17)$$

$$\bar{Y}_2 = -Y_2 - k_2 Y_1 + k_3 (1 - Y_2) \theta [A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3], \quad (18)$$

$$\bar{Y}_3 = k_4 (1/Y_3) \theta [A - Y_1 + mY_2 - A/Y_3] \text{ (диффузионный режим)}, \quad (19)$$

$$\bar{Y}_3 = \text{(кинетический режим)}, \quad (20)$$

где $Y_3 = R/R_{kr}$; R_{kr} — критический радиус кристалла; $k_4 < R_{kr}$

Коэффициенты k_2 и k_3 для диффузионного режима роста больше, чем в случае роста микрокристалла в кинетическом режиме. Временные изменения Y_1 , Y_2 и Y_3 изображены на рис. 5.

В случае диффузионного режима роста в соответствии с условием устойчивости (9) процессы массопереноса компонентов протекают в режимах центра или устойчивого фокуса, а в случае кинетического режима роста имеет место состояние текущего равновесия типа устойчивого узла. Обычно в сильно пересыщенном растворе происходит зарождение и рост множества микрокристаллов, поэто-

му степень пересыщения раствора с течением времени должна уменьшаться, соответственно, изменяются и условия роста микрокристаллов. С уменьшением пересыщения раствора происходят последовательные переходы динамики процессов массопереноса: центр—устойчивый фокус—устойчивый узел. Соответственно, тонкая зональность микрокристалла должна проявляться на начальном и промежуточном этапах роста и исчезать на конечном. Существуют факты, говорящие о последовательном исчезновении возникшей при росте зональности мелких кристаллов. Например, кристаллы пирохлора из Гулинского карбонатитового комплекса в Полярной Сибири [5]. Таким образом, при диффузионном режиме роста микрокристаллов более вероятно возникновение тонкой зональности пирамид роста.

В работах В. А. Петровского [10, 14] приводятся результаты исследований ритмично зональных кристаллов кварца, отобранных из хрусталеносного гнезда на одном из месторождений Центрального Памира. Установлено, что распределение и характер зональной окраски индивидов в пределах гнезда подчиняются определенной закономерности: наиболее крупные и зональные кристаллы кварца приурочены к верхним частям полости, а в направлении сверху вниз размер кристаллов постепенно уменьшается, а зональность исчезает и вновь возникает в нижней части гнезда.

Такая закономерность связана с гравитационной стратификацией раствора. Легкие газовые фракции (кислотные компоненты) скапливаются в верхней части полости. Соответственно изменение кислотности по высоте изменяет растворимость кварца и сказывается на скорости роста и размерах кристаллов. В нижней части полости, наоборот, увеличивается рН раствора и создаются условия для проявления автоколебательных режимов роста, приводящих к зональной структуре кристаллов.

С изменением рН раствора связаны дымчатая и дымчато-цитриновая окраски и зональность кристаллов. Ослабление интенсивности окраски в направлении головок кристаллов обусловлено понижением температуры флюида и увеличением кислотности раствора [2, 6]. На конечном этапе роста, по-видимому, происходит сброс давления в полости, что приводит к увеличению щелочности раствора, возникновению неустойчивых автоколебательных про-

цессов роста и к появлению цитрино-дымчатой окраски головок кристаллов.

Периодические изменения концентраций основного компонента и примесей в пограничном слое определяют периодичность скоростей роста граней кристалла. В результате кристаллы приобретают секториальное и зональное строение. Таким образом, наличие примеси в растворе при росте кристалла приводит к «отравлению» растущей поверхности и изменению энтропии в кристаллообразующей системе (как правило, происходит уменьшение скорости роста). Экзогенные факторы также могут стать причиной изменения энтропии в системе. В результате образуются пространственно-временные диссипативные структуры на различных уровнях: в объеме раствора, пограничном слое и в кристаллической матрице индивида.

Эффективный коэффициент захвата примеси кристаллом определяет изменение скорости роста грани и зависит от перепада концентрации основного компонента в пограничном слое, концентрации примеси в окружающем растворе, коэффициента захвата примеси, коэффициентов диффузии и взаимной диффузии основного компонента и примеси. Нелинейные процессы в системе «пограничный слой—кристалл» при определенных условиях приводят к автоколебаниям. Данное явление удовлетворительно объясняет образование тончайшей, микроскопической зональности в кристаллах природных минералов, когда по нормали в 1 мм можно насчитать 500—800 и более различных в оптическом микроскопе зонок [3].

На основе приведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Нелинейные процессы в системе «кристалл—среда» подчиняются фундаментальным законам неравновесных необратимых явлений, протекающих в открытых системах.

2. Массоперенос компонентов раствора сквозь концентрационный пограничный слой раствора около кристалла и кинетика роста граней кристалла могут протекать в трех режимах: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр. Определяющими параметрами данных режимов являются коэффициент захвата примесей, коэффициенты диффузии и взаимной диффузии, значения термодина-

мических параметров, степень пересыщения раствора и влияние примеси на процесс роста кристалла.

3. Тонкая зональность (1—100 мкм) кристаллов возникает в случае, если его рост происходит в режимах центра или устойчивого фокуса. При росте в режиме устойчивого узла имеет место стабильный механизм роста плоскими гранями.

Дальнейшие исследования кристаллогенезиса связаны с изучением процессов, происходящих в области адсорбционного пограничного слоя кристалла. Авторами предложена модель самоорганизующегося процесса кристаллогенезиса [12], основанная на симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки и теории поверхности потенциальной энергии.

Список литературы

1. Асхабов А. М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, 1984. 168 с.
2. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Наука, 1973. 144 с.
3. Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974. 210 с.
4. Гленсдорф А., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973. 280 с.
5. Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Львов, 1991. 284 с.
6. Кошов И. Л., Самойлович М. И. Природный кварц и его физико-химические свойства. М.: Недра, 1985. 124 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика (Теоретическая физика. Т. IV). М.: Наука, 1964. 567 с.
8. Летников Ф. А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Сиб. Отд. РАН, 1992. 230 с.
9. Русинов В. Л., Кудря П. Ф., Зотов А. В., Лапутина И. П. Самоорганизация в системе кристалл — раствор на примере возникновения осцилляторной зональности в марганцовистом кальците // Доклады РАН. Т. 337. № 4. С. 511—513.
10. Петровский В. А. К вопросу о природе зонального строения кристаллов // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 639—633.
11. Петровский В. А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука, 1983. 144 с.
12. Петровский В. А., Мальцев А. С., Трошев С. А. Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы «кристалл—среда». Сыктывкар, 1996. 23 с.
13. Петровский В. А., Трошев С. А. Самоорганизация процессов массопереноса в кристаллообразующей системе и ее роль в формировании зональности кристаллов. Сыктывкар, 1995. 16 с.

14. *Петровский В. А., Трошев С.А., Щанов М. Ф.* Взаимодействие кристалла и среды. Сыктывкар, 1992. 328 с.
15. *Трошев С. А., Петровский В. А., Коснырев Н. В.* Нелинейные процессы в кристаллообразующих системах и их роль в морфолого-анатомическом строении кристаллов // В кн.: «Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы». Сыктывкар, 1995. С. 73—84.
16. *Трошев С. А., Петровский В. А., Хитюнин В. П.* Образование структур при необратимых процессах кристаллогенезиса // Деп. ВИНТИ М № 2088-В94. 11.08.94 61 с.
17. *Чернов А. А.* Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. Л.: Наука, 1968. 232 с.
18. *Трошев С. А., Петровский В. А., Мальцев А. С.* Природа зонального строения кристаллов // В кн.: «Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России». Т. 4. Сыктывкар, 1999. С. 123—124.
19. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 279 с.
20. *Юшкин Н. П.* Теория и методы минералогии. Л., 1977. 291 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
РЕНТГЕНОВСКОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МИКРОТОМОГРАФА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА–КАТАЛИЗАТОРА
В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ГРАФИТА**

Е. Н. Яковлев, А. А. Антанович, Е. В. Козорезов, П. Н. Самородский

Синтетические поликристаллические алмазы типа баллас (АСБ) и карбонадо (АСПК), имеющие сходное кристаллическое строение с природными балласами и карбонадо, но отличающиеся от последних наличием включений металлов–катализаторов, изучаются методом рентгеновской компьютерной томографии, которая позволяет определять пространственное распределение металла–катализатора в синтезированных при высоком давлении поликристаллах алмаза.

Алмазы, похожие по своему кристаллическому строению на балласы и карбонадо, были синтезированы много лет назад [1, 2]. Синтезированные поликристаллические алмазные образования в общих чертах удовлетворяли определению балласов и карбонадо [3—5] и на основании этого получили названия «типа баллас» и «типа карбонадо». Благодаря своим механическим свойствам синтетические балласы и карбонадо нашли применение в различных отраслях промышленности и стали выпускаться под марками АСБ (алмазы синтетические — баллас) и АСПК (алмазы синтетические — карбонадо) [6—8]. Наряду со сходством кристаллического строения и механических свойств природных и синтетических балласов и карбонадо между ними есть существенные различия, главным из которых является присутствие в синтетических балласах и карбонадо значительного количества металлов–катализаторов. Поэтому алмазы АСБ и АСПК не могут быть адекватными моделями природных балласов и карбонадо.

Известны попытки синтезировать балласы и карбонадо без примесей металлов–катализаторов. Одним из способов получения поликристаллов без примесей является спекание чистых алмазных порошков [6—8]. Несмотря на достигнутые успехи в получении прочных поликристаллов этим методом, их структура отличается от структуры балласа и карбонадо. В работе [9] сообщалось о получении мелкозернистых алмазных образований, синтезированных из

графита и углеводорода. Эти поликристаллы не содержат примесей металлов-катализаторов, однако их механические свойства оказались значительно ниже, чем у природных, у АСБ и АСПК.

Электронномикроскопические исследования синтетических балласов [10—12] и карбонадо показали, что связь между алмазными кристаллитами в этих поликристаллах обусловлена взаимным срастанием и прорастанием алмазных частиц. Важную роль в образовании связи между кристаллитами играет металл-катализатор. Транспорт расплавленного металла-катализатора происходит по дефектам и порам графита, а также алмаза и, возможно, вследствие микроразрушений в графите, появляющихся во время превращения графита в алмаз.

Вопросу транспорта металла при образовании синтетических «балласов» и «карбонадо» посвящена работа [13]. В [13], в частности, исследовалось проникновение жидкого нихрома (Ni (80 %), Cr (20 %)) в графит. Нихром используется в качестве катализатора при синтезе «балласов» и «карбонадо», поэтому исследование его распространения в графите имеет непосредственное отношение к синтезу этих поликристаллов. В экспериментах [13] графит и металл находились под давлением около 3.0 ГПа. Такая величина давления обеспечивает эффективное проникновение жидкого металла в графит, но еще недостаточна для протекания синтеза алмаза. Обнаружено, что за 30 с расплавленный нихром проникает в графит на глубину до 2 мм. Для оценки глубины проникновения металла авторы рассмотрели модель течения вязкой жидкости по капилляру. При значениях коэффициентов динамической вязкости, поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, характерных для жидких Ni, Co, Fe такое проникновение расплава можно объяснить, если предположить, что радиус капилляра равен 10^{-6} см. Авторы не исключают и других каналов распространения расплава, например, дефектов в графите, связанных с образованием алмаза и трещин, возникающих вследствие негидростатичности давления.

В настоящей работе рассматривается распределение металла в поликристаллах алмаза. Транспорт металла в этом случае происходит не только по графиту, но и по границам зерен образующегося поликристалла. Для изучения распределения металла используется

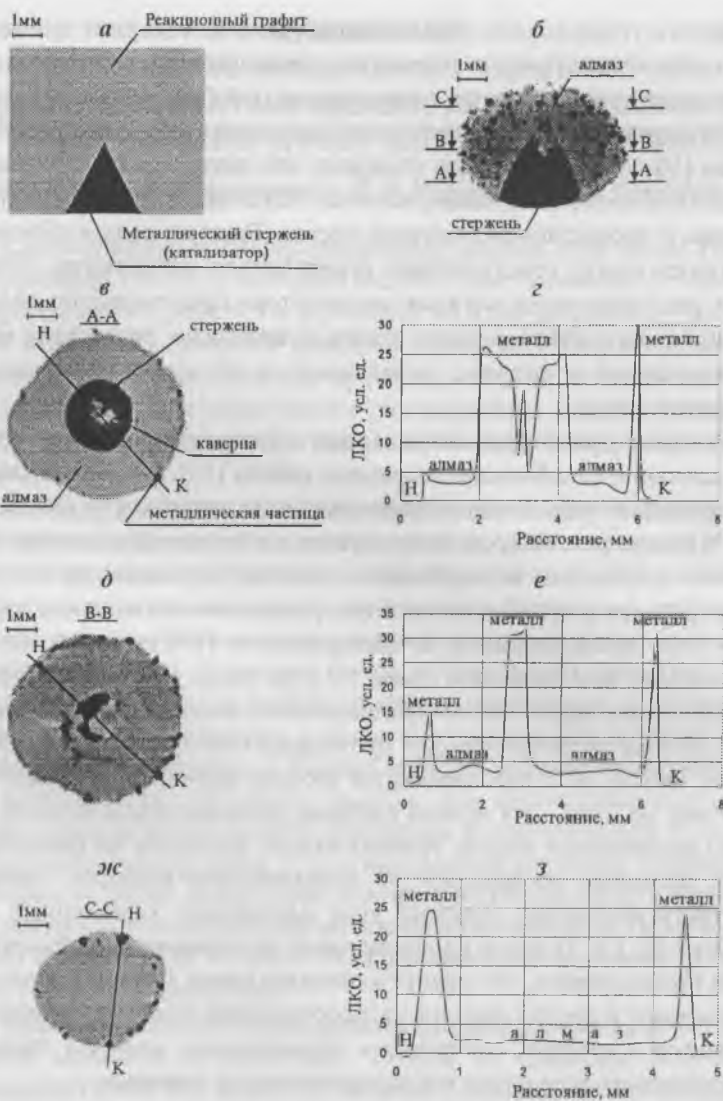


Рис. 1. *a* — схема реакционной ячейки; *б* — рентгенограмма балла; *в, д, ж* — томограммы карбоната по сечениям А—А, В—В, С—С на рентгенограмме *б*; *з, е, з* — распределение величин ЛКО вдоль направлений НК на томограммах *в, д, ж*.

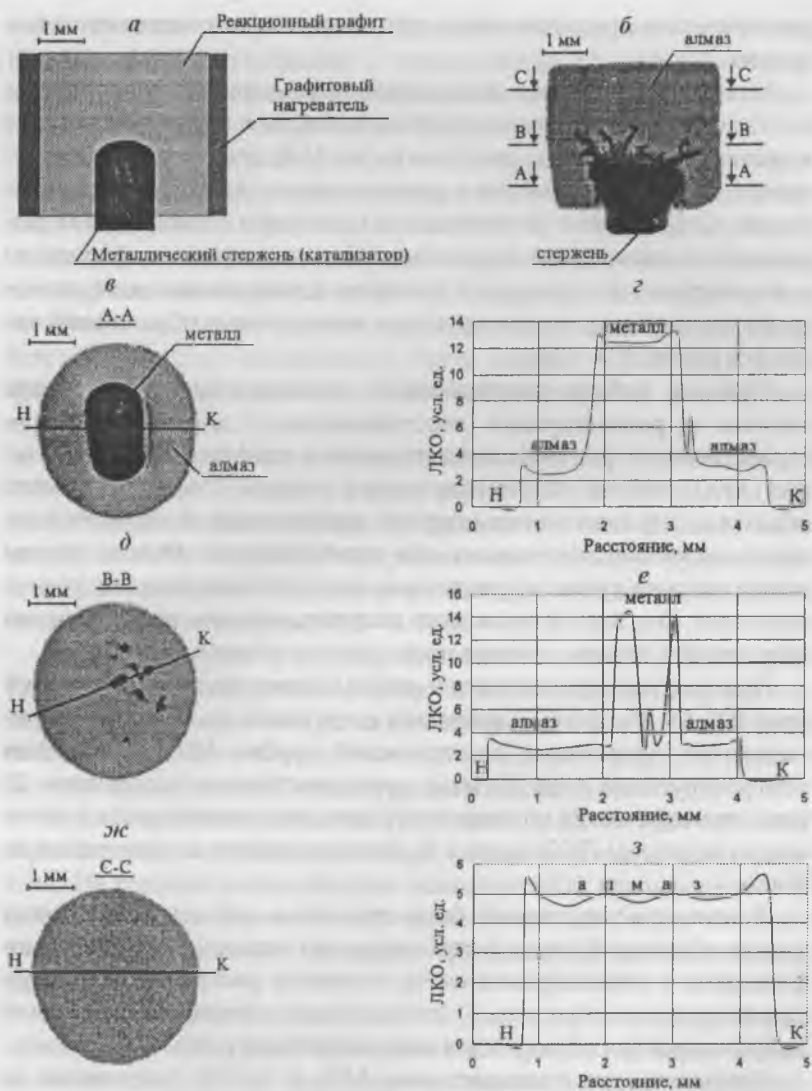


Рис. 2. *a* — схема реакционной ячейки; *б* — рентгенограмма карбонадо; *в*, *д*, *ж* — томограммы карбонадо по сечениям А—А, В—В, С—С на рентгенограмме (*б*); *г*, *е*, *з* — распределение величин ЛКО вдоль направлений НК на томограммах *в*, *д*, *ж*.

рентгеновское просвечивание и рентгеновская компьютерная томография.

Метод рентгеновской компьютерной томографии, чувствительность которого к локальным неоднородностям в изучаемом объекте в десятки раз выше, чем рентгенографии [14], дает возможность получать новую информацию о распределении металла в поликристаллах. Современные рентгеновские томографы позволяют без разрушения и специальной подготовки объекта получать информацию о его внутренней структуре. Примером использования микротомографа для изучения микроструктуры минеральных образований являются работы [14—16].

Принцип работы рентгеновского вычислительного томографа основан на реконструкции (восстановлении) и визуализации пространственного распределения линейного коэффициента ослабления (ЛКО) рентгеновского излучения в плоском слое исследуемого объекта в результате компьютерной математической обработки теневых проекций, получаемых при просвечивании объекта тонким рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. Это дает возможность получать картины распределения включений в данном сечении исследуемого объекта.

При выполнении настоящей работы использовался микротомограф ВТ-50-1 «Геотом», имеющий следующие технические характеристики: напряжение рентгеновской трубки 100 кВ, толщина контролируемого слоя 30 мкм, пространственное разрешение 25 мкм, геометрическая погрешность 5 мкм, чувствительность к изменению величины ЛКО около 1 %, шаг послойного сканирования до 5 мкм.

В начале исследований была проведена рентгенографическая съемка образцов балласа и карбонадо, что позволило получить информацию о спроецированном на плоскость распределении включений металла в образцах. С использованием рентгенограмм были выбраны сечения образцов для получения томограмм.

Напомним, что поликристаллы АСБ и АСПК получают из графита в присутствии металла-катализатора. Схемы реакционных ячеек, изображены на рис. 1, а, 2, а. По схеме 1, а синтезируются балласы, по схеме 2, а — карбонадо. Существенной для структуры поликристаллов является величина давления, при котором проис-

ходит процесс их образования. Балласы синтезируются при давлении 6.0—6.5 ГПа, карбонадо — при давлении 7.5—8.0 ГПа. Внешняя форма получающегося поликристалла либо шарообразная (баллас—АСБ), либо цилиндрическая (карбонадо—АСПК).

Расшифровка рентгенограмм и томограмм предполагает наличие априорной информации о веществах, из которых состоит исследуемый объект. В данном случае объекты — баллас и карбонадо — состоят в основном из углерода в виде алмаза и металла-катализатора. Наличие графита и карбидов, присутствующих в них в виде примесей, на данном этапе не учитывается. Темная окраска соответствует металлу-катализатору, более светлая — алмазу. В качестве металлов-катализаторов обычно используются железо, никель, кобальт и их сплавы [6—8].

Рентгенограмма балласа представлена на рис. 1, б. Металлический катализатор, который в данном случае имел форму конуса (рис. 1, а), в процессе роста балласа претерпел изменения. Верхняя часть конуса исчезла. Ее содержимое рассеялось по объему образовавшегося балласа. Самые крупные из рассеянных металлических включений достигают размеров 0.2—0.3 мм.

Томограмма (рис. 1, в), полученная по сечению А—А (см. рис. 1, б) балласа, обнаруживает ряд светлых пятен внутри стержня-катализатора, которые могут свидетельствовать либо о пустотах, либо о включениях алмаза. Это подтверждается графиком распределения величины ЛКО вдоль отрезка НК (рис. 1, з).

На томограмме по сечению В—В (рис. 1, д), которое проходит через вершину конуса-катализатора, можно видеть следы катализатора. На графике распределения величины ЛКО вдоль отрезка НК (рис. 1, е) видны всплески поглощения излучения, обусловленные «каплями» металла-катализатора, находящегося на поверхности балласа.

На томограмме по сечению С—С (рис. 1, ж) и на графике распределения ЛКО вдоль направления НК (рис. 1, з) также видны всплески поглощения излучения на «каплях» металла-катализатора, находящегося на поверхности балласа.

На рис. 2, б представлена рентгенограмма карбонадо. На рентгенограмме можно видеть форму деформированного в процессе образования поликристалла катализатора и «потoki» металла-катализа-

тора. На томограмме в сечении А—А, проведенном через нижнюю часть катализатора, эти потоки не видны. На графике распределения величины ЛКО вдоль отрезка НК (рис. 2, *г*) можно видеть некоторое увеличение поглощения на поверхности карбонадо.

На томограммах по сечениям В—В и С—С (рис. 2, *д*, *е*) и на графиках распределения величины ЛКО вдоль отрезков НК (рис. 2, *ж*, *з*) также заметно увеличение поглощения на поверхности карбонадо.

Различие в распределении металла-катализатора в баллase и карбонадо, которое заметно даже при поверхностном анализе, состоит в том, что в баллase примесь находится в виде крупных включений, в карбонадо «потоки» металла заметны лишь вблизи исходного катализатора.

В реакционных объемах (рис. 1, *а*, 2, *а*) катализатор имеет вид сплошного металлического тела. Процесс образования поликристалла начинается, когда плавится катализатор. Жидкий расплав металла-катализатора распространяется по реакционной ячейке. Как видно из приведенных рентгенограмм и томограмм, в образцах поликристаллов существуют застывшие «потоки» и «капли» металла-катализатора.

Исключить «потоки» удастся путем применения его в диспергированном виде [17]. На рис. 3, *а* приведена схема реакционной ячейки, в которой катализатор применяется в виде смеси порошков. Смесь может быть различной. В данном случае анализируются результаты экспериментов с порошком, состоящим из карбидов вольфрама (79 вес. %), титана (15 %) и катализатора-кобальта (6 %). Исходная графитовая заготовка, выполненная по форме будущего изделия, например, в виде октаэдра, окружается порошком и помещается в графитовый нагреватель. Рентгенограмма и томограмма приведены на рис. 3, *б*, *в*. Как можно видеть, «потоков» и «капель» металла-катализатора в данном образце нет. Образец поликристалла состоит из двух зон: поверхностного слоя сравнительно чистого поликристаллического алмаза и центральной области, в которой наблюдается скопление металла-катализатора.

Выше были рассмотрены примеры структур поликристаллов, полученных по трем схемам. Существуют и другие схемы реакционных ячеек, дающие возможность выращивать из графита поли-

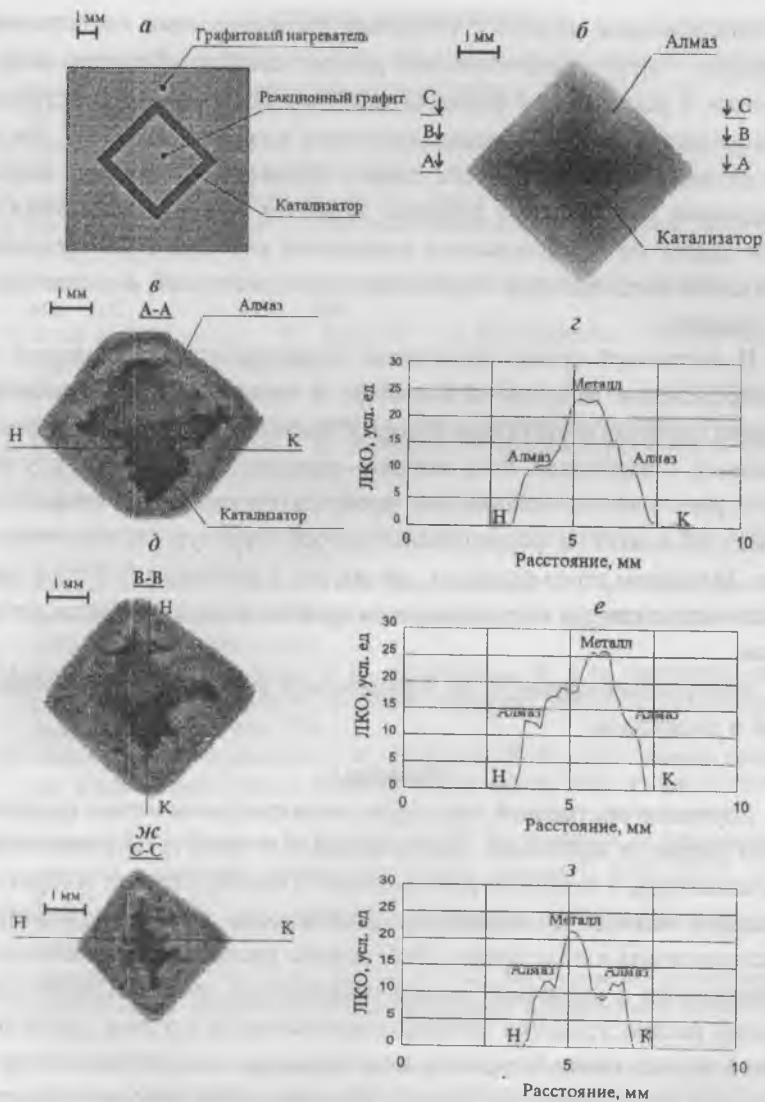


Рис. 3. *a* — схема реакционной ячейки; *б* — рентгенограмма образца; *в, д, ж* — томограммы карбонадо по сечениям А—А, В—В, С—С на рентгенограмме *б*; *з, е, з* — распределение величин ЛКО вдоль направлений НК на томограммах *в, ж, и*.

кристаллические алмазы с высокими механическими свойствами. Следует отметить значительный разброс свойств образцов, полученных в рамках даже одной схемы. Это может быть следствием как неидентичности исходных заготовок и режимов синтеза, так и следствием неравновесности самого процесса образования поликристалла. Приведенные примеры являются частными случаями и ими далеко не исчерпываются возможные картины распределения металлов-катализаторов в алмазных поликристаллах, выращенных из графита.

В настоящей статье приводятся экспериментальные данные о распределении металла-катализатора в поликристаллах, механические свойства и структура которых близки свойствам природных балласов и карбонадо. Роль металла-катализатора в данном случае не ограничивается ускорением процесса превращения графита в алмаз, но влияет на формирование особой структуры поликристаллов. Механизм этого процесса, так же как и механизм действия металла-катализатора на превращения графита в алмаз остается неясным.

Авторы благодарны Л. Ф. Афанасьевой за приготовление образцов и дискуссию.

Выводы

Изучение внутренней структуры поликристаллических алмазов типа баллас и карбонадо, синтезируемых в присутствии металла-катализатора, с помощью рентгеновского компьютерного микромографу позволило определить особенности пространственного распределения катализатора. Исследовано распределение металла-катализатора в различных схемах реакционных ячеек. Выявлен характер распространения металла катализатора в случаях, когда он взят в виде сплошного тела и в виде порошка, диспергированного в порошке из нейтральных частиц. Подтверждена перспективность использования метода рентгеновской компьютерной томографии для исследования алмазных поликристаллов, синтезированных с участием металла-катализатора.

Список литературы

1. Калашников Я. А., Верецагин Л. Ф., Фекличев Е. М., Сухушина И. С. Образование искусственным путем алмаза типа баллас // ДАН СССР. 1967. Т. 172. С. 76—77.
2. Верецагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Варфоломеева Т. Д. и др. Синтез алмазов типа «карбонадо» // ДАН СССР. 1969. Т. 185. № 3. С. 555—557.
3. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза // М.: Наука. 1973. 221 с.
4. Trueb L. T., Bitterman W. C. Carbonado microstructural study // Am. Min. 1969. V. 54. P. 412—425.
5. Trueb L. T., Barrett C. S. Microstructural investigation on ballas diamond // Am. Min. 1972. V. 57. P. 1664—1668.
6. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы // М.: Мир. 1986. 220 с.
7. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза // Киев.: Наукова думка, 1989. 189 с.
8. Поляков В. П., Ножкина А. В., Чириков Н. В. Алмазы и сверхтвердые материалы // М.: Металлургия, 1990. 326 с.
9. Яковлев Е. Н., Воронов О. А., Рахманина А. В. Поликристаллические алмазные материалы, полученные с применением углеводородов // Сверхтвердые материалы. 1987. № 2. С. 3—5.
10. Боровиков Н. Ф., Верецагин Л. Ф., Калашников Я. А. и др. Некоторые морфологические особенности структуры синтетических балласов // ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 1078—1080.
11. Анполонов В. Н., Боровиков Н. Ф., Верецагин Л. Ф. и др. Электронно-микроскопическое исследование поликристаллических алмазов // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 655—659.
12. Анполонов В. Н., Боровиков Н. Ф., Верецагин Л. Ф. и др. Строение дендритов алмазов синтетических балласов // ДАН СССР. 1976. Т. 226. С. 558—559.
13. Елютин В. П., Поляков В. П., Шалимов М. Д., Кочкин А. П. Исследование процесса образования поликристаллических алмазов // ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 135—139.
14. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник. М.: Машиностроение, 1995. 488 с.
15. Хозяинов М. С., Руб А. К., Козорезов Е. В. Использование рентгеновской компьютерной микротомографии в прикладной минералогии // ДАН. 1995. Т. 344. С. 516—519.
16. Хозяинов М. С., Козорезов Е. В. Неразрушающий анализ структуры минеральных образований с использованием рентгеновского компьютерного микротомографа // М.: ВНИИгеосистем, 1996. 71 с.
17. Верецагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Слесарев В. Н. и др. Способ получения поликристаллических алмазов. // В кн.: Верецагин Л. Ф., «Избранные труды. Синтетические алмазы и гидрозкструзия». М.: Наука, 1982. 328 с.

ЭФФЕКТИВНАЯ ПОРИСТОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ ЧАРОИТИТА

С. Н. Изичева, Л. К. Яхонтова

Многостадийный процесс гидротермально–метасоматического формирования уникального месторождения «Сиреневый камень» находит свое отражение в сложном минеральном составе чароитовых пород, характере взаимоотношения минералов и их морфологическом многообразии. Чароитсодержащие породы характеризуются крайней изменчивостью минерального состава, текстурно–структурных показателей и цветовых характеристик, определяющих качество сырья, тем более что согласно действующим ТУ, в качестве ювелирно–поделочного камня используется не минерал чароит, а порода, его содержащая,— чароитит, в которой достаточно (до 70 %) включений других минералов, влияющих на декоративные и технологические показатели камня.

Для представления всего минерально–морфологического разнообразия чароитовых пород наиболее удобна классификация чароитита, предложенная А. А. Смирновым (1986) и выделяющая 7 структурно–текстурных типов камня: скрытокристаллический, волокнистый, параллельно–шестоватый, розетковидный, сплошной, паркетовидный и очковый и допускающая наличие промежуточных разностей со смешанным рисунком породы и морфологическим разнообразием самого чароита (табл. 1).

Минеральный состав и морфологические особенности чароитовых пород обуславливают и различие их физических свойств. Помимо влияния на цветовые характеристики, являющиеся основными в декоративной оценке камня, и прочностные показатели, определяющие сортность камнесамоцветного материала, отмечается разная эффективная пористость структурно–текстурных типов чароитита, оказывающая особое влияние на коррозионную стойкость камня и предполагаемый процесс облагораживания некондиционных разностей чароитового сырья, связанный с проведением во внутривещном пространстве необратимых химических реакций.

Известно, что все минералы и горные породы пористы. Пористость горных пород — это объем всех сингенетических (первичных) и эпигенетических (вторичных) пустот (каверн, пор, микротре-

Таблица 1

Характеристика морфологических типов чароитита
(по данным А. А. Смирнова и др., 1986—1996)

Структурно-текстурные типы чароитита и их разности		Характеристика рисунка чароитита	Структурно-текстурная характеристика чароитита в породе	Длина волокон и размер сферолитов, см	Главные сопутствующие минералы
Массивный	скрытокристаллическая полосчатая пятнистая	тонкодисперсная масса, на фоне которой выделяются полосчатые образования или сферолиты сопутствующих минералов или других разностей чароита	фибробластовая войлочная гранобластовая микросвилеватая	0.001— 0.01	калиевый полевой шпат, рихтерит, пектолит, эгирин, тинаксит, микроклин, кварц
Волокнистый	спутанно-волокнистая полосчатая-волокнистая чешуйчато-волокнистая спутанно-игольчатая волокнисто-зернистая	переплетения и образования разновеликих и разноориентированных волокон или пучков волокон чароита и сопутствующих минералов	спутанно-волокнистая граноматобластовая нематобластовая фибробластовая гранобластовая нематогранобластовая	0.1—1	микроклин, эгирин, кварц, пектолит, апофиллит, тинаксит, кальцит
Площадчатый	волнистая гофрированная	микроскладчатые и складчатые образования чароита и сопутствующих минералов	нематобластовая кlastолепидобластовая	0.1—3	микроклин, эгирин, кварц
Паркетовидный	мелколейстовая крупнолейстовая волокнисто-пластинчатая	мозаичные образования за счет довольно закономерного сращения лейст (пластинок) чароита и сопутствующих минералов	лепидобластовая гранолепидобластовая	0.2—12	кварц, микроклин, федорит, пектолит, кальцит, эгирин, рихтерит
Розетковидный	сферолитовая метельчато-лучистая	образования радиально-лучистых сростков или сегментов сферолитов чароита и сопутствующих минералов	сферолитовая метельчато-лучистая	0.5—5	тинаксит, эгирин, пектолит, токкоит
Параллельношестоватый	параллельно-волокнистая сноповидная	полосчатые четко ориентированные образования волокон	параллельношестоватая сноповидная	1—10	кальцит, пектолит, кварц, эгирин, тинаксит
Очковый	мелкоочковая крупноочковая очково-площадчатая	скопления овоидов сопутствующих минералов в скрытокристаллической или волокнистой массе чароита	порфиронематобластовая порфиroleпидобластовая лепидобластовая	0.1—4	микроклин, эгирин, кварц, пектолит, тинаксит

щин и т. д.), которые образовались в результате становления их и последующих геологических изменений. Различают микропоры (до 2 нм), мезопоры (от 2 до 50 нм) и макропоры (свыше 50 нм).

В вопросах облагораживания камнесамоцветного сырья наибольший интерес имеет не вся пористость горной породы, а открытая (эффективная) пористость, которая представляет собой совокупность сообщающихся между собой пор и пустот, в пределах которых возможно движение жидкостей и газов при определенных давлениях и температурах. Ее значение всегда меньше общей пористости.

Высоких значений эффективной пористости для чароититов, исходя из их структурных особенностей, ожидать не приходится. Но проследить зависимость открытой пористости от морфологических различий чароитсодержащих пород можно.

Известны 2 способа определения эффективной пористости:

1. Газовый метод, принципиальная схема которого основана на законе Бойля–Мариотта (при постоянной температуре объем определенной массы газа пропорционален давлению)

2. Жидкостный метод Преображенского.

В настоящей работе при определении эффективной пористости чароититов различных типов был использован жидкостный метод.

Для определения эффективной пористости и зависимости ее от морфологических особенностей породы были отобраны образцы с различной структурно–текстурной характеристикой. Учитывался минеральный состав породы и размеры агрегатов ее слагающих. Для этих целей из каждой пробы чароитита алмазной пилой выпиливались 3 параллелепипеда определенного размера (1×2×3 см). Грани образцов шлифовались. Затем образцы, предварительно высушенные до постоянного веса при T 105°C, взвешивались на аналитических весах с точностью до 0.01 г.

Свободное водонасыщение жидкостью (в нашем случае использовалось вакуумное масло ВМ–5С с фиксированной плотностью) можно проводить в течение 30–45 сут до постоянной массы. Нами применялось ускоренное насыщение под форвакуумом при остаточном разрежении 13.33 Па.

Объем открытых пор рассчитывался по разнице весов сухого образца и насыщенного вакуумным маслом фиксированной плотности. Результаты проведенных исследований отражены в табл. 2.

Анализ полученных данных позволил заключить, что большей пористостью обладают плойчатые и волокнистые разности чароитита, несколько меньшей — розетковидные и паркетовидные. Низкая эффективная пористость — у массивного, скрытокристаллического типа. Наметилась зависимость эффективной пористости от размеров агрегатов чароита в составе породы, что вытекает из анализа данных, полученных для образцов, сложенных разными по величине агрегатами, но схожей структурой. Чем больше агрегаты, слагающие образцы одного структурно-текстурного типа, тем больше значение эффективной пористости этих образцов.

Улучшение цветности некондиционного сырья — это сложный многостадийный процесс, включающий в себя подготовку камня к окрашиванию, сам процесс крашения и закрепление полученного результата.

Процесс непосредственного крашения с физико-химической точки зрения включает:

1) диффузию красителя в водном растворе к поверхности окрашиваемого материала, которая существенно может быть ускорена повышением температуры красильного раствора и изменением pH;

2) сорбцию красителя активными центрами поверхности материала;

3) диффузию сорбированного красителя внутрь образцов. Это самая медленная стадия процесса, лимитирующая длительность крашения. Скорость диффузии зависит от структурно-текстурных особенностей материала, его пористости, размера частиц и строения красителя.

И, наконец,

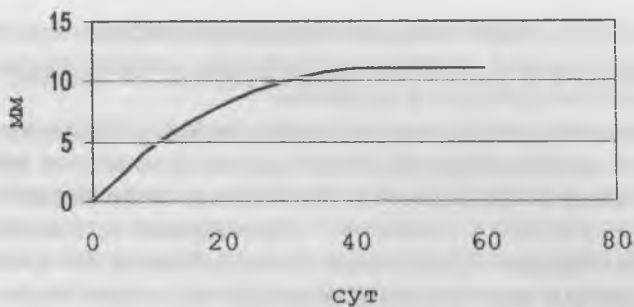
4) фиксацию красителя на активных центрах окрашиваемого материала.

При отработке методики улучшения колориметрических показателей несортового камня, заключающейся в использовании активных органических красителей, и предсказательного прогнозирования технологических параметров процесса облагораживания, были

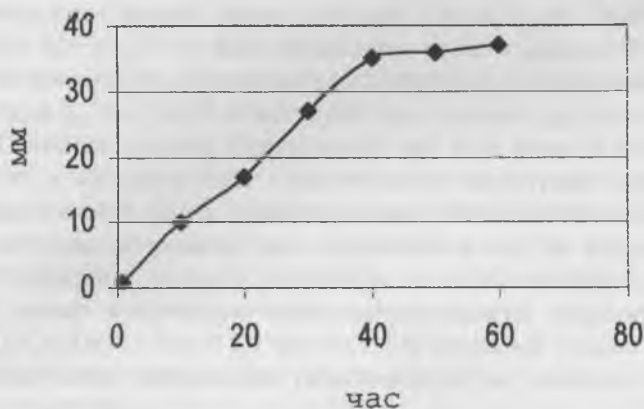
Таблица 2

Эффективная пористость морфологических типов чароитита

Структурно-текстурный тип чароитита и его разность		Размер агрегатов чароита, см	Минеральный состав, %	Эффективная пористость, %
Волокнистый	спутанно-игольчатая	0.5	чароит — 85, кварц — 8, эгирин — 3, микроклин, кальцит	0.5
Волокнистый	чешуйчато-волоконистая	1.0	чароит — 95, эгирин — 2, кальцит, апофиллит	3.5
Плойчатый	гофрированная	1.0	чароит — 85, эгирин — 5, микроклин, кальцит, пектолит, апофиллит	2.0
Плойчатый	волнистая	2.0	чароит — 80, эгирин — 10, микроклин — 5, кальцит, пектолит	3.5
Паркетовидный	мелколейстовая	0.5	чароит — 85, кварц — 5, тинаксит — 5, эгирин — 2, микроклин	0.5
Паркетовидный	волоконисто-пластинчатая	0.5—1.5	чароит — 70, микроклин — 10, кварц — 10, эгирин — 5, пектолит	1.0
Розетковидный	сфероликовая	0.5—2.5	чароит — 80, микроклин — 10, эгирин — 5, кальцит	1.5
Очковый	мелкоочковая	0.2—0.5	чароит — 50, микроклин — 20, пектолит — 8, мизерит — 8, эгирин — 5, кварц — 5, кальцит, сульфиды	0.2
Массивный	скрытокристаллическая	0.001—0.01	чароит — 95, пектолит, кварц, сульфиды	0.1
Параллельношестоватый	Сноповидная	0.3—0.8	Чароит — 90, микроклин, тинаксит	0.8



Скрытокристаллическая разность, (Пэфф.=0,2%)



Волокнистая разность (Пэфф.=3,5%)

Рис. 1. Зависимость глубины прокрашивания чароитита от времени.

сняты кинетические зависимости глубины прокрашивания чароитита от времени для образцов с разной пористостью (рис. 1).

Несомненно, характер образуемой между образцом и красителем связи зависит от вида красителя и самого окрашиваемого материала (чароитита). Хотя однозначной уверенности в том, что полиминеральный чароитит имеет те или иные активные центры, кроме как достаточно реакционноспособные ОН-группы, природа применяемого активного красителя, имеющего в своем составе активные функциональные группы, склоняет к мысли о вероятном образова-

ния достаточно прочных связей и надежной фиксации красителя на поверхности камня, что было подтверждено коррозионными испытаниями облагороженного чароитита.

Полученные результаты (а именно изучение эффективной пористости морфологических типов чароитита) позволили найти оптимальные временные условия обработки некондиционных чароитов, что привело к повышению эффективности и экономичности процесса облагораживания, снижению его энергозатрат и корректировке стадии изменения цветности несортного чароитового сырья.



ВИСМУТИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М. Е. Леонова, Л. Г. Севастьянова, О. К. Гулиш, А. И. Медовой

Литературные сведения о фазовой принадлежности висмутидов щелочных металлов общей формулы A_3Bi неоднозначны, что объясняется их большой реакционной способностью и связанной с этим сложностью исследований.

Несмотря на разнообразие условий синтеза, методов анализа и степень кристалличности образцов, все висмутиды щелочных металлов кристаллизуются в двух модификациях: либо в гексагональной, либо в кубической. Гексагональная модификация обнаружена для висмутидов натрия, калия и рубидия (Na_3Bi , K_3Bi , Rb_3Bi), причем, если для Na_3Bi эта фаза сохраняется во всем диапазоне температур от комнатной до температуры плавления, то гексагональные висмутиды K_3Bi и Rb_3Bi существуют при температуре ниже $280^\circ C$ и $230^\circ C$, соответственно. Структурный тип этой фазы не вызывает сомнений у исследователей: гексагональные висмутиды однозначно относят к типу Na_3As . кубическая фаза рассматривается различными авторами по-разному даже для одного и того же соединения. При атмосферном давлении висмутиды щелочных металлов, кроме Na_3Bi , имеют кубическую гранцентрированную решетку типа BiP_3 [1], Cu_3Au [2], Cu_3Al [3] или $NaTl$ [4]. Пожалуй, только висмутид лития вызвал наименьшие разногласия и был отнесен к структурному типу BiF_3 .

Существование кубической фазы при атмосферном давлении и комнатной температуре для всех висмутидов щелочных металлов, кроме Na_3Bi , позволило предположить, что изменение p, T -условий может привести к структурному фазовому переходу и в данном соединении. До недавнего времени в литературе не было сведений об условиях получения стабильного кубического висмутида натрия.

В работе [5] содержатся сведения об обратимом полиморфном переходе гексагональной фазы Na_3Bi в кубическую под давлением, близком к 1.0 ГПа. К сожалению, в работе не содержится данных о структурных характеристиках фазы высокого давления. Обнаруженный нами с помощью рентгенофазового анализа под давлением при комнатной температуре обратимый структурный фазовый переход в Na_3Bi при высоком давлении ~ 1.0 ГПа подтвердил дан-

ные работы [5]. На основании идентичности дифрактограмм кубических висмутидов натрия и лития, можно сделать вывод о том, что эти соединения изоструктурны. Параметр $\langle a_0 \rangle$, вычисленный из дифрактограмм, равен $7.60 \pm 0.10 \text{ \AA}$ при давлении 1.0 ГПа до $7.05 \pm 0.10 \text{ \AA}$ при давлении 10.0 ГПа.

Несмотря на то, что фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу является обратимым и существует только под давлением, наличие гистерезиса фазового перехода позволяет предположить, что создание определенных условий: введение примесей или какой-либо обработки гексагонального висмутида натрия может стабилизировать кубическую фазу на основе Na_3Bi при атмосферном давлении.

Одним из путей сдвига фазового перехода в иную область давлений и температур может быть также получение твердого раствора с составом, обладающим желаемой структурой.

Изучение возможности получения состава в системе Li_3Bi — Na_3Bi , обладающего кубической кристаллической решеткой и стабильного при атмосферном давлении и комнатной температуре, показало, что при любом молярном соотношении $\text{Li} : \text{Na}$ в шихте единственным смешанным кубическим висмутидом лития—натрия является висмутид, отнесенный нами по предварительной оценке к составу Li_2NaBi .

После синтеза соединения при мольном соотношении $\text{Na} : \text{Li} = 1 : 2$ получение однофазного продукта, идентифицированного нами с помощью РФА, позволило приписать ему состав Li_2NaBi . Значение параметра $\langle a_0 \rangle$, рассчитанное из экспериментальных данных, равно $6.90 \pm 0.10 \text{ \AA}$.

Получение кубического висмутида лития—натрия одного и того же состава Li_2NaBi , независимо от состава исходной шихты, можно, очевидно, объяснить тем фактом, что в плотной кубической структуре типа Li_3Bi или BiF_3 (рис. 1, а) положение атомов А (Li) различно: они занимают как тетрагональные (рис. 1, б), так и октаэдрические пустоты (рис. 1, в), образованные при плотной упаковке атомов В (Bi). Как известно, более объемных октаэдрических пустот в структуре подобного типа вдвое меньше, чем тетраэдрических, а радиус натрия больше радиуса лития, поэтому замещение Li на Na в кубическом висмутиде лития более вероятно в октаэдри-

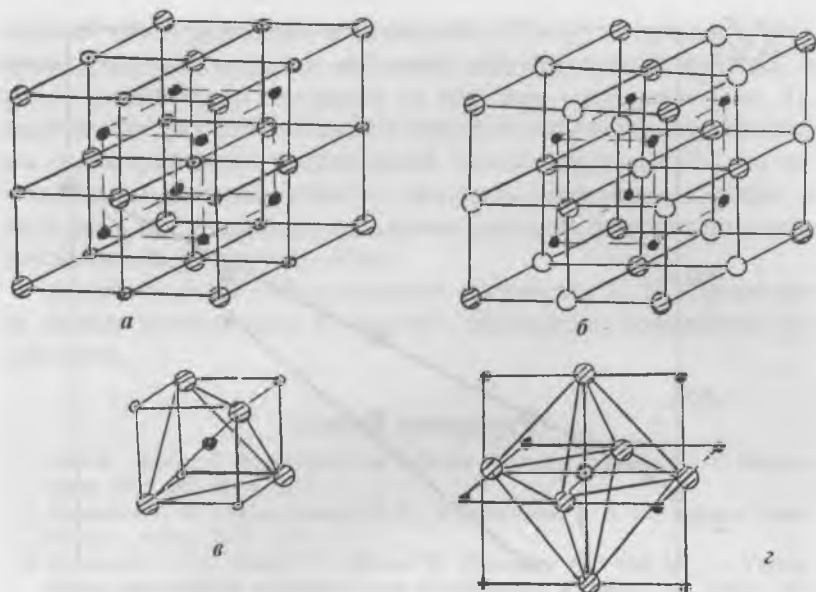


Рис. 1. Кристаллическая решетка висмутидов типа BiF_3 .
 ⊗ — атомы Bi (висмута); ○ — атомы Na (натрия); ● — атомы Li_1 (лития); ⊙ — атомы Li_2 (лития). а — Li_3Bi ; б — положение Li_1 ; в — положение Li_2 ; г — Li_2NaBi .

ческих пустотах, то есть на натрий замещается одна треть атомов лития (рис. 1, г). Таким образом, направленное замещение лития в октаэдрических пустотах на натрий подтверждает тот факт, что Li_3Bi относится к типу BiF_3 , а Na_3Bi и Li_2NaBi изоструктурны Li_3Bi . При еще большем увеличении радиуса щелочного металла в ряду K—Rb—Cs элементом, определяющим плотнейшую кубическую кристаллическую упаковку

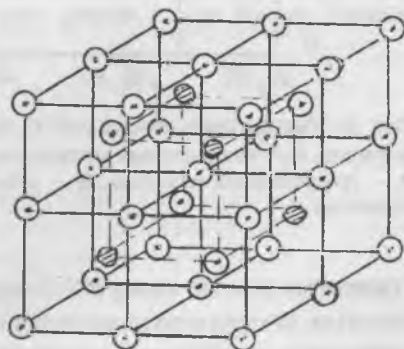


Рис. 2. Кристаллическая решетка висмутидов типа NaTl .
 ⊗ — атомы Bi (висмута),
 ○ — атомы Cs (цезия).

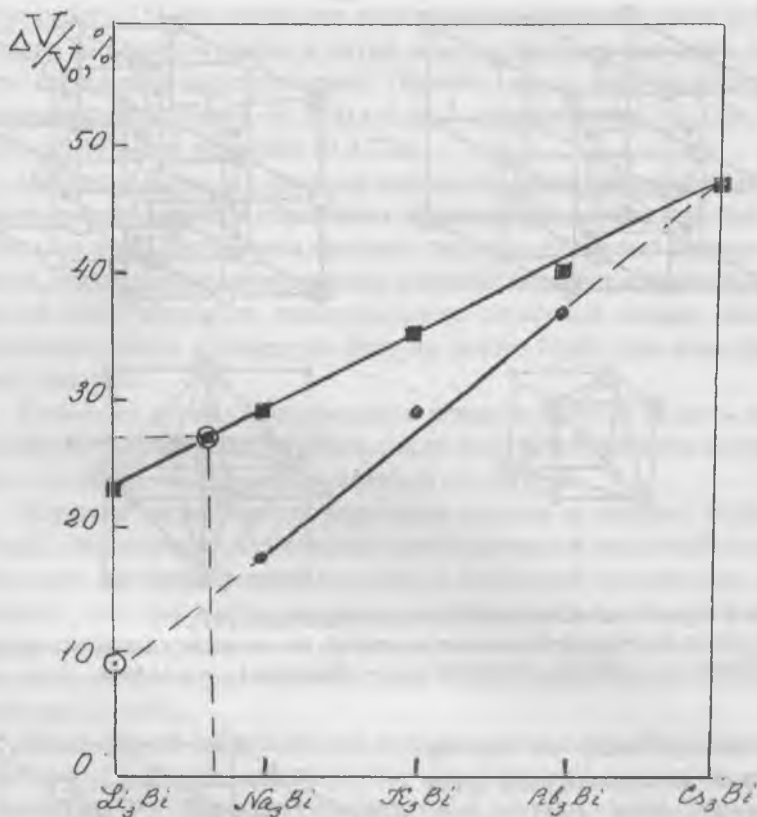


Рис. 3. Уменьшение объема $\Delta V/V_0$ при образовании висмутидов общей формулы A_3Bi из щелочных металлов и висмута.

● — гексагональные висмутиды, ■ — кубические висмутиды, ○ — предполагаемые висмутиды.

становится уже не висмут, а более объемный щелочной металл, в пустотах которого располагается висмут. Исходя из этого, в ряду кубических висмутидов щелочных металлов наиболее вероятным представляется возможность трансформации кубической структуры типа BiF_3 (рис. 1, а) в кубическую структуру типа $NaTi$ [4] (рис. 2).

В ряду Li_3Bi — Na_3Bi — K_3Bi — Rb_3Bi — Cs_3Bi уменьшение объема при синтезе висмутидов из простых металлов $\Delta V/V_0$, где V_0 — сум-

марный объем исходных веществ, $\Delta V = (V - V_0)$ — разность объемов продукта синтеза и исходных веществ, зависит от того, в какой модификации находится то или иное соединение (рис. 3). Расположив последовательно эти значения как для гексагональных, так и для кубических модификаций, можно предположить, что изменение p, T -условий позволит заполнить имеющиеся пробелы в этом ряду, так, например, уменьшение давления позволит получить гексагональный висмутид лития.

Авторы выражают благодарность профессору К. Н. Семененко за ценные консультации и участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Zintl E., Brauer G. Konstitution der Lithium-Wismut-Legierungen // Z. Elektrochem. 1935. Bd. 41. S. 297.
2. Самсонов Г. В., Абдусалимова М. Н., Черногоренко В. Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка. 1977. 139 с.
3. Gnutzmann V. G., Dom F. W., Klemm W. Ubereinige A_3B und AB_2 — Verbindungen der schweren Alkalmetalle mit Elementen der V Gruppe // Z. Anorg. und Allg. Chem. 1961. Bd. 309. S. 310—225.
4. Журавлев Н. Н., Смирнов В. А., Мингазин Т. А. Рентгенографическое исследование соединений Rb_3Bi и Rb_3Sb // Кристаллография. 1960. V. 5. С. 134—137.
5. Beister E. J., Klem J., Schewe I., Syassen K. Structural phase transitions of alkali metal pnictides and chalcogenides under pressure // High Pressure Research. 1991. V. 7. P. 91—95.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПИНОВОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*А. А. Абрамов, А. Е. Акимов, Э. И. Булатов, В. П. Майборода,
А. И. Медовой, В. П. Сабуров, В. П. Финогеев, С. П. Чернов*

В настоящее время известно много методов и технологий использования разных видов излучений для воздействия на расплавы металлов (веществ вообще) или на растворы веществ, изменяющие их структуру и физико-химические свойства. Для этих целей используются ультразвук, СВЧ, вращающиеся магнитные поля и другие виды излучений.

С пониманием возможности реального проявления торсионных излучений [1, 2] на различные объекты [3], была сформулирована проблема установления самого факта действия торсионных излучений на растворы и расплавы, а также определения возможности использования такого действия для решения прикладных задач и разработки технологий.

Исходные предпосылки для выполнения таких работ были просты, почти самоочевидны. Формирование структуры твердого вещества из раствора или расплава связано с выполнением двух условий. Атомы или ионы веществ в расплаве должны занять места в потенциальных ямах, соответствующих узлам кристаллической решетки твердого тела. Кроме этого, атомы веществ, находящиеся в соответствующих потенциальных ямах, должны ориентировать свои спины по ребрам кристаллической решетки так, как это задано формой разрешенной кристаллической решетки. Уместно напомнить, что именно на основе этого критерия вещества разделяются на парамагнетики, диамагнетики и ферромагнетики.

Вполне возможно, что в каждом кристалле его спиновая структура за счет спин-торсионных взаимодействий между атомами в кристаллической решетке такова, что она является наряду с известными факторами также необходимым условием устойчивости любой кристаллической решетки.

Так как торсионное поле порождается классическим спином, то его действие на расплав или раствор может проявиться только в виде изменения их спинового состояния.

Допустим, что на расплав или раствор действовало изотропное торсионное поле. В результате в расплаве или растворе атомные и ядерные классические спины будут иметь однонаправленную ориентацию. Однако однонаправленные спины (одноименные торсионные заряды) взаимно притягиваются. Тогда за счет этого взаимного притяжения однонаправленная спиновая система будет спиново устойчива, и изменить ориентацию спина любого атома в такой системе будет очень сложно.

При остывании расплава (или выпаривании раствора) его атомам ничто не будет мешать занять места, соответствующие потенциальным ямам. Но спиновая устойчивость спиново поляризованного расплава и невозможность, как было указано выше, изменить спиновую ориентацию его атомов приведет к тому, что даже при медленном остывании расплава спины атомов не смогут ориентироваться по ребрам кристаллической решетки. В результате даже при медленном остывании кристаллическая решетка не возникнет, металл будет аморфным.

Задавая различные отличные от изотропного законы пространственной структуры торсионного поля, воздействующего на расплав (раствор), можно ожидать, что за счет индуцированной спиновой поляризации расплава (раствора) будут наблюдаться два результата.

В одной группе случаев индуцированная спиновая структура в расплаве приведет к тем или иным искажениям в кристаллической решетке твердого тела.

В другой группе случаев, когда в расплаве вещества будет индуцирована устойчивая структура, которая соответствует кристаллической решетке другого вещества, расплавленное вещество перейдет в твердое состояние с «чужой» кристаллической решеткой, которая соответствует индуцированной спиновой структуре.

Упреждая дальнейшее изложение, отметим, что все предполагавшиеся теоретические ситуации оказались практически реализуемыми.

Первые экспериментальные подтверждения изменения кристаллических структур при действии торсионного поля были получены в Институте физики АН УССР д. ф-м. н., профессором М. В. Куриком в 1989 г. и опубликованы в 1991 г. [4]. Объектом исследования

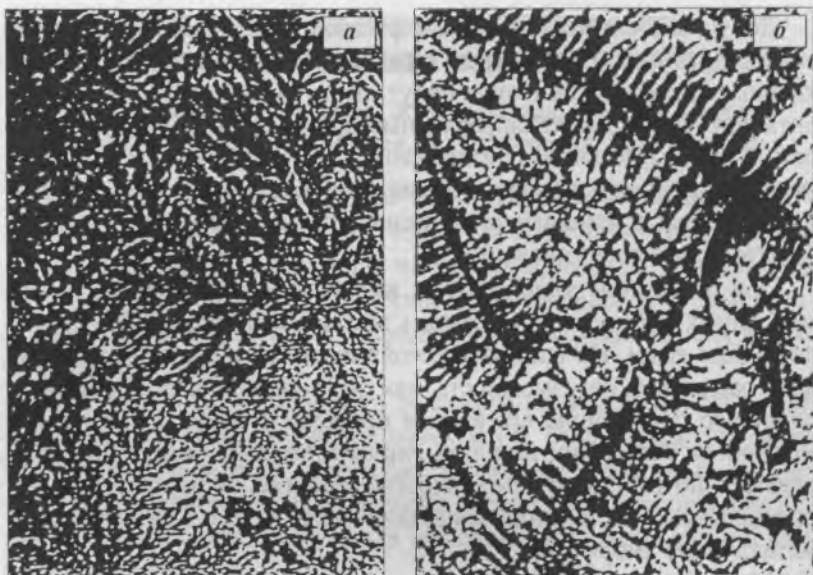


Рис. 1. Фотографии мицеллярных структур с увеличением 60 000, полученных путем естественного испарения раствора (увеличение 300 раз). *а* — контроль; *б* — кристаллизация при действии статического торсионного поля.

была взята желчь, которая с химической точки зрения представляет собой смесь холистериков.

В контроле при естественном испарении тонкого слоя раствора холистериков в чашке Петри возникает стандартная картина кристаллов (рис. 1, *а*). При действии статического торсионного поля кристаллизация холистериков при естественном испарении тонкого слоя раствора в чашке Петри наблюдаются мицеллярные структуры, как указано на рис. 1, *б*. Эффект действия торсионного поля выразился в увеличении шага кристаллической решетки в 2.5 раза и увеличении размера фракталов в 3 раза.

Было установлено, что характер кристаллизации меняется и у неорганических веществ. Эти работы были выполнены под руководством директора Научного центра Томского политехнического университета к. ф.-м. н. В. И. Лунева. Объектом исследований был процесс кристаллизации KCl .

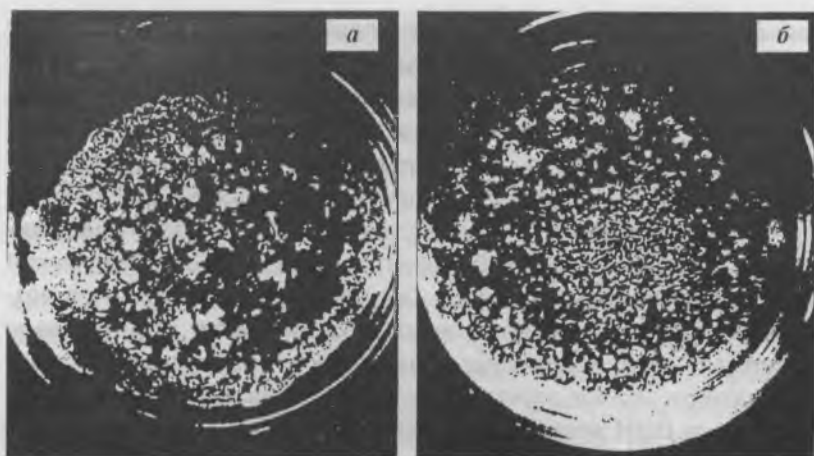


Рис. 2. Схема эксперимента по воздействию торсионным излучением на процесс кристаллизации KCl.

a — контрольный образец; *б* — образец, который облучили торсионным полем.

В одной чашке Петри (рис. 2, *a*) наблюдался процесс кристаллизации KCl в контроле. Центральная часть второй чашки Петри подвергалась воздействию торсионного поля (рис. 2, *б*). В контроле образующиеся кристаллы распределены по площади в среднем равномерно на некотором расстоянии друг от друга. Наряду с прозрачными кристаллами есть матовые (белые на снимке) кристаллы. В эксперименте в центральной части, где действовало торсионное поле, образовались только прозрачные кристаллы, плотно заполняющие эту центральную часть. По остальной площади, вне зоны действия торсионного поля кристаллов полностью идентично, как и в контроле.

После того, как было установлено действие торсионного поля на кристаллизацию различных веществ, был выполнен большой объем работы по изучению результатов действия торсионных полей на расплавы.

Во всех экспериментах по изучению воздействия торсионных полей на расплавы металла использовались торсионные генераторы, в которых для создания торсионного поля использовалось вращение электромагнитного поля. Для исключения влияния физичес-

ких факторов неторсионной природы на результаты экспериментов были использованы специальные меры.

Комиссия из специалистов—метрологов (НПО «Красная Заря», Ленинград) провела метрологическую проверку, в результате которой было установлено, что торсионный генератор не создает электромагнитных излучений (в пределах чувствительности метрологических приборов) в диапазоне до 40.0 ГГц. При этом надо учитывать, что сам торсионный генератор имел цельнометаллический корпус, который был заземлен. Это помимо экранировки от возможного электромагнитного волнового излучения гарантировало отсутствие статических зарядов на корпусе генератора, т. е. гарантировало отсутствие электростатического поля. Специальными измерениями НИИ метрологии в Ленинграде было установлено, что, начиная с расстояния 23 см от генератора и больше, постоянное магнитное поле торсионного генератора ниже фонового.

Для гарантии того, что постоянное магнитное поле генератора не повлияет на результаты экспериментов, торсионный генератор размещался от печи Таммана (от любого объекта воздействия) на расстоянии не менее 40 см. Специальной проверкой было установлено отсутствие у торсионного генератора звукового излучения. Это было также важным фактором, исключающим подозрения, что наблюдавшаяся аморфизация получена не в результате действия ультразвука, подобно тому, как это было установлено исследователями из Института стали в Москве.

Однако все эти меры, принятые для чистоты эксперимента, вообще говоря, были избыточны. Априори очевидно, что, например, даже если бы торсионный генератор создавал ультразвуковые излучения, то при потреблении электроэнергии 10 мВт малая интенсивность этих излучений никаких значимых эффектов вызвать не могла. Аналогичные соображения можно было бы высказать и в отношении других факторов, которые рассматривались выше.

В силу указанных причин известные физические воздействия не могли быть причиной наблюдавшихся явлений. Однако это само по себе не могло быть гарантией, что наблюдаемые явления есть результат именно торсионных воздействий, а не каких-то других, может быть, тоже еще неизвестных физических излучений. Эта задача была решена следующим образом.

Было принято во внимание, что торсионное поле представляет собой особое состояние физического вакуума со спиновой поперечной поляризацией. По аналогии с электромагнетизмом можно было ожидать, что две пластины из диамагнетика с взаимно ортогонально упорядоченными спинами создадут скрещенные торсионные поля, которые будут играть роль вентиля (экрана) для источника внешнего торсионного поля [2]. Это предположение подтвердилось экспериментально. Была разработана методика спиновой поляризации материалов. В частности, использовалась пара полиэтиленовых пленок с взаимно скрещенной ориентацией спинов. Такая пара пленок (торсионный экран) была оптически прозрачна, радиопрозрачна, акустопрозрачна, магнитопрозрачна, и этот перечень можно продолжить, например, гравитационно прозрачна. Такая пленка по своим физическим свойствам является идентификатором торсионного поля. Такой экран ставится между торсионным генератором и объектом воздействия, и все эффекты торсионного воздействия в объектах перестают наблюдаться, что и имело место в большом количестве разнородных экспериментов. Если бы наблюдавшееся воздействие имело бы не торсионную природу, использовавшийся экран — прозрачный в широком смысле — не смог бы исключить воздействие.

Большой объем фундаментальных исследований воздействия торсионных полей на расплав металла был выполнен в период 1989—1991 гг. под руководством директора Института проблем материаловедения АН УССР, вице-президента АН УССР, академика В. И. Трефилова коллективом, возглавляемым начальником отдела, д. ф.-м. н. В. П. Майбородой.

Изучение влияния торсионных излучений на характер упорядочения атомных микрогруппировок осуществлялось путем воздействия торсионным излучением на перегретый до 450—650°C расплав олова, находящийся непосредственно в колонне электронного микроскопа ЭМВ-100Л, снабженного приставкой ПРОНЗУЧ, в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па [5]. Пленка-конденсат для исследований была получена путем препарирования олова чистоты 99.999 мас. % на графитовую пленку, которая в свою очередь располагается на медной сетке.

При этом водоохлаждаемый корпус электронного микроскопа осуществлял роль экрана между источником излучения и образцом.

Исходная структура олова приведена на рис. 3, *а*. Пленка является квазинепрерывной, отдельные островки имеют пластинчатую фрагментацию. Параметры межплоскостных расстояний (рис. 3, *б*) составляют: 2.91; 2.79; 2.05; 2.01; 1.65; 1.48; 1.45 Å и т. д. и относятся к тетрагональной решетке (Т1) олова (β -фаза). При ускоренном нагреве образца до 450°C (температура плавления олова составляет 232°C) происходит коалесценция отдельных островков в капле (рис. 4, *а*). При этом тетрагональная решетка Т1 превращается в тетрагональную решетку Т3 (рис. 4, *б*) с межплоскостными расстояниями 2.99; 2.69; 1.95; 1.85 Å и т. д. Наличие кристаллической фазы в каплях расплавов индия [6] и олова [7] наблюдалось ранее: где показано, что они не принадлежат окислам, а структура расплава соответствует модели доменного строения жидкостей [8].

При температуре образца 450°C последний был облучен правым торсионным полем T_R в течение 18 мин. В результате обработки морфология фаз плавления не изменяется (рис. 4, *а*). Однако характер упаковки атомов в кластерах (блоках когерентного рассеяния) изменяется (рис. 5, *а*) и соответствует плотной гранецентрированной решетке с параметрами межплоскостных расстояний 2.76; 2.35; 1.66; 1.42; 1.35; 1.16 Å, которым соответствуют индексы: (111), (200), (220), (311), (222), (400) с размером куба 4.707 Å. При последующем воздействии левым торсионным полем — T_L наблюдается восстановление типа решетки (Т3) (рис. 5, *б*). Этот тип решетки сохраняется при последующем перегреве расплава до температуры 600°C [7].

В процессе нагрева и выдержки до этой температуры происходит коалесценция металла, морфология и дисперсность капель меняются (рис. 6, *а*). После воздействия правым торсионным полем также наблюдается превращение решетки из тетрагональной Т3 в ГЦК (рис. 6, *б*). На этой электронограмме наряду с кольцевыми линиями, принадлежащими кристаллической фазе, наблюдаются два кольца в виде гало (рис. 6, *б*), которые в соответствии с данными работ [6, 7] принадлежат слоистой фазе, наблюдаемой в виде тонких прозрачных пленок. При охлаждении образца до комнатной

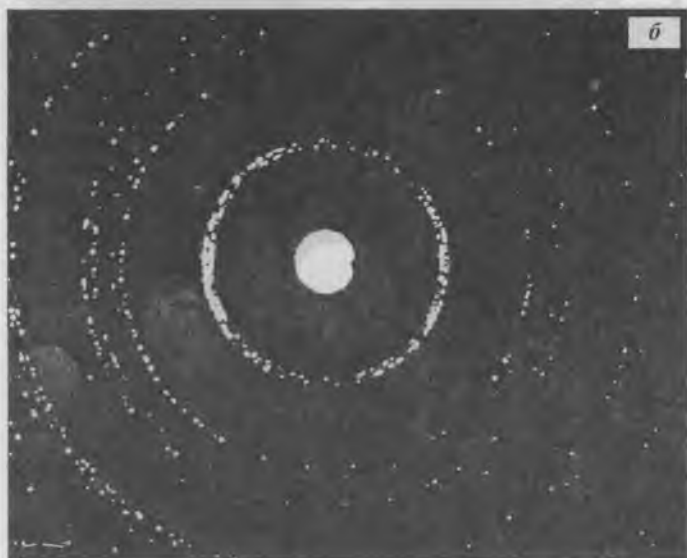
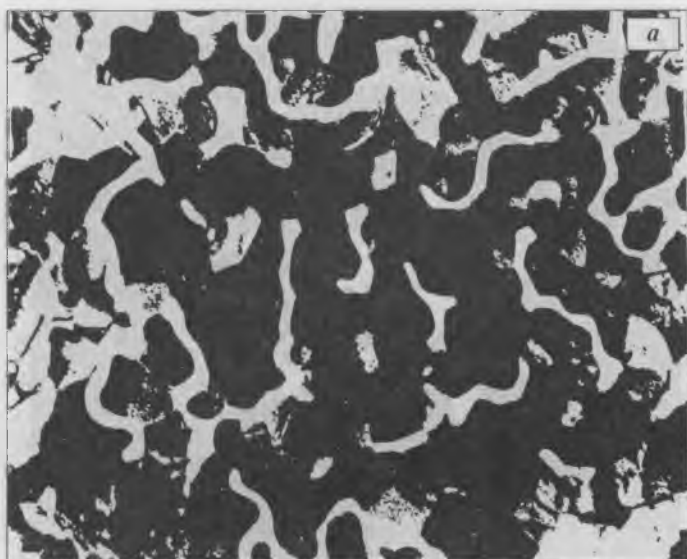


Рис. 3. *a* — Конденсированная пленка олова толщиной 320 Å на графитовой подложке ($\times 18\,000$); *б* — ее электронограмма.

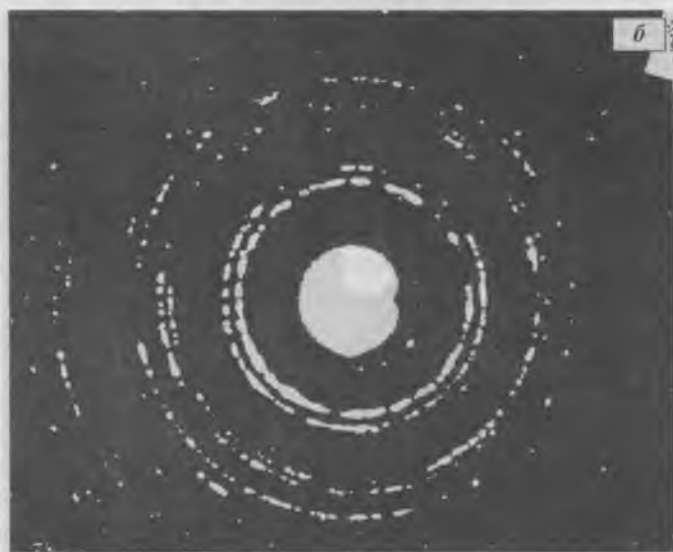
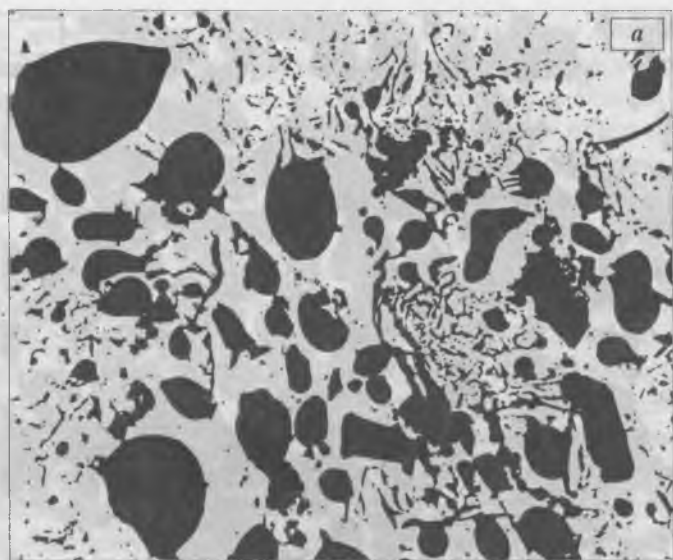


Рис. 4. *a* — Изображение той же пленки, что и на рис. 5, при 450°C ($\times 18\,000$); *б* — электронограмма от капельной фазы.

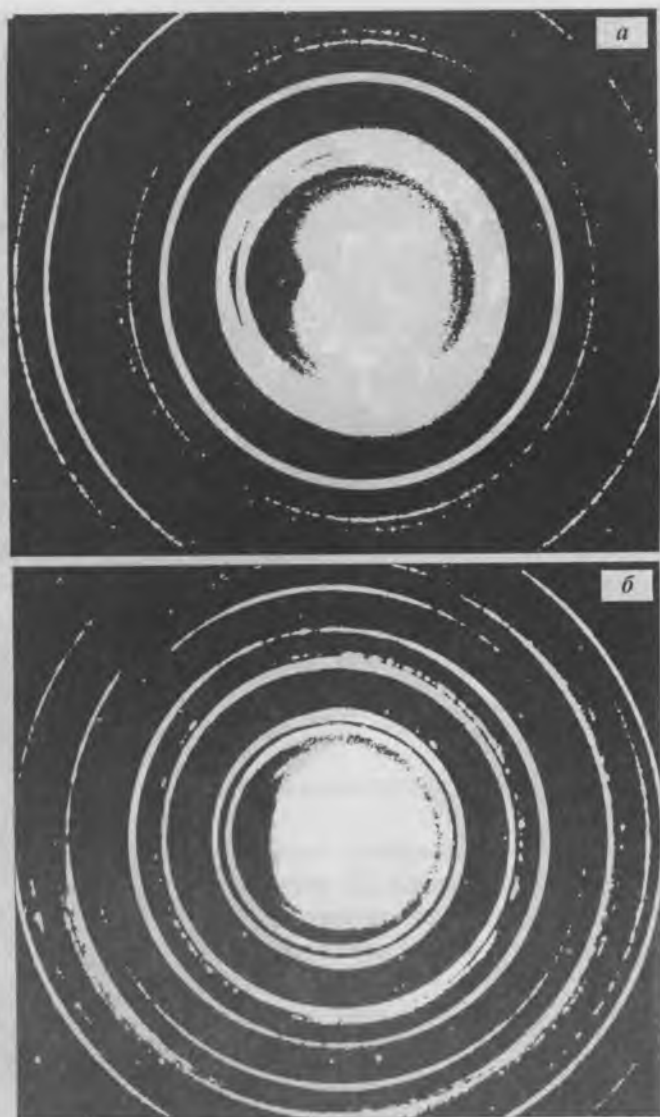


Рис. 5. *a* — Электронограмма от капельной фазы олова при 450°C после воздействия правым торсионным полем в течение 8 мин; *б* — электронограмма той же фазы после обработки левым торсионным полем.

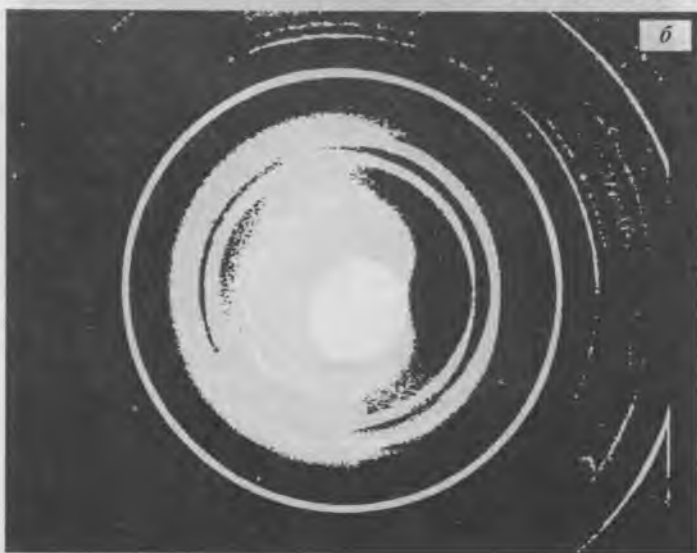
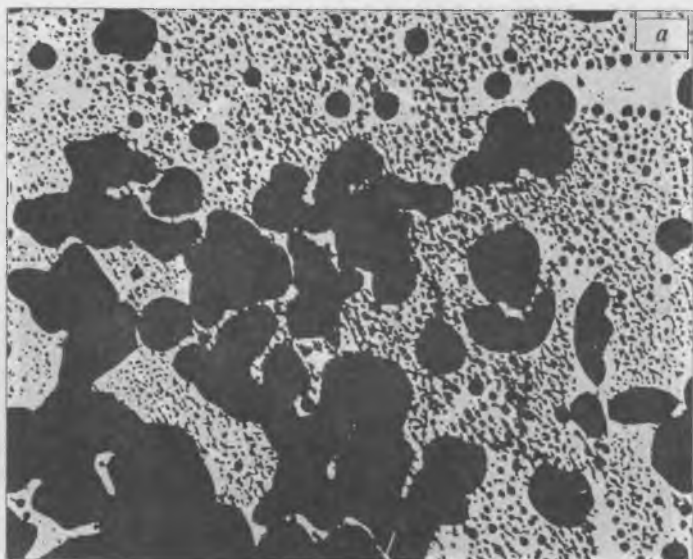


Рис. 6. *a* — Изображение фаз плавления олова при нагреве до 650°C ($\times 18\,000$); *б* — электронограмма олова при 650°C после воздействия правым торсионным полем.

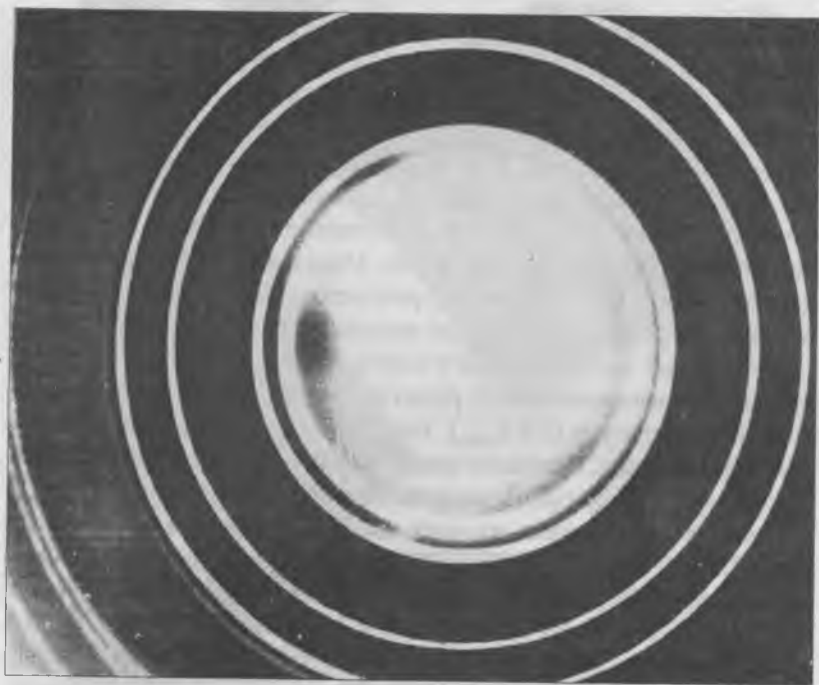


Рис. 7. Электронограмма алюминиевой пленки, эталон.

температуры морфология фаз и электронограмма не меняются (рис. 6, а, б).

На рис. 7 в качестве эталона приведена электронограмма алюминия, имеющего ГЦК решетку K2. Сравнительный анализ типов решеток рис. 6, б и рис. 7 однозначно свидетельствует, что образовавшаяся под действием торсионного излучения фаза в перегретом до 650°C олове имеет ГЦК решетку K2 с параметром $a = 4.707 \text{ \AA}$. Объем, приходящийся на один атом в исходной решетке T1, составляет $\sim 27 \text{ \AA}^3$ (26.996 \AA^3), а в новой фазе K2 — 26 \AA^3 (25.956 \AA^3), т. е. происходит повышение плотности упаковки атомов. Этот результат является закономерным, поскольку ГЦК решетка является наиболее плотно упакованной.

Какого-либо химического соединения олова, имеющего решетку K2 с параметром 4.707 \AA , не известно. Однако для проверки

этого положения образец был подвергнут локальному, зондовому анализу на установке «Суперпроб 733». Растровое изображение объекта (рис. 8, а) отражает распределение капель олова (рис. 8, б), которые находятся на пленке графита, которая в свою очередь, находится на медной сетке. В результате спектрального анализа многих отдельных шариков, а также их скоплений, показано, что их химический состав на 98—99 мас. % соответствует олову, а в качестве примеси присутствуют Fe и Mn. Микроанализ исходного конденсата олова дает аналогичные результаты и свидетельствует, что при препарировании происходит некоторое загрязнение металла.

Повторный нагрев образца в электронном микроскопе по 800°C не привел к изменению ГЦК решетки. Выдержка образца при комнатной температуре ($0.6 T_{пл\text{ола}}$), которая соответствует температуре рекристаллизации, в течение одного месяца, также не привела к изменению типа решетки. Возможная причина полиморфного превращения кластерной фазы жидкого олова из тетрагональной сингонии в наиболее плотную гранецентрированную кубическую сингонию может быть связана с повышением плотности доли коллективизированных электронов (S -состояний) в валентной зоне, что равносильно повышению давления на ионную подсистему. Перераспределение электронов в валентной полосе под воздействием излучения может происходить в результате их спиновой поляризации. На каждом K -уровне энергетической зоны в кристалле, в соответствии с принципом Паули и распределением Ферми–Дирака, находятся по два электрона с антипараллельными спинами. Если торсионное излучение приводит к спиновой инверсии части электронов валентной полосы, то на тех K -уровнях, электроны которых после воздействия приобрели параллельную спиновую ориентацию, один из электронов в соответствии с принципом Паули должен перейти на свободный K -уровень. Это равносильно изменению тонкой структуры валентной полосы и ее уширению. Изменение энергетических характеристик электронной подсистемы должно приводить к изменению многих свойств исследуемых металлов.

Из полученных данных следует, что правовинтовое излучение при температуре 450—650°C приводит к возникновению ГЦК-подобной упаковки атомов в жидкой фазе олова, а левовинтовое приводит к восстановлению исходной тетрагонально-подобной упа-

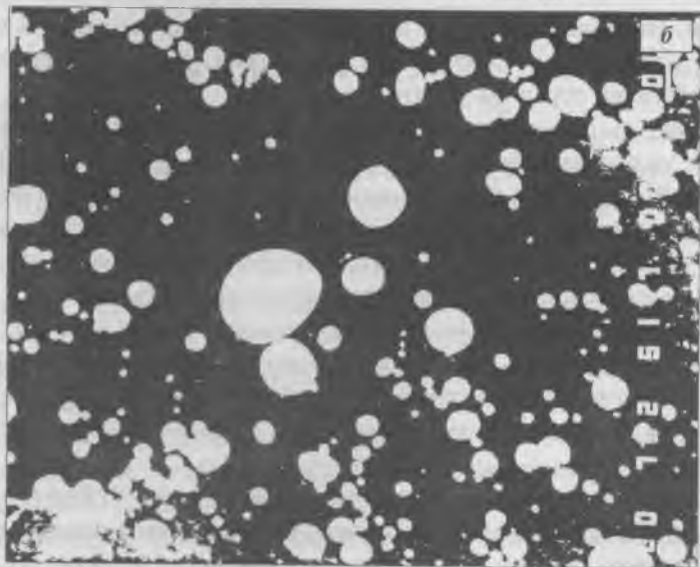


Рис. 8. *a* — Растровое изображение образца олова на графитовой подложке и медной сетке ($\times 40$); *б* — растровое изображение отдельных шариков ($\times 7200$).

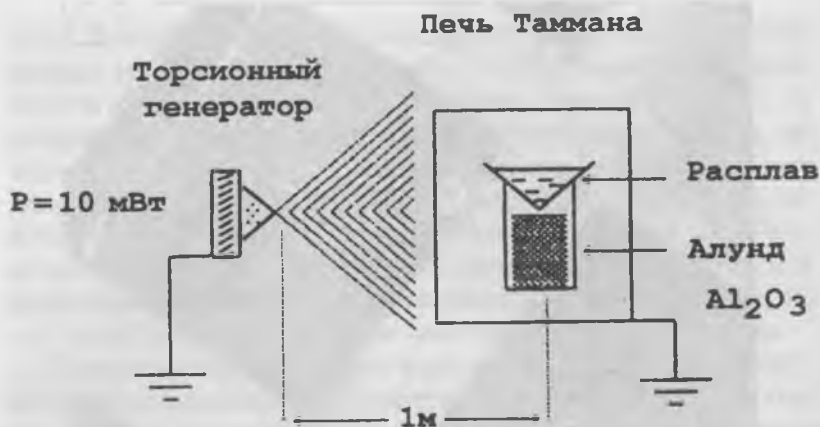


Рис. 9. Схема стенда, использующего печь Таммана, для изучения действия торсионного поля на расплав металла.

ковки. Наиболее вероятной причиной указанных изменений являются изменения в электронной подсистеме расплава, вызванные воздействием торсионного излучения.

Важные результаты исследования воздействия торсионных полей на расплавы металлов были получены д. ф.-м. н. В. П. Майбородой в работах с использованием печи Таммана. Печь Таммана представляет из себя вертикально установленный цилиндр диаметром ~ 350 мм и высотой ~ 600 мм, изготовленный из малоуглеродистой ферромагнитной стали. Торцы цилиндра закрыты водоохлаждаемыми крышками, и весь корпус заземлен. Таким образом, оболочка печи служит цельнометаллическим экраном от внешних электростатических, магнитных и электромагнитных полей, т. е. с физической точки зрения корпус печи Таммана являлся камерой Фарадея.

Схема лабораторного стенда изображена на рис. 9. Торсионный генератор располагался на расстоянии 1 м от печи Таммана. В исследованиях сначала выполнялась контрольная плавка олова в обычных условиях без воздействия на расплав. Затем выполнялась плавка олова с воздействием на расплав (на печь Таммана) торсионным генератором, который располагался на расстоянии 1 м от

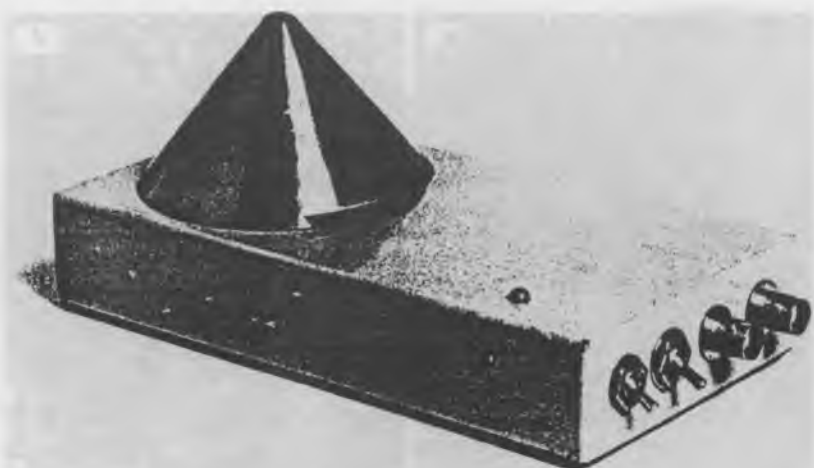


Рис. 10. Внешний вид торсионного генератора, использовавшегося в стенде, структура которого представлена на рис. 9.

печи Таммана. Время воздействия составляло 15 мин. Внешний вид торсионного генератора представлен на рис. 10.

На рис. 11 изображен вид шлифов с одинаковым увеличением (6000) контрольной отливки олова (рис. 11, *а*) и отливки олова, полученной с воздействием на расплав торсионным полем (рис. 11, *б*).

На рис. 11, *а* видно, что в контрольной отливке большая неоднородность по площади шлифа и большой разброс по размерам зерен. По шлифу отливки, полученной при действии на расплав торсионного излучения (рис. 11, *б*), видно, что отливка имеет изотропную структуру, зерна одинаковы по размерам и много больше по размерам в сравнении с контролем.

Исследование образца олова, полученного с помощью торсионного излучения, на электронном растровом микроскопе с увеличением 450 000 показали, что в каждом зерне нет единой кристаллической решетки. В объеме каждого зерна атомы олова объединены в группы по 8—12 атомов.

В результате оказывается, что олово, полученное с использованием торсионных воздействий, обладает ультрадиспергированной (аморфной) структурой. При этом такой результат получен при

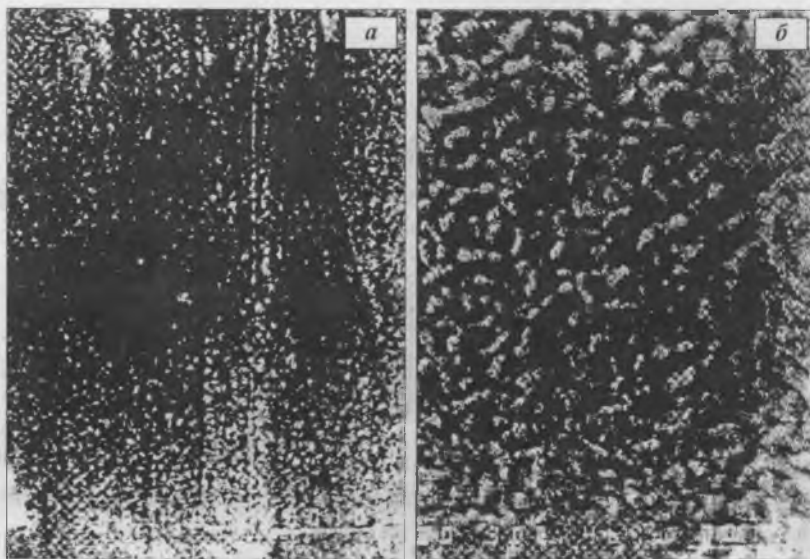


Рис. 11. *а* — шлиф олова ($\times 6000$) контрольной плавки. Виден большой разброс размеров зерен и большая неоднородность структуры.
б — шлиф олова ($\times 6000$) правки с воздействием торсионным полем. Видна однородность структуры и одинаковый размер зерен.

медленном (естественном) охлаждении, а не сверхбыстром охлаждении, как это обычно делается по технологии получения аморфных металлов.

Воздействие торсионного поля изменило не только структуру олова, но и его физические свойства. Если контрольный образец олова имел твердость $H = 7.0 \pm 0.2$ т/мм², т. е. прочность возросла в 1.4 раза.

Наконец, отметим еще одно чрезвычайно важное обстоятельство. Несмотря на то, что и торсионный генератор, и печь Таммана были экранированы, а ток нагревательного элемента печи составлял 800 А, создавая достаточно сильное магнитное поле, столь значимые изменения и структуры металла и его физических характеристик произошли, когда источник (торсионный генератор) не излучал, а потреблял всего 10 мВт энергии. Сам факт, что наблюдались столь сильные изменения столь слабым источником, доказы-



Рис. 12. Вид слитков пористой меди, полученной при обработке расплава меди торсионным излучением на разных частотах.

вал, что торсионное воздействие носит информационный, а не энергетический характер.

Следующий цикл исследований проводился с медью. Схема экспериментов была та же, что и в работах с оловом, когда плавка велась в печи Таммана, а торсионный генератор устанавливался на расстоянии 400 мм от оси цилиндра печи на уровне расположения тигля с металлом (уровень середины высоты печи).

В экспериментах в октябре 1989 г., которые были первыми экспериментами с металлами, использовалась медь класса В3 чистоты 99.996 мас. %. Использовался алундовый тигель диаметром 20 мм и высотой 20 мм. Для экспериментов использовалась специальная конструкция торсионного генератора. В результате воздействия торсионным излучением этого генератора на расплав меди в печи Таммана пространственная структура торсионного поля, использованного торсионного генератора была такова, что при его действии на расплав меди в объеме расплава (а затем и в слитке) возникают поры, размеры которых можно изменять, изменяя частоту торсионных излучений. При изменении частоты на полтора порядка удается изменять размеры пор от нескольких мм до нуля. Размер пор падает с увеличением частоты торсионного генератора. Фотографии таких слитков приведены на рис. 12.

В серии экспериментов в 1990—1991 гг. [13] для получения слитков лист меди класса В3 чистоты 99.996 мас. % разрезался на куски и загружался в алундовый тигель диаметром 40 мм и высотой 60 мм. Тигель с содержимым устанавливался в нагревательный элемент печи Таммана, представляющий собой графитовую трубку,

через которую пропускается ток до 800 А. В качестве защитной атмосферы использовался аргон.

Переплавление меди осуществлялось при температуре 1400°C с выдержкой 30 мин. Охлаждение металла до ~800°C осуществлялось в печи, чтобы избежать накаливания, а затем на воздухе. Слиток разрезался в вертикальном направлении, плоскость среза полировалась и травилась раствором азотной кислоты.

Структура полученной таким образом меди на стыке трех зерен представлена на рис. 13 *а, б*. Структура отличается крупными зернами с характерной внутренней фрагментацией. При микросондовом анализе сегрегационных скоплений на границах зерен не обнаружено (рис. 13, *б*).

В процессе выплавки другого слитка такой же массы при температуре расплава меди 1400°C в течение двадцати минут был включен генератор, который по своим характеристикам излучал правое торсионное поле. После общей выдержки расплава в течение тех же 30 мин металл охлаждался до ~800°C в печи, а затем на воздухе. Шлиф для исследования изготавливался аналогичным образом. Структура меди, обработанной торсионным полем по указанной выше методике, представлена на рис. 14 *а, б*. Ее отличительной особенностью является микродисперсность, а границы зерен имеют внутреннюю окантовку и выглядят в виде трех барьеров. Центральный стык трех зерен, рис. 14, *б*, представляется рыхлым, однако при микросондовом анализе скопления примесных элементов в зоне стыка не обнаружено. Внутри зерен, так же как и в исходном образце, наблюдается пластинчатая фрагментация, но гораздо более мелкодисперсная, рис. 14, *б*, и видимая лишь при увеличении ≥ 1000 .

Сравнительное исследование субструктурных отличий проведено с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Структура исходной меди содержит обычные для такого рода состояния дислокационные скопления и приведена в работе [9] (рис. 15). Отличительной особенностью субструктуры облученной меди (рис. 15, *а*) является наличие клубковых дислокационных скоплений и двойников. Последние приводят к возникновению на электроннограммах вдоль диффузных линий двойниковых и экстрарефлексов (рис. 15, *б*) в плоскости $\langle 110 \rangle$. Темнопольное изо-

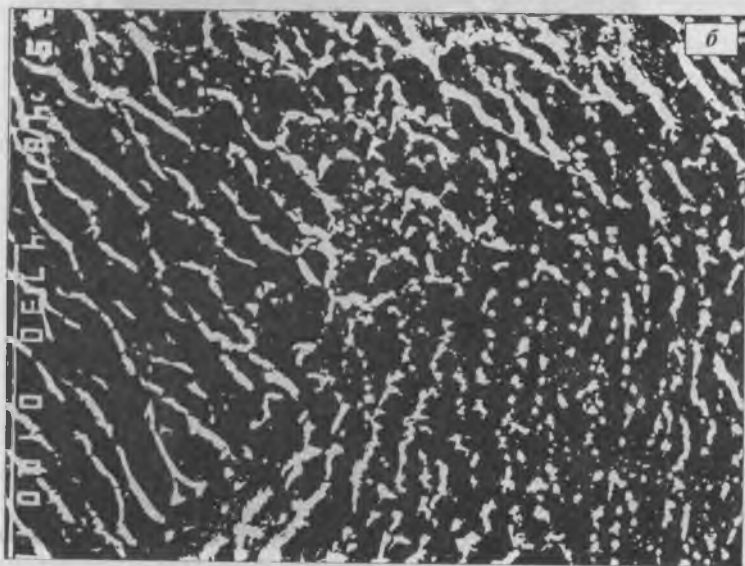
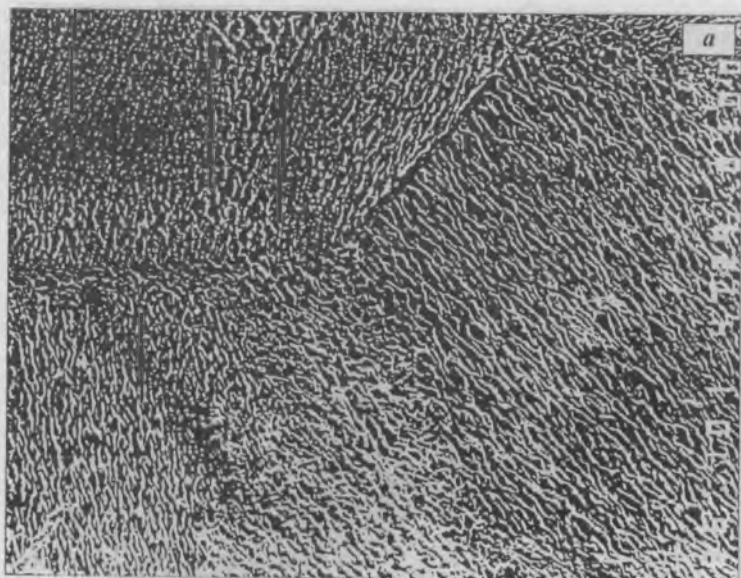


Рис. 13. *a* — Микроструктура литой меди ($\times 100$); *б* — стык трех зерен ($\times 480$).

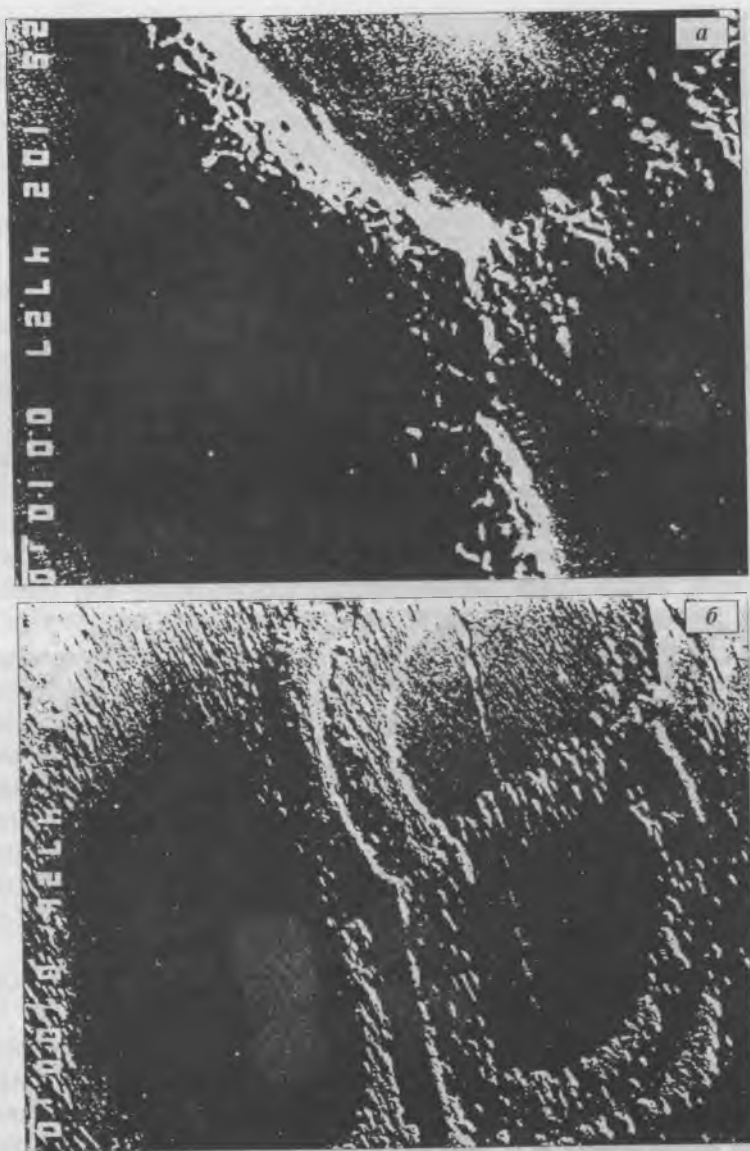


Рис. 14. *а* — Микроструктура литой меди, возникшая после облучения торсионным полем ($\times 100$); *б* — стык трех зерен ($\times 1000$).



Рис. 15. *a* — Субструктура облученной меди; *б* — ее электрограмма; *в* — темнопольное изображение двойника в рефлексе, указанном стрелкой на электрограмме (*a*, *в* — $\times 19\,000$).

бражение двойника (рис. 15, б) получено в двойниковом рефлексе $\langle 113 \rangle$, показанном стрелкой. Размер областей когерентного рассеяния составляет 100—200 Å, что свидетельствует о чрезвычайно дисперсном состоянии облученной меди.

Диспергирование структуры в соответствии с уравнением Хола—Петчи [10] приводит к повышению прочности, а увеличение плотности внутренних границ — источников дислокаций [11] — приводит к повышению их пластичности. Для выяснения этих положений были проведены сравнительные исследования механических свойств меди обычной и облученной. Однако, в данном случае, слитки для изготовления образцов на разрыв получали путем перелива расплава из тигля в графитовую форму, имеющую значительный конус. Затвердевший слиток разрезался вдоль вертикали на четыре сектора (доли), из которых впоследствии вытачивали цилиндрический стандартный образец с диаметром рабочей части $\varnothing 3$ мм. Испытания на разрыв осуществляли на установке НИКИМГ, данные приведены в таблице.

Таблица

Механические свойства меди при сравнительных испытаниях

№	Характеристика состояния металла	$\sigma_{0.2}$ кг/мм ²	σ , кг/мм ²	δ , %	ψ , %
1	Без обработки торсионным полем	7.1—7.3	13.2—13.4	12—14	21—22
2	Обработка расплава торсионным полем	6.6—7.4	15.6—16.7	21—24	27—31

Медь, «обработанная» торсионным полем, обладает высокой технологической пластичностью, что позволяет катать металл без промежуточных отжигов с суммарным обжатием ≥ 95 %. Сужение при разрыве катанной и отпущенной при 400°C меди составляет ≥ 95 %, что превышает известные стандартные значения. Торсионная обработка расплава меди увеличивает коррозионную стойкость меди. Позже в ЦНИИ материалов на заводских индукционных печах было показано, что торсионное воздействие на расплав меди действительно приводит к увеличению пластичности в 2 раза и прочности на 15 %, даже при неоптимальных режимах торсионного воздействия.

Спустя четыре года после экспериментов с оловом, были проведены работы в гораздо более жестких условиях. Осуществлялись плавки стали на заводской индукционной печи ЦНИИ материалов (Ленинград). Печь позволяла проводить плавку стали весом до 70 кг. Для обеспечения плавки использовался ток 1200 А с частотой 2400 Гц. Для экспериментов использовался тот же торсионный генератор с потреблением 10 мВт (в 25 раз меньше, чем потребление от лампочки карманного фонаря), хотя вес плавки был увеличен на два порядка, и в несколько раз было больше магнитное поле индуктора заводской печи. Тем не менее, хотя для торсионных воздействий использовались неоптимальные спектры, а так же не были выполнены температурные требования к расплаву, физические параметры стали после торсионной обработки расплава не претерпели существенных изменений, а структурные изменения были очевидны. На рис. 16, а изображен излом отливки стали (40×40 мм) в контроле (плавка без торсионного воздействия), а на рис. 16, в—д представлены изломы отливок стали при действии торсионного излучения на частоте 8.0 Гц на разных этапах плавки и разных длительностях воздействия.

При длительном воздействии торсионного поля на расплав металла строение излома отливки стали не транскристаллитное, как обычно, а межкристаллитное, которое металлурги наблюдали впервые.

И в этой серии плавок, несмотря на использование слабого источника торсионного излучения (10 мВт), структурные изменения в объеме при весе металла 60 кг оказались ярко выраженными. И в данном случае с еще большей очевидностью было видно, что воздействие было информационным, а не энергетическим.

Указанный эксперимент проводился как переход от фундаментальных исследований в Институте проблем материаловедения АН УССР к отработке заводских технологий — торсионных технологий в материаловедении. В этих работах с расплавом стали сознательно ничего не менялось в условиях плавки, так как единственный вопрос, на который надо было ответить, заключался в следующем: будет ли наблюдаться изменение структуры металла в объеме при большом количестве расплава. Это и наблюдалось в действительности.

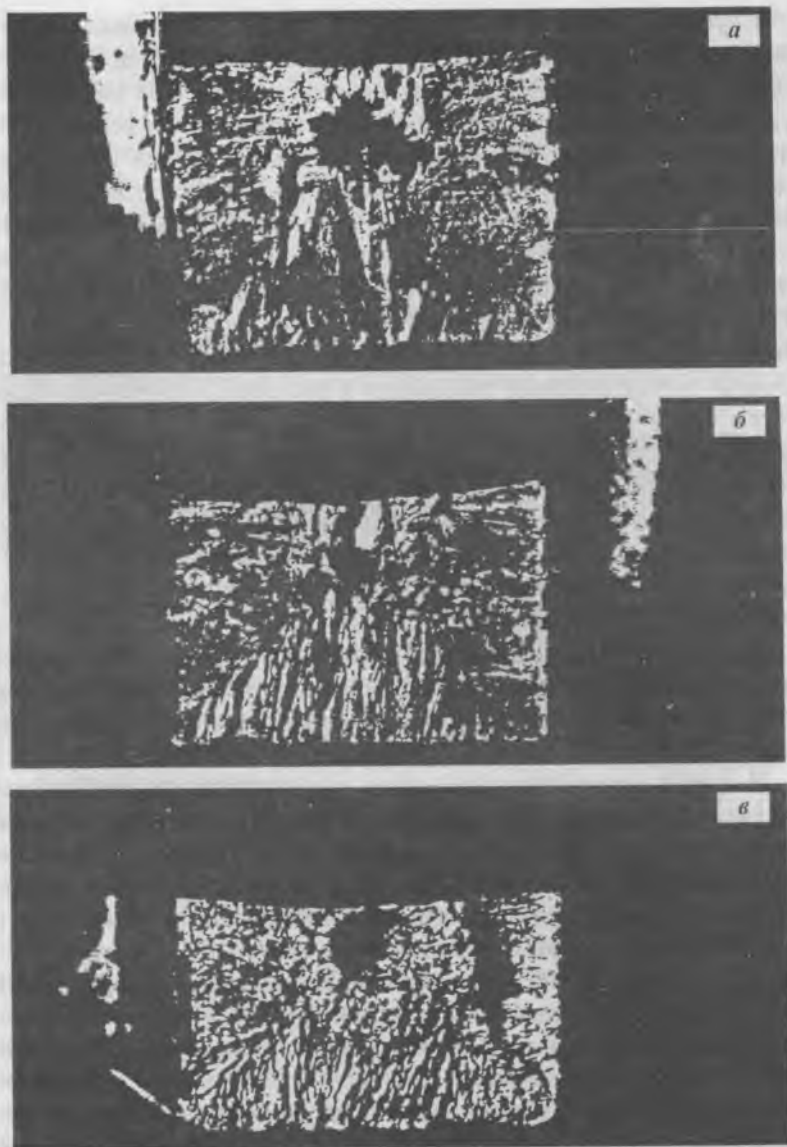


Рис. 16. Вид излома слитков стали.
a — контроль; *б, в* — плавка стали с торсионным воздействием.

Многочисленные эксперименты показали, что при выполнении определенных условий те или иные изменения в металлах происходят при использовании любых торсионных частот для воздействия торсионным излучением на расплав.

Однако для получения конкретных структурных, или физико-химических свойств для каждого металла или сплава необходимо использовать определенные спектры торсионных частот. Выбор частот спектров и их экспериментальная проверка в заводских условиях достаточно трудоемки и дороги. Поэтому в совместных работах АО «Специальное машиностроение и металлургия» Минобороны (Президент АО СММ — С. П. Чернов), Межотраслевого научно-технического центра венчурных нетрадиционных технологий (Генеральный директор МНТЦ ВЕНТ — А. Е. Акимов) и ЦНИИ материалов (директор — В. П. Кузнецов), принимая во внимание взаимные научно-технические и производственные интересы, объектом обработки торсионной технологии был выбран силумин — твердый раствор Al и Si.

Плохие физические параметры силумина в чистом виде не позволяют использовать его для изготовления деталей машин и механизмов. Для придания силумину необходимой прочности и пластичности осуществляют легирование.

Исходя из опыта указанных выше работ, было решено для получения необходимых механических характеристик силумина вместо присадок использовать воздействие на расплав силумина торсионным излучением со сложной пространственной структурой и сложным спектром торсионных частот. Для этих целей был создан ряд специальных торсионных генераторов, позволяющих формировать спектры торсионных частот в полосе от долей герца до 100 ГГц.

Плавки силумина выполнялись на заводской индукционной печи. Работы проводились свыше двух лет. Фотография среза слитков силумина АК12 (слитки \varnothing 60 мм и $h = 120$ мм) приведены на рис. 17. На рис. 17, а изображен срез слитка контрольного образца, когда силумин переплавлялся без присадок и без торсионного воздействия. Верхняя (темная на снимке) часть слитка идет в брак. Видно, что внутри слитка большое число пор (черные точки). По площади четко просматривается кристаллитная макроструктура.

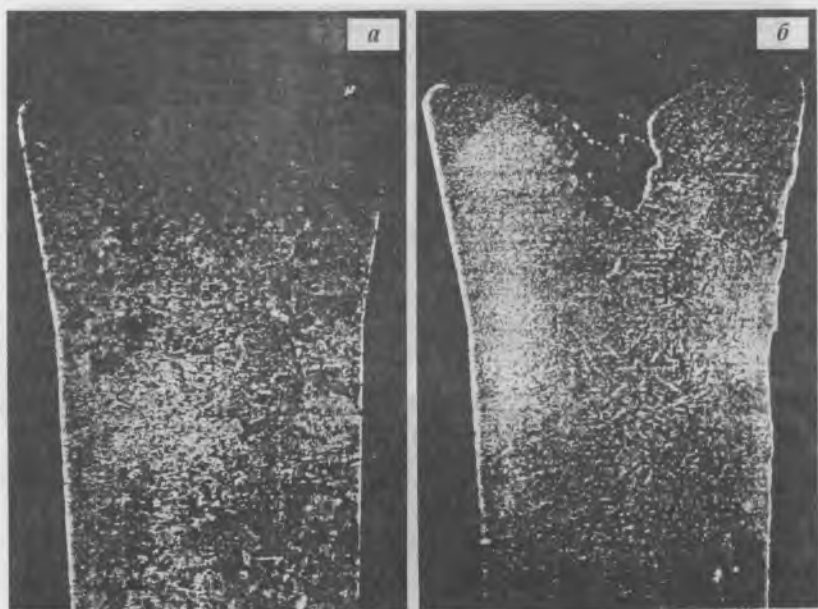


Рис. 17. *а* — срез отливки силумина контрольной плавки; *б* — срез отливки силумина плавки с воздействием правым торсионным полем с оптимальным спектром торсионных частот. Отливки \varnothing 60 мм и $H + 120$ мм.

Неравномерное распределение кремния в слитке в значительной мере определяет его плохие механические свойства.

На рис. 17, *б* представлен срез слитка образца, когда силумин переплавлялся тоже без присадок, но со специально выбранной пространственной структурой торсионного поля и оптимальным спектром торсионных частот. Торсионное воздействие на расплав привело к измельчению структуры. На рис. 17, *б* нет кристаллитов. Исчезли черные точки — раковины. Более того, было зафиксировано уменьшение параметра кристаллической решетки кремния на $2.7 \cdot 10^2$ нм. Это дало основание предполагать эффективность действия торсионных излучений на структуру, а через это и на свойства заэвтектических силуминов.

Все эти факторы привели к тому, что в результате торсионной обработки расплава силумина кремний в алюминии распределился

достаточно равномерно, слиток стал более плотным. Это проявилось в появлении в слитке глубокой раковины, чего в слитках силумина никогда не наблюдалось. Лабораторные исследования слитков, полученных при плавках с торсионным воздействием, показали, что торсионное воздействие на силумин без присадок увеличивает его прочность в 1.5 раза, а пластичность более чем в 3 раза. По абсолютным значениям прочность и пластичность оказались выше, чем у силумина с присадками при плавках по стандартной технологии. Кроме этого, улучшился и еще один важный в технологическом отношении параметр — после торсионной обработки расплавленный силумин имеет большую (против контроля) текучесть.

Следующим шагом после завершения работ по созданию торсионной технологии производства силумина является начало производства деталей машин и механизмов из этого металла.

В заключение полезно отметить важное обстоятельство. В последние десятилетия ученые и технологи неоднократно наталкивались на проявления торсионных полей, но, ничего не зная о том, что есть такой физический объект, как торсионные поля, не могли найти адекватного объяснения тому, что они наблюдали. Наиболее ярким примером являются широко известные технологии по обработке расплавов вращающимся магнитным полем. В связи с обсуждавшимися работами по силумину из многочисленных работ упомянем две. Это работы по воздействию вращающихся магнитных полей на расплав алюминия, выполненные профессором Чарльзом Вивесом из Лаборатории Магнитогидродинамики Университета в Квиньоне (США) [13] и аналогичные работы по воздействию вращающихся магнитных полей на расплав силумина, выполненные профессором кафедры металлургии, доктором Марианом Мургашом Словацкого технического университета в Братиславе.

Известно, что в указанной технологии с физической точки зрения вихревые индукционные токи способствуют процессу перемешивания металла, что увеличивает его однородность, а следовательно, улучшает его механические характеристики. Однако расчеты, выполненные профессором М. Мургашом, показали, что электромеханический процесс может объяснить эффекты более чем на порядок меньшие, чем они наблюдаются практически в заводских условиях.

Указанное расхождение объясняется следующим обстоятельством. В ферромагнетике первичным источником магнитного поля являются кольцевые молекулярные токи. При их упорядочении возникает коллективное магнитное поле образца ферромагнетика. Но одновременно с рассмотрением движения зарядов (электронов) по замкнутым траекториям можно рассмотреть движение этих электронов как частиц с массой. Тогда движение масс по замкнутой траектории будет порождать торсионное поле. В результате, помимо коллективного магнитного поля, магнит будет обладать коллективным торсионным полем.

Исходя из сказанного, вращающиеся постоянные магниты, помимо индукционных токов в поверхностном слое расплава, будут своим торсионным полем воздействовать на расплав в объеме. Если учесть сильные эффекты при действии торсионного поля на расплав (например, силумина, что рассматривалось выше), то можно обоснованно предположить, что торсионное поле вращающихся магнитов дает гораздо больший вклад в улучшение характеристик обрабатываемого металла, чем собственно магнитное поле.

Полезно сделать важное уточнение. Вращающиеся магниты создают радиально ориентированное торсионное поле — T_r . Кроме этого, магниты с кольцевой конструкцией, на которой они закреплены, образуют маховик, который при вращении создает аксиальное торсионное поле — T_a . В итоге оказывается, что вращающиеся магниты действуют на расплав системой торсионных полей со сложной пространственной структурой.

В заключение отметим три наиболее общих вывода.

1. Торсионные технологии в металлургии (материаловедении) являются технологиями на новых физических принципах, позволяющими создать прорыв в качестве конструкционных материалов.
2. Получение при использовании торсионных технологий материалов вообще, а не только металлов, с новыми физическими свойствами, открывает новые перспективы в создании широкого спектра изделий.
3. Даже выполненные работы по торсионному материаловедению, многие из которых носят предварительный характер, говорят о широком спектре возможных технических реализаций, большинство из которых еще предстоит создать.

Список литературы

1. Шипов Г. И. Теория физического вакуума. Новая физическая парадигма. М.: НТ-Центр, 1993, с. 362.
2. Акимов А. Е. Эвристическое обсуждение проблемы поиска новых дальностей. EGS-концепции. М.: МНТЦ ВЕНТ, 1991. Препринт № 7А. С. 63.
3. Акимов А. Е., Финогеев В. П. Экспериментальные проявления торсионных полей и торсионные технологии. М.: НТЦ «Информтехника», 1996. С. 68.
4. Акимов А. Е., Курик М. В., Тарасенко В. Я. Влияние спинорного (торсионного) поля на процесс кристаллизации мицеллярных структур // Биотехнология. 1991. № 3. С. 69.
5. Майборода В. П., Акимов А. Е., Максимова Г. А., Тарасенко В. Я. Влияние торсионных полей на расплав олова. М.: МНТЦ ВЕНТ, 1993. Препринт № 49.
6. Maiboroda V. P. Investigation of Gallium and Indium during melting // Thin Solid Films. 1990. V. 195. P. 1—10.
7. Майборода В. П. Электронномикроскопическое исследование процесса плавления и перегрева быстроохлажденной фольги олова // УФЖ. 1991. Т. 36. № 6.
8. Richter V. H., Breiting G. Strukturkomponenten von geschmolzenem Gold, Silber and Blei // Z. Metallkunde. 1970. Bd 61. № 9. P. 628—636.
9. Майборода В. П. Изменение структуры меди на стадии предплавления // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 4. С. 49—52.
10. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. С. 530—531.
11. Майборода В. П., Копань В. С. Свойства тонкослойного проката сталь-медь // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 132—136.
12. Майборода В. П., Акимов А. Е., Максимова Г. А., Тарасенко В. Я. Влияние торсионных полей на расплав олова. М.: МНТЦ ВЕНТ, 1993. Препринт № 49.
13. Vives C. Elaboration of Semosolid Alloys by Means of New Electromagnetic Rheocasting Processes // Metallurgical Transactions B. 1992. V. 23B. P. 189—206.

МНОГОФАКТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЗАРЯДА И ПАРАМЕТРОВ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В. П. Пронин

При исследовании распределений плотности электростатического заряда в диэлектриках, высокоомных полупроводниковых и композиционных материалах необходимо учитывать электрические и геометрические параметры — диэлектрическую проницаемость, проводимость, толщину, рельеф поверхности, а также геометрические параметры самой зондовой системы и ее расстояние от исследуемой поверхности. Одновременное определение всех параметров электростатической системы позволяет в принципе осуществить абсолютные измерения заряда, и такой подход представляется наиболее приемлемым, поскольку в процессе измерений могут изменяться более двух параметров.

В ряде работ [1—3] рассматриваются три основные проблемы многофакторного исследования диэлектриков: способы и средства образования многомерного сигнала; методические вопросы проектирования узлов аппаратуры; осуществление алгоритмов обработки составляющих сформированного многомерного сигнала.

Накопленный в области многопараметровых исследований опыт относится, в основном, к материалам, характеристики которых функционально связаны с фазой или частотой возбуждающего напряжения. Возможность использования электрических индукционных систем в диапазоне частот, в котором такой зависимости нет, исследована в работе [1]. Многомерный сигнал формируется в результате дискретного изменения топографии электрического поля, а в некоторых случаях и модуляционный способ еще больше расширяет возможности многопараметровой системы и упрощает аппаратные варианты получения информации. Модуляция осуществляется вследствие изменения геометрии электродов датчика над исследуемым материалом. В некоторых работах [4—6] необходимые преобразования выполняются за счет периодического изменения расстояния от зондовой системы до исследуемой поверхности.

При выборе алгоритма обработки составляющих многомерного сигнала возникает вопрос либо о простоте этого алгоритма, либо точности вычислений. Как правило, жертвуют точностью, поэтому используются различные виды аппроксимации функций преобразования или ограничивается количество определяемых параметров.

В данной работе на основе общих соотношений рассматриваются вопросы осуществления многопараметровых исследований с помощью электроемкостных систем с обеспечением одновременного определения плотности электростатического заряда и параметров материала при возбуждении продольного и поперечного по отношению к поверхности материала квазистатических периодически изменяющихся полей. Это позволяет решить ряд задач, связанных с процессами накопления и релаксации заряда на неоднородностях различной физической природы в материалах под действием различных внешних факторов (например, температуры) и исследовать однородность распределения электрофизических свойств в них.

Электроемкостный метод многопараметровых исследований

Возможность выполнения многопараметровых исследований диэлектрических, полупроводниковых и композиционных материалов с объемным и поверхностным распределением зарядов следует непосредственно из следующего соотношения [6]:

$$q_k = \sum \epsilon_0 \epsilon_j \varphi_j \int \partial \Phi_k dS_j / \partial n_j - \int \rho \Phi dV - \sum \int \sigma_p \Phi_p dS_p. \quad (1)$$

Индукцированный на k -ом электроде электрический заряд (или потенциал) определяется рядом составляющих (рис. 1).

Первые $(N-1)$ слагаемых зависят от напряжений на всех электродах системы, кроме k -го, имеющего в данном случае потенциал $\varphi_k = 0$. Их можно представить как парциальные заряды, обусловленные действием напряжений $U_{jk} = \varphi_j - \varphi_k$ на частичных емкостях $C_{jk} = -\epsilon_0 \epsilon_j \int \partial \Phi_k dS_j / \partial n_j$; N -ое слагаемое определяет вклад в q_k индуцированного заряда за счет поля, создаваемого объемными зарядами, распределенными с плотностью $\rho(x, y, z)$. Группа m последних слагаемых связана с возникновением составляющих, возникающих вследствие действия поверхностных зарядов, распределенных с плотностью $\sigma_p = \sigma(x, y, z[x, y])$ на границах раздела диэлект-

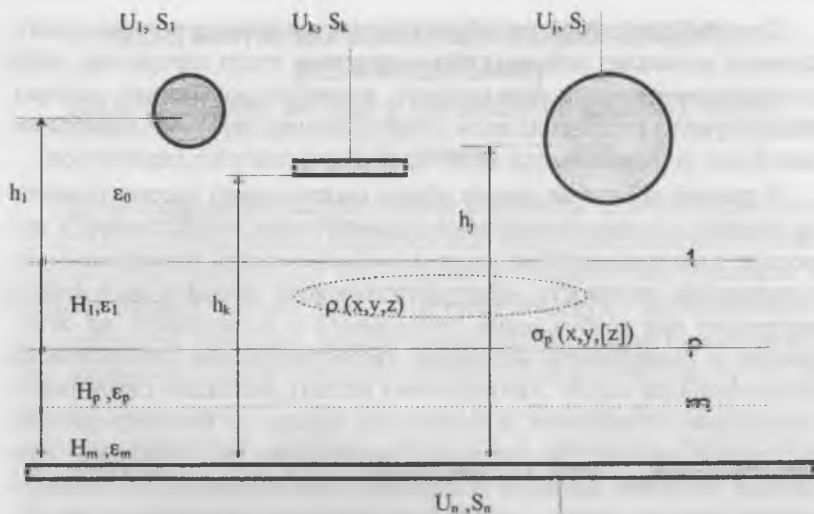


Рис. 1.

рических или полупроводниковых слоев или в местах расположения неоднородностей по диэлектрической проницаемости и проводимости. То есть индуцированный на k -ом электроде электростатической системы заряд зависит от результирующего поля, возникающего в данной системе проводников за счет действия всех источников поля.

Более простые случаи связаны с реализацией электростатических индукционных систем при наличии в области измерений либо только поверхностных, либо только объемных зарядов, причем отклик системы оказывается пропорциональным интегральному значению заряда, определяемому функцией Φ . Такие задачи типичны при исследовании процессов накопления и релаксации заряда в диэлектриках, полупроводниках, неоднородных по структуре кристаллах и других материалах.

В других задачах требуется определять только электрические и геометрические параметры и выраженные через них характеристики исследуемого объекта.

Так как индуцированный на k -ом электроде заряд равен сумме парциальных зарядов q_j ($j = 1, 2, \dots, N; j \neq k$), то его для этих случаев можно представить соответственно в виде

$$\begin{aligned}
 q_{1k} &= \varepsilon^0 \varepsilon_1 u_{1k} \int_{S_1} \partial \Phi_k dS_1 / \partial n_1 = u_{1k} C_{1k}, \\
 q_{2k} &= \varepsilon^0 \varepsilon_2 u_{2k} \int_{S_2} \partial \Phi_k dS_2 / \partial n_2 = u_{2k} C_{2k}, \\
 &\dots \dots \dots \\
 q_{(N-1)k} &= \varepsilon^0 \varepsilon_{(N-1)} u_{(N-1)k} \int_{S_{(N-1)}} \partial \Phi_k dS_{(N-1)} / \partial n_{(N-1)} = u_{1k} C_{1k},
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

$$q_{Nk} = \sum_{p=1}^m \int_{S_p} \sigma_p \Phi_p dS_p$$

и соответственно

$$\begin{aligned}
 q_{1k} &= \varepsilon_0 \varepsilon_1 u_{1k} \int_{S_1} \partial \Phi_k dS_1 / \partial n_1 = u_{1k} C_{1k}, \\
 &\dots \dots \dots \\
 q_{Nk} &= \varepsilon_0 \varepsilon_N u_{Nk} \int_{S_N} \partial \Phi_k dS_N / \partial n_N = u_{1k} C_{1k}.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Частичные емкости зависят от взаимного расположения и размеров электродов, что можно охарактеризовать некоторым определенным для данной системы параметром χ , а также от расстояния от j -го электрода ($j = 1, 2, \dots, N$) до некоторой базовой плоскости (или поверхности какого-либо слоя) h_j , толщины H_p и диэлектрической проницаемости ε_p каждого слоя:

$$C_{jk} = C_{jk}[H_1, \dots, H_m; \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m; x_{0j}, y_{0j}, z_{0j}; \chi].$$

Возможен и другой подход к рассмотрению данной системы. Поле возбуждается с помощью одного электрода, например k -го, а

индуцированные заряды (или напряжение) измеряются в цепи j -х электродов.

$$q_j = -\varepsilon^0 \varepsilon_k u_{kj} \int \partial \Phi_j dS_k / \partial n_k = u_{kj} C_{kj}. \quad (4)$$

Напомним, что под Φ_j понимается распределение потенциала в системе, когда j -й электрод имеет относительный единичный потенциал, а все остальные электроды нулевой. То есть имеет место система уравнений (3), поскольку

$$C_{jk} = - \int_{S_j} \varepsilon_0 \varepsilon_j \partial \Phi_k dS_j / \partial n_j = - \int_{S_k} \varepsilon_0 \varepsilon_j \partial \Phi_k dS_k / \partial n_k = C_{kj}. \quad (5)$$

Параметры $H_i, \dots, H_m; \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_m$ являются искомыми, а величины $\chi, x_{0j}, y_{0j}, z_{0j}, u_{jk}$ известны и могут изменяться. Их вариации приводят к преобразованиям, связанным с изменением индуцированного заряда q_j , или q_k

$$q_k(t) = \sum_{j=1}^N u_{jk}(t) C_{jk} [\chi(t), H_1, \dots, H_m; x_{0j}(t), y_{0j}(t), z_{0j}(t)]. \quad (6)$$

Индуцированный ток представляется суммой составляющих, обусловленных соответственно изменением возбуждающего напряжения $u_j(t)$ и частичных емкостей, возможными вариациями фактора χ и параметров x_{0j}, y_{0j}, z_{0j}

$$I_k(t) = \frac{dq_k(t)}{dt} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{du_{jk}(t) C_{jk}}{dt} + u_{jk} \frac{\partial C_{jk}}{\partial \chi} \frac{d\chi}{dt} \right] + \sum_{j=1}^N u_{jk}(t) \left[\frac{\partial C_{jk}}{\partial x_{0j}} \frac{dx_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{jk}}{\partial y_{0j}} \frac{dy_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{jk}}{\partial z_{0j}} \frac{dz_{0j}}{dt} \right]. \quad (7)$$

В большинстве практических случаев $\chi = \text{const}$, поэтому

$$I_k(t) = \sum_{j=1}^N \frac{du_{jk}(t)}{dt} C_{jk} + u_{jk}(t) \left[\frac{\partial C_{jk}}{\partial x_{0j}} \frac{dx_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{jk}}{\partial y_{0j}} \frac{dy_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{jk}}{\partial z_{0j}} \frac{dz_{0j}}{dt} \right], \quad (8)$$

или

$$I_{1k}(t) = \frac{du_{1k}(t)}{dt} C_{1k} + u_{1k}(t) \left[\frac{\partial C_{1k}}{\partial x_{01}} \frac{dx_{01}}{dt} + \frac{\partial C_{1k}}{\partial y_{01}} \frac{dy_{01}}{dt} + \frac{\partial C_{1k}}{\partial z_{01}} \frac{dz_{01}}{dt} \right],$$

.....

$$(9)$$

$$I_{Nk}(t) = \frac{du_{Nk}(t)}{dt} C_{Nk} + u_{Nk}(t) \left[\frac{\partial C_{Nk}}{\partial x_{0N}} \frac{dx_{0N}}{dt} + \frac{\partial C_{Nk}}{\partial y_{0N}} \frac{dy_{0N}}{dt} + \frac{\partial C_{Nk}}{\partial z_{0N}} \frac{dz_{0N}}{dt} \right].$$

При возбуждении поля с помощью k -го электрода и измерениях в цепях j -электродов получим

$$I_j(t) = \frac{du_{kj}(t)}{dt} C_{kj}(t) + u_{kj}(t) \left[\frac{\partial C_{kj}}{\partial x_{0j}} \frac{dx_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{kj}}{\partial y_{0j}} \frac{dy_{0j}}{dt} + \frac{\partial C_{kj}}{\partial z_{0j}} \frac{dz_{0j}}{dt} \right]. (10)$$

Таким образом, в обоих случаях имеем систему $2(N-1)$ уравнений относительно частных емкостей C_{jk} , определяемых χ , x_{0j} , y_{0j} , z_{0j} и искомыми параметрами H_1, \dots, H_m , $\epsilon_1, \dots, \epsilon_m$. Если в системе электродов находятся либо объемные, либо поверхностные квазистатические заряды, то количество уравнений увеличивается и равно $(2N-1)$.

Определение плотности поверхностного заряда и одного из параметров

Заряд, индуцированный на k -ом электроде, определяется суперпозицией полей, создаваемых поверхностным зарядом и электродами электрической индукционной системы, подключенными к источникам напряжения. В частности, для плоских слоев справедливо

$$q_k = q_{k1} - q_{k2} - \dots - q_{kN} - q_{k\sigma} =$$

$$= \sum_{j=1}^N u_{jk} C_{jk} \left[\chi_j, x_{0j}, y_{0j}, z_{0j}, \epsilon_0, \dots, \epsilon_m, H_1, \dots, H_m \right] -$$

$$- \sum_{p=1}^m \int \sigma \left[(x_{0k} + \xi_k), (y_{0k} + \eta_k), t \right] \Phi_k \left[\xi_k, \eta_k, \zeta_k, x_{0k}, y_{0k}, z_{0k} \right] d\xi_k d\eta_k.$$

$$(11)$$

Ток, индуцированный в цепи k -го электрода, получим дифференцированием этого выражения по времени. Примем

$$\begin{aligned} u_{jk} &= u_{0j} \sin \omega_j t; \\ z_{0j} &= h_{0j} + \Delta h_j \sin \Omega_j t; \\ \frac{dx_{0k}}{dt} &= \frac{dy_{0k}}{dt} = \frac{d\chi_j}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} = 0, \end{aligned}$$

причем ω_j и Ω_j таковы, что в этом диапазоне емкость не обладает дисперсией. Получим

$$\begin{aligned} I_k &= \sum_{j=1}^N (C_{jk} u_{0j} \omega_j \cos \omega_j t + \partial C_{jk} / \partial z_{0j} U_{0j} \Delta h_j \Omega_j \cos \Omega_j t \sin \omega_j t) - \\ &- \sum_{p=1}^m \int \sigma \Delta h_k \Omega_k \partial \Phi_k / \partial z_{0k} \cos \Omega_k t d\xi_k d\eta_k = \sum_{j=1}^N C_{jk} U_{0j} \omega_j \cos \omega_j t + \\ &+ \sum_{j=1}^N U_{0j} / 2 \Delta h_j \Omega_j \partial C_{jk} / \partial z_{0j} \sin(\omega_j + \Omega_j) t - \\ &- \sum_{p=1}^m \left[\int \sigma \Delta h_k \Omega_k \partial \Phi_k / \partial z_{0k} d\xi_k d\eta_k \right] \cos \Omega_k t. \end{aligned} \quad (12)$$

Ток в цепи k -го электрода определяется изменением напряжений на всех электродах системы, изменением емкостей C_{jk} , а также вариациями поля Φ_k на поверхностях распределения заряда σ и является сложным по спектральному составу сигналом, состоящим из гармоник частот ω_j , Ω_k и комбинационных частот $(\omega_j + k\Omega_k)$ (рис. 2).

В другом характерном случае параметрическое преобразование может осуществляться за счет изменения одной из координат x_{0k} или y_{0k} . При этом, считая, например, $\frac{dy_{0k}}{dt} = \frac{d\chi_j}{dt} = \frac{dz_{0k}}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} = 0$, при гармоническом изменении $u_{jk} = U_{0j} \sin \omega_j t$ имеем

$$I_k(\Omega_k, \omega_j, \omega_j + \Omega_k)$$

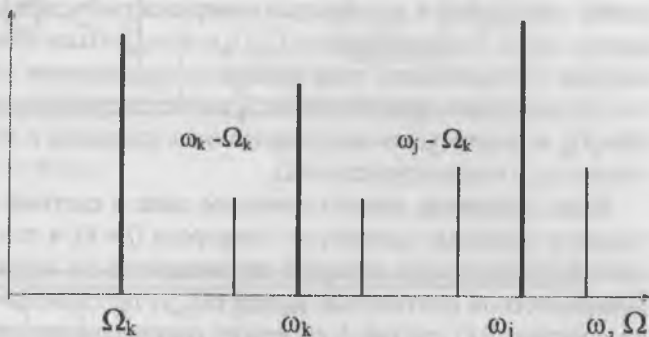


Рис. 2.

$$I_k = \sum_{j=1, j \neq k}^N \left(C_{jk} U_{0j} \omega_j \cos \omega_j t + \frac{\partial C_{jk}}{\partial x_{0k}} U_{0j} \sin \omega_j t \right) - \sum_{p=1}^m \int_{S_p} \Phi_k v_{x0k} \frac{\partial \sigma}{\partial x_{0k}} d\xi_k d\eta_k - \sum_{p=1}^m \int_{S_p} \sigma v_{x0k} \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_{0k}} d\xi_k d\eta_k. \quad (13)$$

Спектр этого сигнала расположен в области низких частот, определяемых скоростью сканирования, изменением плотности поверхностного заряда и поля Φ_k , а также в области несущих частот ω_j , где отдельные составляющие обусловлены изменением емкостей C_{jk} . Для измерения I_k должны использоваться системы с полосой пропускания в диапазоне частот, характеризующем распределения σ и $\partial \sigma / \partial x$, а также системы усиления и индикации сигналов в полосе частот, определяющих поведение емкости вдоль траектории сканирования.

Если $v_{x0k} = \Delta x \Omega \cos \Omega t$, то получим

$$I_k = \sum_{j=1, j \neq k}^N \left[C_{jk} U_{0j} \omega_j \cos \omega_j t - \frac{\partial C_{jk}}{2 \partial x_{0j}} \Delta x \Omega U_{0j} \sin(\omega_j + \Omega) t \right] - \sum_{p=1}^m \int_{S_p} \Phi_k \Delta x \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x} \cos \Omega t d\xi_k d\eta_k. \quad (14)$$

При нахождении электродов над однородным диэлектрическим слоем с постоянной плотностью поверхностного заряда ток определяется лишь составляющими $C_{jk}U_{0j}\omega_j\cos\omega_j t$. Выделение из общего сигнала составляющих тока возможно посредством устройств частотной селекции, причем сигнал I_k является суммой сигнала на частоте Ω_k и амплитудно-модулированных сигналов с несущими частотами ω_j и модулирующими Ω_j .

Если, например, квазистатическое поле в системе возбуждается только с помощью одного j -го электрода ($j \neq k$), а ток измеряется в цепи k -го электрода, который перемещается по нормали к слою с поверхностной плотностью заряда $\sigma(x, y)$ по гармоническому закону с частотой Ω , то ток I_k содержит составляющие на частотах $\Omega_k, \omega_j, (\omega_j + \Omega_k)$.

$$I_k = C_{jk}U_{0j}\omega_j\cos\omega_j t - U_{0j}\Delta h_k\Omega_k\frac{\partial C_{jk}}{2\partial z_{0k}}\sin(\omega_j + \Omega_k)t - \int_S \sigma\Delta h_k\Omega_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial z_{0k}}d\xi_k d\eta_k\cos\Omega_k t. \quad (15)$$

На несущей частоте измеряется амплитуда

$$I_0(\omega_j) = C_{jk}U_{0j}\omega_j + U_{0j}\Delta h_k\Omega_k\frac{\partial C_{jk}}{2\partial z_{0k}} \approx C_{jk}U_{0j}\omega_j, \quad (16)$$

а после детектирования и фильтрации амплитуда составляющей тока

$$I_0(\omega_j + \Omega_k) = U_{0j}\Delta h_k\Omega_k\frac{\partial C_{jk}}{2\partial z_{0k}}. \quad (17)$$

Кроме того,

$$I_0(\Omega_k) = -\int_S \sigma\Delta h_k\Omega_k\frac{\partial\Phi_k}{\partial z_{0k}}d\xi_k d\eta_k. \quad (18)$$

Таким образом, наличие одного j -го электрода с возбуждающим напряжением и слоя с поверхностным зарядом при изменениях расстояния k -го электрода до слоя позволяет получить три независи-

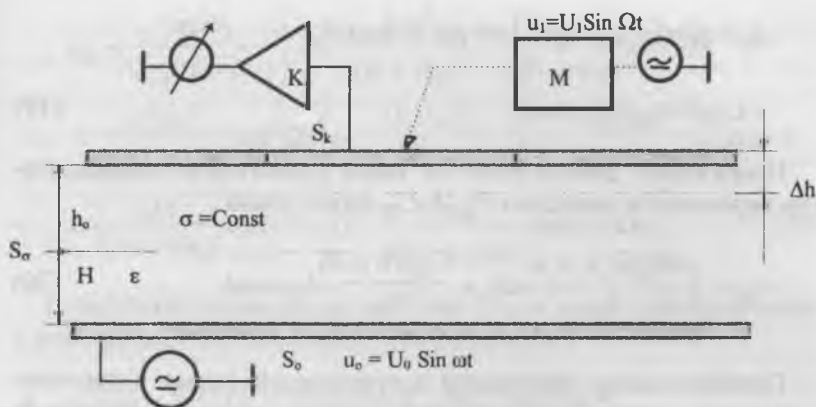


Рис. 3.

мых уравнения, неизвестными в которых являются плотность заряда σ , параметры слоев $\epsilon_1, \dots, \epsilon_m, H_1, \dots, H_m$ и, в общем случае, расстояния h_{0j} (а также их изменения Δh_j) до некоторой плоскости, обычно совпадающей с плоскостью распределения поверхностного заряда.

Возбуждение квазистатического поля с помощью двух электродов и модуляции за счет перемещения k -го позволяют получить пять уравнений, а с помощью $(N - 1)$ электродов соответственно $2N - 1$ уравнений.

Заметим, что в практическом отношении количество параметров, которые могут быть определены, ограничено возникающими погрешностями, возрастающими с увеличением числа определяемых параметров, и в каждом конкретном случае этот вопрос должен рассматриваться особо.

Проиллюстрируем применение многопараметрового метода на примере определения поверхностного заряда σ на диэлектрике толщиной H и диэлектрической проницаемостью ϵ , помещенном в плоский конденсатор с расстоянием между обкладками $D = (H + h)$, где h — зазор между верхним электродом, в цепи которого проводятся измерения, и заряженной поверхностью слоя (рис. 3).

Индукцированный на электроде S_k заряд равен

$$q_k = q_k(\sigma) + q_k(U_0) = \int_{S_\sigma} \sigma \Phi_k(x, y, h, \varepsilon) dS_\sigma + C_{0k}(H, \varepsilon, h) U_0 \sin \omega t. \quad (19)$$

Напряжение, действующее на входе усилителя с коэффициентом передачи k и емкостью $C_{ex} \gg C_{0k}$ будет равно

$$u_{ex} = \int_{S_\sigma} \frac{\sigma \Phi_k(x, y, h, \varepsilon)}{C_{ex}} dS_\sigma + \frac{C_{0k}(H, \varepsilon, h)}{C_{ex}} U_0 \sin \omega t. \quad (20)$$

Преобразование постоянной составляющей заряда в переменный сигнал можно выполнить либо за счет изменения расстояния $h = h_0 + \Delta h \sin \Omega t$, либо вследствие изменения входной емкости усилителя $C_{ex} = C_0 + \Delta C \sin \Omega t$. В рассматриваемом примере Φ_k на поверхности слоя и C_{0k} можно выразить в явном виде

$$\Phi_k = \frac{H}{H + \varepsilon h},$$

$$C_{0k} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S_k}{H + \varepsilon h}. \quad (21)$$

Соотношение (20) запишется

$$u_{ex} = \frac{\sigma H S_\sigma}{C_{ex}(H + \varepsilon h)} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S_k}{C_{ex}(H + \varepsilon h)} U_0 \sin \omega t. \quad (22)$$

Учитывая, например, вариации h , имеем

$$u_{ex} = \frac{\sigma H S_\sigma}{C_{ex}(H + \varepsilon h_0 + \varepsilon \Delta h \sin \Omega t)} + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S_k}{C_{ex}(H + \varepsilon h_0 + \varepsilon \Delta h \sin \Omega t)} U_0 \sin \omega t. \quad (23)$$

В принятом приближении $S_\sigma = S_k$. Представив это соотношение в виде степенного ряда и ограничившись учетом лишь трех его слагаемых, получим

$$u_{ax} \approx \frac{\sigma HS_k}{C_{ax}(H + \varepsilon h_0)} \left[1 + \frac{\varepsilon^2 \Delta h^2}{2(H + \varepsilon h_0)^2} - \frac{\varepsilon \Delta h}{2(H + \varepsilon h_0)} \cdot \sin \Omega t - \right. \\ \left. + \frac{\varepsilon^2 \Delta h^2}{2(H + \varepsilon h_0)^2} \cdot \cos^2 \Omega t \right] + \frac{U_0 \varepsilon \varepsilon_0 S_k}{C_{ax}(H + \varepsilon h_0)} \cdot \left[1 - \frac{\varepsilon^2 \Delta h^2}{2(H + \varepsilon h_0)^2} \cdot \sin \omega t \pm \right. \\ \left. \pm \frac{\varepsilon \Delta h}{2(H + \varepsilon h_0)} \cdot \cos(\omega \pm \Omega) t - \frac{\varepsilon^2 \Delta h^2}{4(H + \varepsilon h_0)^2} \cdot \sin(\omega \pm \Omega) t \right]. \quad (24)$$

В результате селекции на частотах Ω и ω после детектирования и фильтрации получим амплитуды напряжений

$$\begin{aligned} u_{ax}(t)|_{\Omega, h} &= U(\Omega) = \sigma HS_k \varepsilon \Delta h / C_{ax}(H + \varepsilon h_0)^2 k_{\Omega} = \\ &= A(\Omega) \Delta h \varepsilon \sigma H / (H + \varepsilon h_0)^2, \\ u_{ax}(t)|_{\omega, h} &= U(\omega) \varepsilon \varepsilon_0 S_k U_0 / C_{ax}(H + \varepsilon h_0) k_{\omega} = A(\omega) \varepsilon / (H + \varepsilon h_0), \quad (25) \\ u_{ax}(t)|_{(\omega + \Omega), h} &= U(\Omega') \varepsilon^2 \varepsilon_0 \Delta h S_k U_0 / C_{ax}(H + \varepsilon h_0) k_{\Omega'} = \\ &= A(\Omega') \varepsilon^2 \Delta h / (H + \varepsilon h_0), \end{aligned}$$

где k_{ω} , k_{Ω} , $k_{\Omega'}$ — коэффициенты передачи селективных каналов на частотах Ω и ω .

При известных H и h_0 из решения (25) следует

$$\sigma = A(\Omega') U(\Omega) U(\omega) / A(\Omega) U(\Omega') [A(\omega) - U(\omega) h_0],$$

$$\varepsilon = U(\omega) H / [A(\omega) - U(\omega) h_0],$$

$$\Delta h = U(\Omega') A^2(\omega) / U^2(\omega) A(\Omega'). \quad (26)$$

Аналогично при заданных двух других параметрах H , ε ; H , σ ; h_0 , ε или σ , ε , соответственно,

$$\sigma = U(\Omega) A(\Omega') \varepsilon / A(\Omega) A(\Omega') H,$$

$$h_0 = A(\omega) / U(\omega) - H / \varepsilon;$$

$$\varepsilon = A(\Omega) U(\Omega') H \sigma / U(\Omega) A(\Omega'),$$

$$h_0 = A(\omega) / U(\omega) - (\Omega) A(\Omega') / A(\Omega) A(\Omega') \sigma;$$

$$\sigma = U(\Omega) A(\Omega') U(\omega) \varepsilon^2 / A(\Omega) U(\Omega') [A(\omega) - h U(\omega)],$$

$$\begin{aligned}
 H &= [A(\omega)/U(\omega) - h]\epsilon; \\
 H &= U(\Omega)A(\Omega')\epsilon/A(\Omega)U(\Omega')\sigma, \\
 h_0 &= A(\omega)/U(\omega) - U(\Omega)A(\Omega')/A(\Omega)U(\Omega')\sigma,
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

а Δh вычисляется по формуле (26).

Итак, система уравнений (25) разрешима относительно плотности заряда σ , амплитуды вибрации Δh и одного из параметров слоя (H или ϵ) при заданных других величинах. Кроме того, если известны H и σ или σ и ϵ , то можно найти один из параметров слоя ϵ , H , амплитуду вибрации и расстояние h_0 . В других случаях решений не существует, то есть с помощью данной системы нельзя одновременно определить два параметра слоя. Действительно, сигнал, формируемый в цепи измерительного электрода поверхностным зарядом, зависит как от его плотности, так и от других параметров системы ϵ , H , h . Составляющая напряжения, обусловленная действием квазистатического поля, возбуждаемого с помощью подложки и генератора напряжения, тоже зависит от перечисленных параметров. Поскольку эти функции разные, можно составить два независимых уравнения для определения любых двух параметров системы при заданных остальных.

Введение параметрического преобразования позволяет выразить также амплитуду вибрации, которая в ряде случаев по условиям эксперимента должна контролироваться или определяться как один из параметров электрической индукционной системы.

Интересно также применение метода при равенстве амплитуд напряжений $U(\Omega)$ и $U(\Omega')$, которое может быть достигнуто за счет регулирования U_0 . Из уравнений (25) следует

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 k_{\Omega} U_0 / 2Hk_{\Omega'}.
 \tag{28}$$

Плотность заряда пропорциональна напряжению U_0 , причем точность измерения σ не зависит от амплитуды вибрации Δh и расстояния h .

К такому же результату можно прийти в случае действия на подложке постоянного напряжения, что часто реализуется практически. Однако при измерении относительно больших плотностей заряда на подложку нужно подавать достаточно высокое напряжение, что вызывает определенные трудности.

Таким образом, с помощью введения дополнительного квазистатического электрического поля расширяются функциональные возможности метода и повышается точность измерений. Обработку результатов и вычислительные операции даже в этом, сравнительно простом, случае целесообразно выполнять с помощью ЭВМ. При относительном продольном перемещении зондовой системы и материала, например по направлению ОХ, на основании (11) имеем

$$q_k = u_0 C_{0k}(\chi_k, v_{0x} t, \varepsilon, H, h) \sin \omega t - \int_S \sigma(x_{0k} + \xi_k, y_{0k} + \eta_k, t) \Phi_k(\xi_k, \eta_k, \zeta_k, x_{0k}, y_{0k}, z_{0k}) d\xi_k d\eta_k. \quad (29)$$

Аппроксимируя распределение Φ_k импульсной функцией, равной единице в δ -окрестности некоторой точки $P(x_{0k}, y, h)$ и нулю во всех остальных, получим

$$q_k = U_0 C_{0k(\delta)} \sin \omega t - S_\delta \sigma(x_{0k}, t). \quad (30)$$

Так как при $h = \text{const}_1$, $H = \text{const}_2$, $\varepsilon = \text{const}_3$, $C_{0k} = \text{const}_4$ в пределах слоя, то первое слагаемое в формуле (30) описывает импульсно-модулированный сигнал, а второе — распределение плотности заряда вдоль траектории сканирования. При индикации индуцированного тока справедливо

$$I_k = U_0 dC_{0k} \sin \omega t / dt + C_{0k} U_0 \omega \cos \omega t - S_\sigma v_{ok}(t) \text{ grad} \sigma. \quad (31)$$

Заметим, что не во всех случаях можно реализовать схему измерений, рассмотренную выше, а кроме того, остается открытым вопрос об измерении других параметров системы, в частности толщины H и расстояния h от измерительного электрода до слоя, которые могут быть либо не заданы, либо, по условию задачи, также изменяться. Для увеличения информативности системы необходимо ввести, как минимум, еще одно квазистатическое поле, пространственное распределение которого отличается от рассмотренного. В частности, практический интерес представляет возможность возбуждения поля с помощью электродов, расположенных над заряженной поверхностью слоя.

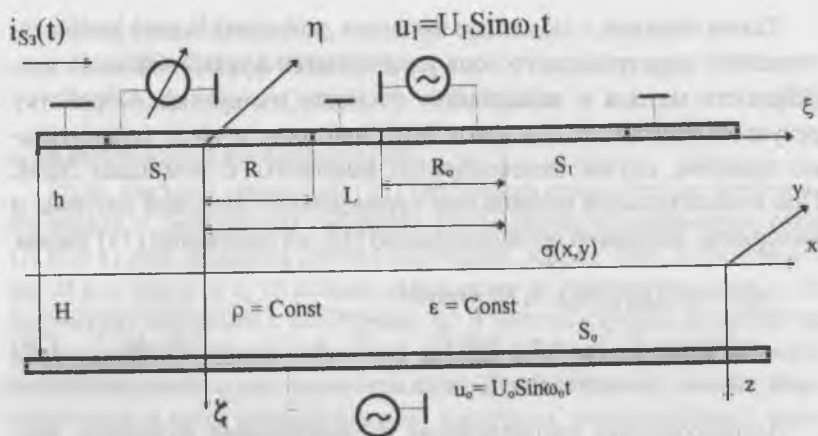


Рис. 4.

Многочастотный параметрический метод определения заряда

Информации, которая получается при измерении заряда двухчастотным методом (Ω , ω), недостаточно для определения всех параметров электростатической системы проводников. Формирование дополнительных поперечных к слою полей не позволяет расширить систему независимых уравнений. Изменение продольного к слою поля в зависимости от расстояния системы электродов от последнего иное, чем поперечного, поэтому их совместное использование представляется целесообразным. Действительно, пусть исследуемый заряженный слой находится на проводящей подложке, с помощью которой возбуждается поперечное поле (рис. 4).

Подложка подключена к генератору гармонических колебаний $u_0 = U_0 \sin \omega_0 t$. Над слоем расположена система двух копланарных электродов, один из которых является измерительным и подключен к индикатору индуцированного заряда или тока, а другой служит для возбуждения в системе продольного по отношению к слою поля с помощью генератора, вырабатывающего напряжение $u_1 = U_1 \sin \omega_1 t$. Естественно, что разделение квазистатического электрического поля сложной конфигурации, возникающего в данной системе проводников, на продольное и поперечное чисто ус-

ловно, но оно позволяет наглядно отразить сущность рассматриваемого процесса. Для данной системы электродов при $\rho(x, y, z) = 0$ и $\sigma(x, y) = \text{const}$ справедливо

$$q_{S_3} = U_0 \int_{S_0} \varepsilon \frac{\partial \Phi_{S_3}}{\partial n_{S_0}} dS_0 \sin \omega_0 t + U_1 \int_{S_1} \frac{\partial \Phi_{S_3}}{\partial n_{S_1}} dS_1 \sin \omega_1 t - \sigma \int_{S_\sigma} \Phi_{S_3} dS_\sigma. \quad (32)$$

Частичные емкости между измерительным S_3 и возбуждающими S_0, S_1 электродами определяются на основании соответствующих выражений.

Поскольку $C_{S_3 S_0} = C_{S_0 S_3}$, получим

$$\begin{aligned} u_0 \int_{S_0} \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_3}}{\partial n_{S_0}} dS_0 &= -u_0 \int_{S_3} \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_3}}{\partial n_{S_3}} dS_3 = \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{H + \varepsilon h} r dr = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \pi R^2}{H + \varepsilon h}. \end{aligned} \quad (33)$$

Ток, индуцированный в цепи измерительного электрода, можно выразить следующим образом

$$\begin{aligned} i_{S_3} &= U_0 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \pi R^2 \omega_0}{H + \varepsilon h} \cos \omega_0 t - U_0 \frac{dC_{S_3 S_0}}{dt} \sin \omega_0 t + U_1 \omega_1 C_{S_3 S_1} \cos \omega_1 t + \\ &+ U_1 \frac{dC_{S_3 S_1}}{dt} \sin \omega_1 t - \sigma \int_{S_\sigma} \frac{d\Phi_{S_3}}{dt} dS_\sigma - \int_{S_\sigma} \Phi_{S_3} \frac{d\sigma}{dt} dS_\sigma. \end{aligned} \quad (34)$$

Имеем систему уравнений

$$I(C_{S_3 S_0}) = U_0 C_{S_3 S_0} \omega_0,$$

$$\bar{I} \left(\frac{dS_3 S_0}{dt} \right) = U_0 \frac{dC_{S_3 S_0}}{dt},$$

$$I(C_{S_3 S_1}) = U_1 C_{S_3 S_1} \omega_1,$$

$$I \left(\frac{dS_3 S_1}{dt} \right) = U_1 \frac{dC_{S_3 S_1}}{dt},$$

$$K(\Phi_{S_3}) = \int_{S_\sigma} \frac{d\sigma}{dt} \Phi_{S_3} dS_\sigma,$$

$$I \left(\frac{d\Phi_{S_3}}{dt} \right) = \int_{S_\sigma} \sigma \frac{d\Phi_{S_3}}{dt} dS_\sigma. \quad (35)$$

Применение аналитических выражений для емкости копланарных электродов требует громоздких вычислений при решении системы уравнений (35), поэтому в некоторой области изменения h/H и вариаций диэлектрической проницаемости слоя целесообразно построить достаточно простые аппроксимирующие функции. Так, в области изменения h/H от 1 до 2 возможна линейная аппроксимация

$$\frac{C_{S_3 S_1}}{C_{0 S_3 S_1}} = a(\epsilon, H) \frac{h}{H} - b(\epsilon, H).$$

В этом случае, в диапазоне $1.5 \leq \epsilon \leq 5.0$, коэффициенты представляются полиномами второй степени.

При линейной аппроксимации изменения емкости $C_{S_3 S_1}$

$$C_{S_3 S_1} / C_{0 S_3 S_1} = F(h/H, \epsilon) \mid L/R = \text{const}$$

и плоскопараллельном приближении емкости $C_{S_3 S_0}$

$$C_{S_3 S_1} / C_{0 S_3 S_1} = f(h/H)_{\epsilon=\text{const}} = \epsilon \epsilon_0 \pi R^2 / (H + \epsilon h) \chi$$

при изменении h по гармоническому закону $h = h_0 + \Delta h \sin \Omega t$ ($\Delta h \ll h_0$), индуцированный ток в цепи k -го электрода будет описываться следующим выражением

$$i_k = \frac{\epsilon \epsilon_0 \pi R^2 \omega_0 U_0}{H + \epsilon h_0} \cos \omega_0 t \pm \frac{\epsilon^2 \epsilon_0 \pi R^2 \Delta h U_0}{2(H + \epsilon h)^2} (\omega_0 \pm \Omega) \sin(\omega_0 \pm \Omega) t +$$

$$+ \left[a + b\epsilon + (c + f\epsilon) \frac{h_0}{H} \right] \chi U_0 \omega_1 \cos \omega_1 t \pm \quad (36)$$

$$\pm (c + f\epsilon) \Delta h \chi U_1 \frac{\omega_1 \pm \Omega}{2H} \sin(\omega_1 \pm \Omega) t - \epsilon \pi R^2 H \sigma \Delta H \frac{\Omega}{H + \epsilon h_0} \cos \Omega t.$$

Предполагая селекцию составляющих тока, имеем

$$\begin{aligned}
 I(\omega_0) &= \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \pi R^2 \omega_0 U_0}{H + \varepsilon h_0}, \\
 I(\omega_1) &= \left[a + b\varepsilon + (c + f\varepsilon) \frac{h}{H} \right] U_1 \chi \omega_1, \\
 I(\omega_0 - \Omega) &= \varepsilon^2 \varepsilon_0 \pi R^2 \Delta h U_0 \frac{\omega_0 - \Omega}{2(H + \varepsilon h_0)^2}, \\
 I(\omega_1 - \Omega) &= (c + f\varepsilon) \Delta h \chi U_1 \frac{\omega_1 - \Omega}{2H}, \\
 I(\Omega) &= \frac{\varepsilon \pi R^2 H \sigma \Delta h \Omega}{(H + \varepsilon h_0)^2}.
 \end{aligned} \tag{37}$$

После деления уравнений системы на значение емкости $C_{0S_3S_1}|_{h_0/H \rightarrow \infty} = \chi$ получим

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{I(\omega_0)}{C_{0S_3S_1}} = \frac{K\varepsilon}{H + \varepsilon h_0}, \\
 I_2 &= \frac{I(\omega_1)}{C_{0S_3S_1}} = M \left[a + b\varepsilon + (c + f\varepsilon) \frac{h_0}{H} \right], \\
 I_3 &= \frac{I(\omega_0 - \Omega)}{C_{0S_3S_1}} = \frac{\varepsilon^2 \Delta h L}{(H + \varepsilon h_0)^2}, \\
 I_4 &= \frac{I(\omega_1 - \Omega)}{C_{0S_3S_1}} = \frac{\varepsilon H \sigma \Delta h N}{(H + \varepsilon h_0)^2}, \\
 I_0 &= \frac{I(\Omega)}{C_{0S_3S_1}} = \frac{\varepsilon H \sigma \Delta h P}{(H + \varepsilon h_0)^2},
 \end{aligned} \tag{38}$$

где

$$\begin{aligned}
 K &= \varepsilon_0 \pi R^2 U_0 \omega_0 / \chi; & M &= U_1 \omega_1; \\
 N &= U_1 (\omega_1 - \Omega) / 2; & L &= \varepsilon_0 \pi R^2 U_0 (\omega_0 - \Omega) / 2 \chi; \\
 P &= \pi R^2 \Omega / \chi.
 \end{aligned} \tag{39}$$

Введение продольного квазистатического поля позволило получить информацию лишь об одном параметре электрической индукционной системы H , h_0 и ϵ . Вследствие параметрической модуляции в выходном сигнале формируется составляющая напряжения (тока), содержащая дополнительную информацию, количество неизвестных при этом возрастает на единицу. Поскольку амплитуда вибрации постоянна, на частотах возбуждения поперечного к слою поля ω_0 и модуляции Ω можно выделить составляющие, по амплитудам которых определить σ , ϵ , и Δh , а на частотах возбуждения продольного поля ω_1 и модуляции — составляющие, содержащие информацию об H и h_0 . То есть, как уже отмечалось, возбуждение в электрической индукционной системе $(N-1)$ полей различного пространственного распределения позволяет получить систему $(N-1)$ независимых уравнений. Применение модуляции увеличивает информативность вдвое, а наличие поверхностных зарядов приводит к появлению сигнала на частоте модуляции, поэтому общее число уравнений увеличивается на единицу. Решение системы (38) позволяет получить формулы для вычисления искомых параметров.

Рассмотренный вариант не является единственно возможным при осуществлении такого метода. Многопараметровые электрические индукционные системы могут быть построены и с применением только копланарных электродов с различными отношениями их геометрических размеров, формы и расположения. Здесь следует иметь в виду два варианта реализации систем, предполагающих, соответственно, введение параметрического преобразования индуцированных зарядов в токи и без него. В последнем случае число определяемых параметров равно числу возбуждаемых полей, причем функциональные зависимости емкостей между измерительным и возбуждающим электродами должны быть в обоих случаях разными. Поскольку характер изменения емкостей зависит от геометрического фактора системы, за счет выбора размеров, формы и расположения копланарных электродов можно обеспечить наиболее приемлемые в практическом отношении их функциональные зависимости. В частности, один из возбуждающих электродов может быть расположен дальше от измерительного, чем другой, так что в заданном диапазоне определяемых параметров использовались зависимости емкости справа и слева от экстремумов. Напомним, что

рассматривается задача об исследовании однородного и изотропно-го в определенной локальной области слоя под многоэлектродным зондом, поэтому не возникает вопрос о несоответствии параметров в зависимости от типа применяемых электродных систем с продольным и поперечным полями. Кроме того, предполагается, что в диапазоне применяемых частот электроемкостная система не обладает дисперсией. В более общем случае эти факторы должны учитываться.

Предельные погрешности электрических индукционных систем с параметрическим преобразованием составляют 5—30 %. Эффективность их практического применения уменьшается с увеличением числа неизвестных параметров.

Список литературы

1. Матис И. Г. Электроемкостные преобразователи для неразрушающего контроля. Рига: Зинатне, 1982. 302 с.
2. Пустырников В. Г., Протодьяконов А. М. // Литейное производство. 1965. Вып. 88. С. 67—80.
3. Пронин В. П., Шевченко В. И. // Дефектоскопия. 1988. № 12. С. 117—123.
4. Пронин В. П. // ЖТФ. 1971. Т. 41. № 2. С. 285—291.
5. Пронин В. П. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8. С. 1479—1487.
6. Пронин В. П. Электроемкостные системы в электрофизике. Саратов: СГСХА, 1997. 310 с.

SUBMILLIMETRIC RADIATION GENERATION BY MEANS OF AgGaSe₂ AND AgGa_{1-x}In_xSe₂ CRYSTALS

V. V. Apollonov, S. P. Lebedev, Yu. A. Shakir, V. V. Badikov,
Yu. M. Andreev, A. I. Gribenyukov

Introduction

With different nonlinear crystals a laser radiation can be converted to submillimetric spectral region by difference frequency generation (DFG) [1]. By means of ZnGeP₂ crystal and CO₂ lasers the radiation pulses reached more than 1 W power value for the first time at the 100 μm range [2]. Computation results [3] showed that with the ZnGeP₂ of 20-mm length it is possible to increase output power value up to 3.3 MW at wavelength 804 nm if to use laser pulses with duration less than 200 ps and total intensity up to 10 GW/cm². AgGaSe₂ and AgGa_{1-x}In_xSe₂ crystals successfully were used for second-harmonic generation of CO₂ laser radiation [4, 5]. Some optical characteristics of these nonlinear crystals are described for infrared spectral region only [6, 7].

Crystal samples investigation

In submillimetric wave range we realized transmission measurements of the AgGaSe₂ and AgGa_{1-x}In_xSe₂ samples grown by OKB «Amethyst» ($x = 0.35$). These measurements were executed by laboratory spectrometer «Epsilon» with back wave lamp [8]. The transmission spectra of parallel-sided plates with thickness of 0.507 and 1.255 mm were recorded. All measurements were executed for two orthogonal orientations of electric field relative to crystallographic axe of samples: $E \parallel c$ and $E \perp c$. Both real and imaginary part of dielectric penetrability ϵ were calculated according to Frenel formula for electromagnetic wave passing through dielectric [8]. In 4.6—18.5 cm⁻¹ region the real parts of one were: $\epsilon' = 9.37 \pm 0.09$ ($E \perp c$), $\epsilon' = 9.58 \pm 0.09$ ($E \parallel c$) for the AgGaSe₂ and $\epsilon' = 9.78 \pm 0.09$ ($E \perp c$), $\epsilon' = 9.99 \pm 0.09$ ($E \parallel c$). From Table 1 it is possible to see that spectral dependencies of the imaginary part ϵ'' had linear character on wave number scale ν (cm⁻¹), too.

Table 1

Field orientation	ϵ'' (AgGaSe ₂)	ϵ'' (AgGa _{1-x} In _x Se ₂)
($E \perp c$)	0.0056 $\cdot\nu$	0.0138+0.0049 $\cdot\nu$
($E \parallel c$)	0.0046 $\cdot\nu$	0.0482+0.0011 $\cdot\nu$

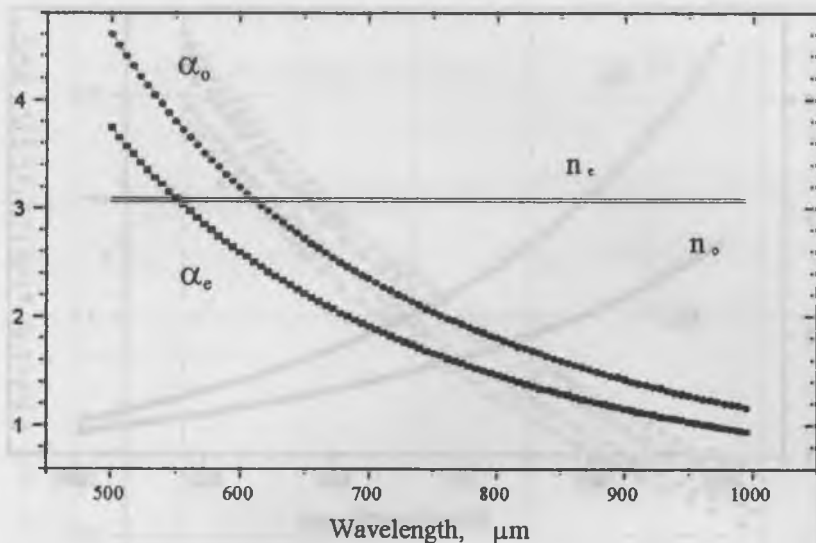


Fig. 1. Refractive indices n_o , n_e and absorption coefficients α_o , α_e of AgGaSe₂ versus wavelength for ordinary and extraordinary waves.

Calculations

1. Phase matching tuning characteristic. These data allowed to present both refractive and absorption coefficients corresponding to ordinary and extraordinary submillimetric waves (Fig. 1, 2). In submillimetric region refractive indices were: $n_o = 3.06$, $n_e = 3.10$ (AgGaSe₂) and $n_o = 3.13$, $n_e = 3.16$ (AgGa_{1-x}In_xSe₂). By means of this refraction data and infrared one from [7] we calculated phase matching tuning characteristic for AgGaSe₂ when wave interaction of «*oe* → *e*» type took place between different CO₂ lines from both 9-μm and 10-μm branches (Fig. 3). The results obtained point out the possibility of the infrared radiation conversion into submillimetric one by these crystals.

2. Efficiency of difference frequency generation. We have performed calculations of an efficiency value of DFG with account of all parameters of CO₂ laser radiation and AgGaSe₂ crystal investigated. Classical set of Maxwell differential equations shortened for interacting electric fields was used for problem solution as in [2]. Before this set solution following assumptions were used: a) exact phase matching

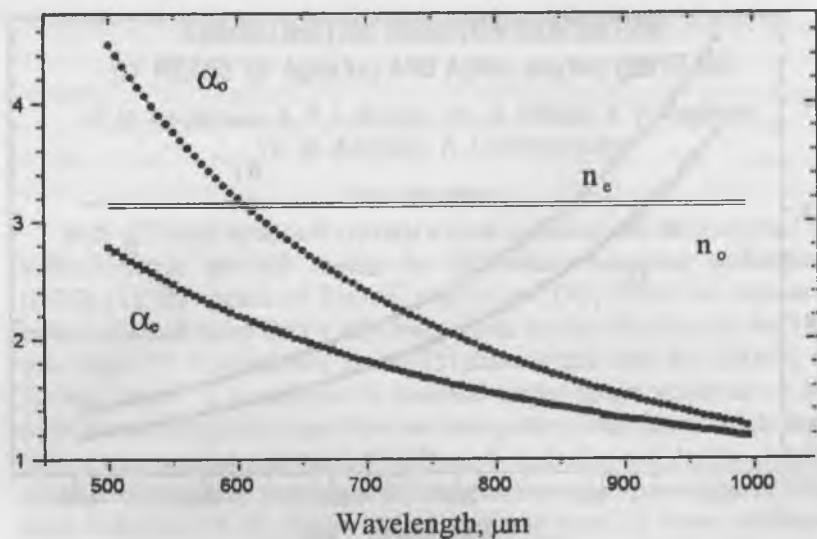


Fig. 2. Refractive indices n_o , n_e and absorption coefficients α_o , α_e of $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ versus wavelength for ordinary and extraordinary waves.

$\Delta k = 0$; b) series of boundary conditions for laser intensities: $J_1(0) = J_2(0)$ and it was assumed ones are equal to 30, 500 and 7500 MW/cm^2 that corresponds to damage-free pumping by CO_2 laser radiation with pulse duration of 100 ns, 2 ns, 100 ps, accordingly; c) computed values of phase matching angle for the combinations of CO_2 laser emission line pairs that give possibility to generate 603- μm , 702 μm , and 800.5- μm radiation; d) submillimetric data of refractive and absorption coefficients from our measurements and infrared one [1, 7]; e) 1 cm^2 area of laser beam aperture. The efficiency value was determined by the correlation $\eta = J_3(z)/(J_1(0) + J_2(0))$. Value η was computed for the given crystal length from 0 up to z_0 and therefore it is possible to observe evolution of DFG along the nonlinear crystal. For coordinate z_0 the condition $J_1(z_0)/J_1(0) = 1/e$ has been executed. Computation has been realized by Runge-Kutta method. The computation results are shown in Fig. 4 for referred above submillimetric wavelength values with AgGaSe_2 crystal. Maximum values of DFG efficiency η_{max} and corresponding crystal lengths are presented in Table 2.

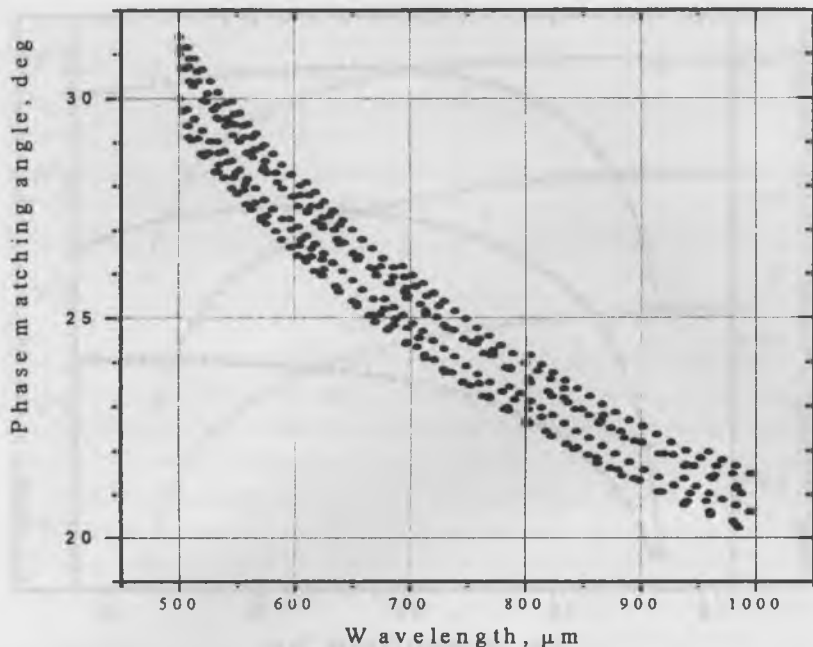


Fig. 3. Phase matching tuning characteristic of DFG with AgGaSe_2 . Interaction type « $oe \rightarrow e$ ».

Table 2

$\lambda_3, \mu\text{m}$	η_{max}	Crystall length, mm
603	$8.7 \cdot 10^{-4}$	11
702	$9.2 \cdot 10^{-4}$	13
800.5	$8.8 \cdot 10^{-4}$	15.5

From the calculation results one can see that close values of efficiency are possible with different crystal length. When wavelength λ_3 increases then crystal length of maximum efficiency increases, too. It is necessary to notice that according to our submillimetric measurements and infrared data [5] refractive indices of $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ crystal are close to the same indices of the AgGaSe_2 . Since these crystals have

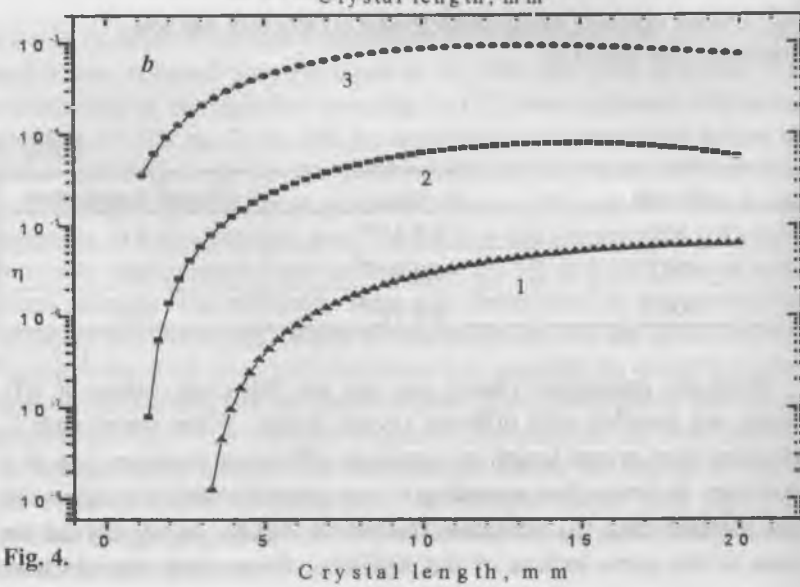
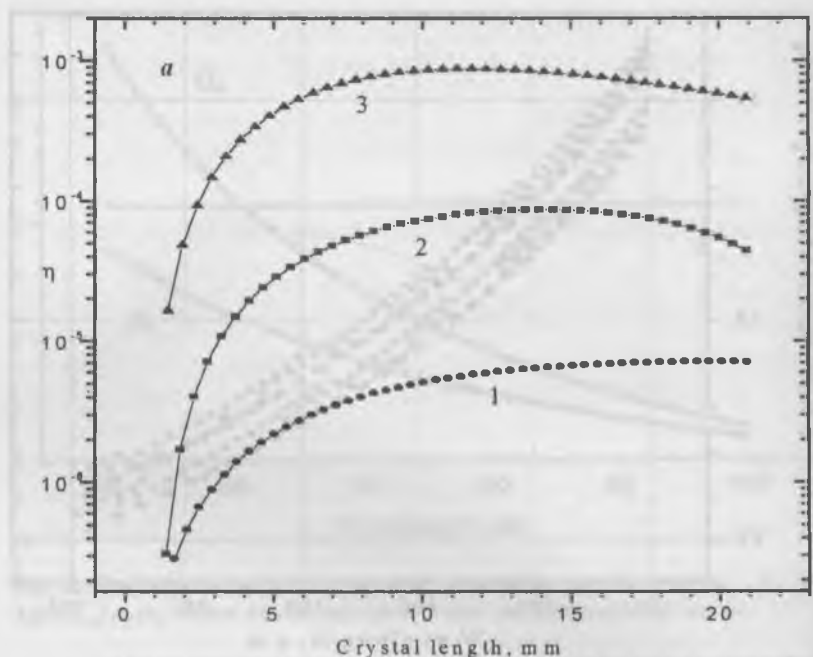


Fig. 4.

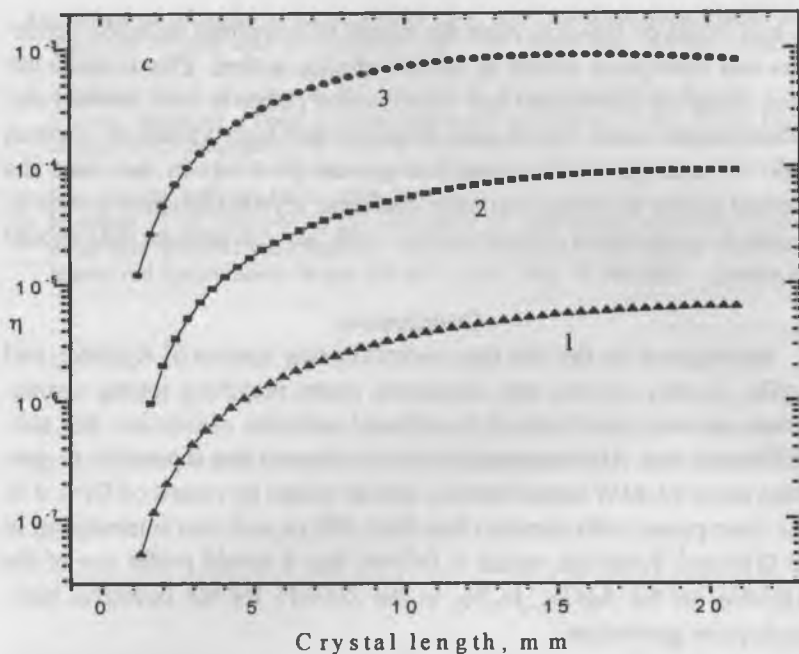


Fig. 4. Efficiency of difference frequency generation of CO₂ laser lines with AgGaSe₂ versus the crystal length at pump intensities $J_i(\lambda_1) = J_i(\lambda_2)$ are equal to 30 (1), 500 (2), 7500 (3) MW/cm² when $\lambda_3 = 603 \mu\text{m}$ (a), $702 \mu\text{m}$ (b), $800.5 \mu\text{m}$ (c).

close values of absorption we can assume that values of DFG efficiency will be closed for both crystals, too. Thus with these crystals of length less than the ZnGeP₂ one [3] it is possible to generate 800- μm radiation pulse with power values more than calculated [3] with the ZnGeP₂.

3. Half-cycle pulse. The calculations results allow to propose AgGaSe₂ and AgGa_{1-x}In_xSe₂ crystals using for powerful half-cycle pulses generation by the method described for the ZnGeP₂ crystal [3]. Submillimetric pulse duration would be the same in half-cycle of wave if to use ~ 1.3 ps pulses of CO₂ lasers for the 800- μm wave packet generation. But we suggest using pulse duration minimum (for example, ~ 200 ps, for this value our computation results are correct yet) with selected power value of DFG and then to reduce submillimetric pulse duration up

to half-cycle of 800- μm wave by means of converted radiation reflection and absorption switch of semiconductor wafers. This method has been tested for picosecond and femtosecond pulses at both infrared and submillimetre wave region and demonstrated high values of contrast ratio of peak power to pulse background [9—11]. In our case the method allows to expect that after nonlinear crystal high peak power of radiation produced in correspondence with our calculations data should be saved.

Conclusion

Investigated for the first time submillimetric spectra of AgGaSe_2 and $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ crystals and calculated phase matching tuning characteristic showed possibility of the infrared radiation conversion into submillimetric one. Also computation results showed that it possible to generate more 10-MW submillimetric power values by means of DFG if to use laser pulses with duration less than 200 ps and sum intensity up to 15 GW/cm^2 . From the results it follows that it would prefer use of the AgGaSe_2 or the $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ to the ZnGeP_2 for the powerful half-cycle pulse generation.

References

1. *Dmitriev V. G., Gurzadyan G. G., Nikogosyan D. N.* Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, Springer-Verlag, 1997. P. 344—345.
2. *Shakir Yu. A., Apollonov V. V., Prokhorov A. M. et al.* Far infrared generation by CO₂ lasers frequencies subtraction in a ZnGeP₂ crystal // SPIE Proc. Intem. Conf. Millimeter and Submillimeter Waves III. 1996. 2842. P. 163—167.
3. *Apollonov V. V., Shakir Y. A.* Efficiency of Difference Frequency Generation with a ZnGeP₂ // SPIE Proc. Conf. «Laser Optics'98». 1999. 3686. P. 145—150.
4. *Heuningsen J., Trushin S. A., Mogelberg T. et al.* Second-garmonic and sum-frequency generation in AgGaSe₂ with tunable waveguid CO₂ lasers // Appl. Phys. B; 1995. V. 61. P. 291—299.
5. *Andreev Yu.M., Bhar G.C., Das S. et al.* Noncritical second harmonic generation of CO₂ laser radiation in mixed chalcopyrite crysts // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 1316—1318; *Bhar G. C., Das S., Satyanarayan D. V. et al.* Efficient generation of mid-infrared radiation in an AgGaxIni-xSe₂ crystal // Opt. Lett. 1995. V. 20. P. 2057—2059.
6. *Ziegler B.C., Schepler K.L.* Transmission and damage-threshold measurements in AgGaSe₂ at 2.1 μm // Applied Optics. 1991. V. 30. P. 5077—5080.
7. *Kiyoshi K., Tomomi S.* Frequency conversion of a CO₂ laser in chalcopirite crystals // Oyo Suturi. 1981. V. 50. P. 763—766.

8. Volkov A. A., Goncharov Yu. G., Kozlov G. V. et al. Dielectric measurements and properties of solid state at frequencies 10^{11} — 10^{12} Hz // Proc. IOFAN, Moscow: Nauka, 1990. V. 25. P. 3—51.
9. Apollonov V. V., Kazakov K. Kh., Pletnev N. V., Sorochenko V. R. CO₂ Laser System Generating a Train of Subnanosecond Laser Pulses // Proc. Intern. Conf. «Lasers'97», Louisiana. USA. 1998. P. 736—741.
10. Rolland C., Corkum P. «Generation of 130-fsec midinfrared pulses» // J. Opt. Soc. Am. B3. 1986. P. 1625—1629.
11. Hegmann F. A., Sherwin M. S. Generation of picosecond far-infrared pulses using laser-activated semiconductor reflection switches // Proc. Intern. Conf. Millimeter and Submillimeter Waves III. SPIE 2842. 1996. P. 90—105.

АВТОМАТИЗАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

А. В. Скурихин, В. А. Кожин

Задачи автоматизации физического эксперимента возникли задолго до появления ЭВМ, однако эффективное решение их стало возможным только последние 5—7 лет. Это связано, с одной стороны, с широким распространением и доступностью компьютерной техники, с другой стороны, с развитием элементной базы, позволяющей создавать весьма сложные электронные устройства на хорошем уровне.

Задачу автоматизации эксперимента можно условно разбить на две части: создание исполнительного механизма, управляющего условиями эксперимента, и измерительной системы, позволяющей регистрировать исследуемые параметры и вводить их в компьютер для последующей обработки.

В качестве примеров исполнительных механизмов можно привести шаговые или линейные двигатели, нагревательные элементы магниты и пр.

Под измерительной системой подразумевается система датчиков, регистрирующих параметры исследуемых процессов. Датчики преобразуют исследуемые величины в более «измеряемые» величины, такие как напряжение или ток, интервал времени, частоту, оптическое изображение и др.

Основными целями автоматизации экспериментальной или промышленной установки являются, с одной стороны, управление исполнительными механизмами со стороны компьютера, с другой стороны, ввод исследуемых величин в компьютер для последующей обработки. Связь автоматизированной системы с управляющей ЭВМ выполняет устройство, называемое интерфейсом.

Из рис. 1 видно, что структурная схема интерфейса может быть разбита на небольшое число отдельных элементов (или блоков), выполняющих специфические функции. Примерами таких блоков являются формирователи импульсов (для управления шаговыми двигателями и другими аналогичными устройствами), управляемые источники напряжения или тока, измерители напряжения, счетчики импульсов и пр. Используя набор таких блоков, можно довольно быстро автоматизировать любую установку.

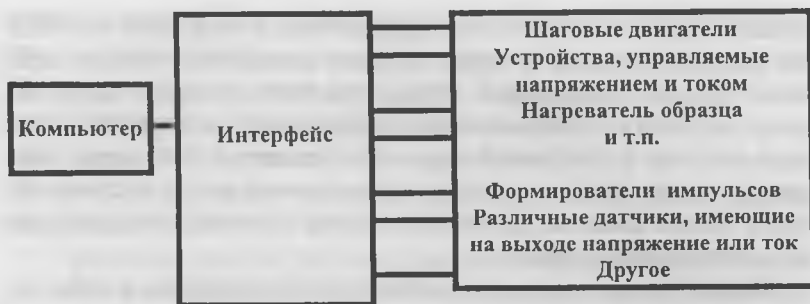


Рис. 1. Интерфейс связи с компьютером.

В данном сообщении предлагается два таких блока (точнее — два набора блоков), предназначенных для автоматизации спектроскопического эксперимента.

1. Интерфейс исполнительного механизма

Предназначен для управления двумя шаговыми двигателями и термостатом. Основой интерфейса является микроконтроллер типа I8051, обеспечивающий связь с центральным компьютером через последовательный интерфейс, управление АЦП, управление нагревателем и управление шаговыми двигателями.

Основные функции, требующие соблюдения точных временных интервалов, реализованы в микроконтроллере и изменяться пользователем не могут. Центральный компьютер управляет этими функциями через последовательный интерфейс с помощью команд. В соответствии с этим реализация алгоритма управления экспериментом ложится полностью на центральный процессор. Рассмотрим подробнее систему команд и встроенные функции описываемого интерфейса.

Протокол обмена данными между интерфейсом и центральным компьютером. Инициатором обмена всегда является центральный компьютер. Единичный обмен состоит из отправки пакета со стороны центрального компьютера и получения ответного байта со стороны интерфейса. Отсутствие ответного байта означает нарушение обмена. Причиной может быть сбой при приеме пакета (или обрыв кабеля). Пакет состоит из четырех байтов. Признаком перво-

го байта пакета является «1» в старшем бите, в остальных трех байтах данный бит равен 0. Таким образом, каждый байт пакета переносит семь бит информации. Первые три байта содержат адрес (какому устройству предназначена информация), инструкцию (что надо сделать) и 16-битный параметр. Четвертый байт несет контрольную информацию и содержит дополнение до 0, т. е. сумма четырех байтов посылки должна быть равна 0 (точнее, семь младших бит контрольной суммы).

Формат пакета и назначение отдельных бит показаны в табл. 1.

Таблица 1

Назначение разрядов пакета команды

	D7	D6	D5	D4	D3	D2	D1	D0
Байт 1	1	a1	a0	c2	c1	c0	d15	d14
Байт 2	0	d13	d12	d11	d10	d9	d8	d7
Байт 3	0	d6	d5	d4	d3	d2	d1	d0
Байт 4	0	s6	s5	s4	s3	s2	s1	s0

Биты a0 и a1 определяют адрес согласно табл. 2: (X — любое состояние, n — 0 или 1 — номер шагового двигателя). Биты c0—c2 определяют выполняемое действие: если установлен бит c2, никакие действия выполняться не будут (в данном блоке используется для получения информации об устройстве — температура, состояние шаговых двигателей и концевых выключателей); бит c1 — только для двигателя — определяет направление вращения; бит c0 имеет значение для термостата и указывает на вариант байта ответа; биты d0—d15 — 16-битный параметр; биты s0—s6 — как уже указывалось, дополнение контрольной суммы до 0.

Таблица 2

A1	A0
1	X пакет относится к термостату
0	n пакет относится к двигателю n

В ответ на правильно принятый пакет центральный компьютер получает байт ответа. Содержимое байта ответа зависит от получателя пакета. Более детально это будет описано ниже.

Управление шаговыми двигателями. Интерфейс включает два идентичных независимых канала управления шаговыми двига-

телями. Каждый канал включает в себя 6 транзисторных ключей для управления фазами двигателя, и две линии для подключения датчиков начала и конца диапазона. Помимо этого имеется две пары перемычек, управляющих режимом работы двигателя. Одна пара меняет длительность шага в диапазоне от 2.5 до 20 мс/шаг. Другая пара настраивает систему на работу с 6-, 4- или 3-фазным двигателем.

Управление работой шагового двигателя осуществляется с центрального компьютера посредством передачи пакета, при этом количество шагов задается параметром, направление вращения — битом с1, при этом бит с2 должен быть равен 0. В ответ на принятый пакет интерфейс посылает ответный байт, имеющий следующий формат:

0 В 0 0 0 0 К2 К1,

если бит В установлен в 1, это означает, что последняя операция не завершена (двигатель находится в состоянии вращения); К2 и К1 — соответственно состояние датчиков конца и начала диапазона (1 означает, что сработал указанный датчик).

Команда, в которой установлен бит с2, как уже говорилось, не оказывает влияния на работу двигателя, но дает байт ответа, отражающий текущее состояние системы.

Следует также отметить, что если при вращении двигателя сработает один из датчиков конца или начала диапазона, вращение двигателя прекращается, и флаг занятости «В» сбрасывается. Состояние датчиков диапазона отслеживается интерфейсом при каждом шаге двигателя.

Управление работой термостата. Для управления работой термостата используются две независимые подсистемы: измерение температуры и управление нагревателем.

Основой канала измерения температуры является 12-разрядный АЦП типа AD7895 с максимальным быстродействием около 10 мкс. Термопара подключается непосредственно к входу канала. Чувствительность канала составляет около 0.1°C при работе с термопарой Ni-Mn (при работе на конкретной установке требуется калибровка термопары).

Измеренные значения температуры передаются на центральный компьютер в виде байтов ответа на пакеты, адресованные термостату (бит А1 установлен), при этом бит с0 определяет передаваемый байт (если он установлен, передается старший байт значения).

Канал управления нагревателем обеспечивает точность около 0.1 %. Требуемая мощность задается центральным компьютером в пакете, адресованном термостату младшими 10 битами параметра, при этом значение 0 означает, что нагреватель выключен, а значение 1023 — что подается максимальная мощность.

Для увеличения надежности и повышения КПД выбран ключевой способ управления мощностью. С периодичностью примерно в 1 с на нагреватель подается на определенное время, определяемое заданным параметром, максимальная мощность. Фактически заданное число определяет скважность импульсов, поступающих на нагревательный элемент.

Технические характеристики

Приводы шаговых двигателей:

- напряжение — до 60 В;
- ток — до 6 А;
- время шага — 2.5 мс; 5 мс; 10 мс; 20 мс (устанавливается переключками);
- число фаз — 3; 4; 6 (устанавливается переключками).

АЦП:

- 12 разрядов;
- максимальное быстродействие АЦП — 10 мкс.

Управление нагревателем:

- напряжение — до 100 В;
- ток — до 8 А.

Питание:

- +5 В, 100 мА;
- напряжение питания первого шагового двигателя (до 60 В, если требуется);
- напряжение питания второго шагового двигателя (до 60 В, если требуется);
- напряжение питания нагревателя (до 60 В, если требуется).

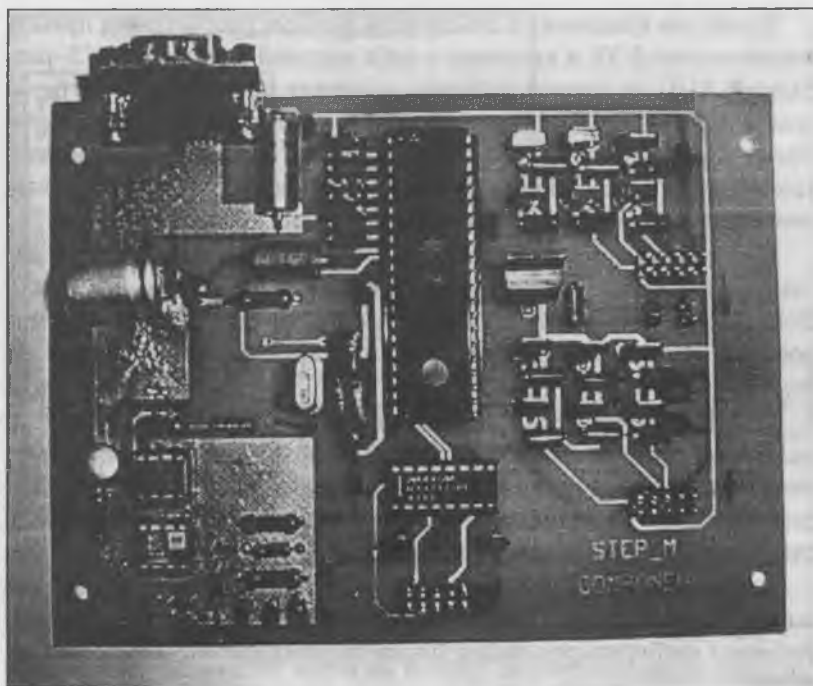


Рис. 2. Внешний вид платы управления шаговыми двигателями и температурой.

Интерфейс выполнен в виде отдельной платы, предназначенной для установки в систему пользователя. Внешний вид платы показан на рис. 2.

2. Блок регистрации сигналов ФЭУ

Включает три независимых канала, позволяющих подключить до трех ФЭУ одновременно. Сигнал каждого из трех ФЭУ может измеряться в аналоговом режиме (для высокой интенсивности) и в режиме счета фотонов (средние и низкие интенсивности светового потока).

Все три канала реализованы на одной плате и имеют общее управление, что допускает одновременное измерение сигналов, гарантируя одинаковые условия измерения.

Канал для измерения в аналоговом режиме рассчитан на прямое подключение ФЭУ и включает в себя входной усилитель и 12-разрядный АЦП со схемой выборки-хранения на входе и интегратором, исключающим запись случайных всплесков интенсивности. Время преобразования АЦП составляет 10 мкс. Схемы выборки-хранения всех трех каналов управляются одним сигналом, обеспечивая тем самым одновременность измерений.

Канал счета фотонов рассчитан на подключение ФЭУ через согласующий усилитель, располагающийся непосредственно около ФЭУ, и включает в себя дискриминатор нижнего уровня и формирователь импульсов. Возможна также установка дискриминатора верхнего уровня.

Временное разрешение в режиме счета фотонов составляет 30 нс. Время счета задается программно и может варьироваться от 1 мс до практически любого значения. Каждый канал счета фотонов рассчитан на 65 536 отсчетов, при необходимости разрядность счетчика может быть легко увеличена.

Кроме того, данный блок имеет выходы питания для согласующих усилителей, тем самым, исключая необходимость дополнительного стабилизированного блока питания согласующих усилителей.

Физически данный блок реализован в виде отдельной платы, вставляемой в ISA слот компьютера, что позволяет реализовать простой программный интерфейс, и при этом обеспечить быстрый доступ к данному блоку.

Блок-схема устройства показана на рис. 3.

Оба описанные блока реализованы на программируемых элементах, что дает высокую гибкость и возможности настройки этих устройств для конкретных экспериментальных или промышленных установок.

Устройства, описанные в данной работе, разработаны для автоматизации станции ВУФ-спектроскопии МГУ на канале синхротронного излучения накопителя «Сибирь-1» РИЦ «Курчатовский институт». Установка включает первичный и вторичный монохроматоры (т. е. требует управления двумя шаговыми двигателями), криостат с регулируемой температурой (управление нагревателем образца) и три канала оптической регистрации (интенсивность мо-



Рис. 3. Функциональная схема одного из каналов блока регистрации сигналов фотоумножителей

нохроматического излучения на выходе первичного монохроматора — опорный канал, сигналы отражения и люминесценции образца). После проведения испытаний системы автоматизации принято решение об установке данной системы автоматизации на двух установках физического факультета МГУ и на станции рентгенолюминесценции на канале СИ накопителя «Сибирь-2».

ВУФ-СТАНЦИЯ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ НА МАЛОМ КОЛЬЦЕ КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С. Н. Иванов, В. В. Михайлин

Введение

Опыт, приобретенный при создании установок по использованию синхротронного излучения (СИ) для спектроскопии кристаллов в диапазоне вакуумного ультрафиолета [1, 2], показал, что в качестве первичного монохроматора можно успешно использовать монохроматор, построенный по схеме Водсворта.

Разрешение и светосила такого монохроматора достаточно высоки, и этот монохроматор позволяет проводить измерения на кристаллах спектров отражения, пропускания и спектров возбуждения люминесценции.

Описываемая ВУФ-станция включает первичный монохроматор, многофункциональную камеру для образцов и вторичный монохроматор с входной щелью,

размещенной непосредственно на кристаллическом образце.

Оптическая схема ВУФ-станции

Главными оптическими элементами ВУФ-станции являются: входное коллимирующее зеркало (PM); вогнутая дифракционная решетка радиуса 1 м (G1); выходная щель монохроматора (S1); блок фильтров (F1); выходное фокусирующее зеркало (FM). Расходящееся синхротронное излучение попадает на входное тороидальное зеркало PM и преобразуется в параллельное. Параллельность входного

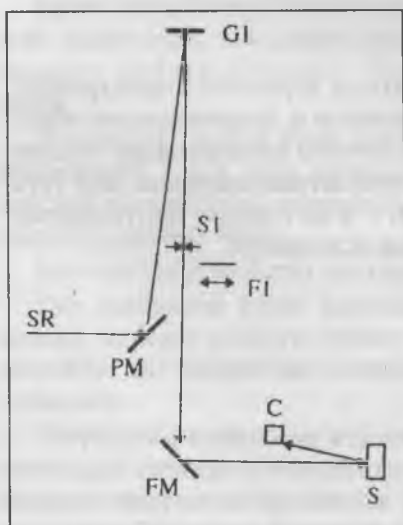
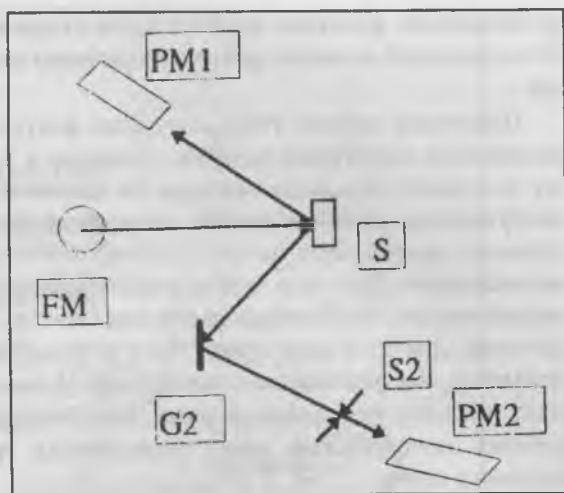


Рис. 1. Оптическая схема первичного монохроматора и схема измерения отражения.

Рис. 2. Схема измерения люминесценции (с фильтром и вторичным монохроматором).



пучка требуется для нормального функционирования вогнутой решетки в схеме Водсворта. При таком условии освещения решетки сканирование по спектру может быть осуществлено простым вращением решетки вокруг вершины и для получения довольно хорошего спектрального разрешения нет необходимости в ее смещении для компенсации дефокусировки [3]. Для сканирования используется синусный механизм. Монохроматическое изображение сгустка электронов накопителя фокусируется на выходной щели S1. За этой щелью размещены фильтры для подавления высших порядков (плавленый кварц и фтористый магний).

Фокусирующее зеркало FM переносит монохроматическое изображение щели S1 на образец с увеличением 1:1. Излучение отражается от образца S (рис. 1) и регистрируется фотоприемником (например, ВЭУ).

Регистрация люминесценции происходит по двум каналам (рис. 2). В одном канале используется фотоумножитель PM1 с фильтром из цветного стекла или с интерференционным фильтром. С помощью этих фильтров выделяется исследуемая полоса люминесценции. В другом канале используется вторичный монохроматор (монохроматор, построенный по схеме Сейя-Намиока с вогнутой дифракционной решеткой G2 радиуса 0.25 м). Засвеченная часть образ-

ца выполняет функцию входной щели вторичного монохроматора. Спектральный диапазон работы вторичного монохроматора 1 — 10 эВ.

Первичное зеркало РМ и выходное фокусирующее зеркало FM размещены под углами падения, близкими к углу Брюстера, поэтому излучение на выходе оказывается сильно поляризованным. При возбуждении люминесценции поляризованным светом в анизотропных кристаллах возможно возникновение поляризованной люминесценции. Для того чтобы детектировать поляризованную люминесценцию, необходимо иметь анализатор поляризованного излучения. Для этой цели может быть использован вторичный монохроматор, построенный по схеме Сейя–Намиока. Для регистрации двух взаимно перпендикулярных компонентов поляризации вторичный монохроматор имеет возможность вращения вокруг его входного плеча.

Для мониторинга монохроматического излучения используется либо регистрация фототока от покрытия выходного фокусирующего зеркала, либо регистрация люминесцентного света от салицилата натрия, введенного в монохроматический пучок.

Структура ВУФ–станции

Станция состоит из следующих основных блоков: первичного монохроматора, блока входного и выходного зеркал, камеры для образцов, вторичного монохроматора, вакуумной системы и стойки для размещения указанных блоков.

Первичный монохроматор и блок зеркал соединены между собой через базовый фланец. Между блоком зеркал и камерой для образцов установлен оперативный шибер.

Первичный монохроматор. Диспергирующим элементом монохроматора является вогнутая дифракционная решетка радиусом 1 м. Решетка имеет 1200 (600) шт/мм. Решетка установлена в оправе, которая имеет следующие юстировки: (1) вращение вокруг оси, перпендикулярной оси поворота для сканирования по спектру; (2) перемещение решетки для осуществления совмещения оси вращения с вершиной решетки; (3) разворот на небольшой угол вокруг нормали к решетке ($\pm 3^\circ$) для совмещения плоскости дисперсии с плоскостью, перпендикулярной оси сканирования. При сканировании решетка имеет возможность разворота на 15° . Сканирование по

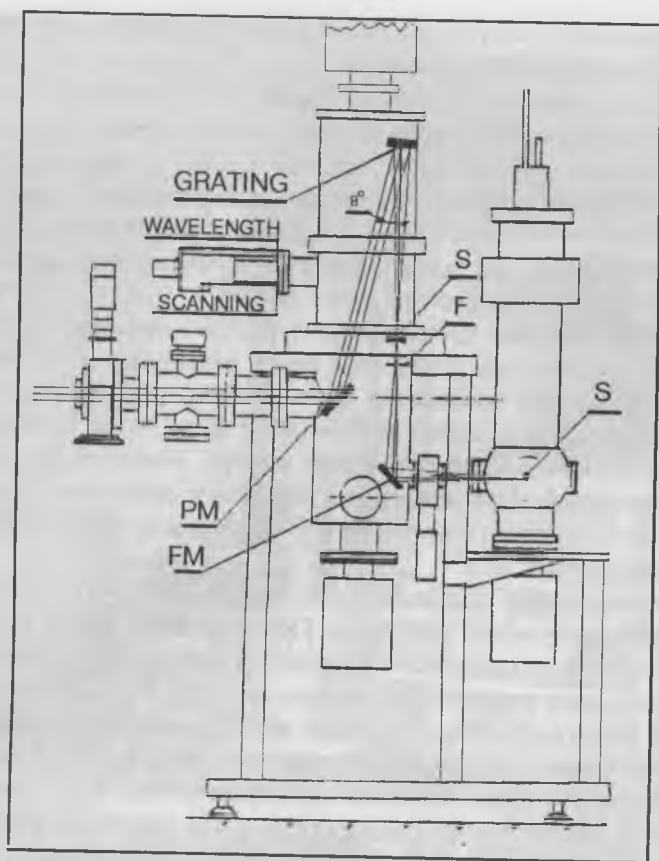


Рис. 3. Структура ВУФ-станции.

спектру осуществляется с помощью синусного механизма, приводимого в действие шаговым двигателем (ШДА-3ф) через прецизионный редуктор с шариковой винтовой парой. Выходная щель первичного монохроматора имеет размер 0.1 мм или 0.4 мм, который устанавливается без нарушения вакуума. Для подавления высших порядков спектра в диапазоне до 10 эВ используются два фильтра, работающие на пропускание (плавленый кварц и фтористый магний). Для подавления рассеянного света в объеме монохроматора

установлен набор ловушек нулевого порядка спектра, каждая из которых выполнена в виде «улиток».

Блок входного и выходного зеркал. Узлы входного и выходного зеркал имеют одинаковую конструкцию. Положение зеркала может быть подстроено по отношению к двум взаимно перпендикулярным осям: угловые юстировки ограничиваются пределами $\pm 5^\circ$. Входной и выходной лучи разделяются непрозрачными экранами. Рассеянный свет подавляется диафрагмами. На выходе блока зеркал установлен высоковакуумный шибер.

Камера образцов. На держателе в камере может быть установлено до трех образцов. Держатель имеет вертикальную подвижку, которая позволяет поочередно устанавливать образцы на пучок. Температура образца может изменяться от 80 до 500 К. Прогрев образца ведется кварцевой галогенной лампой. Температура измеряется термопарой. При измерении отражения ориентация образца может быть изменена в пределах 1.5° (угол между падающим и отраженным пучком 15°).

При измерениях люминесценции возбуждающее излучение падает перпендикулярно на образец. Под углами -45° и $+45^\circ$ размещены два оптических окна из фтористого магния. Через одно окно люминесценция регистрируется через фильтр, а другое окно служит для ввода света люминесценции во вторичный монохроматор.

Кроме фланца для ввода возбуждающего излучения и фланцев с оптическими окнами, на камере установлено еще пять дополнительных фланцев, которые используются для измерения пропускания, настройки вторичного монохроматора и наблюдения люминесценции под углом 90° по отношению к возбуждающему излучению.

На одном из этих фланцев может быть установлено устройство для шлюзования образца.

Вторичный монохроматор. Монохроматор для регистрации спектров люминесценции построен по схеме Сейя–Намиока и имеет дифракционную решетку радиуса 0.25 м с 600 или 300 шт/мм. Рабочий диапазон спектра 1.5—10 эВ. Световое пятно на образце используется в качестве входной щели монохроматора. Выходная щель монохроматора имеет постоянную величину. За выходной щелью установлены фильтры и фотоприемник. Когда

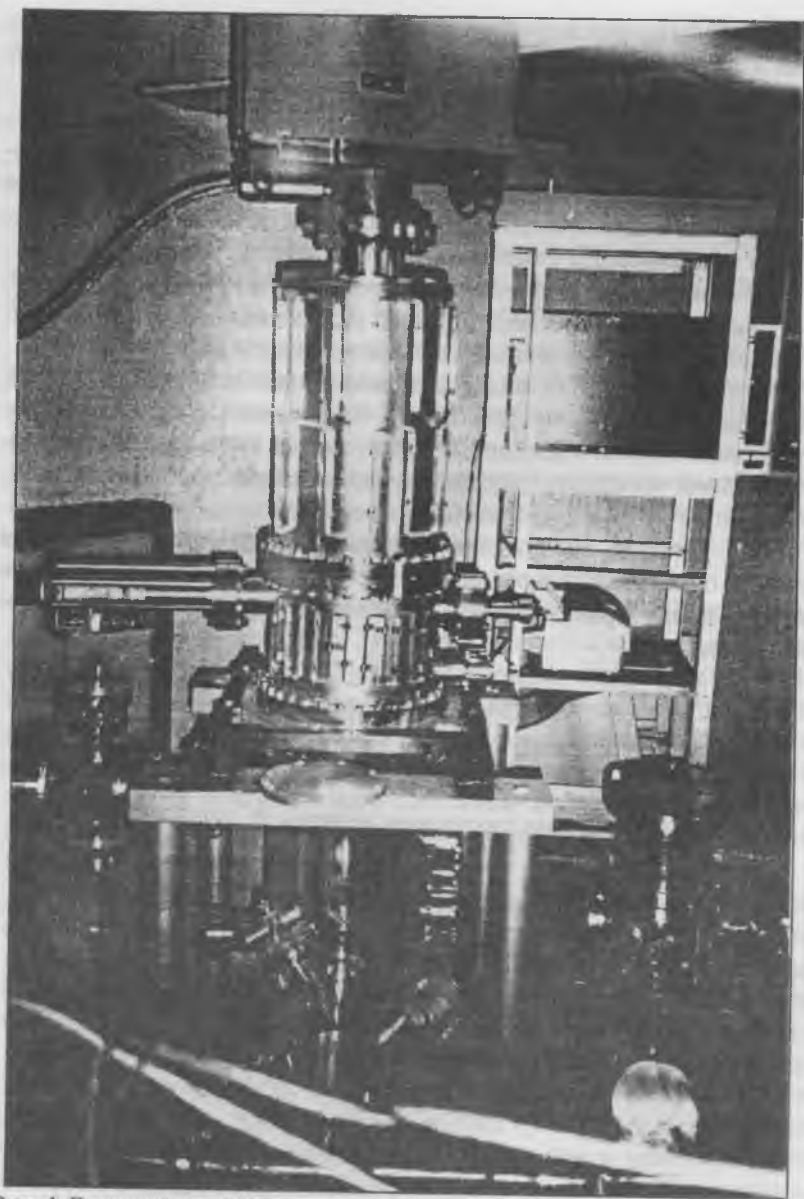


Рис. 4. Внешний вид ВУФ-станции.

вторичный монохроматор используется как анализатор поляризации излучения, плоскость его дисперсии может быть повернута вокруг оси, соединяющей образец и дифракционную решетку.

Вакуумная система. Рабочий вакуум 10^{-9} тор достигается с помощью магниторазрядных насосов типа НМД-0,16. Насосы размещены на блоке первичного монохроматора, блоке зеркал и камере для образцов. Для обезгаживания указанных объемов на их поверхности смонтированы стационарные нагреватели.

Рабочий вакуум вторичного монохроматора 10^{-4} тор.

Для получения предварительного разряжения для старта магниторазрядных насосов используется передвижной вакуумный пост.

Стойка. Все узлы станции размещены на общей стойке (рис. 4). Блок первичного монохроматора и блок зеркал соединяются посредством базового фланца, который может быть смещен в горизонтальной плоскости перпендикулярно направлению пучка синхротронного излучения и зафиксирован.

Для удобства обслуживания входного и выходного зеркал на стойке смонтирован винтовой подъемник для снятия вакуумного кожуха блока зеркал. Наличие подъемника упрощает процесс замены зеркал.

Список литературы

1. Belsky A. N. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1987. V. A261. P. 85.
2. Kaznachejev K. V. et al. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1996. V. 80. P. 413.
3. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Л., 1975.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНОВ ВАНАДИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Т. Ф. Веремейчик

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами ванадия, перспективны в качестве активных лазерных сред (перестраиваемых по частоте, Q-свитч лазеров).

Вместе с тем структура кристалла и свойства ионов ванадия дают возможности локализации ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях и в различных степенях окисления. Это обстоятельство вместе со значительным перекрыванием полос в спектре поглощения из основного состояния может приводить к неоднозначной идентификации валентных состояний ионов и их локализации в структуре, идентификации максимумов спектров поглощения.

В работе выполнен анализ экспериментальных спектров поглощения невозбужденного [1, 2] и возбужденного кристалла [3]. На основании этих данных, расчетов спектров поглощения из основного и возбужденного состояний, учета свойств подобия этих спектров [4] ионам ванадия в разных степенях окисления и разной локализации сопоставлены частоты в максимумах спектров поглощения из основного и возбужденного состояний. Выполнены оценки интенсивностных характеристик полос в спектрах поглощения из возбужденных состояний (таблица).

Таким образом, по спектру поглощения из основного состояния активированного кристалла иттрий-алюминиевого граната идентифицируются три приведенных в таблице центра ионов ванадия. Спектр поглощения возбужденного кристалла, исследованный в работе [3], скорее всего, соответствует поглощению возбужденного иона V^{2+} в кислородном октаэдре, что может быть связано с большим, чем в случае иона V^{3+} , временем жизни метастабильного состояния. Отметим, что контур максимума при 740 нм в спектре поглощения возбужденного кристалла, так же как и максимума при 600 нм в спектре невозбужденного кристалла, является структурированным, что также соответствует приведенной идентификации, а

Экспериментальные и вычисленные значения длин волн (нм) в максимумах спектров поглощения из основного (1) и возбужденного (2) состояний ионов V^{3+} тетраэдрической, V^{2+} октаэдрической, V^{3+} октаэдрической координаций в кристаллах иттрий-алюминиевого граната

	$\lambda_{\text{экс}}$	$\lambda(V^{3+}, Td)$	$\lambda(V^{2+}, Oh)$	$\lambda(V^{3+}, Oh)$
1	0	0 (3A_2)	0 (4A_2)	0 (3T_1)
	1300 [1, 2]	1300 (3T_2)		1024 (1T_2)
	1130 (1E)			1012 (1E)
	820 [1, 2]	820 (3T_1)	759 (4T_2)	
	750*	664 (1A_1)		
2	620 [1, 2]	511 (3T_1)	547 (4T_1)	620 (3T_2)
	425 [1, 2]		347 (4T_1)	473 (1A_1)
				425 (3T_1)
	0	0 (1E)	0 (2E)	0 (1T_2)
		1702 (1A_1)		
2	870 [3]	1274 (1T_2)	871 (2A_1)	881 (1A_1)
	740 [3]	990 (1T_1)	764 (2T_2)	
			748 (2T_1)	727 (3T_1)
			683 (2E)	
			592 (2T_1)	
		595 (1E)		
		589 (1T_2)		580 (1T_2)
				518 (1T_1)
$Dq, \text{см}^{-1}$		-800	1320	1735
$B, \text{см}^{-1}$		483	500	575
$C, \text{см}^{-1}$		2554	2390	3020

*Соответствующий максимум заметен на коротковолновом крыле полосы 3T_1 тетраэдрически координированного иона V^{3+} [3].

на частотах 550—600 нм в спектре возбужденного кристалла проявляется слабый максимум (рис. 5 в [3]). Соотнесение же этого спектра с тетраэдрически координированным ионом V^{3+} , как это сделано в работе [3], не позволяет объяснить всю совокупность данных эксперимента. При этом отклонение вычисленных и экспериментальных значений длин волн в максимумах спектра поглощения из возбужденного состояния существенно превышает аналогичное отклонение в спектре поглощения из основного состояния для уровней 4T_1 (547 нм) и 3T_1 (511 нм) ионов V^{2+} и V^{3+} в октаэдрической и тетраэдрической координациях, соответственно. Отметим, что относительные интенсивностные характеристики S первых полос в спектрах поглощения из основного (S^0) и возбужденного (S^B) состояния 2E октаэдрически координированного иона V^{2+} должны быть приблизительно равны, а для первых полос ${}^1E \rightarrow {}^1T_2$ и ${}^1E \rightarrow {}^1T_1$ спектра поглощения из возбужденного состояния иона V^{3+} в тетраэдре аналогичные соотношения имеют вид:

$$\begin{aligned} S^B({}^1T_2) &\approx 1/2 (S^0({}^3T_2) + S^0({}^3T_1)), \\ S^B({}^1T_1) &\approx 1/2 (S^0({}^3T_2) + S^0({}^3T_1)) \quad [4]. \end{aligned}$$

Более точные оценки интенсивностных характеристик могут быть получены при учете состава собственных функций состояний. Таким образом, совместный анализ данных спектров поглощения невозбужденного и возбужденного кристалла показал наличие в структуре кристалла трех типов примесных центров ионов ванадия и дал более точное соотношение типов примесных центров с поглощением в определенном диапазоне этих спектров. Эти результаты, по-видимому, могут способствовать большему пониманию потенциальных возможностей кристалла.

Работа выполнена при поддержке по Межведомственному гранту «Оптика. Лазерная физика».

Список литературы

1. Weber M. J. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2032.
2. Michailov V. P., Yumashev K. V., Kuleshov N. V. et al. // OSA TOPS on Advanced Solid State Lasers. 1996. V. 1. P. 591.
3. Michailov V. P., Kuleshov N. V., Zhavoronkov N. I. et al. // Optical materials. 1993. V. 2. P. 267.
4. Veremeichik T. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 144. P. 709.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ БЕСПРИМЕСНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА КРИСТАЛЛОВ ГАЛЛОГЕРМАНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Т. Ф. Веремейчик, З. Б. Перекалина, К. А. Калдыбаев, А. Д. Тынаев

Активированные кристаллы галлогерманата кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGGO) перспективны для квантовой электроники и акустики.

В работе исследованы ростовые дефекты и примесные центры беспримесных и активированных ионами хрома кристаллов CGGO. Особенность работы — использование наряду с абсорбционной спектроскопией метода циркулярного дихроизма (ЦД), включая дихроизм, индуцированный магнитным полем (МЦД). Измерения разности в интенсивностях право- и левоциркулярнополяризованного света, проводимые этими методами, обладают высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

Кристаллы CGGO относятся к тригонально-трапецоэдрическому классу 32 тригональной сингонии, пространственная группа $D_{23}-P321$, в элементарной ячейке — одна молекула. Октаэдры «а» (локальная симметрия 32) заполнены совместно ионами Ge^{4+} и Ga^{3+} , причем концентрация ионов Ga^{3+} составляет 30—50 %. Есть два типа структурных тетраэдров: позиция «d» с симметрией 3, позиция «f» с симметрией 2. Тетраэдры d-типа заполнены ионом Ge^{4+} . Тетраэдры f-типа заселены совместно ионами Ga^{3+} и Ge^{4+} в соотношении 3:2 [1]. Ион Cr^{3+} входят в октаэдры «а», замещая, в основном, ионы Ga^{3+} [2]. Статистическое заполнение ионами Ga^{3+} и Ge^{4+} позиций «а» и «f» приводит к частичной разупорядоченности структуры, что используется для формирования спектрально-генерационных характеристик кристалла [2].

Спектры поглощения, циркулярного дихроизма и магнитно-го циркулярного дихроизма активированных кристаллов

Спектры поглощения (СП) кристаллов CGGO, активированных ионами хрома, исследованы в диапазоне 250—900 нм при 300 К на образцах толщиной 1.9 и 0.45 мм, ориентированных перпендикулярно оптической оси. СП измерены на спектрофотометре Specord-40

Таблица

Вычисленные (1) и экспериментальные значения длин волн (нм) в максимумах спектров поглощения (2) и циркулярного дихроизма (3, 4) активированных (3) и беспримесных (4) кристаллов CGGO

уровень	1	2	3	4	уровень	1	2	3	4
2E	694	701	701	—	a^4T_1	441	441	453	—
2T_1	660	—	—	—					440
4T_2	635	635	634	—					390
2T_2	474	—	470	—					330
					6^4T_1	283	285	276	272

$$Dq = 1575 \text{ см}^{-1}; B = 761 \text{ см}^{-1}; C = 2811 \text{ см}^{-1}; \alpha = 70 \text{ см}^{-1}.$$

(таблица) и характеризуются, в основном, теми же максимумами, что и в работе [2]: 285, 441 и 634 нм. Зарегистрированы перегиб при 694—700 нм, слабые полосы при 833, 571 нм и 476 нм. В дополнение к данным работы [2] наблюдался чисто электронный переход с частотой $11\,374 \text{ см}^{-1}$ (879 нм), относящийся к полосе $12\,000 \text{ см}^{-1}$ (833 нм) и являющийся началом электронно-колебательной прогрессии с периодом 130 см^{-1} в диапазоне $11\,500$ — $12\,500 \text{ см}^{-1}$ (870—800 нм).

Значения вычисленных частот для переходов в ионе Cr^{3+} коррелируют с их экспериментальными значениями (таблица). Однако слабые полосы при 833, 571 нм и чисто электронный переход не укладываются в эту схему. Оценки показали, что этим максимумам соответствует ион Cr^{4+} в тетраэдрической координации, что согласуется с выводами работы [2].

Измерения спектров ЦД в кристаллах CGGO проведены на дихрографе в диапазоне 250—800 нм на образцах, ориентированных перпендикулярно оптической оси.

В кристаллах CGGO, активированных ионами хрома, максимумы ЦД зарегистрированы на частотах всех максимумов СП иона Cr^{3+} (рис. 1, таблица). Кроме того, в спектрах ЦД обнаружены максимум при 335 нм и плечо в интервале 380—400 нм, которые, согласно расчету, не обусловлены ионом Cr^{3+} .

При 77 К на длинах волн плеча проявился максимум при 390 нм, а на длинноволновом крыле полосы 450 нм — максимум при

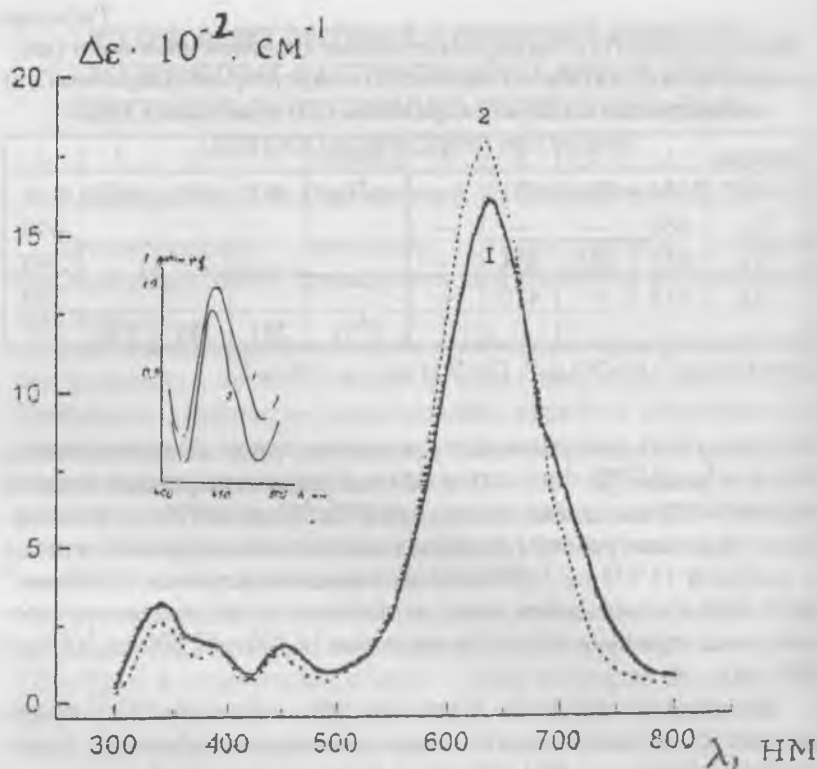


Рис. 1. Спектр циркулярного дихроизма кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами хрома.
1 — при 300 К; 2 — при 77 К.

~470 нм (вставка на рис. 1). Согласно расчету, эта длина волны соответствует переходу ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ (таблица).

Спектры МЦД получены на дихрографе с использованием постоянного магнита, создающего поле напряженностью ~14 кЭ. В видимой области зарегистрированы те же полосы, что и в спектрах ЦД. В дополнение к ним уже при 300 К на длинноволновом крыле полосы ${}^4\text{T}_2$ (635 нм) поглощения иона Cr^{3+} зарегистрированы чисто электронный переход с максимумом при 765 нм ($13\,072\text{ см}^{-1}$) и его колебательные повторения с частотой 190 см^{-1} (рис. 2).

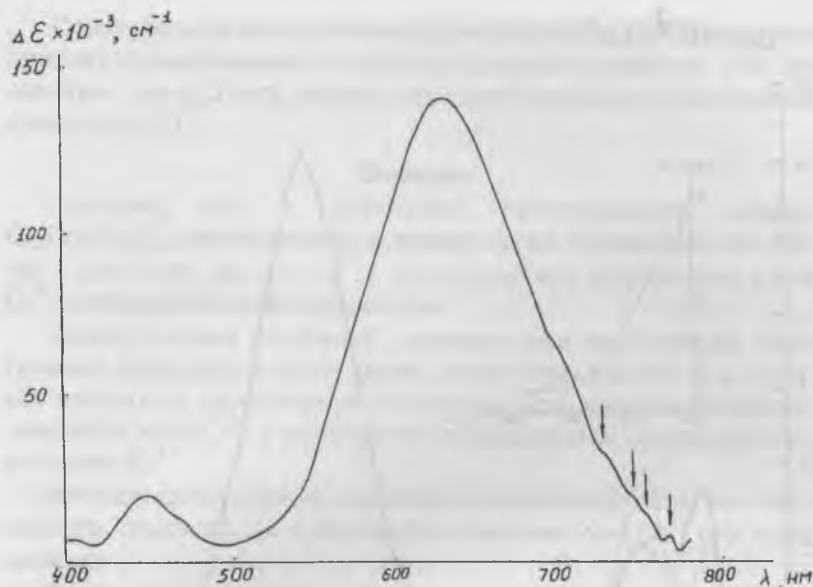


Рис. 2. Спектр магнитного циркулярного дихроизма кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированного ионами хромаю

Спектры циркулярного дихроизма неактивированных кристаллов

В СП таких кристаллов на пределе чувствительности прибора наблюдались максимумы только при ~ 330 нм и ~ 430 нм.

В спектрах ЦД обнаружены хорошо разрешенные полосы 272, 330, 390 и 440 нм (рис. 3). Максимумы 272 и 440 нм перекрываются с полосами 276 и 450 нм спектра ЦД, соответствующими иону Cr^{3+} .

Очевидно, что полосы, наблюдаемые в спектрах ЦД беспримесного кристалла, соответствовали поглощению в собственных дефектах, возникших в процессе роста. Они являются, по-видимому, результатом известного преобладающего испарения GeO_2 при выращивании и, как следует из вышеизложенного, не регистрируются в СП. После рентгеновского облучения кристалла CGGO эти дефекты были зарегистрированы в СП [3]. В работе [3] показано, что вакансии на ионах Ge^{4+} являются наиболее вероятными точечными

$\Delta\epsilon \cdot 10^{-2}, \text{ см}^{-1}$

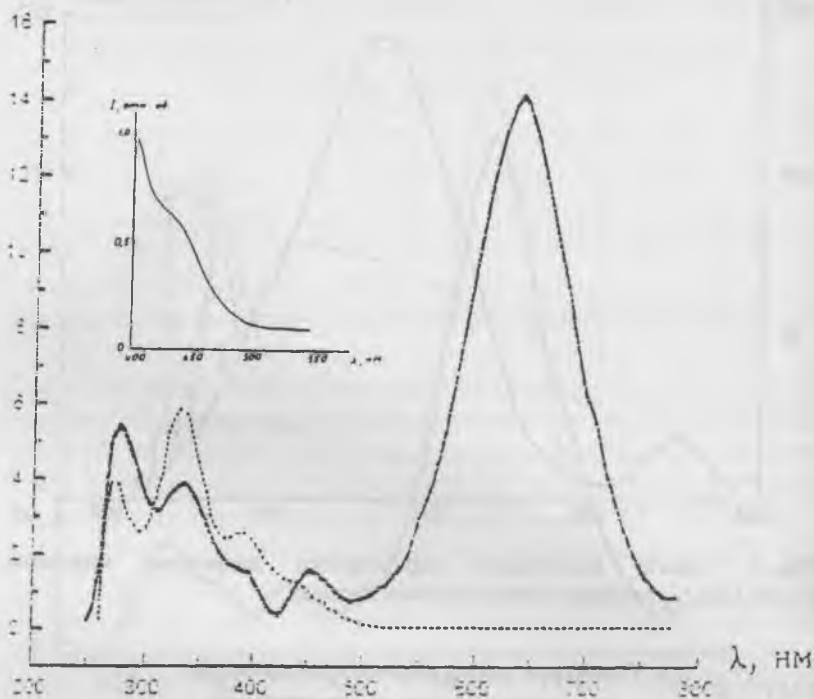


Рис. 3. Спектр циркулярного дихроизма кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. 1 — активированного кристалла; 2 — неактивированного кристалла.

дефектами. Эти дефекты могут находиться в октаэдрах «а» и тетраэдрах «d».

Так как кристалл CGGO имеет симметрию 32 , пр. гр. $P321$ и одну молекулу в элементарной ячейке, в нем нет винтовой структуры. Оптическая активность в таких кристаллах имеет молекулярный характер, возникая за счет асимметрии отдельных центров, а роль структуры сводится к созданию условий для возникновения таких центров и накоплению эффекта. К таким центрам в кристалле CGGO и относятся октаэдры «а» и тетраэдры «d» с ионом Ge^{4+} . Благодаря симметрии этих полиэдров, полосы поглощения локализованных в них дефектов должны обладать ЦД.

Таким образом, исследование ЦД в кристалле CGGO прояснило природу и локализацию в структуре ростовых дефектов. Еще раз отметим, что в СП эти дефекты проявляются только в облученных кристаллах [3].

Выводы

Показано, что в кристаллах галлогерманата кальция $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, активированных ионами хрома, примесный ион входит в структуру как ион Cr^{3+} в октаэдрической координации и ион Cr^{4+} в тетраэдрической координации.

Характеристики колебаний, активных при возбуждении электронных переходов в ионах хрома, определены при 300 К в спектрах магнитного циркулярного дихроизма октаэдрически координированного иона Cr^{3+} и поглощения тетраэдрически координированного иона Cr^{4+} .

Методом циркулярного дихроизма идентифицированы ростовые дефекты, возникающие в результате испарения иона Ge^{4+} при выращивании.

Работа выполнена при поддержке по гранту Межведомственной программы «Оптика. Лазерная физика».

Список литературы

1. Кристаллохимическая систематика минералов. М.: Изд-во Московского университета. 1985. С. 200.
2. Macfarlane P. I., Han T. P. J., Henderson B., Kaminskii A. A. // Optical materials. 1994. № 3. P. 15.
3. Носенко А. Е., Лещук Р. Е., Подляк Б. В., Сельский А. А. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1044.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИТНОГО ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ В СОВРЕМЕННОЙ И ПЕРВОНАЧАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ ГИРОТРОПИИ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ

В. А. Шамбуров

Введение

Система уравнений Максвелла с обобщенными уравнениями связи [1]

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} E &= -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}, \\ \operatorname{div} D &= 0, \\ \operatorname{rot} H &= \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t}, \\ \operatorname{div} B &= 0, \\ D &= \varepsilon(\omega, k)E, \\ B &= \mu(\omega, k)H \end{aligned} \quad (1)$$

преобразуется при фазовом множителе $e^{i(kr - \omega t)}$ у входящих в нее векторов [2]:

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon(\omega, k)E = -ns^x H, \\ B &= \mu(\omega, k)H = ns^x E. \end{aligned} \quad (2)$$

Система (1) считается незамкнутой [1], но становится замкнутой при одном произвольном соотношении между векторами P , M , D , H , которое не должно быть следствием соотношений

$$\begin{aligned} D &= E + 4\pi P, \\ H &= B - 4\pi M, \\ I &= \frac{\partial P}{\partial t} + \operatorname{crot} M, \end{aligned}$$

но должно быть совместимым с каждым из них. При всех вариантах такого произвольного соотношения система (1) будет эквивалентна исходной замкнутой системе

$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t},$$

$$\operatorname{div} E = 4\pi\rho,$$

$$\operatorname{rot} B = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + 4\pi I,$$

$$\operatorname{div} B = 0,$$

$$\rho_t = -\operatorname{div} I.$$

Такое соотношение можно задать, например, в виде равенства $H = \mu^{-1}(\omega, k)B$, где $\mu(\omega, k)$ — произвольно задаваемый тензор. Отсюда следует неоднозначность выбора $\mu(\omega, k)$ и взаимная зависимость тензоров $\epsilon(\omega, k)$ и $\mu(\omega, k)$ [1].

Система (1) и (2) становится замкнутой при конкретном выборе в качестве произвольного соотношения $M=0$ и соответственно $\mu(\omega, k) = I$ и $B = H$ [1], согласующемся с выводами о том, что учет отличия μ от единицы на световых частотах был бы незаконным уточнением и при рассмотрении соответствующих явлений надо полагать $\mu = I$ [3].

Современная теория естественной гиротропии основана на использовании незамкнутой системы уравнений (2) и на установлении зависимостей между ее параметрами, исходя из следующих критериев правильности теории, при выполнении которых система (2) становится замкнутой, т. е. из ее решения определяются однозначно параметры собственных волн в кристалле:

I — условие выполнения принципа кинетических коэффициентов Онзагера и такого же условия выполнения теоремы взаимности [4];

II — условие идентичности уравнений Френеля, при котором определяется один и тот же показатель преломления E, H, D, B — компонентов отдельной собственной волны [2];

III — условие идентичности уравнений поляризации E и H компонентов отдельной собственной волны, при котором концы этих векторов описывают единый эллипс поляризации с разностью фаз в 90° ;

IV — условие выполнения закона сохранения и баланса потоков энергии, на границе кристалла падающей под косым углом, отраженной и преломленных на разные углы собственных волн [2];

V — условие выполнения принципа кинетических коэффициентов Онзагера—Казимира для других обобщенных уравнений связи.

$$D = \varepsilon E + idH,$$

$$B = \mu H + i\beta E \quad [2, 5].$$

I критерий для уравнений связи в системе (2) соблюдается: $\varepsilon_{ij}(\omega, k) = \varepsilon_{ji}(\omega, -k)$ и аналогично $\mu_{ij}(\omega, k) = \mu_{ji}(\omega, -k)$ [4].

Выполнение критерия IV при произвольных эллипсах поляризации собственных волн, преломленных под разными углами ψ_1 и ψ_2 , при падающей волне под углом φ можно доказать, используя известные формулы [6] (с. 19—21, рис. 1.2) в системе координат $x_1 = x_s$ и $x_2 = x_p$ в фазовой плоскости и формулы Френеля с амплитудными коэффициентами отражения r_p, r_s и пропускания t_p, t_s [7]. Эллипс поляризации определяется двумя параметрами: отношением амплитуд колебаний светового вектора по осям x_1 и x_2 : $a_1/a_2 = \text{tg } \alpha$ и разностью их фаз — Δ , или другими двумя параметрами: углом наклона большой оси к оси x_1 — азимутом β и отношением малой к большой его оси — эллиптичностью $k = b/a = \text{tg } \gamma$. Эти две пары параметров связаны прямыми и обратными зависимостями:

$$\begin{aligned} \text{tg } 2\beta &= \text{tg } 2\alpha \cos \Delta, \\ \sin 2\gamma &= \sin 2\alpha \cdot \sin \Delta, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \cos 2\alpha &= \cos 2\beta \cos 2\gamma, \\ \text{tg } \Delta &= \frac{\text{tg } 2\gamma}{\sin 2\beta}. \end{aligned} \quad (4)$$

При произвольно заданных параметрах $a_1'/a_2' = \text{tg } \Delta'$ и Δ' эллипса поляризации отдельной преломленной собственной волны под углом ψ' и с показателем преломления n при порождающей ее падающей эллиптической волне под углом φ с параметрами ее эллипса поляризации $a_1/a_2 = \text{tg } \alpha$ и $\Delta = \Delta'$ и отраженной от границы кристалла эллиптической волне с параметрами ее эллипса поляриза-

ции $a_1''/a_2'' = \operatorname{tg} \alpha''$ и $\Delta'' = \Delta'$ с помощью формул Френеля определяются амплитуды падающей и отраженной волн:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a'_1}{t_{s1}}, \\ a_2 &= \frac{a'_2}{t_{p2}}, \\ a''_1 &= \frac{r_{s1}}{t_{s1}} a'_1, \\ a''_2 &= \frac{r_{p2}}{t_{p2}} a'_2 \end{aligned} \quad (5)$$

и их отношения при сохранении постоянной разности их фаз при их преломлении и отражении: $\Delta'' = \Delta = \Delta'$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \frac{t_{p2}}{t_{s1}} \operatorname{tg} \alpha', \\ \operatorname{tg} \alpha'' &= \frac{r_{s1} t_{p2}}{t_{s1} r_{p2}} \operatorname{tg} \alpha'. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение баланса потоков энергии падающей, отраженной и преломленной отдельной собственной волны, выражающее условие выполнения критерия IV

$$\frac{1}{q}(a_1^2 + a_2^2) - \frac{1}{q}(a_1''^2 + a_2''^2) = (a_1'^2 + a_2'^2)$$

соблюдается при подстановке в него (5) и $q = \frac{n \cos \psi}{\sin \varphi}$ [7]

$$\begin{aligned} \left(\frac{a_1'^2}{q t_{s1}^2} + \frac{a_2'^2}{q t_{p2}^2} \right) - \left(\frac{r_{s1}^2 a_1'^2}{q t_{s1}^2} + \frac{r_{p2}^2 a_2'^2}{q t_{p2}^2} \right) &= \frac{1 - r_{s1}^2}{q t_{s1}^2} a_1'^2 + \frac{1 - r_{p2}^2}{q t_{p2}^2} a_2'^2 = \\ &= \frac{q t_{s1}^2}{q t_{s1}^2} a_1'^2 + \frac{q t_{p2}^2}{q t_{p2}^2} a_2'^2 = a_1'^2 + a_2'^2. \end{aligned}$$

Аналогичный результат следует и для преломленной второй отдельной собственной волны с другим произвольным эллипсом поляризации.

Порождающие две преломленные собственные волны, соответствующие части падающей волны с различными эллипсами поляризации, характеризующимися азимутами β_1, β_2 , и Δ_1, Δ_2 и эллиптичностью $k_1 = \text{tg } \gamma_1$ и $k_2 = \text{tg } \gamma_2$, определенными из (6) с помощью формул преобразования (4), образуют суммарную эллиптическую падающую волну с вполне определенным эллипсом поляризации с параметрами β и $k_0 = \text{tg } \gamma_0$ [8]. Произвольная же падающая эллиптическая волна с другими параметрами эллипса поляризации β_0 и $k_0 = \text{tg } \gamma_0$ может быть разложена на две указанные части с известными эллипсами поляризации с параметрами β_1, k_1 и β_2, k_2 [8], которые возбуждают на границе кристалла две соответствующие преломленные собственные волны с произвольно заданными параметрами их эллипсов поляризации: β_1', k_1' и β_2', k_2' . Следовательно, и при произвольной падающей эллиптической волне также соблюдается критерий IV. Поэтому нет никакой необходимости в дальнейшем использовать критерий IV, как и соблюдающийся критерий I, а будем руководствоваться только двумя критериями II и III для установления условий замкнутости системы (2) и соответствующих соотношений между ее параметрами.

В современной теории

Уравнения Максвелла с обобщенными уравнениями связи (2) с учетом пространственной дисперсии первого порядка [2, 4, 9], содержащими два соответствующих параметра γ и δ , можно представить в главной системе координат $x_1 \perp c, x_2 \parallel c, x_3 \perp s \parallel c$ относительно кристалла с оптической осью c в следующем виде

$$\begin{aligned} D &= \hat{\epsilon} E = (\epsilon + in\gamma)E = -ns^x H, \\ B &= \hat{\mu} H = (\mu + in\delta)H = ns^x E, \end{aligned} \quad (7)$$

где: $s = s_3 = 1$, s^x — дуальный тензор, $\epsilon_{11} = \epsilon_{33} = n_0^2$; $\epsilon_{22} = n_e^2$, $\gamma = \gamma_{12} = -\gamma_{21} = \frac{\omega}{c} \gamma_{123} s_3$ и аналогично $\delta = \delta_{12} = -\delta_{21} = (\omega/c) \delta_{123} s_3$ [4]. Прямые и обратные тензоры

$$\hat{\epsilon}_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & in\gamma & 0 \\ -in\gamma & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{vmatrix},$$

$$\hat{\epsilon}_{ij}^{-1} = \frac{1}{M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2} \begin{vmatrix} \epsilon_{22} - in\gamma & 0 \\ in\gamma & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{M}{\epsilon_{33}} \end{vmatrix}; \quad (8)$$

$$\hat{\mu}_{ij} = \begin{vmatrix} \mu_{11} & in\delta & 0 \\ -in\delta & \mu_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{33} \end{vmatrix},$$

$$\hat{\mu}_{ij}^{-1} = \frac{1}{N = \mu_{11}\mu_{22} - n^2\delta^2} \begin{vmatrix} \mu_{22} - in\delta & 0 \\ in\delta & \mu_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{N}{\mu_{33}} \end{vmatrix} \quad (9)$$

содержат 6 параметров: ϵ_{11} , ϵ_{22} , γ и μ_{11} , μ_{22} , δ . Соотношения между этими 6 параметрами, удовлетворяющие двум критериям правильности теории II и III, должны быть получены и позволят уточнить возможность использования рассматриваемых обобщенных уравнений связи в системе (7).

В результате решения системы уравнений (7) получаются системы волновых уравнений (19.5) и (19.6) в [2] при $\epsilon_1 = \hat{\epsilon}$, $\mu_1 = \hat{\mu}$

$$\begin{aligned} (\hat{\epsilon} + n^2 s^x \hat{\mu}^{-1} s^x) E &= 0, \\ (\hat{\mu} + n^2 s^x \hat{\epsilon}^{-1} s^x) H &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

В главной системе координат x_1, x_2, x_3 при $s = s_3 = 1$ в результате решения соответствующей (10) следующей системы волновых уравнений

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} [(N\epsilon_{11} - n^2\mu_{11}) E_1 + in(N\gamma + n^2\delta) E_2] &= 0, \\ \frac{1}{N} [-in(N\gamma + n^2\delta) E_1 + (N\epsilon_{22} - n^2\mu_{22}) E_2] &= 0; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \left[(M\mu_{11} - n^2\varepsilon_{11}) H_1 + in (M\delta + n^2\gamma) H_2 \right] &= 0, \\ \frac{1}{M} \left[-in (M\delta + n^2\gamma) H_1 + (M\mu_{22} - n^2\varepsilon_{22}) H_2 \right] &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

определяются соответствующие неидентичные уравнения Френеля для E и H компонентов собственных волн

$$E: \frac{1}{N} \left\{ (1 - \gamma\delta)^2 n^4 - \left[(\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11}) + (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\delta^2 + \mu_{11}\mu_{22}\gamma^2) \right] n^2 + \varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\mu_{11}\mu_{22} \right\} = 0, \quad (13)$$

$$H: \frac{1}{M} \left\{ (1 - \gamma\delta)^2 n^4 - \left[(\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11}) + (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\delta^2 + \mu_{11}\mu_{22}\gamma^2) \right] n^2 + \varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\mu_{11}\mu_{22} \right\} = 0. \quad (14)$$

Из условия их идентичности (II), следующего из пропорциональности трех их членов, получено соответствующее первое соотношение между 6 параметрами тензоров (6) и (7)

$$\frac{N}{M} = \frac{\delta^2}{\gamma^2} = \frac{M_{11}M_{22}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}} = q^2, \quad (15)$$

устанавливающее зависимость δ от γ , т. е. не два, а только один независимый параметр γ , при котором получается следующее точное общее уравнение Френеля для E и H векторов — компонентов собственных волн

$$E, H: \frac{1}{M} \left\{ (1 - q\gamma^2)^2 n^4 - \left[\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11} + 2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}q^2\gamma^2 \right] n^2 + q^2\varepsilon_{11}^2\varepsilon_{22}^2 \right\} = 0, \quad (16)$$

которое распадается на два независимых, взаимно исключающих уравнения

$$(1 - q\gamma^2)^2 n^4 - \left[\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11} + 2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}q^2\gamma^2 \right] n^2 + q^2\varepsilon_{11}^2\varepsilon_{22}^2 = 0, \quad (17)$$

$$M = \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - n^2\gamma^2 = 0. \quad (18)$$

Первое уравнение (17) определяет показатели преломления n_1 и n_2 двух основных собственных волн при $M \neq 0$ в широкой спектральной области вне острых резонансов экситонного поглощения, а второе (18) определяет показатель преломления третьей — экситонной собственной волны [11]

$$n_3 = \frac{\sqrt{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}}{\gamma} = \frac{n_0 n_2}{\gamma}, \quad (19)$$

при подстановке значения которого в первое уравнение (17) оно становится не равным нулю, т. е. исчезает. Следовательно, исключается возможность совместимого существования двух основных и третьей собственных волн.

Из решения волновых уравнений (11) и (12) при подстановке в них q и δ из (15) получаются неидентичные квадратные уравнения поляризаций относительно их комплексных параметров $\alpha_e = E_2/E_1$ и $\alpha_h = H_2/H_1$

$$\alpha_e^2 - i \frac{N(\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) - n^2(\mu_{11} - \mu_{22})}{n\gamma(qM + n^2)q} \alpha_e + 1 = 0, \quad (20)$$

$$\alpha_h^2 - i \frac{M(\mu_{11} - \mu_{22}) - n^2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})}{n\gamma(qM + n^2)} \alpha_h + 1 = 0.$$

Из (20) следует, что ортогональные оси эллипсов поляризации векторов E и H совпадают с осями координат x_1 и x_2 , а направления их обхода противоположны. Условие идентичности (III) уравнения (20), при котором их корни $\alpha_h = \alpha_e$ определяют общий эллипс поляризации, описываемый концами векторов E и H с разностью фаз в 90° , следует из равенства их коэффициентов при α_e и α_h , из которого определяется второе соотношение между параметрами тензоров (8) и (9):

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{\epsilon_{11} - \epsilon_{22}} = \frac{\mu_{11}}{\epsilon_{11}} = \frac{\mu_{22}}{\epsilon_{22}} = q, \quad (21)$$

определяющее подобие диэлектрического и магнитного эллипсоидов. Второе соотношение (21) несовместимо с первым соотношением (15)

$$q^2 = \frac{N}{M} = \frac{\delta^2}{\gamma^2} = \frac{\mu_{11}\mu_{22}}{\epsilon_{11}\epsilon_{22}} = \left(\frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{\epsilon_{11} - \epsilon_{22}} \right)^2 = \left(\frac{\mu_{11}}{\epsilon_{11}} \right)^2 = \left(\frac{\mu_{22}}{\epsilon_{22}} \right)^2. \quad (22)$$

В этом легко убедиться при замене согласно (21): $\mu_{11} = q\epsilon_{11}$ и $\mu_{22} = q\epsilon_{22}$ в общем уравнении Френеля (16), при которой из его решения при $M \neq 0$ и $\gamma = 0$ определяются не два корня $n_1^2 = \epsilon_{11}\mu_{22}$ и $n_2^2 = \epsilon_{22}\mu_{11}$, как это должно быть в действительности, а только один корень

$$n_{\pm}^2 = q\epsilon_{11}\epsilon_{22} = \epsilon_{11}\mu_{22} = \epsilon_{22}\mu_{11}.$$

В частном случае $s \parallel c$: $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_0$, $\mu_{11} = \mu_{22} = \mu_0$ соотношения (15) и (21) могут быть предположительно совместимыми при следующем тождестве

$$q^2 = \frac{N}{M} = \frac{\delta^2}{\gamma^2} = \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} = \left(\frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{\epsilon_{11} - \epsilon_{22}} \right)^2 = \frac{0}{0}, \quad (23)$$

правая часть которого равна неопределенности, т. е. любому числу и, в частности, левой его части. В этом случае неидентичные уравнения поляризаций (20) становятся идентичными: $z^2 + 1 = 0$, а его корни $z = \pm i$ соответствуют правой и левой циркулярнополяризованным собственным волнам. Следовательно, выполняется критерий III при $s \parallel c$. Чтобы проверить предположение о совместимости соотношений (15) и (21), а следовательно, о совместимом соблюдении двух критериев II и III, достаточно подставить $q = \mu_0/\epsilon_0$ из (23) в общее уравнение Френеля (16) при $M \neq 0$ и $\gamma \neq 0$.

После такой подстановки общее уравнение Френеля (16) преобразуется в следующее

$$M = \epsilon_0^2 - n^2\gamma^2 \left[n^4 - 2 \frac{\epsilon_0\mu_0 + \mu_0\gamma^2}{1 - q\gamma^2} n^2 + \frac{\epsilon_0^2\mu_0^2}{(1 - q\gamma^2)^2} \right] = 0 \quad (24)$$

и определяет два корня

$$n_{\pm}^2 = \frac{\mu_0}{(1 - q\gamma^2)^2} \left[(\epsilon_0 + \mu_0\gamma^2) \pm \frac{\gamma^2}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{(1 + \epsilon_0)\mu_0}{2\epsilon_0}} \right], \quad (25)$$

а при $\gamma = 0$ только один корень $n_{\pm}^2 = \epsilon_0 \mu_0$, как и должно быть при $s \parallel c$. Предположение о совместимости соотношений (15) и (21) в соответствии с тождеством (23) оправдалось. В частном случае $s \parallel c$ соблюдаются два критерия II и III, а в другом случае ($s \perp c$) соблюдается только критерий III, а критерий II не соблюдается. Следовательно, область применения обобщенного магнитного уравнения связи в системе (7) ограничена частным случаем $s \parallel c$.

Для случая $s \parallel c$ уточненные уравнения связи в системе (7)

$$\begin{aligned} D &= (\epsilon_0 + in \gamma)E, \\ B &= \frac{\mu_0}{\epsilon_0} (\epsilon_0 + in \gamma)H. \end{aligned} \quad (26)$$

Следовательно, современную теорию, основывающуюся на использовании обобщенных уравнений связи в системе (7), нельзя признать адекватной для $s \perp c$ и произвольного направления волновой нормали s .

Область же применения системы (7), но с магнитным уравнением связи $B = H$ охватывает оба крайних случая $s \perp c$ и $s \parallel c$ и произвольное направление волновой нормали s , и поэтому соответствующую теорию следует признать адекватной.

Необходимо отметить еще один предположительно возможный случай совместимости соотношений (15) и (21) при $q = 1$, при котором $\mu_{11} = \epsilon_{11}$ и $\mu_{22} = \epsilon_{22}$, $\delta = \gamma$ и $N = M$ общее уравнение Френеля (16) преобразуется в следующее:

$$\frac{1 - \gamma^2}{M} \left[n^4 - 2\epsilon_{11}\epsilon_{22} \frac{1 + \gamma^2}{(1 - \gamma^2)^2} n^2 + \frac{\epsilon_{11}^2 \epsilon_{22}^2}{(1 - \gamma^2)^2} \right] = 0. \quad (27)$$

При $\gamma \neq 0$ оно определяет два корня

$$n_{\pm}^2 = \frac{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}{(1 - \gamma^2)^2} (1 + \gamma^2 \pm \sqrt{\gamma}), \quad (28)$$

а при $\gamma = 0$ — только один корень

$$n_{\pm}^2 = \epsilon_{11}\epsilon_{22}, \quad (29)$$

а общее уравнение Френеля (16) при $\gamma = 0$, как и следовало ожидать, определяет два корня

$$\begin{aligned} n_+^2 &= \varepsilon_{11}\mu_{22}, \\ n_-^2 &= \varepsilon_{22}\mu_{11}, \end{aligned} \quad (30)$$

которые становятся равными (29) при $q = 1$.

Результаты рассмотрения этого случая позволяют указанные во введении II и III критерии правильности теории дополнить очевидным VI-м критерием — условием существования двух корней общего уравнения Френеля при $s \perp c$ при отсутствии в кристалле гиротропии, т. е. при $\gamma = 0$. Этот критерий исключает возможность считать $q = 1$ не только для случая $s \perp c$, но и для другого крайнего случая $s \parallel c$, для которого получается, как и следовало ожидать, один корень $n_{\pm}^2 = \varepsilon_0^2 = n_0^4$, но этот корень существенно отличается от ожидаемого корня: $n_{\pm}^2 = \varepsilon_0 = n_0^2$.

Таким образом, предположение о совместимости соотношений (15) и (21) при $q = 1$ отрицается, несмотря на то, что при $q = 1$ неидентичные уравнения поляризации (20) становятся идентичными, т. е. критерий III соблюдается.

На основании полученных результатов исследования возможности использования системы (7) с обобщенными уравнениями связи следует считать область ее применения ограниченной частным случаем $s \parallel c$.

В первоначальной теории

Обобщенная система уравнений Максвелла с уравнениями связи в первоначальной теории отличается от системы (7) отсутствием неизвестного показателя преломления n и другим физическим смыслом параметров

$$\begin{aligned} \gamma &\sim (gs)^x; \\ \delta &\sim (fs)_x, \end{aligned}$$

где g — диэлектрический и f — магнитный гирационные тензоры, s — единичный вектор волновой нормали, (gs) и (fs) — соответствующие векторы гирации, $(gs)^x$ и $(fs)^x$ — дуальные тензоры, при ко-

торых аналогичная (7) обобщенная система в первоначальной теории:

$$\begin{aligned} D = \hat{\varepsilon}E &= [\varepsilon + i(gs)^x] E = -ns^x H, \\ B = \hat{\mu}H &= [\mu + i(fs)^x] H = ns^x H. \end{aligned} \quad (31)$$

Из ее решения в главной системе координат x_1, x_2, x_3 при $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33} = n_0^2, \quad \varepsilon_{22} = n_e^2, \quad s = s_3 = 1, \quad (gs)_{12}^x = -(gs)_{21}^x = g_{11},$
 $(fs)_{12}^x = -(fs)_{21}^x = f_{11}, \quad \hat{\varepsilon}_{12} = -\varepsilon_{21} = ig_{11}, \quad \hat{\mu}_{12} = -\mu_{21} = if_{11}, \quad M = \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - g_{11}^2,$
 $N = \mu_{11}\mu_{22} - f_{11}^2,$ получаются аналогичные (11) и (12) соответствующие (10) системы волновых уравнений

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[(N\varepsilon_{11} - n^2\mu_{11}) E_1 + i(Ng_{11} + f_{11}) E_2 \right] &= 0, \\ \frac{1}{N} \left[-(Ng_{11} + f_{11}) E_1 + (N\varepsilon_{22} - n^2\mu_{22}) E_2 \right] &= 0, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \left[(M\mu_{11} - n^2\varepsilon_{11}) H_1 + i(Mf_{11} + g_{11}) H_2 \right] &= 0, \\ \frac{1}{M} \left[-i(Mf_{11} + g_{11}) H_1 + (M\mu_{22} - n^2\varepsilon_{22}) H_2 \right] &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

Из равенств нулю их детерминантов получаются аналогичные (13) и (14) неидентичные уравнения Френеля для E и H компонентов собственных волн, но 2 степени относительно n^2 .

$$E: \quad \frac{1}{N} \left[(1 - 2g_{11}f_{11})n^4 - (\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11})n^2 + MN \right] = 0, \quad (34)$$

$$H: \quad \frac{1}{M} \left[(1 - 2g_{11}f_{11})n^4 - (\varepsilon_{11}\mu_{22} + \varepsilon_{22}\mu_{11})n^2 + MN \right] = 0. \quad (35)$$

Из условия их идентичности (II), следующего из пропорциональности трех их членов, получено аналогичное (15) первое соотношение между 6 параметрами: $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \mu_{11}, \mu_{22}, g_{11}, f_{11}$

$$\frac{N}{M} = \frac{f_{11}^2}{g_{11}^2} = \frac{\mu_{11}\mu_{22}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}} = q^2, \quad (36)$$

устанавливающее зависимость f_{11} от g_{11} , т. е. не два, а только один независимый компонент гирационного тензора g_{11} , при котором получается следующее точное общее уравнение Френеля для E и H векторов — компонентом собственных волн

$$\frac{1}{M} \left\{ (1 - qg_{11}^2)^2 n^4 - \left[\epsilon_{11}\mu_{22} + \epsilon_{22}\mu_{11} + 2\epsilon_{11}\epsilon_{22}q^2\gamma^2 \right] + q^2\epsilon_{11}^2\epsilon_{22}^2 \right\} = 0, \quad (37)$$

где $M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - g_{11}^2 \neq 0$.

Из решения волновых уравнений (32) и (33) при учете первого соотношения (36) получаются аналогичные (20) неидентичные уравнения поляризации векторов E и H собственных волн

$$\begin{aligned} \frac{2}{e} - i \frac{N(\epsilon_{11} - \epsilon_{22}) - n^2(\mu_{11} - \mu_{22})}{Ng_{11} + f_{11}} e + 1 &= 0, \\ \frac{2}{h} - i \frac{M(\mu_{11} - \mu_{22}) - n^2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})}{Mf_{11} + g_{11}} h + 1 &= 0. \end{aligned} \quad (38)$$

Из (38) следует, что ортогональные оси эллипсов поляризации E и H векторов совпадают с осями x_1 и x_2 , а направления их обхода противоположны.

Условие идентичности уравнений (38) (III), при котором их корни $h = e$ определяют общий эллипс поляризации, описываемый концами векторов E и H с разностью фаз в 90° , следует из равенства их коэффициентов при e и h , из которого определяется аналогичное (21) второе соотношение, отличающееся от первого (36)

$$\frac{f_{11}}{g_{11}} = \frac{\mu_{11} - \mu_{22}}{\epsilon_{11} - \epsilon_{22}} = \frac{\mu_{11}}{\epsilon_{11}} = \frac{\mu_{22}}{\epsilon_{22}} = q. \quad (39)$$

Полученные соотношения (36) и (39) по существу такие же, как и (15) и (21) в современной теории, в которой доказана их несовместимость и соответственно невозможность одновременного выполнения двух критериев II и III правильности теории и выявлена их совместимость только в частном случае $s \parallel c$. Этот вывод справедлив и для первоначальной теории в отношении системы (31) с обобщенными уравнениями связи.

Заключение

В результате исследования возможности использования обобщенных магнитных уравнений связи в современной и первоначальной теориях естественной гиротропии в одноосном немагнитном кристалле установлено, что в обеих теориях одновременно не выполняются два критерия правильности теории: II и III при $s \perp c$, а выполняются только в частном случае $s \parallel c$, ограничивающем область применения этих теорий. Для обоих крайних случаев $s \perp c$ и $s \parallel c$, а также при произвольном направлении волновой нормали s , вместо обобщенного магнитного уравнения связи в (7) и (31) следует применять, как и до сих пор [3, 10], магнитное уравнение связи $V = H$, при котором одновременно выполняются критерии II и III, и поэтому современную и первоначальную соответствующие теории можно считать адекватными.

Список литературы

1. Пекар С. И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Киев: Наукова думка, 1982. 296 с.
2. Федоров Ф. И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
3. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1986. 304 с.
4. Агранович В. М., Гинзбург В. Д. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1973. 432 с.
5. Сердюков А. Н. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Гомель: Гомельский Гос. Университет, 1985. 343 с.
6. Константинова А. Ф., Гречушников Б. Н., Бокуть Б. В., Валяшко Е. Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
7. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 855 с.
8. Шамбуров В. А., Евдищенко Е. А., Вислобоков А. И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 554.
9. Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1986. 304 с.
10. Ranganam S. // Proc. Indian Academy of sciences. 1958. V. 48. № 4. P. 227.
11. Шамбуров В. А. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 758.

О НЕВОЗМОЖНОСТИ ОДНОВРЕМЕННОГО СУЩЕСТВОВАНИЯ В ОДНООСНОМ ГИРОТРОПНОМ КРИСТАЛЛЕ ТРЕТЬЕЙ — ЭКСИТОННОЙ ВОЛНЫ И ОСНОВНЫХ ДВУХ СОБСТВЕННЫХ ВОЛН

В. А. Шамбуров

Введение

В 1958 г. Гинзбург В. Л. установил принципиальную возможность одновременного существования в одноосном гиротропном кристалле помимо двух основных третьей — экситонной собственной волны, рассматривая гиротропию как проявление пространственной дисперсии первого порядка [1, 2].

$$\varepsilon(\omega, k) = \hat{\varepsilon} = \varepsilon(\omega) + in\frac{\omega}{c}\gamma_{123}s_3 + \dots, \quad (1)$$

$$\varepsilon^{-1}(\omega, k) = \hat{\varepsilon}^{-1} = \varepsilon^{-1}(\omega) + in\frac{\omega}{c}\delta_{123}s_3 + \dots \quad (2)$$

В результате решения системы уравнений Максвелла с использованием только обратного тензора (2) было получено уравнение Френеля для E -волн второй степени и для D -волн третьей степени относительно неизвестного n^2 , определяющее три корня n_1^2 , n_2^2 и n_3^2 , соответствующие одновременному существованию трех собственных D -волн. Это уравнение является приближенным, так как использованный обратный тензор (2) не является точным обратным тензором по отношению к прямому (1), а только приближенным [3]. При использовании же точного обратного тензора в [3] получено другое уравнение Френеля для D -волн, состоящее из двух сомножителей: линейной и квадратичной форм относительно n^2

$$D: \quad \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - n^2\gamma^2)(n^4 - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \gamma^2)n^2 + \varepsilon_{11}\varepsilon_{22}) = 0. \quad (3)$$

При перемножении этих сомножителей получено также кубичное уравнение Френеля относительно n^2 , определяющее три корня n_1^2 , n_2^2 и n_3^2 , равные корням этих равных нулю двух сомножителей. Полученное в [1, 2] не разделяющееся на сомножители приближенное кубичное уравнение Френеля относительно n^2 послужило основанием считать совместимым существование в кристалле третьей и основных двух собственных волн и поэтому потребовалась разра-

ботка дополнительных граничных условий (ДГУ) [2] при решении граничных задач. Уравнение (3) выведено при ограничении величиной $M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2 \neq 0$, при которой оно идентично соответствующему уравнению для E -волн:

$$E: \quad n^4 - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \gamma^2)n^2 + \epsilon_{11}\epsilon_{22} = 0. \quad (4)$$

Следовательно, при $M \neq 0$ третья D -волна не выявляется. Корень n_3^2 , полученный из решения указанного точного кубического уравнения относительно n^2 , оказался равным корню приравненного нулю первого сомножителя (3), т. е. уравнения

$$M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2 = 0 \rightarrow n_3^2 = \frac{\epsilon_{11}\epsilon_{22}}{\gamma^2}, \quad (5)$$

при подстановке которого во второй сомножитель (3), последний становился не равным нулю. На этом основании был сделан вывод о том, что третья D -волна может быть выявлена из условия равенства нулю детерминанта матрицы компонентов прямого диэлектрического тензора (4)

$$|\epsilon_{ij}| = \epsilon_{33}(\epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2) = \epsilon_{33}M = 0. \quad (6)$$

На вопрос же о возможностях одновременного или неодновременного существования в кристалле пары основных волн и третьей волны в [3] не было обращено внимание, а предполагалось, как и в [1, 2], их одновременное существование. Решению этого вопроса посвящена данная статья, в которой при снятии ограничения $M \neq 0$ приводится подробный вывод соответствующих уравнений Френеля, их анализ и вывод.

Вывод уравнений Френеля для E - и D -собственных волн

В главной системе координат одноосного кристалла с оптической осью c : $x_1 \perp c$, $x_2 \parallel c$, $x_3 \perp c$ при направлении волновой нормали $s = s_1$ и при сокращенном обозначении $\gamma = \gamma_{12} = (\omega/c) \gamma_{123} s_3 = -(\omega/c) \gamma_{213} s_3 = -\gamma_{21}$ прямой (1) и точный обратный тензоры представлены в матричной форме [3]

$$\hat{\epsilon}_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & in\gamma & 0 \\ -in\gamma & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{vmatrix}, \quad (7)$$

$$\hat{\epsilon}_{ij}^{-1} = \frac{1}{M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2} \begin{vmatrix} \epsilon_{22} & -in\gamma & 0 \\ in\gamma & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{M}{\epsilon_{33}} \end{vmatrix}, \quad (8)$$

В результате решения системы уравнений Максвелла при $\mu = 1$ [4]

$$\begin{aligned} D &= \hat{\epsilon}E = -ns^x H, \\ B &= H = ns^x H, \end{aligned} \quad (9)$$

получены системы волновых уравнений (19.7—10) в [4] при $\mu = 1$ для векторов E и D :

$$E: (\hat{\epsilon} + n^2 s^x s^x) E = 0, \quad (10)$$

$$D: (1 + n^2 s^x s^x \hat{\epsilon}^{-1}) D = 0 \quad (11)$$

и в развернутом виде:

$$E: \begin{aligned} (\epsilon_{11} - n^2) E_1 + in\gamma E_2 &= 0, \\ -in\gamma E_1 + (\epsilon_{22} - n^2) E_2 &= 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$D: \begin{aligned} (1 - \frac{n^2}{M} \epsilon_{22}) D_1 - \frac{n^2}{M} in\gamma D_2 &= 0, \\ \frac{n^2}{M} in\gamma D_1 + (1 - \frac{n^2}{M} \epsilon_{11}) D_2 &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Приравнявая нулю детерминанты этих систем, получаем соответствующие уравнения Френеля:

$$E: (\epsilon_{11} - n^2)(\epsilon_{22} - n^2) - n^2\gamma^2 = 0, \quad (14)$$

$$D: \left(1 - \frac{n^2}{M} \varepsilon_{22}\right) \left(1 - \frac{n^2}{M} \varepsilon_{11}\right) - \frac{n^4}{M^2} n^2 \gamma^2 = 0, \quad (15)$$

которые после преобразования приобретают вид:

$$E: n^4 - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \gamma^2) n^2 + \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} = 0, \quad (16)$$

$$D: \frac{n^4 - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \gamma^2) n^2 + \varepsilon_{11} \varepsilon_{22}}{M = \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} - n^2 \gamma^2} = 0. \quad (17)$$

При знаменателе $M \neq 0$ уравнения Френеля (16) и (17) идентичны и определяют показатели преломления n_1 и n_2 основных двух собственных волн, а третья волна при этом не выявляется. Единственная возможность ее выявления следует из условия вырождения матрицы (7) компонентов прямого диэлектрического тензора [3], выражающегося равенством ее детерминанта нулю

$$\frac{1}{\varepsilon_{33}} |\varepsilon_{ij}| = M = 0, \quad (18)$$

из которого определяется показатель преломления n_3 третьей волны

$$n_3 = \frac{\sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}}}{\gamma} = \frac{n_0 n_e}{\gamma}. \quad (19)$$

При равенстве нулю одновременно числителя и знаменателя дроби (17) она становится равной неопределенности $0/0$, т. е. равной любому числу a , и в том числе $a = 0$ в рассматриваемом особом случае, в котором равные нулю числитель и знаменатель дроби (17) можно считать двумя независимыми, взаимно исключаящими уравнениями

$$E, D: n^4 - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \gamma^2) n^2 + \varepsilon_{22} = 0, \quad M \neq 0, \quad (20)$$

$$D: \varepsilon_{11} \varepsilon_{22} - n^2 \gamma^2 = M = 0, \quad (21)$$

эквивалентными одному уравнению Френеля (17), определяющему n_1 и n_2 при $M \neq 0$ и n_3 при $M = 0$.

Корень n_3^2 уравнения $M=0$ (21) отличается от корней n_1^2 и n_2^2 уравнения (20). При его подстановке в числитель дроби (17) он становится не равным нулю, а дробь (17) — равной ∞ . Следовательно, исключается возможность одновременного существования в кристалле третьей при $M=0$ и основных двух собственных волн при $M \neq 0$ при всех частотах ω падающей на кристалл световой волны.

Этот формальный вывод можно дополнительно обосновать следующим образом. Так как показатели преломления и параметр пространственной дисперсии (гиротропии) γ зависят от частоты: $n_0(\omega)$, $n_e(\omega)$, $\gamma(\omega)$, то только при одной, единственной частоте ω_e резонансного поглощения падающей на кристалл световой волны может реализоваться уравнение (21):

$$M(\omega_e) = n_0^2(\omega_e)n_e^2(\omega_e) - n^2(\omega_e)\gamma^2(\omega_e) = 0. \quad (22)$$

При малейшем отклонении ω от ω_e равенство его нулю будет нарушаться — $M(\omega \neq \omega_e) \neq 0$, т. е. возникнут только две основные волны, при отсутствии третьей. За счет поглощенной энергии падающей волны при $\omega = \omega_e$ в кристалле возбуждается третья — экситонная волна, а две основные волны не будут возбуждаться, так как при $\omega = \omega_e$ в соответствующем им уравнении (20)

$$\begin{aligned} n^4(\omega_e) - [n_0^2(\omega_e) + n_e^2(\omega_e)]n^2(\omega_e) + \\ + [n_0^2(\omega_e)n_e^2(\omega_e) - n^2(\omega_e)\gamma^2(\omega_e)] = 0 \end{aligned} \quad (23)$$

присутствует выражение (22) $M(\omega_e) = 0$, а оставшаяся часть этого уравнения

$$n^2(\omega_e)\{n^2(\omega_e) - [n_0^2(\omega_e) + n_e^2(\omega_e)]\} = 0 \quad (24)$$

определяет только один не равный нулю корень

$$n^2(\omega_e) = n_0^2(\omega_e) + n_e^2(\omega_e), \quad (25)$$

который можно считать фиктивным, так как он не зависит от $\gamma(\omega_e)$. Поэтому уравнение Френеля (23) при $M(\omega_e) = 0$ не следует считать равным нулю, т. е. это уравнение, определяющее при $M(\omega \neq \omega_e) \neq 0$ две основные волны, перестает существовать при $M(\omega_e) = 0$, а значит, перестают существовать в кристалле две основные волны с

частотой ω_e при наличии третьей — экситонной волны с показателем преломления

$$n_3(\omega_e) = \frac{n_0(\omega_e)n_e(\omega_e)}{\gamma(\omega_e)}. \quad (26)$$

Необходимо отметить, что в [1, 2] переход от точного (8) к приближенному (2) обратному тензору может быть обоснован предположением о том, что второй член $n^2\gamma^2$ является малой и пренебрегаемой величиной по сравнению с первым членом $\epsilon_{11}\epsilon_{22}$ в выражении M в (8) [3]. При этом предположении корректное уравнение Френеля (17) для D -волн при его знаменателе $M = \epsilon_{11}\epsilon_{22} - n^2\gamma^2 \approx \epsilon_{11}\epsilon_{22} \neq 0$ определяет, как указано выше, только два корня n_1^2 и n_2^2 , соответствующие двум основным собственным D -волнам, а третью — экситонную собственную D -волну не выявляет! Следовательно, предположение $n^2\gamma^2 \approx 0$ ошибочно, а используемое альтернативное предположение приводит к выявлению третьей — экситонной собственной D -волны с показателем преломления (26).

Заключение

Три собственные волны в кристалле не могут существовать одновременно при всех частотах ω , а только раздельно: или две основные волны при $M(\omega \neq \omega_e) \neq 0$, т. е. в широкой области частот ω вне резонансных частот ω_e и при отсутствии третьей — экситонной волны, или же третья — экситонная волна при $M(\omega_e) = 0$, т. е. при резонансной частоте ω_e экситонного поглощения и при отсутствии двух основных волн.

Список литературы

1. Гинзбург В. Л. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 1593.
2. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с.
3. Шамбуров В. А. Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 758.
4. Федоров Ф. И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

В. П. Яруничев, О. И. Пашковский

Практически единственным сегнетоэлектриком, используемым в качестве основы при производстве позисторной керамики, в настоящее время является титанат бария. Для перевода его в полупроводниковое состояние, увеличения положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), смещения рабочей области температур (смещение точки Кюри), изменения микроструктуры (мелкозернистости) в исходный титанат бария вводят специально подбираемые примеси.

Как и другим сегнетоэлектрическим материалам, позисторной керамике свойственно старение (изменение со временем физических свойств). Процесс старения зависит от состава и условий получения керамики. Эффективным методом воздействия и целенаправленного изменения ее свойств является радиационная обработка, что может быть связано с радиационно-стимулированным старением.

В данной работе проведено исследование влияния гамма-облучения на электрические характеристики позисторной многокомпонентной керамики на основе титаната бария. С этой целью на основе твердого раствора BaTiO_3 —10 мол. % CaTiO_3 , содержащего в виде микродобавок иттрий и марганец, были приготовлены три состава: сам твердый раствор (I), твердый раствор с примесью 4 мол. % PbTiO_3 (II) и твердый раствор с примесью 4 мол. % PbTiO_3 и 1 мас. % ультрадисперсного SiO_2 (III).

Образцы для измерений готовились по стандартной керамической технологии двухстадийным отжигом при температурах примерно 1200 и 1370°C с промежуточным помолом составов в агатовой шаровой мельнице и перепрессовкой. В качестве исходных реактивов использовались оксиды и карбонаты BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , PbO , SiO_2 марки ОСЧ. Облучение образцов осуществлялось от источника γ -излучения Co^{60} дозами 0.1—100 МР на воздухе.

Для определения влияния γ -излучения на свойства исследуемого материала проводили измерения температурной зависимости

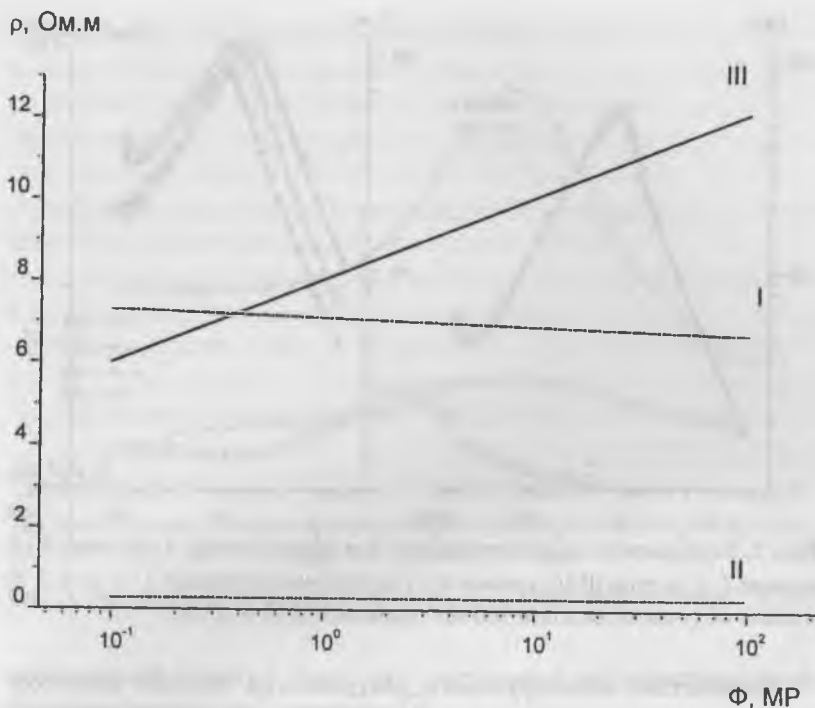


Рис. 1. Зависимость минимального удельного электросопротивления керамики состава I—III от дозы облучения.

электросопротивления и вольтамперной характеристики (ВАХ) образцов до и после облучения. При измерении электросопротивления цифровым вольтметром В7-34 использовался печной нагрев. При измерении ВАХ исследуемый образец помещался в закрытую камеру для исключения влияния воздушных потоков. Пропускание электрического тока через образец при заданном подаваемом напряжении вызывало его нагревание, приводящее к изменению электросопротивления, которое в области позисторного эффекта имеет нелинейный характер зависимости. Для построения ВАХ электрический ток измерялся после достижения при заданном напряжении его установившегося значения.

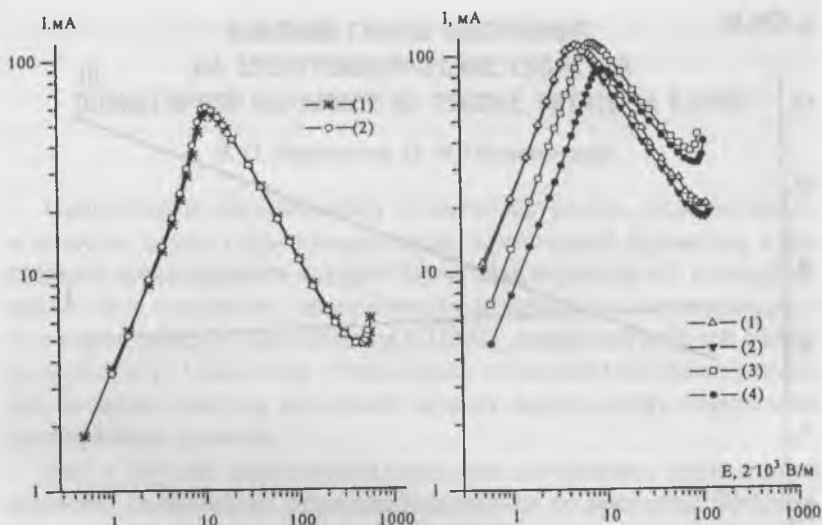


Рис. 2. Вольтамперные характеристики для образцов типа I (а), типа II (б, кривые 1, 2) и типа III (б, кривые 3, 4) до облучения (кривые 1, а; 1, б; 3, б) и после облучения их дозой 100 МР (кривые 2, а; 2, б; 4, б).

Воздействие ионизирующего излучения на образцы позисторной керамики приводит к изменению ее электрофизических свойств. Причем это изменение в различной мере проявляется для образцов различного состава и зависит от дозы облучения. Как видно из рис. 1, величина минимального удельного электросопротивления образцов состава (III) растет с увеличением дозы облучения, в то время как для образцов состава (I) и (II) меняется незначительно. Аналогичная зависимость наблюдается для исследуемых образцов и в ВАХ (рис. 2). То есть наибольшее влияние на ВАХ ионизирующего излучения наблюдается для образцов состава (III).

Таблица

Керамика состава	необлученная	облученная
I	$1.0 \cdot 10^5$	$0.74 \cdot 10^5$
II	$9.4 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^3$
III	$9.8 \cdot 10^2$	$8.4 \cdot 10^2$

Облучение образцов исследуемых керамик приводит к заметному уменьшению коэффициента, характеризующего

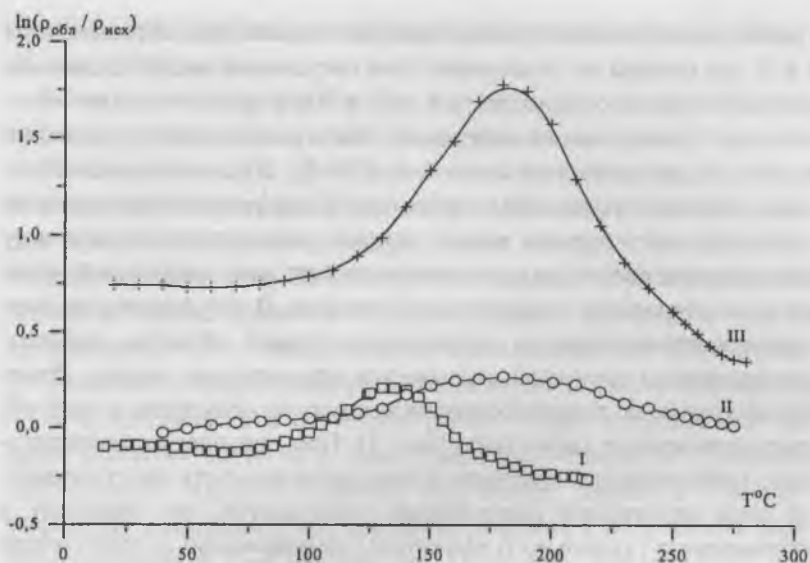


Рис. 3. Температурная зависимость $\ln(\rho_{обл}/\rho_{исх})$ для образцов типа I, II, III.

позисторный эффект $k_p = \rho_{0_{мин}} / \rho_{0_{макс}}$, в то время как варисторный эффект изменяется несущественно [1].

В таблице представлены значения k_p для трех видов керамики до и после облучения их дозой 100 МР. Следует отметить, что степень влияния облучения на относительное изменение удельного электросопротивления образцов всех трех составов различна в различных температурных интервалах. Температурная зависимость $\ln(\rho_{обл}/\rho_{исх})$ (где $\rho_{исх}$, $\rho_{обл}$ — значения удельного электросопротивления образца до и после облучения) носит немонотонный характер (рис. 3). В области температуры Кюри (T_c) указанная зависимость характеризуется наличием максимума. Этот факт означает, что эффект облучения имеет различный характер в области сегнетоэлектрического и параэлектрического состояний керамики. Наблюдаемое изменение электрических характеристик свидетельствует, что в результате облучения на границе зерен керамики происходит увеличение потенциального барьера. Это, по-видимому, связано с образованием в процессе облучения структурных дефектов в области

границ зерен, дополнительных центров захвата. Для образцов типа I и II эти центры не отжигаются при нагревании до 300°C, так как вид наблюдаемых зависимостей $\rho(T)$ и ВАХ практически не меняется при циклировании измерений. Электропроводность керамики в сегнетоэлектрическом состоянии ($T < T_c$) обуславливается главным образом туннельным эффектом. Коэффициент пропускания потенциального барьера между зернами, определяющий величину электропроводности, за счет электрического поля спонтанной поляризации становится сравнительно большим. В результате удельное электросопротивление в низкотемпературной области сегнетоэлектрического состояния оказывается относительно малым. Изменение удельного электросопротивления из-за облучения в этой области температур также мало (рис. 3). При повышении температуры с приближением к области Кюри напряженность электрического поля спонтанной поляризации уменьшается, что приводит к уменьшению туннельного эффекта и, следовательно, к увеличению удельного электросопротивления. По этой причине степень относительного увеличения удельного электросопротивления облученных образцов в этой области температур вплоть до $T = T_c$ также возрастает (рис. 3).

В области параэлектрического состояния $T > T_c$ величина $\ln(\rho_{обл}/\rho_{исх})$ для всех типов образцов уменьшается с температурой. Такой ход данной зависимости свидетельствует о том, что эффективная величина потенциального барьера между зернами облученной керамики по мере увеличения температуры приближается к величине, соответствующей необлученной керамике. Такое поведение потенциального барьера облученной керамики может быть связано с уменьшением глубины уровней радиационных центров захвата при переходе в параэлектрическое состояние и с их термическим возбуждением. Дело в том, что при фазовом переходе из сегнето- в параэлектрическое состояние исчезает спонтанная деформация — кристаллическая решетка из тетрагональной структуры переходит в кубическую. При этом происходит перераспределение зарядов и изменение зонной структуры. В результате глубина уровней радиационных дефектов в области границ зерен может уменьшаться настолько, что возможно их термическое возбуждение и,

следовательно, слабое влияние на величину потенциального барьера между зернами.

В пользу такой модели говорит и малое изменение варисторного эффекта для облученных образцов по сравнению с необлученными.

Как видно из рис. 3, наибольшее изменение $\ln(\rho_{\text{обл}}/\rho_{\text{исх}})$ в области Кюри наблюдается для образцов типа III, содержащих по границам зерен оксид кремния. Следует также отметить, что для облученной керамики типа III в отличие от других типов наблюдается активный эффект старения. Процесс старения проходит в том же направлении, что и эффект изменения ρ , вызванный облучением. Со временем удельное электросопротивление в области температур сегнетоэлектрического состояния растет. Через 3 месяца оно выросло примерно на 20 %, а через 9 месяцев — на 45 %. Сравнение наблюдаемой скорости старения облученной керамики с необлученной [2] показывает, что процессы старения в облученной керамике проходят в 7—8 раз быстрее. Возможно, это связано с тем, что в облученных образцах, содержащих радиационные дефекты, быстрее проходит процесс изменения электронного состояния приповерхностных областей зерен керамики [3] и пограничной диффузии оксида кремния.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что влияние гамма-облучения Co^{60} на изменение удельного электросопротивления имеет различный характер в области сегнето- и параэлектрического состояний позисторной многокомпонентной керамики. Процессы старения облученной керамики, содержащей оксид кремния, проходят много быстрее, чем необлученной.

Список литературы

1. Пашковский О. И., Олехнович Н. М., Яруничев В. П., Курилович Н. Ф. Влияние гамма-облучения на свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария // Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 1998. № 4. С. 106—110.
2. Текстер-Проскуракова Г. Н., Шефтель И. Т., Лаверко Е. Н., Поляков С. М. // Изв. СССР. Неорг. мат. 1989. Т. 25. С. 446—449.
3. Ломасов В. Н., Шустров Б. А., Ярмаркин В. К. // Электрон. техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1985. Вып. 4 (61). С. 26—30.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С ПТКС

О. И. Пашковский, В. П. Яруничев

Полупроводниковый титанат бария с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) в области сегнето-параэлектрического перехода применяется для изготовления нелинейных электросопротивлений терморезисторов, которые имеют широкое применение в технике. В связи с этим не пропадает интерес к исследованию этих материалов.

В данной работе ставилась задача исследования влияния химического состава материала на основе титанат-бариевой керамики на электрические характеристики терморезисторов из этих материалов. Изменение состава задавалось двумя путями: изменением состава формулы и введением добавки сверх формульного содержания.

Исследовались образцы пяти типов позисторной керамики, отличавшихся составом. Первый тип (I) керамики представлял собой твердый раствор титаната бария и кальция, в котором последнего содержалось 10 мол. %, а в качестве микродобавки редкоземельного элемента вводили оксид иттрия и для усиления позисторного эффекта оксид марганца. Керамика второго типа (II) в отличие от типа (I) дополнительно содержала 4 мол. % титаната свинца. Керамики типа (III), (IV) и (V) отличались от типа (II) тем, что в каждую из них добавлялись последовательно оксид кремния, алюминия и их смесь сверх формульного состава по 1 мас. %.

Образцы получали по керамической технологии. В качестве исходных реактивов использовались оксиды и карбонаты BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , PbO , SiO_2 , Al_2O_3 марки ОСЧ. Синтез материалов и спекание исследуемых образцов пяти составов проводились в близких температурных условиях. Для всех типов керамик использовалась одна методика охлаждения: от температуры спекания до 900°C с постоянной скоростью и далее охлаждение с печью до комнатной температуры. На полученные образцы наносили омические электроконтакты и проводили измерения электросопротивления в зависимости от температуры и вольтамперной характеристики

(ВАХ) в области сегнето- и параэлектрического состояний. Измерения проводили на постоянном токе по двухзондовой схеме.

При исследовании температурной зависимости электросопротивления использовался косвенный нагрев образцов (электрическая печька с регулируемой температурой). Измерения электросопротивления и температуры проводились с использованием цифровых вольтметров В7-34. Датчиком температуры служила хромель-алюмелевая термопара. Температура образцов изменялась от комнатной и до конца фазового перехода, перекрывая область температур, в которой наблюдается позисторный эффект — резкий скачок электросопротивления. Границами фазового перехода считали точки, в которых менялся знак температурного коэффициента электросопротивления с отрицательного на положительный и наоборот.

При построении ВАХ измерялись величины электрического тока через образец в зависимости от подаваемого на него напряжения. Пропускание электрического тока через образец вызывало его нагревание, приводящее к изменению электросопротивления, которое в области позисторного эффекта имеет нелинейный характер зависимости. Электросопротивление образца при пропускании электрического тока (прямой нагрев) через него определяется нелинейным характером зависимости удельного электросопротивления от температуры в зоне фазового перехода и варисторным эффектом — зависимостью удельного электросопротивления от напряженности электрического поля [1].

$$\rho_E = \rho_0 \cdot \exp(-k_v E), \quad (1)$$

где ρ_E — удельное электросопротивление керамики при напряженности электрического поля E , ρ_0 — удельное электросопротивление в нулевом поле. Удельное электросопротивление образцов в нулевом поле (ρ_0) определялось из данных измерений электросопротивления в зависимости от температуры. Величина ρ_E находилась из данных измерений ВАХ. По найденным значениям ρ_E и ρ_0 согласно (1) оценивался параметр k_v . Параметр варисторного эффекта k_v меняется от подаваемого на позистор напряжения при фазовом переходе. Он оценивался в максимуме удельного сопротивления, где ПТКС α меняет знак с положительного на отрицатель-

ный. С этой целью использовались значения ρ_0 и ρ_E , соответствующие максимуму кривой температурной зависимости электросопротивления.

Позисторный эффект характеризовался отношением $\rho_{0_{\max}}/\rho_{0_{\min}} = k_p$. Результаты определения параметров варисторного и позисторного эффектов пяти типов керамики, по проведенным измерениям, показаны в таблице.

Таблица

Составы	I	II	III	IV	V
Скачок сопротивления позистора из измерений $R(T)$	102 613	9400	980	12 114	11 590
Скачок сопротивления позистора из измерений ВАХ	597	130	32	186	183
Варисторный эффект $k_v \cdot 10^4$, м/В	0.20	0.75	0.65	0.73	0.62

Как видно из таблицы, характеристики исследуемых типов керамики сильно различаются. Позисторный эффект наибольший у керамики типа (I), а наименьший у керамики типа (III). Варисторный эффект наименьший у керамики типа (I) и наибольший у керамики типа (II).

Температурные зависимости удельного электросопротивления всех пяти типов керамики показаны на рисунке. Видно, что при добавлении в твердый раствор титаната бария и кальция твердого раствора титаната свинца удельное электросопротивление при комнатной температуре понижается и оно наименьшее из всех пяти керамики. При добавлении в тройной твердый раствор титаната бария-кальция-свинца оксида кремния удельное электросопротивление при комнатной температуре немного увеличивается, однако позисторный эффект становится наименьшим. Если в тройной твердый раствор добавить оксид алюминия и смесь алюминия с кремнием, то удельное электросопротивление при комнатной температуре становится больше, чем с кремнием, и увеличится позисторный эффект, хотя варисторный эффект при этом будет большой.

Следует еще обратить внимание, что в области температур 20—100°C меняется величина отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ОТКС) при переходе от одного типа кера-

ρ , Ом · м

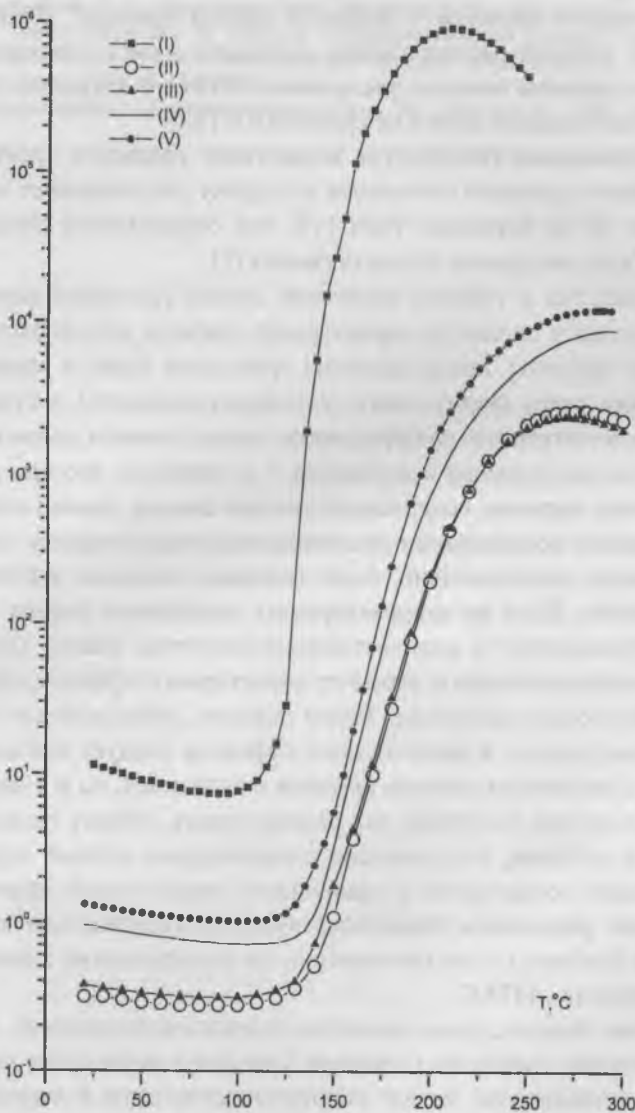


Рис. Температурная зависимость удельного электросопротивления позисторов из материалов типа I—V.

мики к другому. Наименьший ОТКС наблюдается в керамике тройного твердого раствора с добавкой оксида кремния. Введение в тройной твердый раствор оксида алюминия и смеси оксидов алюминия и кремния немного увеличивает ОТКС. В керамике типа (I) ОТКС наибольший, хотя и не сравним с ПТКС.

Максимальная температура возрастания удельного электросопротивления керамики изменяется в сторону увеличения от керамики типа (I) до керамики типа (V), что определяется смещением точки Кюри введением титаната свинца [2].

Показанные в таблице изменения скачка удельного электросопротивления и параметра варисторного эффекта можно рассматривать как эффекты, продуцируемые границами зерен и вводимыми добавками сверх формульного (стехиометрического) состава. Однако количественные коэффициенты нельзя отнести только к действию свинца, кремния и алюминия, т. к. известно, что при синтезе и спекании керамик, содержащих титанат свинца, свинец испаряется. В данном исследовании не проводилась корректировка содержания свинца, следовательно, после спекания появлялся избыток оксида титана. Если же скорректировать содержание свинца до стехиометрического, то количественные величины скачка удельного электросопротивления и параметр варисторного эффекта, вероятно, будут несколько изменены. Таким образом, наблюдаемые изменения позисторного и варисторного эффектов следует связывать не только с добавками оксидов кремния и алюминия, но и с нестехиометрией состава по титану, или рассматривать добавку оксида титана. Т. е. добавки, ухудшающие стехиометрию состава керамики, уменьшают позисторный и увеличивают варисторный эффект. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии состава (добавок) и нестехиометрии на электрические характеристики керамик с ПТКС.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что характеристики позистора (удельное электросопротивление при комнатной температуре, скачок электросопротивления и варисторный эффект) достаточно чувствительны к изменению состава полупроводниковой позисторной керамики.

Список литературы

1. Пашковский О. И., Олехнович Н. М., Яруничев В. П., Курилович Н. Ф. Влияние гамма-облучения на свойства полупроводниковой керамики на основе титаната бария // Весті Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 1998. № 4. С. 106—110.
2. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{PbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, А. Н. Салак

В ряду сложных оксидных соединений типа $\text{PbB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$ особое место занимают соединения, которые относятся к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом, к релаксорным сегнетоэлектрикам (см. напр. [1, 2]). Свойства релаксорных сегнетоэлектриков имеют ряд особенностей. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') для указанных соединений характеризуется широким максимумом. В ближней области $T > T_m$ (T_m — температура, соответствующая максимуму $\epsilon'(T)$) не выполняется закон Кюри–Вейсса. Величина и положение максимумов ϵ' и ϵ'' сильно зависят от частоты приложенного поля. В отличие от обычных сегнетоэлектриков для релаксорных сегнетоэлектриков при $T < T_m$ не наблюдается спонтанной деформации кристаллической решетки.

Известно несколько соединений со структурой перовскита, которые проявляют релаксорные свойства. К ним, в частности, относятся $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Mb}_{2/3}\text{O}_3$. Некоторые соединения типа $\text{PbB}'_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, где B' — ион двухвалентного металла, имеющие в стабильном состоянии структуру пирохлора, с использованием высоких давлений и температур могут быть получены в метастабильной перовскитной фазе, проявляющей сегнетоэлектрические свойства (см. например [3]).

С целью поиска новых релаксорных сегнетоэлектриков в данной работе ставилась задача получения метастабильной перовскитной фазы $\text{PbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ и исследования ее структурных и диэлектрических характеристик. В стабильном состоянии данное соединение имеет структуру ромбоэдрического пирохлора.

Исходными материалами служили оксиды PbO , CuO и Ta_2O_5 марки «ОСЧ». Пирохлорная фаза синтезировалась из смеси порошков исходных оксидов по стандартной керамической методике.

Для определения условий перехода исследуемого соединения из структуры пирохлора в структуру перовскита таблетки предварительно синтезированной пирохлорной фазы подвергались термообработке при высоких давлениях (до 6 ГПа) и температурах 800—

1600 К. После выдержки при заданном давлении и температуре контейнер с образцом быстро охлаждался до снятия давления, что позволило фиксировать фазы высокого давления.

На основе данных рентгенографического анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучения, установлено, что при давлении 6 ГПа и температуре около 1500 К получаются однофазные образцы со структурой перовскита, которая сохраняется до ~ 1000 К. Исследования показали, что содержание кислорода в перовскитной фазе данного соединения может несколько отклоняться от стехиметрического, т. е. его состав определяется формулой $\text{PbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-x}$, где x зависит от состава исходной шихты и условий синтеза. Полученные при высоких давлениях и температурах образцы перовскита $\text{PbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-x}$ для дальнейших исследований представляли собой плотную керамику.

Рентгенографические исследования показали, что метастабильная фаза при комнатной температуре имеет перовскитную структуру. Параметр ее элементарной ячейки при $x = 0.05$ равен 0.40410 нм.

Диэлектрическая проницаемость ϵ' и тангенс диэлектрических потерь $\text{tg}(\delta)$ измерялись в слабом электрическом поле на частотах $10^2, 10^3, 10^4, 10^6$ Гц в интервале температур 77—500 К.

Как показали исследования, метастабильная перовскитная фаза $\text{PbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-x}$ проявляет аномальные диэлектрические свойства. На рис. 1 представлена температурная зависимость действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих диэлектрической проницаемости при различных частотах. Видно, что на кривых зависимости $\epsilon(T)$ в области 130—160 К наблюдаются размытые максимумы. Температура $T_{m\epsilon'}$, при которой наблюдается максимальное значение ϵ'_m , возрастает по мере увеличения частоты налагаемого поля, а величина ϵ'_m при этом уменьшается (рис. 2). Для мнимой составляющей диэлектрической проницаемости в области низких температур также наблюдается максимум (ϵ''_m). Величина ϵ''_m увеличивается с ростом частоты поля. Температура $T_{m\epsilon''}$, соответствующая максимуму ϵ'' , так же как и для ϵ' , возрастает с частотой (рис. 2). Однако при каждой заданной частоте $T_{m\epsilon''} < T_{m\epsilon'}$.

В области высоких температур для исследуемого перовскита наблюдается особенность поведения температурной и частотной за-

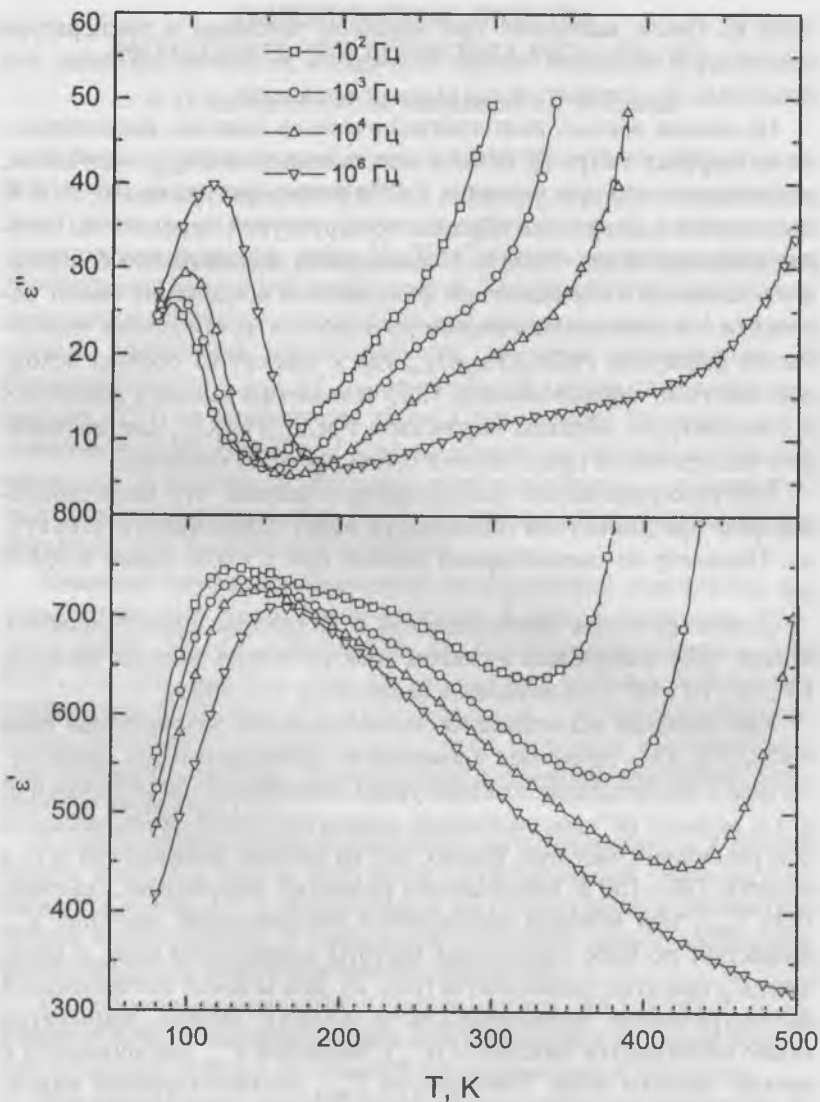


Рис. 1. Температурная зависимость действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости $\text{RbCu}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-x}$ при разных частотах прилагаемого внешнего поля.

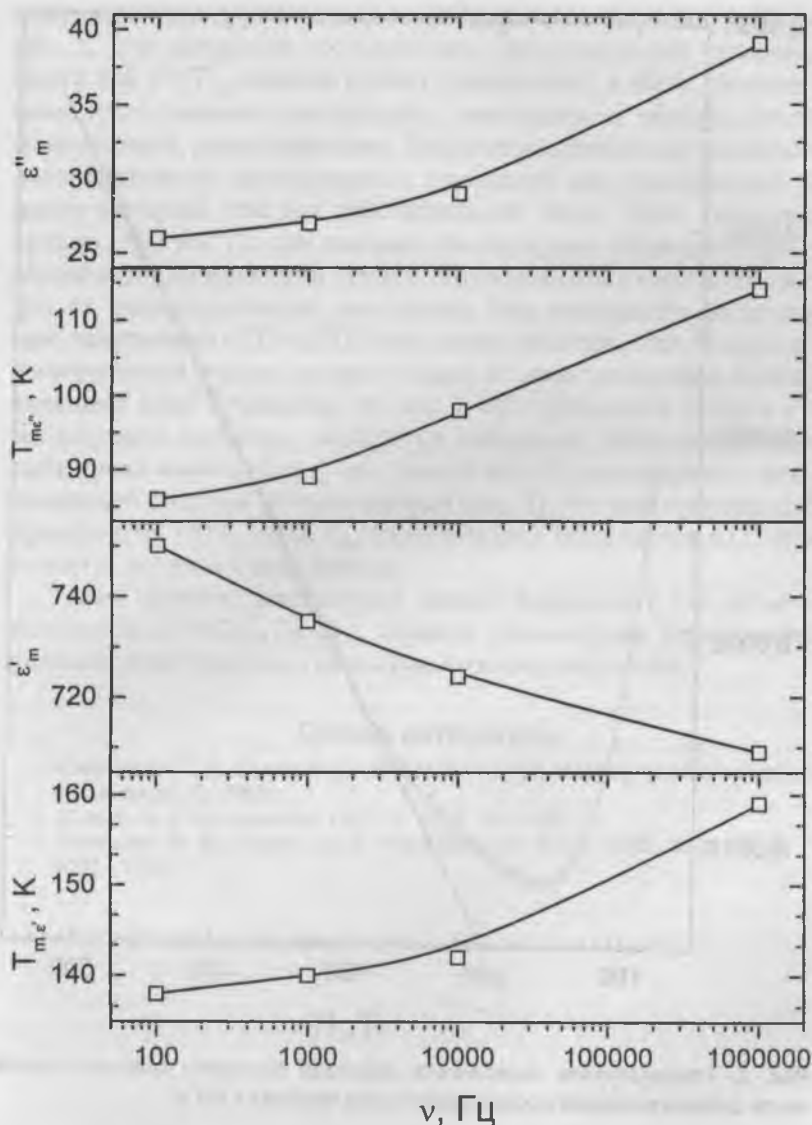


Рис. 2. Частотные зависимости температур, соответствующих максимумам действительной ($T_{m\epsilon'}$) и мнимой ($T_{m\epsilon''}$) частей диэлектрической проницаемости, и значений (ϵ') и (ϵ'') в максимуме.

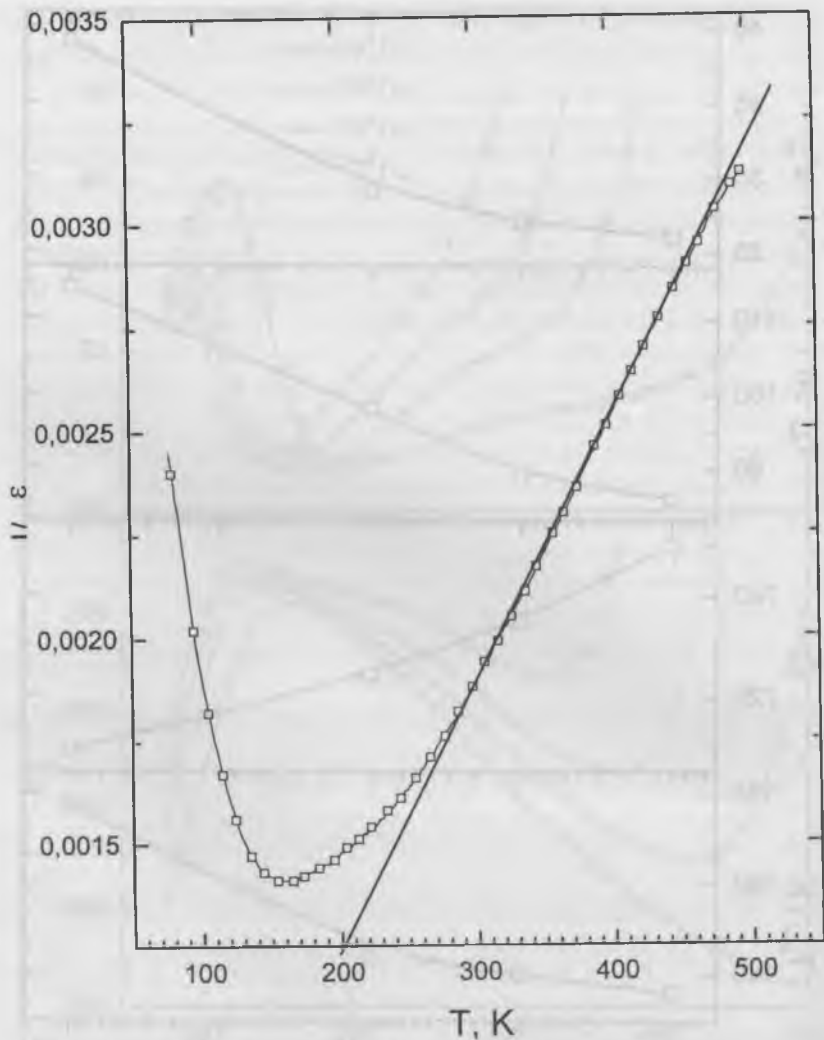


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины действительной части диэлектрической проницаемости для частоты 1 МГц.

висимости характеристик диэлектрического отклика. Как видно из рис. 1, действительная составляющая диэлектрической проницаемости при $T > T_{mc}$ сначала плавно уменьшается, а затем, начиная с некоторого значения температуры, зависящего от частоты приложенного поля, резко возрастает. Увеличение мнимой составляющей диэлектрической проницаемости начинается при температурах на много меньших, чем для действительной части. Такое поведение кривых $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при высоких температурах свидетельствует о вкладе в диэлектрический отклик, обусловленном смещением зарядов на макроскопические расстояния. Как показывают наблюдаемые зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при разных частотах, этот вклад в диэлектрический отклик быстро убывает по мере увеличения частоты внешнего поля. Очевидно, что при 1 МГц указанный вклад в ϵ' в исследуемом интервале температур небольшой. Наблюдаемая температурная зависимость ϵ' при данной частоте характеризует вклад дипольной системы. Анализ показал (рис. 3), что при температурах примерно на 100 К выше T_{mc} температурная зависимость $\epsilon'(T)$ описывается законом Кюри-Вейсса.

Таким образом, приведенные данные показывают, что метастабильная фаза $\text{PbSb}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_{3-x}$ является релаксорным сегнетоэлектриком и характеризуется размытым фазовым переходом.

Список литературы

1. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., 1985.
2. Cross L. E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241—267.
3. Олехнович Н. М., Шилин А. Д. // Доклады АН БССР. 1986. Т. 20. № 12. С. 1072—1074.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В РЯДУ $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

*А. Н. Салак, А. Д. Шилин, М. В. Бушинский, Н. П. Вышатко,
Н. М. Олехнович*

Способность оксидов перовскитной структуры к замещению одного иона другим или совокупностью ионов без разрушения структуры предоставила широкие возможности для получения новых соединений семейства перовскита. При этом в научном плане особый интерес вызывают исследования рядов изоморфного замещения сложных оксидов со структурой перовскита, которые позволяют выяснить закономерности изменения структуры и физических свойств без поправок на усложнение состава соединения.

В одном из наиболее полных на данный момент ряду изоморфного замещения $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ обнаружен широкий спектр физических свойств, в большей или меньшей степени предопределяемых структурными особенностями соединений: сегнето- или анти-сегнетоэлектрический характер дипольного упорядочения, размытие фазового перехода, релаксорные свойства [1, 2].

К настоящему времени возможности получения новых перовскитных соединений указанного ряда по керамической технологии уже исчерпаны. Основной проблемой, препятствующей синтезу перовскитов состава $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, при атмосферном давлении, является образование фазы со структурой типа пироклора. К тому же, появляющаяся пироклорная фаза может и не соответствовать требуемому составу соединения [3].

Технология синтеза в условиях высоких давлений позволяет получать сложные соединения и твердые растворы со структурой перовскита как путем полиморфного превращения из структуры пироклора, так и путем однократного синтеза непосредственно из смеси оксидов [4, 5].

Данная работа посвящена исследованию возможностей расширения ряда $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ за счет получения новых соединений, выявлению закономерных изменений структурных параметров и систематизации свойств в данном ряду.

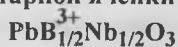
Исходными реактивами для получения соединений служили PbO , Nb_2O_5 , а также Er_2O_3 , Tb_4O_7 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 и Sm_2O_3 марки «ОСЧ». Оксиды смешивали и растирали в вибрмельнице с добавлением этилового спирта. Объемному сжатию и нагреву в аппара-

тах высокого давления подвергались образцы, спрессованные из соответствующих смесей оксидов, согласно методике, примененной для синтеза $\text{PbDy}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [3]. Рентгенографический анализ продуктов реакций и последующих этапов термической обработки осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении.

Перовскитные фазы $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ с $\text{B}^{3+} = \text{Er, Tb, Gd, Eu, Sm}$ получены при давлении около 6 ГПа и температуре 1800—1900 К. На основании рентгенографических исследований установлено, что при нормальных условиях структура указанных фаз характеризуется моноклинным искажением.

Таблица

Параметры элементарной ячейки соединений состава



Соединение	Структура перовскита			Структура пиррохлора
	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	β , град	<i>a</i> , нм
$\text{PbEr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.4183	0.4123	89.47	—
$\text{PbTb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.4205	0.4146	89.25	1.0674
$\text{PbGd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.4164	0.4177	90.45	1.0694
$\text{PbEu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.4174	0.4164	90.28	1.0696
$\text{PbSm}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0.4141	0.4249	89.95	1.0725

Для сравнения структуры новых перовскитных соединений с другими представителями ряда $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [6—9] построена зависимость среднего параметра \bar{a} элементарной ячейки от радиуса катиона B^{3+} (рис. 1). (Использовались значения «физических» ионных радиусов с учетом координационного числа [10]).

Как видно из графика, из общей тенденции практически линейной зависимости \bar{a} (R_B) для катионов B^{3+} радиусом не более 0.1 нм выпадают составы, содержащие в качестве переменного катиона никель и кобальт. Учитывая, что Ni_2O_3 и Co_2O_3 , являясь сильными окислителями, неустойчивы, можно предположить, что в процессе синтеза соответствующих ниобатов свинца происходило образование аниондефицитных соединений $\text{PbB}_{1/2}^{2+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{2.75}$ [11], и представленные значения параметров решетки никелониобата свинца и кобальтониобата свинца относятся к ионным радиусам Ni^{2+} и Co^{2+} , соответственно. В пользу данного предположения свидетельствует

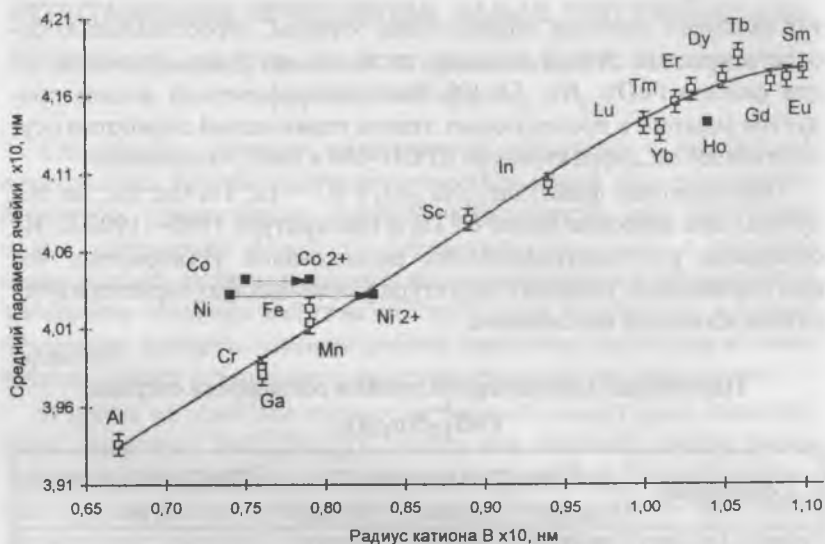


Рис. 1. Зависимость среднего параметра элементарной ячейки перовскитных фаз состава $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ от радиуса катиона B^{3+} .

также факт, что и теоретические, и экспериментальные значения среднего параметра решетки соединений $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ и $PbB_{1/2}^{2+}Nb_{1/2}O_3$ ($B = Ni, Co$) очень близки.

Дополненные в ходе настоящего исследования данные по средним параметрам кристаллической решетки перовскитных соединений ряда $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ в области $R_B > 0.1$ нм свидетельствуют, что характерный загиб кривой $\bar{a}(R_B)$ не столь явно выражен, как предполагалось авторами [12, 13], и «насыщение» среднего параметра происходит при большем критическом значении отношения R_B/R_{Pb} . В этом смысле величина среднего параметра решетки $PbHo_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ является скорее исключением из общей тенденции. Как оказалось, сведений о $PbHo_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ мало и они противоречивы. В частности, после публикации о получении данного соединения при атмосферном давлении [12], имело место сообщение, что гольмониобат свинца не удалось синтезировать в перовскитной модификации по керамической технологии [14]. Кроме того, ниобаты свинца с ближайшими соседями Ho по периодической таблице —

Ег и Ду в В-подрешетке удалось получить в метастабильной структуре перовскита только в условиях высоких давлений [6, 15]. Все это привлекает внимание к соединению $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Очевидно, необходимо проведение дополнительных исследований, связанных с получением и идентификацией перовскитной фазы данного соединения. Возможно, имеет смысл произвести синтез $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, а также указанных ранее $\text{PbNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbCo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ в условиях высоких давлений, поскольку такой метод получения оксидной керамики способствует сохранению заданного состава и стабилизации валентного состояния катионов.

Отклонение среднего параметра кристаллической решетки перовскита $\text{PbTb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ от общей зависимости $\bar{a}(R_B)$ не оказалось для нас неожиданным. При подготовке смеси оксидов для синтеза данного соединения расчет первоначально производился из предположения о валентном состоянии катиона тербия Tb^{3+} , что привело к реальному составу, отличному от формульного.

Чтобы изучить влияние сложного окислительного состояния катиона тербия в оксиде Tb_4O_7 на особенности структуры соответствующей перовскитной фазы в ряду $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, нами исследована система $\text{PbTb}_{(1/2-5y/2)}\text{Nb}_{(1/2+3y/2)}\text{O}_{(25/8-5y/8)}$ ($-0.03 \leq y \leq 0.03$). Керамика указанных составов была получена в перовскитной фазе при тех же условиях, что и первоначальное соединение. По рентгенографическим данным построена концентрационная зависимость параметров моноклинно искаженной элементарной ячейки перовскитов в системе при комнатной температуре (рис. 2). Из графика видно, что степень искажения ячейки уменьшается при увеличении y , однако при этом величина среднего параметра ячейки изменяется незначительно. Соединение с $y = 0.03$ синтезировано в кубической перовскитной структуре с параметром $a = 0.4195$ нм. Образцы состава $y = -0.03$ системы $\text{PbTb}_{(1/2-5y/2)}\text{Nb}_{(1/2+3y/2)}\text{O}_{(25/8-5y/8)}$ не удалось получить в однофазном виде. Наряду с основной перовскитной на дифрактограммах присутствовали линии пирохлорной фазы, точный состав которой не был установлен. Оказалось, что зависящее от условий синтеза относительное количество этой фазы в образце существенным образом влияет на параметры структуры основной фазы. Так, например, изменение содержания пирохлорной фазы примерно в пределах от 10 до 15 % приводило к изменению

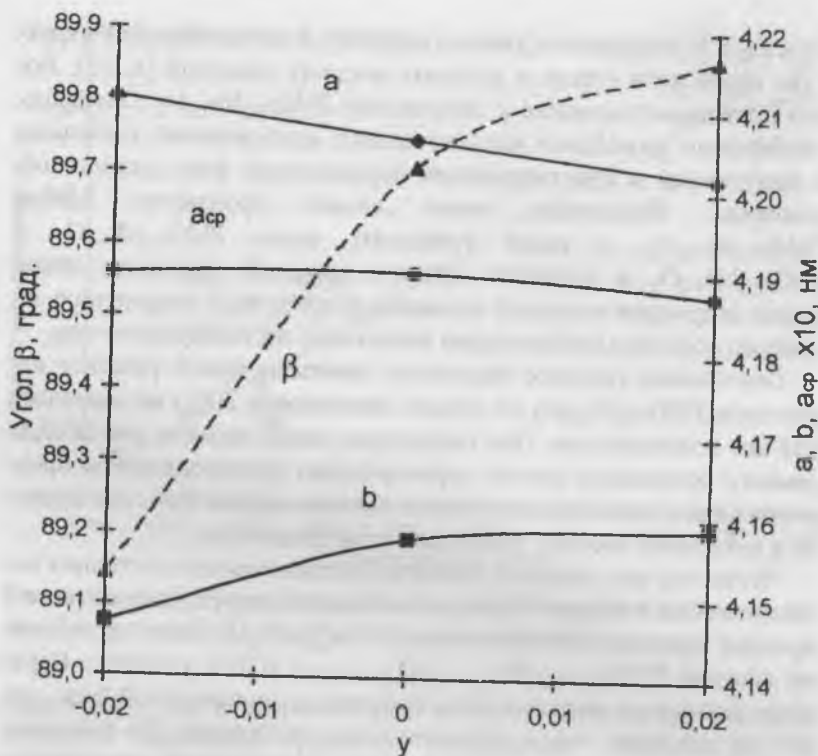


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров a , b , β и среднего параметра a_{sp} моноклинно искаженной перовскитной ячейки в системе $PbTb_{(1/2-5y/2)}Nb_{(1/2+3y/2)}O_{(25/8-5y/8)}$.

среднего параметра кристаллической решетки в интервале 0.4167—0.4189 нм. Большому содержанию пирохлорной фазы соответствовала большая степень моноклинного искажения ячейки перовскитной фазы.

Для проверки устойчивости полученных перовскитных соединений, а также для исследования их пирохлорной фазы, был предпринят их ступенчатый отжиг при атмосферном давлении. Перовскитные фазы состава $PbV_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ с Gd, Eu, Sm в качестве переменного катиона устойчивы при атмосферном давлении примерно до 800 К, а с Tb — до 900 К. Параметры кубической кристаллической

решетки пироклорных фаз соответствующего состава представлены в таблице.

Перовскитные фазы в системе $\text{PbTb}_{(1/2-5y/2)}\text{Nb}_{(1/2+3y/2)}\text{O}_{(25/8-5y/8)}$ ($-0.03 \leq y \leq 0.03$) сохраняются примерно до 900 К, а при дальнейшем нагревании переходят в фазу со структурой типа кубического пироклора с параметром $a = 1.071$ нм. При этом и предел устойчивости, и параметр кристаллической решетки стабильной пироклорной фазы оказались не зависящими от значения концентрации y .

Перовскитная фаза $\text{PbEr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ устойчива примерно до 1050 К, разлагаясь при более высоких температурах на PbO и ErNbO_4 , без появления пироклорной структуры. Подобная картина наблюдалась и при попытке получить соединение по керамической технологии. В отличие от других соединений ряда $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, образование которых обычно идет через фазу со структурой пироклора, в системе $\text{PbEr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ наличия такой фазы не выявлено.

Данный факт побудил нас наряду с перовскитным рядом $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ исследовать также структурные закономерности соответствующего ряда пироклоров. По результатам настоящей работы с привлечением данных [6—8, 16—18] построена зависимость среднего параметра кристаллической решетки пироклорных фаз состава $\text{Pb}_2\text{V}^{3+}\text{NbO}_6$ от радиуса катиона V^{3+} (рис. 3). Следует заметить, что согласно сообщениям [16, 18], соединения с $\text{V}^{3+} = \text{Yb}, \text{Ni}$ и V были получены в виде смеси пироклорной и второй фазы. Это позволяет предположить, что пироклорные фазы указанных соединений не соответствовали их формульному составу, а представляли собой твердые растворы на основе пирониобата свинца $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [3]. Что касается $\text{Pb}_2\text{SbNbO}_6$ и $\text{Pb}_2\text{BiNbO}_6$, то их объединяет общая черта — в отличие от других — кубических пироклоров данного ряда, их кристаллическая решетка имеет моноклинное искажение, причем одинакового типа — $a = c > b$, $\beta > 90^\circ$. Вероятно, величина среднего параметра решетки, характер ее искажения, а также устойчивость указанных соединений главным образом определяются сильно ковалентной связью Sb—O и Bi—O [19]. Таким образом, если не принимать в рассмотрение структурные параметры пироклорных соединений, по поводу которых сделаны вышеуказанные замечания, то легко выделить две группы представителей ряда $\text{Pb}_2\text{V}^{3+}\text{NbO}_6$, для каждой из которых зависимость $a_{\text{пк}}(R_{\text{В}})$ является

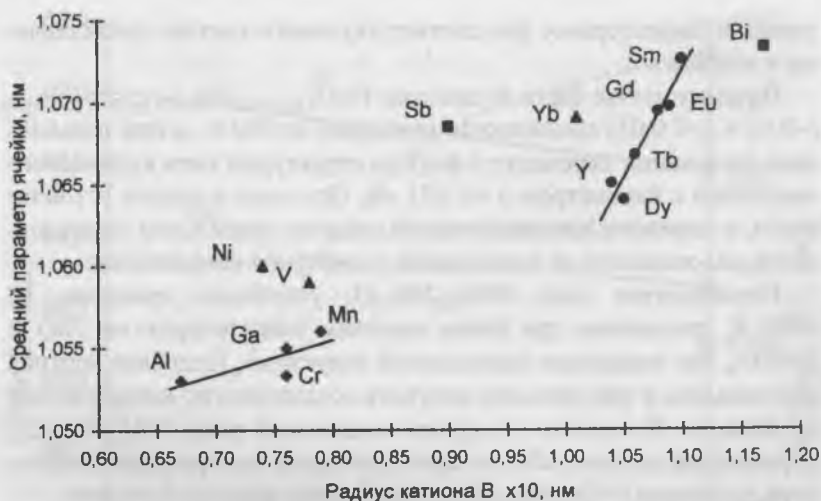


Рис. 3. Зависимость среднего параметра кристаллической решетки пирохлорных фаз состава $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{NbO}_6$ от радиуса катиона B^{3+} .

практически линейной. Величины наклона $\Delta a_{\text{пк}}/\Delta R_{\text{B}}$ аппроксимирующих прямых для первой и второй групп соединений существенно различаются. Верхней границей первой группы служит состав $\text{Pb}_2\text{MnNbO}_6$, для которого пирохлорная фаза является промежуточной при получении перовскитной фазы по керамической технологии. Нижней границей второй группы является Pb_2YNbO_6 , сведения о перовскитной модификации которого отсутствуют. Пирохлорные фазы остальных соединений обеих групп представляют собой стабильные полиморфные модификации, полученные путем разложения соответствующих метастабильных перовскитных фаз, синтезированных в условиях высоких давлений. Можно предположить, что в области значений катионных радиусов $0.079 < R_{\text{B}} < 0.104$ nm для соединений данного ряда (за исключением $\text{Pb}_2\text{SbNbO}_6$) пирохлорная фаза не является устойчивой, возможно, не соответствует их формульному составу, и обратное превращение «перовскит—пирохлор» не реализуется при атмосферном давлении.

На рис. 4 представлен график зависимости от радиуса катиона B^{3+} относительного изменения объема ячейки $(V_{\text{пк}} - V_{\text{пс}})/V_{\text{пк}}$ (V

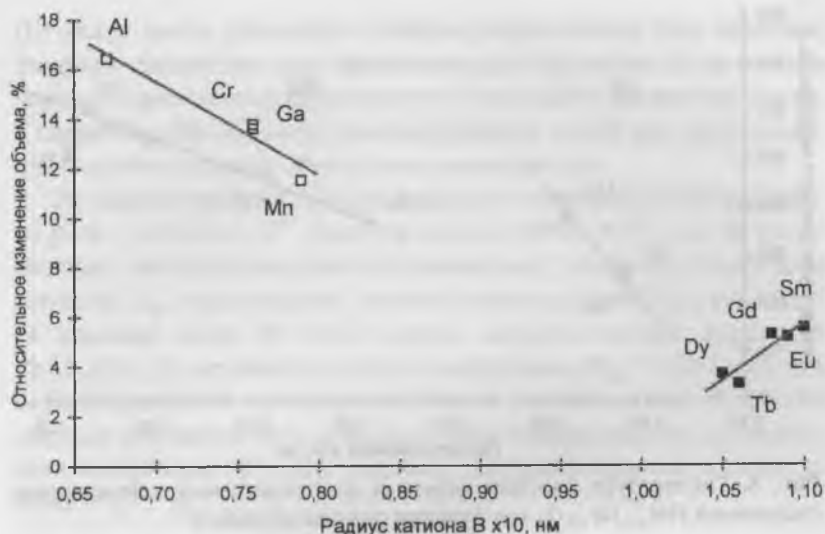


Рис. 4. Зависимость относительного изменения объема ячейки от радиуса катиона B^{3+} (в пересчете на одну формульную единицу ABO_3) при полиморфном переходе «пирохлор—перовскит» в ряду $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$.

пересчете на одну формульную единицу ABO_3) при полиморфном переходе «пирохлор—перовскит» в ряду $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$. Для соединений с $R_B < 0.097$ и $R_B > 0.104$ нм линейные зависимости $\Delta V/V(R_B)$ имеют принципиально различный характер. Это позволяет предположить, что различна и роль высокого давления при получении соответствующих перовскитных фаз. Если для представителей первой группы превращение в перовскитную фазу сопровождается более плотной упаковкой атомов, то для соединений второй группы необходимость в высоком давлении при синтезе связана, вероятно, с их неустойчивостью при высоких температурах в связи с различной скоростью температурной зависимости коэффициентов теплового расширения перовскитной и пирохлорной фаз. Сравнение с рядом $BaB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ также показывает, что получение перовскитов с $B^{3+} = Al, Ga$ требует высоких давлений [20], тогда как перовскитные фазы с $B^{3+} = Er, Ho, Sm$ и др. синтезируются по керамической технологии [8].

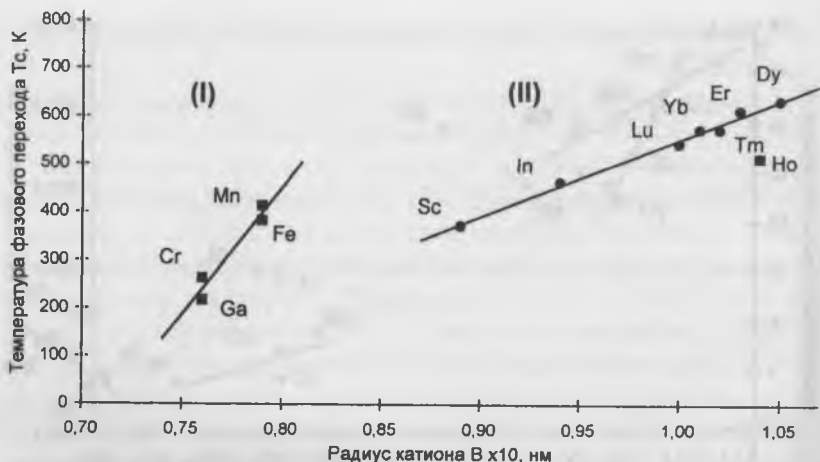


Рис. 5. Температура фазового перехода сегнетоактивных перовскитных соединений $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ как функция радиуса катиона B^{3+} .

Из приведенных данных следует, что для соединений $\text{PbEr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ скачок удельного объема ячейки оказывается близок к критическому для ряда $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ значению $\sim 3\%$ и этим, вероятно, можно объяснить отсутствие пироклорной модификации у первого соединения и перовскитной — у второго. Это, впрочем, не исключает, что иттриониобат свинца в структуре перовскита может быть получен путем полиморфного превращения из пироклорной фазы в условиях высоких давлений.

С использованием доступных данных по диэлектрическим свойствам соединений ряда перовскитов $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [6, 8, 15] построен график зависимости температуры Кюри T_C , определенной по положению максимума диэлектрической проницаемости, от радиуса катиона B^{3+} (рис. 5). (Температура T_C для перовскитной фазы галлиониобата свинца определялась путем экстраполяции концентрационной зависимости $T_C(x)$ системы твердых растворов PbZrO_3 — $\text{PbGa}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [21]). Как видно из рисунка, имеют место области с различным значением углового коэффициента $\Delta T_C / \Delta r_B$ соответствующих линейных зависимостей. Характерной особенностью перовскитов ряда $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ с зависимостью (I) является то, что они всегда разупорядочены, тогда как перовскиты с зависимостью

(II) могут иметь различную степень упорядочения. Как известно, фазовым переходом для представителей (I) может быть только переход из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние, а представители (II) могут демонстрировать целый ряд переходов с изменением характера дипольного упорядочения.

Из анализа графика $T_C(R_B)$ следует, что перовскиты исследуемого ряда с катионом B^{3+} радиуса, меньшего чем 0.071 нм, не могут являться сегнетоактивными соединениями, поскольку при таком значении R_B теоретическое значение температуры Кюри становится равным нулю. В этом смысле метастабильный перовскит $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ не является сегнетоэлектриком ($R_{Al} = 0.067$ нм), что и подтверждается концентрационными зависимостями T_C систем твердых растворов $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ с известными сегнето- и антисегнетоэлектриками [5, 22], которые экстраполируются в область ниже 0 К.

Выводы

С использованием технологии синтеза под высоким давлением впервые получены соединения состава $PbB^{3+}_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ ($B^{3+} = Er, Tb, Gd, Eu, Sm$) с метастабильной структурой перовскита, характеризующиеся моноклинным искажением кристаллической решетки.

Получена концентрационная зависимость структурных параметров и среднего параметра моноклинной ячейки $PbTb_{(1/2-5y/2)}Nb_{(1/2+3y/2)}O_{(25/8-5y/8)}$ ($-0.03 < y < 0.03$) при комнатной температуре. Показано, что степень искажения ячейки уменьшается при увеличении y , однако при этом величина среднего параметра изменяется незначительно.

На основании анализа доступных данных по соединениям ряда $PbB^{3+}_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ оценены границы устойчивости их пироклорной фазы, а также сделан вывод о роли высокого давления при получении метастабильных перовскитных фаз в данном ряду. Отклонения свойств некоторых соединений ряда от общей тенденции объяснены вероятными изменениями валентного состояния катионов и нарушениями стехиометрического состава при их синтезе по керамической технологии. Оценена минимальная величина радиуса катиона B^{3+} , при котором перовскитная фаза $PbB^{3+}_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ может являться сегнетоактивной.

Список литературы

1. *Исупов В. А.* Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах // Известия АН СССР, серия физическая. 1983. Т. 47, № 3, С. 559—565.
2. *Randall C. A., Bhalla A. S.* Nanostructural-property relations in complex lead perovskites // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 2. P. 327—333.
3. *Исупов В. А.* Некоторые проблемы поиска новых сегнетоэлектриков // В сб.: «Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики». Калинин: гос. ун-т, 1984. С. 7—15.
4. *Урбанович С. И., Олехнович Н. М., Акимов А. И. и др.* Получение и исследование $\text{Pb}_2\text{MnTaO}_6$ и $\text{Pb}_2\text{AlNbO}_6$ // Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 7. С. 1310—1311.
5. *Олехнович Н. М., Шилин А. Д., Салак А. Н., Жабко Т. Е.* Сегнетоэлектрические перовскиты системы $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // Доклады АН Беларуси. 1993. Т. 37, № 3. С. 35—38.
6. *Олехнович Н. М., Жабко Т. Е., Пушкарёв Н. В. и др.* Полиморфные превращения в $\text{Pb}(\text{DyNb})_{0.5}\text{O}_3$ при высоких давлениях и свойства его метастабильной перовскитной фазы // Неорганические материалы. 1993. Т. 29, № 7. С. 985—987.
7. *Олехнович Н. М., Шилин А. Д., Янович В. Д., Жабко Т. Е.* Барические характеристики и энергия связи для стабильной и метастабильной модификаций $\text{Pb}(\text{AlNb})_{0.5}\text{O}_3$ // Весці АН БССР, сер. фіз.-мат. 1987. № 1. С. 65—69.
8. *Венецев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
9. *Абдулвахидов В. Г., Со Абубакар Сиди, Колесова Р. В. и др.* Структура и фазовые переходы в сегнетоэлектрических свинецсодержащих перовскитах. Ростов-на-Дону, 1990. 38 с. Деп. в ВИНТИ, № 1863.
10. *Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л.* Современная кристаллография, 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
11. *Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г.* О свинецсодержащих перовскитах с дефектами в аннионной части, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1967. Т. 31, № 7. С. 1086—1089.
12. *Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г.* Исследования фазовых переходов в соединениях $\text{PbV}^{10s}\text{B}^{110.5}\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1965. Т. 29, № 6. С. 925—928.
13. *Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г.* Сегнето- и антисегнетоэлектрические свойства в ряде $\text{Pb}(\text{Nb}^{7/2}\text{V}^{1/2})\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Серия физическая. 1967. Т. 31, № 7, С. 1078—1081.
14. *Кочетков В. В., Венецев Ю. Н.* Исследование соединений ряда $\text{PbV}^{7/2}\text{Nb}^{1/2}\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 10. С. 1833—1837.
15. *Salak A. N., Bushinsky M. V., Pushkarov N. V. et al.* A New Ferroelectric $\text{PbEr}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{O}_3$ // Abstracts of the Second International Seminar on Relaxor Ferroelectrics (ISRF-II). Dubna, Russia, 1998. P. 96.
16. *Филиппов В. С., Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г.* Получение и исследование сложных соединений типа $\text{A}_2\text{B}^{11}\text{O}_6$ // Кристаллография. 1963. Т. 8, № 5. С. 790—791.

17. Висков А. С., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. Новые сегнетоэлектрики со структурой перовскита и пироклора. // Доклады АН СССР. 1965. Т. 163. № 2. С. 323—325.
18. Никифоров Л. Г., Иванова В. В., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. Новые свинец- и висмутсодержащие пироклоры // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1968. Т.4. № 3. С. 381—388.
19. Гудинаф И. В., Кафалос И. А., Лонго Дж. М. Синтезы под высоким давлением // В кн.: Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976. С. 15—93.
20. Салак А. Н., Шилин А. Д., Олехнович Н. М., Жабко Т. Е. Метастабильные двойные ниобаты и танталаты бария и алюминия или галлия со структурой перовскита // Неорганич. материалы. 1995. Т. 31. № 7. С. 960—962.
21. Шилин А. Д., Салак А. Н., Пушкарев Н. В. и др. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $PbZrO_3-PbGa_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ с метастабильной структурой перовскита // Изв. РАН. Серия физическая. 1996. Т. 60. № 10. С. 111—115.
22. Олехнович Н. М., Салак А. Н., Савчук В. К. и др. Размытые сегнетоэлектрические фазовые переходы в системах метастабильных перовскитов с морфотропной фазовой границей // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1341—1349.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. Н. Мельник, В. Т. Калининков

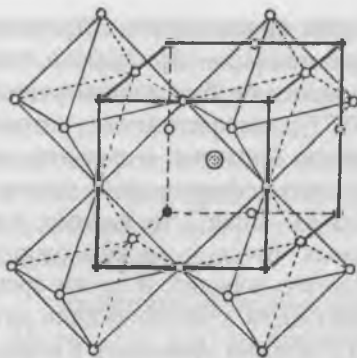
Введение

Ранее нами были подробно исследованы концентрационные зависимости электрофизических характеристик, параметров элементарной ячейки, спектры комбинационного рассеяния света (КР) и генерации второй гармоники (ГВГ) системы керамических твердых растворов (ТР) $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (LNTN) [1—7]. Эта система интересна как суперионный проводник [4—5]. Однако многие аспекты концентрационного структурного упорядочения системы оставались не выясненными из-за ее сложного строения. В данной работе по спектрам КР выполнено исследование концентрационных структурных перестроек в более простой системе твердых растворов $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ (NTN).

Подрешетка щелочного металла (А-подрешетка) системы ТР NTN должна быть существенно более упорядоченной, чем аналогичная подрешетка системы LNTN, поскольку в ней расположены только один вид катионов — катионы Na^+ . В А-подрешетке системы LNTN расположены два вида катионов: катионы Na^+ и катионы Li^+ . Причем их ионные радиусы существенно различаются ($R_{\text{Na}} = 0,98 \text{ \AA}$; $R_{\text{Li}} = 0,68 \text{ \AA}$).

Система твердых растворов NTN, как и система LNTN, относится к классу сложных сегнетоэлектрических перовскитов с общей формулой $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x)(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$ [8, 9]. Кристаллическая структура идеального перовскита ABO_3 показана на рис. 1. Катионы А расположены в идеальных кубооктаэдрических пустотах O_{12} , катионы В — в идеальных октаэдрах O_6 . В структуре сложных перовскитов и кубооктаэдрические и октаэдрические пустоты могут быть заняты двумя видами катионов (A' , A'') и (B' , B'') соответственно. Для характеристики устойчивости структуры перовскитных оксидов часто используют геометрический фактор устойчивости, введенный Гольдшмидтом [10]:

$$t = \frac{R_{\text{A}} + R_{\text{O}}}{\sqrt{2} (R_{\text{B}} + R_{\text{O}})}$$



⊙ A • B ○ O ABO₃

Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры идеального перовскита [9] ABO₃.

A и B — катионы, O — анионы.

Причем для перовскитных оксидов с $t \leq 0.9$ имеет место случай неполного соответствия размеров ионов объему, занимаемому ими в решетке [11]. Это приводит к существенной деформации идеальной перовскитовой подъячейки, что применительно к структуре перовскита проявляется, в частности, в разворотах и деформации анионных октаэдров VO₆. Переход от высокотемпературной кубической перовскитовой ячейки к деформированной структуре реализуется через ряд фазовых переходов

типа «смятия», не сопровождающихся возникновением спонтанной поляризации [12, 13]. Для ниобата натрия $t = 0.87$, что соответствует деформированной кислородной подрешетке.

В системе TP NTN при замещении катионов в B-подрешетке геометрический фактор не должен приводить к дополнительной деформации анионных октаэдров VO₆, поскольку радиусы катионов Nb⁵⁺ и Ta⁵⁺ одинаковы и равны 0.66 Å. В данном случае определяющую роль должны играть эффекты разупорядочения в катионной B-подрешетке. Поскольку заряды ионов Ta⁵⁺ и Nb⁵⁺ одинаковы, а ионные радиусы весьма близки, то для TP NTN не наблюдается композиционного упорядочения в B-подрешетке, характерного для сложных перовскитов A(B'V'')O₃ с гетеровалентными катионами в октаэдрических позициях структуры [8, 14]. В этом случае мерой дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала может служить процент их взаимозамещения в структуре TP. Степень дальнего порядка должна быть равна единице в упорядоченных фазах NaNbO₃ ($y = 0$) и NaTaO₃ ($y = 1$) и нулю для состава NaTa_{0.5}Nb_{0.5}O₃ [8].

К TP A(B'V'')O₃ можно применять методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для бинарных TP (B'_yV''_{1-y}). При этом предполагается, что упорядочение раз-

носортных атомов в одной подрешетке происходит в матрице остальных атомов структуры [15]. В работах [16—18] показано, что в бинарных системах ($B'_y B''_{1-y}$) выделяются особые концентрационные точки ($y_i = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75$), в окрестностях которых можно предполагать наличие эффектов ближнего и дальнего порядка. Поскольку в TP NTN В-подрешетка сформирована одинаковыми по размеру и заряду катионами Ta^{5+} и Nb^{5+} , то, видимо, в окрестностях особых концентрационных точек y_i можно ожидать только наличие определенного ближнего порядка. В то же время, нарушение трансляционной инвариантности в расположении катионов в В-подрешетке с изменением y должно приводить к определенной деформации кислородного каркаса системы вследствие неравноценности связей Nb—O и Ta—O, обусловленной различным строением электронных оболочек ниобия и тантала. Изменение степени ближнего и дальнего порядка в В-подрешетке неизбежно должно приводить к изменению физических характеристик TP, в частности их колебательных спектров и нелинейных оптических свойств.

Таким образом, в системе перовскитных TP NTN, как и в исследованной нами ранее в работах [19—21] системе $LiTa_v Nb_{1-y} O_3$ (LTN), относящейся к типу псевдоильменита, с изменением y прежде всего следует ожидать структурных перестроек в октаэдрических анионах BO_6 : изменения порядка расположения катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в октаэдрических пустотах и деформации октаэдров.

Методика эксперимента

Образцы TP готовили из порошков высокой степени чистоты по обычной керамической технологии в виде таблеток диаметром 10 мм. Плотность образцов составляла более 96 % от рассчитанной теоретически. Концентрация посторонних примесей в образцах не превышала 5—10 мас. %.

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре спектрометром Ramanog-U1000 при возбуждении линией 514.5 нм мощностью 0.05 W ионного аргонового лазера ILA-120. Обработка спектров (определение частот, интенсивностей, ширины и параметров формы линий) осуществлялась с использованием программ, описанных в работе [22]. Регистрация спектров в режиме счета фотонов осуществлялась с шагом 0.5 см^{-1} . Для анализа контуров

линий КР одновременно обрабатывался массив из нескольких сотен экспериментальных точек, при этом площадь суммарного теоретического контура отличалась от площади экспериментального контура не более чем на 1 %. Ошибки в определении параметров линий не превышали для частоты $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, для ширины $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, для параметра формы и интенсивности — 5 %. При определении интенсивностей линий проводилась нормировка на интенсивность возбуждающей линии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 (а, б, в) показаны изменения в спектрах КР системы ТР NTN, наблюдавшиеся с изменением y . Изменения основных параметров некоторых линий приведены на рис. 3—5. Из рис. 2 (а, б, в) видно, что заметные изменения с увеличением y от нуля до единицы наблюдаются во всем колебательном спектре системы: в области фундаментальных колебаний катионов (Na^+ , Ta^+ , Nb^+), находящихся в кубооктаэдрических и октаэдрических пустотах ($0\text{—}400 \text{ см}^{-1}$), в области колебаний кислородного каркаса системы ($400\text{—}950 \text{ см}^{-1}$), в области валентных мостиковых колебаний В—О—В ($\text{V} = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}) ($850\text{—}950 \text{ см}^{-1}$). Так же как и в спектрах кристаллических систем LTN и LNTN, все три группы линий в спектре КР системы NTN отделены друг от друга достаточно большой энергетической щелью ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$), что указывает на слабое взаимодействие этих групп колебаний между собой. По этой причине перестройки структуры с изменением y в соответствующих подрешетках системы ТР, очевидно, могут происходить независимо друг от друга.

Из рис. 2 видно, что с возрастанием y (с переходом от структуры NaNbO_3 ($y = 0$) к структуре NaTaO_3 ($y = 1$) заметно меняется вид низкочастотного спектра, очевидно, вследствие изменения порядка расположения катионов (Ta^+ , Nb^{5+}) в В-подрешетке. При этом изменения в спектрах выражены менее ярко, чем изменения, наблюдавшиеся в аналогичных спектрах системы ТР LNTN [7, 21]. Из сравнения спектров КР системы LNTN, приведенных в работах [7, 21] и спектров NTN, представленных на рис. 2, видно, что спектры этих двух кристаллических систем в общем виде достаточно близки между собой во всем диапазоне изменения y в области колебаний кислородных октаэдров и в области фундаментальных колеба-

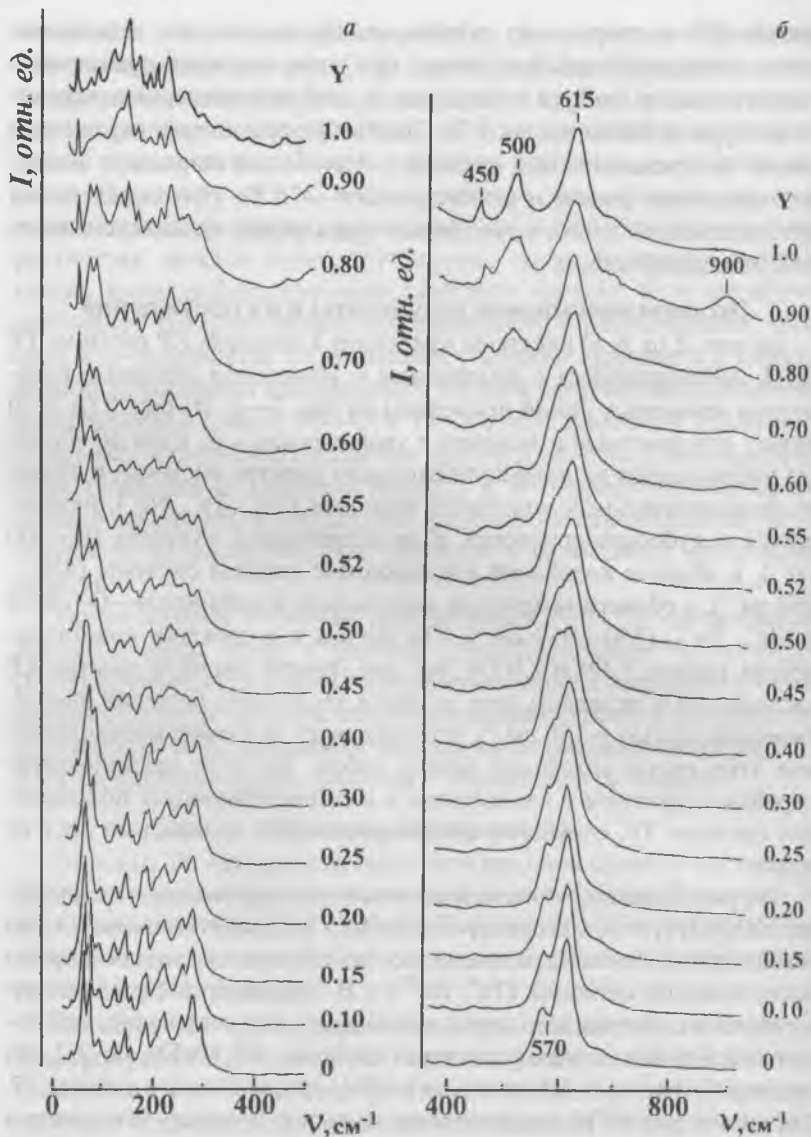
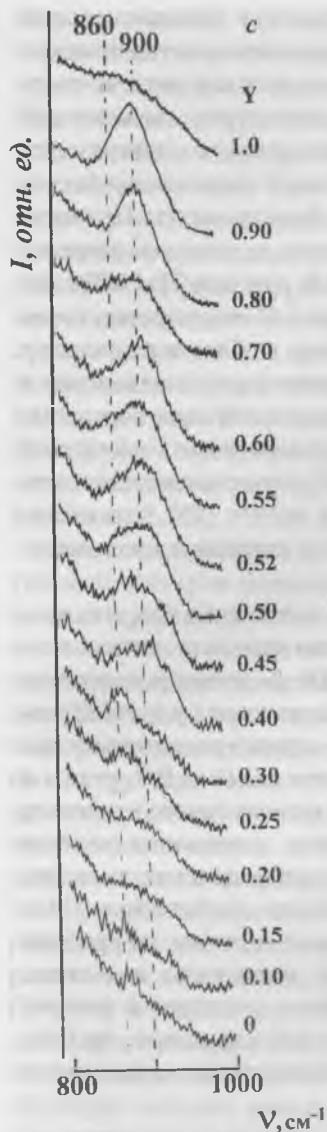


Рис. 2. Концентрационные изменения в спектрах КР системы ТР $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$. $T = 293 \text{ К}$. *a* — область трансляционных колебаний ионов, находящихся в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах структуры; *б* — область колебаний кислородного каркаса системы;



в — область мостиковых валентных колебаний Nb(Ta)—O—Nb(Ta).

ний ионов, находящихся в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах и существенно отличаются от аналогичных спектров кристаллической системы LTN [19—21]. Спектры всех трех кристаллических систем практически совпадают между собой только в области колебаний кислородных октаэдров и только для $y < 0.5$, что свидетельствует о схожести строения их кислородных октаэдров для $y < 0.5$.

Однако при схожести общего вида спектров в низкочастотной области наблюдаются серьезные отличия, по-видимому, свидетельствующие о различном упорядочении катионных подрешеток (прежде всего подрешеток щелочного металла) систем твердых растворов NTN и LNTN. Линии в низкочастотном спектре системы NTN (рис. 2, а) значительно уже аналогичных линий в спектре системы LNTN [7, 21]. Из сравнения спектров видно, что группам отдельных хорошо разрешенных линий в низкочастотных спектрах системы NTN (рис. 2, а) соответствуют широкие полосы в спектрах системы LNTN [7, 21]. При этом существенно отметить, что эти полосы не распадаются на отдельные линии при понижении температуры образцов до азотной, что может свидетельствовать о наличии в структуре статического (жесткого) композиционного беспорядка.

Наблюдаемые различия в спектрах КР в низкочастотной области и в кон-

центрационных изменениях спектров отражают принципиальные отличия в упорядочении катионных подрешеток кристаллических систем LNTN и NTN. В частности, в более простой системе твердых растворов NTN разупорядочение структуры, вызывающее уширение соответствующих линий низкочастотного спектра, происходит только вследствие изменения порядка чередования катионов Ta^{5+} и Nb^{5+} в октаэдрических пустотах В-подрешетки. При этом А-подрешетка (кубооктаэдрические пустоты, в которых расположены только катионы Na^{+}), упорядочена. В системе TP LNTN дополнительно к разупорядочению структуры в В-подрешетке, изменяющемуся с изменением y , по крайней мере, в области температур $T \leq T_{ком}$, существует постоянное (статическое) разупорядочение в А-подрешетке, обусловленное присутствием в ней двух сортов катионов. Кроме того, следует иметь в виду вероятность частичной октаэдрической координации катионов Li^{+} , на возможность которой в TP на основе $NaNb_3$ указывалось в работе [23], что может вносить дополнительное разупорядочение в катионную подрешетку.

Существенное отличие, на наш взгляд, состоит и в том, что система твердых растворов LNTN практически при всех значениях y (за исключением $y > 0.8$ является при 300 К сегнетоэлектриком (СЭ) [2, 3, 7]. Система TP NTN при малых значениях y ($y < 0.2$) является антисегнетоэлектриком (АСЭ), в структуре которого дипольные моменты отдельных октаэдрических анионов VO_6 равны и антипараллельны. Суммарный дипольный момент такого кристалла должен быть равен нулю. С повышением содержания тантала ($0.2 < y < 0.9$) реализуется тип дипольного упорядочения, несколько отличный от типа дипольного упорядочения, свойственного для АСЭ состояния. При этом дипольный момент системы, по крайней мере, отдельных ее частей может быть не равен нулю, и система может характеризоваться наличием полярных кластеров в центросимметричной в целом среде. Состав, соответствующий $NaTaO_3$ ($y = 1$), является параэлектрическим. Это находит свое отражение в спектрах КР.

В области $850-950 \text{ см}^{-1}$ расположены мостиковые валентные колебания В—О—В ($B = Nb^{5+}, Ta^{5+}$). Практически нулевая интенсивность линий в спектре, соответствующих этим колебаниям, при

малых значениях y ($y < 0.2$) и при $y = 1$ (рис. 2, *в*) однозначно свидетельствует о центросимметричном состоянии системы TP NTN, в котором дипольные моменты отдельных октаэдрических анионов VO_6 (отдельных элементарных ячеек) статистически усреднены по ориентациям в структуре так, что дипольный момент всей системы в целом равен нулю. Кристаллическая структура системы NTN при малых значениях y , таким образом, характеризуется статическим ориентационным разупорядочением дипольных моментов октаэдрических анионов VO_6 . Из полученных нами экспериментальных данных следует, что в дипольно разупорядоченной структуре NTN дозволены только две ориентации дипольного момента, что характерно для антисегнетоэлектриков. Об этом свидетельствует тот факт, что низкочастотный спектр антисегнетоэлектрика NTN (рис. 2, *а*) по числу линий фактически соответствует «удвоенному» низкочастотному спектру сегнетоэлектрика LNTN, исследованному в работах [7, 21].

Выполнить расчеты и дать детальную интерпретацию колебательных спектров статически ориентационно дипольно неупорядоченных кристаллов даже при хорошо определенной структуре и аппроксимации взаимодействий между структурными единицами в настоящее время представляет значительные трудности [24]. Для исследованных кристаллических TP расчетная интерпретация спектров невозможна ввиду отсутствия достаточно полных данных об их структуре. Однако определенные выводы о дипольном структурном упорядочении в этих системах можно сделать из сравнения полученных спектров со спектрами хорошо изученных ориентационно дипольно разупорядоченных кристаллов.

Методы интерпретации спектров кристаллических систем, характеризующихся жестким (статическим) ориентационным разупорядочением дипольных структурных единиц развиты в работах [24—26]. В данном случае в структуре TP NTN реализуется ситуация, характерная для статически ориентационно разупорядоченных молекулярных кристаллов α -фазы бромформа и йодоформа, в структуре которых дипольные моменты отдельных молекул имеют две ориентации (параллельно либо антипараллельно оси C_3). В работах [25, 26] удалось удовлетворительно интерпретировать колебательный спектр этих статически разупорядоченных кристаллов в

приближении гипотетических упорядоченных структур, «эффективная» элементарная ячейка которых характеризуется той же псевдосимметричной пространственной группой, которую дают дифракционные методы анализа, но с удвоенным значением числа молекул в ней по сравнению с числом, даваемым дифракционными методами анализа [25, 26]. Удвоение размеров элементарной ячейки в случае этих кристаллов обусловлено наличием только двух дозволённых ориентаций дипольных молекул в структуре. При наличии нескольких дозволённых ориентаций размеры «эффективной» элементарной ячейки пришлось бы, соответственно, увеличить в несколько раз.

Подобные рассуждения, очевидно, можно применить к анализу спектров кристаллических систем NTN и LNTN. К сожалению, корректный теоретико-групповой анализ колебаний в данном случае сделать нельзя, поскольку кристаллические структуры этих систем полностью не определены. Поэтому наши выводы об удвоении элементарной ячейки структуры NTN по сравнению с элементарной ячейкой структуры LNTN могут носить только предварительный характер. Данные о пространственных группах, характеризующих элементарные ячейки этих кристаллических систем, приведенные в работах [9, 10, 27, 28], весьма противоречивы, что обычно характерно для кристаллов, отличающихся статическим ориентационным разупорядочением дипольных структурных единиц.

В работах [9, 13, 28—30] при исследовании фазовой диаграммы системы твердых растворов NTN при $y = 0.55$ (вблизи $T_{комн}$) обнаружен явно выраженный концентрационный фазовый переход, сопровождающийся, по мнению авторов [28], изменением структуры элементарной ячейки, описываемой пространственной группой $Pmnm$, к структуре, описываемой пространственной группой $Pc2_1n$, а при $y = 0.45$ от структуры, описываемой пространственной группой $Pbma$, к структуре с пространственной группой $Pmnm$. Концентрационный фазовый переход при $y = 0.55$ уверенно наблюдался и в системе твердых растворов LNTN по изменениям в спектрах КР а также методами электрофизических измерений в работах [2, 7, 21]. При этом в точке превращения ($y = 0.55$) и ее ближайшей окрестности спектр КР LNTN в области колебаний катионов, находящихся в кубооктаэдрических и октаэдрических пустотах ($0-400\text{ см}^{-1}$) пол-

ностью размывался в крыло линии Рэлея, что свидетельствует о практически полном отсутствии трансляционного порядка в расположении катионов в А- и В-подрешетках системы [7, 1]. Частоты некоторых линий при $y = 0.55$ испытывают разрыв, а частоты других аномально изменяются в области фазового перехода [7, 21]. Последний факт указывает на анизотропное изменение соответствующих квазиупругих постоянных кристаллической решетки. Второй концентрационный фазовый переход был зафиксирован методами рентгеноструктурного анализа и сопровождался изменением пространственной группы от $Pbcm$ к $P4bm$ [2].

Кроме того, вблизи $y = 0.2$ и $y = 0.8$ по спектрам КР в системе LNTN наблюдались дополнительные, менее значительные перестройки структуры, обусловленные существованием особых концентрационных точек, в которых повышена степень ближнего порядка в В-подрешетке [7, 21].

В системе твердых растворов NTN концентрационный фазовый переход при $y = 0.55$ в спектрах КР проявляется также достаточно уверенно, рис. 2—4. Однако он выражен менее отчетливо и, судя по спектрам (рис. 2) и по изменению параметров спектральных линий (рис. 3), видимо, носит размытый характер. Отличительной особенностью этой структурной перестройки является то обстоятельство, что в точке перехода линии в низкочастотном спектре, соответствующие колебаниям катионов в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах (рис. 2, а), хотя и заметно уширены, но выражены довольно отчетливо и не размыты в крыло линии Рэлея, как это имело место для аналогичного концентрационного превращения в системе LNTN [7, 21].

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном сохранении при изменении y определенного порядка в расположении катионов в системе NTN при концентрационном фазовом переходе при $y = 0.55$, что, по-видимому, обусловлено отсутствием заметного разупорядочения в подрешетке щелочного металла. Этот вывод подтверждается концентрационными зависимостями частот, которые не испытывают заметных аномалий во всем диапазоне изменений y , рис. 5. Однако интенсивности, ширины и параметр формы некоторых линий уверенно чувствуют эту структурную перестройку, рис. 3, рис. 4. О наличии концентрационного

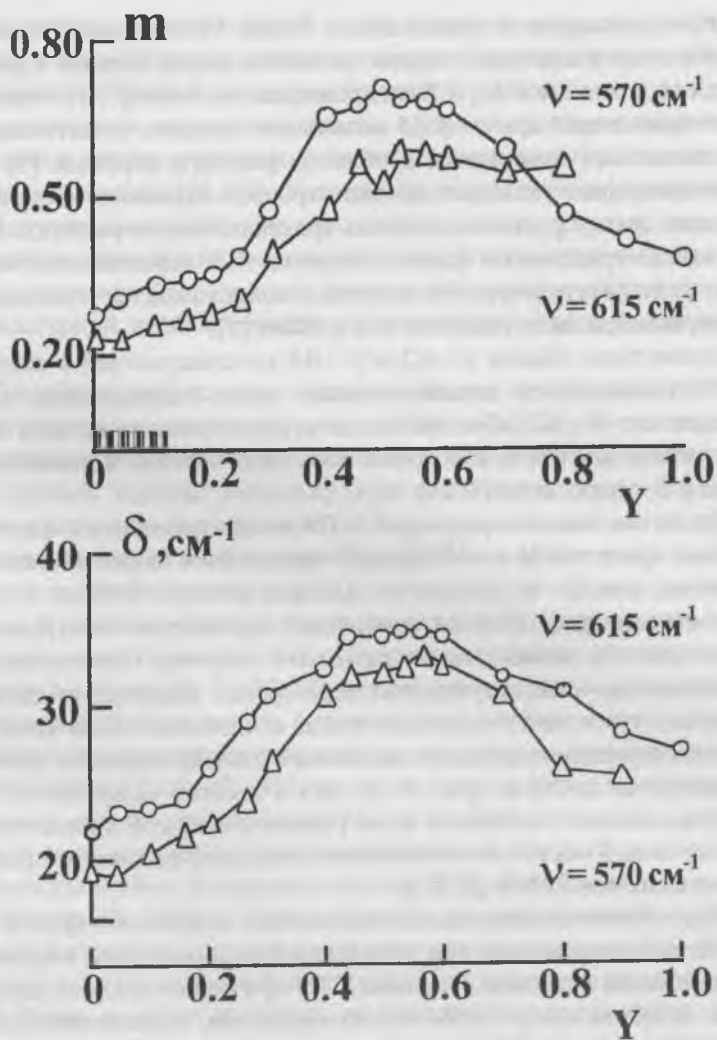


Рис. 3. Концентрационные зависимости ширины (s) и параметра формы (m) линий 570 и 615 cm^{-1} спектра КР системы ТР $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, соответствующих колебаниям кислородного каркаса. $T = 293 \text{ K}$. m — параметр, характеризующий форму линии [22]. Для гауссова контура $m = 1$. Для лоренцева контура $m = 0$. Для промежуточных контуров $0 < m < 1$.

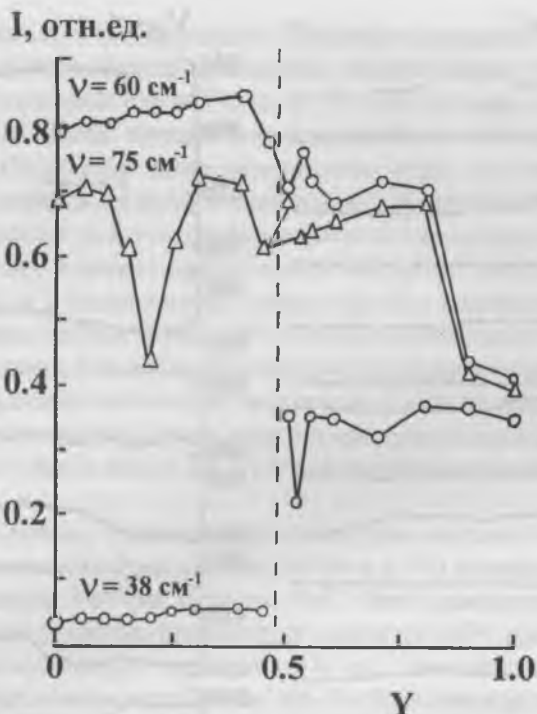


Рис. 4. Концентрационные зависимости интенсивностей некоторых линий низкочастотного спектра КР системы ТР $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $T = 293$ К.

фазового перехода вблизи $y = 0.55$ свидетельствуют также явно выраженные аномалии в концентрационных зависимостях электрофизических свойств и параметров элементарной ячейки [9, 13, 29, 30].

Наиболее существенная трансформация спектра системы ТР NTN с изменением y наблюдается в области колебаний кислородного каркаса, рис. 2, б, причем изменения практически совпадают с изменениями в аналогичных спектрах системы LNTN [7, 21]. С возрастанием y линии в спектре, соответствующие колебаниям кислородных октаэдров, существенно уширяются и при $y > 0.5$ они практически сливаются в широкую полосу с частотой 615 см^{-1} . При этом при $y > 0.5$ в спектре постепенно появляются дополнительные линии с частотами 450 и 500 см^{-1} , рис. 2, б. Факт появления этих

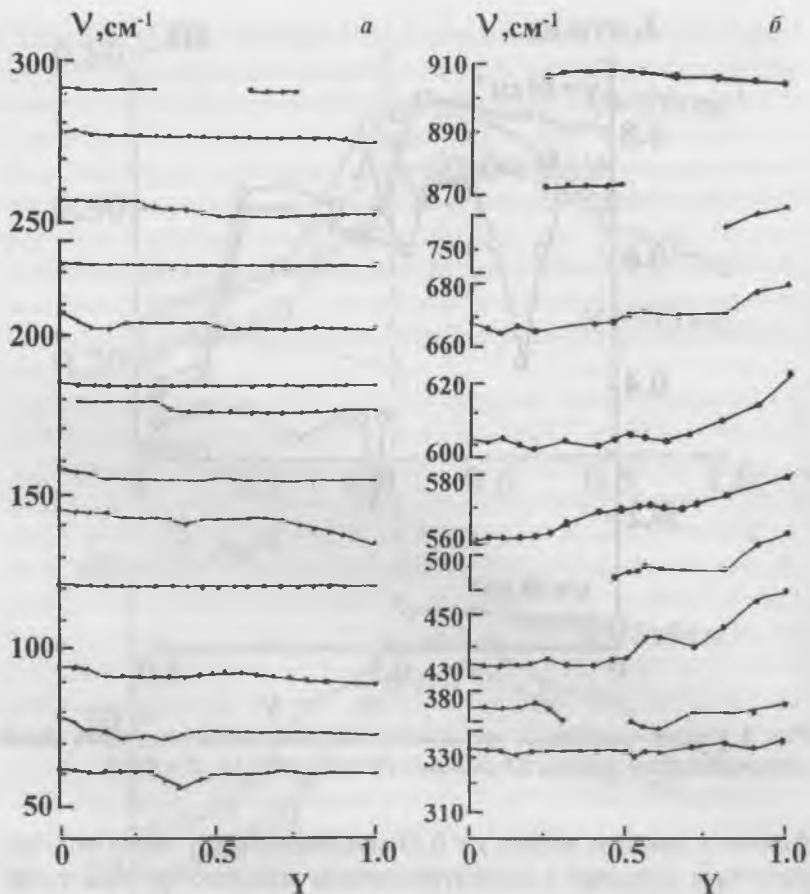


Рис. 5. Концентрационные изменения частот спектра КР системы TP $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $T = 293$ К.

линий свидетельствует о существенной деформации и понижении симметрии кислородных октаэдров систем TP LNTN и NTN при $y > 0.55$.

В работах [9, 10] подчеркивается важная роль малого размера ионов В, находящихся в октаэдрах, и особенностей их электронного строения, в том числе наличие d -электронов в валентных обо-

лочках атомов В, в формировании полярного состояния в соединениях ABO_3 со структурой перовскита. Ниобат натрия $NaNbO_3$ — АСЭ с температурой Кюри 370°C . В ТР NTN по мере увеличения концентрации ионов тантала температура Кюри понижается и у чистого $NaTaO_3$ лежит ниже абсолютного нуля, так что танталат натрия не является ни сегнетоэлектриком, ни антисегнетоэлектриком [31]. Ионные радиусы ниобия и тантала одинаковы (оба равны 0.66 \AA), однако у атомов ниобия среди валентных имеются четыре d -электрона, а у атома тантала только три. По-видимому, изменение полярных свойств в ряду ТР NTN по мере замещения ниобия танталом связано с изменением степени ковалентности связи вследствие уменьшения количества валентных d -электронов у иона В. Можно констатировать, что в этом случае дипольные моменты октаэдрических ионов BO_6 в ТР NTN при различных значениях у неравноценны.

С увеличением у в кислородных октаэдрах системы NTN (как и в кислородных октаэдрах систем LNTN и LTN) происходит замещение катионов Nb^{5+} на катионы Ta^{5+} . Факт замещения во всех трех системах уверенно проявляется в спектрах КР: при возрастании у рядом с линией с частотой $\approx 870 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным мостиковым колебаниям $Nb-O-Nb$, постепенно появляется линия с частотой $\approx 900 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям $Ta-O-Ta$ [7, 19—21], рис. 2, в. Причем интенсивность этих линий, неактивных в КР для centrosymmetric анионов BO_6 , в спектрах ТР NTN примерно на порядок меньше, чем в спектрах ТР LNTN и LTN.

Из сравнения рис. 2, в и аналогичных данных, приведенных в работах [7, 19—21], видно, что изменение типа дипольного упорядочения в СЭ системах LTN и LNTN и АСЭ системе NTN с изменением содержания тантала происходит по-разному. В системе LTN, принадлежащей к структурному типу псевдоильменита, СЭ состояние сохраняется во всем диапазоне изменения у с тенденцией к уменьшению спонтанной поляризации по мере увеличения содержания тантала [19, 20]. В системе LNTN СЭ тип дипольного упорядочения реализуется в интервале концентрации у = 0—0.8. Причем в диапазоне у = 0—0.25 СЭ состояние абсолютно устойчиво. При у = 0.3—0.8 в зависимости от термической предыстории образцов

при 300 К, наряду с СЭ, могут наблюдаться АСЭ фазы, а при $y > 0.8$ имеет место АСЭ тип дипольного упорядочения. Об этом, в частности, свидетельствует наличие в спектре линий, соответствующих мостиковым валентным колебаниям В—О—В ($V = Nb^{5+}$, Ta^{5+}) при $y = 0—0.8$ и их отсутствие при $y > 0.8$, а также данные диэлектрических измерений и исследование оптической и диэлектрической нелинейности ТР LNTN [3, 7, 21].

Близкая к нулю при $y \leq 0.2$ и $y = 1$ интенсивность линий в области $850—950 \text{ см}^{-1}$, соответствующих мостиковым валентным колебаниям В—О—В, неактивным в КР для centrosymmetric анионов VO_6 , свидетельствует о centrosymmetricности в целом структуры ТР и АСЭ дипольном упорядочении (по крайней мере, для составов $y = 0—0.2$) с достаточно хорошо скомпенсированными антипараллельными дипольными моментами, рис. 2, в. Появление в спектре при $y > 0.2$ линий с частотами 860 и 900 см^{-1} , отвечающих валентным мостиковым колебаниям $Nb—O—Nb$ и $Ta—O—Ta$, соответственно, и рост интенсивности линий 900 см^{-1} по мере увеличения содержания тантала вплоть до $y = 0.9$ свидетельствует о наличии в кристалле полярных областей, рис. 2, в. При этом не наблюдается переход от структуры с антипараллельным расположением дипольных моментов октаэдрических анионов VO_6 (АСЭ) к структуре с их параллельным расположением (СЭ).

Данное явление, вероятнее всего, обусловлено нарушением степени дальнего порядка в В-подрешетке ТР NTN при замещении катионов ниобия катионами тантала. Структура ромбической (пр. гр. R_{2221}) АСЭ фазы $NaNbO_3$ представляет собой искаженную сверхструктуру кубического перовскита, существующего выше 640°C . Смещения атомов в сверхструктурной ячейке значительны и происходят, главным образом, в плоскости $o(010)$. Так, катион ниобия смещается на 0.11 \AA в этой плоскости. Причем два слоя со смещениями катионов в одном направлении чередуются с двумя слоями, смещенными в противоположном направлении [10]. Очевидно, что нарушение трансляционной инвариантности при замещениях в В-подрешетке приводит к появлению в структуре микрообластей, обогащенных катионами ниобия или тантала. Вследствие неравноценности дипольных моментов октаэдрических анионов TaO_6 и NbO_6 такие микрообласти приобретают дипольный момент даже

при антипараллельном расположении дипольных моментов октаэдрических анионов. Вследствие случайного расположения полярных кластеров их дипольные моменты компенсируются, и кристалл остается электронейтральным. Тем не менее, появление участков структуры с локальными нарушениями centrosимметричности приводит к проявлению в спектре линий, соответствующих мостиковым валентным колебаниям $O-B-O$, неактивным в КР для centrosимметричных анионов BO_6 . Таким образом, появление в спектре АСЭ NTN линий с частотами 870 и 900 см^{-1} и изменение их интенсивности при изменении состава твердых растворов NTN можно объяснить образованием полярных кластеров в centrosимметричной в целом среде.

Кроме того, можно констатировать, что подобно системам LNT и LNTN [7, 10—21] в системе TP NTN наблюдаются концентрационные структурные перестройки в области концентраций, соответствующей особым концентрационным точкам $y_i = 0.25$ и 0.75 . На концентрационных зависимостях интенсивностей линий 60 и 75 см^{-1} при этом наблюдаются заметные аномалии, рис. 2, а и рис. 4. Поскольку подрешетка щелочного металла системы NTN образована исключительно ионами Na^+ , обнаруженные концентрационные перестройки, по-видимому, обусловлены эффектами ближнего порядка в В-подрешетке. Следовательно, к TP NTN можно применить методы рассматривания процессов упорядочения, развитые для бинарных TP. По-видимому, подобный подход применим ко всем кислородно-полиэдрическим системам с разносортными катионами в полиэдрах с различной координацией.

Приведенные выше данные показывают, что исследование спектров КР в области валентных мостиковых колебаний (МБК) $B-O-B$ соединений типа ABO_3 со структурами псевдоильменита и перовскита весьма информативно для установления особенностей дипольного упорядочения системы.

Так, TP $LiTa_yNb_{1-y}O_3$ во всем диапазоне концентраций компонентов являются сильными сегнетоэлектриками и, соответственно, во всем диапазоне концентраций четко проявляются линии, обусловленные МБК [19, 20].

Система TP $Li_{10}Na_{12}Ta_yNb_{1-y}O_3$ характеризуется сегнетоэлектрическим типом дипольного упорядочения в диапазоне concentra-

ций $y = 0—0.8$, а при $y > 0.8$ проявляет себя как антисегнетоэлектрик.

Этот вывод полностью подтверждается нашими экспериментами по исследованию интенсивности сигналов ГВГ. В ряду твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ величина сигнала второй гармоники, измеренная при комнатной температуре, с увеличением содержания тантала (с увеличением y) закономерно уменьшается (таблица).

Таблица

Интенсивность сигнала ГВГ
системы $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при 293 К

состав x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.55	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	1000	450	260	220	200	120	90	50	30	10	1.5	0.5

Значения $I_{2\omega} = 10^{-2} I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ являются нижней границей ГВГ большинства оксидов и солей с ацентричной структурой [32]. Но в ряде веществ выше точки перехода в centrosymmetric фазу величина $I_{2\omega}$ превышает это значение на один—два порядка, т. е. может быть равной ~ 1 . К ним относятся дипольсодержащие системы, включающие антисегнетоэлектрики и сегнетоэлектрики в centrosymmetric фазах. Кроме того, в этих случаях интенсивность ГВГ после точки перехода спадает с температурой по экспоненциальному закону $I_{2\omega} \sim \exp(E_d/kT)$. Здесь E_d — энергия образования полярного кластера в centrosymmetric в целом среде. В параэлектрических фазах «смятия» E_d составляет ~ 1 эВ, в антисегнетоэлектрических фазах она падает до 0.05—0.2 эВ [33].

Действительно, из рис. 6, а видно, что интенсивность сигнала ГВГ для образца $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ в широком диапазоне температур меньше значения 1.0 для кварцевого эталона, а энергия активации полярных микрообластей (кластеров) для областей I и II (рис. 8, б) соответствует 0.05 и 0.2 эВ, что характерно для антисегнетоэлектрических состояний. По излому на кривой видно, что антисегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температуре $T_C = 190^\circ\text{C}$ (463 К). Для твердых растворов с $y > 0.8$ по данным диэлектрических измерений переход в антисегнетоэлектрическое состояние имеет место при температурах < 273 К.

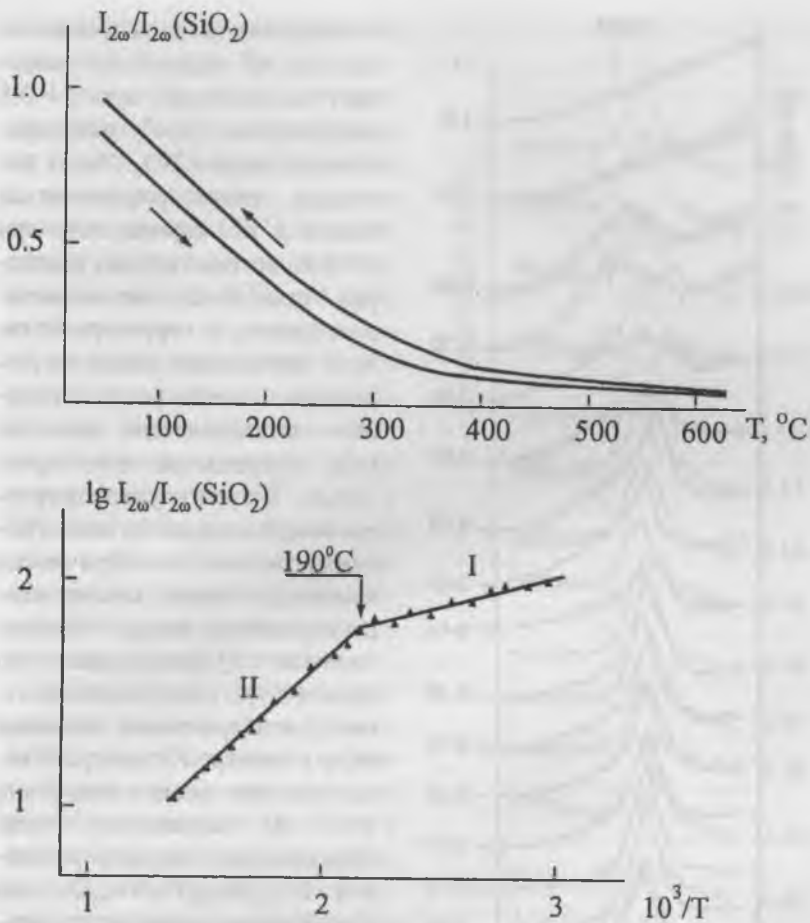


Рис. 6. Температурная зависимость ГВГ в centrosимметричной фазе $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

Соответственно МВК в спектре КР четко проявляются для составов с $y = 0-0.8$, а при $y \geq 0.8$ линия с частотой 905 см^{-1} , соответствующая валентным мостиковым колебаниям $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$, запрещенным в КР для идеальных centrosимметричных октаэдров, вообще отсутствует (рис. 7), и в этой области спектра наблюдается широкий континуум.

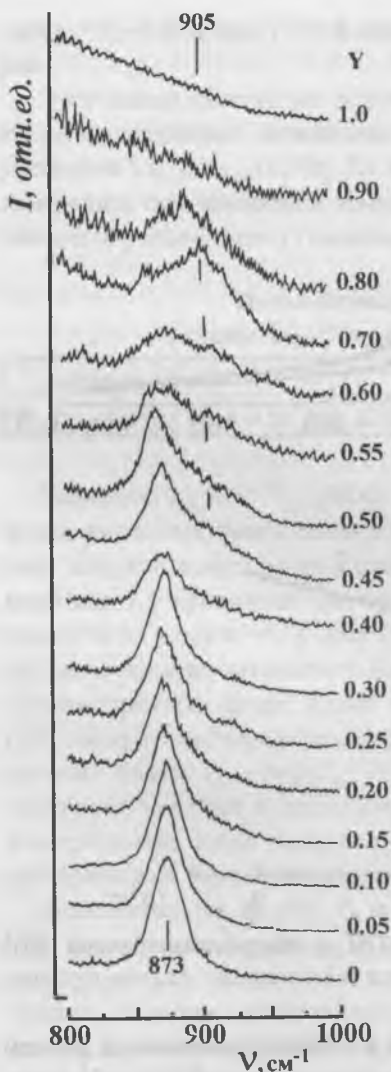


Рис. 7. Концентрационные изменения в спектрах КР системы твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ в области валентных мостиковых колебаний $\text{Nb}(\text{Ta})\text{—O—Nb}(\text{Ta})$. $T = 293 \text{ K}$.

Отсутствие этой линии в спектре КР однозначно указывает на наличие при $y > 0.8$ центра симметрии у октаэдрического аниона VO_6 . Такая ситуация может реализоваться только в том случае, если при $y > 0.8$ система твердых растворов становится антисегнетоэлектриком, в структуре которого дипольные моменты отдельных нецентросимметричных октаэдрических анионов VO_6 направлены антипараллельно. В этом случае структуру, построенную из нецентросимметричных октаэдрических анионов, в целом можно охарактеризовать неким «эффективным» (усредненным по кристаллу) центросимметричным октаэдрическим анионом VO_6 , в спектре КР которого валентное мостиковое колебание V—O—V запрещено. Таким образом, для твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при $y > 0.8$ наблюдается тип дипольного упорядочения, характерный для антисегнетоэлектрического состояния системы. В системе $\text{TR Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ морфотропный фазовый переход АСЭ—СЭ фаза наблюдается при $x = 0.015$, по данным [34, 35]. Соответственно, линии МВК не проявляются при $x < 0.15$ и

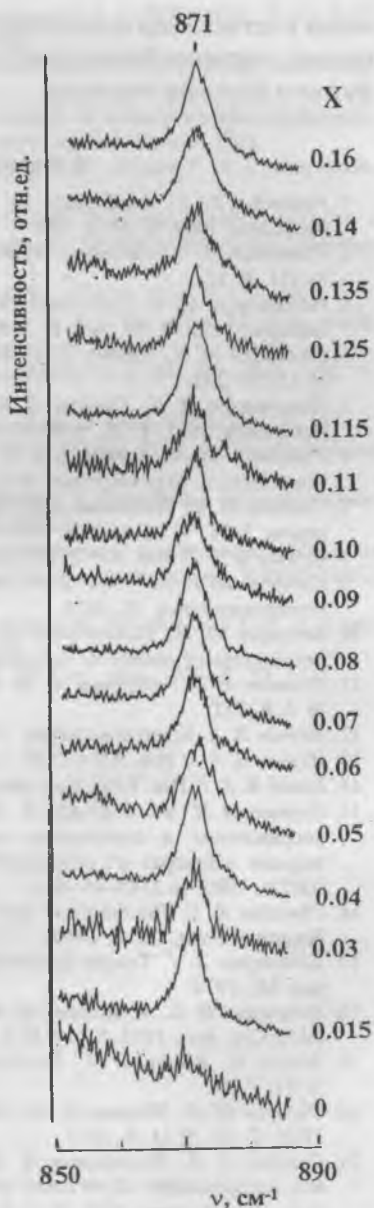
вполне отчетливо наблюдаются при $x \geq 0.015$ (рис. 8).

Более того, линии, соответствующие МВК, чувствительны не только к переходу от систем с антипараллельным расположением диполей (АСЭ) к системам с параллельным расположением диполей (СЭ), но даже к образованию полярных кластеров в centrosymmetricной в целом среде, как это происходит при нарушении трансляционной инвариантности в расположении катионов Nb^{5+} и Ta^{5+} в ТР $NaTa_yNb_{1-y}O_3$. Правда, в этом случае относительная интенсивность линий, обусловленных МВК, примерно на порядок меньше, чем в СЭ системах.

С этой точки зрения, исследование спектров КР в области МВК может оказаться весьма информативным методом для изучения полярных кластеров в параэлектрических фазах сегнетоэлектриков вблизи температуры перехода в неполярную фазу, а также для изучения особенностей дипольного упорядо-

Рис. 8. Концентрационные изменения в спектрах КР системы твердых растворов $Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3$ в области валентных мостиковых колебаний Nb(Ta)—O—Nb(Ta).

$T = 293$ К.



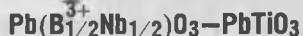
чения в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами (например, магнониобата свинца) во всей температурной области диффузного фазового перехода.

Список литературы

1. *Palatnikov M. N., Serebryakov Yu. A., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T.* // *Ferroelectrics*. 1989. № 90. P. 177.
2. *Palatnikov M. N., Voloshina O., Serebryakov Yu. A. et al.* // *Ferroelectrics*. 1992. № 131. P. 227.
3. *Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Сандлер В. А. и др.* // *Неорганические материалы*. 1997. V. 33. № 9. P. 1135.
4. *Palatnikov M. N., Sandler V. A., Serebryakov Yu. A. et al.* // *Ferroelectrics*. 1992. № 131. P. 293.
5. *Палатников М. Н., Сандлер В. А., Серебряков Ю. А. и др.* // *Неорганические материалы*. 1992. Т. 28. № 9. С. 1995.
6. *Palatnikov M. N., Borman K. J.* // *V. Actual Physical and Chemical Problems of Ferroelectrics*. Riga University of Latvia. 1991. № 559. P. 34.
7. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т.* // *Неорганические материалы*. 1998. V. 35. № 2. P. 213.
8. *Исупов В. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1983. 186 47. P. 559.
9. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л., 1971.
10. *Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария*. М., 1985.
11. *Архипов М. А., Медовой А. И.* // *Неорганические материалы*. 1995. V. 31. № 7. P. 952.
12. *Исупов В. А.* *Кристаллография*. 1959. V. 1. № 4. P. 603.
13. *Исупов В. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1958. V. 22. № 12. P. 1504.
14. *Боков В. А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1993. № 6. P. 25.
15. *Куприянов М. Ф., Сервулли В. А., Коган В. Л., Резниченко Л. А.* *Эффекты упорядочения и особенности формирования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах со структурой перовскита*. Ростов-на-Дону. Деп. в ВИНИТИ. 1985. № 2142-85. 40 с.
16. *Christian K. V.* *The theory of transformations in metals and alloys*. Pt 1, Oxford: Pergamon Press, Ch. 6. 1974.
17. *Хачатурян А. Г.* *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*. М., 1974.
18. *Редичкина Н. Б., Куприянов М. Ф., Дудек Ю. Д., Абдулвахимов К. Д.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. V. 59. № 9. P. 85.
19. *Sidorov N., Palatnikov M., Serebryakov Yu. et al.* // *Ferroelectrics*. 1996. V. 188. № 31. P. 14.
20. *Сидоров Н. В., Мельник Н. Н., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А.* // *ФТТ*. 1995. V. 37. № 11. P. 3477.
21. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Калинин В. Т.* *Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»*. Александров, 1997. V. 1. P. 375.

22. *Ракитин Ю. В., Митрофанов В. М., Сидоров Н. В.* // ЖПС. 1991. Т. 55. № С. 693. (Деп ВИНТИ 05.05.91. № 1802–В91)
23. *Аболития И. В., Виноградов И. С., Фрейдфельд Э. Ж.* // Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 10. С. 1726.
24. *Сидоров Н. В., Красюков Ю. Н., Мухтаров Э. И.* Спектроскопия комбинационного рассеяния света молекулярных кристаллов. Апатиты, 1998.
25. *Сидоров Н. В., Красюков Ю. Н., Мухтаров Э. И., Жижин Г. Н.* // Хим. физика. 1982. № 10. С. 1320.
26. *Мухтаров Э. И., Красюков Ю. Н.* Статический ориентационный беспорядок в кристаллах тригалогенозамещенного метана // Препринт Института спектроскопии РАН, № 4. 1992.
27. *Rocchiccioli–Deltcheff G.* // Spectrochim. Acta, 1973. V. 29A. № 1. P. 93.
28. *Улинжеев А. В., Смотряков В. Г., Фесенко О. Е.* // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков, Ростов–на–Дону, 1989. Т. 1. С. 90. 90.
29. *Sadel A., Von der Muhll R., Ravez J., Hagenmuller P.* // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. № 11. P. 1789.
30. *Iwasaki H., Ikeda T.* // J. of the Phys. Soc. of Japan. 1963. V. 18. № 2. P. 157.
31. *Луцевич А. Б., Исупова Е. Н., Исупов В. А., Урбан Т. П.* // Неорганические материалы. 1986. V. 22. № 3. P. 464.
32. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. М.: МДНТП, 1984. 21 с.
33. *Стефанович С. Ю.* // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 48.
34. *Шилкина Л. А., Резниченко Л. А., Куприянов М. Ф., Фесенко Г. Е.* // Журн. Техн. Физики. 1977. Т. 47. № 10. С. 2173.
35. *Резниченко Л. А., Шилкина Л. А.* // Изв. АН Сер., Физ. 1975. V. 39. 1118.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ



А. Штернберг, Л. Шебановс, Дж. Ямашита, М. Антонова,
М. Ливиньш, И. Шорубалко

Введение

Проблемы сосуществования кристаллически неэквивалентных фаз различной симметрии, особенности возникновения двойниковых структур и их взаимопревращений при различных внешних воздействиях представляют собой по-прежнему несомненный научный интерес. Классическим объектом подобного рода являются сегнетоэлектрические твердые растворы, обладающие так называемыми морфотропными границами — областями перехода на фазовых диаграммах двухкомпонентных систем различных симметрий. Впервые подобные области сосуществования, практически не зависящие от температуры, обнаружены на примере фазовой диаграммы твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, где при определенном соотношении компонентов наблюдается сосуществование ромбоэдрической $R3m$ и тетрагональной $P4mm$ фаз [1, 2]. Также выяснилось, что в морфотропной области (МО) или вблизи ее границ наблюдаются аномалии физических, в частности, электромеханических свойств [3]. В дальнейшем был получен и исследован целый ряд двойных систем (в большинстве случаев одним из компонентов является титанат свинца — РТ), обладающих аналогичными свойствами образования морфотропных областей, например, $\text{PSN} - \text{PT}$ [4], $\text{PMN} - \text{PT}$ [5—7], $\text{PST} - \text{PT}$ [6, 8], $\text{PYbN} - \text{PT}$ [7, 9], и также многокомпонентных систем (тройных и более), например $\text{PSN} - \text{PMN} - \text{PT}$ [10]. Как правило, наблюдалось сосуществование фаз с $P4mm$ и $R3m$ симметрий, и особенности их кристаллографических свойств и фазовых диаграмм в настоящее время изучены весьма детально. В то же время вопрос возможности других комбинаций кристаллографически неэквивалентных фаз изучен недостаточно. Так, например, в работе [9] показана возможность получения твердых растворов $\text{PYbN} - \text{PT}$, в которых наблюдается морфотропная фазовая граница (МФГ) между фазами с симметрией $Bmm2$ и $P4mm$.

Настоящая работа посвящена получению и исследованию особенностей новых, аналогичных [9] двойных систем твердых рас-

творов $(1-x)\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ —PLuNT и $(1-x)\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ —PErNT, установлению кристаллографических характеристик, свойств фазовых диаграмм и их связи с макроскопическими характеристиками соответствующих твердых растворов.

Методика эксперимента

Все исследованные в настоящей работе твердые растворы PLuNT и PErNT получены методом термохимических реакций в твердой фазе, причем применялся как обычный метод смешения оксидов, так и синтез через промежуточную фазу типа вольфрамита $\text{V}^{3+}\text{NbO}_4$ [11]. Различные стадии технологического цикла показаны на рис. 1. Керамические образцы изготовлялись при помощи метода горячего прессования, причем температуры процесса подбирались в зависимости от конкретного соотношения компонентов: например, в случае системы PLuNT от 950°C до 1100°C для $x < 0.2$ и $x > 0.7$ и 930°C — 1050°C для $0.2 < x < 0.7$. С целью компенсации потери свинца при синтезе шихты в исходную смесь добавлялся некоторый избыток PbO сверх стехиометрии: 1 вес. % для PLuNT и 3 вес. % для PErNT, соответственно. В последнем случае выбор определялся более высокой температурой синтеза.

Кристаллографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН—УМ1 с использованием CoK_α излучения, фильтруемого при помощи Fe фильтра. Для определения параметров элементарной ячейки исследовалась группа дифракционных линий 200, 220, 222 и их составляющих, причем при значительном перекрытии при расчетах применялась специальная вычислительная программа. Диэлектрические параметры определялись на приборе НР 4284, пьезосвойства исследовались методом резонанса—антирезонанса при помощи анализатора импеданса НР 4194А.

Результаты исследований

1. Фазовые диаграммы и кристаллографические свойства

Система $(1-x)\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PLuNT). Анализ расщепления дифракционных линий 200, 220, 222 согласно методике [12, 16], проведенной для чистого ниобата лютеция PLuN, указывает на псевдомоноклинный характер искажения примитивной элементарной ячейки. Соответствующий расчет с использованием

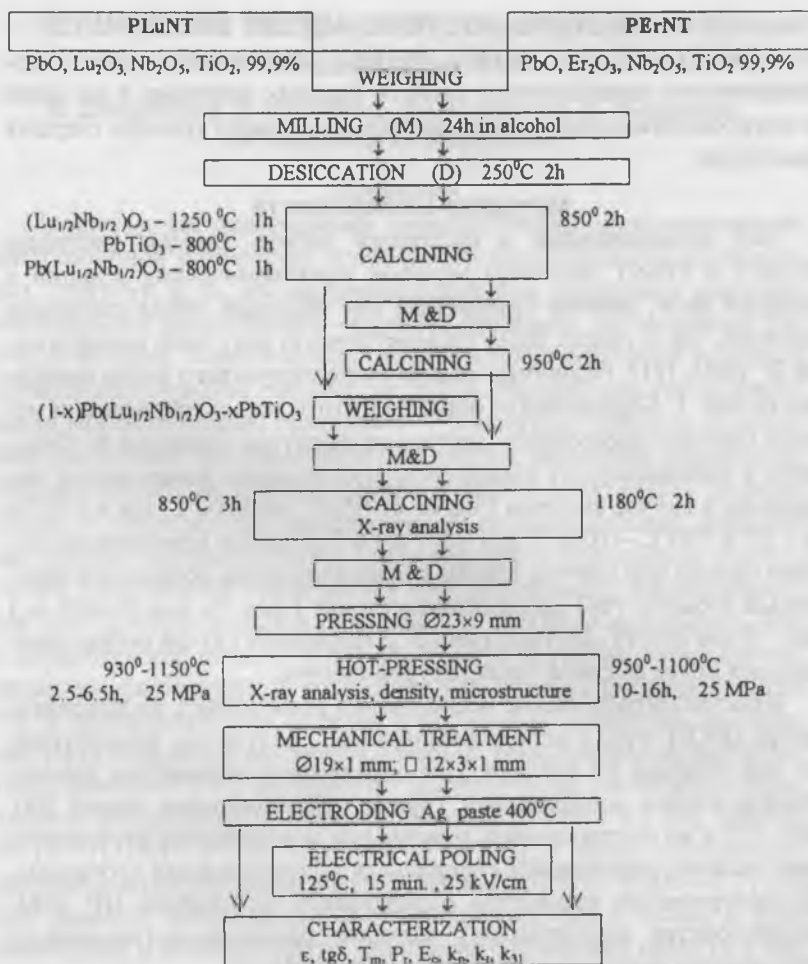


Рис. 1. Этапы технологического цикла изготовления и измерения физико-химических параметров керамических твердых растворов систем PLuNT и PErNT.

известных выражений для $1/d^2$ [13, 16], приводит к следующим значениям линейных и угловых параметров: $a = c = 4.150 \text{ \AA}$, $b = 4.119 \text{ \AA}$, $\beta = 90.43^\circ$, что близко к значениям, приведенным в [14]. Про-

странственная группа PLuN и составов с $x < 0.3$ — $Bmm2$, что соответствует истинной ромбической ячейке.

Связь между обоими семействами параметров (ромбоэдрической p и моноклинной m фаз) определяется соотношениями $a_p = 2a_m \sin \beta / 2$; $b_p = 2a_m \cos \beta / 2$; $c_p = b_m$ [3]. На дифрактограммах PLuN наблюдаются четко выраженные сверхструктурные линии, указывающие на дальнейшее упорядочение ионов Lu^{3+} и Nb^{5+} в В-подрешетке перовскитной структуры. При увеличении содержания титаната свинца в твердых растворах параметр дальнего порядка уменьшается: соответственные отношения интегральных интенсивностей I_{111}/I_{200} уменьшаются от 0.919 для $x = 0$ до 0.054 для $x = 0.3$.

Общий вид разреза фазовой диаграммы PLuNT при комнатной температуре приведен на рис. 2, а. Привлекает к себе внимание интересная особенность концентрационной зависимости моноклинного угла β — при $x \approx 0.2$ значение β проходит через минимум (рис. 3, а), соответствующее расщепление линии 222 находится в пределах точности эксперимента $\Delta\beta = \pm 0.02$, что позволяет характеризовать соответствующие составы как псевдокубические.

Морфотропная область, определяемая по исчезновению или появлению составляющей соответствующей фазы в сложном профиле дифракционной линии 200, наблюдается для составов в области концентраций $x = 0.38$ — 0.49 (рис. 2, а). При $x \approx 0.41$ количественное объемное соотношение моноклиной и тетрагональной фаз М/Т приблизительно совпадает (морфотропная фазовая граница — МФГ) в пределах точности $\pm 10\%$. При изменении сверхстехиометрического оксида свинца в исходной шихте МФГ сдвигается: например, для 0 вес. % PbO эквивалентное количество М и Т фаз наблюдается при $x = 0.39$. Указанное свойство еще раз подтверждает чрезвычайно большую чувствительность структурных параметров свинецсодержащих перовскитов к потерям свинца на разных стадиях изготовления сегнетоэлектрической керамики.

Чистый PLuN является антисегнетоэлектриком [15]. По аналогии с системой $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ можно ожидать появление дополнительных промежуточных фаз со стороны малых значений $x < 0.1$. Поскольку шаг концентрационных изменений в не МО в нашей работе составлял $\Delta x = 0.1$, то вопрос о наличии особенностей фазовой диаграммы при малых значениях x остается открытым.

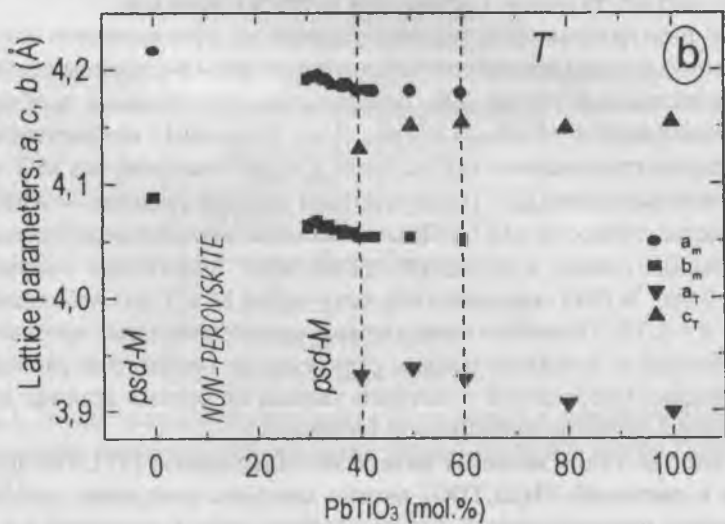
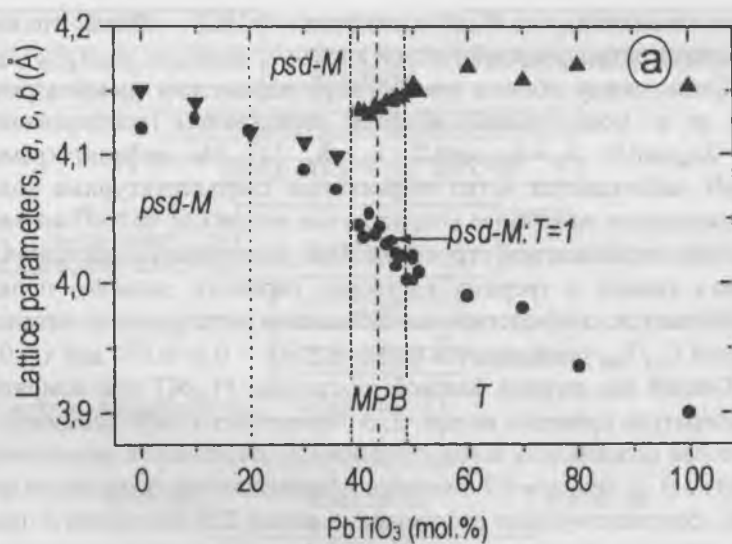


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$ (a); и $(1-x)\text{PErN}-x\text{PT}$ (b) при комнатной температуре; a, b, c — линейные параметры решетки.

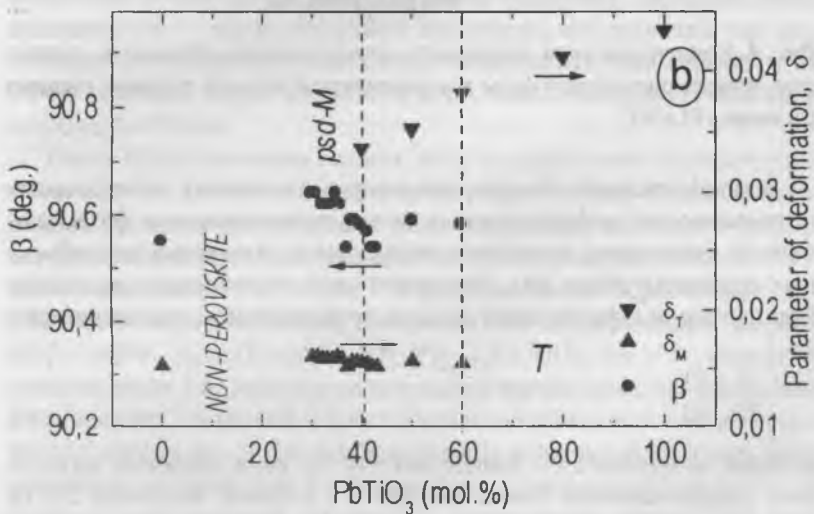
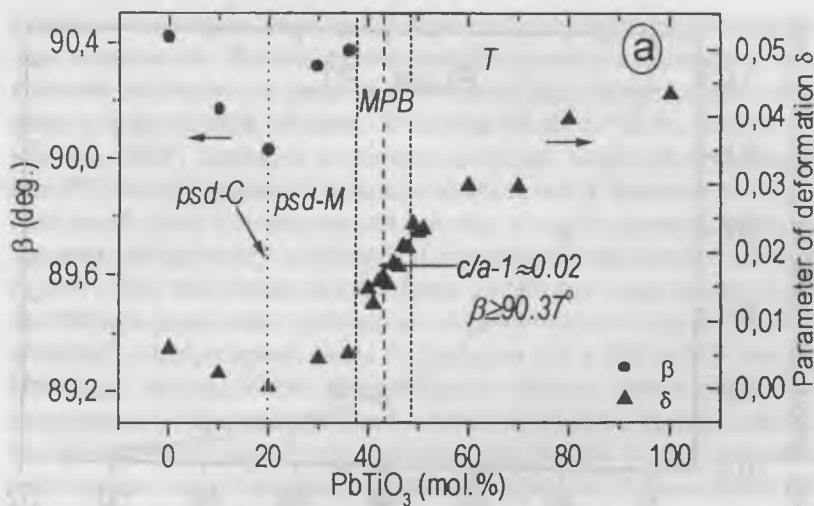


Рис. 3. Концентрационные зависимости моноклинного угла β и однородного параметра деформации δ систем твердых растворов $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$ (a), $(1-x)\text{PErN}-x\text{PT}$ (b). $T = 20^\circ\text{C}$.

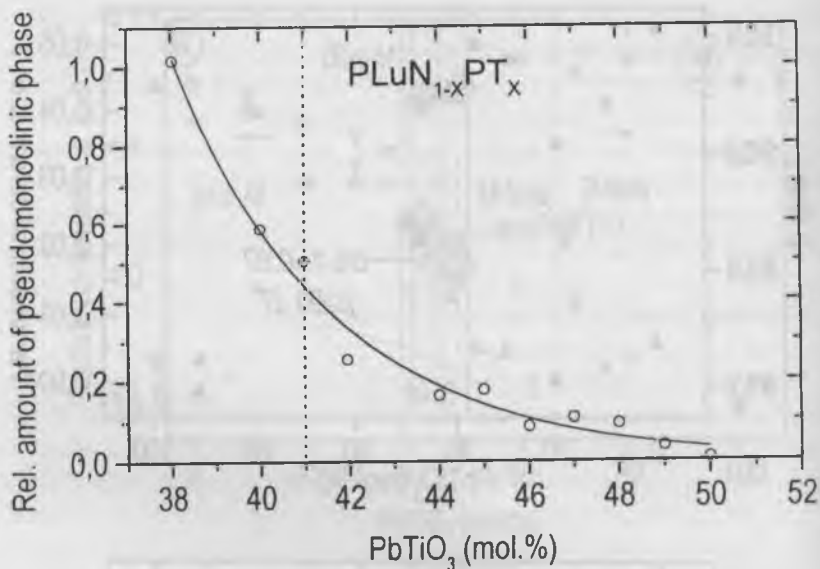


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительного объемного количества псевдомоноклинной фазы в морфотропной области системы твердых растворов PLuNT.

В морфотропной области, анализируя отношения интегральных интенсивностей дифракционных линий, принадлежащих фазам различной симметрии, возможно определение относительных объемных количеств обеих фаз. Указанное свойство основано на известном из теории структурного анализа приближенном соотношении:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2},$$

которое выполняется с точностью $\pm 10\%$, если сложный мультиплет дифракционных линий находится в угловом интервале 2θ , не превышающем величину порядка 1.5° . Используя вышеприведенные соображения и наши экспериментальные данные, на рис. 4 приводится зависимость объемной концентрации моноклинной фазы от количества мол. % PT в керамике. Из рис. 4 следует, что в рассматриваемом случае не выполняется так называемое правило

рычага — линейная зависимость концентрации фазы от концентрации компонента. В этом случае концентрация x компонента, при которой наблюдаются равные количества фаз, соответствует середине морфотропной области. В случае PLuN $x = 0.41$, соответствующее МФГ, сдвинуто в сторону меньших значений концентрации РТ, что указывает на большую стабильность зародышей тетрагональной фазы в моноклинной матрице в морфотропной области. Укажем на еще одну особенность кристаллографических свойств PLuNT . При измерении полуширины дифракционных линий группы 200 при различных x обнаружено их уширение в морфотропной области — полуширина равна 0.5° (шкала 2θ) в МО и 0.3° вне ее. Известно, что подобного рода эффекты обычно связывают с возникновением микронапряжений и/или изменением размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. В рассматриваемом случае, вероятно, имеют место оба эффекта. Уменьшение областей когерентного рассеяния свидетельствует о наличии областей различной симметрии в пределах зерна керамики, альтернативная возможность — зерна различной симметрии, исключается, так как, согласно результатам исследования микроструктуры керамики на СЭМ, величина зерна сохраняет практически постоянную величину порядка 5—6 мкм.

Ниже будет показана важная роль модификации составов системы PLuNT для оптимизации электрофизических свойств материала. Рассмотрим основные закономерности влияния модификаторов на фазовую диаграмму PLuNT на примере гетеровалентного замещения $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$. Предполагается образование дефектного твердого раствора согласно стехиометрической формуле $(1-x)\text{Pb}_{1-3/2y}\text{La}_y(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_{3-x}\text{Pb}_{1-3/2y}\text{La}_y\text{TiO}_3$, где y — молярная концентрация La. Замещение свинца на лантан сдвигает МО в сторону меньших значений x (расширяется тетрагональная область фазовой диаграммы — рис. 5). Увеличение количества La у при фиксированном x приводит к уменьшению тетрагональности $c/a - 1$, в области концентраций $y = 0-0.05$ уменьшение происходит приблизительно по линейному закону — $1.7 \cdot 10^{-3}$ на 1 мол. % замещения на La. Для сравнения спонтанных деформаций различной симметрии вводится понятие так называемого однородного параметра деформации δ [16]. В случае тетрагонального искажения

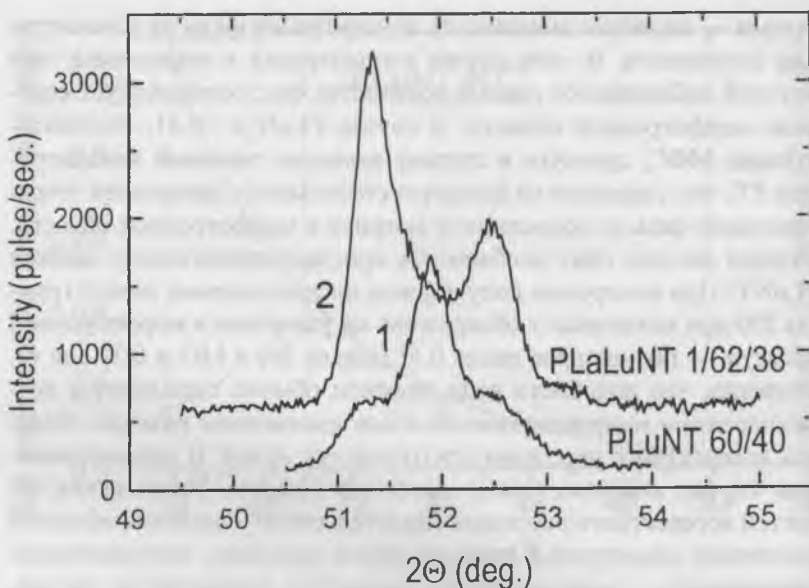


Рис. 5. Влияние замещения $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ на положение морфотропной области системы твердых растворов $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$. 1 — мультиплет 200 состава PLuNT 60/40, соответствующий морфотропной области; 2 — тетрагональный мультиплет 200 состава PLaLuNT 1/62/38, указывающий на сдвиг морфотропной области. Для наглядности кривая 1 приведена в масштабе 1:3.

$\Delta = (2/3)(c/a - 1)$, для моноклинного случая $\Delta = (a/b \sin\beta)^{1/3}(1 - \cos\beta)^{1/2} - 1$. Отметим, что в отличие от классической системы PZT, в области морфотропного МФГ сохраняются сравнительно большие величины спонтанной деформации элементарной ячейки $2/3(c/a - 1) \geq 4/3 \cdot 10^{-2}$; $\beta \geq 90.37^\circ$ (рис. 2, а, 3, а).

Система $(1-x)\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PErNT). Чистый ниобат эрбия $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PErN) характеризуется пространственной группой $Bmm2$ (псевдомоноклинная примитивная ячейка). Применяя методику расчета, аналогичную вышерассмотренной для PLuN, получены следующие значения линейных и угловых параметров: $a = c = 4.2161 \text{ \AA}$; $b = 4.0869 \text{ \AA}$, $\beta = 90.55^\circ$. Отметим, что, насколько нам известно, о возможности получения соединения PErN ранее не сообщалось. Повышенное значение моноклинного

искажения, большое значение параметра решетки c (имеет место $c_{\text{PErN}} \gg c_{\text{PT}}$), наличие лишь только слабых сверхструктурных линий обуславливают отличие кристаллографических свойств и особенностей фазовой диаграммы PErNT по сравнению с PLuNT (рис. 2, б, 3, б). Отметим, что синтез твердых растворов по методу промежуточной фазы вольфрамит не приводит к образованию твердых растворов (даже после 3-го синтеза с общим временем 24 ч). Согласно рентгеновским данным, продукт реакции представляет собой механическую смесь обоих компонентов в соответствующей пропорции. Ввиду этого все данные по PErNT определены на твердых растворах (соответственно горячепрессованной керамике), полученных по методу смешения оксидов. В системе PErNT не наблюдается 100 % область образования перовскитных твердых растворов. В области концентраций 10—20 мол. % PT дифрактограммы указывают на наличие смеси неперовскитных фаз, не поддающихся четкой идентификации. Отсутствие дальнего упорядочения в В-подрешетке для составов с $x = 30$ —80 мол. % PT является другой особенностью системы PErNT. Наблюдаются большие значения спонтанных деформаций как в тетрагональной, так и в моноклинной области фазовой диаграммы (рис. 3, б). Большая величина спонтанной деформации сохраняется также в морфотропной области, соответствующей значениям концентрации $x = 0.4$ —0.6. МФГ находится в области концентраций $x = 0.48$ —0.52. Моноклинный угол β в зависимости от концентрации меняется незначительно с тенденцией некоторого увеличения в интервале $x = 0.3$ —0.4.

В рамках настоящей работы была предпринята попытка получения соединения $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ и исследования свойств системы твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. К сожалению, в отличие от данных [16], примененные нами методики синтеза не привели к положительному результату. Причины ухудшения условия образования соединений $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ в ряду $\text{B} = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Ho}$ будут обсуждены ниже.

2. Диэлектрические свойства

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ системы $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$ для различных значений x приведены на рис. 6. Приближаясь к морфотропной области со стороны чистого

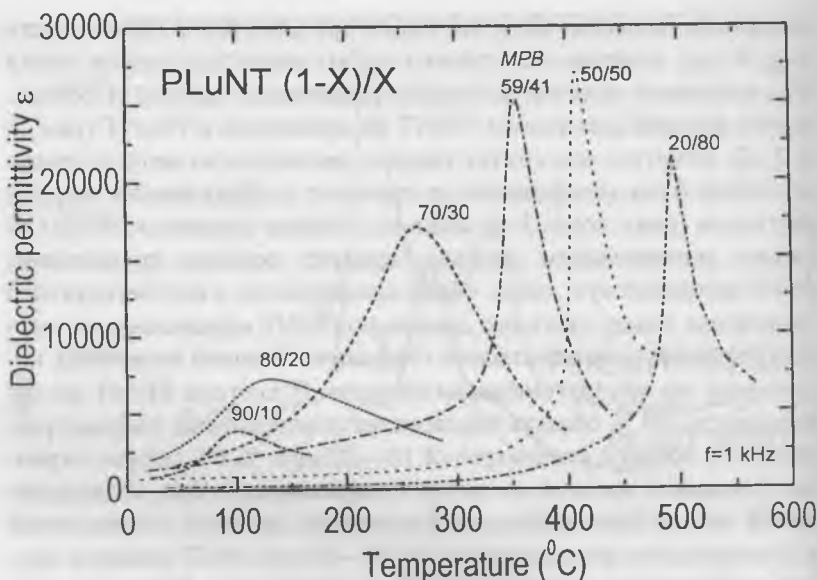


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в системе твердых растворов $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$ для различных концентраций x .

PLuN, пиковые значения ϵ увеличиваются и достигают величины 25 000 для составов вблизи МФГ при $x = 0.41$. Высокие значения сохраняются вплоть до $x = 0.5$ ($\epsilon = 26\,500$). Концентрационная зависимость температуры максимума ϵ T_m приводится на рис. 7. Минимум T_m наблюдается при $x = 0.1$, вблизи МФГ — $T_m > 350^{\circ}\text{C}$. Величина T_m для PLuNT является наивысшей среди известных для двойных систем твердых растворов $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3-\text{PT}$. В чистом PLuN при температуре $\sim 258^{\circ}\text{C}$ наблюдается фазовый переход из антисегнетоэлектрической в парафазу (рис. 9, вставка). В области концентраций $0.1 < x < 0.3$ установлена выраженная диэлектрическая дисперсия (сдвиг T_m в сторону высоких температур и уменьшение значений ϵ при увеличении частоты измерения), характерное для релаксоров (рис. 8).

Отметим также аналогию в концентрационных зависимостях $T_m(x)$ для систем PLuNT и PYbNT. Зависимость $T_m(x)$ коррелирует

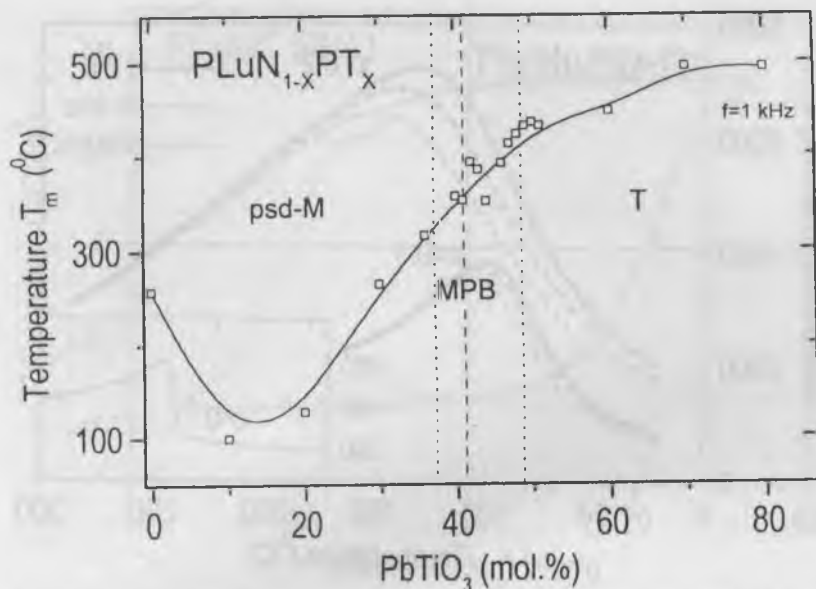


Рис. 7. Концентрационная зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости ϵ в системе твердых растворов $(1-x)PLuN-xPT$. Частота измерения 1 кГц.

с наличием минимума в концентрационных зависимостях однородного параметра деформации (см. выше — рис. 3, б); меньшему значению однородного параметра деформации соответствуют более низкая температура T_m . Последнее свойство, по-видимому, является общим для перовскитных сегнето- и антисегнетоэлектриков в целом.

Остаточная поляризация $P_{ост}$ для составов вблизи МФГ достигает относительно высоких значений — 34 мкКл/см^2 ; коэрцитивное поле E_c равно 22 кВ/см . Характерная петля диэлектрического гистерезиса приводится на рис. 9.

Для твердых растворов, модифицированных La, при увеличении концентрации лантана T_m уменьшается от значения 357°C для немодифицированного состава $x = 0.40$ до $T_m = 260^\circ\text{C}$ при введении 5 мол. % La согласно стехиометрической формуле дефектного твердого раствора, приведенной выше. При увеличении количества вво-

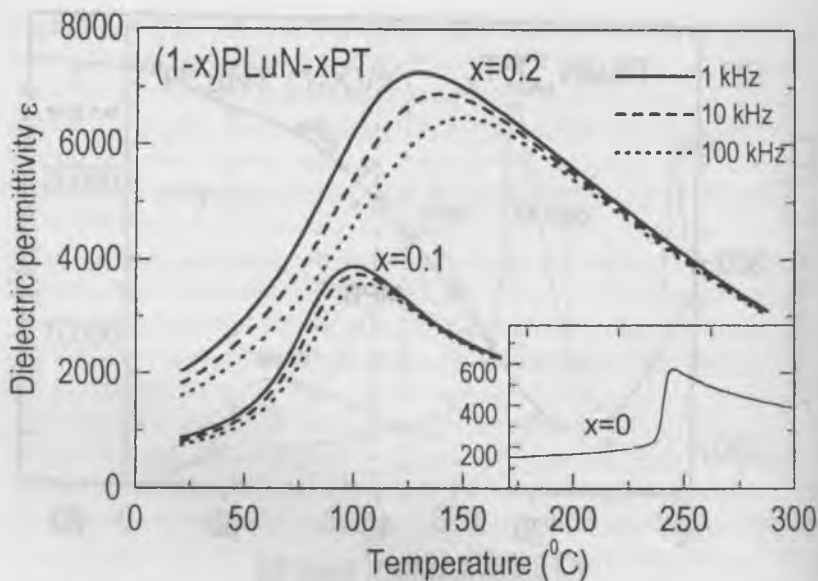


Рис. 8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в системе твердых растворов $(1-x)\text{PLuN}-x\text{PT}$ при различных частотах измерения:

Вставка — температурная зависимость ϵ для чистого PLuN.

димого La пиковые значения ϵ уменьшаются до 5000—6000, одновременно наблюдается постепенное размытие кривых температурных зависимостей $\epsilon(T)$. Чистый ниобат эрбия PErN характеризуется относительно низкими значениями $\epsilon \approx 100$ при комнатной температуре, и ФП из антисегнетоэлектрической в парафазу при $T_m \approx 305^\circ\text{C}$ — зависимость $\epsilon(T)$ с характерным для АСЭ гистерезисом на кривых нагрев—охлаждение приводится на рис. 10. Высокая проводимость и отсутствие оптимальной микроструктуры для образцов, доступных для измерений в настоящее время, затрудняют получение достоверных данных по температурным зависимостям ϵ в системе PErNT. Работа продолжается, и более детально настоящий вопрос будет рассмотрен в отдельной статье.

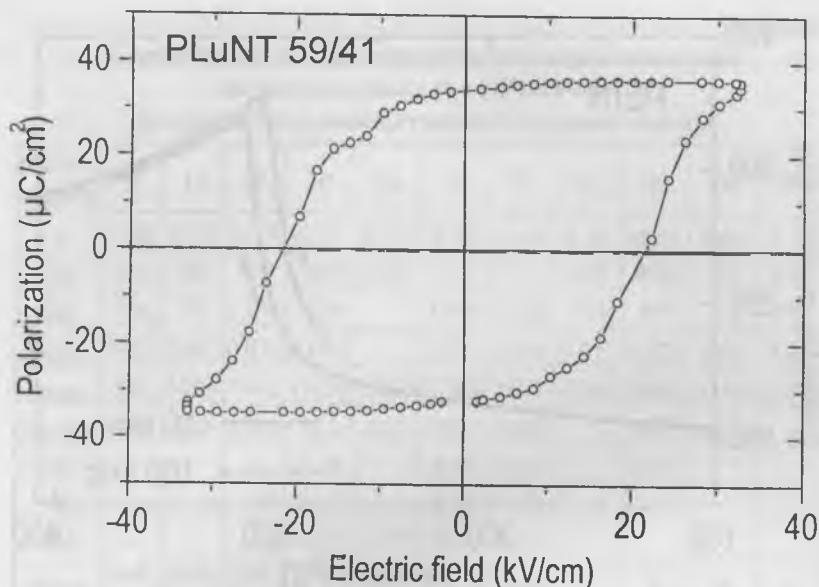


Рис. 9. Петля диэлектрического гистерезиса для керамики PLuNT 59/41. $T = 20^\circ\text{C}$; квазистатический режим.

3. Пьезоэлектрические свойства

В таблице приводятся концентрационные зависимости коэффициентов электромеханической связи (радиального k_p , толщинного k_t и поперечного k_{31} в системе $(1-x)\text{PLuN}—x\text{PT}$. Коэффициенты достигают максимального значения при концентрации компонентов, соответствующей МФГ: $k_p = 0.63$, $k_t = 0.48$, $k_{31} = 0.35$ при $x = 0.41$. Твердые растворы, полученные по стехиометрической формуле без применения избытка оксида свинца в исходной шихте, характеризуются более низкими электромеханическими характеристиками: при $x = 0.38$ (соответствует $M:T = 1$), $k_p = 0.54$; $k_t = 0.43$.

В заключение укажем, что как и для всех свинецсодержащих перовскитных систем в целом, макроскопические свойства твердых растворов PLuNT, PErNT чрезвычайно чувствительны к параметрам синтеза, горячего прессования, наличию сверхстехиометрического оксида свинца в исходной шихте, а также выбору и количеству модифицирующих добавок.

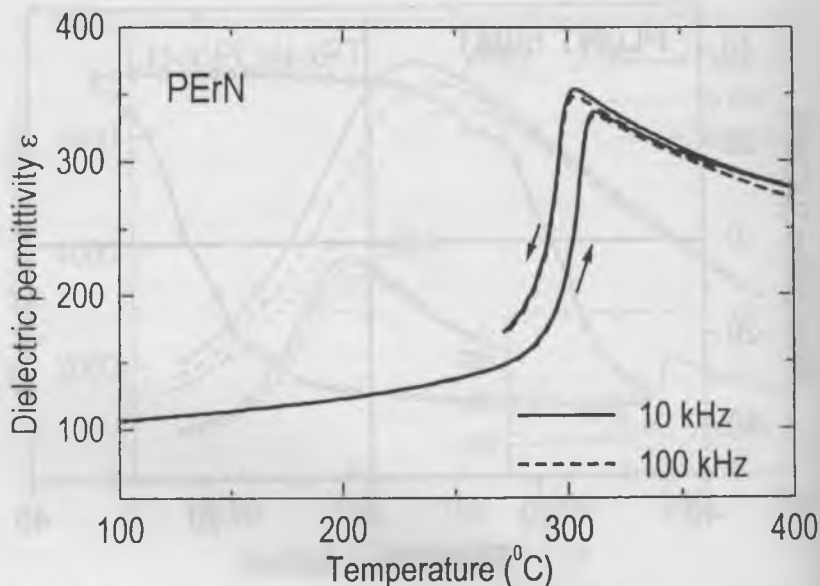


Рис. 10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ соединения $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.

Обсуждение результатов

При обсуждении результатов настоящей работы ограничимся двумя, по нашему мнению, наиболее существенными аспектами.

1. Известно, что процесс макроскопической поляризации сегнетоэлектрической керамики представляет собой переориентацию полярных осей отдельных кристаллитов под действием внешнего электрического поля в направления, разрешенные симметрией структуры и вместе с тем наиболее близкие к направлению поля. Таким образом, поляризация частично раздвойниковывает керамику, одновременно происходит частичная монодоменизация структуры путем 180° -ных переориентаций доменов и переориентаций, отличных от 180° , зависящих от симметрии кристаллической структуры и приводящих к возникновению междоменных и межзеренных напряжений, затрудняющих процесс поляризации. В работе [17] проведен расчет максимально достигаемой поляризации кера-

Структурные и электрофизические характеристики
двойной системы (1 - x)PLuN-xPT
при различных концентрациях титаната свинца

PbTiO ₃ , мол. %	0	10	20	30	36	40	41	50	60	70	80
ρ	8.80	8.79	8.69	8.51	8.50	8.42	8.44	8.16	8.24	7.68	7.76
T_m	258	100	129	265	316	357	353	436	448	495	494
ϵ_{20}	126	750	2238	1429		1936	1228	713	477	723	198
$\text{tg}\delta$	0.012	0.047	0.070	0.054	—	0.043	0.044	0.011	0.022	0.02	0.03
ϵ_{max}	580	3896	7311	17135	17633	11800	25376	26500	8607	6100	21500
$\epsilon_{20}(\text{п})$	119	590	1990	814	907	1005	1083		477		
k_p				0.38		0.52	0.66		0.20		
k_t				0.41		0.42	0.48				
k_{31}				0.21	0.270	0.28	0.35				
Фаза	psd- M	psd- M	psd- M	psd- M	psd- M	psd- M+T	MPB	T	T	T	T
I_{111}/I_{200}	0.919	0.545	0.299	0.054	0	0	0	0	0	0	0

ρ — плотность горячепрессованной керамики (г/см³); T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости ($^{\circ}\text{C}$); ϵ_{20} , $\epsilon_{20}(\text{п})$ — диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре неполяризованной и поляризованной керамики; ϵ_{max} — пиковое значение диэлектрической проницаемости (частота измерения ϵ во всех случаях 1 кГц); $\text{tg}\delta_{20}$ — диэлектрические потери при комнатной температуре ($f = 1$ кГц); k_p , k_t , k_{31} — коэффициенты электромеханической связи для радиальной, толщинной и поперечной мод, соответственно; psd-M — псевдомоноклинная фаза, T — тетрагональная фаза, MPB — морфотропная фазовая граница (МФГ); I_{111}/I_{200} — отношение интегральных интенсивностей (сверхструктура).

мики по отношению к монокристаллу, предполагая полную переориентацию доменов различной симметрии в направлении поля. Показано, что предельно достигаемую поляризацию следует ожидать в случае моноклинного искажения исходной кубической ячейки. Соответствующее значение равно 0.912 при числе эквивалент-

ных направлений [110], равном 12; при уменьшении числа возможных эквивалентных направлений (8 для ромбоэдрического и 6 для тетрагонального искажения) максимально достигаемая поляризация керамики уменьшается и составляет 0.866 и 0.831 для эквивалентных направлений [111] и [001], соответственно. Учитывая наличие морфотропной области в исследованной системе $(1-x)\text{PLuNT}-x\text{PT}$, где наблюдается сосуществование тетрагональной (число эквивалентных направлений [001] равно 6) и ромбических фаз, для керамических зерен в МО число эквивалентных направлений спонтанной поляризации возрастает до 18. Очевидно указанное свойство является основным, определяющим высокие значения электромеханических параметров поляризованной керамики. Выше было показано, что в системе PLuNT в МО сохраняется большая величина спонтанной деформации ячейки δ . Можно предположить, что уменьшение δ путем модификации, приведет к уменьшению сегнетожесткости материала и дальнейшее повышение электромеханических характеристик. Проведенное гетеровалентное замещение $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ показало, что в этом случае действительно возможно снижение δ . К сожалению, одновременно происходит сдвиг морфотропной области, что в рамках настоящей работы не позволило получить модифицированные лантаном составы, соответствующие МО. Более детальные исследования влияния модифицирования будут проведены отдельно.

В заключение отметим, что гетеровалентное модифицирование перспективно еще в одном аспекте. Вакансии, возникающие в положении А перовскитной структуры ABO_3 облегчают процессы переключения доменов за счет уменьшения междоменных напряжений [3]. Последнее является дополнительным аргументом в пользу перспективности дополнительных исследований влияния модификаторов на пьезохарактеристики сегнетокерамики системы PLuNT.

2. Ужесточение условий синтеза соединений $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}, \text{Nb}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$ в ряду $\text{B} = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Ho}$ вплоть до невозможности получения в рамках примененных нами технологических приемов соединения $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, по нашему мнению, объясняется геометрическими особенностями близкой к плотноупакованной кристаллической структуры рассматриваемых соединений. Учитывая величины ион-

ных радиусов 0.93 Å, 0.96 Å и 0.97 Å, соответственно для ионов Lu^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , можно рассчитать величину толеранс-фактора $t = (R_A + R_O)/\sqrt{2}(R_B + R_O)$.

Постепенно уменьшающиеся низкие значения $t = 0.83; 0.82; 0.81$ находятся на границе области существования перовскитных фаз и указывают на значительную напряженность связей В—О в октаэдре BO_6 . Очевидно, что в случае $\text{Pb}(\text{Ho}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ происходит перенапряжение связей и перовскитная структура ABO_3 становится термодинамически нестабильной.

Выводы

1. Изучены кристаллографические, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства впервые полученных керамических твердых растворов системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PLuNT), изготовленных методом горячего прессования (930°C — 1130°C ; 25 МПа).

2. Чистый PLuNT ($x = 0$) характеризуется дальним упорядочением ионов Lu^{3+} и Nb^{5+} в подрешетке В перовскитной структуры; при температуре $T_m \sim 258^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход из антисегнетоэлектрической в парафазу.

3. При комнатной температуре характер искажения элементарной ячейки меняется от псевдомоноклинного (М) для $0 \leq x \leq 0.38$ до тетрагонального (Т) при $x > 0.49$. В области концентраций $x \approx 0.2$ ячейка псевдокубическая (моноклинный угол β отличается от 90° в пределах точности эксперимента $\pm 0.02^\circ$).

4. В интервале концентраций $x = 0.38$ — 0.49 обнаружена морфотропная область (МО) сосуществования псевдомоноклинной и тетрагональной фазы. Состав, соответствующий морфотропной фазовой границе (равенству объемных концентраций М и Т фаз), характеризуется значением $x = 0.41$. В морфотропной области не выполняется правило рычага для концентрационной зависимости объемного количества фаз.

5. В морфотропной области сохраняется сравнительно большая величина спонтанной деформации ячейки $(c/a - 1) \geq 0.02$; $\beta \geq 90.37^\circ$, что макроскопически проявляется как сегнетожесткость соответствующих материалов. Для состава PLuNT 59/41 вблизи МФГ величина остаточной поляризации $P_{\text{ост}}$ характеризуется значением 34 мКл/см^2 , коэрцитивное поле E_c равно 22 кВ/см .

6. Модификация твердых растворов PLuNT ионами La^{3+} с целью уменьшения сегнетожесткости приводит к сдвигу морфотропной области в сторону чистого $\text{Pb}(\text{Lu}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Аналогичная тенденция наблюдается при уменьшении количества сверхстехиометрического PbO в исходной шихте.

7. Для керамики в интервале концентраций $0.1 \leq x \leq 0.3$ обнаружена диэлектрическая дисперсия и размытие фазового перехода — характерное свойство релаксорных материалов.

8. Наивысшие значения электромеханических коэффициентов $k_p = 0.63$, $k_t = 0.48$, $k_{31} = 0.36$ в системе $(1-x)\text{PLuNT}-x\text{PT}$ достигаются для составов вблизи МФГ при $x = 0.41$. Это объясняется большим количеством кристаллографически возможных направлений спонтанной поляризации элементарной ячейки.

9. Система твердых растворов PLuNT, характеризующаяся высоким значением электромеханической связи и наивысшей среди известных свинецсодержащих систем $\text{Pb}(\text{B}^{3+}\text{B}^{5+})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ температурой фазового перехода $T_m > 350^\circ\text{C}$, представляет собой перспективную материальную основу для создания высокотемпературных преобразователей и устройств микроперемещения как в обычном, так и тонкопленочном исполнении.

10. Впервые получены керамические твердые растворы системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PErNT). Твердые растворы со структурой перовскита образуются в области концентраций $0.3 \leq x \leq 1$. Впервые полученный чистый $\text{Pb}(\text{Er}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ характеризуется пространственной группой $Bmm2$. Параметры псевдомоноклинной ячейки $a = c = 4.2161 \text{ \AA}$; $b = 4.0869 \text{ \AA}$; $\beta = 90.55^\circ$. При температуре $T_m = 305^\circ\text{C}$ происходит антисегнетоэлектрический фазовый переход в парафазу.

11. Морфотропная область для системы PErNT соответствует широкому интервалу концентраций $0.4 \leq x \leq 0.6$. Равенство количеств M и T фаз наблюдается при концентрациях $x = 0.48-0.52$.

Благодарность

Авторы благодарны Научному Совету Латвии и др. К. Хайаши (Hayashi Chemical Ltd., Киото, Япония) за поддержку настоящей работы.

Список литературы

1. Shirane G., Suzuki K. // J. Phys. Soc. Japan. 1952. V. 77. P. 333.
2. Sawaguchi E. // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. P. 615.
3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
4. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 4652.
5. Zhang Q. M., Zhao J., Cross L. E. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 6. P. 3186.
6. Lee J. F., Viehland D. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 6. P. 3451.
7. Guo H. K., Fu G., Tang X. G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. L297.
8. Burton B. P., Cohen R. E. // Phys. Rev. B 1995. V. 52. № 2. P. 792.
9. Yamamoto T., Ohashi S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 34. P. 5349.
10. Yamashita Y., Harada K., Tao T., Ichinose N. // Integrated Ferroelectrics. 1996. V. 13. P. 9.
11. Swartz S. L., Shrouf T. R. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. p. 1245.
12. Куприянов М. Ф., Филиппов В. С., Вeneвцев Ю. Н. и др. // Кристаллография. 1963. Т. 8. Вып. 3. С. 356.
13. Вeneвцев Ю. Н., Соловьев С. П., Жданов Г. С. // Заводск. лаборат. 1961. Т. 27. С. 1079.
14. Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 31. № 7. С. 1079.
15. Вeneвцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 255 с.
16. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 247 с.
17. Baerwald H. G. // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 480.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$**

*М. Я. Дамбекалне, К. Я. Борман, А. Р. Штернберг, А. И. Медовой,
М. К. Антонова*

Введение

Релаксаторные материалы типа $PbV'B''O_3$, где позицию V' занимает Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , In^{3+} и др., а позицию B'' — Nb^{5+} , Ta^{5+} , имеют широкое применение в микроэлектронике и оптоэлектронике.

Ранее нами исследовались $PbSc_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ (PSN), $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN), $PbMg_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) и их бинарные твердые растворы и было выявлено, что их диэлектрические, пьезоэлектрические, электрооптические и электрострикционные свойства привлекают особое внимание с точки зрения практического применения этих материалов [1—7]. Целесообразным является продолжение исследований этих материалов, изготовленных в виде керамики.

В PMN размытый фазовый переход сопровождается максимумом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при температуре $T_{ce} \cong 0^\circ C$, в PSN фазовый переход менее размыт и осуществляется в интервале температур $80-110^\circ C$ в зависимости от степени упорядоченности материала [8]. PZN по традиционной керамической технологии приготовления не получен в поликристаллическом виде со структурой перовскита, однако монокристаллы имеют фазовый переход при температуре $140^\circ C$ [9]. Установлено, что при высоком давлении ($20 \text{ кбар}/\text{см}^2$) можно получить поликристаллический PZN со структурой перовскита, однако такая структура метастабильна [9].

Целенаправленным является изучение твердых растворов тройной системы PSN—PZN—PMN, и в проведенной работе решались задачи:

- 1) выяснить возможности получить твердые растворы со структурой перовскита в тройной системе PSN—PZN—PMN;
- 2) разработать оптимальные режимы синтеза и спекания керамических образцов твердых растворов PSN—PZN—PMN со структурой перовскита;
- 3) изучить физико-химические свойства керамических образцов.

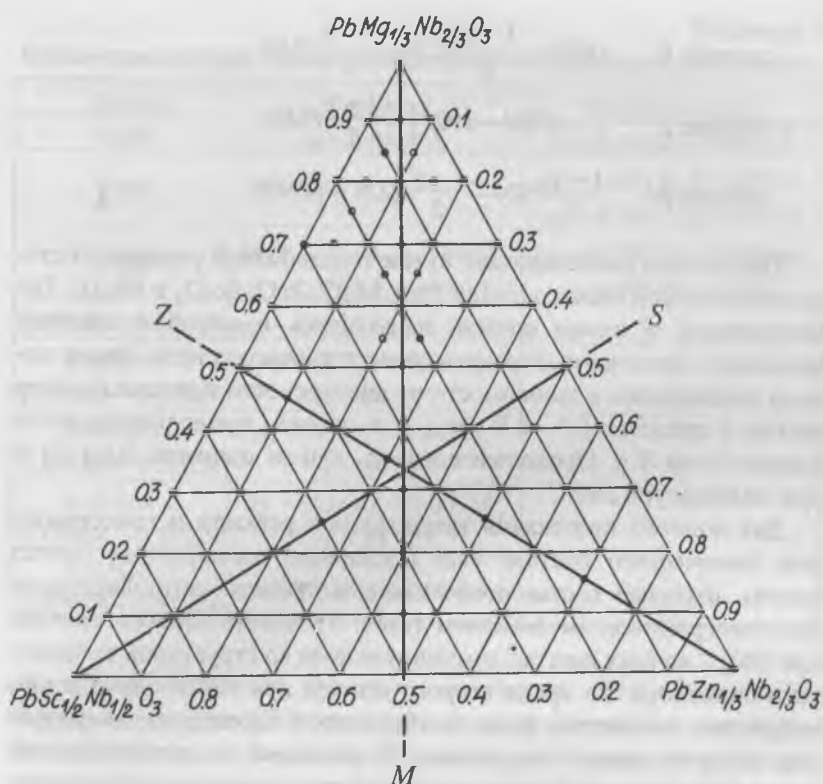


Рис. 1. Концентрационная диаграмма твердых растворов тройной системы PSN—PZN—PMN; в настоящем исследовании представлены данные по трем сечениям — *S*, *Z*, *M*.

Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов PSN—PZN—PMN. Нами впервые синтезированы тройные твердые растворы PSN—PZN—PMN, получены керамические образцы и исследованы их свойства. Синтезированы составы по всему концентрационному треугольнику с интервалом 5—10 мол. %, однако в рамках настоящего сообщения представляем исследования составов, лежащих на 3 сечениях (рис. 1):

$$\text{сечение } S: \quad x\text{PSN} - \frac{1-x}{2}\text{PZN} - \frac{1-x}{2}\text{PMN}$$

$$\text{сечение } Z: \quad 1 - z\text{PSN} - z\text{PZN} - \frac{1-z}{2}\text{PMN}$$

$$\text{сечение } M: \quad \frac{1-y}{2}\text{PSN} - \frac{1-y}{2}\text{PZN} - y\text{PMN}$$

Шихта была синтезирована путем твердофазной реакции из стехиометрической смеси оксидов PbO, MgO, ZnO, Sc₂O₃ и Nb₂O₅. Гомогенизация и помол шихты проводились в шаровой агатовой мельнице с агатовыми шарами в среде этилового спирта. Время помола подбиралось в зависимости от дисперсности порошка (размер частиц в пределах 0.3—0.8 мкм), и в среднем продолжительность помола была 8 ч. Продолжительность сушки шликера была 24 ч при температуре 250°C.

Для полного протекания твердофазной реакции и гомогенизации химического состава был предпринят трехкратный синтез шихты. Фазовый состав после каждого синтеза контролировался рентгенографическим анализом (табл. 1). После первого синтеза при 800°C во всех шихтах доминирует фаза со структурой кубического пироклора. Во время второго синтеза при 900°C значительно возрастает количество фазы со структурой перовскита, концентрация которой зависит от состава. В растворах с преобладающей долей PZN (более 0.8 мол. доли) имеется повышенное количество фазы со структурой кубического пироклора. Третий синтез проводился при 1000°C. После третьего синтеза шихты составов на сечениях *S* и *M* в основном состоят из фазы со структурой перовскита (табл. 2, 3).

Отличаются твердофазные реакции для составов на сечении *Z*. После первого синтеза состав с концентрацией $z = 0.8$ содержит только 7 % фазы со структурой перовскита. С уменьшением концентрации PZN в твердом растворе, количество фазы со структурой перовскита резко возрастает и достигает 83 % ($z = 0.2$). После второго синтеза (при 900°C) количество перовскитной фазы увеличивается и достигает 86 % ($z = 0.2$). После третьего синтеза (1000°C) количество фазы со структурой перовскита продолжает возрастать, и в отдельных случаях можем получить однофазный материал со

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки фазы со структурой перовскита

Состав	Керамика	Монокристаллы
PMN	$a = 4.0458 \text{ \AA}$	$a = (4.0462 + 0.001) \text{ \AA}$
PZN		$a_R = 4.053 \text{ \AA}, R = 89^\circ 45',$ $a_R = 4.063 \text{ \AA}, \alpha = 89^\circ 55'$
PSN	$a_R = 4.077 \text{ \AA}, \alpha = 89.92,$ $a_R = 4.0783 \text{ \AA}, \alpha = 89.91^\circ$	$a_R = (4.0823 + 0.0004) \text{ \AA},$ $\alpha = (89.89 + 0.02)^\circ$
0.7PSN—0.3PZN	$a_R = 4.0756 \text{ \AA}, \alpha = 89.93^\circ$	
0.8PSN— 0.1PMN—0.1PZN	$a_R = (4.073 + 0.01) \text{ \AA},$ $\alpha = 89.92^\circ$	
0.6PSN— 0.2PMN—0.2PZN	$a_R = (4.066 + 0.002) \text{ \AA},$ $\alpha = 89.92^\circ$	
0.4PSN— 0.3PMN—0.3PZN	$a_R = (4.0648 + 0.001) \text{ \AA},$ $\alpha = 89.92^\circ$	
0.2PSN— 0.4PMN—0.4PZN	$a_R = (4.058 + 0.001) \text{ \AA}$	

структурой перовскита. Отметим, что чистый $\text{PZl}\text{\AA}$ и твердые растворы, содержащие $\text{PZl}\text{\AA}$ более 0.8 мол. доли, не удалось синтезировать со структурой перовскита. В процессе по традиционной керамической технологии, как показали наши ранее проведенные исследования, протекает только первая часть твердофазной реакции, в результате которой образуется пириониобат свинца, со структурой кубического пирохлора. Следовательно, здесь нарушается непрерывный ряд твердых растворов в системе $\text{PSl}\text{\AA}—\text{PZl}\text{\AA}—\text{Pml}\text{\AA}$.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

При разработке режимов твердофазного синтеза тройных твердых растворов $\text{PSl}\text{\AA}—\text{PZl}\text{\AA}—\text{Pml}\text{\AA}$ провели термографический анализ соответствующих составов. Исследования ДТА в температурном интервале $20^\circ—1100^\circ\text{C}$ проводили на дериватографе «МОМ».

Эндоэффекты анализируемых шихт (рис. 2) до 600°C связаны с диссоциацией карбонатов и гидратов, появившихся в процессе приготовления шихты, а также полиморфными превращениями PbO .

Таблица 2

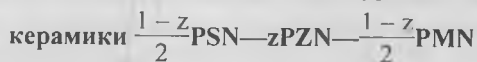
Относительное количество фазы со структурой перовскита, образовавшейся при различных температурах синтеза и обжига

керамики $x\text{PSN} - \frac{1-x}{2}\text{PZN} - \frac{1-x}{2}\text{PMN}$

Состав: x, мол. доли	Синтез, обжиг	Температура, °C	Время, ч	Количество перовскитной фазы, %
1.0 (PSN)	C ₁	900	4	75
	C ₂	1000	2	88
0.8	C ₁	800	4	21
	C ₂	900	2	85
	C ₃	1000	2	89
	O	1150	4	100
	O	1200	4	100
	O	1250	2	100
0.6	C ₁	800	4	28
	C ₂	900	2	90
	C ₃	1000	2	98
	O	1150	2	100
	O	1200	2	100
	O	1250	2	100
0.4	C ₁	800	3	23
	C ₂	900	2	80
	C ₃	1000	2	86
	O	1170	2	91
	O	1200	2	99
0.2	C ₁	800	2	17
	C ₂	900	2	85
	C ₃	1000	2	88
	O	1150	2	99
	O	1200	2	100
	O	1250	2	100

Таблица 3

Относительное количество фазы со структурой перовскита, образовавшейся при различных температурах синтеза и обжига



Состав: z, мол. доли	Синтез, обжиг	Температура, °С	Время, ч	Количество перовскитной фазы, %
0.8	C ₁	800	4	7
	C ₂	900	2	17
	C ₃	1000	2	20
	O	1150	4	30
	O	1200	4	38
	O	1250	2	26
0.6	C ₁	800	4	20
	C ₂	900	2	47
	C ₃	1000	2	71
	O	1150	2	82
	O	1200	2	86
	O	1250	2	84
0.4	C ₁	800	3	24
	C ₂	900	2	72
	C ₃	1000	2	86
	O	1170	2	92
	O	1200	2	96
0.2	C ₁	800	2	32
	C ₂	900	2	86
	C ₃	1000	2	100
	O	1150	2	100
	O	1200	2	100
	O	1250	2	100

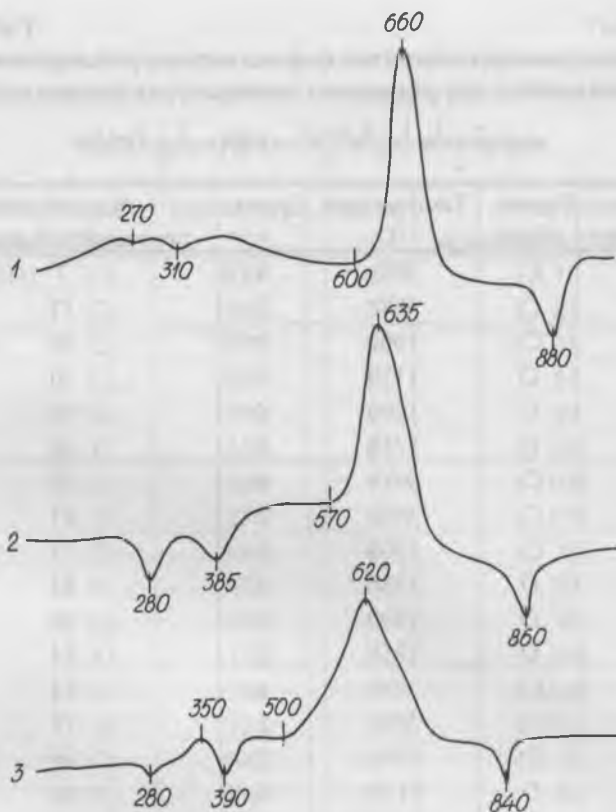


Рис. 2. Дифференциально термический анализ шихт твердых растворов. 1 — 0.1PSN—0.1PZN—0.8PMN (сечение *M*); 2 — 0.8PSN—0.1PZN—0.1PMN (сечение *S*); 3 — 0.1PSN—0.8PZN—0.1PMN (сечение *Z*).

Ярко выраженный экзоэффект в температурном интервале 620—660°C соответствует процессу взаимодействия оксида свинца с пентоксидом ниобия. Эндоэффект при температуре 840°—880°C соответствует плавлению PbO .

Сопоставление данных термического и рентгеноструктурного анализов с полученными нами ранее результатами изучения последовательности образования фаз в системе оксидов $PbO-Nb_2O_5$, а также с механизмом реакции образования PSN, PZN, PMN и др. [1,

10, 11] позволило установить, что на первой стадии синтеза (600—800°C) твердых растворов PSN—PZN—PMN происходит взаимодействие оксидов свинца и ниобия. Этот процесс сопровождается образованием промежуточных соединений с различными молекулярными соотношениями $\text{PbO:Nb}_2\text{O}_5$ (3:2, 2:1, 3:1), имеющих структуру пирохлора и характеризующихся кубической, ромбоэдрической и тетрагональной симметрией элементарной ячейки. В области температур 800—900°C промежуточные фазы начинают превращаться в твердые растворы со структурой перовскита. Следовательно, на основе изучения кривых ДТА удалось определить оптимальный режим синтеза, приводящий к наименьшей концентрации фазы пирохлора.

Получение керамических образцов

Керамические образцы тройных твердых растворов PSN—PZN—PMN получены двумя методами: 1) традиционной керамической технологией; 2) горячим прессованием. Спекание керамики горячим прессованием проводили при температуре 1150—1220°C в зависимости от состава (PMN и PZN — 1150°C, PSN — 1220°C) при давлении 200—250 кГ/см² (20 МПа) в течение 1—6 ч. Применение предварительного вакуумного прессования при температуре 900—950°C с 0.1—1.0-часовой выдержкой при давлении 20 МПа улучшает плотность керамики на 10 %. Температура спекания керамики традиционным керамическим методом на 20—50°C ниже горячего прессования. Более плотная керамика получена методом горячего прессования по сравнению с обычным керамическим методом, что составляет соответственно 98—99 % и 96—97 % от теоретически возможной плотности. Общая пористость при обычной керамической технологии составляет 1.5—3.0 %, причем основная часть приходится на закрытую пористость. Образцы практически имеют нулевую открытую пористость и водопоглощение. Технология горячего прессования уменьшает закрытую пористость (общая пористость 0.5—1.0 %).

Керамические образцы, содержащие PZN более 0.8 мол. доли, имеют высокую пористость (около 10 %).

Дополнительно введенное PbO сверх стехиометрии способствует уплотнению керамики. Присутствие жидкой фазы PbO интенсифицирует процесс спекания керамики. В случае традиционной ке-

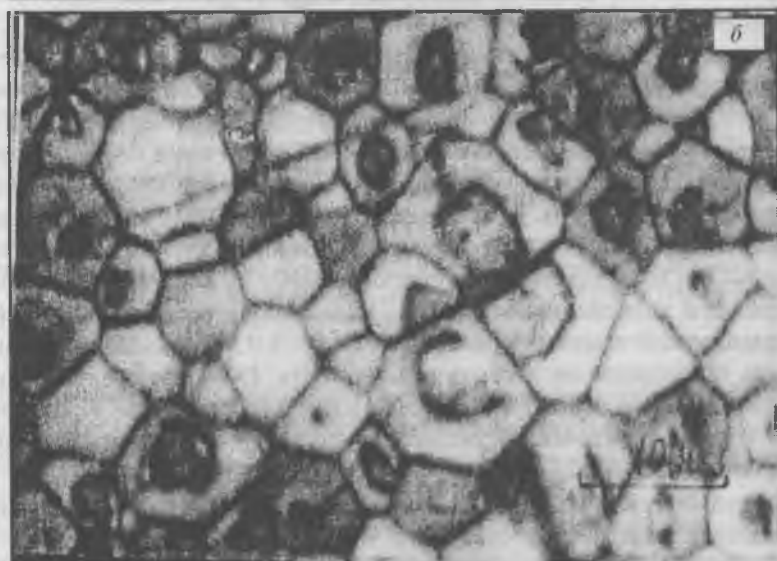
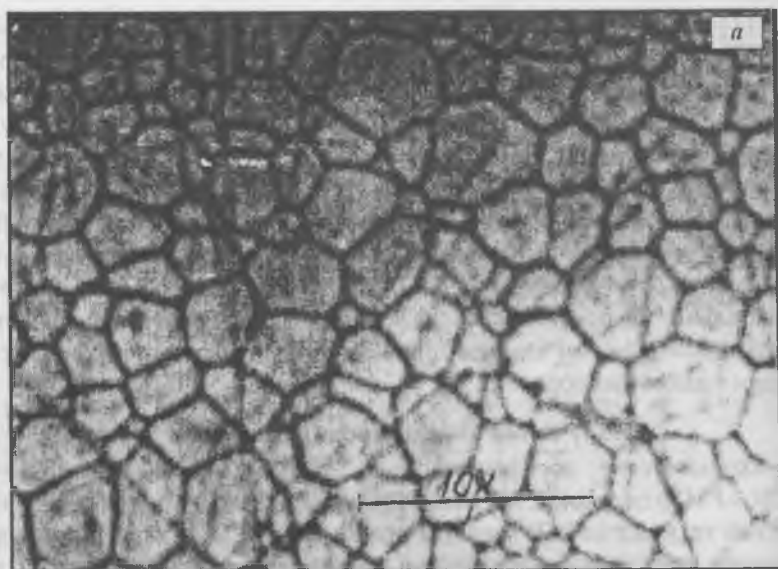
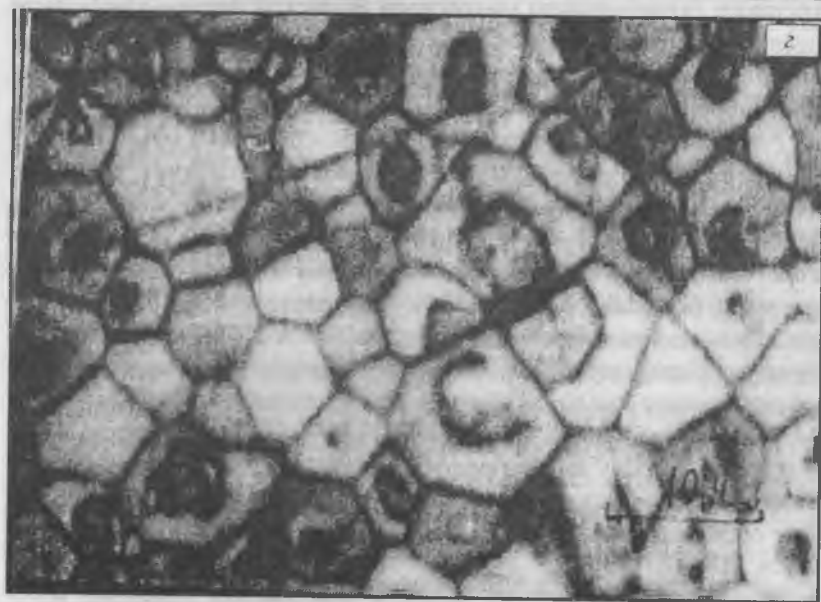
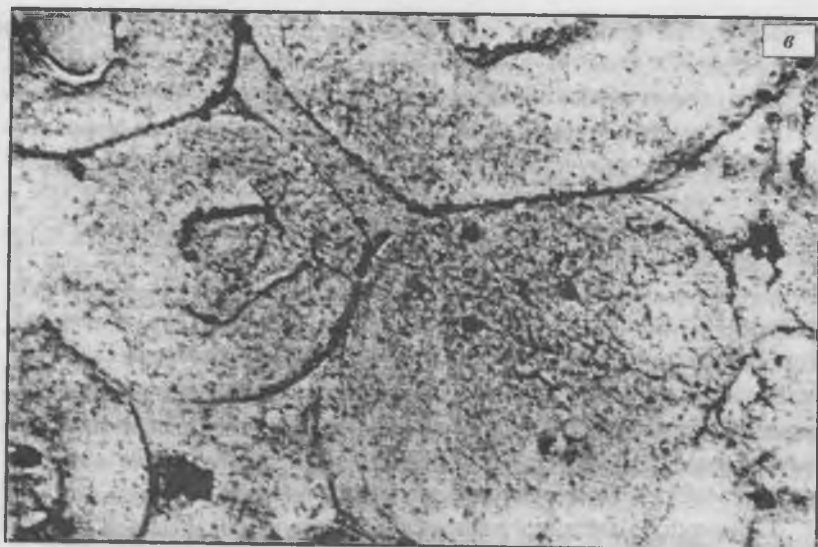


Рис. 3. Микроструктуры полированных поверхностей керамических образцов.
a — 0.8PSN—0.1PZN—0.1PMN (микроскоп МИН-8, увеличение 1425×); *б* — 0.1PSN—
0.1PZN—0.8PMN (микроскоп МИН-8, увеличение 1425×);



в — 0.1PSN—0.1PZN—0.8PMN (сканирующий микроскоп «Jeol», увеличение 6000 \times);
з — 0.1PSN—0.1PZN—0.8PMN (сканирующий микроскоп «Jeol», увеличение 20 000 \times).

рамической технологии количество сверхстехиометрического PbO составляет 1—2 вес. %, а для горячего прессования — 2—3 вес. %.

Для керамических образцов при комнатной температуре определены параметры элементарной ячейки (использовался дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α) (табл. 1). Для сравнения приведены размеры элементарных ячеек чистых соединений PSN, PMN и PZN (для монокристалла). При уменьшении концентрации PSN в твердых растворах сечения S от $x = 0.8$ мол. д. до $x = 0.2$ мол. д. структура меняется с ромбоэдрической на кубическую ($x = 0.2$). Параметры элементарной ячейки уменьшаются от $a_R = 4.0783 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 89.91^\circ$ ($x = 1$) до $a_R = 4.0648 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 89.92^\circ$ ($x = 0.4$). При комнатной температуре PSN и PZN (монокристалл) имеют перовскитную структуру с ромбоэдрическим искажением (сегнетоэлектрическая фаза), но PMN при комнатной температуре имеет кубическую перовскитную структуру (параэлектрическая фаза).

С помощью металлографического микроскопа МИН-8 и электронного сканирующего микроскопа Японской фирмы «Jeol» была исследована микроструктура керамических образцов. Образцы имеют средний размер зерен 3—7 мкм; с увеличением концентрации ионов скандия размер зерен уменьшается до 1—3 мкм (рис. 3, а). Размеры пор меньше размеров зерен — порядка 1 мкм. Структура зерен хорошо сформирована, упаковка зерен плотная, распределение по размерам равномерное, пористость ничтожная. Размеры зерен керамики, полученной горячим прессованием, уменьшаются до 2—5 мкм, и упаковка зерен становится более плотной и менее пористой (меньше 1—1.5 %). Интерес вызывают образования внутри зерен, изображающие как бы ядро зерна и напоминающие наружную форму зерна (рис. 3, б, в, г). Микроструктура получена с полированного разлома образца, и ее изучение при увеличении $1425\times$ (рис. 3, б), $6000\times$ (рис. 3, в) и $20\,000\times$ (рис. 3, г) не позволило выяснить природу внутривзерновых образований. Возможно, здесь особым образом проявляются поверхностные дефекты зерен, которые образуются в процессе спекания и формирования зерен керамики.

Применение технологии горячего прессования позволяет изготовить прозрачные образцы, светопропускание которых при толщине полированных пластинок 0.3 мм составляет 30 % ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

Твердые растворы с преобладающим содержанием PSN являются более перспективными для получения качественной прозрачной керамики, используемой в электрооптических применениях.

Диэлектрические свойства

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ изучены в слабых полях на частоте 1 кГц (рис. 4, 5, 6). Для чистого PSN диэлектрическая проницаемость в области максимума достигает высоких значений, $\epsilon_{\text{max}} = 25\ 000$ (керамика получена традиционным керамическим методом) (рис. 4). Введение PMN и PZN в одинаковых количествах (сечение S) вызывает незначительное уменьшение диэлектрической проницаемости от $\epsilon_{\text{max}} = 25\ 000$ ($x = 1$) до $\epsilon_{\text{max}} = 22\ 000$ ($x = 0.2$), а температура максимума T_{Ce} перемещается в сторону низких температур: T_{Ce} понижается от 98° до 35°C , соответственно.

Исследование твердых растворов сечения M позволяет установить закономерности (рис. 5): диэлектрическая проницаемость чистого PMN составляет $\epsilon_{\text{max}} = 18\ 000$, а $T_{\text{Ce}} \cong 0^\circ\text{C}$. Увеличение доли PZN и PSN в одинаковых количествах вызывает возрастание ϵ_{max} от $18\ 000$ ($y = 1$) до $\epsilon_{\text{max}} = 25\ 000$ ($y = 0.6$). При дальнейшем увеличении доли PZN и PSN ϵ_{max} понижается до $22\ 000$ ($y = 0.2$). При этом T_{Ce} перемещается в сторону высоких температур и достигает $T_{\text{Ce}} = 57^\circ\text{C}$ ($y = 0.2$). Это, очевидно, связано с более высокими значениями T_{Ce} для PSN и PZN: 98°C и 140°C , соответственно.

Рассмотрим закономерности изменений ϵ и $\text{tg}\delta$ для твердых растворов сечения Z (рис. 6). Чистый PZN в поликристаллическом виде со структурой перовскита по традиционной керамической технологии не получен. PZN со структурой перовскита получен только в виде монокристаллов с температурой максимума $T_{\text{Ce}} = 140^\circ\text{C}$ [9]. В твердых растворах рассматриваемого сечения Z при постепенном понижении доли PZN ϵ_{max} возрастает от $\epsilon_{\text{max}} = 7\ 000$ ($z = 0.8$) до $\epsilon_{\text{max}} = 19\ 000$ ($z = 0.2$), а T_{Ce} понижается от 65°C до 35°C . Следовательно, изменения ϵ_{max} в керамике обусловлены взаимодействием PZN с ярко выраженными сегнетоэлектриками PSN и PMN, характеризующимися высокими значениями ϵ_{max} .

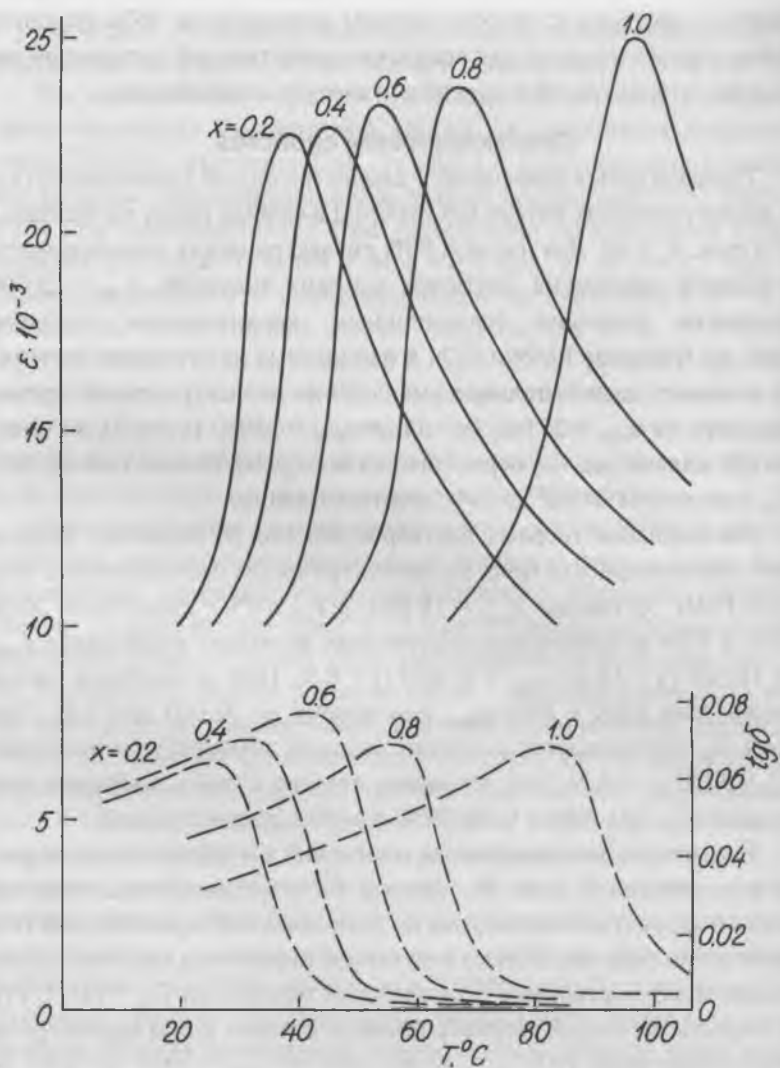


Рис. 4. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ для твердых растворов сечения S $x\text{PSN} - \frac{1-x}{2}\text{PZN} - \frac{1-x}{2}\text{PMN}$ при 1 кГц.
Цифры на кривых обозначают концентрацию PSN в мол. д.

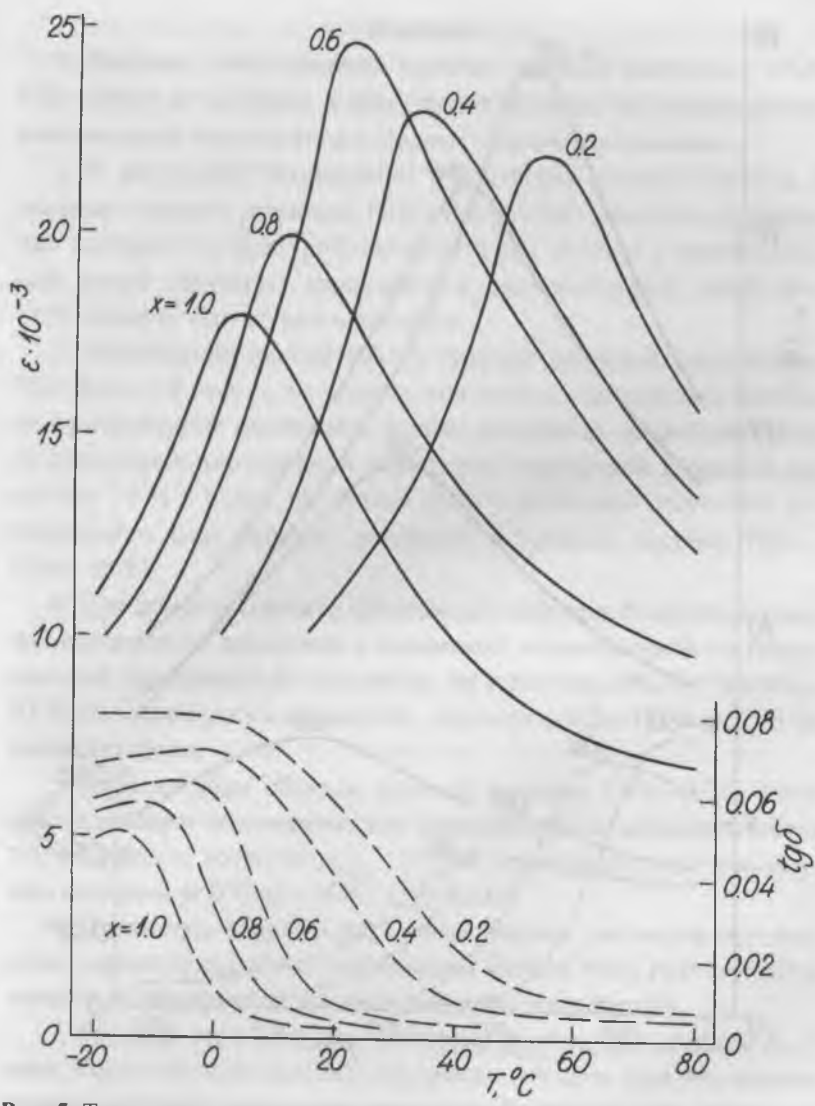


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ для твердых растворов сечения M
 $\frac{1-y}{2}\text{PSN} - \frac{1-y}{2}\text{PZN} - y\text{PMN}$ при 1 кГц.
 Цифры на кривых обозначают концентрацию PMN в мол. д.

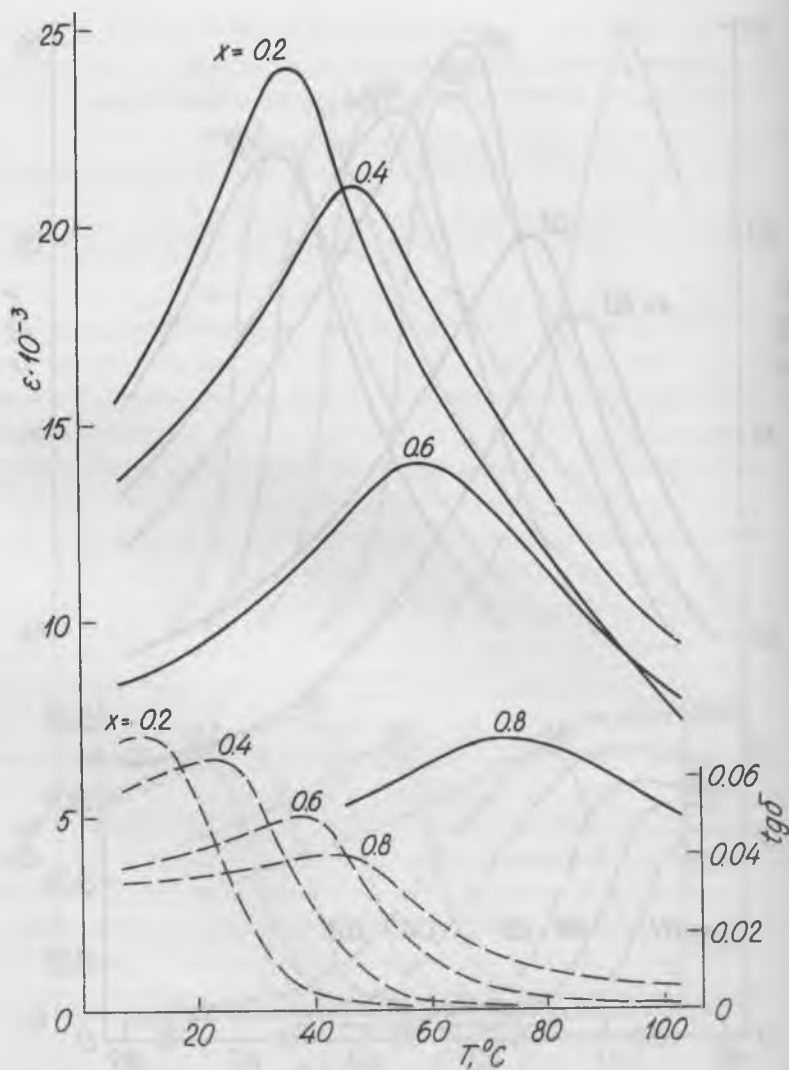


Рис. 6. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg} \delta$ для твердых растворов сечения Z

$$\frac{1-z}{2}\text{PSN}-z\text{PZN}-\frac{1-z}{2}\text{PMN} \text{ при } 1 \text{ кГц.}$$

Цифры на кривых обозначают концентрацию PZN в мол. д.

Выводы

1. Впервые синтезированы тройные твердые растворы $PSr_{1-x}PZr_xPM_{1-x}$ и получены керамические образцы по традиционной керамической технологии и методом горячего прессования.

2. В результате оптимизации термических режимов синтеза и спекания твердых растворов $PSr_{1-x}PZr_xPM_{1-x}$ получены однофазные составы со структурой перовскита или составы с преобладающей долей структуры перовскита и незначительной долей (0—10 %) фазы со структурой пироклора.

3. Номинально чистый $PZr_{1-x}PM_x$ и твердые растворы, содержащие $PZr_{1-x}PM_x$ более 0.8 мол. д., не удалось получить в виде плотной керамики со структурой перовскита. В этих материалах доминирует фаза со структурой пироклора, и пористость полученной керамики достигает 10 % и более. На основе этого установлено отсутствие непрерывного ряда твердых растворов в тройной системе $PSr_{1-x}PZr_xPM_{1-x}$.

4. При помощи горячего прессования получена более качественная керамика по сравнению с керамикой, изготовленной по традиционной керамической технологии: их плотность 98—99 % и 96—97 % от теоретически возможной, пористость 0.5—1.0 % и 2—3 %, соответственно.

5. Керамические образцы тройной системы $PSr_{1-x}PZr_xPM_{1-x}$ имеют высокие диэлектрические характеристики: диэлектрическая проницаемость достигает $\epsilon_{\max} = 25\,000$, температура этих максимумов меняется от 0°C до +98°C, а $\text{tg}\delta < 0.01$.

6. Параметры элементарных ячеек твердых растворов обусловлены соответствующими параметрами чистых PSr_{1-x} , PZr_x и PM_{1-x} и меняются пропорционально концентрации компонентов.

7. Размеры зерен твердых растворов достигают в среднем 6—7 мкм. Керамические образцы, полученные методом горячего прессования, имеют размеры зерен меньше, но более плотную упаковку и меньшую пористость.

8. Сверхстехиометрические добавки PbO (1—3 вес. %) интенсифицирует процесс спекания и уменьшает поры внутри зерен.

Список литературы

1. *Dambekalne M., Sternberg A., Brante I., Antonova M.* Production of complex lead-containing niobates transparent ferroelectric ceramics // *Ferroelectrics*. 1986. V. 69. P. 21—31.
2. *Штернберг А. Р., Антонова М. К., Дамбекалне М. Я.* Получение новых электрооптических материалов на основе скандата-ниобата свинца // Тезисы докладов конференции «Разработка, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики». Рига. 1982. С. 19—20.
3. *Дамбекалне М., Борман К., Бранте И.* Особенности синтеза и изучение свойств сегнетокерамики твердых растворов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // *Известия АН Латвийской ССР. Серия химическая*. 1986. Т. 3. С. 283—290.
4. *Дамбекалне М.* Синтез и исследование свойств твердых растворов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // *Неорганические стекла, покрытия и материалы*. Рижский политехнический институт. Рига. 1981. С. 138—146.
5. *Dambekalne M., Brante I., Antonova M., Sternberg A.* Production and properties of ceramics of lead containing niobates // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 67—73.
6. *Dambekalne M., Bormanis K., Sternberg A.* Electrostriction in PSN—PMN ceramics // *Ferroelectrics*. 1996. V. 186. P. 293—296.
7. *Dambekalne M., Brante I., Sternberg A.* The formation process of complex lead-containing niobates // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 1—14.
8. *Bormanis K., Dambekalne M., Gerdes E.* Dielectric properties at phase transitions in $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ subject to thermal treatment // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 201—205.
9. *Yokomizo Y., Takashashi T., Nomura S.* Electrooptic properties of PZN monocrystals // *J. Phys. Soc. Japan*. 1970. V. 28. № 5. P. 1278—1284.
10. *Бранте И. В., Дамбекалне М. Я., Антонова М. К.* Механизм образования соединения $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ // Тез. докл. II Всесоюзной конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород. 1983. С. 114.
11. *Дамбекалне М. Я., Бранте И. В.* Кинетика и механизм образования соединения $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Тез. докл. II Всесоюзной конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород. 1983. С. 115.

ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВТСП НА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Ливиньш, А. Р. Штернберг,
А. А. Патмалниекс

Введение

Методы расплавленной технологии MTG (Melt Textured Growth) позволили получить керамические высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) с большими критическими токами ($I_{кр} > 10^4$ А/см²) при 77 К [1]. В расплавно-текстурированных образцах на фоне основной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ всегда присутствует фаза Y_2BaCuO_5 , которая образуется вследствие неполного протекания перитектической реакции. Инородные включения в основной фазе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ рассматриваются как возможные центры пиннинга магнитного потока. Присутствие фазы Y_2BaCuO_5 также влияет на плотность критического тока — образуются такие центры пиннинга как дислокации, дефекты упаковки и другие протяженные дефекты [1—3]. Необходимо также учесть роль возможных флуктуаций параметров технологического процесса расплавленного текстурирования.

Изучение микроструктуры и ее связи с физическими параметрами сверхпроводников позволяет целенаправленно оптимизировать технологию изготовления образцов.

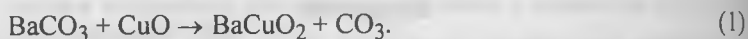
Целью работы являлось изготовление ВТСП материалов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в виде толстых пленок, изучение морфологии пленок с помощью электронного и оптического микроскопов, выявление роли материала подложки в формировании структуры пленки.

Приготовление образцов

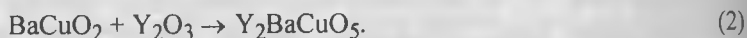
Методом твердофазного синтеза из оксида иттрия Y_2O_3 , оксида меди CuO и карбоната бария $BaCO_3$ получен сверхпроводящий материал $YBa_2Cu_3O_{1-\delta}$ (YBCO) в виде мелкодисперсного порошка.

Стехиометрическая смесь исходных компонентов гомогенизировалась в яшмовой ступке в течение 2 ч. Твердофазный синтез проводился на воздухе при температуре 910°C в течение 10 ч с последующим охлаждением. Во время длительной выдержки при указанной температуре происходило образование $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. О пос-

ледовательности образования YBCO можно судить по кривым дифференциального термического анализа (ДТА) [4]. На основе изучения ДТА в нашем случае предполагается следующая последовательность реакций. До температуры 910°C происходила реакция карбоната бария $BaCO_3$ с оксидом меди CuO :



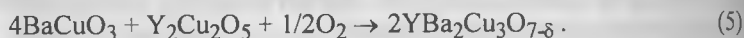
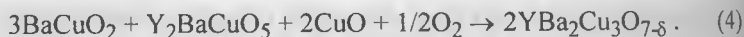
Образовавшийся купрат бария $BaCuO_2$ реагировал с оксидом иттрия Y_2O_3 :



В реакцию с оксидом иттрия Y_2O_3 вступал также и оксид меди CuO :



В результате реакции (1) образовавшийся купрат бария $BaCuO_2$ в дальнейшем реагировал с промежуточными продуктами Y_2BaCuO_5 (2), $Y_2Cu_2O_5$ (3) и с непрореагировавшим оксидом меди CuO :



Промежуточные продукты $Y_2BaCu_3BaCuO_5$, $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ образовались при различных температурах. Следовательно, для получения сверхпроводящего однофазного материала YBCO необходимо повторное проведение процесса синтеза. После завершения синтеза полученный материал размельчался в порошок (1—3 мкм).

Для получения пленок толщиной 50—120 мкм синтезированный порошок наносился на подложки из керамики $SrTiO_3$ или ZrO_2 , стабилизированного иттрием, или на монокристаллические MgO , BaF_2 и $LiNbO_3$ подложки методом седиментации из суспензии YBCO в изопропиловом спирте [5, 6]. Процесс седиментации повторялся неоднократно.

Нанесенные на подложки слои YBCO сушились на воздухе и обжигались в градиентной печи по модифицированной технологии MTG (рис. 1), суть которой заключается в следующем:

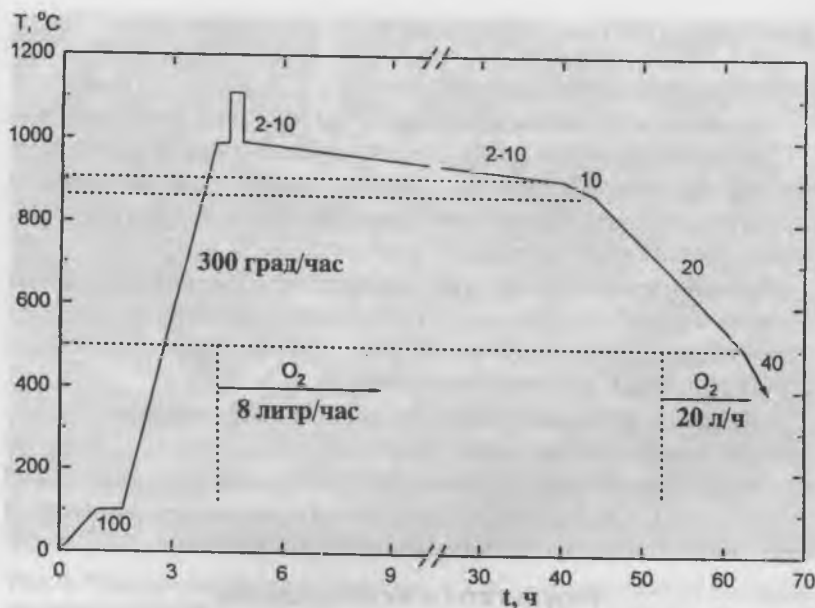


Рис. 1. Диаграмма обжига толстых пленок по модифицированной MTG технологии.

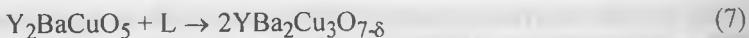
1) постепенный нагрев нанесенных пленок до температуры 1000°C со скоростью 300°C/ч;

2) кратковременный нагрев (5 мин) при температуре 1115°C (выше температуры перитектического перехода T_n) приводит к частичному плавлению мелкозернистого порошка, и в результате YBCO разлагается по схеме:



Отметим, что при температурах 1000—1060°C YBCO плавится неконгруэнтно, образуя жидкую фазу L ($BaCuO_2$ и CuO) совместно с частицами твердой фазы Y_2BaCuO_5 ;

3) медленное охлаждение со скоростью 1—2°C в час в атмосфере воздуха или кислорода. При этом из Y_2BaCuO_5 и жидкой фазы L формировался сверхпроводящий материал $YBa_2Cu_3O_{7-8}$:



и образовывалась необходимая текстура.

Охлаждение образцов (начиная с $T \approx 1000^\circ\text{C}$) со скоростью 1—2°C/час способствовало росту сверхпроводящих кристаллов и формированию микроструктуры толстой пленки. На образование структуры значительно повлиял также материал и структура подложки (а также ее дефекты).

При понижении температуры обратная перитектическая реакция протекала после сильного переохлаждения и связана с появлением метастабильных промежуточных фаз. Область рекристаллизации ограничена узким интервалом температур.

Плавление стехиометрического состава сопровождалось потерей кислорода, что являлось причиной уменьшения количества сверхпроводящей фазы. Поэтому был необходим дополнительный отжиг пленок в атмосфере кислорода при температуре в интервале 300—600°C с последующим медленным охлаждением.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура пленок на поликристаллических подложках. Объемные образцы YBCO, изготовленные по обычной керамической технологии, имеют нечеткую структуру зерен, их плотность не превышает 85—90 % от теоретически возможной [7]. Используя модифицированную MTG технологию, удалось повысить плотность YBCO и получить протяженные зерна.

Толстые пленки YBCO нанесены на керамические подложки из SrTiO₃ или из ZrO₂, стабилизированного иттрием. Керамика SrTiO₃ получена по обычной керамической технологии из SrCO₃ и TiO₂ при температуре 1460°C.

ZrO₂ в зависимости от температуры имеет несколько полиморфных модификаций: моноклинную, тетрагональную и кубическую. Для обеспечения эффективного взаимодействия между толстой пленкой и подложкой необходима тетрагональная модификация ZrO₂, что обеспечивается введением иттрия в состав оксида циркония.

Механическая обработка (шлифовка и полировка) разрушает пленки. Поэтому микроструктуру исследовали только на поверхностях пленки или на ее естественном сколе.



Рис. 2. Розетка пластинчатых кристаллов YBCO на подложке из поликристаллического SrTiO₃.

Увеличение 650х. Температура начала кристаллизации T_0 ниже температуры перитектического перехода T_p .

Полученные микроструктуры толстых пленок YBCO, нанесенных на керамику SrTiO₃ указывают на образование текстурированной поликристаллической структуры со средним размером зерен до 100 мкм и более. В пленках совместно с пластинчатыми кристаллами сверхпроводящей фазы YBa₂Cu₃O_{7-δ} наблюдаются кристаллы несверхпроводящей фазы Y₂BaCuO₅ в виде стержней.

Образование кристаллической структуры усложнялось несколькими факторами:

1) при охлаждении в интервале температур 1030—1010°C образовывался стехиометрический состав YBCO с включенными крупными зернами фазы Y₂BaCuO₅;

2) в начале кристаллизации образовывался каркас из зерен, который при дальнейшем понижении температуры развивался, образуя полости между зернами.



Рис. 3. Морфология поверхности толстой пленки YBCO на подложке из поликристаллического SrTiO₃ (увеличение 4000×).

Если процесс кристаллизации начинался от температуры T_0 ниже температуры перитектического перехода $T_n \approx 1010^\circ\text{C}$, то появлялось множество центров кристаллизации и образовалась мелкозернистая структура, особенно, при значительном переохлаждении $T_n - T_0$. На подложках из SrTiO₃ пластинчатые сверхпроводящие кристаллы образовывали характерную розетку, где кристаллографическая плоскость (001) ориентировалась перпендикулярно плоскости подложки (рис. 2).

При обследовании поверхности пластинчатых кристаллов видно, что рост кристалла происходил слоями — ясно видны начальные холмики и ступеньки роста (рис. 3). Основное направление роста пластинчатых кристаллов находилось в плоскости (001).

Если температура начала охлаждения равна температуре перитектического перехода $T_0 = T_n$, то образовывалась более плотная структура зерен, и в микроструктуре не наблюдались даже отдельные границы зерен.

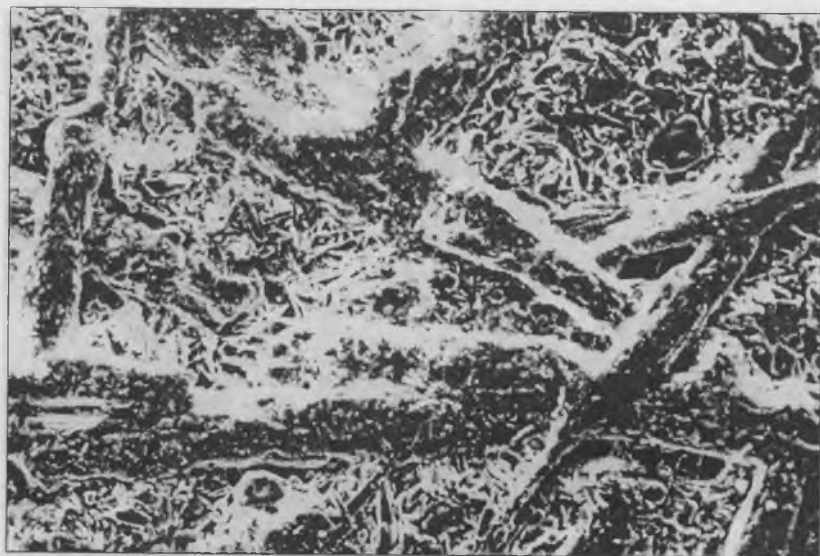


Рис. 4. Структура пленки на подложке из SrTiO_3 . Увеличение 400х. Температура начала кристаллизации T_0 выше температуры перитектического перехода T_n .

Структура толстой пленки неравномерна — локальные температурные поля и их флуктуации определяют образование отдельных структурных элементов. В пленках, медленно охлажденных от T_0 до T_n образовывалась скелетообразная структура из длинных кристаллов (200—500 мкм), пустоты между которыми заполнялись мелкими пластинчатыми кристаллами (до 30 мкм) совместно с короткими игольчатыми кристаллами несверхпроводящей фазы Y_2BaCuO_5 (рис. 4).

На керамических подложках из ZrO_2 структура толстых пленок YBCO напоминала структуру пленок на SrTiO_3 . При большом переохлаждении ($T_n - T_0 \gg 30^\circ\text{C}$) на подложках из ZrO_2 пленки имели мелкозернистую структуру, которая образовывала каркас — во время охлаждения зерна не успевают вырасти полностью и образовать плотную структуру (рис. 5).

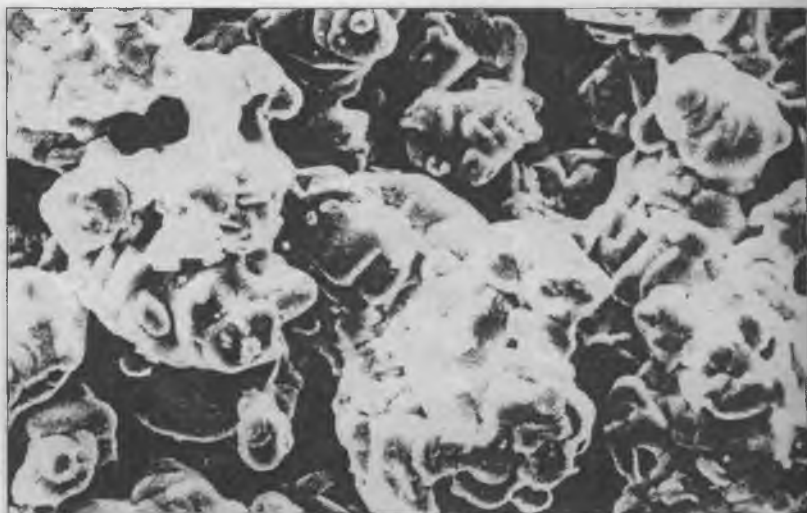


Рис. 5. Морфология поверхности толстой пленки YBCO на подложке из поликристаллического оксида циркония, стабилизированного иттрием. Увеличение 1100 \times .



Рис. 6. Морфология поверхности толстой пленки YBCO с хаотической упаковкой (увеличение 1000 \times).



Рис. 7. Морфология пленки YBCO на подложке из монокристаллического MgO. Увеличение 950x. Температура начала кристаллизации T_0 близка к температуре перитектического перехода T_H .

В толстых пленках в виде отдельных островков (часто на края образца) образуются хаотически ориентированные стержнеобразные кристаллы несверхпроводящей фазы Y_2BaCuO_5 .

Отдельные кристаллы сверхпроводящей фазы выростали за пределами объема толстых пленок, что уменьшало интегральную контактную поверхность между зернами, и в результате уменьшалась электропроводность пленки (рис. 6). Во время кристаллизации при постоянном температурном градиенте выращены ориентированные длинные кристаллы с плотной упаковкой зерен и имеющие большую взаимную контактную поверхность.

Пленки на монокристаллических подложках. Морфология образования сверхпроводящей толстой пленки зависит от чистоты поверхности подложки и ее структуры. Несмотря на то, что поверхности керамических подложек механически и химически обрабатывались и очищались, отдельные толстые пленки ВТСП материалов

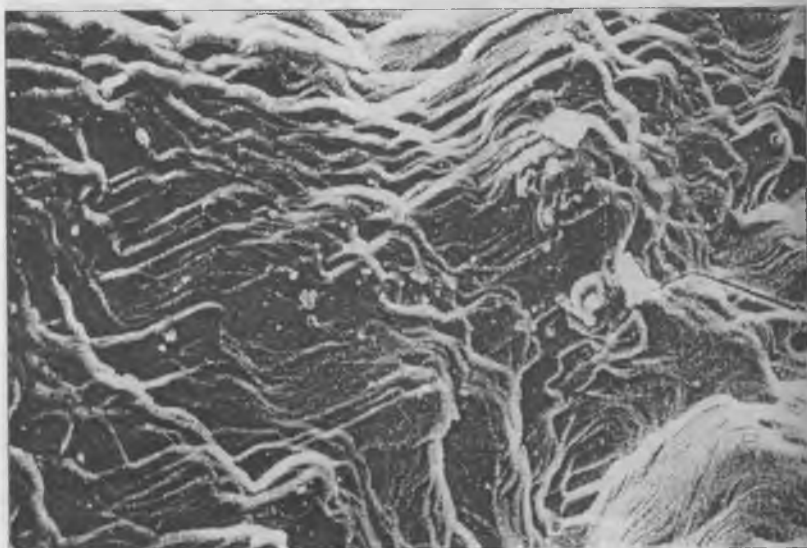


Рис. 8. Морфология поверхности толстой пленки YBCO на подложке из монокристаллического LiNbO_3 (увеличение $4000\times$).

мелкозернисты и слабо связаны с керамической подложкой из SrTiO_3 и ZrO_2 , т. е. эти пленки механически неустойчивы.

Толстые пленки ВТСП материалов на монокристаллических подложках из MgO , LiNbO_3 и BaF_2 надежнее связаны с подложкой. Можно предположить, что кристаллическая структура подложки определяет морфологию толстой пленки. Эти толстые пленки имеют повышенную плотность, что увеличивает общую контактную поверхность между зернами.

Если толстые пленки нанесены на монокристаллические подложки из MgO или LiNbO_3 , и охлаждение началось от температуры перитектического перехода T_n или незначительно выше, то образуется структура, подобная монокристаллической, в которой затруднено обнаружение границ зерен (рис. 7, 8).

Кристаллографическая плоскость (001) сверхпроводящих кристаллов YBCO, нанесенных на монокристаллах, ориентирована параллельно подложке и это является принципиальным отличием от структуры толстой пленки на керамической подложке SrTiO_3 , где

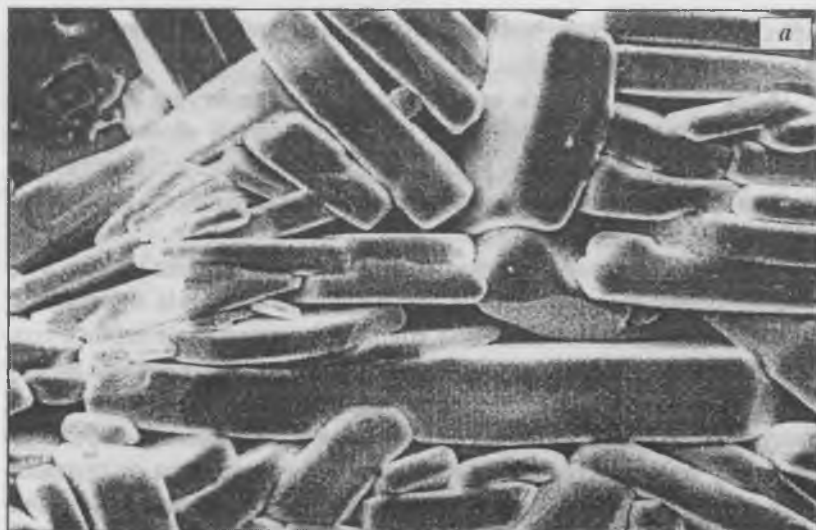


Рис. 9. Морфология поверхности толстых пленок YBCO на подложках из монокристаллического BaF₂.

Температура начала кристаллизации T_0 ниже температуры перитектического перехода T_p , *a* — увеличение 500 \times ; *б* — увеличение 2000 \times .

кристаллографическая плоскость (001) ориентирована перпендикулярно поверхности пленки.

Если толстые пленки охлаждаются с температуры T_0 , которая ниже T_m , в структуре образуются длинные толстые зерна в виде параллелепипеда, плотность упаковки которых выше плотности пленок на керамических подложках при соответствующей температуре.

Структура пленок на подложках BaF_2 представлена на рис. 9. В пленке образовались длинные зерна (до 100 мкм). На микрофотографиях толстых пленок видны крупные пластинчатые зерна с толщиной от 15—70 мкм, которые параллельно ориентированы между собой и в целом характеризуют микроструктуру толстых пленок, полученных методом МТГ. Такие зерна простираются через всю толщину пленки. Их границы обычно не отклоняются от правильных плоскостей. На внешних гранях выступающие края пластинчатых зерен создают характерный ступенчатый рельеф. В структуре выявляются отдельные кристаллиты иной ориентацией, чем основные кристаллиты. Однако такие кристаллиты меньше по размерам.

Заключение

Установлена зависимость образования структуры сверхпроводящей толстой пленки YBCO от технологического режима в процессе расплавленного текстурирования. Найдены условия образования упорядоченной кристаллической структуры на керамических и монокристаллических подложках. Плотные толстые пленки YBCO с хорошими физическими свойствами образуются только на монокристаллических (MgO , $LiNbO_3$ и BaF_2) подложках в узком интервале температур.

Список литературы

1. *Murakami M.* Melt processed high-temperature superconductors. Singapore: World Scientific, 1992. 365 p.
2. *Kalnberga M., Livinsh M., Kundzinsh M. et al.* // Journal of Low Temperature Physics. 1996. V. 105. № 5/6. P. 1433—1438.
3. *Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S. I.* // Supercond. Sci. Technol. 1996. V. 9. P. 1015—1032.
4. *Stroh R., Horhager S., Schmid W., Wruss W.* Untersuchung des Calcinationsverhaltens von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. CFI / Ber. DKG 1990. V. 67. № 4. P. 143—145.

5. Рыкина Г. Г., Рябин В. А., Ходос М. Я. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1892—1895.
6. Грехов И. В., Делимова Л. А., Кожух М. Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 8. С. 77—80.
7. Борман К. Я., Калнберга М. Ж., Ливинши М. Г. и др. Изучение морфологии поверхности толстых пленок высокотемпературных сверхпроводников // Труды III международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», г. Александров, ВНИИСИМС. 1997. Т. 2. С. 406—422.

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСИ БАРИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЛАКСОРНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ СКАНДИОНИОБАТА СВИНЦА

А. В. Шильников, А. И. Бурханов, А. А. Завьялова, А. В. Сопит,
О. Н. Старцева, А. Штернберг, К. Борманис

Введение

Разупорядоченные перовскитоподобные соединения с размытым фазовым переходом (ФП) — релаксоры — давно являются объектом пристального внимания и представляют немалый интерес с точки зрения фундаментальной науки, а также благодаря тому, что многие из них обладают уникальными свойствами и вследствие этого являются перспективными технологическими материалами.

Это обусловлено в первую очередь тем, что объекты с неупорядоченной структурой весьма чувствительны к внешним воздействиям. В работах [1, 2] было исследовано влияние механического давления и гамма-облучения на характер диэлектрического отклика в прозрачной сегнетокерамике PSN. Было показано, что увеличение механического давления приводит к смещению T_m в область низких температур и уменьшению полуширины максимума глубины дисперсии диэлектрической проницаемости. А увеличение дозы облучения приводит, напротив, к смещению T_m в сторону более высоких температур. В [1, 2] предполагается, что такое поведение вызвано наличием взаимодействия упругих механических напряжений и полярных кластеров.

Детальные исследования твердых растворов были проведены в [3] методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющем исследовать локальную структуру, что дает возможность выяснить природу состояния дипольного стекла в такого типа релаксорных сегнетоэлектриках. Были получены спектры ЯМР ядер ^{207}Pb , ^{93}Nb и ^{45}Sc во всех образцах $x\text{PMN}-(1-x)\text{PSN}$. Спектры ядер ^{207}Pb , равно как и ядер ^{93}Nb , были приблизительно одинаковыми для всех образцов. Было показано, что для ^{45}Sc наблюдалась существенная зависимость от x ширины и формы линий спектра ЯМР.

Авторы считают, что одной из возможных причин характера наблюдаемых линий ЯМР может быть случайное распределение ионов В в узлах решетки $\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$, что ведет к распределению

значений и направлений градиентов электрических полей и химическим изменениям даже в отдельных кристаллах PMN и PSN.

В [4, 5] представлены результаты по технологии получения, по структуре, а также результаты исследования различных свойств (диэлектрические и электрооптические) релаксорной сегнетокерамики, основанной на скандониобате свинца (PSN) с различными добавками редкоземельных элементов. Из этих работ следует, что свойства данной системы существенно зависят от концентрации таких примесей, в частности, бария (Ba). Дифракция рентгеновского излучения подтвердила, с одной стороны, полную растворимость сегнетокерамики PSN с добавками бария (PBSN), а с другой показала, что данная добавка искажает ромбоэдрическую ячейку (в чистом PSN) и трансформирует ее в кубическую с увеличением содержания входящей примеси. Диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс потерь $\text{tg}\delta$ измерялись в интервале частот 0.1—100 кГц. С ростом концентрации бария максимальное значение $\epsilon'(T_M)$ уменьшалось, и температура максимума $\epsilon'(T)$ сдвигалась в сторону более низких температур, при этом значительно возрастала величина полуширины максимума $\epsilon'(T_M)$. Таким образом, в [4, 5] было показано, что степень разупорядоченности данной системы возрастает.

Однако для релаксорных материалов, где спектр частот релаксации очень широк, диапазон измерительных частот, при которых был исследован диэлектрический отклик, явно недостаточен для того, чтобы можно было однозначно выявить те механизмы релаксации поляризации при увеличении разупорядоченности структуры, которые могут быть определяющими в поведении различных параметров материала, связанных с поляризацией. Особенно актуальным это является при изучении медленных или сверхмедленных релаксаций, существенных в таких объектах, которые близки по своим свойствам к спиновым и дипольным стеклам. Данные вопросы определили цель настоящей работы — провести изучение диэлектрической релаксации в системе PBSN с применением методики инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне измерительных полей (от ультраслабых до сильных).

Образцы и методика измерений

В работе представлены результаты диэлектрических измерений трех образцов сегнетокерамики скандониобата свинца

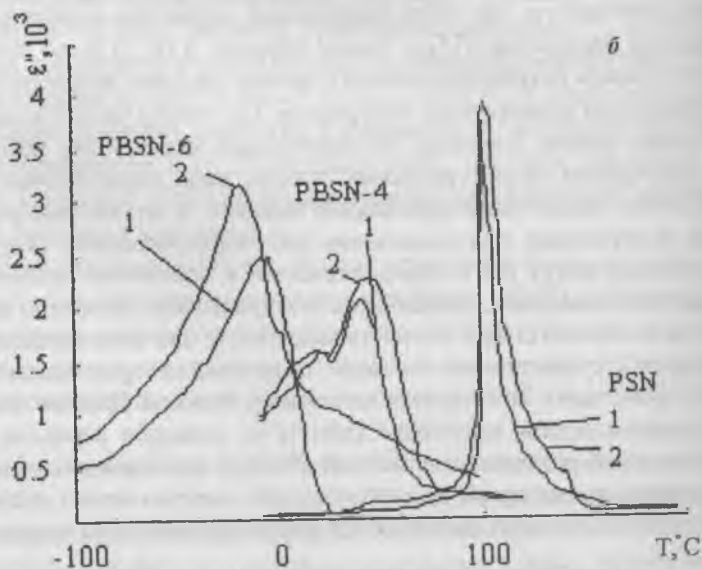
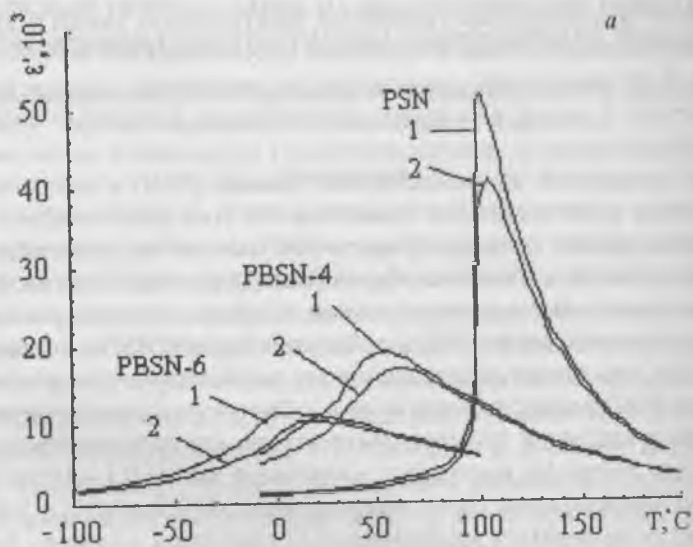


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ — *a* и $\epsilon''(T)$ — *б* для составов PSN, PBSN-4, PBSN-6.
1 — 1 Гц; 2 — 1 кГц.

$Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ с содержанием добавки бария $x = 0; 4; 6$ ат. % (PSN, PBSN-4 и PBSN-6 соответственно). Образцы были приготовлены методом горячего прессования [6]. Исследования проводились как мостовым методом в ультраслабых измерительных полях ($E = 0.6$ В/см) в динамическом температурном режиме нагрева со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ на четырех частотах: 1, 10, 100 Гц и 1 кГц, где измерялись действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* , так и осциллографическим методом в диапазоне средних и сильных полей ($E \leq 8$ кВ/см) на частотах 0.1, 1 и 10 Гц, где в квазистатическом режиме нагрева исследовалась эволюция петель поляризации (ПП). Температурные интервалы, в которых проводились исследования, выбирались таким образом, чтобы охватить окрестность максимума диэлектрической проницаемости, и составляли соответственно от -200 до 100°C для состава PBSN-6, от -50 до 200°C для PSN и PBSN-4.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ для составов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ где $x = 0, 4$ и 6 ат. %, полученные в ультраслабых невозмущающих измерительных полях. Видно, что с увеличением x температура максимума T_M смещается в область низких температур. Температуры максимумов $\epsilon'_M(T)$ для 1 Гц и 1 кГц, а также разности этих температур (ΔT_M) в зависимости от содержания Ва приведены в таблице.

Таблица

x , ат. %	0	4	6
$T_{M1\text{Гц}}$, $^\circ\text{C}$	101.9	50.1	0
$T_{M1\text{кГц}}$, $^\circ\text{C}$	106.5	60.2	12
ΔT_M , $^\circ\text{C}$	4.6	10.1	12

На рис. 2 представлены температурные зависимости $\epsilon'(T)$ в области температуры T_M иллюстрирующие степень размытия ФП. Хорошо видно, что при увеличении концентрации бария в составе происходит не только увеличение ширины максимума $\epsilon'(T)$ (см. также таблицу), что согласуется с данными [4, 5], но также изменение формы данной зависимости — от относительно резкого пика для чистого PSN, когда релаксорный характер на ИНЧ становится

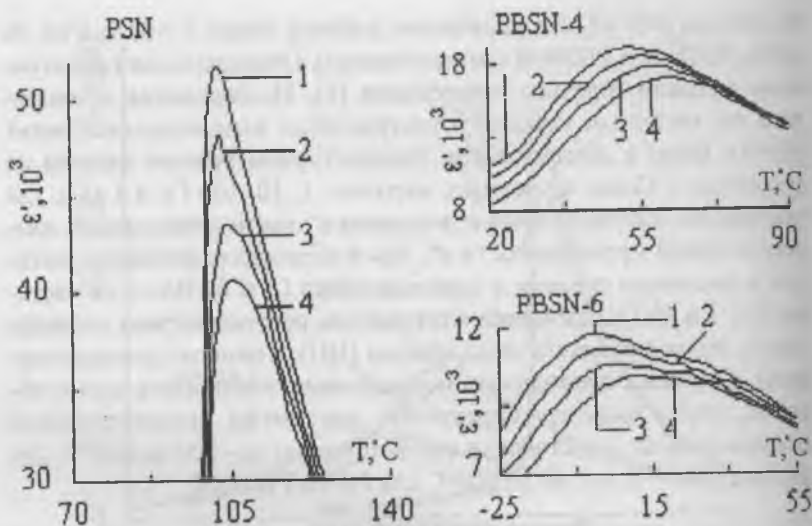


Рис. 2. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ — а для составов PSN, PBSN-4, PBSN-6 в области $\epsilon'_M(T)$.
1 — 1 Гц; 2 — 10 Гц; 3 — 100 Гц; 4 — 1 кГц.

практически незаметным, до «клювообразного» при $x = 6$ ат. %, где имеет место выраженный сдвиг T_M от частоты вплоть до самых низких $\nu = 1$ Гц. Такое поведение $\epsilon'(T)$ при увеличении концентрации Ва оказывается близким к диэлектрическому отклику стекловых систем, например, в RDP—ADP [7]. Подобные концентрационные зависимости $\epsilon'(T, x)$ и $\epsilon''(T, x)$ от содержания модифицирующей примеси наблюдались ранее и в системе ЦТС [8—10] содержащей в качестве модификатора — лантан. Так, в ЦТСЛ, согласно [10], при введении модификаторов, валентность которых больше валентности замещаемых атомов свинца ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$), так называемых «сегнетомягких» модификаторов, как правило, наблюдается уменьшение максимальных значений $\epsilon'_M(T)$ и $\epsilon''_M(T)$ и снижение температуры T_M . Поэтому смещение T_M в PSN можно связать с тем, что Ва в системе PBSN выполняет ту же роль, что и La в ЦТСЛ и входит, в основном, в подрешетку А данного твердого раствора. Однако необходимо учитывать и тот факт, что в отличие от Ва в PSN, La вводится в систему ЦТС, которая является изначально упо-

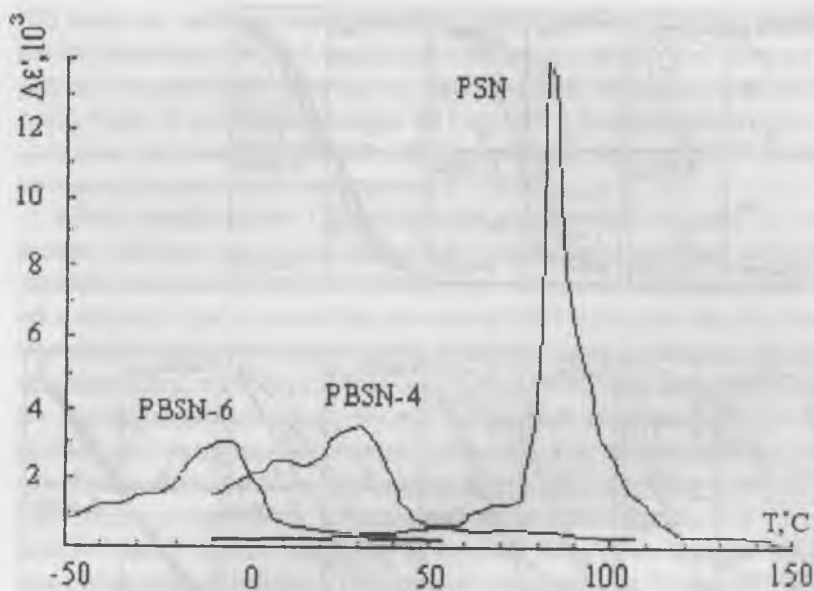


Рис. 3. Эффективная глубина дисперсии $\Delta\epsilon'(T)$ для $x = 0.4$ и 6 ат. %.

рядоченной (имеющей достаточно четкий ФП) сегнетокерамикой и только потом, при увеличении содержания La, она становится разупорядоченной, а «чистый» (беспримесный) PSN уже является разупорядоченным сегнетоэлектриком [11]. Возможно, это является одной из причин весьма сильного влияния содержания Ba на характер ФП.

Такое сильное увеличение степени разупорядоченности от PSN к PBSN- x также подтверждается при исследовании в сильных полях — ПП. На рис. 4 представлена температурная эволюция ПП для разных частот в PSN, PBSN-4, PBSN-6. Обращает на себя внимание то, что для PSN в определенном температурном интервале, лежащем в области $T_{M\theta}$ наблюдаются двойные ПП (рис. 4, а), которые, например, в PMN связаны с индуцированным ФП-1 рода (из псевдокубической релаксорной фазы в сегнетоэлектрическую фазу ромбоэдрической симметрии) [12], как и в ЦТСЛ (при концентрации La ≥ 6 ат. % [13, 14]).

Поведение диэлектрического отклика PBSN-4 в слабых измерительных полях (рис. 1—3) показало, что температурный интервал

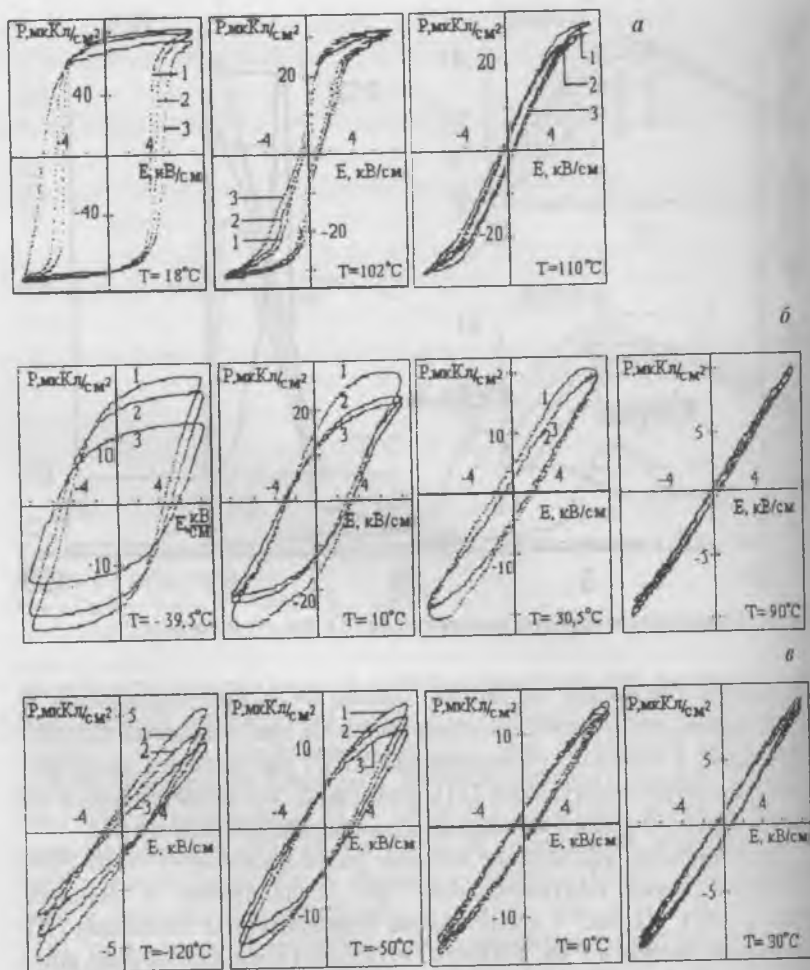


Рис. 4. Температурная эволюция петель поляризации для составов PSN (а), PBSN-4 (б), PBSN-6 (в) на частотах 0.1 Гц (1), 1 Гц (2) и 10 Гц (3).

релаксорной фазы (РФ) расширяется с увеличением концентрации Ва, что должно вести к увеличению области температур, при которых возможны проявления процессов индуцированного сегнетоэлектрического состояния, т. е. двойные ПП. Однако таких двойных

ПП пока не обнаруживается. Зато выделяется следующая особенность в системе PBSN-4, когда при нагреве от низких температур в районе температуры максимума эффективной глубины дисперсии $\Delta\epsilon(T)$ (рис. 3) квазинасыщенные ПП на 10 Гц трансформируются в овалы на концах («валенкообразные») при частоте 0.1 Гц, вид которых сохраняется в интервале $\Delta T = 30^\circ\text{C}$.

«Валенкообразные» ПП возникают только при нагреве, и это может говорить о том, что причиной их появления является деполяризация макроскопического полярного состояния, которое возникло в образце при приложении сильного ИНЧ поля при низких температурах. Для релаксоров такие процессы деполяризации типичны, например, в PMN [15] или в ЦТСЛ [14], когда у предварительно поляризованных образцов при некоторой температуре $T_p < T_M$ происходит разрушение данного состояния, т. е. деполяризация, сопровождающаяся резким максимумом на $\epsilon'(T)$ и особенно на $\epsilon''(T)$. При этом, в отличие от нормальных сегнетоэлектриков, где такой процесс имеет место при T_C , т. е. в точке ФП, здесь в релаксорах, как показано, например, в [15], данная температура T_p сильно зависит от величины постоянного поля, которое подавалось на образец для поляризации, а затем отключалось. Вероятно, это проявилось и в нашем случае, когда образец в процессе нагрева переполаризовывался в медленно изменяющемся поле (ИНЧ-режим), что повлекло за собой затягивание деполяризационных процессов на относительно большом температурном интервале, лежащих ниже T_M .

Однако следует заметить, что появление сильных релаксационных процессов (частотная зависимость параметров ПП — рис. 4, б; $T = -39.5^\circ\text{C}$) может свидетельствовать о том, что в процессе переполаризации в данных релаксорах возникают доменные границы (ДГ), динамика которых при определенных условиях (частота, амплитуда, низкие температуры) является определяющим фактором в формировании диэлектрического отклика данной системы [16]. Возможно, в пользу последнего, т. е. о резком проявлении релаксационного характера движения ДГ в PBSN-4, может свидетельствовать отсутствие «валенкообразных» ПП на PBSN-6. Так как если эта система стоит более близко к стеклоподобным системам, чем PBSN-4 (а именно об этом свидетельствуют результаты, представленные на рис. 1—3), то, чтобы перевести (индуцировать) ее в сег-

нетоэлектрическое состояние, а значит, и создать доменную структуру, необходимы значительно большие поля, чем в случае PBSN-4, где этот перевод осуществляется из РФ. Однако, как видно из приведенных на рис. 4, в ПП, этих значений полей недостаточно и ПП имеют обычный для таких систем вид, т. е. практически не раскрываются (замороженное состояние) при низких температурах, даже на самой низкой частоте (0.1 Гц). Затем, постепенно раскрываясь (это раскрытие также имеет сильную частотную зависимость) ПП все-таки остаются без заметных признаков насыщения вплоть до $T \approx T_M$. Выше T_M ПП опять становятся узкими, но, в то же время, почти частотно-независимыми. Таким образом, из полученных результатов можно предположить, что в данной системе PBSN-6 нет доменных границ, а следовательно, и не должно быть релаксационных процессов, вызываемых ими, когда наиболее вероятные частоты релаксации ДГ становятся близкими к измерительным частотам, что приводит к резкому возрастанию $\epsilon''_{эф}$, то есть к «закруглению» ПП. Существенная частотная зависимость ПП при $T < T_M$ в PBSN-6, по-видимому, связана с вкладом, в первую очередь, межфазных границ с очень широким спектром частот релаксации, а также с вкладом полярных кластеров или так называемых макродиполей. При $T > T_M$ характер ПП становится близким для всех трех систем (PSN, PBSN-4 и PBSN-6), что может свидетельствовать об их одном фазовом состоянии, а именно — суперпараэлектрическом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 98-02-16146 и, частично, гранта Конкурсного центра Министерства образования.

Список литературы

1. Бурханов А. И., Сопит А. В., Шишлов С. Ю. и др. // Сб. докл. «Пьезотехника-97». Обнинск, 1997. С. 261.
2. Шильников А. В., Бурханов А. И., Сопит А. В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 62. № 8. С. 1541.
3. Glinchuk M. D., Bykov I. P., Laguta V. V., Nokhrin S. N. // *Ferroelectrics*. 1997. V. 199. P. 173.
4. Dambekalne M., Biante I., Sternberg A. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 67.
5. Dambekalne M., Bormanis K., Sternberg A. et al *Optical Inorganic Materials and Devices*, Proc. SPIE. 1996. V. 2967. P. 193.
6. Дамбекалне М. Я., Борман К. Я., Штернберг А. Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 3. С. 78.

7. Gridnev S. A., Korotkov L. N., Fedosyuk R. M. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 167. P. 15.
8. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
9. Штернберг А. Р. // Сб. научных трудов «Электрооптическая сегнетокерамика». Рига, ЛГУ. 1977. С. 5.
10. Круминь А. Э. // Сб. научных трудов «Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках». Рига, ЛГУ. 1984. С. 3.
11. Bormanis K., Dambekalne M. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 201.
12. Кузнецова Л. А., Камзина Л. С., Крайник Н. Н. // Сб. научных трудов «Доменная структура, оптические и фотоэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов». Ленинград: ФТИ, 1981. С. 62.
13. Keve E. T., Bye K. L. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 810.
14. Бурханов А. И. // Диссертация, к. ф.-м. н. Волгоград, 1989. 125 с.
15. Ye Z.-G., Schmid H. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 145. P. 83.
16. Шильников А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 10. С. 1726.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$

Е. В. Ловкова, К. И. Фуралева, Е. Д. Политова

В данной работе изучены особенности фазообразования и свойства твердых растворов $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ ($0 < x < 0.2$), близких по составу к морфотропной границе (МГ), разделяющей области фаз с антисегнетоэлектрическими (АСЭ) и сегнетоэлектрическими (СЭ) свойствами ($x > 0.08$). Ранее твердые растворы, синтезированные через 10 мол. %, были изучены в работах [1, 2]. В данной работе составы системы синтезировали через 2 мол. % и исследовали с целью уточнения фазовой диаграммы вблизи МГ. Изучено также влияние режима высокотемпературной термообработки образцов на их состав, структуру и диэлектрические характеристики.

Образцы получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом из стехиометрических смесей оксидов циркония, ниобия, железа и свинца. Синтез проводили при $T_1 = 700\text{—}800^\circ\text{C}$ (6 ч), а спекание керамики — при $T_2 = 1100\text{—}1270^\circ\text{C}$ (~ 1 ч).

Как видно из рис. 1, морфотропная граница, разделяющая составы ромбической и ромбоэдрической симметрии, находится в интервале $x = 0.07\text{—}0.08$. Для керамики, получаемой при температурах выше 900°C , характерны потери оксида свинца, приводящие к формированию на поверхности образцов слоя, состав, симметрия и толщина которого определяются условиями высокотемпературной термообработки. Так, на поверхности ромбических образцов с $x = 0.07\text{—}0.072$, полученных при $T = 1250\text{—}1270^\circ\text{C}$ в «жестких» условиях (без засыпки), методом рентгенофазового анализа (РФА) обнаружено формирование перовскитной фазы ромбоэдрической симметрии в слое толщиной < 10 мкм. Состав отдельных зерен образцов номинального состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.93}\text{Fe}_{0.035}\text{Nb}_{0.035})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.93}\text{Fe}_{0.035}\text{Nb}_{0.035})\text{O}_3$, полученных при разных температурах, определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на полированных сколах (табл. 1—4).

Анализ полученных данных показал, что в отдельных зернах, расположенных на поверхности образцов, обжигавшихся при $T = 1250\text{—}1270^\circ\text{C}$, содержание свинца меньше в сравнении с зернами, расположенными в центральной части и на нижней поверхнос-

Таблица 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца
с $x = 0.07$ ($T_2 = 1270^\circ\text{C}$, $t = 40$ мин)

№	Анализируемая площадь	Pb (+ 0.01)	Zr (+ 0.01)	Fe (+ 0.01)	Nb (+ 0.01)
1	2×1.5 мм, центр образца	0.996	0.880	0.070	0.056
2	верх, зерно	1.064	0.840	0.051	0.072
3	"	1.085	0.836	0.038	0.075
4	"	1.096	0.851	0.031	0.066
5	центр, зерно	1.127	0.862	0.046	0.032
6	"	1.135	0.862	0.031	0.038
7	"	1.129	0.863	0.036	0.036
8	низ, зерно	1.105	0.830	0.056	0.060
9	"	1.136	0.829	0.053	0.051
10	"	1.125	0.861	0.047	0.033
11	верх, зерно	1.113	0.843	0.036	0.059
12	"	0.988	0.843	0.050	0.101
13	"	1.090	0.858	0.044	0.051
14	"	1.092	0.801	0.054	0.090
15	"	1.101	0.866	0.051	0.036
16	"	1.107	0.834	0.035	0.069
17	5×150 мкм	1.026	0.814	0.110	0.072
18	10×150 мкм	1.110	0.876	0.064	0.017
19	2×1.5 мм	1.077	0.835	0.063	0.064
20	"	1.091	0.861	0.061	0.038

ти образца. На поверхности этих образцов наблюдается повышение концентрации циркония. Однако отношение суммарного содержания железа и ниобия к содержанию циркония в отдельных зернах на поверхности образцов выше, чем в средней части.

Таким образом, причиной формирования на поверхности образцов слоя ромбоэдрической симметрии, скорее всего, является смещение состава зерен на поверхности образцов через морфотропную

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца
с $x = 0.072$ ($T_2 = 1270^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч)

№	Анализируе- мая площадь	Pb (+ 0.01)	Zr (+ 0.01)	Fe (+ 0.01)	Nb (+ 0.01)
1	600×450 мкм, центр образца	1.106	0.836	0.026	0.029
2	"	1.170	0.879	0.018	0.004
3	"	1.149	0.860	0.024	0.012
4	край	1.068	0.819	0.018	0.048
5	"	1.123	0.852	0.043	0.009

Таблица 3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца
с $x = 0.072$ ($T_2 = 1000^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч)

№	Анализируе- мая площадь	Pb (+ 0.01)	Zr (+ 0.01)	Fe (+ 0.01)	Nb (+ 0.01)
1	600×450 мкм, центр образца	1.103	0.827	0.027	0.033
2	"	1.104	0.852	0.026	0.029
3	край	1.057	0.833	0.024	0.042
4	другой край	1.105	0.842	0.023	0.029
5	"	1.061	0.807	0.034	0.044

границу вследствие повышения относительной концентрации железа и ниобия. В результате больших потерь оксида свинца при повышении температуры обжига образцов до 1270°C происходит выход состава за пределы области гомогенности, разложение структуры и образование на поверхности флюоритоподобного твердого раствора на основе ZrO_2 , регистрируемого методом РФА [3]. При дефиците оксида свинца в пределах области гомогенности структуры перовскита возможно также возникновение локальных фазовых переходов в ромбоэдрическую СЭ фазу, инициированных ассоциатами точечных дефектов кристаллической решетки [4].

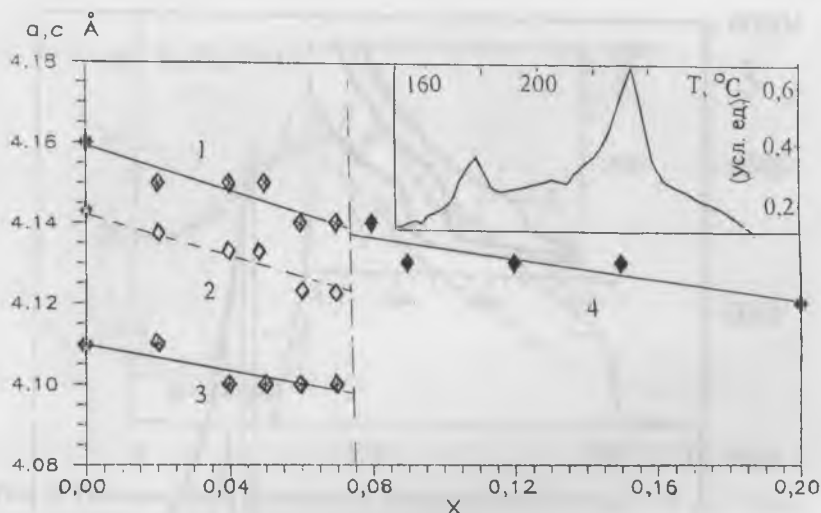


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров решетки a (1), $a = V^{1/3}$ (2), c (3) для составов с ромбической ячейкой и a (4) для составов с ромбоэдрической ячейкой системы $Pb[Zr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})]O_3$. На вставке приведена часть дериватограммы образца с $x = 0.04$.

Таблица 4
Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца
с $x = 0.072$ ($T_2 = 900^\circ C$, $t = 6$ ч)

№	Анализируемая площадь	Pb (+ 0.01)	Zr (+ 0.01)	Fe (+ 0.01)	Nb (+ 0.01)
1	2×1.5 мм, центр образца	1.075	0.828	0.026	0.039
2	верх, зерно	1.080	0.839	0.019	0.037
3	"	1.104	0.846	0.022	0.028
4	"	1.102	0.832	0.028	0.030

Возможно, что регистрируемые ненулевые значения сигнала, регистрируемые при комнатной температуре на поверхности ромбических образцов методом генерации второй оптической гармоники, свидетельствуют именно об этом. Таким образом, можно предположить, что локальная СЭ фаза, формирующаяся на поверхности ром-

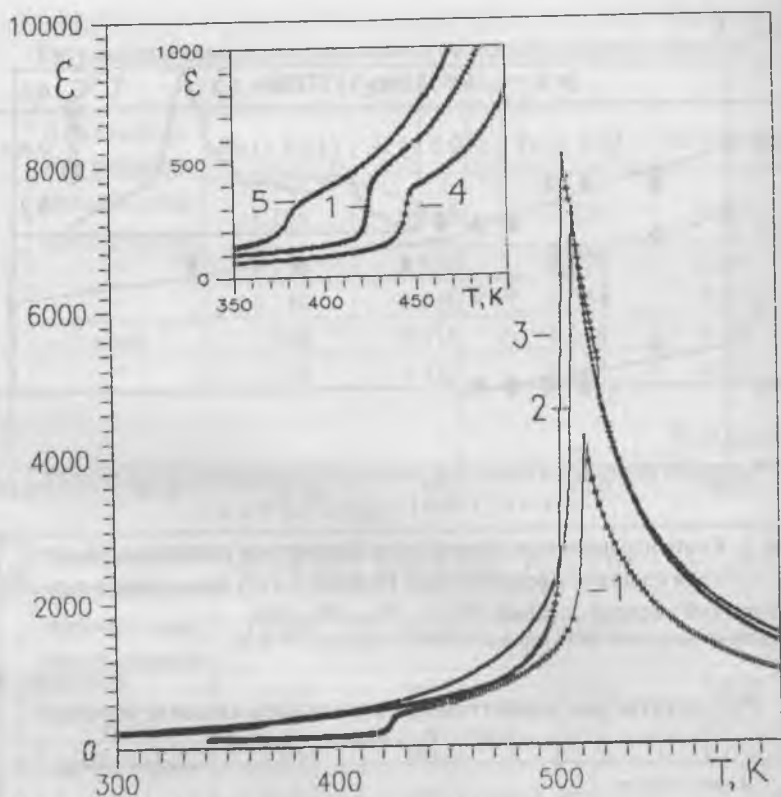


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов с $x = 0.05$ (1), 0.072 (2), 0.15 (3), 0.04 (4), 0.06 (5).

бических образцов, по своей природе подобна высокотемпературной СЭ фазе в PbZrO_3 .

Переход в параэлектрическую (ПЭ) фазу характеризуется четкими пиками на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ вблизи 500 К (рис. 2). По данным дифференциального термического анализа (ДТА) (вставка на рис. 1), фазовые переходы в ПЭ состояние являются переходами первого рода и сопровождаются выделением скрытой теплоты перехода. Переход из АСЭ в СЭ фазу для образцов в интервале концентраций

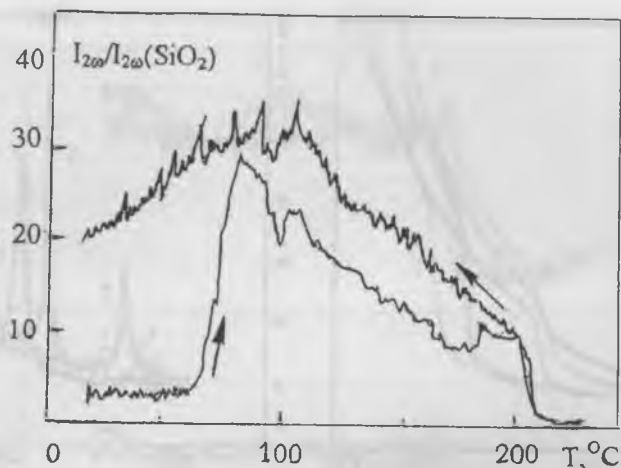


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности сигнала ГВГ для образца с $x = 0.07$.

$0.02 < x < 0.07$ также является фазовым переходом I рода, регистрируется методом ДТА и проявляется в виде ступенек на кривых ($\bar{\epsilon}$) в области более низких температур. Эти переходы соответствуют переходу из centrosymmetric в неcentrosymmetric состояние среды и поэтому наиболее отчетливо проявляются на температурных зависимостях интенсивности сигнала второй гармоники лазерного излучения (рис. 3). Показанные на рис. 4 температурные зависимости $\epsilon(T)$ (а) и зависимости $d\epsilon(T)/dT$ (б) демонстрируют, что этот переход остается четким в образцах с $x < 0.05$ и сильно размывается в образцах с $x > 0.05$. Температура этого перехода снижается от 500 К до 350 К, а гистерезис увеличивается, достигая 90 К в образцах с $x = 0.07$. Выше температуры Кюри T_C , определяемой по максимумам ϵ , в интервале температур до 700 К выполняется закон Кюри–Вейсса $\epsilon = C/(T - T_0)$ (C — постоянная Кюри–Вейсса). Температура Кюри–Вейсса T_0 ниже T_C , что характерно для фазового перехода I рода. Однако заметное уменьшение разницы $T_C - T_0$ в образцах с $x > 0.08$ указывает на тенденцию к изменению рода перехода от первого ко второму, что согласуется с увеличением значений ϵ_{\max} .

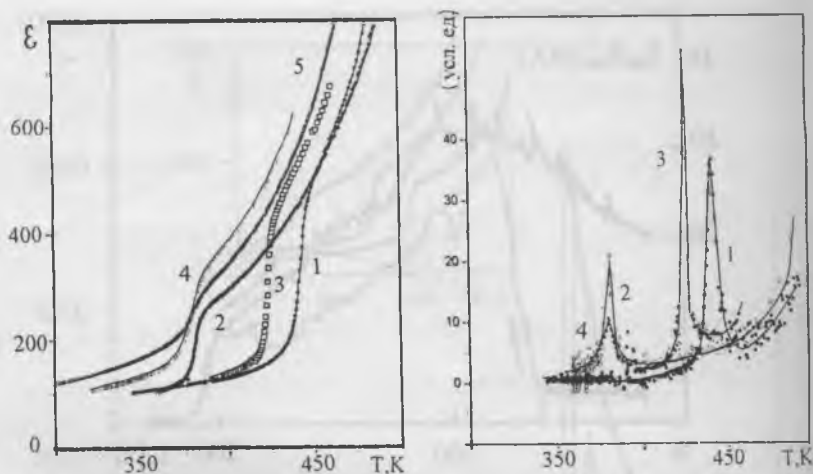


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и ее производной по температуре (б) для образцов с $x = 0.04$ (1 — режим нагрева, 2 — режим охлаждения), 0.05 (3), 0.06 (4), 0.07 (5) (режим нагрева).

Для образцов с $x > 0.04$ обнаружены также высокотемпературные обратимые фазовые переходы между двумя СЭ состояниями с небольшим температурным гистерезисом, которые не проявляются на кривых $\epsilon(T)$, но хорошо регистрируются на кривых диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 5).

На образцах с $x > 0.08$ при комнатной температуре наблюдали насыщенные прямоугольные петли диэлектрического гистерезиса (величин спонтанной поляризации P_s достигала 25 мкКл/см^2 в образцах с $x \geq 0.12$). В образцах с $x < 0.07$ петли диэлектрического гистерезиса наблюдали в интервале температур, соответствующем области существования высокотемпературной СЭ фазы.

Таким образом, по результатам изучения керамических образцов методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов, измерений диэлектрических характеристик на частоте 100 кГц и спонтанной поляризации по петлям диэлектрического гистерезиса построена x - T фазовая диаграмма (рис. 6). Она в основном согласуется с приведенной в [1] для составов с $x < 0.09$. В области составов с $x \geq 0.09$ температуры переходов между СЭ со-

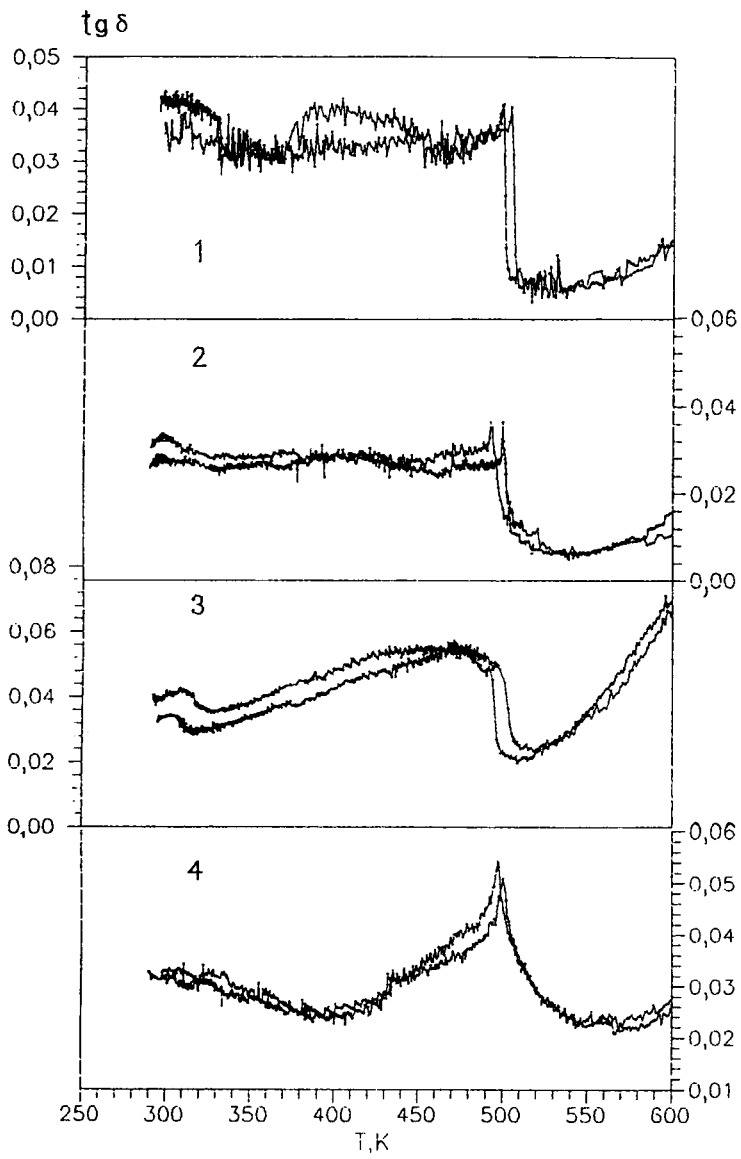


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для образцов с $x = 0.02$ (1), 0.07 (2), 0.10 (3), 0.15 (4).

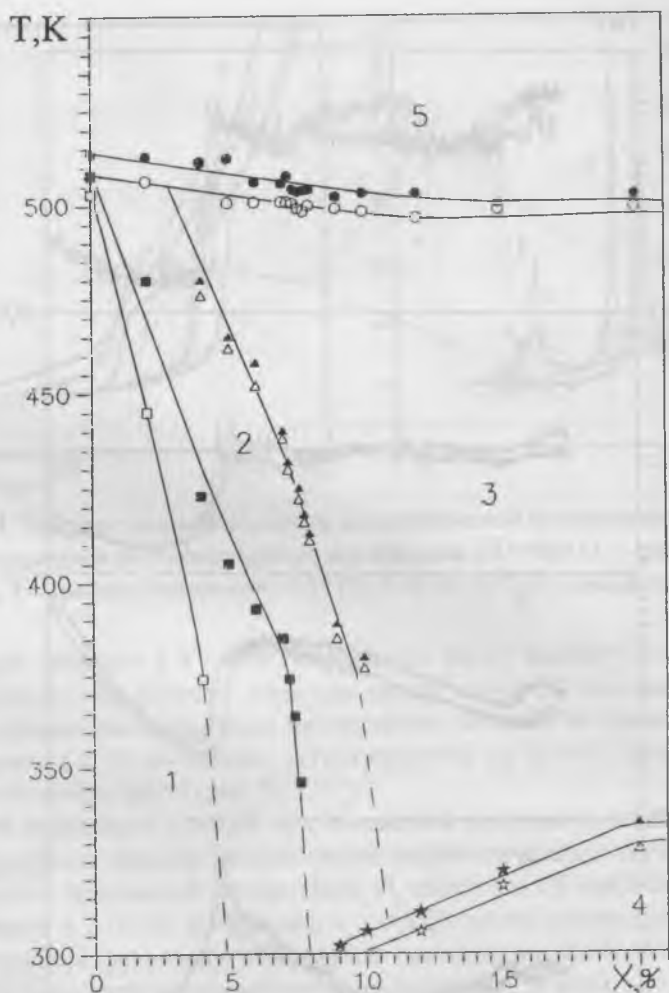


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})]\text{O}_3$.

стояниями, определенные по аномалиям на кривых $\text{tg}\delta(T)$, также хорошо совпадают со значениями, приводимыми в [1] для образцов с $x = 0.10$ и 0.20 . Однако для промежуточных составов в интервале $0.09 < x < 0.2$ также обнаружены воспроизводимые в режимах на-

грева—охлаждения максимумы $\text{tg}\delta(T)$ в интервале 300—330 К, поэтому фазовая диаграмма при $x > 0.09$ в области низких температур имеет более сложный вид. Учитывая величины ионных радиусов, изученная система в области малых концентраций x должна быть подобна системе $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, для которой также характерны два вида СЭ фаз при $x > 0.05$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-03-32848).

Список литературы

1. Блажевский Б. П., Исупов В. А., Козловский Л. А. и др. Сегнетоэлектрические свойства керамики цирконата-феррониобата свинца // Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 3. С. 485—488.
2. Lovkova E. V., Politova E. D., Stefanovich S. Yu. Dielectric properties of solid solutions in the system $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x]\text{O}_3$ // Abs. Intern. Seminar on Relaxor Ceramics. Dubna. 1998. P. 80.
3. Webster A. H., Weston T. B., Bright N. F. H. Effect of PbO Deficiency on the piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate ceramics // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 490.
4. Приседский В. В., Комаров В. П., Панько Г. Ф. и др. Протяженные дефекты и нестехиометрия оксидов перовскитового типа // ДАН СССР. 1979. Т. 247. № 3. С. 620—623.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-МАГНОВЛЬФРАМАТА СВИНЦА

В. В. Шварцман, Е. Д. Политова

В [1—3] установлено существование морфотропной границы между ромбической антисегнетоэлектрической (АСЭ) и ромбоэдрической сегнетоэлектрической (СЭ) фазами в системе $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$. В данной работе изучено влияние замещения свинца барием в твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)[\text{Zr}_{0.91}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.09}]\text{O}_3$, $(0 < x < 0.06)$ (I) на структурные, диэлектрические и СЭ характеристики керамики и влияние сверхстехиометрической добавки оксида бора (до 5 вес. %), на фазовый состав и свойства композиций $(\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01})[\text{Zr}_{0.9}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.09}]\text{O}_3 + y\text{B}_2\text{O}_3$ $(0 < y < 5 \text{ вес. \%})$ (II). При этом предполагалось достичь улучшения электрической и механической прочности образцов. Известно, что изменение микроструктуры керамики влияет на ее электрофизические характеристики. В частности, в [4] установлено, что значения высокого электрокалорического эффекта ($>1 \text{ K}$) в керамике $\text{Pb}(\text{ZrSnTi})\text{O}_3$ могут быть измерены лишь при среднем размере зерен, превышающем 8 мкм. Влияние эффектов, связанных с изменением размеров зерен в керамике, изучали на примере твердого раствора $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.045}\text{W}_{0.045}\text{O}_3$ с добавкой 0.5 вес. % B_2O_3 (III).

Синтез образцов проводили при $T_1 = 800^\circ\text{C}$ (6 ч). Спекание керамики в системах I и II проводили при температурах $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ (2.5 ч), а в системе III — при $T_2 = 900^\circ\text{C}$ (2.5 ч) (образец 1), $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (2.5; 12 ч) (образцы 2 и 3), $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ (6 ч) (образец 4).

Образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов. Измерения диэлектрических характеристик проводили с помощью моста переменного тока Р5083 на частотах 100 Гц и 100 КГц. Для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса и оценки спонтанной поляризации использовали модифицированную схему Сойлера-Тауэра.

Согласно данным РФА, образцы системы I имеют при комнатной температуре перовскитную элементарную ячейку ромбоэдрической симметрии. Увеличение параметра ячейки a с ростом x от

$a = 4.105 \text{ \AA}$ ($x = 0.0$) до $a = 4.127 \text{ \AA}$ ($x = 0.06$) согласуется с замещением катионов свинца в позициях А решетки катионами бария с большим ионным радиусом.

Фазовый переход из СЭ в параэлектрическую (ПЭ) фазу в образцах системы I сопровождается максимумом на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon(T)$, положение которого смещается от 470 К ($x = 0$) до 440 К ($x = 0.06$). Значение ϵ_{\max} увеличивается от 3200 до 9520 при увеличении x от 0 до 0.04, а затем уменьшается до 6820 ($x = 0.06$).

Петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаемые для образцов системы I с $x < 0.03$, становятся более насыщенными при повышении температуры, а для образцов с $x > 0.04$ имеют хорошее насыщение уже при комнатной температуре. Спонтанная поляризация P_s увеличивается от 12.5 ($x = 0.01$) до 25—30 мкКл/см² ($x > 0.04$). Таким образом, ковалентное замещение свинца барием стабилизирует СЭ фазу. Улучшение насыщения петель диэлектрического гистерезиса при повышении температуры и при увеличении содержания бария в решетке, достижение максимальных значений P_s и ϵ_{\max} при концентрации бария, равной 4 ат. %, свидетельствуют о неоднородном распределении примесных катионов и о присутствии в образцах с $x < 0.04$ микрообластей с АСЭ характером дипольного упорядочения. В образцах с $x = 0.04$ АСЭ микрообласти отсутствуют, а уменьшение ϵ_{\max} и повышение степени размытия кривых $\epsilon(T)$ при $x > 0.04$ свидетельствует о гетерогенности составов другого происхождения.

В системе II усадка образцов увеличивается от 6 % до 14 % ($y = 5$) при введении V_2O_3 . Образцы с $y > 0.5$ имеют ромбическую ячейку и соответственно с этим наблюдается изменение диэлектрических свойств: повышается температура перехода в ПЭ состояние и практически на порядок снижается значение ϵ_{\max} . Средний параметр ячейки $a = V^{1/3}$ увеличивается на 0.1 % при увеличении y от 0 до 0.5 и не зависит от концентрации добавки при больших y . Количество примесных фаз увеличивается при увеличении y . Кроме того, на температурных зависимостях $\epsilon(T)$ появляются низкотемпературные аномалии в виде «ступенек», положение которых смещается от 310—325 до 450—465 К (в режиме охлаждения) при увели-

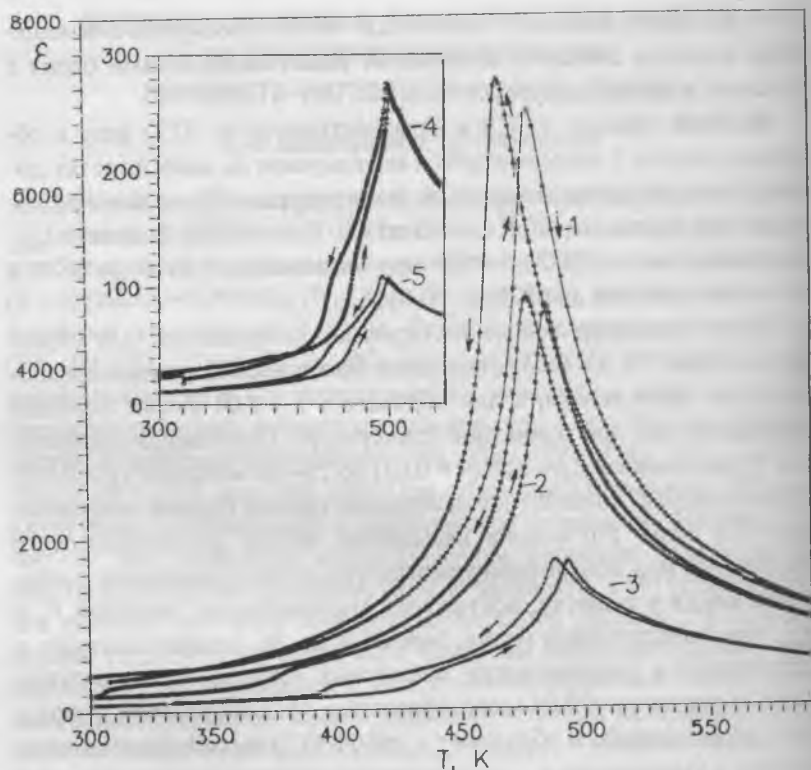


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов системы II с $y = 0$ (1), 0.5 (2), 2 (3), 3.5 (4), 4.5 (5).

чении y . Эти аномалии соответствуют переходам из АСЭ в СЭ состоянии и характеризуются температурным гистерезисом > 25 К.

В области существования высокотемпературной СЭ фазы образцов с $0.5 < y < 2.5$ наблюдаются насыщенные петли диэлектрического гистерезиса, но P_s уменьшается от 12.5 до 3 мкКл/см². Ухудшение СЭ свойств образцов, очевидно, связано с увеличением объемной доли борсодержащей диэлектрической фазы.

Таким образом, при добавлении легкоплавкого оксида бора происходит уплотнение керамики и расширение температурной и концентрационной областей существования ромбической АСЭ фазы.

Такое изменение фазовой диаграммы свидетельствует о взаимодействии компонентов системы в процессе обжига и снижении реальной концентрации бария (или магния) в твердом растворе.

В ряде работ отмечалось зависимость характера физических свойств вещества и их поведения при фазовых переходах от размеров зерен [5]. Согласно термодинамической теории фазовых переходов, идеальный (четкий) фазовый переход может происходить только при бесконечном количестве элементарных ячеек в зерне, а следовательно — в зерне бесконечно большого размера. Для систем с конечным количеством ячеек должно наблюдаться размытие фазового перехода и его смещение в некой области параметров (температура, давление, напряженность электрического поля). Эта область плавно сужается при $N \rightarrow \infty$. В частности, если в неограниченной системе переход происходит при температуре T_{CO} , то в керамике с конечным размером зерен следует ожидать его размытия по области ΔT . Центр этой области будет сдвинут при этом относительно T_{CO} на величину $T_c(N) - T_{CO} \sim N^{\lambda/d}$, где λ — характерная параметр сдвига, а d — размерность.

При этом для фазовых переходов первого рода максимум соответствующей характеристики в точке перехода будет возрастать пропорционально L^d , а область размытия $\Delta T \sim L^{-d}$. Для фазового перехода второго рода максимум соответствующей характеристики увеличивается пропорционально $L^{\gamma/\nu}$, а ширина размытия уменьшается пропорционально $L^{-(\gamma+\beta)/\nu}$, где γ и β являются параметрами температурных зависимостей параметра порядка η и восприимчивости χ в области фазового перехода ($\eta \sim (1 - T/T_c)^\beta$, $\chi \sim (1 - T/T_c)^{-\gamma}$, а ν определяет изменение корреляционной длины флуктуаций параметра порядка ξ ($\xi \sim |T - T_{CO}|^{-\nu}$).

Электронномикроскопические исследования показали, что увеличение температуры спекания образцов системы III сопровождается ростом зерен в керамике. Так, при повышении температуры от 900°C до 1100°C средний размер зерен увеличился на порядок (таблица). Увеличение продолжительности обжига от 2.5 до 12 ч (образцы 2 и 3) не сказалось на величине зерен.

Температурные зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 2) имеют выраженный максимум в области температур 475—485 К, величина которого изменяется от 2600 (образец 1) до 6800 (образец 4). При этом размы-

Диэлектрические характеристики образцов
 $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.045}\text{W}_{0.045}\text{O}_3$,
 полученных при разных температурах спекания T_2
 (P_S и $E_{\text{коэрц}}$ определялись при $T = 430 \text{ K}$)

$T_2, ^\circ\text{C}$	$\langle L \rangle, \text{мкм}$	$\epsilon_{\text{ист}}$	$\Delta T, \text{K}$	$P_S,$ мкКл/см ²	$E_{\text{коэрц}},$ кВ/см
900	0.6	3880	11.5	8	13.5
1000	1.5	4390	8.5	17	13
1100	4.5	6820	6.5	23	12

тие максимума ϵ уменьшается. Помимо этой аномалии для образца 4 на кривой $\epsilon(T)$ наблюдается четкая ступенька при $T = 380 \text{ K}$ в режиме нагрева и $T = 325 \text{ K}$ в режиме охлаждения. Для образцов 1 и 2 низкотемпературных аномалий $\epsilon(T)$ нет, однако на зависимости $1/\epsilon(T)$ образца 1 видна размытая «ступенька» (вставка на рис. 2) при $T = 363 \text{ K}$ (нагрев) и $T = 304 \text{ K}$ (охлаждение). Эти аномалии для образцов 1 и 4 сопровождаются аномалиями на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 3) причем для образца 1 эти аномалия более размыта, чем для образца 4.

Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались при комнатной температуре только на образце 2. Однако при нагреве образцов 1 и 4 происходит переход в СЭ состояние. Для образца 1 этот переход сильно размыт по температуре и можно говорить о существовании СЭ фазы лишь при температурах выше 385 K (нагрев) и 330 K (охлаждение). Для образца 4 четкие фазовые переходы в СЭ состояние происходят, соответственно, при $T = 380 \text{ K}$ и $T = 335 \text{ K}$. Наблюдается также уменьшение напряженности коэрцитивного нуля (таблица) и изменение формы петли диэлектрического гистерезиса к более прямоугольной при повышении температуры спекания образцов. Максимум на кривых $\epsilon(T)$ соответствует исчезновению петель гистерезиса, т. е. переходу из СЭ состояния в ПЭ состояние. Изменения величины максимума ϵ и степени его размытия могут быть связаны с увеличением размера зерен при увеличении температуры спекания. Поскольку плотность керамики влияет на величину ϵ , истинная диэлектрическая проницаемость образца оп-

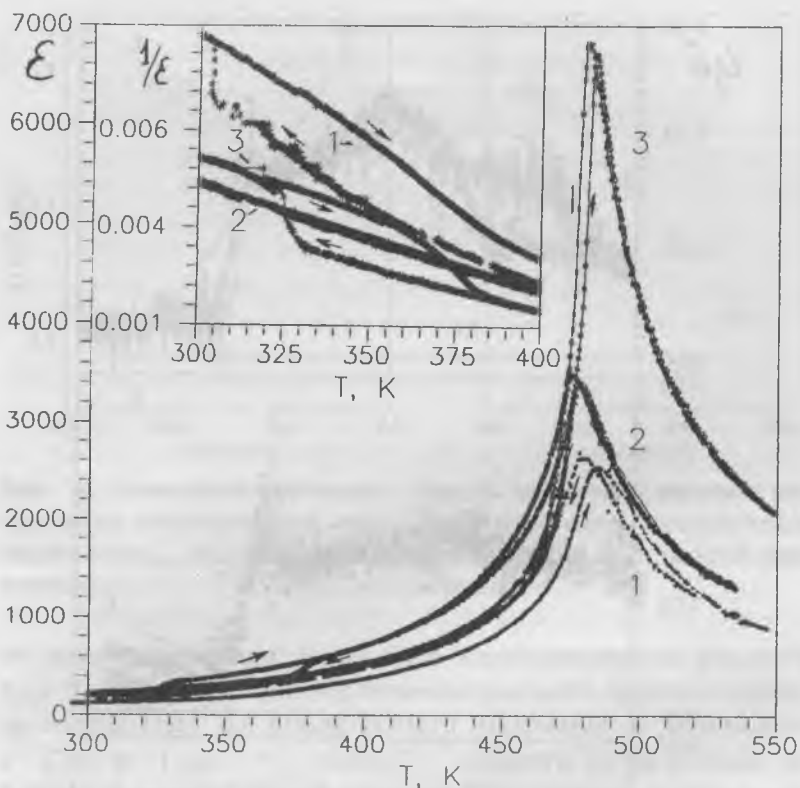


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon(T)$ для керамики $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.045}\text{W}_{0.045}\text{O}_3$ с добавкой 0.5 вес. % B_2O_3 , полученной при температурах спекания $T_2 = 900^\circ\text{C}$ (1), $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (2), $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ (3).

На вставке приведены зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры $1/\epsilon(T)$.

ределялась по формуле $\epsilon_{\text{набл}} = \epsilon_{\text{ист}}(1 - 3v/(2 + v))$ (v — относительный объем закрытых пор, содержащих воздух, в исследуемом образце) [6]. Предполагается, что эти поры имеют сферическую форму и их размер много меньше размера образца. Относительный объем пор v определяли по изменению диаметра образца. Зависимость $\epsilon_{\text{ист}}(<L>)$, где $<L>$ — средний размер зерна, определенный

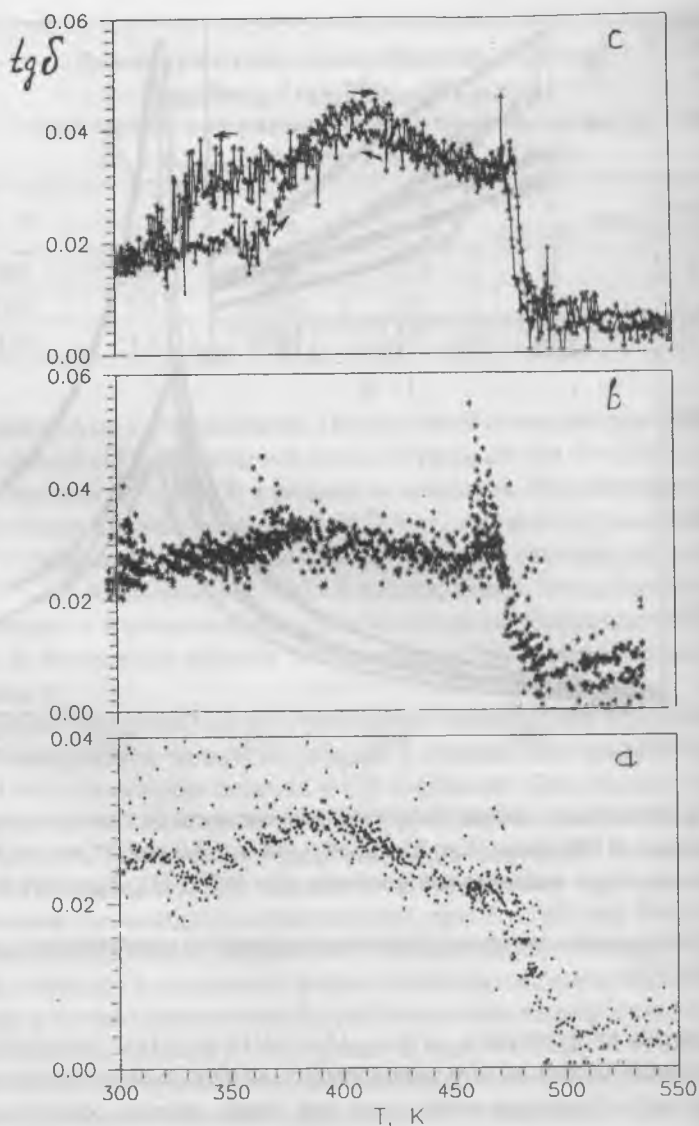


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры $\text{tg } \delta(T)$ для керамики $\text{Pb}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{Zr}_{0.91}\text{Mg}_{0.045}\text{W}_{0.045}\text{O}_3$ с добавкой 0.5 вес. % V_2O_5 , полученной при спекании $T_2 = 900^\circ\text{C}$ (а), 1000°C (б), 1100°C (в).

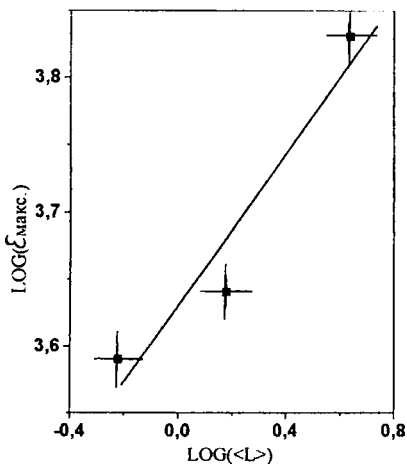


Рис. 4. Зависимость величины максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{уст}$ от размера зерен керамики.

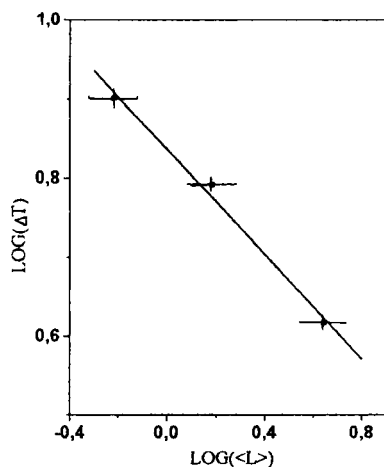


Рис. 5. Зависимость величины размытия максимума диэлектрической проницаемости ΔT от размера зерен керамики.

по микрофотографиям, может быть аппроксимирована функцией $\epsilon_{уст}(\langle L \rangle) = 3.6 \langle L \rangle^{0.28}$ (рис. 4). Величина размытия фазового перехода определялась как размер области отклонения от зависимости $\epsilon \sim C/(T_C - T)$ при $T < T_C$ (здесь C — константа Кюри–Вейсса). Зависимость ширины области размытия ΔT от среднего размера зерен может быть аппроксимирована функцией $\Delta T = 0.84 \langle L \rangle^{-0.33}$ (рис. 5). Используя значения $\beta = 1/2$ и $\gamma = 2$ с учетом отклонения от закона Кюри–Вейсса вследствие размытия фазового перехода, можно определить значение параметра $\nu = 7.1$ по зависимости $\epsilon_{уст}(\langle L \rangle)$ и $\nu = 7.6$ по зависимости $\Delta T(\langle L \rangle)$.

Низкотемпературные аномалии диэлектрических характеристик для образцов 1 и 4 связаны с переходом из АСЭ в СЭ фазу, что подтверждается возникновением в этой температурной области петель гистерезиса. Отметим заметное расхождение между температурами перехода из АСЭ в СЭ состояние, определенными по зависимости $1/\epsilon(T)$ и по возникновению (исчезновению) петли диэлектрического гистерезиса для образца 1. Это может быть связано со сложностью

точного определения момента фазового перехода в силу его сильного размытия.

Наблюдаемое увеличение напряженности коэрцитивного поля и отклонения формы петли гистерезиса от прямоугольной (т. н. «shearing») при уменьшении размера зерна, по-видимому, можно связать с уменьшением плотности керамики, а также с влиянием границ зерен, отличающихся по составу, что приводит к иному диэлектрическому поведению по сравнению с основной фазой [6].

Таким образом, установлено влияние добавок оксидов бария и бора, а также размера зерен на электрофизические характеристики керамики в системе $\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-32848).

Список литературы

1. Kobayashi T., Sugiyama Sh., Uchino K. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 7. № 4. P. 75.
2. Shvartsman V.V., Bogatko V. V., Politova E. D., Stefanovich S. Yu. Phase transitions in the system $\text{PbZrO}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. 1996. V. 199. № 4. P. 245—248.
3. Шварцман В. В., Политова Е. Д., Стефанович С. Ю. // Труды III междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применения». 1997. Т. 2. С. 347.
4. Tuutle B. A., Payne D. A The effects of Microstructure on the Electrocaloric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. P. 603—610.
5. K. Binder Finite size effects on phase transitions // *Ferroelectrics*. 1987. V. 73. P. 43.
6. Robels U., Colderwood J. H., Arit G. Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: an electrostatic model // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77 (8). P. 4002.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАЛЛИЙ(I)СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ

С. И. Архинчева, Ж. Г. Базарова, С. Ю. Стефанович

Методами РФА и ДГА были изучены системы $Tl_2ЭO_4—In_2ЭO_4$ ($Э — Mo, W$) и $Tl_2MoO_4—PbMoO_4$. В системах выделены промежуточные фазы составов $Tl_3Li(MoO_4)_2$, $TlLiWO_4$, $Tl_2Pb(MoO_4)_2$. Определены их кристаллографические, термические и другие характеристики [1—3]. Синтезированные соединения относятся к классу двойных молибдатов и вольфраматов. Ряд представителей этого класса проявляют акусто-оптические, сегнетоэлектрические и люминесцентные свойства, а некоторые из них характеризуются суперионной проводимостью [4].

Целью нашей работы являлось определение электрофизических свойств таллий(I)содержащих оксидов.

Керамические образцы соединений таллия (I) готовили в форме дисков диаметром 20 и толщиной 2 мм ($P = 200$ МПа). Плотность дисков после отжига составляла 94—96 %.

Измерение электропроводности проводили двухзондовым методом на переменном (частота 1000 Гц) и постоянном токе (напряжение 60 мВ) с платиновым электродом на воздухе в интервале температур 20—420°C, а также фиксировали емкость (C) и тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$). Числа переноса рассчитывали из величин электропроводности, измеренной на переменном и постоянном токе с блокирующими электродами. В работе использовали цифровой мост Е8—4 с магазином емкостей Р 5025 и тераомметр Е6—13А с вольтметром В2—36.

Соединения таллия (I) в виде порошка также были исследованы методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ).

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными эксперимента таллий(I)содержащие оксиды характеризуются значительным возрастанием общей проводимости ($\delta \sim$) от $1.1—4.3 \cdot 10^{-10}$ до $3.0—5.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в заданном интервале температур. На кривых линейной зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ имеется один излом в области 200—250°C, указывающий на наличие двух типов проводимости: примесной при низких температурах и собственной при более высоких. Анализ электрон-

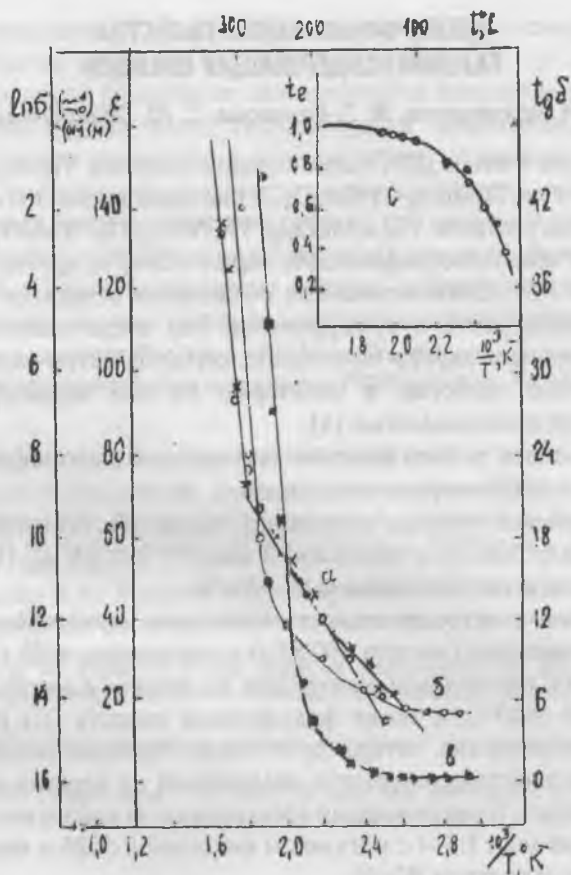


Рис 1. Температурная зависимость общей проводимости (а), диэлектрической проницаемости (б), тангенса угла диэлектрических потерь (с) и электронных чисел переноса (с) у $\text{Tl}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$

ных (T_e) и ионных (t_i) чисел переноса показывает, что при низких температурах в образцах преобладает ионная проводимость. С повышением температуры возрастает доля электронной составляющей и выше 150° становится преобладающей, что ведет к росту общей проводимости. Значение энергии активации (E_a) собственной проводимости колеблется 2.8—3.0 эВ. При комнатной темпера-

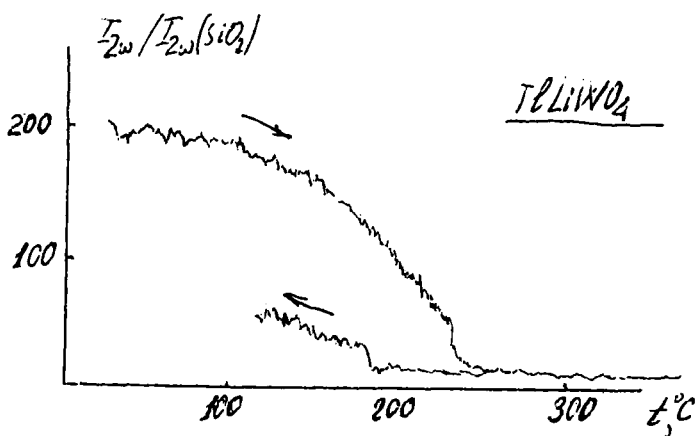


Рис. 2. Температурная зависимость ГВГ у $TlLiWO_4$

туре величины диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) составляют 15—20 и 0.05—0.1 соответственно и с повышением температуры достигают значительных величин.

На рис. 1 представлена температурная зависимость общей проводимости ($\delta \sim$), диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и электронных чисел переноса (t_e) для $Tl_3Li(MoO_4)_2$ в качестве иллюстрации.

Результаты измерения ГВГ [5] свидетельствуют о том, что двойной вольфрамат и молибдат таллия обладают нецентросимметричной структурой. В частности, $TlLiWO_4$ и $Tl_2Pb(MoO_4)_2$ имеют высокие значения ВГ ($I_{2\omega} / I_{2\omega}(SiO_2) = 200$ и 70) и проявляют интересные полярные свойства. У $TlLiWO_4$ существует фазовый переход I рода из полярного в центросимметричное (рис. 2). Переход при использованных скоростях изменения температуры (5—7°/мин) не полностью обратим, характеризуется значительным температурным гистерезисом. При нагреве и охлаждении температур перехода составляют соответственно 230 и 180°C. Характер изменения ГВГ с температурой для $TlLiWO_4$ соответствует изменению симметрии $\bar{4}3m$ (высокотемпературная фаза) $\leftrightarrow 3m$ (низкотемпературная фаза). У $Tl_2Pb(MoO_4)$ обнаружен обратимый сегнетоэлектрический пере-

ход вблизи 330°C. Возможно, что таллий–свинцовый молибдат является первым сегнетоэлектриком в семействе пальмиеритов. $Tl_3Li(MoO_4)_2$ обладает центросимметричной структурой.

Таким образом, синтезированные таллий(I)содержащие оксиды по электрофизическим свойствам относятся к диэлектрикам. При обычной температуре обладают смешанной ионно–электронной проводимостью.

С повышением температуры общая проводимость ($\delta \sim$) возрастает, как у полупроводников, по–видимому, вследствие значительного возрастания концентрации свободных носителей зарядов, электронов.

Двойной вольфрамат и молибдат таллия характеризуются нецентросимметричной структурой, что предполагает нелинейность свойств. Действительно, установленные температурные зависимости ГВГ свидетельствуют о проявлении сегнетоактивности. Сегнето–переходы наблюдаются при 230 и 330°C соответственно.

Список литературы

1. Архинчеева С. И., Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г., Хажеева З. И. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 5. С. 1310.
2. Архинчеева С. И., Базарова Ж. Г., Мохосоев М. В. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 824.
3. Архинчеева С. И., Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г., Хажеева З. И. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 858.
4. Коростелев А. И., Коваленко В. И., Укше Е. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 4. С. 748.
5. Получение и применение сегнето– и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М.: МДНТП, 1984. С. 21.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ — ОСНОВА КЛАССИФИКАЦИИ И ПОИСКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>Б. И. Кидяров</i>	3
ФЕДОРОВСКАЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ И ПРОБЛЕМА «СТРУКТУРА—СВОЙСТВА» <i>В. А. Иванов, М. Р. Каткова, С. С. Носов, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов, Е. Л. Белокопева</i>	23
О ВЛИЯНИИ НЕОДНОРОДНОГО НАГРЕВА НА НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ <i>М. О. Марычев, И. Ю. Зворыкин, Е. В. Чупрунов</i>	35
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ, ОПТИЧЕСКОГО И СТРУКТУРНОГО КАЧЕСТВА КРИСТАЛЛОВ МЕТАБОРАТА БАРИЯ (ВВО) <i>Е. Г. Цветков, Г. Г. Храненко, Е. Г. Самойлова, В. Д. Анцигин</i>	45
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ LiV_3O_5 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРЫ <i>Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг, Л. И. Исаенко, Л. Д. Покровский, Л. И. Губенко</i>	57
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ИОННООБМЕННЫХ СЛОЯХ H:LiMO_3 ($M = \text{Nb, Ta}$) <i>В. В. Атучин, С. С. Зилинг, И. Саватинова</i>	64
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА СОСТОЯНИЕ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ В УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ <i>О. В. Малышкина, С. С. Сошин, Д. Б. Близнецов</i>	74
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ НА ПОДЛОЖКЕ InP <i>В. А. Быковский, Ю. А. Груздев, А. А. Кутас, О. Я. Тихоненко, В. И. Хитыко</i>	79

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ (КАЛИЯ) И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, С. Т. Базарова, Н. А. Пыльнева, С. Ф. Солодовников, А. М. Юркин, К. Н. Федоров, Ж. Г. Базарова</i>	84
ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ РЭЭ И ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА <i>Ж. Г. Базарова, Ю. Л. Тушинова, Р. Ф. Клевцова, С. Ф. Солодовников, Б. Г. Базаров, Н. А. Пыльнева, А. М. Юркин, К. Н. Федоров</i>	92
НОВЫЕ ГРУППЫ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $K_5(A_{0.5}Hf_{1.5})(MoO_4)_6$, $Me_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ (Me = K, Tl; A = Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Gd) <i>Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, С. Т. Базарова, С. Ф. Солодовников, П. В. Клевцов, Ж. Г. Базарова</i>	101
ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, МЕТАЛЛЫ: НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУРАХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ <i>К. П. Семенов</i>	107
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ИХ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ <i>В. Н. Нестеров, А. В. Шильников</i>	120
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ LiV_3O_5 <i>В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Л. Д. Покровский, А. М. Юркин, Н. А. Пыльнева, И. А. Лисова</i>	132
СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ $CsLiV_6O_{10}$ <i>В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Л. Д. Покровский, А. М. Юркин, Н. А. Пыльнева, И. А. Лисова</i>	136
ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЕВ $LiNbO_3$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВОДОРОДА <i>В. В. Атучин, Л. Д. Покровский, И. В. Мухина, Н. Nagata, К. Higuma, Н. Hosono</i>	141

НОВЫЕ ОКСОБРОМОВОЛЬФРАМАТЫ ЛАНТАНОИДОВ СОСТАВА LnWO_4Br <i>И. С. Попова, Н. У. Венсковский, А. В. Тараров, Н. Н. Лобанов, А. Г. Дударева, В. И. Емельянов, С. Ю. Стефанович, С. К. Корчагина . . .</i>	152
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3-y$. <i>А. Г. Солдатов, С. В. Ширияев, С. Н. Барило, В. В. Ваишук</i>	160
ДИСЛОКАЦИОННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОБЛУЧЕННЫХ И НАВОДОРОЖЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ <i>А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой</i>	166
ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ <i>Ал. А. Ботаки, В. Л. Ульянов, Ал. А. Ботаки, И. Н. Гырбу</i>	176
ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА КРИСТОФФЕЛЯ И ЕЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ <i>А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов</i>	186
СТЕРЕОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ УКАЗАТЕЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАЗОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН ДЛЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИ СЖАТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой</i>	195
ДИНАМИЧЕСКОЕ ТОРМОЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ <i>В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки</i>	204
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВОЙНИКОВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА <i>С. В. Ланкин, А. И. Медовой, А. В. Прикота</i>	213
ПОСТРОЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ. ЧАСТЬ I <i>А. Л. Талис</i>	219

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ТЕРМОСЕНСОРОВ НА КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ <i>В. А. Крячков, Ю. А. Детчугев, С. Е. Хряпенок, Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович, С. П. Зотов</i>	276
ИЗУЧЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ СЛОЕВ <i>В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. Г. Балакирев, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, С. Ли</i>	282
ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ ПРИ ИХ ТЕРМООБРАБОТКЕ <i>О. В. Репина, Е. А. Аверина, Л. А. Сергеева</i>	290
ТВЕРДОСТЬ МАТЕРИАЛОВ <i>В. А. Муханов</i>	295
ОСОБЕННОСТИ ПЬЕЗОЭФФЕКТА В GeTe <i>С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой</i>	309
ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТРАНСМУТАЦИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ОБЪЕМНОГО И ЭПИТАКСИАЛЬНОГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ <i>Н. И. Акулович, В. А. Быковский, А. И. Демченко, В. И. Карась, Л. М. Карпович, Ф. П. Коршунов, В. В. Петренко, Е. С. Солодовников, В. И. Хитько, В. Ф. Шох</i>	316
ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ (ГИРАЦИЯ) КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА <i>В. И. Бурков, Ю. Ф. Каргин</i>	335
МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ $L_{n1-x}VaxMnO_3$ ($L_n = Nd, Sm$) СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА <i>Д. Д. Халявин, И. О. Троянчук, Е. В. Шарендо</i>	345
АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИАРСЕНИДА КАДМИЯ <i>А. В. Мудрый, В. М. Трухан, И. А. Шакин, А. И. Патук, Т. П. Ларионова, С. Ф. Маренкин</i>	351

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $ZnAs_2$ и Zn_3As_2 ИЗ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ <i>В. М. Трухан, А. В. Мудрый, И. А. Шакин, А. И. Патук, Т. П. Ларионова, С. Ф. Маренкин</i>	357
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ <i>С. А. Магарилл, Н. В. Первухина, Г. В. Ромащенко, С. В. Борисов</i>	365
СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ <i>Н. В. Подберезская, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина, С. В. Борисов</i>	380
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА СВИНЦА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ <i>Б. И. Заднепровский, Е. В. Полянский, И. А. Каменских, В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, И. Н. Шпильков, G. Zimmerer, M. Kirm</i>	393
ПРОЯВЛЕНИЯ ИОННЫХ ЛОВУШЕК И НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ИОНОВ У ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ДИЭЛЕКТРИК—ПОЛУПРОВОДНИК В ХАРАКТЕРИСТИКАХ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗОЛЯТОРА И ТЕРМОГЕНЕРАЦИИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МДП—СТРУКТУРАХ <i>Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, Н. Ф. Кухарская, А. И. Медовой, Г. В. Чучева</i>	402
ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ЭЛЕКТРОННО—ИОННОГО ОБМЕНА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДИЭЛЕКТРИК—ПОЛУПРОВОДНИК В ХАРАКТЕРИСТИКАХ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ДИЭЛЕКТРИКЕ <i>Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. И. Медовой, Г. В. Чучева</i>	418
ВЫДЕЛЕНИЕ $HfNbO_3$ НА ПОВЕРХНОСТЯХ $LiNbO_3$ (X, Y, Z—СРЕЗОВ) И $Ti:LiNbO_3$ ПРИ ОТЖИГЕ ПОСЛЕ ТЕРМОДИФфуЗИИ ТИТАНА <i>Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг, Л. Д. Покровский</i>	427
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЩЕЛОЧНО—БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ <i>А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин</i>	431

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЯ	437
<i>А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин</i>	
ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ	442
<i>Ю. А. Шилов, В. А. Петровский, В. П. Хитонин, Г. Г. Зайнуллин</i>	
СПОСОБЫ ЗАПИСИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ	458
<i>Б. Б. Педько, И. Л. Кислова, Т. Р. Волк, Д. В. Исаков</i>	
МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ МЕТАЛЛА ПРИ НАНЕСЕНИИ КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	463
<i>В. М. Манохин, А. И. Медовой</i>	
ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СОГЛАСНО ТРЕХАТОМНОЙ И ПЛАВЛЕНИЯ СОГЛАСНО ДЕВЯТИАТОМНОЙ МОДЕЛЯМ КРИСТАЛЛА	466
<i>В. Х. Козловский</i>	
ПЯТИВАЛЕНТНОЕ ЖЕЛЕЗО В МАТРИЦЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)	477
<i>С. К. Дедушенко, Ю. Д. Перфильев, Д. А. Панкратов, Д. Е. Чебуков, В. А. Муханов, Ю. М. Киселев</i>	
ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА	487
<i>В. А. Петровский, С. А. Трошев</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МИКРОТОМОГРАФА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА-КАТАЛИЗАТОРА В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ГРАФИТА	500
<i>Е. Н. Яковлев, А. А. Антанович, Е. В. Козорезов, П. Н. Самородский</i>	
ЭФФЕКТИВНАЯ ПОРИСТОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ ЧАРОИТИТА	510
<i>С. Н. Изичева, Л. К. Яхонтова</i>	
ВИСМУТИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	517
<i>М. Е. Леонова, Л. Г. Севастьянова, О. К. Гулиш, А. И. Медовой</i>	

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПИНОВОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ <i>А. А. Абрамов, А. Е. Акимов, Э. И. Булатов, В. П. Майборода, А. И. Медовой, В. П. Сабуров, В. П. Финогеев, С. П. Чернов</i>	522
МНОГОФАКТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЗАРЯДА И ПАРАМЕТРОВ ДИЭЛЕКТРИКОВ <i>В. П. Пронин</i>	552
SUBMILLIMETRIC RADIATION GENERATION BY MEANS OF AgGaSe ₂ AND AgGa _{1-x} In _x Se ₂ CRYSTALS <i>V. V. Apollonov, S. P. Lebedev, Yu. A. Shakir, V. V. Badikov, Yu. M. Andreev, A. I. Gribenyukov</i>	572
АВТОМАТИЗАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА <i>А. В. Скурихин, В. А. Кожин</i>	580
ВУФ-СТАНЦИЯ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ НА МАЛОМ КОЛЬЦЕ КУРЧАТОВСКОГО ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ <i>С. Н. Иванов, В. В. Михайлин</i>	588
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ИОНОВ ВАНАДИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ <i>Т. Ф. Веремейчик</i>	595
ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ БЕСПРИМЕСНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА КРИСТАЛЛОВ ГАЛЛОГЕРМАНАТА КАЛЬЦИЯ Ca ₃ Ga ₂ Ge ₄ O ₁₄ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ <i>Т. Ф. Веремейчик, З. Б. Перекалина, К. А. Калдыбаев, А. Д. Тынаев</i>	598
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИТНОГО ОБОБЩЕННОГО УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ В СОВРЕМЕННОЙ И ПЕРВОНАЧАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ЕСТЕСТВЕННОЙ ГИРОТРОПИИ В ОДНООСНОМ КРИСТАЛЛЕ <i>В. А. Шамбуров</i>	604
О НЕВОЗМОЖНОСТИ ОДНОВРЕМЕННОГО СУЩЕСТВОВАНИЯ В ОДНООСНОМ ГИРОТРОПНОМ КРИСТАЛЛЕ ТРЕТЬЕЙ —	

ЭКСИТОННОЙ ВОЛНЫ И ОСНОВНЫХ ДВУХ СОБСТВЕННЫХ ВОЛН <i>В. А. Шамбуров</i>	618
ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ <i>В. П. Яруничев, О. И. Пашковский</i>	624
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С ПТКС <i>О. И. Пашковский, В. П. Яруничев</i>	630
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ПЕРОВСКИТА $PbCu_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ <i>Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, А. Н. Салак</i>	636
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В РЯДУ $PbV_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ <i>А. Н. Салак, А. Д. Шилин, М. В. Бушинский, Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович</i>	642
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $NaTa_yNb_{1-y}O_3$ <i>Н. В. Сидоров, М. Н. Палатишников, Н. Н. Мельник, В. Т. Калининков</i>	654
КЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $Pb(V_{1/2}^{3+}Nb_{1/2})O_3-PbTiO_3$ <i>А. Штернберг, Л. Шебаповс, Дж. Ямашита, М. Антонова, М. Ливиньш, И. Шорубалко</i>	676
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ <i>М. Я. Дамбекале, К. Я. Борман, А. Р. Штернберг, А. И. Медовой, М. К. Антонова</i>	696
ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВТСП НА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ <i>К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Ливиньш, А. Р. Штернберг, А. А. Патмалниекс</i>	713

О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСИ БАРИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЛАКСОРНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА <i>А. В. Шильников, А. И. Бурханов, А. А. Завьялова, А. В. Сопит, О. Н. Старцева, А. Штернберг, К. Борманис</i>	726
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb[Zr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_x]O_3$ <i>Е. В. Ловкова, К. И. Фуралева, Е. Д. Политова</i>	736
ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-МАГНОВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА <i>В. В. Шварцман, Е. Д. Политова</i>	746
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАЛЛИЙ(І)СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ <i>С. И. Архинчева, Ж. Г. Базарова, С. Ю. Стефанович</i>	755

ТРУДЫ
IV Международной конференции
«Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»
18—22 октября 1999 г.
Александров

Том 2

Редактор Ю. А. Белякова

Набор и оригинал-макет А. Семенкович

Сдано в набор 26.07.1999.

Подписано к печати 03.10.1999.

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Тираж 200. Зак. 396.

Отпечатано в типографии

Патриаршего издательско-полиграфического центра

г. Сергиев Посад

Тел./факс 721-26-45