

# ТРУДЫ

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

ТОМ 1



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

# ТРУДЫ

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

ТОМ 1

10–14 сентября 2001 г.



Александров  
ВНИИСИМС

**ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Научные редакторы:**

Академик РАЕН

*А. И. Медовой*

Чл.–корр. РАЕН

*Е. В. Полянский*

Труды V Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». 10–14 сентября 2001 года. Том 1. Александров: ВНИИСИМС, 2001. 624 с.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦА В РАСТВОРАХ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{NaHCO}_3$

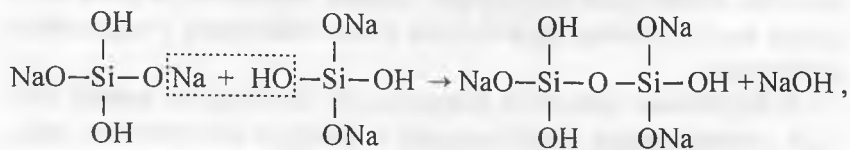
*В. Н. Румянцев*

Исследование различных аспектов гидротермальной кристаллизации кварца в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (механизм и кинетика процесса, спонтанная кристаллизация, «прокольный» рост пинакоида  $\{0001\}c$  и др.) представляет не только значительный научный интерес, но имеет и важное практическое значение, так как этот минерализатор наиболее широко используется при выращивании монокристаллов кварца [1]. Особенности гидротермальной кристаллизации кварца в растворах  $\text{NaHCO}_3$  изучены несравненно более слабо. Связано это не только с низкой устойчивостью этого раствора, насыщенного кремнеземом, к пересыщению и чрезвычайно высокой склонностью к спонтанной кристаллизации кварца, но и постоянным дефектным («прокольным») ростом пинакоида [1]. Несмотря на ограниченные возможности практического использования водных растворов  $\text{NaHCO}_3$ , исследование особенностей гидротермальной кристаллизации кварца в них, как и в растворах других бикарбонатов щелочных элементов, важно для выявления общих закономерностей процесса выращивания кристаллов этого минерала в щелочных растворах.

В настоящей работе, в развитие [2], приведены новые данные, позволяющие приблизиться к раскрытию природы пространственной химической дифференциации в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaHCO}_3$  в термоградиентных условиях, определяющей высокую склонность водных растворов карбоната и бикарбоната натрия, насыщенных кремнеземом, к спонтанной кристаллизации кварца. Другой задачей работы явилось изучение влияния некоторых наиболее распространенных примесей в маточной среде на скорость роста кварца в водных растворах  $\text{NaHCO}_3$  различной концентрации.

**Спонтанная кристаллизация кварца:  
роль пространственной дифференциации  
разнолетучих компонентов раствора и природа явления**

Рассмотрение возможных причин высокой склонности кремнеземсодержащих водных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в термоградиентных условиях к спонтанной кристаллизации (величина температурного коэффициента растворимости кварца в водных растворах  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , состав силикатных частиц и способы их ассоциации в щелочных гидротермах, особенности строения  $\text{CO}_2$ -содержащих водных растворов при наличии в замкнутой системе перепада температуры) приводит к выводу о решающем влиянии на этот процесс подкисления раствора в зоне кристаллизации при наличии в системе летучего кислотного компонента ( $\text{CO}_2$ ), образующегося в результате гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  [2]. Подкисление раствора в зоне с более низкой температурой происходит вследствие некоторого повышения концентрации угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и увеличения степени ее ионизации. Оно смещает равновесие в системе в сторону усиления ассоциации силикатных частиц посредством сочленения кремнекислородных тетраэдров через общие вершины с отщеплением  $\text{NaOH}$  в качестве низкомолекулярного продукта поликонденсации



что приводит к самопроизвольному образованию зародышей кварца, действующих в последующем как центры спонтанной кристаллизации.

Как показали исследования, эффект пространственной химической дифференциации в термоградиентных условиях наблюдается во всех водных растворах солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), среди продуктов гидролиза которых имеется летучий компонент ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,

Таблица 1

Растворимость некоторых летучих соединений в воде ( $S$ ), степень их диссоциации ( $\alpha$ ) в 0.1 н. водных растворах и летучесть в индивидуальном состоянии ( $f$ ) при обычных условиях

Вещество	$S$ , г/100 г $H_2O$	$f$ , атм [8]	$\alpha$ , % [9]
$NH_3$	53.1 [6]	9.8	1.3
$HF$	$\infty$ [7]	1.17	15
$HCl$	72.1 [6]	36.0	91
$CO_2$	0.169 [6]	42.8	0.17
$H_2S$	0.385 [6]	17.1	0.07

Примечание. При составлении таблицы использованы литературные источники [6–9].

$HCl$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ) [3, 4]. При этом характер изменения кислотности–щелочности (знак  $\Delta pH$ ) раствора в зоне с более низкой температурой зависит от состава летучих компонентов. В водных растворах  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2S$ , содержащих кислотные летучие компоненты и труднолетучую щелочь, устанавливается подкисление среды в низкотемпературной зоне. При наличии в продуктах гидролиза  $NH_3$  (водные растворы  $NH_4Cl$  и  $NH_4F$ ) знак  $\Delta pH$  меняется на обратный. В этих случаях в верхней зоне наблюдается подщелачивание раствора. Эта особенность свидетельствует о различной подвижности летучих соединений в водных растворах и имеет важное значение для понимания форм миграции и причин высокой подвижности летучих соединений в водно-солевых растворах при повышенных температурах и давлениях в термоградиентных условиях.

Для оценки относительной подвижности летучих соединений в парах  $NH_3-HCl$  и  $NH_3-HF$  привлечем данные о формах их нахождения в водных растворах и прочности связей с молекулами воды, о которой можно судить по степени диссоциации в водных растворах и величине растворимости в воде [5], а также их летучести в индивидуальном состоянии (табл. 1). В таблице приведены также соответ-

вующие данные для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Как следует из представленных в табл. 1 данных, пространственная дифференциация вещества в системах, содержащих  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , связана с различными формами преимущественного нахождения этих летучих соединений в их водных растворах и различной прочностью связей с молекулами растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Степень диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  в его водном растворе значительно ниже, чем  $\text{HF}$  и, особенно,  $\text{HCl}$ . Это свидетельствует о преимущественно молекулярной форме нахождения  $\text{NH}_3$  в водном растворе, что и определяет его высокую подвижность.

С учетом приведенных данных природа явления подкисления раствора в низкотемпературной зоне автоклава в системах  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaHCO}_3-\text{SiO}_2$  может быть объяснена следующим образом. Благодаря наличию градиента температуры и функциональной зависимости давления летучих соединений от температуры, в замкнутой системе возникает градиент давления [10]. Следствием этого, в соответствии с принципом Ле-Шателье, является закономерное перераспределение разнолетучих компонентов раствора, направленное на уменьшение этого градиента. При этом высоколетучий кислотный компонент ( $\text{CO}_2$ ) концентрируется в зоне с более низким давлением (камера кристаллизации), а труднолетучий щелочной ( $\text{NaOH}$ ) — в камере растворения.

Слабое взаимодействие  $\text{CO}_2$  (дипольный момент равен нулю) с  $\text{H}_2\text{O}$  (другим легколетучим при повышенных температурах компонентом водно-солевых растворов), находящее отражение в низкой растворимости  $\text{CO}_2$  в воде (табл. 1), позволяет предположить возможность отдельной миграции этих компонентов в бароградиентных условиях и разной продолжительности установления равновесия в системе для различных веществ. Для подтверждения этого предположения могут быть привлечены результаты экспериментального изучения пространственной химической дифференциации в водных растворах карбоната натрия низкой (0.102 моль/л) концентрации, что полностью исключало возможность обра-

зования собственной фазы двуокиси углерода, образующейся при гидролизе, из-за ее ограниченной растворимости в растворе электролита. Величина градиента щелочности ( $\Delta C$ ) в гетерогенных системах значительно (на 1–2 порядка) выше, чем в гомогенных [4, 11], поэтому на поддержание в условиях опытов гомогенного состояния обращалось особое внимание.

Контроль осуществлялся как по диаграмме  $PFT$ -соотношений ( $P$  — давление,  $F$  — коэффициент заполнения,  $T$  — температура) [12], так и по характерному для гомогенного состояния в термоградиентных условиях соотношению объемов раствора из нижнего ( $V_n$ ) и верхнего ( $V_o$ ) автоклава экспериментальной установки («гантель»), когда  $V_o > V_n$ . Температура в верхнем (280°C) и нижнем (300°C) автоклавах гантели, а также коэффициент заполнения (0.85) выдерживались постоянными. Щелочность растворов определялась путем титрования соляной кислотой децинормальной концентрации (по метилоранжу). Результаты опытов представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, изменение  $\Delta C$  и  $\Delta V$  во времени носят сходный характер. Сначала величины  $\Delta C$  и  $\Delta V$  резко возрастают, а затем (после некоторого спада) приобретают постоянное значение (примерно 0.015 моль/л и 5.5 мл соответственно), что свидетельствует об установлении равновесия в системе. Продолжительность установления равновесия по  $\Delta C$  (вызываемой концентрированием в зоне с более низкой температурой двуокиси углерода) и по  $\Delta V$  (являющемуся результатом концентрирования в этой же зоне воды), существенно различаются. Равновесие по  $\Delta C$  устанавливается за 4–6 ч, по  $\Delta V$  — примерно за 16 ч, что свидетельствует о различной скорости и отдельной миграции  $CO_2$  и  $H_2O$ . Различная скорость и отдельная миграция компонентов раствора, судя по приведенным выше данным, присущи и парам  $NH_3-HCl$  и  $NH_3-HF$ . В пользу такого заключения свидетельствуют также данные А. П. Лихачева [13], получившего аналогичные результаты, но проводившего эксперименты на горизонтально расположенной установке.

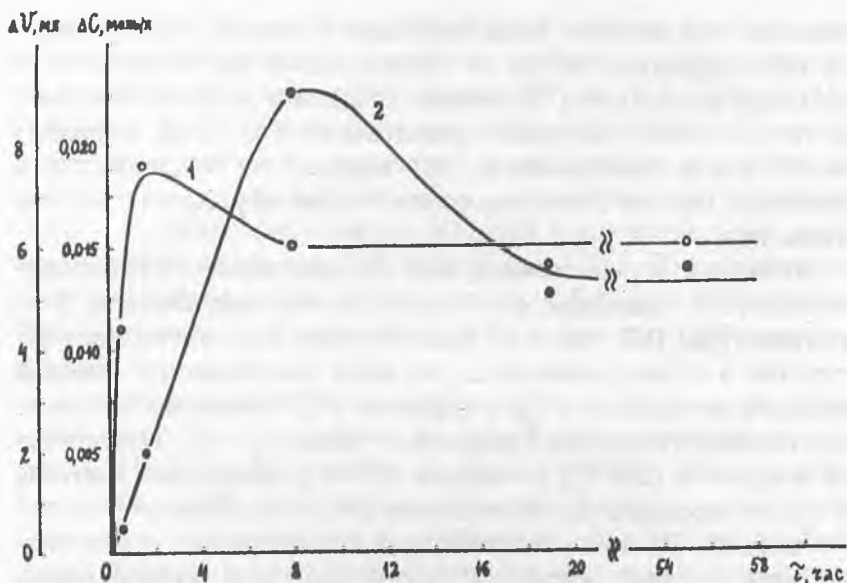


Рис. Характер установления равновесия в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  в термоградиентных условиях ( $t_n, 300^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t, 20^\circ\text{C}$ ,  $F, 0.85$ ):  
 1 — различие щелочности раствора ( $\Delta C$ ) из нижней и верхней зоны гантели после опыта (исходный раствор 0.102 моль/л);  
 2 — различие объема раствора ( $\Delta V$ ) из нижней и верхней зоны гантели после опыта (объем залитого раствора 135 мл).

Дифференциальная подвижность летучих соединений в гидротермальных растворах в термоградиентных условиях в сочетании с возрастанием доли неассоциированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (и повышения ее летучести) вследствие разрыва водородных связей между ними по мере увеличения температуры, а также независимость проявления эффекта пространственной дифференциации разнолетучих компонентов в гомогенных гидротермальных растворах от характера (вертикального или горизонтального) расположения установки — все это позволяет сделать вывод о существовании молекулярной формы переноса  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при термобарических параметрах выращивания кристаллов кварца. В настоящее время

дать количественную оценку масштабов проявления этого массопереноса не представляется возможным. Можно лишь отметить, что это — более быстрый, по сравнению с конвективным движением раствора, вид массопереноса. Последний характеризуется, по данным визуальных наблюдений [14, 15], скоростями, исчисляемыми сантиметрами в секунду. Необходимо отметить, что градиент давления (движущая сила молекулярного массопереноса) — неотъемлемая особенность гидротермальных и магматических процессов в природных условиях. Поэтому в этих процессах указанная форма молекулярного массопереноса летучих соединений может иметь важное значение.

В заключение раздела можно отметить следующее. В системе  $H_2O-NaOH$  в пределах точности измерений, составлявшей 0.04 ед. рН, явление подкисления раствора в зоне с более низкой температурой не зафиксировано [3]. Однако, основываясь на вышеизложенном, представляется, что пространственная дифференциация разнородных компонентов ( $H_2O$  и  $NaOH$ ), приводящая к незначительному уменьшению щелочности раствора в зоне кристаллизации, должна наблюдаться и в системе  $H_2O-NaOH$ . Слабое спонтанное кварцеобразование, наблюдаемое иногда в экспериментах со значительными температурными перепадами, свидетельствует в пользу такого предположения.

### **Влияние примесей Al и Fe на скорость роста кварца в водных растворах $NaHCO_3$ : проявления правила Панета**

Явление снижения скорости кристаллизации кварца при наличии в маточном (щелочном или фторидном) растворе примесей Al, Fe, Ga, Ti, Cr, W, Zn и некоторых других элементов отмечалось рядом исследователей (К. С. Браун, Л. А. Томас, В. С. Балицкий, Л. И. Цинобер и др.). Особый интерес для раскрытия причины этого явления, до настоящего времени остающейся неясной, представляет изучение механизмов вхождения в кристаллы кварца постоянно присутствующих в том или ином количестве в рабочем растворе

примеси Al (источник ее — природный поликристаллический кварц, используемый в качестве шихты) и Fe (источник — шихта и стенки стальных автоклавов, используемых для выращивания).

**Примесь Al.** Как установлено экспериментально, влияние Al на скорость роста кварца (плоскость пинакоида) весьма ощутимо и нарастает по мере увеличения содержания примеси в системе как в щелочном ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [16], так и во фторидном [17] растворах. При добавлении окиси алюминия в количестве 0.01, 0.05, 0.1 и 1.0 г на 1 кг раствора скорость роста пинакоида с 0.45—0.50 мм/сут падает до 0.42, 0.30, 0.23 и 0.15 мм/сут, соответственно [17]. В работе [16] отмечается, что при введении в шихту алюминия в количестве более 2.5 % рост кварца вообще прекращается.

Сходные результаты получены в наших экспериментах при гидротермальной кристаллизации кварца в водных растворах 0.5 М  $\text{NaHCO}_3$  [18]. Опыты проводились при температуре в зоне роста 390—420°C, коэффициенте заполнения 0.75 и температурном перепаде 20°C. Алюминий вводился в систему в металлическом виде в количестве 0.2 г/100 мл раствора. В контрольных опытах Al не вводился, содержание его в шихте составляло  $n \cdot 10^{-2}$  мас. %. Результаты опытов приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, при повышении содержания Al в системе примерно на порядок скорость роста пинакоида снижается вдвое, а малого ромбоэдра  $\{0111\}r$  — в 4 раза. Необходимо отметить, что наличие в растворе хлорида натрия (опыты № 2, 4, 6, 8), вводимого как фоновый электролит, постоянно присутствующий в природных минералообразующих растворах, не могло существенным образом сказаться на результатах экспериментов. Из-за низкой степени гидролиза  $\text{NaCl}$  в водных растворах при температурах ниже 450°C (менее 1.6 % [19]), растворимость и скорость кристаллизации кварца в этих растворах имеют низкие значения. Так, при температуре в зоне роста 420°C,  $\Delta t$  25°C и коэффициенте заполнения 0.70 скорость кристаллизации пинакоида в водном растворе 0.5 М  $\text{NaCl}$

Таблица 2

Влияние примеси Al на скорость роста граней  
пинакоида {0001}<sub>c</sub> и малого ромбоэдра {0111}<sub>r</sub> кварца  
в водных растворах 0.5 М NaHCO<sub>3</sub>  
(температурный перепад 20°C, коэффициент заполнения 0.75)

№ оп.	Грань	$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	Наличие (+) или отсутствие (-) добавок Al	Скорость роста, мм/сут
1	Пинакоид	390	-	0.79
2*		390	+	0.36
3		420	-	1.20
4*		420	+	0.57
5	Малый ромбоэдр	390	-	0.28
6*		390	+	0.068
7		420	-	0.46
8*		420	+	0.12

Примечание. Звездочкой отмечены опыты, в которых в состав раствора вводился NaCl (1 моль/л) [18].

составляет всего 0.065 мм/сут [20], т. е. примерно в 20 раз ниже, чем в растворе 0.5 М NaHCO<sub>3</sub> (табл. 2).

Как известно, примесь Al может захватываться в процессе роста кварца как в структурном, так и неструктурном (в составе коллоидных включений полисиликатных комплексов) виде [21]. Ни один из этих видов примеси, однако, не позволяет дать удовлетворительного объяснения природы рассматриваемого явления. Действительно, неструктурная примесь не влияет на скорость роста кварца. Более того, концентрация этой примеси в пирамидах роста отдельных граней возрастает по мере увеличения скорости кристаллизации [1].

Закономерности вхождения структурной примеси Al в кристаллы кварца, в основном в пирамиду роста малого ромбоэдра, изучались различными методами — методом ЭПР, исследованием интенсивности дымчатой окраски, возникающей при  $\gamma$ -облучении кристаллов кварца, а также по

увеличению параметров элементарной ячейки кварца [18, 22—25]. Выявлено, что характер зависимости содержания примеси структурного Al в кристаллах кварца в разнотемпературных условиях различен. При температурах кристаллизации ниже 400°C по мере увеличения скорости роста кварца содержание структурной примеси сначала падает (в области низких значений скоростей кристаллизации — менее 0.3 мм/сут [22—24]), а затем характер зависимости меняется, и содержание структурного Al в кристаллах возрастает при повышении скорости роста [25]. В области высоких (более 400°C) температур обратная зависимость между скоростью кристаллизации кварца и содержанием структурной примеси Al в кристаллах не проявляется [18, 24]. Приведенные данные позволяют утверждать, что если вхождение структурной примеси Al в кристаллы кварца и оказывает угнетающее влияние на его кристаллизацию, то это происходит в ограниченном интервале условий — при низких значениях скоростей роста и температурах менее 400°C.

По нашему мнению, явление снижения скорости роста кварца при повышении содержания Al в системе при постоянных физико-химических параметрах кристаллизации (пересыщение, температура процесса, состав и концентрация раствора, давление, скорость поступления питательного материала, соотношение поверхности затравочных пластин и шихты) наиболее удовлетворительно может быть объяснено при допущении, что при росте кварца в водной среде, содержащей Al, эта примесь образует на кристаллизующейся поверхности труднорастворимое соединение, «отравляет» ее и, в соответствии с правилом Панета, затрудняет процесс роста.

Явление отравления граней в результате адсорбции посторонних примесей, проявляющееся в значительном снижении скорости роста (вплоть до полного прекращения процесса), хорошо известно из практики выращивания кристаллов в низкотемпературных водных растворах [26]. Согласно правилу Панета наиболее энергично из окружающей среды адсорбируются ионы, образующие с кристаллической по-

верхностью наименее растворимое соединение. В качестве такого соединения в кремнеземсодержащих растворах с примесью Al выступает, скорее всего, алюмосиликат натрия. Предположение о захвате кварцем примеси алюмосиликата или алюмината натрия уже высказывалось ранее Е. Б. Трейвусом и И. Е. Каменцевым [25] в связи с развиваемыми ими представлениями о превалирующей роли адсорбционного, кинетического захвата примеси Al кварцем. Применение правила Панета позволяет внести определенность в предположение названных исследователей и в качестве наиболее вероятного поверхностного труднорастворимого соединения, образующегося при адсорбции кварцем Al из раствора, считать алюмосиликат натрия.

В пользу проявления правила Панета при гидротермальной кристаллизации кварца свидетельствует и то обстоятельство, что при увеличении содержания Al в растворе происходит уменьшение скорости роста не только ромбоэдра, активно захватывающего, как известно, примесь Al в структурной форме, но и пинакоида, такой способностью не обладающего (табл. 2). При этом по мере увеличения концентрации Al в системе валовое содержание примеси Al в пирамиде роста пинакоида возрастает [16].

**Примесь Fe.** Ниже приведены данные, позволяющие говорить о том, что правило Панета выполняется и при захвате кристаллами кварца примеси Fe, постоянно присутствующей в том или ином количестве в маточной среде. Эти данные получены в опытах по изучению зависимости скорости роста кварца от концентрации электролита в водных растворах  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$ . Техника и методика проведения экспериментов описаны в [27].

Опыты проводились при температурах 250 и 300°C в условиях гомогенного состояния раствора. Использовались затравочные пластины, ориентированные параллельно плоскости пинакоида, стандартного размера 6.5×1.0×0.2 см. Количество шихты в экспериментах поддерживалось постоянным (30 г). Поскольку в ряде случаев использовались высококонцентрированные растворы, загрузка соли в автоклав про-

изводилась по навеске. Величина коэффициента заполнения для достижения в условиях эксперимента требуемого давления (500 бар) подбиралась по диаграммам *PFT*-зависимости для водно-солевых растворов соответствующей концентрации [12, 28], учитывая при этом, что состав раствора слабо влияет на *PFT*-соотношения [12]. Продолжительность опытов в стационарном режиме составляла от 19 до 36 сут. Скорость роста оценивалась на одну сторону от затравки. Из-за ожидаемой ретроградной растворимости  $\text{NaHCO}_3$  в воде при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  [29, 30], исследование концентрационной зависимости скорости роста кварца в растворе бикарбоната натрия ограничено двухмолярной концентрацией.

Результаты опытов представлены в табл. 3. Как следует из приведенных данных, характер зависимости скорости роста кварца в растворах  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$  от концентрации соли в гидротермальных условиях существенно различается.

Таблица 3

Скорость роста кварца (грань пинакоида {0001}с в водных растворах  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$  различной концентрации при температурах 250 и  $300^\circ\text{C}$  ( $\Delta t$   $20^\circ\text{C}$ , давление 500 бар)

$t_{\text{крист}}$ , $^\circ\text{C}$ ,	Концентрация, моль/л	Скорость роста, мм/сут
$\text{NaHCO}_3$		
250	0.5	0.0190
250	1	0.0122
250	2	0.0032
300	0.5	0.166
$\text{KHCO}_3$		
300	2	0.0815
300	0.5	0.112
300	1	0.124
300	3	0.128

Если в растворе  $\text{NaHCO}_3$  по мере увеличения концентрации электролита (от 0.5 до 2 моль/л) она резко уменьшается, значительно превосходя погрешность эксперимента (10–15 %), то в растворе  $\text{KHCO}_3$  в более широком интервале концентраций (от 0.5 до 5 моль/л) она остается неизменной или несколько возрастает. Учитывая увеличение растворимости кварца при повышении концент-

рации  $\text{KHCO}_3$  в растворе, эта особенность может свидетельствовать о том, что при изученных условиях содержание кремнезема в растворе выступает в качестве лимитирующей стадии процесса кристаллизации.

По нашему мнению, причина резкого снижения скорости кристаллизации кварца в водных растворах  $\text{NaHCO}_3$  по мере повышения концентрации соли может быть объяснена, как и в случае примеси  $\text{Al}$ , исходя из предположения об отравлении активных центров кристаллизации кварца на поверхности затравок в результате образования труднорастворимого железистого силиката натрия, возможно акмита. Акмит  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  постоянно образуется при выращивании кварца в стальных автоклавах [31] при использовании  $\text{Na}$ -содержащих щелочных растворов и захватывается растущими кристаллами в виде включений собственной минеральной фазы (так называемая «присыпка» — белые хлопьевидные образования, состоящие в основном из агрегатов мельчайших кристалликов акмита [1, 31]).

Вероятнее всего, тонкодисперсные механические включения в виде белесоватого налета на поверхности затравок, выпадающие при вводе автоклавов в режим кристаллизации и являющиеся источником массового зарождения ростовых дислокаций в кристаллах кварца [1], также представляют собой микрокристаллы железистого силиката натрия (состав этого налета до настоящего времени не установлен из-за малого размера минеральных включений). В пользу такого предположения свидетельствует то обстоятельство, что железистые силикаты натрия, в отличие от хорошо растворимых соединений калия, относятся к числу веществ, для которых характерна ретроградная растворимость. Растворенные в условиях экспериментов по выращиванию кварца железистые силикаты калия адсорбируются коллоидными частицами и в их составе захватываются пирамидами роста пинакоида, тригональных призм и пирамидами регенерации различных «косых срезов» [1, 32], придавая кристаллам зеленую и бурую окраску. Примесь  $\text{Fe}$  входит также в пирамиды роста основных ромбоэдров кварца в качестве

структурной примеси, придавая им после облучения аметистовый цвет или дымчатую окраску с фиолетовым оттенком [32].

### Выводы

1. Рассмотрена причина подкисления раствора в зоне с более низкой температурой (камера кристаллизации) — явление, определяющее высокую склонность кремнеземсодержащих растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  к спонтанному кварцеобразованию. Природа явления, наблюдающегося во всех водных растворах, содержащих кислотные летучие компоненты, связана с пространственной дифференциацией компонентов в соответствии с их летучестью. Дифференциация возникает в замкнутой системе в термоградиентных условиях вследствие функциональной зависимости давления летучих соединений от температуры, приводящей к появлению градиента давления. В этих условиях, в соответствии с принципом Ле-Шателье, в системе начинается закономерное пространственное перераспределение разнолетучих соединений с концентрированием кислотных летучих компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$  в зоне с более низкими температурой и давлением, а труднолетучей щелочи — в высокотемпературной зоне (камера растворения). Необходимыми условиями высокой подвижности летучих соединений являются молекулярная форма нахождения их в водном растворе и слабое взаимодействие с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . В наиболее полной мере этим требованиям отвечают  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , обладающие слабой растворимостью в воде и низкой степенью диссоциации в водных растворах.

2. В опытах с различным содержанием  $\text{Al}$  в системе установлено, что при повышении концентрации примеси  $\text{Al}$  на порядок скорость роста пинакоида снижается вдвое, а малого ромбоэдра — в 4 раза. Поскольку активный захват примеси  $\text{Al}$  в структурной форме для пирамиды роста пинакоида не характерен, предполагается, что часть  $\text{Al}$  из раствора образует на кристаллизующейся поверхности кварца труднора-

створимое соединение (по-видимому, алюмосиликат натрия), «отравляет» ее и, в соответствии с правилом Панета, затрудняет процесс роста.

3. Получены экспериментальные данные, позволяющие говорить о том, что правило Панета выполняется и при захвате кристаллами кварца примеси Fe. Так, в растворе  $\text{NaHCO}_3$  (0.5–2 моль/л) при температурах 250 и 300°C (500 бар,  $\Delta t$  20°C) скорость роста при повышении концентрации непрерывно и резко падает, тогда как в растворе  $\text{KHCO}_3$  (0.5–5 моль/л) при этих же условиях она остается неизменной или даже несколько возрастает при увеличении концентрации минерализатора. Такое различие удовлетворительно объясняется хорошей растворимостью силикатов калия в гидротермальных растворах в отличие от железистых силикатов натрия, представляющих собой труднорастворимые соединения.

### Список литературы

1. Хаджи В. Е., Цилюбер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др. Синтез минералов. Т. 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
2. Румящев В. П. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 2. С. 196.
3. Галеев И. Г., Румящев В. П. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 1. С. 162.
4. Румящев В. П. // Записки Весс. минер. об-ва. 1978. Ч. 107. Вып. 6. С. 669.
5. Гинзбург Д. М. // Журн. прикладн. химии. 1965. Т. 38. Вып. 10.
6. Краткий справочник химика. М.: ГХИ, 1963. 620 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 920 с.;
8. Румящев В. П. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2229.
9. Алмариш И. П., Ушакова Н. Н. Справочные таблицы по аналитической химии. М.: МГУ, 1960. 55 с.
10. Румящев В. П. // Проблемы генетической и прикладной минералогии. М.: Наука, 1990. С. 173.
11. Румящев В. П. // Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 98.
12. Самойлович Л. А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 47 с.

13. *Лихачев А. П.* // Записки Всес. минер. об-ва. 1974. Ч. 103. Вып. 6. С. 655.
14. *Петровский В. А., Трошев С. А., Щанов М. Ф.* Взаимодействие кристалла и среды. Сынтыктар: Коми республиканская типография, 1992. 328 с.
15. *Клецев Г. В., Брызгалов А. Н., Буторин П. П. и др.* // Записки Всес. минер. об-ва. 1973. Ч. 102. Вып. 6. С. 681.
16. *Brown C. S., Thomas L. A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 13. № 3/4. P. 337.
17. *Балицкий В. С., Цинобер Л. И.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 5. С. 1142.
18. *Румянцева В. Н.* // Записки Всес. минер. об-ва. 1979. Ч. 108. Вып. 6. С. 647.
19. *Румянцева В. Н.* // Записки Всерос. минер. об-ва. 1998. Ч. 127. Вып. 3. С. 96.
20. *Nosaka M., Taki S.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. Pt. 2. P. 837.
21. *Самойлович М. И., Цинобер Л. И., Хаджи В. Е., Лелекова М. В.* // Кристаллография. 1968. Т. 13. Вып. 5. С. 850.
22. *Цинобер Л. И.* // Труды 2-го Всес. совещания по радиационной химии. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 677.
23. *Цинобер Л. И., Камецев И. Е.* // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 3. С. 448.
24. *Хаджи В. Е., Лелекова М. В.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1968. Т. 8. Ч. 2. С. 51.
25. *Трейбус Е. Б., Камецев И. Е.* // Вопросы генетической и структурной кристаллографии. Л.: ЛГУ, 1986. С. 58.
26. *Петров Т. Г., Трейбус Е. Б., Пушин Ю. О., Касаткин А. П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра, 1983. 200 с.
27. *Румянцева В. Н.* // Труды IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 16.
28. *Егоров В. М., Икорникова П. Ю.* // Записки Всес. минер. об-ва. 1973. Ч. 102. Вып. 3. С. 272.
29. *Киргищев А. Н., Трубишкова Л. П., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 245 с.
30. *Румянцева В. Н.* // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 5. С. 1069.
31. *Цыганов Е. М., Новожилова Ж. В.* // Записки Всес. минер. об-ва. 1966. Ч. 95. Вып. 3. С. 329.
32. *Цинобер Л. И., Ченцова Л. Г.* // Кристаллография. 1959. Т. 4. Вып. 4. С. 633.

## ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ

*Т. Н. Кожбахтева, Е. А. Марьина*

Для наплава кварцевых стекол используются кварцевые концентраты (крупка), к которым предъявляются жесткие требования по гранулометрическому составу, коэффициенту светопропускания, элементному составу (содержанию химических примесей), содержанию минеральных и технологических примесей, которые регламентируются техническими условиями (например, ТУ 5726-002-11496665-97). В настоящее время кварцевые концентраты готовят из природного кварцевого сырья (прозрачного и гранулированного жильного кварца, кварцитовидных песчаников и пр.) путем измельчения, в результате чего до 25—30% высококачественного кварцевого сырья уходит в отходы (кварцевая пыль фракций  $-0.2$  или  $-0.1$ ).

Во ВНИИСИМС разработан и успешно используется метод гидротермальной перекристаллизации жильного кварца для выращивания искусственных кристаллов кварца (ИКК). ИКК выращивают в автоклавах в содовых растворах методом температурного перепада с использованием затравочных пластин. Установлено, что наиболее интенсивное растворение и перекристаллизация кварца происходят либо в сильно щелочных, содовых [1], либо во фторсодержащих растворах [2]. ИКК по своему качеству не уступают горному хрусталу. Недостатком ИКК, выращенных в содовых растворах, является повышенное содержание натрия и алюминия — элементов, снижающих качество кварцевого стекла. В ИКК, выращенных во фторидных растворах, содержание натрия и алюминия уменьшается по сравнению с щелочными ИКК.

В семидесятые годы во ВНИИСИМС проводились работы по спонтанной перекристаллизации жильного кварца и аморфного кремнезема [3]. Ташкером Э. М. и Шапошниковым А. А. [4] была получена кварцевая крупка путем растворения аморфного кремнезема с кристаллизацией на точечных затравках из частиц кристаллического кварца.

Перед авторами стояла задача получить кварцевую крупку, соответствующую ТУ 5726-002-11496665-97, из кварцевой пыли путем разрастания (укрупнения) кварцевых зерен до необходимого гранулометрического состава и более высокого, чем исходное кварцевое сырье, качества. Известно, что перекристаллизованный (синтетический) кварц содержит значительно меньше элементов-примесей, так как в процессе растворения исходного кварца находящиеся в нем примеси переходят в раствор. За счет разбавления происходит снижение их концентрации и, следовательно, растущие грани захватывают примесные элементы в небольшом количестве.

Получение кварцевой крупки осуществляли гидротермальным методом в фторидном растворе в лабораторных стальных автоклавах, футерованных фторопластом. Выбор фторида аммония в качестве растворителя определяется, во-первых, высокой растворимостью в нем кварца; во-вторых — отсутствием ионов натрия; в-третьих — более эффективной очисткой в процессе перекристаллизации за счет образования алюминием, кальцием, магнием, титаном в растворе фторида аммония твердых соединений, выпадающих в осадок и не участвующих в росте кварца.

Исходная кварцевая пыль подвергалась предварительному обогащению: отмучивалась, проходила магнитную сепарацию и обрабатывалась в кислотах.

Перекристаллизация проводилась *in situ*, где сама кварцевая пыль выступает и в качестве шихты, и в качестве затравок.

При получении кварцевой крупки в растворе фторида аммония было изучено влияние на процесс перекристаллизации концентрации раствора, продолжительности цикла, соотношения твердой и жидкой фаз в реакционном объеме, различных добавок, температурного градиента и фракционного состава исходной шихты. Перекристаллизация в растворе фторида аммония приводит к разрастанию кварцевых зерен. Регулируя физико-химические и технологические параметры синтеза, можно получать перекристаллизованную крупку необходимого грануломет-

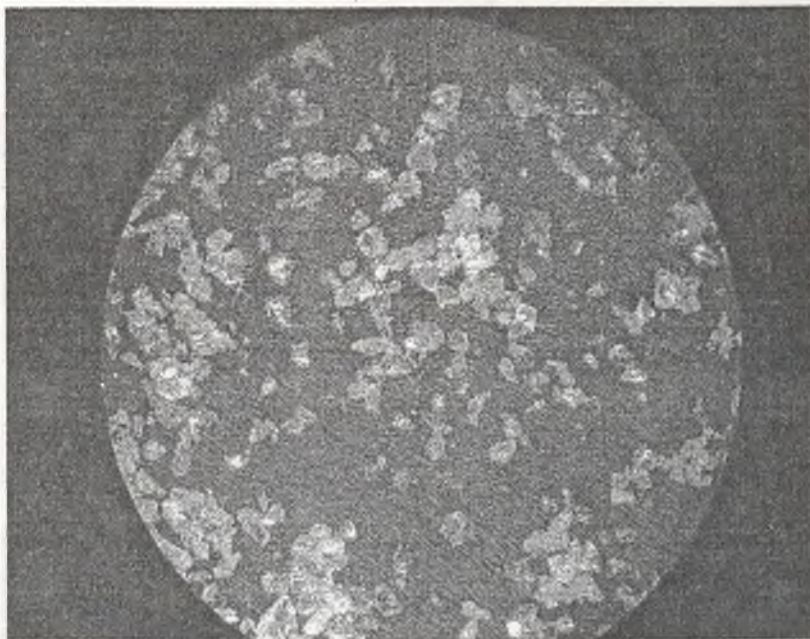


Рис. 1. Обогащенная кварцевая пыль-шихта (поле 2 мм).

рического состава, рассыпчатую, что без труда позволяет извлекать ее из автоклава струей воды. Рабочая фракция представлена, в основном, отдельными зернами и реже сrostками из двух, трех зерен. На рис. 1 представлена обогащенная кварцевая пыль-шихта, на рис. 2 — рабочая фракция полученной кварцевой крупки.

В результате проведенных исследований было установлено:

1. В процессе перекристаллизации происходит укрупнение исходных частиц кварцевой пыли.

2. Существенным фактором, влияющим на увеличение процента выхода рабочей фракции, является фракционный состав исходной кварцевой пыли. При наличии в пыли фракции +0.1 и увеличении процентного содержания фрак-

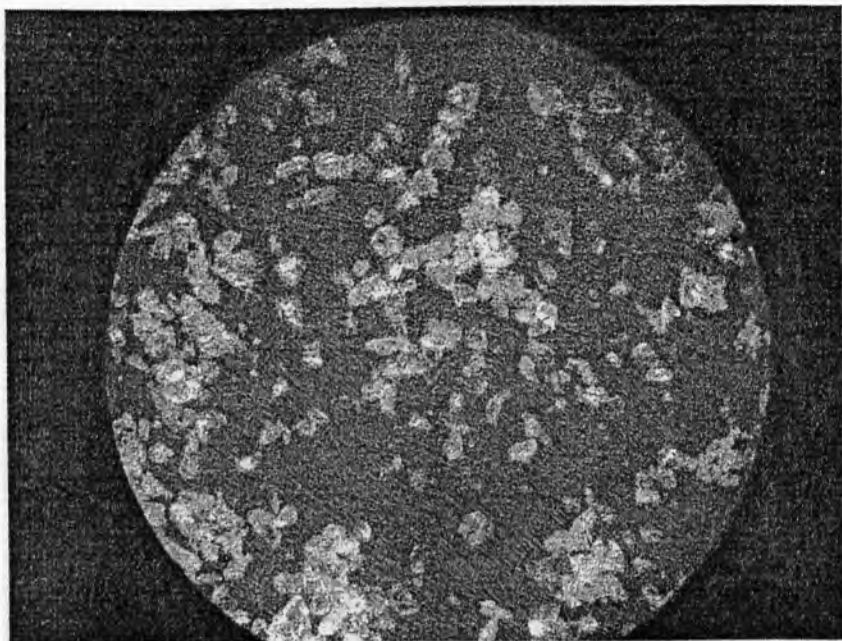


Рис. 2. Рабочая фракция полученной кварцевой крупки (поле 2 мм).

ции  $-0.1 +0.05$  выход рабочей фракции увеличивается до 60 % от исходной навески.

3. Для перекристаллизации во фторидном растворе экспериментально установлены оптимальные параметры получения кварцевой крупки.

4. Степень обогащения пыли не оказывает существенного влияния на выход рабочей фракции, однако магнитная сепарация, отмучивание и обработка в кислоте способствуют получению более чистой по содержанию элементов-примесей крупки. Крупка, полученная в растворе фторида аммония, содержит на порядок меньше, чем в исходной шихте, таких элементов, как Al, Mg, Fe, Mn, а по остальным элементам — в разы. У перекристаллизованной крупки, по сравнению с исходным кварцем, на 10–15 % увеличивается коэффициент светопропускания.

Таким образом, авторами предложен один из способов получения высококачественного кварцевого концентрата, удовлетворяющего требованиям технических условий для наплава кварцевых стекол. При этом кварцевый концентрат получается из отходов кварцевого производства.

### Список литературы

1. *Бутузов В. П., Братов Л. В.* К вопросу о выращивании кристаллов кварца. В кн.: Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. Т. 1. С. 305—310.
2. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра, 1978.
3. *Ташкер Э. М.* Месторождения кварцевого сырья для плавки и методы повышения его чистоты. Диссертация на соискание ученой степени к. г-м. н. М., 1970.
4. *Ташкер Э. М., Шапошников А. А.* Способ выращивания кристаллов кварца. А.с. № 491593 (ВНИИСИМС). 15.11.1975.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИНЧАТЫХ МОД В КВАРЦЕ

И. В. Анисимкин, Ю. В. Гуляев

Величина, знак и температурная зависимость температурного коэффициента задержки акустических волн (ТКЗ) играют важную роль для стабилизаторов частоты, узкополосных фильтров, температурных измерений и других применений. Обычно требуемое значение ТКЗ обеспечивается выбором кристаллографического среза и направления распространения волны [1, 2]. В данной работе показано, что для акустических мод пластины величина, знак и температурная зависимость ТКЗ могут варьироваться выбором номера моды без изменения направления ее распространения и среза пластины.

Исследования проводились на примере мод сдвиговой горизонтальной поляризации SH в пластине ST,  $x+90^\circ$  кварца (толщина  $H = 0.5$  мм, частоты мод  $f = 12.6-44.5$  МГц). Одна поверхность пластины оптически полировалась, другая была шлифованной. Возбуждение и прием мод осуществлялись встречно-штыревыми преобразователями с 20 парами штырей из Cr/Au и периодом  $\lambda = 392$  мкм. Расстояние между преобразователями составляло 24.1 мм. Исследуемая структура помещалась в термоизолированную камеру термостата MLW U10, температура которой поддерживалась постоянной с точностью менее  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Исследования температурной чувствительности ПАВ проводились в фазовом формате с помощью анализатора четырехполюсников HP 8753 ES. Благодаря узкой полосе пропускания преобразователей и малой толщине пластины  $H/\lambda = 1.2755$  акустические моды разных порядков  $n$  хорошо разрешались между собой вплоть до  $n = 18$  (рис. 1). В эксперименте измерялся относительный сдвиг фазы мод  $\Delta\phi/\phi$  при изменении температуры  $t$  в диапазоне  $t = 2-92^\circ\text{C}$  с шагом  $\Delta t = 5-10^\circ\text{C}$ . Величина ТКЗ для каждой моды определялась согласно соотношению  $\text{ТКЗ} = (1/\Delta t)(\Delta\phi/\phi)$  при комнатной температуре ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) и температурах нулевого и максимального ТКЗ. Для уменьшения влияния электромагнитной наводки на результаты измере-

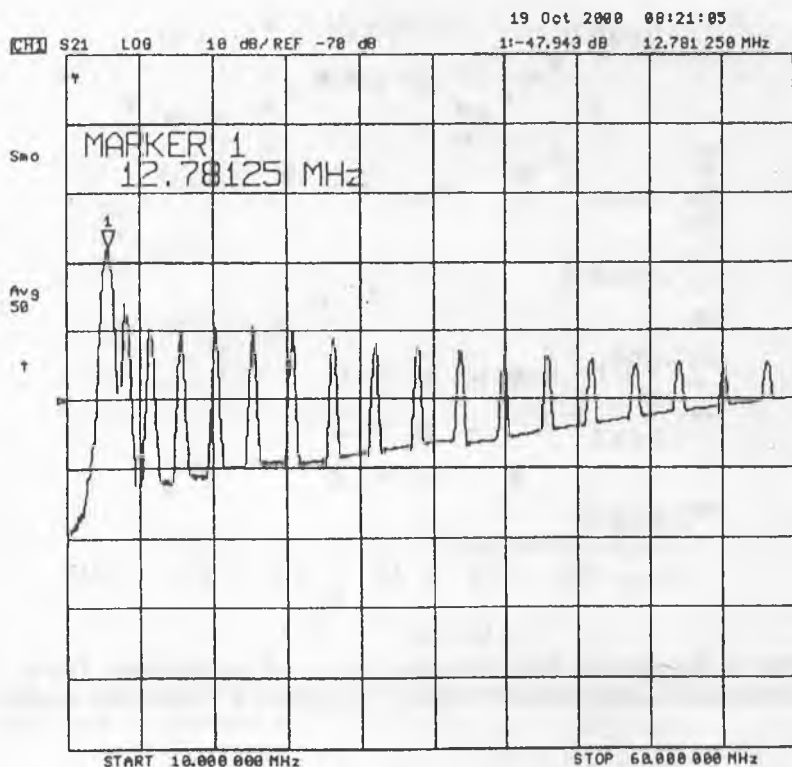


Рис. 1. Амплитудно-частотные характеристики SH-мод в кварцевой пластине ST, X+90°-среза.

ний из рассмотрения исключались моды, амплитуды которых превышали наводку менее чем на 10 дБ. Достоверность экспериментальных результатов контролировалась с помощью тестового образца 128°Y, X — LiNbO<sub>3</sub>, значение ТКЗ для рэлеевской волны в котором хорошо известно (72 ppm/°C).

Полученные результаты представлены на рис. 2—4. Из рис. 2 видно, что у мод разного порядка температурная зависимость их фазы  $(\varphi - \varphi_0)/\varphi_0$  имеет различный характер:

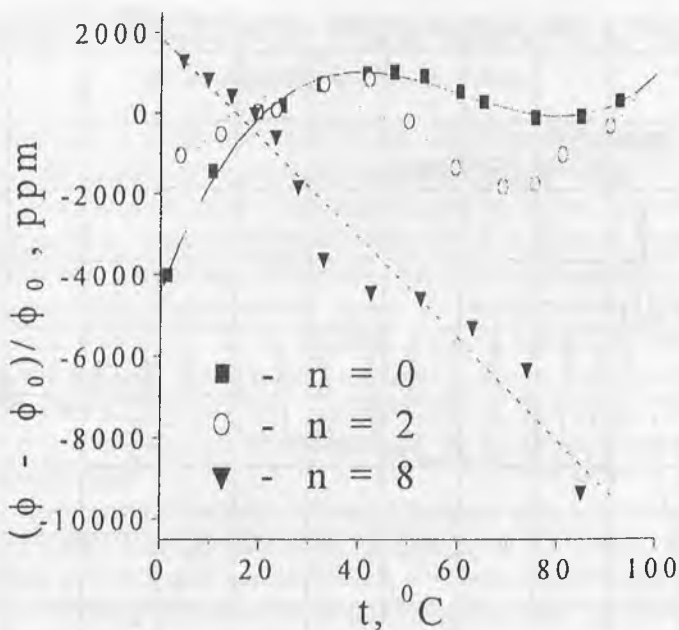


Рис. 2. Зависимость фазы некоторых мод в той же пластине. Точки — экспериментальные данные, линии — линейная и кубическая аппроксимация.

для первых мод эта зависимость является квазикаубической, для мод высшего порядка она близка к линейной. В соответствии с разным характером фазово-температурных зависимостей различными являются и температуры  $t$ , при которых кривые разных мод достигают своих экстремальных значений или наибольшего градиента, а значения ТКЗ  $= (1/\Delta t)(\Delta\phi/\phi)$ , соответственно, обращаются в ноль или достигают максимума. В наших экспериментах максимальной температурной чувствительностью обладала мода 13-го порядка при  $t \approx 47^{\circ}\text{C}$ . Значение ТКЗ этой моды ( $\approx 500$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) намного выше аналогичных значений для объемной ( $-12$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) и приповерхностной ( $-34$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) волн той же поляризации в том же направлении кварца. Это значение также намного превышает ТКЗ волны Рэлея в

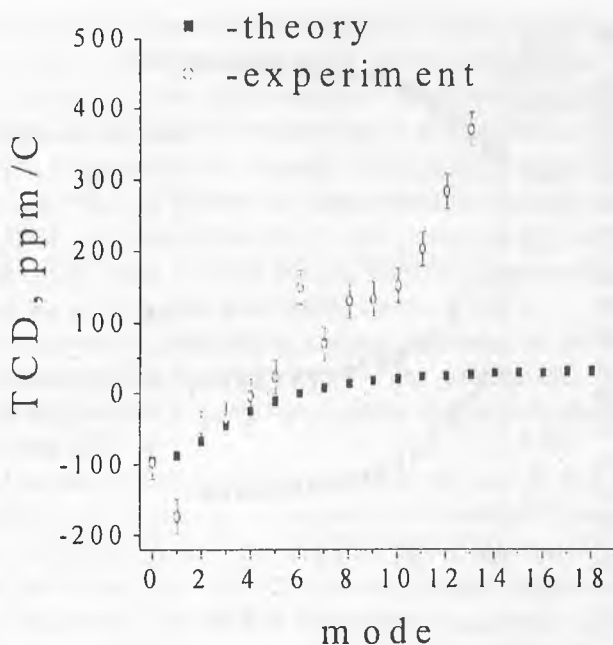


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические значения ТКЗ для мод сдвиговой поляризации в ST, X+90° SiO<sub>2</sub>.

Vi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (120 ppm/°C) и SH-мод в пластинах АТ-кварца с рифлениями (210 ppm/°C) [3] — наиболее термочувствительных из известных на сегодняшний день. При пороговом значении акустического отклика  $\Delta\varphi/\varphi = 0.5$  ppm и величине ТКЗ = 500 ppm/°C пороговое значение температурных вариаций, детектируемых в наших экспериментах составляло  $\Delta t = (1/\text{TCD})(\Delta\varphi/\varphi) = 0.001^\circ\text{C}$ .

Из рис. 3 видно, что величина ТКЗ быстро меняется с номером моды  $n$ : эта величина отрицательна для  $n = 0-4$ , равна нулю для  $n = 5-7$  и положительна для  $n \geq 8$ .

Для обоснования этого изменения нами был проведен расчет парциальных вкладов в ТКЗ от изменений плотности  $\rho$ , упругих модулей  $c_{ij}$  и линейных коэффициентов теплово-

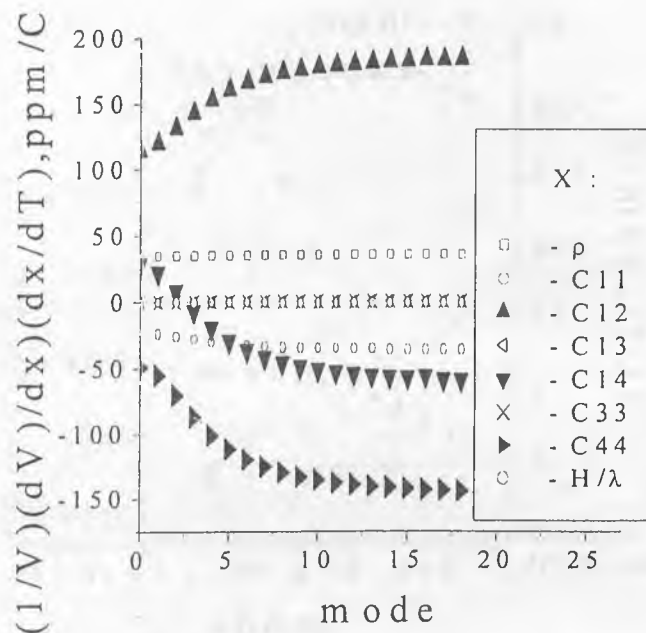


Рис. 4. Изменения парциальных вкладов в ТКЗ с номером моды.

го расширения вдоль направления распространения волны  $\alpha_{\parallel}$  и толщины пластинки  $\alpha_{\perp}$ . Были рассмотрены моды первых 18-ти порядков. Для каждой из них фазовая скорость моды  $v_n$  представлялась в виде полного дифференциала по переменным  $x = \rho, c_{ij}, \alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$ .

$$\begin{aligned} \text{TKЗ} &= \alpha_{\parallel} - \frac{1}{v_n} \frac{dv_n}{dT} = \\ &= \alpha_{\parallel} - \frac{1}{v_n} \frac{\partial v_n}{\partial(H/\lambda)} \frac{\partial(H/\lambda)}{\partial T} - \frac{1}{v_n} \frac{\partial v_n}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} - \frac{1}{v_n} \frac{\partial v_n}{\partial c_{ij}} \frac{\partial c_{ij}}{\partial T}. \end{aligned} \quad (1)$$

Затем проводилось последовательное варьирование одного из параметров кварцевой пластины  $x$  в пределах  $\pm 1\%$  относительно его значения при комнатной температуре ( $20^{\circ}\text{C}$ ),

и рассчитывались значения скорости моды для комнатного ( $v_{n0}$ ) и двух крайних значений этого параметра ( $v_{n-1}\%$  и  $v_{n+1}\%$ ). После этого определялась температурная чувствительность  $dx/dt$  самого параметра  $x$  и величина соответствующего парциального вклада ( $1/v_{n0})(\Delta v_n/\Delta x)(dx/dt)$ , где  $\Delta v_n = v_{n+1}\% - v_{n-1}\%$ ). Наконец, парциальные вклады от разных параметров  $x$  суммировались, и по формуле (1) находилось значение ТКЗ для данной моды. Расчет скоростей мод проводился по программе Адлера [4].

Материальные константы кварца брались из работы [5], а их температурные зависимости — из работы [6]. Толщина кварцевой пластины приравнивалась таковой в эксперименте:  $H/\lambda = 1.2755$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что расчетные и экспериментальные зависимости ТКЗ от  $n$  качественно совпадают друг с другом. Количественное различие для мод высокого порядка объясняется, по нашему мнению, влиянием встречно-штыревых преобразователей и шероховатости одной из поверхностей экспериментального образца на результаты измерений. Согласно рис. 4 зависимость ТКЗ от  $n$  в основном обусловлена изменением парциальных вкладов модулей упругости  $c_{12}$ ,  $c_{14}$  и  $c_{44}$  с номером моды, поскольку вклады от остальных параметров пластины для всех мод остаются практически постоянными. При этом вклады от  $c_{11}$ ,  $c_{13}$  и  $c_{33}$  пренебрежимо малы (или равны нулю).

Таким образом, моды сдвиговой горизонтальной поляризации в кварцевой пластине обладают большим разнообразием температурных свойств, которое в температурном диапазоне  $t = 2-92^\circ\text{C}$  охватывает как отрицательные и нулевые, так и рекордно высокие положительные значения ТКЗ. Дальнейшее повышение температурной чувствительности акустических колебаний следует ожидать именно в области пластинчатых мод SH, Лэмба и Лява после проведения надлежащей оптимизации материала, кристаллографического среза и толщины звукопроводящей пластины.

### Список литературы

1. Ballato A. Physical Acoustics. 1977. 13. P. 115.
2. Slobodnik A. J. Jr. Surface Acoustic Waves. 1978. P. 270.
3. Ballandras S., Briot J. B., Marlin G. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. 1996. P. 459.
4. Adler E. L. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., Freq. Contr. 1994. 41. P. 876.
5. Slobodnik A. J. Jr., Conway E. D., Delmonico R. T. Microwave Acoustic Handbook, AF-CRL-TR-73-0597. 1973.
6. Смагин А. Г., Ярославский М. И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия, 1970.

## РОСТ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $\text{AlPO}_4$

*А. И. Мотчаный, П. П. Шванский, И. А. Каменских,  
В. Н. Колобанов, И. Н. Шпиньков*

### Введение

Берлинит относится к группе кварцеподобных материалов, привлекающих к себе внимание из-за структурного подобия и схожести многих электрофизических свойств с  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Однако известно, что кристаллы ортофосфата алюминия, выращенные в водных растворах ортофосфорной кислоты в области ретроградной растворимости, содержат ОН-группы, что заметно снижает добротность и делает проблематичным использование берлинита в качестве высокотемпературного материала. Поиск новых растворителей показал, что выращивание кристаллов  $\text{AlPO}_4$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  позволяет значительно уменьшить содержание ОН-групп [1].

В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению растворимости  $\text{AlPO}_4$  в растворах серной кислоты, выращиванию кристаллов берлинита из сернокислых растворов в диапазоне температур  $150\text{--}280^\circ\text{C}$  и по изучению оптических и люминесцентных свойств.

### Эксперимент

Для изучения растворимости  $\text{AlPO}_4$  был изготовлен специальный фторопластовый вкладыш с рабочим объемом 60 мл, который помещался в стальной автоклав емкостью 0.5 л. Растворимость ортофосфата алюминия определялась методом потери веса, наиболее простым и часто используемым на практике в гидротермальных условиях. Продолжительность опытов не превышала 6–7 сут, поскольку эмпирически было установлено, что для достижения равновесия в системе  $\text{AlPO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  требуется, как правило, не более 5 сут. По окончании эксперимента автоклав закаливался в проточной воде, вскрывался в течение 10–15 мин, кристал-

лы тщательно промывались в дистиллированной воде, просушивались при 200°C и взвешивались. По потере веса кристаллов вычислялась величина растворимости ( $S$ ) ортофосфата алюминия в жидкой фазе и выражалась в молях растворенного  $\text{AlPO}_4$  на 1 л раствора.

Все ростовые опыты в серноокислых растворах проводились в стальных автоклавах, футерованных фторопластом с внутренним объемом вкладыша 0.25—0.35 л. Коэффициент заполнения реакционного сосуда изменялся в интервале 80—95 % от свободного объема. Температура кристаллизации изменялась от 190 до 250°C. Температурный перепад ( $\Delta T$ ) между зонами растворения и кристаллизации составлял 5—20°C. Температура в зоне кристаллизации и растворения контролировалась двумя хромель-копелевыми термопарами с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . По окончании эксперимента автоклавы быстро охлаждались в проточной воде во избежание растворения синтезированных кристаллов из-за ретроградной их растворимости.

ИК-спектры снимались в отделе физических исследований ВНИИСИМС на спектрофотометре «Specord IR-75» как с толстых образцов (через всю толщину выросшего слоя), так и с тонких (от 0.9 до 2.13 мм) пластинок выращенных кристаллов в области от 2300 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Все измерения спектров пропускания проведены при комнатной температуре в неполяризованном свете.

Люминесцентные свойства кристаллов берлинита, выращенных в серноокислых растворах, изучались в широком диапазоне энергий от 4 до 35 эВ на установке SUPERLUMI (HASYLAB, DESY) [2]. Измерения проводились на образцах в виде прямоугольных пластин толщиной 2 мм, вырезанных из монокристаллов берлинита перпендикулярно оптической оси  $c$ .

### Обсуждение результатов

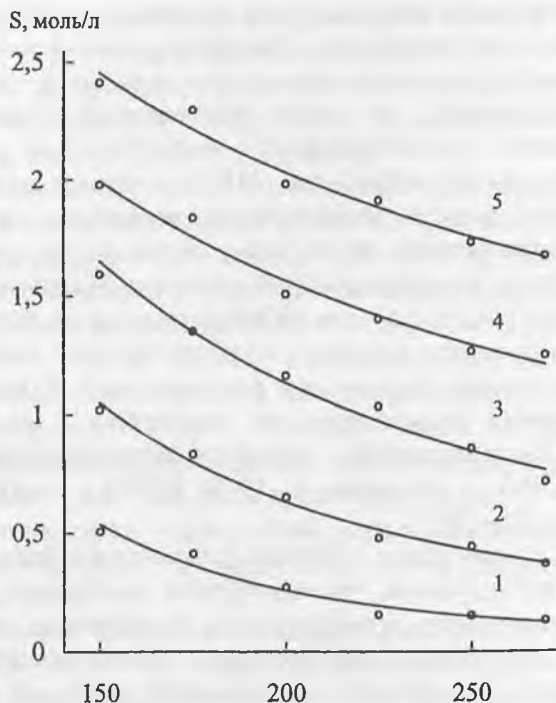
При выращивании монокристаллов наиболее важной характеристикой ростовой системы, определяющей выбор кон-

кретной методики выращивания и позволяющей управлять процессом кристаллизации (например, по форме кривой растворимости возможно выбрать тот или иной способ задания пересыщения), является температурная зависимость растворимости кристаллизуемого вещества. Как следует из имеющихся по выращиванию  $\text{AlPO}_4$  литературных данных [1], наиболее предпочтительным растворителем при синтезе и перекристаллизации на затравку этого монокристалла являются водные растворы серной кислоты. Поэтому изучение зависимости растворимости от температуры для ортофосфата алюминия в этих растворителях составляет необходимую подготовительную стадию при выращивании. С целью уточнения условий кристаллизации берлинита в сернокислых растворах было проведено дополнительное изучение растворимости  $\text{AlPO}_4$  в растворах 2–10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в температурном интервале 150–270°C.

Опыты по изучению влияния давления на растворимость  $\text{AlPO}_4$  в исследуемом температурном интервале показали, что при изменении коэффициента заполнения от 0.75 до 0.92 (при постоянных температуре и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) растворимость практически не меняется. Поэтому далее растворимость ортофосфата алюминия изучалась как функция температуры и концентрации при постоянном коэффициенте заполнения автоклава, равном 0.8.

Кривые растворимости  $\text{AlPO}_4$  в растворах 2–10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , построенные с учетом компьютерной обработки экспериментальных данных, представлены на рис. 1. Их ход совпадает с данными других авторов для этих растворителей в низкотемпературной области, хотя и с несколько меньшими численными значениями растворимости. Из рис. 1 видно, что растворимость берлинита является обратной во всем исследуемом температурном интервале.

При постоянной температуре растворимость  $\text{AlPO}_4$  возрастает с увеличением концентрации исследуемых растворов серной кислоты. На рис. 2 представлен ход изменения растворимости ортофосфата алюминия в зависимости от концентрации растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах 150, 175, 200



**Рис. 1.** Температурная зависимость растворимости берлинита в растворах серной кислоты: 1 – 2 М; 2 – 4 М; 3 – 6 М; 4 – 8 М и 5 – 10 М.

и 270°C. Зависимости  $S = f(C)_{t=\text{const}}$  носят линейный характер и описываются уравнениями:

$$S = 0.2383 C + 0.0729, T = 150^\circ\text{C};$$

$$S = 0.238 C - 0.0854, T = 175^\circ\text{C};$$

$$S = 0.2128 C - 0.1652, T = 200^\circ\text{C};$$

$$S = 0.1973 C - 0.3611, T = 270^\circ\text{C}.$$

Для оптимизации теплового режима выращивания важную роль играет теплота растворения ( $\Delta H$ ), величину кото-

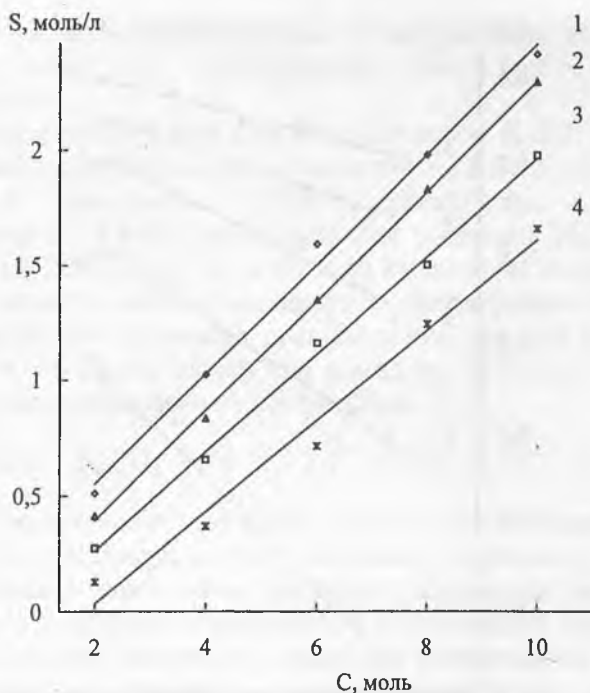


Рис. 2. Изотермы растворимости берлинита от концентрации  $H_2SO_4$ : 1 – 150°C; 2 – 175°C; 3 – 200°C и 4 – 270°C.

рой можно оценить из экспериментальных данных, по уравнению Вант-Гоффа [3]:

$$d \ln K/dT = -\Delta H/RT^2,$$

где  $K$  – константа равновесия реакции растворения;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta H$  – теплота растворения, ккал/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.314$  кДж/моль·К). При равновесии значение  $K$  численно равно растворимости  $S$ , и тогда уравнение Вант-Гоффа принимает упрощенный вид:

$$d \ln S/dT = -\Delta H/RT^2.$$

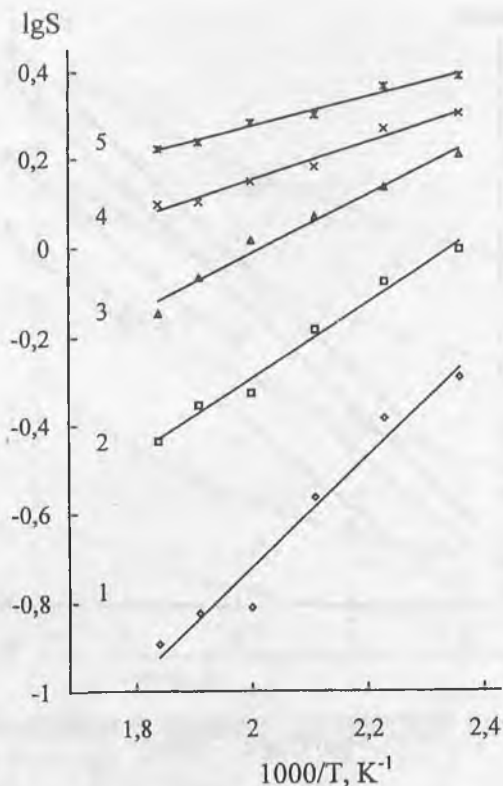


Рис. 3. Зависимость  $\lg S$  от  $1/T$  для берлинита при разных концентрациях  $H_2SO_4$ : 1 – 2 М; 2 – 4 М; 3 – 6 М; 4 – 8 М и 5 – 10 М.

Это позволило построить графики зависимости логарифма растворимости  $\lg S$  от обратной температуры  $1/T$  для коэффициента заполнения автоклава 0.8 (рис. 3). Для всех изученных концентраций  $H_2SO_4$  и температур они описываются линейными уравнениями вида  $\lg S = a/T + b$  и теплоту растворения можно рассчитать по формуле после интегрирования уравнения Вант-Гоффа [4]:

$$\Delta H = R \cdot 2.3 \operatorname{tg} \alpha = 4.57 \operatorname{tg} \alpha, \text{ ккал/моль,}$$

где 2.3 — коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному, а  $\alpha$  — угол наклона прямой  $\lg S = f(1/T)$  к оси абсцисс.

Теплоты растворения для всех растворов  $H_2SO_4$  в пределах ошибки эксперимента составляют  $-5.9 \pm 0.2$  ккал/моль,  $-3.8 \pm 0.2$  ккал/моль,  $-2.8 \pm 0.2$  ккал/моль,  $-1.9 \pm 0.2$  ккал/моль и  $-1.4 \pm 0.2$  ккал/моль для растворов  $H_2SO_4$  концентрации 2 М, 4 М, 6 М, 8 М и 10 М, соответственно.

Что касается механизма процесса растворения ортофосфата алюминия, то можно предположить, что при растворении  $AlPO_4$  в  $H_2SO_4$  образуется комплекс  $Al(HSO_4)^{2+}$  и протекает следующая химическая реакция:



Следовательно, ретроградная растворимость ортофосфата галлия в рассматриваемом диапазоне температур может быть вызвана изменением характера разложения легко растворимых гидратных комплексов с повышением температуры. Происходит изменение структуры растворителя в связи с образованием упомянутых выше ассоциативов, приводящим к возрастанию растворимости пропорционально концентрации кислоты  $H_2SO_4$ .

Были изучены особенности роста кристаллов берлинита в водных растворах серной кислоты концентрации 4–9 М при температурах выше  $200^\circ C$  с температурным перепадом 8– $15^\circ C$ . Использовались в основном базисные и призматические затравки. Выращены визуально прозрачные кристаллы псевдопирамидального габитуса с усеченными вершинами с толщиной нарощенного слоя до 15 мм на обе стороны (рис. 4). В сернокислых растворах скорость роста  $V_{\{10\bar{1}2\}}$  в 2.5–3.5 раза больше скорости роста  $V_{\{0001\}}$  (рис. 5), что приводит к изменению внешней морфологии кристаллов. В габитусе кристаллов присутствуют следующие грани: пинакоид  $(0001)$ , положительный  $r(10\bar{1}1)$  и отрицательный  $z(01\bar{1}1)$  ромбоэдры,  $\pi(10\bar{1}2)$  и  $\pi'(01\bar{1}2)$  ромбоэдры, призма  $(11\bar{2}0)$ . Морфологические исследования выращенных кристаллов выявили следующие соотношения скоростей роста:

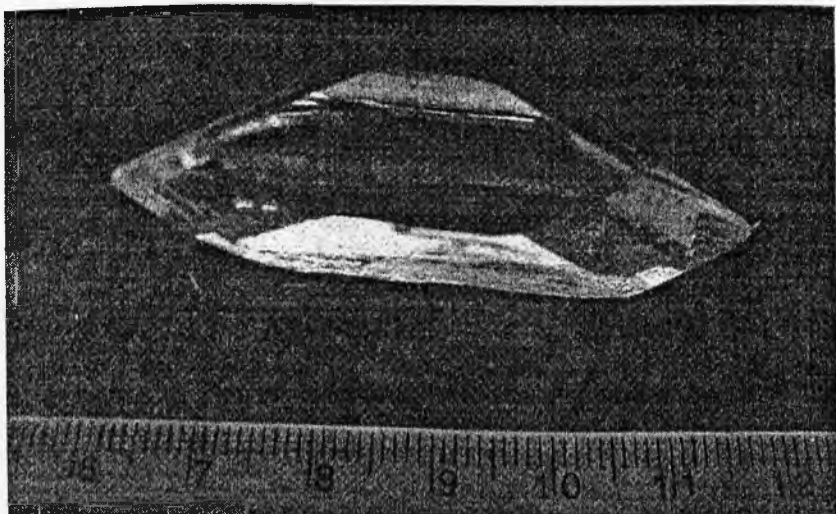


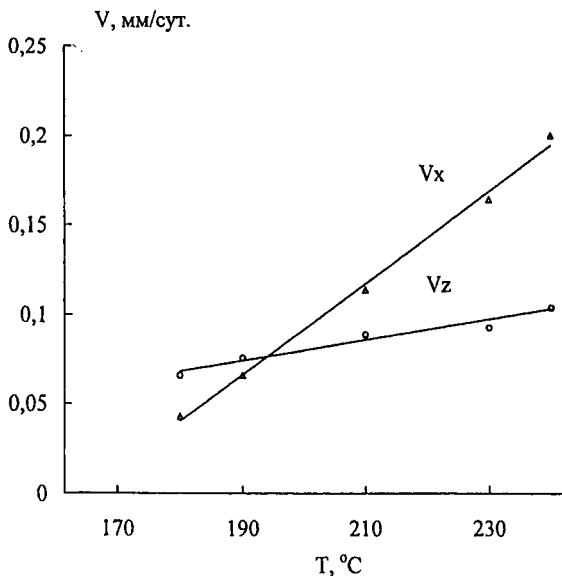
Рис. 4. Кристалл берлинита, выращенный в 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T_{\text{крист}} = 240^\circ\text{C}$ .

$$V_{(11\bar{2}0)} > V_{(0001)} > V_{(011\bar{1})} > V_{(1010)}.$$

Так, при  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  в 6 М растворе серной кислоты скорости роста имеют следующие значения:  $V_{(11\bar{2}0)} = 0.18\text{--}0.30$  мм/сут,  $V_{(0001)} = 0.07\text{--}0.11$  мм/сут,  $V_{(011\bar{1})} = 0.03\text{--}0.04$  мм/сут и  $V_{(1010)} = 0.02\text{--}0.03$  мм/сут.

Наросший слой в пирамиде роста  $\langle X \rangle$  визуалью прозрачен и без «вуалей». В пирамиде роста пинакоида наросший слой меняется от полупрозрачного (почти «молочного») при концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4–5 М до прозрачного при 6–9 М.

Многолетний опыт работы с кварцем показывает, что одним из наиболее эффективных способов контроля этого материала и прогноза изменений его свойств при тех или иных внешних воздействиях является применение спектрофотометрических методов в отдельных участках спектра. Методами ИК-спектроскопии проведена оценка содержания воды в выращенных кристаллах берлинита.



**Рис. 5.** Температурная зависимость скоростей роста  $V_x$  ( $\Delta$ ) и  $V_z$  (O) в растворе 6 М  $H_2SO_4$  при  $\Delta T = 10^\circ C$ .

Практически все кристаллы берлинита, получаемые различными способами, содержат то или иное количество воды. Однако формы вхождения воды в кристаллы берлинита различны. На рис. 6 представлен типичный ИК-спектр пропускания кристаллов берлинита из сернокислых растворов. В отличие от синтезированных из раствора  $H_3PO_4$  кристаллов берлинита, у выращенных в растворах  $H_2SO_4$  широкая рассматриваемая полоса имеет не пик и не максимум поглощения, а плоскую вершину или относительно пологое вогнутое плечо. На фоне этой бесструктурной полосы наблюдались также довольно узкие (полушириной  $\sim 40\text{ см}^{-1}$ ) ИК-полосы  $3430\text{--}3530\text{ см}^{-1}$  и слабый острый максимум при  $3300\text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Последний, очевидно, характеризует колебания гидроксильных групп в кристалле, а максимумы разной интенсивности около  $3430$  и  $3530\text{ см}^{-1}$  можно приписать валентным колебаниям молекул адсорбированной воды. На рисун-



**Рис. 6.** Типичные ИК-спектры пропускания кристаллов берлинита из сернокислых растворов:

1 – ИК-спектр в секторе роста пинакоида, 2 – вне.

ке цифрой 1 обозначен ИК-спектр пропускания, снятый в секторе роста пинакоида (над затравкой), а цифрой 2 – вне (сектора роста ромбоэдров). Тем самым снятые ИК-спектры подтверждают визуально наблюдаемое лучшее пропускание в пирамидах роста в направлении оси  $x$ . ИК-спектр кристалла берлинита с малым содержанием воды представлен на рис. 7. Оценку коэффициента экстинкции  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и, соот-

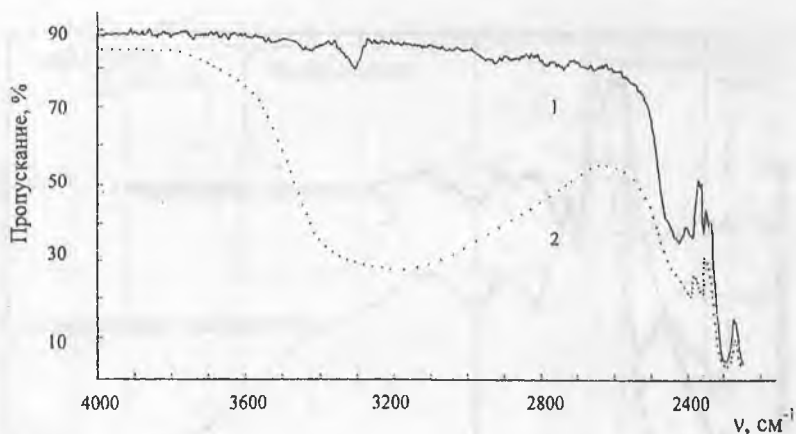


Рис. 7. ИК-спектры пропускания «сухого» берлинита (с малым содержанием воды) из серно- (1) и из фосфорнокислого (2) растворов.

ветственно, содержания воды  $C[\text{H}_2\text{O}]$  можно провести по формуле [5]:

$$C[\text{H}_2\text{O}] = 48.73 \alpha [\text{ppm}],$$

где  $\alpha = 1/d \lg(T_{3800}/T_{3500})$  и  $d$  — толщина образца (см). Для почти безводного берлинита (рис. 6)  $C[\text{H}_2\text{O}] = 2.5$  ppm, а для типичных кристаллов берлинита, выращенных в сернокислых растворах она находится в интервале 20–50 ppm.

Результаты проведенных исследований люминесцентных свойств кристаллов берлинита, выращенных в сернокислых растворах, представлены на рис. 8 и 9. Наблюдалась сильная анизотропия спектров отражения; положение первого пика отражения смещалось от 9 до 10 эВ в зависимости от ориентации образца (т. е. оси  $c$ ) относительно вектора  $E$  линейно поляризованного синхротронного излучения, падающего на образец. Совокупность данных по отражению и возбуждению люминесценции позволила оценить ширину запрещенной зоны для берлинита как  $E_g > 8$  эВ, что согласуется с литературными данными [6]. Спектры люминесценции меня-

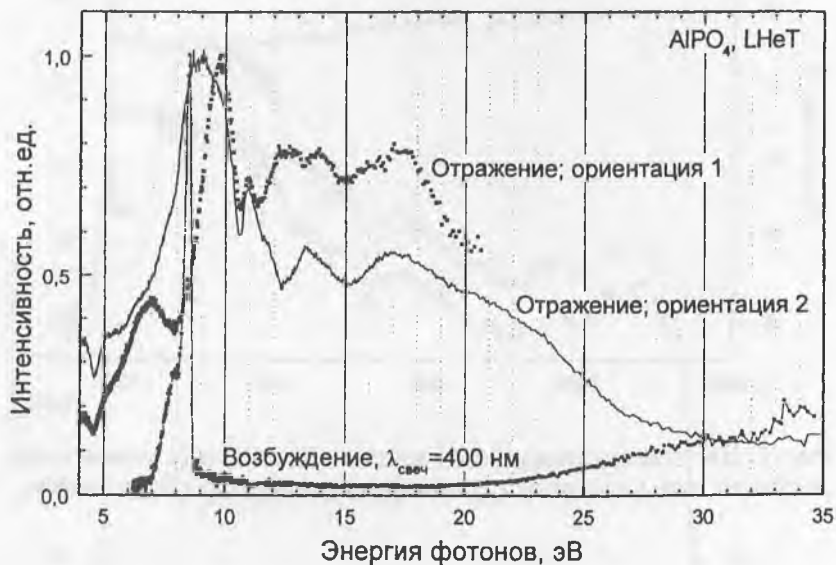


Рис. 8. Спектр отражения кристалла берлинита.

лись с температурой: при комнатной температуре при всех энергиях возбуждения они были представлены одной полосой с максимумом  $\sim 400$  нм. При низкой температуре при возбуждении 147 нм (8.4 эВ) появлялась новая полоса с максимумом  $\sim 330$  нм. Она наблюдалась впервые. Температурное поведение и энергетическое положение полос возбуждения позволяют приписать коротковолновую люминесценцию свечению автолокализованного экситона. Пик ее возбуждения находится на краю фундаментального поглощения берлинита. Длинноволновая полоса люминесценции, по-видимому, связана с экситоном, локализованным на примеси или дефекте. Ее максимум возбуждения располагался при  $\sim 160$  нм (7.7 эВ), т. е. в области Урбаховского хвоста поглощения, который может быть сформирован состояниями дефектов. При комнатной температуре исследована кинетика люминесценции в полосе 400 нм. Кривые затухания

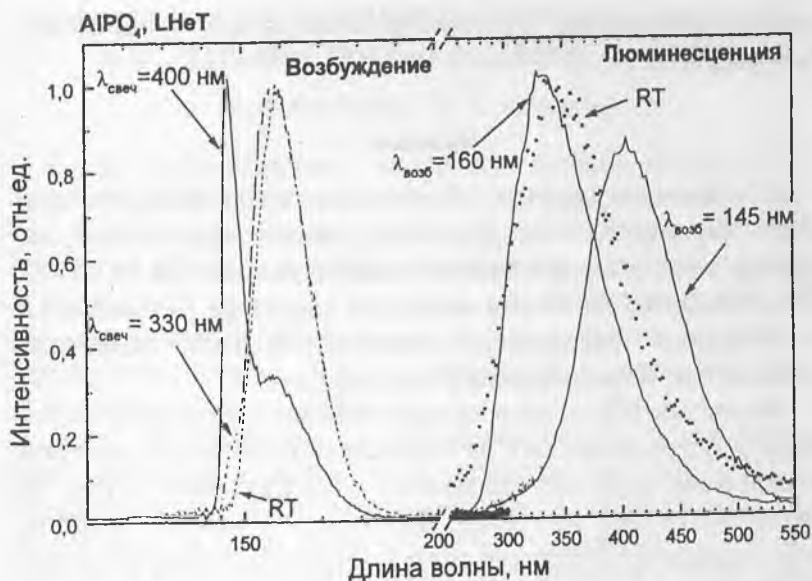


Рис. 9. Спектр люминесценции кристалла берлинита.

имели вид гиперболы, характеризующейся временами порядка единиц и десятков наносекунд. Формы кривых затухания свидетельствуют о наличии тушения данной люминесценции. При низкой температуре люминесценция становилась существенно более медленной, ее времена были не менее микросекунд.

Высокая прозрачность монокристаллов  $\text{AlPO}_4$  в широком диапазоне энергий позволяет рассматривать берлинит как перспективный оптический материал с полосой пропускания до 7 эВ (до 8 эВ в тех случаях, когда его люминесценция несущественна). Таким образом, первые результаты по исследованию спектров люминесценции показывают, что из гидротермальных сернокислых растворов могут быть выращены объемные, достаточно совершенные для люминесцентного анализа монокристаллы берлинита. Возможность спектральных люминесцентных исследований облегчает изучение

дефектообразования при росте кристаллов ортофосфата алюминия.

### Выводы

В низкотемпературной области кристаллизации растворимость берлинита в серной кислоте носит ретроградный характер: уменьшается с ростом температуры от 150 до 270°C. Это, очевидно, вызвано изменением характера разложения с повышением температуры легкорастворимых гидратных комплексов, образующихся в жидкой фазе.

Методами ИК-спектроскопии показано, что у кристаллов берлинита, выращенных из сернокислых растворов, меньшее содержание воды по сравнению с кристаллами  $\text{AlPO}_4$  из фосфорнокислых растворов. Для «сухого» (почти безводного) берлинита содержание воды ( $c[\text{H}_2\text{O}]$ ) составляет порядка 3–10 ppm.

По спектрам люминесценции оценена ширина запрещенной зоны для берлинита как  $E_g > 8$  эВ, что позволяет использовать последний как оптический материал с полосой пропускания до 7 эВ.

### Список литературы

1. *Philippot E., Coiffon A., Jumas J. C. et al.* 42<sup>nd</sup> Ann. Freg. Control Symp. 1988. С. 138–145.
2. *Zimmerer G.* Status report on luminescence investigation with synchrotron radiation at HASYLAB. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A308. 1991. С. 178–186.
3. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
4. *Шугаров А. С., Зверева О. В., Мишинзон Ю. М.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. Вып. 4. С. 717–719.
5. *Steinberg R. F., Roy M. K., Estes A. K. et al.* // Proc. IEEE Ultrasonics Symp., 1984. С. 279.
6. *Демьянец Л. И., Зверева О. В., Мишинзон Ю. М. и др.* Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 6. С. 1569 — 1571.

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Al_{1-x}Ga_xPO_4$

А. И. Мотчаный, П. П. Шванский

Среди перспективных материалов особый интерес привлекает целая группа материалов с лучшими пьезоэлектрическими свойствами, чем у  $\alpha$ -кварца. Одним из таких соединений является ортофосфат алюминия  $AlPO_4$  (берлинит). В настоящей работе представлены результаты исследований по выращиванию крупноразмерных кристаллов берлинита, перекристаллизации  $AlPO_4$  с примесями и изучению твердых растворов  $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ .

Ранее уже сообщалось о выращивании кристаллов берлинита хорошего качества из серноокислых растворов [1, 2]. Размеры полученных кристаллов были сравнительно небольшими (рис. 1), из-за отсутствия длинноразмерных затравок. В качестве одного из способов решения этой проблемы может быть использование кварцевых пластин ориентированных срезов, поскольку эти материалы структурно подобны. Из сравнения структур кварца и берлинита следует, что разница параметров их решёток не превышает для  $a$  0.8 % и для  $c$  — 1.5 %, что удовлетворяет размерному фактору эпитаксиального нарастания. Были изготовлены кварцевые пластины, ориентированные параллельно основным кристаллографическим граням (0001), (1010), (1120), (1011) и (0111). Опыты проводились в растворах 6–11 М  $H_3PO_4$  методом непрерывного повышения температуры.

На узеньких затравках типа  $y$ -стержней (шириной 4 мм) не удалось получить единого эпитаксиального слоя. Спонтанные кристаллы ориентированно оседали на поверхности торцов (1120) затравок. Разрастаясь, они соприкасались друг с другом и образовывали эпитаксиальный слой на приторцевых частях затравок. В центральной же части в большинстве случаев не было эпитаксии или же образовывался фрагментарный эпитаксиальный слой. Хорошие результаты были получены на более широких затравках. На таких затравочных пластинах удалось нарастить эпитаксиальный слой

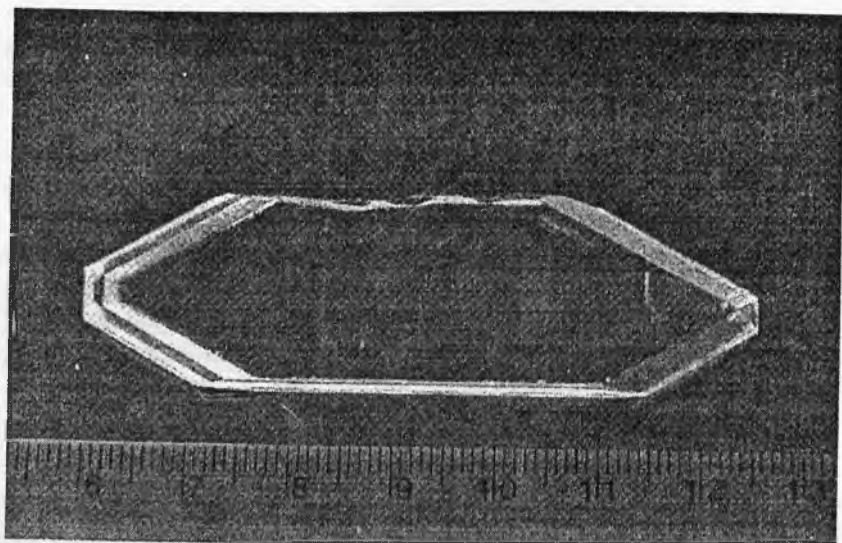
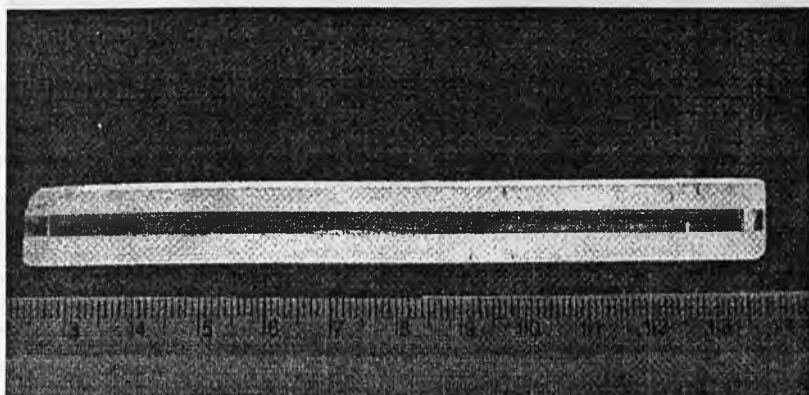


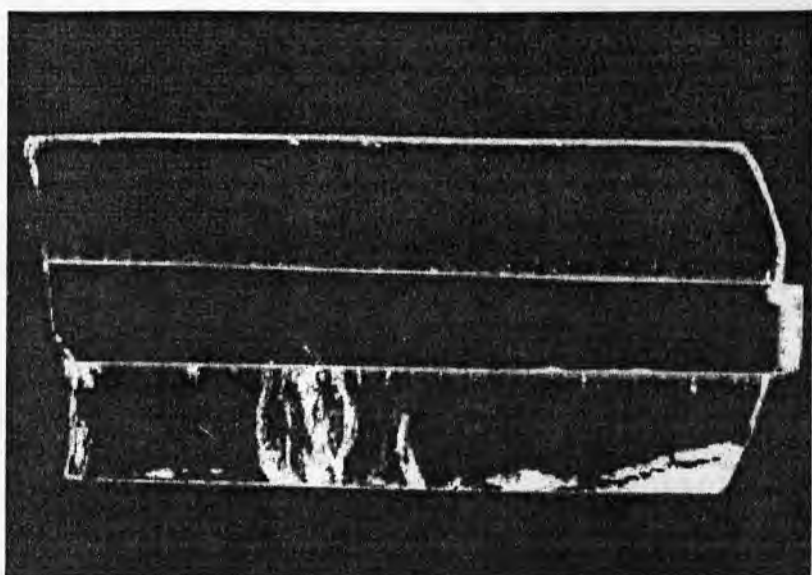
Рис. 1. Кристаллы берлинита, выращенные из раствора 6М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $240^\circ\text{C}$ .

$\text{AlPO}_4$  с полупрозрачным наросшим слоем (рис. 2). Толщина наросшего слоя на кварцевых затравках, ориентированных параллельно  $(0001)$ , составляла 6 мм,  $(11\bar{2}0)$  — 3 мм,  $(10\bar{1}0)$  — 2 мм,  $(10\bar{1}1)$  — 2 мм и  $(01\bar{1}1)$  — 2.3 мм.

Для создания условий морфологически устойчивого роста грани  $(0001)$  берлинита на кварцевых затравках вводились специальные добавки. Были выращены визуально прозрачные кристаллы берлинита с толщиной наросшего слоя до 7 мм (рис. 3). В выращенных образцах ортофосфата алюминия обнаружены газово-жидкие включения, трещины и двойники. В наросшем слое газово-жидкие включения, в основном, находятся в призатравочной зоне (рис. 4). Тонкая шлифовка и точная ориентация кварцевых пластин ( $< 1^\circ$ ) значительно уменьшают количество таких дефектов. Имеющиеся в наросшем слое единичные трещины, очевидно, связаны с напряжениями, возникающими в призатравоч-



**Рис. 2.** Кристалл берлинита, выращенный на кварцевой подложке.



**Рис. 3.** Наросший слой берлинита на кварцевой подложке.

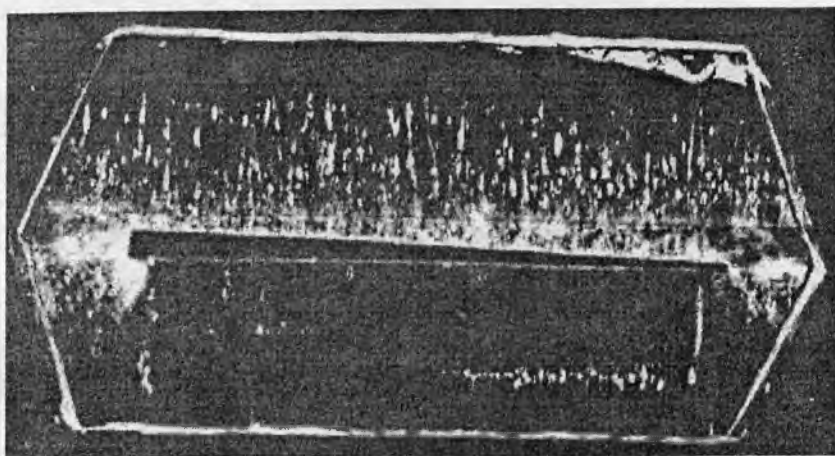


Рис. 4. Газово-жидкие включения в нарощенном слое берлинита.

ном нарощенном слое берлинита, и вызваны гетерометрией срастающихся кварца и берлинита. Кроме того, часть трещин появляется в результате резкого охлаждения автоклава в конце опыта. На базисной поверхности (0001) образовалось множество точечных ростовых двойников, равномерно распределенных. Следует отметить, что точечные двойники, которые были на торцевых частях затравки, в процессе выращивания ведут себя по-разному. В направлении  $+x$  (1120) они в начальный момент «захлопываются» и их нет в нарощенном слое, образованном пирамидами роста в этом направлении. В направлении  $-x$  этого не наблюдалось, и двойники проходили, как правило, через весь нарощенный слой.

Из нарощенного слоя нарезались пластины  $x$ -срезы и использовались в качестве затравок в ростовых опытах в растворе 6 М  $H_2SO_4$  при температурах больше  $200^\circ C$ . В результате использования такой методики (эпитаксия на кварце и последующее разращивание в  $H_2SO_4$ ) были выращены большие кристаллы берлинита (рис. 5), пригодные для технического применения.

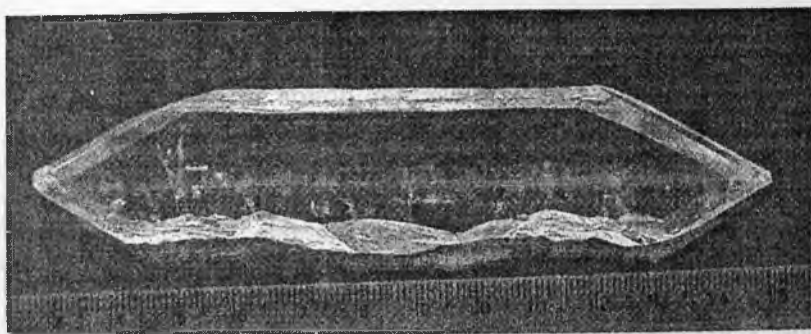


Рис. 5. Крупноразмерный кристалл берлинита.

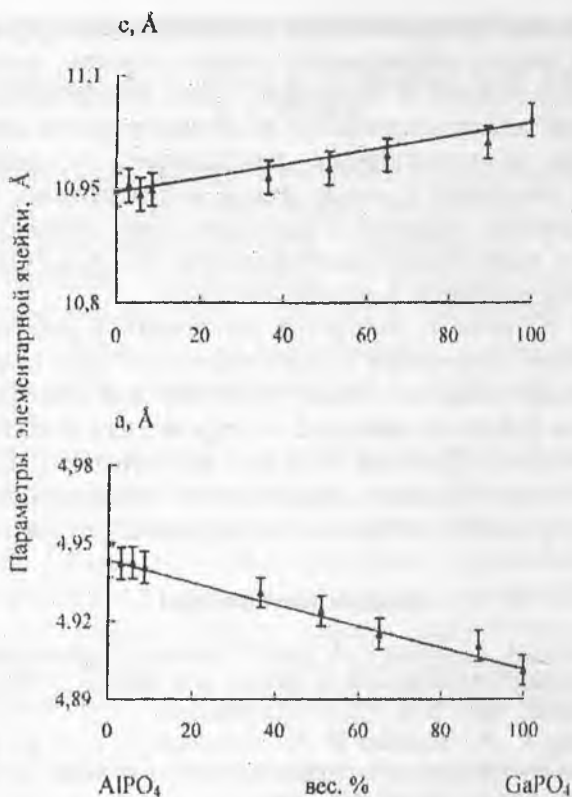
Была проведена серия опытов по выращиванию берлинита с примесями. Выращивание кристаллов берлинита с примесями проводили в растворе 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре кристаллизации 242–245°C, температурном перепаде 12–15°C и давлении порядка 10 МПа. Примесные элементы In, Co, Cr, Fe, Ga, Mn и V вводились в виде окислов и фосфатов этих элементов, а также в металлическом виде (в отдельных опытах с железом). Труднорастворимые вводились как добавки к шихте, а легкорастворимые соединения вводились при приготовлении раствора.

Исследования показали, что добавки примесных элементов In, Co, Ga, Fe и Mn не влияют на цвет выращенных кристаллов берлинита. При кристаллизации  $\text{AlPO}_4$  в присутствии добавок Cr, Ge, Ti и V были получены прозрачные и полупрозрачные кристаллы, имеющие желтоватый (для Ti и V) и зеленоватый (для Cr и Ge) оттенки. На спектрах ЭПР и оптического поглощения образцов, имеющих цветные оттенки, изучаемые примеси не обнаружены. Это свидетельствует о неструктурном характере вхождения этих элементов. Из всех примесей, согласно рентгеноспектральным, ЭПР и оптическим исследованиям, только ионы железа и галлия входят в структуру берлинита. Ионы галлия и железа встраиваются в кристаллическую решетку  $\text{AlPO}_4$ , заме-

щая в ней ионы алюминия. Этот процесс облегчается близостью ионных радиусов и одинаковостью зарядов ионов.

Добавление в ростовой раствор ионов Co, Ge, Mn, Ti и V не влияет на морфологию кристаллов  $AlPO_4$ . Кристаллы имеют габитус, характерный для кристаллов берлинита, выращенных из фосфорно- и сернокислых растворов. Морфологические исследования кристаллов берлинита, выращенных в присутствии ионов Sr, Ga, In и Fe, показали, что их габитус отличается. Наличие этих ионов в растворе приводит к изменению соотношения между скоростями роста граней, формирующих габитус кристалла. Введение этих ионов привело к тому, что грань (1120) в некоторых случаях отсутствует или представлена в виде узенькой полоски. При кристаллизации берлинита в присутствии ионов галлия наблюдается снижение скорости роста грани (0001). Добавка примесных ионов в раствор по-разному влияла на качество кристаллов. Введение ионов Ge, Ti и Sr часто увеличивало количество трещин в выросшем слое. Кристаллы берлинита, выращенные с примесью ионов галлия, были более напряженными, особенно при больших концентрациях их в растворе.

Были проведены исследования изоморфизма в системе  $AlPO_4-GaPO_4$  в температурном интервале 140–260°C (область ретроградной растворимости). В качестве шихты использовались спонтанные кристаллы  $AlPO_4$  и  $GaPO_4$ . Спонтанные кристаллы были получены по методике, описанной в [3]. Рентгенометрические исследования фосфатов  $Al_{1-x}Ga_xPO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) проводились в отделе физических исследований ВНИИСИМС и на геологическом факультете МГУ на дифрактометре «ДРОН-2». В качестве опорных точек для расчетов параметров на дифрактограммах использовались отражения (3360), (5054), (4260), (4049) и (3258). Благодаря многократной съемке выбранных отражений ошибка определения составляла для  $a$  не более  $\pm 0.0002 \text{ \AA}$  и для  $c$  не более  $\pm 0.0002 \text{ \AA}$ . На 30 образцах были изучены дифрактограммы. Результаты рентгенометрических исследований показывают аддитивное изменение параметров



**Рис. 6.** Влияние содержания ортофосфата галлия в берлините на изменение параметров его элементарной ячейки.

решетки от состава выращенных кристаллов (рис. 6). С ростом концентрации в шихте кристаллов GaPO<sub>4</sub> параметры решётки выращенного Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>-фосфата приближаются к параметрам решетки ортофосфата галлия. Такое соответствие правилу Вегарда есть свидетельство совершенного изоморфизма в системе AlPO<sub>4</sub>-GaPO<sub>4</sub> в области ретроградной растворимости. Стехиометрический состав выращенных фосфатов Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> определялся с помощью исследования образцов на сканирующем микроскопе «Geol. JSM-820» с

микронзондом. При увеличении концентрации ортофосфата галлия в шихте наблюдается, соответственно, повышение содержания галлия в выросшем слое. Концентрация галлия в кристаллах изменяется в процессе роста пирамиды пинакоида, асимптотически приближаясь к некоторому среднему значению в конце цикла выращивания. Изменение содержания примеси в выросшем слое связано, по-видимому, с изменением растворимости  $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ -фосфатов в ортофосфорной и серной кислотах.

Таким образом, в результате проведенной работы разработан способ получения крупноразмерных кристаллов берлинита, пригодных по своему качеству для использования в качестве рабочего элемента в устройствах пьезо- и акустоэлектроники. Изучены твердые растворы  $Al_{1-x}Ga_xPO_4$  и показано существование совершенного изоморфизма в системе  $AlPO_4$ - $GaPO_4$  в области ретроградной растворимости.

#### Список литературы

1. *Moltchanyi A. I., Lyulin V. I.* Specific features of hydrothermal growth of aluminium orthophosphate in sulfuric acid solution // *Experiment in Geosciences*. 1995. 4. P. 76—77 (in Russian).
2. *Shvansky P. P., Kolodiev B. N., Kolodieva S. V. et al.* A study of berlinite crystals growth in various hydrothermal media // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 1997. V. 22. P. 643—645.
3. *Moltchanyi A. I., Shvansky P. P., Leonyuk N. I.* Synthesis and solubility of  $GaPO_4$  crystals in acid solutions under hydrothermal conditions // *J. Crystal Growth*. 2000. V. 211. № 1—4. P. 506—508.

## О V-ОБРАЗНЫХ СВИЛЯХ В СИНТЕТИЧЕСКОМ КАЛЬЦИТЕ

*И. В. Нефедова, В. И. Лютин, В. Л. Бородин, П. П. Шванский,  
Н. И. Леонюк*

Монокристаллы исландского шпата (прозрачного кальцита,  $\text{CaCO}_3$ ) благодаря уникальным физическим свойствам: двойному двулучепреломлению, прозрачности в широкой области спектра, устойчивости в условиях повышенной влажности и температуры — являются прекрасным материалом для изготовления поляризационных призм, лучеразводящих элементов, лазерных затворов и других деталей оптических систем.

Этот минерал хрупок, при резких перепадах температуры растрескивается, поэтому добыча и обработка кристаллов очень сложная процедура, что и определяет его высокую стоимость. Кроме того, все природные кристаллы имеют различные дефекты (окраску, включения, трещины), что затрудняет их использование в оптике. Именно поэтому проблема искусственного получения больших партий кристаллов с идентичными свойствами имеет большое практическое значение.

Во ВНИИСИМС успешно разработана технология выращивания оптического кальцита из слабокислых растворов галогенидов аммония. В связи с тем, что температурный коэффициент растворимости положительный, выращивание проводится по схеме прямого температурного перепада, согласно которой в нижней части реактора (зоне растворения) помещается шихта в виде порошкообразного химреактива или обломков природного исландского шпата, в верхней части (зоне кристаллизации) затравочные кристаллы. Зоны растворения и кристаллизации разделяются диафрагмой, имеющей несколько отверстий с суммарной площадью открытия 2—5 %. Температура в зоне растворения поддерживается на 4—10°C выше, чем в зоне кристаллизации и составляет 250—320°C, давление в рабочем объеме 30—100 МПа.

Поскольку применяемые растворы высокоагрессивны по отношению к жаропрочным сталям, из которых изготовлены автоклавы, процессы ведутся в коррозионно-защитных вкладышах из сплавов на основе титана [1, 2]. Футеровки рассчитаны на восприятие избыточного давления порядка 10 МПа, которое создается при термическом расширении воды, залитой внутрь несущего автоклава. Это благоприятствует герметичности футеровки по принципу внешней поддержки и нейтрализует тенденцию разуплотнения затворного узла, имеющего детали с различными коэффициентами термического расширения.

Кроме того, установка вкладыша в средней части автоклава практически исключает граничные влияния его торцов на температурные поля камер кристаллизации и растворения, делая их более однородными, что необходимо при выращивании монокристаллов из растворов, имеющих узкие границы метастабильной области кристаллизации, к которым относится кальцит.

Экспериментальные исследования проводятся как на лабораторном оборудовании с рабочим объемом до 10 л, так и на промышленных 1500-литровых автоклавах с 500-литровыми вкладышами.

Разработанная технология позволяет производить кристаллы кальцита на затравках, параллельных спайному ромбоэдру, содержащих монообласти оптического качества площадью порядка  $70 \times 50$  мм<sup>2</sup> и толщиной 15–22 мм. Следует отметить, что по оптическим свойствам кристаллы синтетического кальцита не уступают лучшим сортам природного исландского шпата.

Тем не менее выросший слой некоторых кристаллов содержит неоднородности, не позволяющие использовать их в приборах, в которых предъявляются повышенные требования к оптической однородности материала. Было установлено, что однородность кальцита часто нарушается наличием V-образных свилей.

Их исследование проводилось методами рентгеновской топографии, на установке со светящейся точкой, исследова-

ния на микронзонде были проведены в лаборатории университета г. Бордо (Франция). Изменение показателей преломления для данных неоднородностей оценивается как  $6 \cdot 10^{-5}$ .

V-образные свили могут располагаться в различных областях наросшего слоя: в призатравочной части, в центре, а также могут проходить через весь наросший слой (рис. 1). Плоскости, образующие свили, выходят на грань спайного ромбоэдра в виде отрезков, образующих угол  $-22^\circ$ , причем они строго ориентированы относительно элементов симметрии кристаллов. Изучение морфологии V-образных свилей выявило, что плоскости, образующие их, приблизительно совпадают с направлениями призмы 2-го рода ( $11\bar{2}0$ ) и острого ромбоэдра ( $02\bar{2}1$ ). Видимо, при появлении в наросшем слое точечных дефектов (например, включений) при распространении от них слоев роста за счет более высокой скорости роста граней призмы и острого ромбоэдра по сравнению со спайным ромбоэдром именно в этих направлениях и образуются неоднородности.

Применение в качестве затравок пластин, изготовленных из выращенных кристаллов, содержащих V-образные свили, показало, что свили наросшим слоем не наследуются (рис. 2). Очевидно, основная причина их возникновения — захват наросшим слоем твердых включений посторонних фаз. Пока не установлено зависимости количества свилей от термобарических параметров.

Исследование кристаллов на микронзонде показало увеличение количества примесей Al, Fe, Mn, Mg в области неоднородности в несколько раз (рис. 3).

Интересно, что при выращивании оптического кальцита на затравках, ориентированных параллельно призме второго рода и пинакоиду свили в наросшем слое отсутствуют.

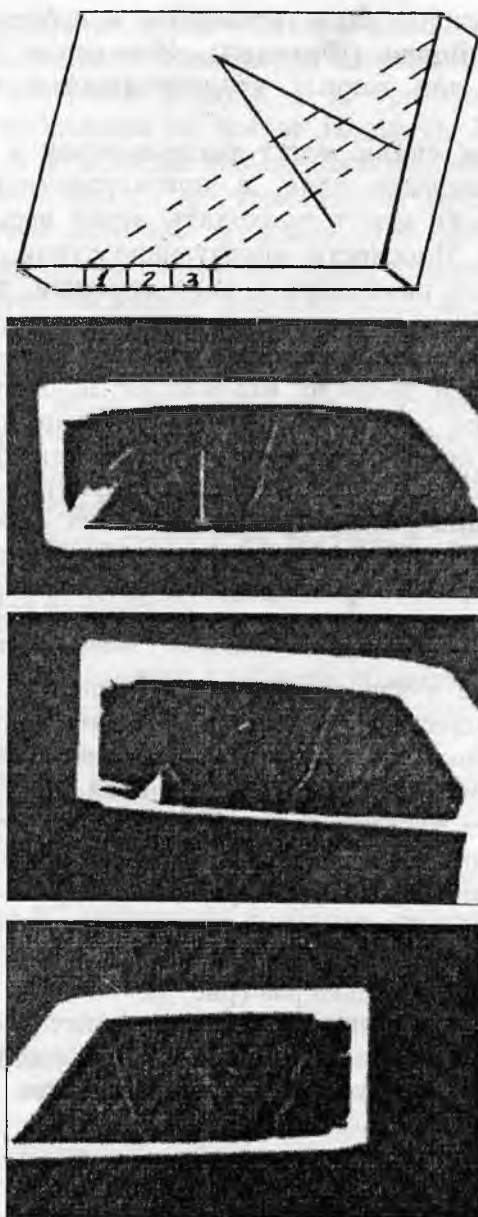
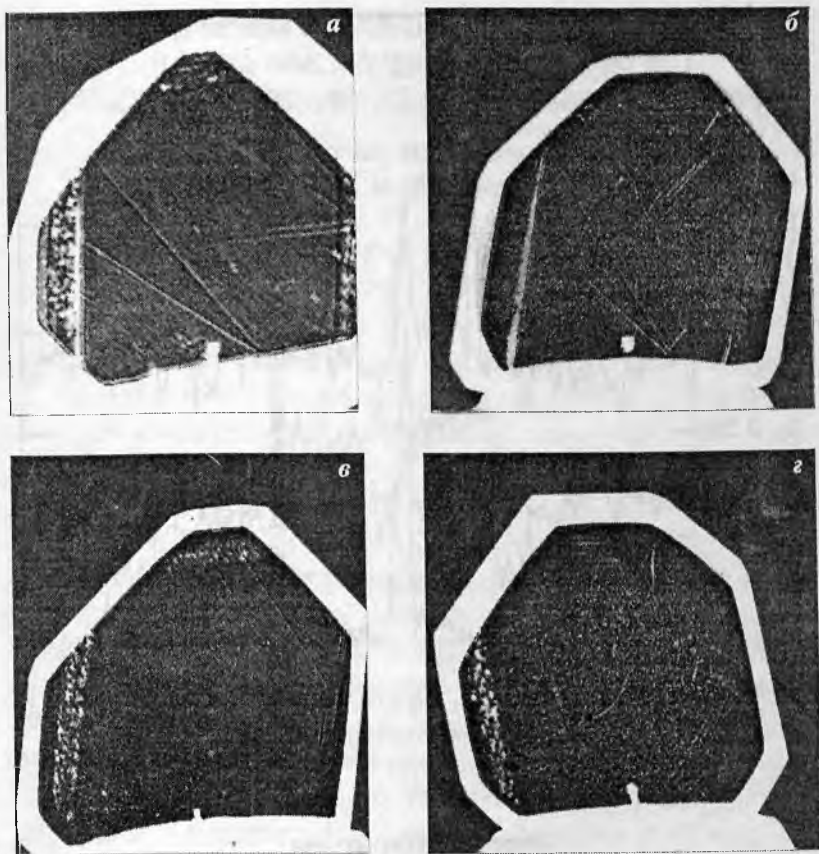
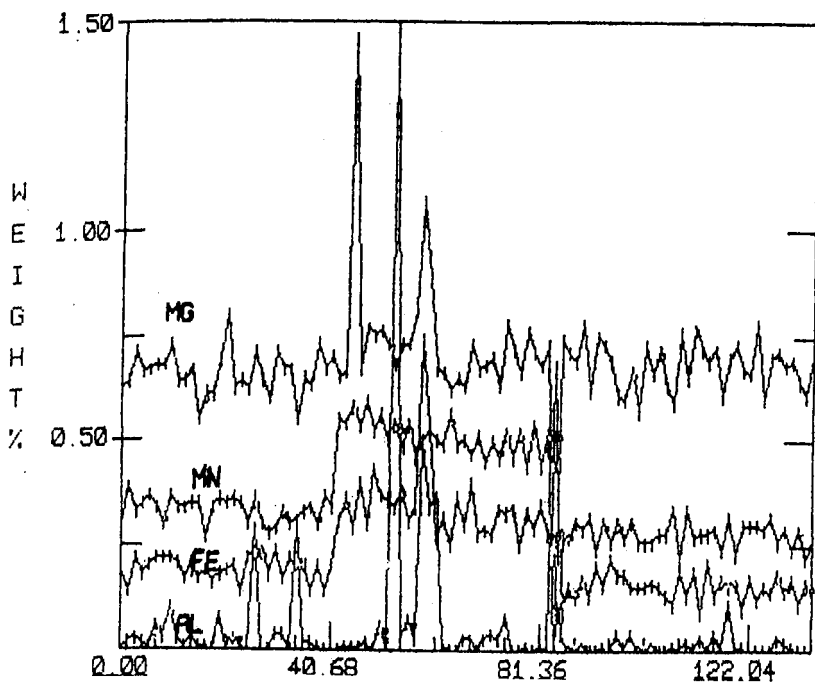


Рис. 1. V-образная свиль в пирамиде роста спайного ромбоэдра.



**Рис. 2.** Кристалл кальцита, выращенный на затравочной пластине спайного ромбоэдра, содержащей V-образную свиль: *a* — общий вид; *б* — срез с затравкой; *в, г* — наростший слой.



**Рис. 3.** Результаты химического анализа кристалла кальцита с V-образной свилью, полученные с помощью микросонда.

### Список литературы

1. Хаджи В. Е., Фельдман Э. Б., Дронов В. В. и др. Опытные-промышленные автоклавы гидротермального синтеза из титановых сплавов // В кн.: Титан для народного хозяйства. М.: Наука, 1976.
2. Лотин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В. Е. Рост из низкотемпературных и гидротермальных растворов // Реальная структура. Рост в твердой фазе // 6-я Международная конференция по росту кристаллов. М., 1980.

## **МЕТОД ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ: РЕАЛИЗОВАННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ**

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

В известных монографиях по росту кристаллов К. Вильке, Р. Лодиза и Р. Паркера отсутствует описание метода прямого высокочастотного (ВЧ) плавления и роста кристаллов в холодном тигле (ХТ). Объясняется это тем, что разработка основ метода и аппаратурной реализации для широкого круга различных материалов была выполнена в 60-е годы XX века. В появившихся позднее публикациях: статье Ж. Рибо [1], обзорах В. В. Осико [2, 3] и монографиях Ю. Б. Петрова [4, 5] главное внимание было уделено основам метода и его аппаратурного оформления и меньшее — особенностям процессов кристаллизации, происходящих в холодном тигле, влиянию на них технологических факторов (чистоты материалов, рабочей частоты генератора и др.). К наиболее ярким результатам, достигнутым в этот период, относится разработка технологии выращивания крупных кристаллов стабилизированного иттрием кубического диоксида циркония — фианитов [2]. Освоение авторами настоящей работы технологии плавки в ХТ позволило впоследствии получить крупные монокристаллы рутила, оксида кобальта, магнетита, оксидов неодима и празеодима [7, 9].

Цель доклада — обобщение опыта, накопленного различными авторскими коллективами за 30 лет по применению метода прямого ВЧ плавления в ХТ для решения различных задач материаловедения: роста кристаллов, получения стекол, компактирования материалов, утилизации радиоактивных отходов.

Рассмотрим подробнее современное состояние основных элементов технологии метода прямого ВЧ плавления и роста кристаллов в ХТ.

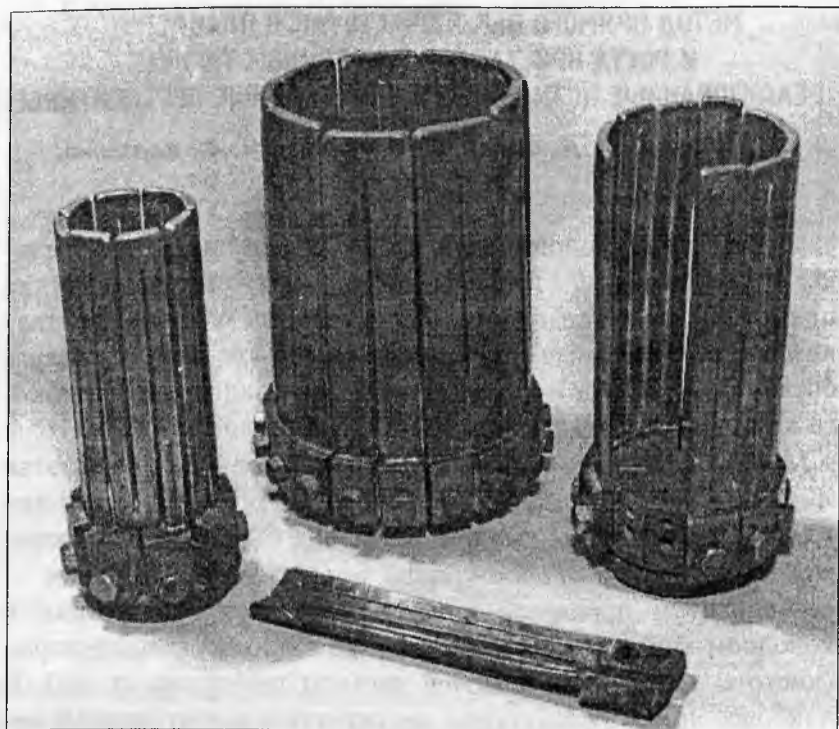


Рис. 1. Конструкция холодных тиглей, диаметрами 50, 80 и 120 мм.

### 1. Технологические установки.

А. *Генераторы.* Налажен серийный выпуск установок с генераторами частотой 0.4–5.28 МГц, мощностью 60–160 кВт и выше, как в России, так и за рубежом.

Б. *Холодные тигли* диаметром 50–500 мм, материал — медь (серебро). Наиболее удачная конструкция была предложена в работах авторов [7]. На рис. 1 представлены базовые конструкции тиглей, диаметрами 50, 80 и 120 мм, на основе которых могут быть собраны тигли других диаметров до 200 мм.

*В. Установки.* Для получения кристаллов фианитов выпускаются специализированные установки «Кристалл-401» и «Кристалл-403».

**2. Стартовый нагрев.** Оценка глубины проникновения  $\Delta$  высокочастотного поля в материал, определяемая соотношением

$$\Delta = 5.03 \cdot 10^3 (\rho / \mu f)^{1/2},$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом·см;  $\mu$  — относительная магнитная проницаемость;  $f$  — частота тока, Гц, для рабочих частот 1.76—5.28 МГц показывает, что эффективный нагрев материалов в тиглях  $\varnothing$  50—200 мм возможен при значениях их удельного сопротивления 0.1—10 Ом·см. Большинство простых и сложных оксидов при температуре 300 К являются диэлектриками, сопротивление которых резко падает при переходе в расплавленное состояние. Поэтому для создания зоны повышенной электропроводности необходим стартовый нагрев. Из зависимостей  $\rho(T)$  следует, что для оксидов непереходных элементов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO и др.) необходимо достижение температур  $T \geq T_{nr}$ . Для оксидов переходных элементов образование зоны с повышенной электропроводностью может достигаться при более низких температурах [7] за счет ступенчатой диссоциации при их нагреве или частичном восстановлении. Для старта используются:

*А. Стружка металла*, входящего в состав синтезируемого соединения, нагревание и сгорание которой обеспечивают процесс старта.

*Б. Тело нагрева* (платина, иридий), удаляемое после старта.

*В. Куски* ранее синтезированного материала того же состава повышенной электропроводности (ВТСП, манганиты и др.).

**3. Скорость кристаллизации**, как правило, 5—15 мм/ч. Использование меньших скоростей нецелесообразно из-за нестабильности других технологических параметров (циркуляции охлаждающей жидкости, параметров генератора). При

необходимости получения кристаллов с высокой оптической однородностью (фианитов), как показано в [8], необходимы скорости до 2 мм/ч. Это предъявляет повышенные требования к условиям эксперимента и к технологическим установкам.

**4. Форма фронта кристаллизации** определяется как параметрами технологической установки (диаметр тигля, рабочая частота генератора), так и температурой плавления и электропроводностью материала. В зависимости от этих параметров она может быть (рис. 2) плоской — I, вогнутой — II, III и вертикальной (цилиндрической) — IV. Экспериментально удобными методами выявления фронта кристаллизации являются введение в ванну расплава окрашивающей примеси или резкое изменение скорости (остановка) кристаллизации.

Вследствие образования множества центров кристаллизации на дне и боковых поверхностях холодного тигля можно ожидать, что рост кристаллов при затвердевании расплава подчиняется правилам геометрического отбора по Г. Г. Лемлейну (рис. 3) [5]. Плотность числа выживающих кристаллов  $n$  при плоском фронте кристаллизации убывает с увеличением расстояния  $h$  от начального фронта кристаллизации в соответствии с соотношением [6, с. 222]

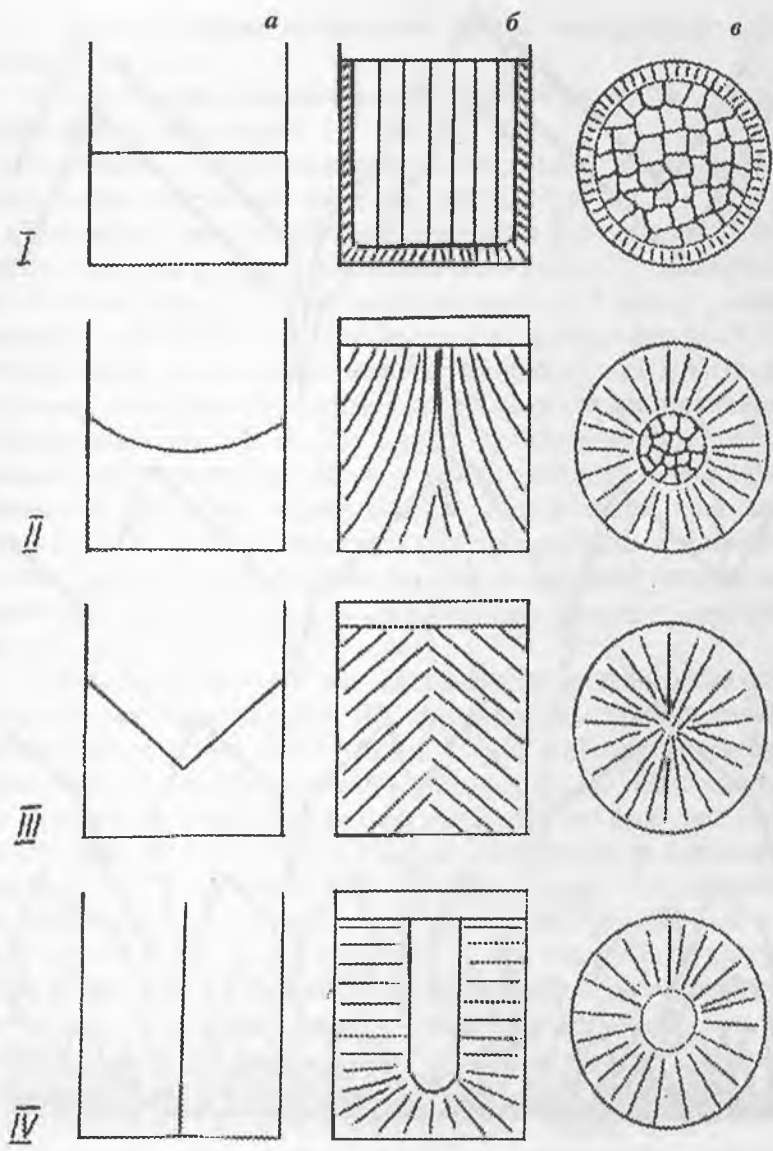
$$n(h) \cong 1/h^{-1/2}.$$

Коэффициент пропорциональности зависит от формы кристаллов.

Использование закономерностей геометрического отбора позволяет сформулировать следующие технологические рекомендации:

1. Обеспечение и поддержание плоского или слегка вогнутого фронта кристаллизации путем согласования диаметра тигля и комплекса электро- и теплофизических свойств расплава.

2. Необходимая высота уровня расплава  $H$  должна быть больше радиуса  $R$  и менее диаметра  $D$  тигля, т. е.  $R < H < D$ .



**Рис. 2.** Экспериментально наблюдаемые типы кристаллизации в ХТ: форма фронта кристаллизации (а), структура получаемого слитка — вид сбоку (б), вид сверху (в).

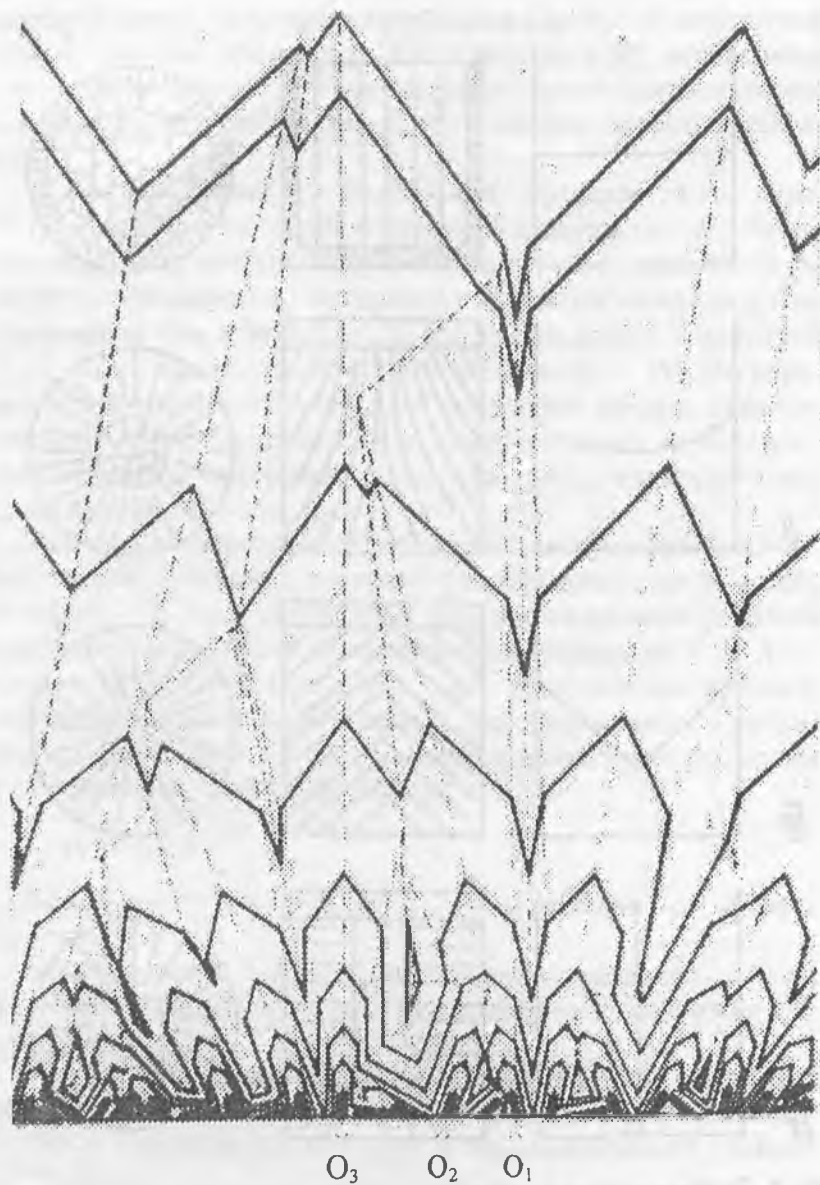


Рис. 3. Последовательные стадии геометрического отбора кристаллов при массовой кристаллизации.

3. Использование материалов шихты максимально возможной чистоты.

4. Применение минимально возможной скорости направленной кристаллизации.

Наглядным подтверждением этого служат процессы выращивания кристаллов фианита, рутила и др.

Например, автором [8] были получены крупные (до 2 кг) оптически однородные кристаллы фианита в ХТ диаметром до 500 мм при скоростях выращивания до 2 мм/ч, сделан вывод о необходимости использования шихты марки ОСЧ, содержащей минимальное количество примеси  $\text{SiO}_2$ . Эти же условия позволили получить кристаллы диоксида циркония, содержащие до 50 ат. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , представляющие собой новые оптические материалы — С-ОХ матрицы. Кристаллы диоксида циркония тетрагональной модификации, содержащие 3—5 ат. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , являются конструкционными материалами с уникальными механическими свойствами (твердость, вязкость), пригодными для изготовления режущего инструмента.

Авторами настоящего доклада разработана технология получения (методом прямого ВЧ плавления в холодном тигле) достаточно крупных ( $\varnothing$  10—20 мм,  $h$  5—25 мм) кристаллов оптического рутила. Исследование процессов роста легированного ниобием проводящего рутила показало, что уже при концентрациях 0.1 ат. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  размеры кристаллов не превосходят 3—5 мм по диаметру и 25—35 мм по длине. Аналогичные явления наблюдаются при росте кристаллов твердых растворов систем  $\text{CeO}_2$ — $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Примечательно, что во всех случаях коэффициент распределения примесей примерно равен единице. Влияние вводимой примеси на процесс геометрического отбора оказывается существенным, приводя к значительному уменьшению размеров кристаллов при сохранении плоского фронта кристаллизации.

Наиболее эффективным оказалось применение метода ВЧ плавления в ХТ для роста кристаллов простых и сложных оксидов с высокой температурой плавления и (или) высокой химической агрессивностью их расплавов. В таблице

Монокристаллы оксидных соединений

Простых			Сложных				
Состав	Размеры, мм	Тип крист.	Прим	Состав	Размеры, мм	Тип крист.	Прим.
Cu <sub>2</sub> O	10×10×10	I	A	Me <sup>II</sup> TiO <sub>3</sub> (Me <sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba)	Ø 2-5, h 10	I-II	A
MgO	20×30×60	I	B	Ln <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Ln = Sc, Y, La-Tm)	5×3×1	II	F, A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ø 5, h 10	II	C	Me <sup>II</sup> Zr <sub>2</sub> (Hf, Ce)O <sub>3</sub> (Me <sup>II</sup> = Sr, Ba)	Ø 1, h 8	II-III	A
TiO <sub>2</sub>	Ø 15-20, h 25	I	A	LnCrO <sub>3</sub> (Ln = Y, La, Er)	Ø 1, h 10	I-II	A
ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , стаб. (8-50 %) Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Me=Mg,Ca,Sr,Sc,Y,Ln	Ø 20-70, h 70	I	C, F	Me <sup>II</sup> WO <sub>4</sub> (Me <sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba)	Ø 1-3, h 10	I-II	A
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ø 2, h 15	I-II	A	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+δ</sub>	2×2×1	II	A
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO <sub>2</sub>	Ø 5, h 10	II	D	LnMnO <sub>3</sub> (Ln = La, Pr-Eu)	Ø 5-1, h 5-8	II	A
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1×5×10	I-II	A	SrMeO <sub>3-δ</sub> (Me = Fe, Co)	Ø 1-3, h 8-10	I-II	A

Таблица. Окончание

Простых			Сложных		
Состав	Размеры, мм	Тип крист.	Состав	Размеры, мм	Тип Прим. крист.
WO <sub>3</sub>	∅ 1, h 8	II	Ba <sub>6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	∅ 3-5, h до 8	II
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO	10×10×10	I-II	Ba <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	∅ 0.8-1, h 7-10	II
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3×10×30	I-II	Sr <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	∅ 1-3, h 7	II
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3×5×5	II	BaZr(Hf, Ce) <sub>1-x</sub> Y(Gd) <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub>	∅ 1, h 8	II
CeO <sub>2</sub> стаб. La, Sm, Gd	3×5×5	I-II			
ThO <sub>2</sub>	5×3×1	I			
		D			

**Примечание.** Кристаллы получены в работах: А — авторов, В — А. В. Шкулькова, Ю. Б. Петрова, С — В. В. Осико и сотр., D — Ю. Хонига, Е — Г. Гаррисона, F — Е. Е. Ломоновой и А. А. Захарова.

представлены данные по размерам кристаллов, выращенных в различных коллективах. Нетрудно заметить: не удастся получить кристаллы достаточно больших размеров сложных оксидных соединений несмотря на поддержание плоского фронта кристаллизации. Вероятным объяснением этого может быть как присутствие в расплаве посторонних примесей, так и встраивание примесных фаз того же элементного состава в межкристаллические пространства при росте кристаллов. Устранение этих причин, вероятно, позволит получить кристаллы большего размера.

Являясь по сути бестигельным (плавление в гарниссаже), метод прямого ВЧ плавления в ХТ позволяет использовать преимущества тигельных методов: проведение в одном технологическом цикле как синтеза сложных оксидных материалов путем их плавления, так и выращивания кристаллов. Авторами работы получены плавленные кристаллические материалы твердых растворов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}^{\text{II}}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}-\text{Eu}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления.

Существует принципиальная возможность роста кристаллов из ХТ методом Чохральского. Однако, как показано в работах В. В. Осико с сотр., Ю. Б. Петрова с сотр. [3], трудности столь велики, что получение монокристаллов (диаметром более 10 мм) становится возможным лишь для некоторых соединений, например,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

Важной областью применения метода прямого ВЧ плавления в ХТ является компактирование тугоплавких оксидных материалов, таких, как  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ю. Б. Петров), что упрощает технологический цикл роста кристаллов методом Чохральского из «горячих» ( $\text{W}-\text{Mo}, \text{Ir}$ ) тиглей.

В работах [10, 11] предложена технология использования этого метода для получения крупных слитков поликристаллического кремния для солнечной энергетики с КПД до 15 %. Значительные возможности открывает использование этого метода для утилизации радиоактивных отходов: остекловывание или переводение их в сложные тугоплавкие малорастворимые композиции [12, 13].

Работа частично поддержана РФФИ, проекты 97-03-33466, 00-03-32476; INTAS-99-00636, INTAS-00-00728.

### Список литературы

1. *Reboux J.* // *Ingenieurs et techniciens*. 1967. № 220. P. 79—83. 1968. № 221. P. 69—76.
2. *Aleksandrov V. I., Osiko V. V., Prokhorov A. M., Tatarintsev V. M.* *Current Topics in Materials Science* / ed. E. Kaldis. 1978. V. 1. P. 421—480.
3. *Борис М. А., Ломоновова Е. Е., Осико В. В., Прохоров А. М.* Проблемы кристаллографии. М.: Наука, 1987. С. 165—189.
4. *Петров Ю. Б., Ратишков Д. Г.* Холодные тигли. М.: Metallurgy, 1972.
5. *Петров Ю. Б.* Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоиздат, 1983.
6. *Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.* Современная кристаллография (в 4-х томах). Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
7. *Мелех Б. Т. и др.* // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1982. Т. 18. № 1. С. 98—101.
8. *Ломоновова Е. Е.* Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония. Автореф. доктор. диссерт. М., 2001.
9. *Мелех Б. Т. и др.* // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1982. Т. 18. № 10. С. 1620—1624.
10. *Elgamel H. E., Channam M. Y., Nijs J., Mertens R.* // *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic*. 1993, New York, NY, USA. P. 220—3.
11. *Dour G., Ehret E., Laugier A. et al.* // *Journal of Crystal Growth*. V. 193. № 1—2. P. 230—40.
12. *Kushnikov V. V., Matyunin Y. I., Smelova T. V.* // *J. Atomic Energy*. V. 83. № 5. P. 801—6.
13. *Stefanovskii S. V., Knyazev O. A., Yudinsev S. V. et al.* // *Journal of Advanced Materials*. V. 3. № 3. P. 268—74.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЗИЦИЙ КАТИОННЫХ УЗЛОВ МЕТОДОМ РАЗБИЕНИЯ АНИОННЫХ УПАКОВОК КРИСТАЛЛОВ НА ПОЛИЭДРЫ ДИРИХЛЕ-ВОРОНОГО И СИМПЛЕКСЫ ВОРОНОГО-ДЕЛОНЕ

*А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко*

Вхождение в кристалл легирующих и примесных катионов и коэффициенты их сегрегации между кристаллом и плавом зависят как от координации имеющихся катионов, так и от распределения и характеристик вакансий и межузельных пор. Процессы фазовых переходов и механизмы двойникования также в значительной степени определяются вакансиями и порами.

Общие методы определения возможных позиций координации входящих в кристалл примесных и легирующих элементов могут быть развиты на основе квантово-химических или кристаллоструктурных расчетов. В настоящей работе для этой цели предлагается проводить разбиение Дирихле-Вороного-Делоне, обычно используемое при анализе структуры жидкости [1]. Нами обнаружено, что разбиение анионных упаковок кристаллов на полиэдры Дирихле-Вороного (ПДВ) и симплексы Вороного-Делоне (СВД) выявляет и характеризует полную сетку катионных узлов. Координаты вершин ПДВ в развиваемой методике используются для определения положений узлов, а радиусы сфер, описанных вокруг симплексов, соответствуют размерам полостей узлов.

Рассмотрим применение методики при анализе простых плотнейших упаковок шпинели  $MgAl_2O_4$  и хризоберилла  $BeAl_2O_4$ . Первая характеризуется кубической гранецентрированной структурой, а вторая гексагональной. Легирование шпинели и хризоберилла различными катионами — общепринятый метод изменения цветовой гаммы данных кристаллов. Высокая симметрия кубической ( $Fd\bar{3}m$ ) ячейки шпинели приводит к тому, что все катионные узлы — центры октапор и тетрапор — находятся в частных позициях. Метод Дирихле-Вороного-Делоне выявляет полную сетку позиций октапор и тетрапор (таблица). Атомы алюминия занимают поло-

Таблица

Результаты разбегания Дирхле-Вороного-Делоне для анионных кислородных упаковок шпинели, хризоберилла и калингитанилфосфата

№	Координаты		Радиус	t	O	m	n	Атом	Координаты		D
	x	y							x	y	
$Mg_2Al_2O_4$											
1	0.75	0.5	0.25	2.125	0.05	0.006	16	4	Октаэдра		
2	0.5	0.5	0.5	1.927	0.05	0.008	16	4	Al	0.5	0.5
3	0.125	0.125	0.125	1.922	0.0	0.09	8	1	Mg	0.125	0.125
4	0.125	0.125	0.8873	1.767	0.008	0.05	48	1	Тетраэдра		
5	0.625	0.125	0.125	1.578	0.0	0.09	8	1	Тетраэдра		
$BeAl_2O_4$											
1	0.7335	0.75	0.4956	1.952	0.04	0.002	4	4	Октаэдра		
2	0.2687	0.25	0.9921	1.902	0.04	0.003	4	4	Al(2)	0.2729	0.25
3	0.4944	0.4953	0.5024	1.864	0.05	0.008	4	4	Al(1)	0.5	0.5
4	0.4937	0.9753	0.0313	1.861	0.04	0.006	4	4	Октаэдра		
5	0.0876	0.75	0.1271	1.717	0.004	0.07	4	1	Тетраэдра		
6	0.0783	0.75	0.3554	1.715	0.001	0.07	4	1	Тетраэдра		
7	0.6656	0.9959	0.8604	1.698	0.0	0.07	8	1	Тетраэдра		
8	0.8329	0.0193	0.1219	1.689	0.004	0.07	8	1	Тетраэдра		
9	0.0887	0.25	0.421	1.634	0.005	0.07	4	1	Be	0.093	0.25
10	0.0883	0.25	0.1405	1.553	0.0	0.08	4	1	Тетраэдра		

Таблица. Продолжение

№	Координаты		Радиус	t	O	m	n	Атом	Координаты		D		
	КТiO <sub>4</sub>												
1	0.1075	0.3019	0.0236	2.808	0.096	0.14	4	7	h(1)	0.1053	0.301	0.0668	0.49
2	0.3936	0.1915	0.4557	2.808	0.096	0.145	4	8	K(2)	0.3947	0.199	0.4332	0.24
3	0.5795	0.9967	0.99	2.756	0.12	0.09	4	3	Li				
4	0.8765	0.7273	0.6999	2.751	0.065	0.097	4	9	K(1)	0.8781	0.7194	0.688	0.14
5	0.6297	0.7654	0.7658	2.714	0.046	0.066	4	7	h(2)	0.6219	0.7806	0.812	0.51
6	0.0032	0.3368	0.2213	2.624	0.19	0.30	4	4	Li				
7	0.8874	0.075	0.4765	2.182	0.09	0.11	4	1					
8	0.0145	0.4556	0.601	2.172	0.097	0.1	4	2	O				
9	0.725	0.761	0.9535	2.132	0.11	0.08	4	2	5O+K(2)				
10	0.7732	0.7376	0.5189	2.126	0.11	0.09	4	2	5O+h(2)				
11	0.9783	0.4561	0.8699	2.114	0.09	0.09	4	1	O				
12	0.6235	0.504	0.7559	2.027	0.058	0.03	4	2	5O+h(1)				
13	0.3769	0.5092	0.7136	2.012	0.085	0.04	4	2	5O+K(1)				
14	0.1142	0.9915	0.4867	1.936	0.04	0.002	4	4	Ti(1)	0.1271	1.001	0.4996	0.22
15	0.7391	0.2539	0.7406	1.918	0.04	0.002	4	4	Ti(2)	0.7466	0.2305	0.7484	0.20
16	0.9792	0.3055	0.8712	1.886	0.06	0.02	4	1					
17	0.8909	0.5465	0.1099	1.846	0.05	0.03	4	1					
18	0.8886	0.4528	0.8646	1.811	0.045	0.03	4	1					
19	0.8455	0.7243	0.1134	1.74	0.01	0.035	4	1					

Таблица. Окончание

№	Координаты	Радиус	$t$	O	$m$	$n$	Атом	Координаты	$D$
20	0.8847 0.7951 0.1094	1.735	0.01	0.03	4	1			
21	0.885 0.1877 0.8667	1.718	0.008	0.044	4	1			
22	0.84 0.2679 0.8634	1.709	0.008	0.041	4	1			
23	0.0018 0.835 0.238	1.538	0.000	0.09	4	1	P(1)	0.0019 0.8363 0.2397	0.02
24	0.8185 0.4984 0.9865	1.537	0.000	0.08	4	1	P(2)	0.8192 0.498 0.9872	0.01

Примечания. Радиус описанной сферы симплекса приведен в Å;  $t$  — тетраэдричность симплекса [1]; O — октаэдричность симплекса [1];  $m$  — мультиплетность позиции в данной пространственной группе;  $n$  — кратность позиции, определяемая как число объединенных центров симплексов;  $D$  — ошибка определения координат катиона по позициям узлов, определяемых разбиением (в Å).

вину октапор, а атомы магния  $1/8$  имеющихся тетрапор. Из таблицы видно, что частные фиксированные позиции алюминия и магния определяются разбиением точно. Анализ мозаики Делоне показывает, что размер пустых октапор больше октаэдрических полостей, занятых катионами  $Al^{3+}$ . С другой стороны тетраэдрические незанятые полости меньше тетрапор с катионами  $Mg^{2+}$ . Таким образом, катионы  $Al^{3+}$  располагаются в кислородных октаэдрах более свободно, чем катионы магния в тетраэдрах  $MgO_4$ . Полученные результаты позволяют делать обоснованные предположения о характере замещения катионов магния и алюминия на различные катионы металлов других размеров.

Кристаллографическая ячейка хризоберилла имеет меньшую симметрию — ромбическую *Rhmb*. Поэтому положения октапор и тетрапор определяются разбиением менее точно. Первичный расчет приводит к пятнадцати симплексам, центры которых образуют скопления в местах расположения узлов. Объединение центров, находящихся внутри октаэдрических пор, приводит к десяти позициям (таблица). Из таблицы видно, что в данном кристалле катионы алюминия и бериллия занимают средние по размеру октапоры и тетрапоры.

Значительно более сложно определение позиций меж-узельных пустот и вакансий в сложных рыхлых упаковках. Например, калийтитанилфосфат — перспективный нелинейный кристалл — имеет структуру с тетраэдрами  $PO_4$ , октаэдрами  $TiO_6$  и катионами  $K^+$  с окружением из 8—9 ионов  $O^{2-}$ . Кислородная упаковка этих кристаллов имеет протяженные каналы и узельные вакансии. Первичное разбиение упаковки на полиэдры и симплексы приводит к 67 центрам. Множество центров образует скопления, что обусловлено сложной формой полиэдров Дирихле–Вороного, содержащих грани с малой площадью. Для нахождения координат узлов необходимо проводить перколяционный анализ симплицальных полостей [1]. В настоящей работе проверены самые простые методы усреднения кластеров связей между ближайшими центрами (сетки Вороного [1]). К наилучшим ре-

зультатам, то есть кристаллографически обоснованным усредненным позициям узлов, приводит следующая методика. Во-первых, все симплексы сортируются по возрастанию радиусов описанных сфер и объемов симплексов. Было выяснено, что координаты реальных катионов наиболее близки к координатам центров самых больших симплексов. Далее вокруг центра самого большого симплекса описывается сфера определенного радиуса. Все точки, лежащие внутри этой сферы, считаются принадлежащими узлу, совпадающему с центром большого симплекса. Последовательное объединение скоплений точек вокруг центров больших симплексов приводит к набору катионных узлов. Увеличение сферы усреднения позволяет получать все меньшее количество позиций. При чрезмерно большом радиусе усреднения начинаются пересечения сфер — кластеров. То есть центры некоторых симплексов начинают входить в состав двух сфер усреднения одновременно. Анализ структуры показывает, что пересечение сфер усреднения сопровождается потерей кристаллографически обоснованных позиций катионных узлов.

Было найдено несколько реперных значений радиуса сфер усреднения. Объединение с малой сферой радиуса  $0.01 \text{ \AA}$  ликвидирует эффекты, связанные с вырождением вершин ПДВ при появлении граней с нулевой площадью. В случае КТР это усреднение уменьшает число центров на два. Второе значение соответствует радиусу вписанной в симплекс сферы. Для того, чтобы не производить дополнительных вычислений, эту величину можно аппроксимировать как  $1/3$  радиуса описанной сферы, приведенной в таблице. В качестве реперного значения можно использовать  $1/3$  радиуса сферы, описывающей симплекс минимального или максимального размера. В некоторых случаях целесообразно для каждого рассматриваемого симплекса определять свою сферу усреднения. В случае КТР использование минимального симплекса уменьшает число позиций до 30. При использовании радиуса самого большого симплекса происходит объединение двух центров, лежащих в двух разных тетраэдрических полостях, то есть потеря узла. Кластеризация

центров с текущими радиусами сфер сокращает число позиций до 25. Дальнейшее малое увеличение размера сфер усреднения уменьшает число позиций до 24. После этого начинается пересечение сфер. Анализ структуры КТР с полученными позициями катионных центров показал, что 24 позиции (таблица) наиболее кристаллографически обоснованы. В число этих позиций входят 6 узлов, занятых катионами калия, титана и фосфора, и два пустых узла (дырки [2]), которые могут быть заняты катионами калия при другом направлении вектора спонтанной поляризации КТР. Методика выявляет также два больших по размеру узла, лежащих между катионами калия и позициями «дырок». Эти два узла очень близки к реальным позициям, занимаемым катионами лития при частичном замещении  $K^+$  на  $Li^+$  [3]. При анализе кислород-калиевой сеточной структуры КТР нами было обнаружено [4], что кислородная упаковка должна содержать два «кислородных» пустых узла, расположенных по центру Z-поры. Эти узлы также выявляются в нашем анализе (таблица). Четыре найденных катионных узла представляют собой октаэдрические полости, образованные кислородными пятичленными призмами и катионами калия и «дырками». Легирующие или примесные малые катионы при замещении калия могут сдвигаться и занимать центры этих кислородных призм. Остальные катионные узлы расположены вблизи центров циклов  $O_4$  сеточной структуры, описанной в [4]. Возможно, что более правильное объединение центров должно образовать из них два кластера, то есть свести общее число позиций до 18.

Из таблицы видно, что точность определения позиций катионных узлов методом разбиения Дирихле-Вороного-Делоне довольно высока. Это можно объяснить тем, что центры симплексов находятся на одинаковом расстоянии от ближайших четырех атомов анионной упаковки. То есть разбиение учитывает самые сильные кулоновские взаимодействия катионов с ближайшими анионами. Самое большое расхождение  $0.5 \text{ \AA}$  наблюдается для «дырок». Это неудивительно, так как ошибка нашей методики складывается с ошибкой

определения теоретических позиций дырок по симметрии кристалла.

### Выводы

Метод разбиения Дирихле–Вороного–Делоне может быть использован для определения координат катионных узлов путем построения полиэдров и симплексов для анионной подрешетки кристаллов.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Волошину за предоставление программ расчета многогранников Вороного и симплексов Делоне.

### Список литературы

1. *Медведев Н. П.* Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск, 2000.
2. *Thomas P. A., Tebbutt I. J., Glaser A. M.* // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. P. 963—967.
3. *Crennel S. J., Owen J. J., Grey C. P. et al.* // *J. Mater. Chem.* 1991. № 1. P. 113—119.
4. *Меркулов А. А., Исаенко Л. И., Белов А. И.* // *Журн. структур. химии.* 2001. Т. 2.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВХОЖДЕНИЯ $\text{Nd}^{3+}$ в МАТРИЦУ ВВО $\text{BaV}_2\text{O}_4$

*С. И. Журков, А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко, И. А. Ларина*

Нелинейный оптический материал  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (ВВО) кристаллизуется в двух полиморфных модификациях ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Кристаллы низкотемпературной  $\beta$ -фазы характеризуются широким спектром свойств, представляющих значительный интерес для нелинейных лазерных систем. Было установлено, что при введении в раствор-расплав  $\text{Nd}^{3+}$  достигается расширение поля кристаллизации  $\beta$ -ВВО [1].

В данной работе представлены структурные данные, позволяющие определять возможные позиции для РЗ элементов (в частности,  $\text{Nd}^{3+}$ ) при вхождении их в структуру кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -ВВО. Модель расположения катионных узлов получена путем разбиения кислородной упаковки ВВО на полиэдры Дирихле-Вороного и симплексы Вороного-Делоне.

Первичное разбиение нерегулярных анионных упаковок, как правило, приводит к избыточному количеству катионных позиций, расположенных в вершинах полиэдров, являющихся центрами симплексов. Поэтому необходима корректировка данных, заключающаяся в объединении скоплений центров симплексов. Было найдено, что корректное объединение уменьшает число позиций до 11 узлов в случае  $\alpha$ -ВВО и  $\beta$ -ВВО (таблица).

Наиболее предпочтительная длина связи  $\text{Nd}$  определяется по его оксиду ( $\text{KЧ} = 7$ , длины связей 2.30–2.66 Å). Из таблицы видно, что в  $\alpha$ -ВВО существует пять позиций, где может располагаться неодим. Частная позиция № 1 пустая, имеет  $\text{KЧ} = 6$  и характеризуется большим радиусом описанной сферы. Координация катионов неодима в этой полости невыгодна. В частных позициях № 2, 3 находятся катионы  $\text{Ba}(1)$  с  $\text{KЧ} = 8$  и  $\text{Ba}(2)$  с  $\text{KЧ} = 6$  соответственно. Частная позиция № 4 характеризуется 6-координационным кислородным окружением с практически равными длинами связей центр полости-кислород (2.50–2.57 Å). Вхождение катиона  $\text{Nd}^{3+}$  в эту позицию должно сопровождаться удалением

Координаты катионных узлов  $\alpha$ - и  $\beta$ -ВВО

Номер позиции	Координаты			Радиус
	X	Y	Z	
$\beta$ -ВВО				
1	0.9686	0.3004	0.5499	2.722
2	0.2293	0.9740	0.3739	2.444
3	0.9367	0.7478	0.3852	2.261
4	0.1780	0.8240	0.3603	2.247
5	0.5212	0.0690	0.9619	2.230
6	0.9074	0.7065	0.4414	2.181
7	0.0000	0.0000	0.3710	2.144
8	0.7672	0.2978	0.2044	2.133
9	0.9078	0.5078	0.9453	2.125
10	0.0000	0.0000	0.6194	2.064
11	0.5196	0.2488	0.9539	1.914
Реальная позиция Ва				
	0.9757	0.3057	0.5432	
$\alpha$ -ВВО				
1	0.0000	0.0000	0.6029	2.828
2	0.0000	0.0000	0.3471	2.765
3	0.6667	0.3333	0.5833	2.671
4	0.4653	0.1320	0.5833	2.496
5	0.9827	0.9050	0.3504	2.485
6	0.8861	0.5196	0.9156	2.194
7	0.0913	0.7580	0.5833	2.158
8	0.2229	0.2126	0.8248	2.095
9	0.3333	0.6667	0.6667	2.092
10	0.8828	0.2005	0.3332	1.988
11	0.0288	0.8386	0.9928	1.854
Реальные позиции Ва(1) и Ва(2)				
	0.0000	0.0000	0.3796	
	0.0000	0.0000	0.2500	

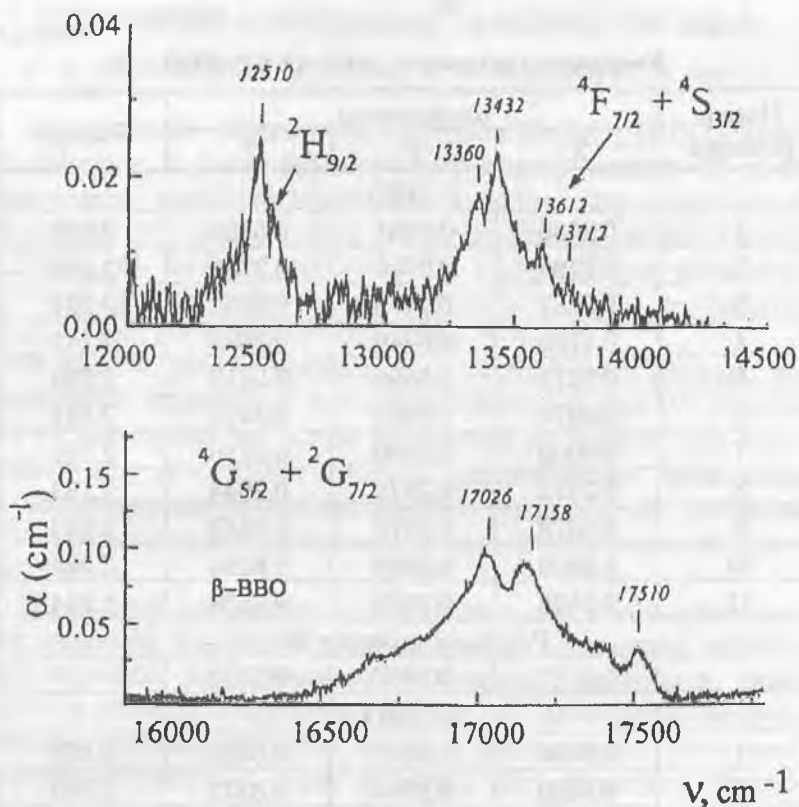


Рис. 1. Оптическое поглощение  $Nd^{3+}$  в монокристалле  $\beta$ -BVO, измеренное при комнатной температуре, из работы [1].

близлежащего (1.5 Å) Ba(1). Остальные катионы бария и бора находятся далеко от данного узла и не затрагиваются замещением. Общая позиция № 5 имеет КЧ = 4, то есть энергетически невыгодна. Таким образом, в  $\alpha$ -BVO наиболее вероятно замещение катионов бария с расположением катионов неодима либо в позициях бария, либо в соседней с Ba(1) октаэдрической полости. Все три возможных позиции частные и характеризуются высокой симметрией.

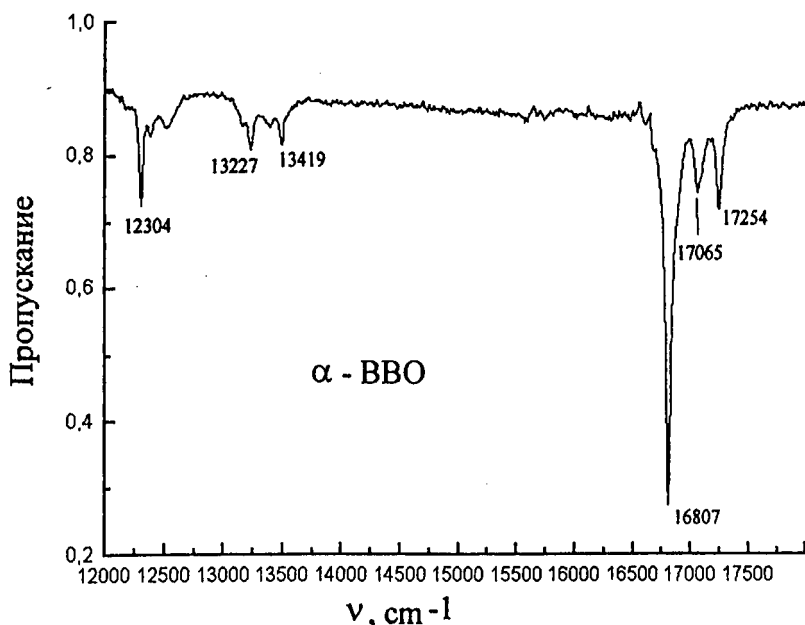


Рис. 2. Спектр пропускания неодима в  $\beta$ -ВВО, температура 300 К.

В случае  $\alpha$ -ВВО для вхождения неодима пригодны только две позиции. Общая позиция № 1 занята катионом бария с КЧ = 8. Общая позиция № 2 пустая, она имеет 5 ионов кислорода с близкими длинами связей центр-кислород (2.44–2.46 Å) и шестым удаленным кислородом (2.84 Å). То есть энергетически эта позиция невыгодна. Замещение  $Ba^{2+}$  на  $Nd^{3+}$  приводит к структурно неоднородной координации неодима, так как симметрия позиции низкая, а полость просторна для меньшего, чем  $Ba^{2+}$ , катиона неодима.

Таким образом, проведенный анализ катионной подрешетки позволяет предполагать более регулярный характер вхождения неодима в структуру  $\alpha$ -фазы. Данный вывод отвечает характеру наблюдаемых полос поглощения  $Nd^{3+}$  в спектрах ВВО. Для  $\beta$ -ВВО:Nd характерны широкие полосы поглощения [1] (рис. 1), свидетельствующие либо о неодно-

родном распределений ионов  $Nd^{3+}$  по разным позициям, либо о низкой симметрии координации. Полученные нами узкие полосы поглощения  $Nd^{3+}$  в  $\alpha$ -фазе (рис. 2) говорят об однородном заполнении ионами  $Nd$  определенных позиций с высокой симметрией, а именно — октаэдрических позиций.

В работе [1] влияние неодима на температуру начала кристаллизации  $\beta$ -ВВО объясняется воздействием различных факторов на фронт кристаллизации. Между тем возможен также механизм прямого влияния на температуру фазового перехода замещения бария на неодим. В работе [2] такое влияние предполагается при легировании неодимом кристаллов барий натрий ниобата  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ . Вполне вероятно, что разные типы замещения катионов бария на катионы неодима в  $\alpha$ - и  $\beta$ -ВВО влияют на температуру фазового перехода, уменьшая структурную устойчивость  $\alpha$ -фазы.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Волощину за предоставление программ расчета многогранников Вороного и симплексов Делоне.

### Список литературы

1. Sole R., Nikolov V., Pujol M. C. et al. // J. Crystal Growth. 1999. V. 207. P. 104.
2. Xia H. R., Hu L. J., Wang C. J. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 5. P. 2560—2562.

## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$

А. В. Вировец, Д. Ю. Наумов, А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко,  
В. М. Пашков

Галогениды тяжелых металлов привлекают внимание как возможные активные среды для длинноволновых лазеров. Это обусловлено их низкоэнергетическими фононными спектрами, которые являются результатом малой вероятности безызлучательных переходов. Перспективным монокристаллом в ряду этих соединений является химически стабильный  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ .

### Экспериментальная часть

Исходные реагенты  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{KCl}$  очищали многократной перекристаллизацией. Кристаллы  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  выращивали методом Бриджмена в двузонной печи. Линейный температурный градиент печи в ростовой зоне составлял около  $20^\circ$ . Скорость движения ампулы в холодную зону была 2–4 мм/сут. Кристаллическую структуру определяли при комнатной температуре с помощью монокристалльного дифрактометра STOE STADI4 с  $\text{MoK}_\alpha$  и  $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$ . Образец для анализа готовился механической обработкой и полировкой в растворе соляной кислоты. Конечный кристалл имел эллипсоидальную форму  $0.48 \times 0.29 \times 0.20$  мм.

### Результаты и обсуждение

Сингония кристалла  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  определена как моноклинная  $P2_1/c$ ,  $a = 8.854(2)$ ,  $b = 7.927(2)$ ,  $c = 12.485(3)$  Å,  $\beta = 90.05^\circ$ ,  $V = 876.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Расшифровка структуры осуществлялась с использованием программы SHELXL97 [1] и TWIN инструкции с весом двойниковых структур 0.664(3) и 0.336(3). Уточнение в анизотропной аппроксимации проводилось до значений  $R_1 = 0.0702$  для 4094  $F \geq 4\sigma(F)$ ,  $R_1 = 0.0903$  для всех 5275 независимых рефлексов. Кристалл формирует двойниковую структуру с

Таблица 1

Атомные координаты ( $\times 10^4$ )  
и изотропные тепловые параметры ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) для  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$

Атом	X	Y	Z	$U_{eq}$
K(1)	5092(5)	514(6)	1696(4)	38(1)
Pb(1)	65(1)	58(1)	1742(1)	30(1)
Pb(2)	2547(1)	4359(1)	9937(1)	27(1)
Cl(1)	9585(4)	1655(5)	4023(3)	28(1)
Cl(2)	2218(4)	405(4)	9986(3)	28(1)
Cl(3)	5401(5)	1798(6)	4186(4)	36(1)
Cl(4)	2355(5)	3117(5)	2204(3)	30(1)
Cl(5)	7702(6)	3449(5)	1885(3)	36(1)

матрицей  $(-100/010/001)$ . Координаты атомов и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 1.

Хлоридная упаковка кристаллов неупорядочена, и структуру  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  можно отнести к полимерному типу. Координация двух кристаллографически неэквивалентных атомов свинца сильно отличается. Окружение Pb(1) состоит из семи атомов хлора, два из которых расположены дальше, чем первые пять атомов. В результате координация Pb(1) близка к «зонтичной». Окружение Pb(2) представляет собой искаженный октаэдр.

Исследование показало, что  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  изоструктурен аммонийной соли. Структуру последней определяли дважды [2, 3]. Результаты работ привели к двум различным моделям, отличающимся преобразованием координат  $x' = 1/2 - x$ ,  $y' = -y$ ,  $z' = z$ . Это преобразование не относится к группе симметрии  $P2_1/c$  и противоречит моноклинной системе. Реализация его возможна только вследствие близости моноклинного угла к  $90^\circ$ .

Найденные две модели  $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$  соответствуют двум двойниковым компонентам  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  кристаллов. Модели Келлера [2] и Раса [3] относятся к основной и дополнительной частям соответственно. Анализ кристаллической струк-

Таблица 2

Позиции катионных узлов, полученные разбиением  
Дирихле–Вороного–Делоне хлоридной упаковки кристалла  $KPb_2Cl_5$

№	Координаты			$R, \text{Å}$	$n$	Атом	Координаты			$\Delta, \text{Å}$
1	0.5152	0.443	0.6724	3.233	10	K	0.5092	0.4486	0.6696	0.063
2	0.5037	0.3749	0.6262	3.035	1					0.8 <sup>1</sup>
3	0.9969	0.4641	0.6782	2.999	9	Pb(1)	1.0065	0.4984	0.6742	0.26
4	0.2463	0.0755	0.4989	2.908	5	Pb(2)	0.2547	0.0641	0.4937	0.134
5	0.9762	0.3305	0.5849	2.633	2					1.7 <sup>2</sup>
6	0.4916	0.3599	0.1227	2.603	1					
7	0.2506	0.1418	0.3977	2.594	2					1.3 <sup>3</sup>
8	0.981	0.8529	0.4036	2.486	1					
9	0.261	0.6069	0.1992	2.366	1					
10	0.2407	0.7518	0.4881	2.327	1					
11	0.7508	0.1655	0.8725	2.305	1					

Примечания: <sup>1</sup> – от K; <sup>2</sup> – от Pb(1); <sup>3</sup> – от Pb(2);  $R$  – радиус сферы, описанной вокруг симплекса;  $n$  – число центров симплексов, объединенных в одну позицию в пределах сферы радиусом 0.768 Å;  $\Delta$  – расстояние от катионного узла до реального катона.

туры показывает, что позиции K(1), Pb(1) и Cl(2) в двойниковых компонентах очень близки. Расстояния K(1)–K(1)', Pb(1)–Pb(1)', Cl(2)–Cl(2)' равны 0.16, 0.11 и 0.64 Å соответственно. Сдвиги остальных атомов составляют 0.7–1 Å. Наибольший сдвиг при переходе от одного компонента ко второму наблюдается для Pb(2) и составляет 1.03 Å. Поскольку сдвиги атомов при образовании двойниковой границы меньше половины длин связей металл–хлор, то можно предположить, что микродвойникование осуществляется при охлаждении кристаллов от ростовой температуры по «прыжковому» механизму. Для подтверждения этого предположения было осуществлено разбиение анионной подрешетки кристалла на полиэдры Дирихле–Вороного и симплексы Вороного–Делоне.

В табл. 2 приведены позиции катионных узлов, найденные при разбиении Дирихле—Вороного—Делоне хлоридной упаковки и усреднении близлежащих центров по методике [4]. Анализ структуры  $KPb_2Cl_5$  с позициями катионных узлов показывает наличие вблизи каждого катиона калия и свинца пустых катионных узлов (табл. 2). Это свидетельствует о структурной неустойчивости положений катионов в просторных полостях и указывает на возможность легких «прыжков» катионов при высоких температурах.

### Выводы

Определена кристаллическая структура  $KPb_2Cl_5$ . Полимерный характер хлоридной упаковки кристаллов приводит к образованию просторных полостей катионных узлов. Близость моноклинного угла к  $90^\circ$  и наличие рядом с катионами пустых позиций катионных узлов приводит к легкому формированию двойников.

В заключение авторы выражают благодарность В. П. Волошину за предоставление программ расчета многогранников Вороного и симплексов Делоне.

### Список литературы

1. *Sheldrick G. M.* // SHELX97 Release 97–2. University of Goettingen, Germany, 1998.
2. *Keller H.* // Z. Naturforsch. 1976. Т. В31. Р. 885.
3. *Ras F., Ijdo D., Verschoor G. C.* // Acta Cryst. 1977. V. В33. Р. 259.
4. *Меркулов А. А., Исаенко Л. И.* // Труды V международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 2001. Т. 1. С. 75.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$

А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин, В. И. Бурков, Э. А. Кравченко,  
В. М. Скориков

Интерес к системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$  обусловлен разнообразием свойств, которые проявляют образующиеся в ней соединения: пьезоэлектрические, фоторефрактивные, нелинейные оптические, сцинтилляционные. В условиях стабильного равновесия в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3$  образуется 5 соединений [1]. Инконгруэнтно плавящееся при 901 К соединение состава  $12\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3$  имеет кубическую структуру типа силленита (пр. гр.  $I23$ ). Кристаллы остальных боратов висмута относятся к моноклинной и ромбической сингониям:  $2\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3$  ( $P2_1/c$ ) [2],  $3\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot 5\text{V}_2\text{O}_3$  ( $Pnma$ ) [3],  $1\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$  ( $C2$ ) [4] и плавятся конгруэнтно соответственно при 948, 995, 981 К. Кристаллическое строение полиморфных модификаций фазы  $1\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot 4\text{V}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 988$  К, плавится конгруэнтно) не изучено. Выделить высокотемпературную модификацию  $1\text{Vi}_2\text{O}_3\cdot 4\text{V}_2\text{O}_3$ , устойчивую выше 969 К, в виде однофазного образца до сих пор не удавалось.

Цель настоящей работы состояла в определении условий синтеза объемных монокристаллов стабильных соединений  $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ViV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ , пригодных для оптических исследований, и изучении их свойств. Условия кристаллизации и свойства кристаллов  $\text{Vi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{39}$  изучены нами ранее [5, 6].

### Рост кристаллов

Монокристаллы боратов висмута  $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ViV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  (низко- и высокотемпературная модификации) выращивали методом Чохральского из шихты, соответствующей стехиометрическому составу соединений. Первоначально на платиновую проволоку выращивали блочный кристалл, один из блоков которого в дальнейшем использовали в качестве затравки. Рост кристаллов проводили в печи резистивного нагрева в платиновом тигле объемом 90 см<sup>3</sup>.

Для обеспечения гомогенности расплава в тигель загружали порошок соединения, заранее синтезированный методом твердофазных реакций. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  «ОСЧ 13-3» и  $\text{H}_3\text{VO}_3$  «ОСЧ 12-3». Получение монокристаллов боратов висмута из расплава характеризуется следующими особенностями: расплавы соединений  $3\text{Vi}_2\text{O}_3:5\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:3\text{V}_2\text{O}_3$  и  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:4\text{V}_2\text{O}_3$  имеют высокую вязкость и склонны к стеклообразованию, соединение  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:4\text{V}_2\text{O}_3$  имеет полиморфный переход при температуре 969 К. Выращивание кристаллов  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:3\text{V}_2\text{O}_3$  и  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:4\text{V}_2\text{O}_3$  осложняется расслоением расплава. Перечисленные особенности определили условия выращивания кристаллов.

Скорость охлаждения расплава при выращивании  $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$  и  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  не превышала 0.2 град/ч. Осевой температурный градиент над расплавом составлял 0.8°C/см. Скорости вытягивания и вращения не превышали 1 мм/ч и 8 об/мин.

Кристаллы  $\text{ViV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  выращивали при постоянной температуре. Скорость вытягивания составляла 0—0.2 мм/ч, вращения — 1.5—6 об/мин, температура переохлаждения — 2—4°C. Кристаллизацию низкотемпературной модификации фазы  $1\text{Vi}_2\text{O}_3:4\text{V}_2\text{O}_3$  осуществляли при переохлаждении расплава на 20°C, т. е. при температуре ниже полиморфного превращения  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ .

Все выращенные кристаллы боратов висмута были бесцветны. Размеры полученных кристаллов варьировались от 5 до 10 мм в диаметре и от 15 до 30 мм в длину.

Данные РФА для высокотемпературной модификации  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ , впервые полученной в виде однофазного образца, в сравнении с данными для низкотемпературной модификации, представлены в табл. 1.

### **Свойства кристаллов боратов висмута**

Измерение температурной зависимости теплоемкости кристаллов боратов висмута проводили при помощи высо-

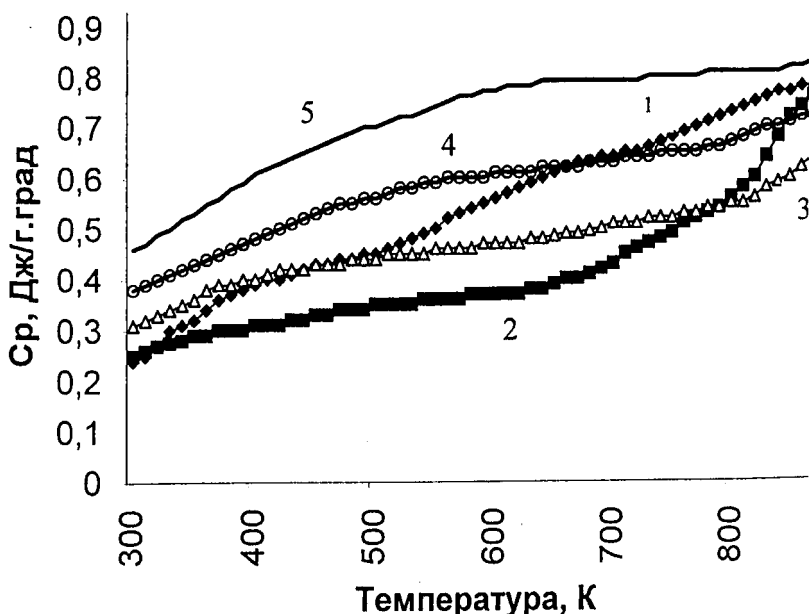
Таблица 1

Межплоскостные расстояния в кристалле  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ 

Низкотемпературная фаза		Высокотемпературная фаза	
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
10.969	100	11.219	100
5.9613	47	5.9375	12
5.4049	23	5.4114	4
4.7349	8	4.8636	2
4.1367	54	4.1713	8
4.0804	77	4.1178	26
3.8766	16	4.0042	9
3.6806	71	3.7666	84
3.6014	23	3.6656	37
3.4930	39	3.4636	8
3.3119	25	3.4530	7
3.2181	4	3.3659	7
3.1622	50	3.2000	11
3.0830	37	3.0706	18
2.9785	8	2.9921	11
2.9631	47	2.9327	9
2.8559	50	2.8312	65
2.8122	30	2.7598	21
2.7615	58	2.6488	7
2.6936	25	2.5027	6
2.5453	34	2.4525	7
2.5108	29	2.3094	5
2.4057	5	2.2681	9
2.3678	24	2.2074	5
2.2869	12	2.1443	9
2.2116	19	2.1175	6
2.1385	6	2.0849	8
2.1080	16	2.0686	9
2.0849	41	2.0455	8

Низкотемпературная фаза		Высокотемпературная фаза	
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
2.0596	43	1.98355	5
2.0376	20	1.95527	9
1.99678	32	1.93327	5
1.94499	21	1.84203	2
1.92554	20	1.82135	6
1.87620	15	1.79656	6
1.84133	9	1.76803	4
1.81728	20	1.73498	5
1.79788	23	1.68649	5
1.75979	6	1.61766	16
1.73376	2	1.59009	3
1.68649	4	1.57768	6
1.64312	4	1.53252	6
1.61558	2	1.47371	2
1.58064	22	1.46168	7
1.56550	6		
1.54928	6		

котемпературной калориметрической приставки DSC-404 термоанализатора STA-409 фирмы «Netzsch» в интервале температур 298–875 К. В качестве эталона использовали монокристалл лейкосапфира. Полученные данные приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением относительного содержания оксида бора в соответствующем борате висмута величина удельной теплоемкости  $C_p$  в области 298–775 К последовательно возрастает и равна 0,36, 0,46, 0,6 и 0,76 Дж/г·К (при 575 К) для  $\text{Bi}_4\text{B}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ , соответственно. На кривых теплоемкости изученных соединений каких-либо аномалий не наблюдается, что согласуется с данными [1] об отсутствии у боратов висмута полиморфных превращений в этом диапазоне температур.



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости кристаллов боратов висмута: 1 —  $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ ; 2 —  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ; 3 —  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ; 4 —  $\text{BiV}_3\text{O}_6$ ; 5 —  $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$  (низкотемпературная модификация).

Определение коэффициентов линейного термического расширения выращенных монокристаллов проводили на высокотемпературном dilatометре DHT 60 (A.D.A.M.E.L., France). Величину относительного удлинения образцов измеряли с использованием эталона из поликристаллического оксида алюминия в интервале температур 298–825 К при коэффициенте усиления системы регистрации  $k = 1530$ . Зависимости относительного удлинения  $\Delta l$  от температуры имеют линейный характер. Средние коэффициенты линейного расширения, рассчитанные по кривым охлаждения (скорость охлаждения печи не превышала 1.5 град/мин), составили:  $\alpha_{cp} = 14.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Bi}_{12}\text{B}_2\text{O}_{39}$ ,  $\alpha_{cp} = 14.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\alpha_{cp} = 12.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ,  $\alpha_{cp} = 19.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

для  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\alpha_{\text{ср}} = 7.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  (низкотемпературная модификация).

Спектры поглощения кристаллов  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  измерены в диапазоне 200–900 нм. Для кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{39}$  [6] край фундаментального поглощения лежит в области 400 нм и близок к значениям энергии межзонных переходов в хорошо изученных кристаллах со структурой типа силленита  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) [7, 8]. С увеличением доли оксида бора в соответствующем соединении наблюдается сдвиг края фундаментального поглощения в УФ-область: для кристаллов  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 \sim 400$  нм,  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12} \sim 300$  нм,  $\text{BiV}_3\text{O}_6 \sim 275$  нм,  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15} \sim 260$  нм. Аналогичная тенденция наблюдается в изменении ширины запрещенной зоны при увеличении содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  в висмут-боратных стеклах [9].

В кристаллах  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  при комнатной температуре визуально обнаружена слабая голубая люминесценция, возбуждаемая электронным пучком (электронно-зондовый микроанализатор MS 46).

Детальный анализ колебательных спектров кристаллов боратов висмута в литературе отсутствует. В [12] приведены ИК-спектры некоторых боратов висмута, полученные на поликристаллических образцах. В этой работе основное внимание уделено установлению координационного окружения атомов бора, находящихся в изолированных  $[\text{VO}_3]$  группах в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$  или в полиборатных анионах с различным сочетанием тригональных  $[\text{VO}_3]$  и тетраэдрических  $[\text{VO}_4]$  групп в  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BiV}_3\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ .

На рис. 2 представлен спектр КР  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  в области 20–1000  $\text{см}^{-1}$ . Всего в спектре КР  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре удается выделить 38 полос. Однако асимметричная форма полос, обусловленная наличием взаимно перекрывающихся полос, свидетельствует о присутствии в колебательном спектре существенно большего числа мод. Исключением являются две узкие (полушириной  $\sim 1.5\text{--}2.0 \text{ см}^{-1}$ ) линии при 66 и 147  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которых на порядок превышает интенсивности большинства линий в спектре. Тре-

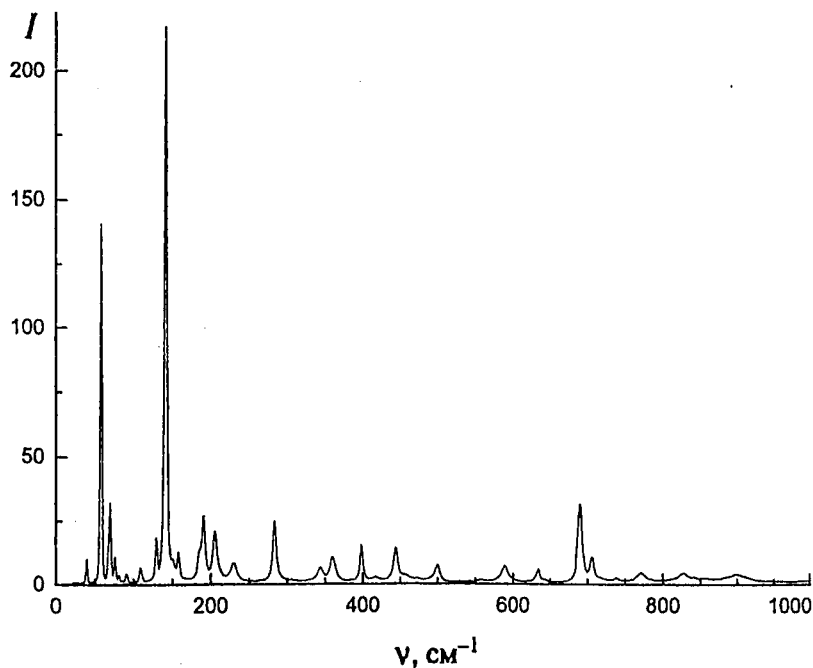


Рис. 2. Спектр КР монокристалла  $\text{V}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре.

тя по интенсивности линия в спектре при  $683 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в диапазоне, отвечающем слабым линиям.

Результаты теоретико-группового анализа симметрии нормальных колебаний с волновым вектором  $k=0$  показывают, что распределение по неприводимым представлениям 237 оптических колебаний кристаллической решетки  $\text{V}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  имеет вид:

$$\Gamma_{\text{кол}}^{\text{опт}} = (34A_g + 26B_{1g} + 26B_{2g} + 34B_{3g}) + (26A_u + 33B_{1u} + 33B_{2u} + 25B_{3u}).$$

Из них 128 внутренних нормальных колебаний, 56 — либрационных и 53 — трансляционных.

Учитывая centrosимметричность кристалла, в спектре КР следует ожидать появления колебаний симметрии  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  всего 120 колебаний. Низкая симметрия кристаллической решетки  $Vi_3V_5O_{12}$ , определяющая большое число оптических колебаний, обуславливает и вид спектра КР, состоящего из малоинтенсивных уширенных полос. При комнатной температуре разрешить все 120 колебаний, активных в КР спектре, не представляется возможным.

Сравнение спектра КР  $Vi_3V_5O_{12}$  со спектрами моноклинного кристалла  $\alpha-Vi_2O_3$  ( $C_{2h}^5-P2_1/c$ ) [10, 11] и кубических кристаллов  $Vi_{12}GeO_{20}$  и  $Vi_{12}SiO_{20}$  ( $T^3-I23$ ) [12] показывает некоторое сходство этих спектров в области  $\nu < 150 \text{ см}^{-1}$ . Среди многочисленных интенсивных линий в спектрах  $\alpha-Vi_2O_3$ ,  $Vi_{12}GeO_{20}$  и  $Vi_{12}SiO_{20}$  наблюдаются узкие линии, по своему положению, с точностью до нескольких  $\text{см}^{-1}$ , совпадающие с линиями при 66 и 147  $\text{см}^{-1}$ , проявляющимися в спектре КР  $Vi_2V_5O_{12}$ . Как было показано в [10, 11], колебания в диапазоне 0–150  $\text{см}^{-1}$  в спектре КР  $\alpha-Vi_2O_3$  относятся к внешним колебаниям атома  $Vi$ . В области  $\nu > 150 \text{ см}^{-1}$  лежат либрационные и трансляционные колебания кислорода. Внутренние моды  $\alpha-Vi_2O_3$  следует искать в области 200–600  $\text{см}^{-1}$  [10]. Таким образом, линии при 66 и 147  $\text{см}^{-1}$  в спектре КР  $Vi_3V_5O_{12}$  следует отнести к либрационным или трансляционным колебаниям атома  $Vi$ , что соответствует интерпретации аналогичных линий в спектре КР  $\alpha-Vi_2O_3$  [10].

Значительный вклад в спектр КР  $Vi_3V_5O_{12}$  вносят колебания низкосимметричного полиборатного аниона  $[V_5O_{11}]^{7-}$ , состоящего из двух тетраэдрических  $[VO_4]$  и трех тригональных  $[VO_3]$  групп. Известно [13], что  $[VO_4]$  тетраэдру соответствует 4 нормальных колебания с частотами  $\nu_1 \sim 800-955 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 \sim 400-600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 \sim 1000 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 \sim 600 \text{ см}^{-1}$ . Частоты нормальных колебаний  $[VO_3]$  групп лежат в диапазонах  $\nu_1 \sim 950 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 \sim 650-800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 \sim 1100-1300 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 \sim 500-600 \text{ см}^{-1}$  [13]. Низкая позиционная симметрия  $[VO_4]$  и  $[VO_3]$  групп в кристаллической решетке  $Vi_3V_5O_{12}$  приводит к расщеплению этих колебаний. Поэтому в спект-

ре КР (рис. 2) колебания этих групп в области 450–1000  $\text{см}^{-1}$  проявляются в виде ряда малоинтенсивных широких полос, являющихся суперпозицией различных В–О колебаний полиборатных анионов, неразрешимых при комнатной температуре. Наиболее интенсивные полосы в этой области спектра при 680 и 700  $\text{см}^{-1}$  следует отнести к симметричному деформационному колебанию  $[\text{BO}_3]$ -группы, не активному в спектрах КР в рамках симметрии  $D_{3h}$ , но разрешенному в случае  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ . Положение, интенсивность и форма этого дублета характерна для ИК-спектров кристаллов  $\text{Vi}_2\text{V}_2\text{O}_9$  и  $\text{ViV}_3\text{O}_9$ , в которых атом бора тригонально координирован кислородом [5, 13].

Присутствие в спектре КР кристалла  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  двух узких линий (полушириной 1.5–2.0  $\text{см}^{-1}$ ) при 66 и 147  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которых на порядок выше интенсивности остальных полос (коэффициент КР  $\sim 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{стер.}^{-1}$ ), а также высокая прозрачность кристалла в широкой области спектра (край фундаментального поглощения  $\sim 290 \text{ нм}$ ), дает основание считать этот материал весьма перспективным для использования в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе явления вынужденного КР.

Соединения  $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{ViV}_3\text{O}_9$  и  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  исследованы методом ЯКР  $^{209}\text{Vi}$  при температурах  $T = 300$  и  $77 \text{ К}$ . Определены константы квадрупольной связи (ККС) и параметры асимметрии градиента электрического поля ГЭП ( $\eta$ ) для всех кристаллографически неэквивалентных позиций атомов висмута: четырех в  $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ , двух в  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ , одного в  $\text{ViV}_3\text{O}_9$  и двух в  $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$  (табл. 2).

Для  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  проведены эксперименты ЯКР на монокристалле в слабом внешнем магнитном поле. Наблюдавшиеся спектры существенно отличались от обычных Зеемановских, что свидетельствует о существовании в кристаллах  $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$  неизвестного магнетизма, аналогичного обнаруженному ранее в кристаллах  $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [14, 15]. В этих кристаллах с помощью ЯКР  $^{209}\text{Vi}$  было установлено присутствие локальных магнитных полей величиной порядка 200 и 30 Гс соответственно [14, 15].

Спектры ЯКР  $^{209}\text{Bi}$  боратов висмута при 77 К и 300 К

Соединение	T, К	№ поз. Bi	Частоты переходов, МГц				$e^2Qq/h$ , МГц	$\eta$ , %
			$\nu_1=1/2-3/2$	$\nu_2=3/2-5/2$	$\nu_3=5/2-7/2$	$\nu_4=7/2-9/2$		
$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	77	(1)	14.90	28.23	42.60	56.83	341.3	7.4
		(2)	26.15	36.78	57.20	76.69	461.8	22.0
		(3)	38.65	45.80	72.09	97.07	586.7	29.4
		(4)	30.05 [86.4 %]	20.50 [72.9 %]	22.46 [82.7 %]	32.70 [100 %]	211.5	90.3
$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	300	(1)	16.40	27.60	42.18	56.35	338.75	13.9
		(2)	23.90	35.35	54.73	73.28	441.43	19.6
		(3)	38.00	43.97	69.3	93.44	564.72	30.6
		(4)	28.10	19.14	19.96	29.20	190.20	95.7
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	77	(1)	72.16 [53.4%]	52.68 [54.0%]	73.25 [87.5%]	103.00 [100%]	640.9	65.3
		(2)	37.40 [24.0%]	53.57 [59.5%]	83.22	111.60	671.7	21.1
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	300	(1)	71.60	52.20	72.20	101.50	632.73	65.7
		(2)	35.50	53.03	82.09	109.90	661.39	19.3
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	77	(1)	80.25	56.50	73.15	104.10	655.68	73.1
			$\Delta\nu = 0.880$	$\Delta\nu = 0.640$	$\Delta\nu = 0.630$	$\Delta\nu = 1.070$		
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	300	(1)	78.60	55.25	71.82	102.20	643.17	73.2

Таблица 2. Окончание

Соединение	T, К	№ поз. Вi	Частоты переходов, МГц				$e^2 Qq/h,$ МГц	$\eta, \%$
			$\nu_1=1/2-3/2$	$\nu_2=3/2-5/2$	$\nu_3=5/2-7/2$	$\nu_4=7/2-9/2$		
Вi <sub>2</sub> О <sub>3</sub> ·4В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> (низкотемпе- ратурная)	77	(1)	56.13	46.25	70.23	96.75	593.4	51.2
		(2)	59.95	46.65	68.79	95.48	588.7	56.8
	300	(1)	55.12	45.59	69.29	95.42	585.1	50.9
		(2)	58.9	45.64	67.10	93.2	575.13	57.2

**Примечания.**  $\Delta\nu$  — ширина резонансной линии. В круглых скобках указаны кристаллографически неэквивалентные позиции атомов Вi, в квадратных — относительные интенсивности резонансных линий, рассчитанные для оксида 3Вi<sub>2</sub>О<sub>3</sub>·5В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в предположении о равной заселенности кристаллографических позиций атомов висмута. Номера кристаллографических позиций атомов Вi предположительно соответствуют обозначениям в работах [2—4].

Работа выполнена при частичной поддержке фонда РФФИ (Проект 00-03-32-386).

### Список литературы

1. Levin E. M., McDaniel C. L. The System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$  // J. American Ceramic Society. 1962. V. 45. № 8. P. 355—360.
2. Nyman A., Pertloff A. The crystal structure of bismuth (2:1) borate,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{O}_3$  // Acta Cryst. 1972. V. B28. P. 2007—2011.
3. Vegas A., Cano F. H., Garsia-Blanco S. Crystal Structure of  $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—}5\text{B}_2\text{O}_3$ . A new type of polyborate anion  $(\text{B}_5\text{O}_{11})^{7-}$  // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P.151—155.
4. Fröhlich Von P., Bohaty L., Lieberitz J. Die Kristallstruktur von Wis-muthborat,  $\text{Bi}_2\text{B}_3\text{O}_6$  // Acta Cryst. 1984. V. C40. P. 343—344.
5. Карзин Ю. Ф., Егорышева А. В. Синтез и особенности строения  $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$  со структурой силленита // Неорганич. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 859—863.
6. Egorysheva A. V., Volkov V. V., Burkov V. I. et al. Growth and char-acterization of bismuth borate crystals // Optical Materials. 1999. V. 13. № 3. P. 361—365.
7. Kilyk I. V., Zamorskii M. K., Kasperczyk J. Energy band structure of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  single crystals // Physica. 1996. V. 226. P. 381—384.
8. Бурков В. И., Егорышева А. В., Карзин Ю. Ф. Оптические и хи-ронические свойства кристаллов со структурой силленита // Кри-сталлография. 2001. Т. 46. № 2. С. 261—285. (Обзор).
9. Terashima K., Shimoto T. H., Yoko T. Structure and nonlinear opti-cal properties of  $\text{PbO—Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$  glasses. // Phys. Chem. Glasses. 1997. V. 38. № 4. P. 211—217.
10. Denisov V. N., Ivlev A. N., Lipin A. S., et al. Raman spectra and lat-tice dynamics of single-crystal  $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$  // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 4967—4978.
11. Narang S. N., Patel N. D., Kartha V. B. Infrared and Raman spectral studies and normal modes of  $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$  // J. Mol. Struct. 1994. V. 327. P. 221—235.
12. Venugopalan S., Ramdas A. K. Raman spectra of bismuth germanium oxide and bismuth silicon oxide // Phys.Rev. B. 1972. V. 5. № 10. P. 4065—4079.
13. Weir C. E., Schroeder R. A. Infrared spectra of the crystalline inor-ganic borates // J. Research NBS. 1964. V. 68A. № 5. P. 465—487.

14. *Kravchenko E. A., Orlov V. G.* Local magnetic fields in some bismuth compounds. A survey of experimental evidences // *Z. Naturforsch.* V. 49a. 1994. P. 414—418.
15. *Orlov V. G., Kravchenko E. A.* New magnetic phenomena in Bi-based dielectrics // *Physica B: Condensed Matter.* 1999. V. 259—261. P. 564.

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СИЛЛЕНИТА

*В. И. Бурков, А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин, В. С. Горелик*

### Введение

Кристаллы оксидных соединений висмута со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  (где  $\text{M}$  — элементы II–V групп или их комбинации) находят широкое применение в различных оптоэлектронных устройствах [1–4]. Появление в 60–70-х гг. кристаллов оптического качества положило начало исследованиям их спектроскопических свойств. Колебательные спектры кристаллов силленитов исследовались также достаточно интенсивно. Спектры кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20}$  ( $\text{M}$  — Ge, Si, Ti) подробно изучены методами ИК и комбинационного рассеяния (КР) света и установлены основные закономерности, определяющие формирование колебательных спектров. Отметим, что интерпретация экспериментальных результатов по колебательным спектрам силленитов основывалась на структурных данных для германата висмута. Однако данные нейтронографических исследований показывают, что атомное строение соединений  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  с  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  или  $\text{M}^{5+}$  катионами имеет свои существенные особенности [5]. Выявить проявление этих особенностей в колебательных спектрах кристаллов силленитов — цель настоящего обзора.

### 1. Кристаллическая структура и атомное строение соединений со структурой типа силленита

Силленитами называются фазы, образующиеся в системах с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , изоструктурные метастабильной кубической объемно-центрированной модификации  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [6].

Экспериментальные данные по взаимодействию компонентов и фазовым равновесиям в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}$  — элементы I–VIII групп периодической системы) свидетельствуют о возможности реализации фаз со структурой типа силленита с оксидами Rb, Mg, Zn, Cd, В, Al, Ga, In, Tl,

Si, Ge, Ti, Pb, P, V, As, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Ir, которые в зависимости от природы второго компонента являются стабильными соединениями, метастабильными соединениями или твердыми растворами на основе  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [7].

Структура силленита впервые была изучена на примере германата висмута в работе [8]. Последующие уточнения абсолютной конфигурации атомов в структуре  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) [9, 10], а затем  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) [11] доказали изоструктурность этих соединений. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $M = \text{Si, Ge, Ti}$ ) относятся к кубической сингонии, пентагонтритетраэдрическому виду симметрии, пр. гр.  $I23$  ( $T^3$ ),  $z = 2$ , для которой характерно 5 наборов эквивалентных точек с позиционной симметрией  $T(1)$ ,  $D_2(3)$ ,  $C_3(4)$ ,  $2C_2(6)$ ,  $C_1(12)$ . Координаты эквивалентных положений и их точечная симметрия для пространственной группы  $I23$  приведены в [12], а значения межатомных расстояний и параметров элементарной ячейки  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm \delta}$  приведены в табл. 1.

Отметим основные моменты, характерные для структуры силленитов. Каркас структуры образован  $[\text{BiO}_5\text{E}]$ -полиэдрами, связанными общим ребром в  $[\text{Bi}_2\text{O}_8]$ -димеры. В координационную сферу Bi включены пять ближайших атомов кислорода  $O(1a)$ ,  $O(1b)$ ,  $O(2)$ ,  $O(1c)$  и  $O(3)$ . Атомы M, расположенные в вершинах и центре кубической ячейки (позиции  $2a$ ) и координированные атомами  $O(3)$ , образуют правильные тетраэдрические  $[\text{MO}_4]$ -группы [13–15]. «Идеальной» решеткой силленита обладают кристаллы германата висмута. Двенадцать атомов висмута (Bi) занимают положения с симметрией  $C_1$ , один атом германия (Ge) — с симметрией  $T$ , двенадцать атомов кислорода —  $C_1$ , восемь атомов кислорода —  $C_3$ . В позиции с симметрией  $C_3$  находятся два набора по четыре атома кислорода, а в позиции  $C_1$  — два набора по двенадцать атомов Bi и O. Позиции с симметрией  $D_2$  являются вакантными.

В элементарной ячейке соединений  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm \delta}$ , с катионами  $\text{M}^{3+}$  или  $\text{M}^{2+}$  ими заполнены только 1/2 от общего числа  $2a$  позиций в случае  $\text{M}^{3+}$  и 1/3 — в случае  $\text{M}^{2+}$ . Оставшиеся тетраэдрические позиции в решетке занимают  $\text{Bi}^{3+}$ ,

координированные тремя атомами O(3). Образование вакансий атомов кислорода O(3), вследствие замещения  $[MO_4]$  на  $[BiO_3E]$  «зонтики», приводит к тому, что  $[BiO_5E]$  полиэдры, теряющие общую вершину O(3), перестраиваются в тригональные бипирамиды  $[BiO_4E]$  с неподеленной электронной парой висмута в экваториальной плоскости [5, 13, 14].

Таким образом, кристаллическая решетка силленитов, степень окисления  $M^{n+}$  в которых  $n < 4$ , содержит полиэдры  $[BiO_3E]$ ,  $[BiO_4E]$  и  $[BiO_5E]$ , концентрации которых сопоставимы.

В соединениях сложного состава  $Bi_{12}(A_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_{20}$  тетраэдры  $[A^{3+}O_4]$  и  $[B^{5+}O_4]$  — распределены статистически [5], а концентрации полиэдров  $[BiO_3E]$  — и  $[BiO_4E]$  — малы по сравнению с концентрацией  $[BiO_5E]$ .

В элементарной ячейке  $Bi_{12}M_xO_{20 \pm \delta}$  с катионами  $M^{5+}$  (P, V) компенсация избыточного заряда тетраэдрического катиона осуществляется за счет размещения дополнительного аниона кислорода O(4) в позиции 6b. В результате четыре  $[BiO_5E]$  полиэдра приобретают общую вершину и стыкуются попарно треугольными гранями.

Необходимо отметить, что специфической особенностью всех типов  $[BiO_xE]$  — полиэдров в силленитах является наличие в каждом из них трех кратчайших Bi—O связей. Длины связей Bi—O(3) в  $[BiO_3E]$  — группах лежат в пределах 1.9806—2.091 Å в зависимости от состава кристалла [5, 7]. Для кристаллов силленитов с различными M — катионами расстояния Bi—O(1a) = 2.064—2.076, Bi—O(1b) = 2.208—2.2508, Bi—O(1c) = 2.597—2.6298, Bi—O(2) = 2.219—2.2219 в  $[BiO_4E]$ ,  $[BiO_5E]$  — полиэдрах отличаются мало. Наибольшее влияние состава на межатомное расстояние испытывает Bi—O(3) связь, длина которой варьируется в пределах 2.527—2.756 Å (табл. 1).

Таким образом, изменение состава соединения  $Bi_{12}M_xO_{20 \pm \delta}$  при замещении  $M^{n+}$  катиона приводит к изменению числа атомов в элементарной ячейке, и в атомном строении кристаллов возникают соответствующие характерные особенности, которые должны проявляться в фундамен-

Таблица 1  
Межагоменные расстояния Bi-O и M-O и параметр элементарной ячейки кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm s}$  [7]

Кристалло- химическая формула	Межагоменные расстояния висмут-кислород, Å						Расстояния M-O(3)	Пара- метр $a$ , Å	
	O(1a)	O(1b)	O(1c)	O(2)	O(3)	O(1d)			O(1e)
$\text{Bi}_{12}[\text{SiO}_4]_2\text{O}_{32}$	2.064	2.222	2.621	2.201	2.647	3.066	3.161	1.647	10.100
$\text{Bi}_{12}[\text{GeO}_4]_2\text{O}_{32}$	2.076	2.228	2.623	2.220	2.640	3.082	3.170	1.717	10.145
$\text{Bi}_{12}[\text{TiO}_4]_1.8\text{O}_{32}$	2.090	2.260	2.450	2.220	2.640	2.990	3.230	1.720	10.174
$\text{Bi}_{12}[\text{MnO}_4]_2\text{O}_{32}$	2.0678	2.193	2.6038	2.2144	2.7068	3.064	3.314	1.7452	10.206
$\text{Bi}_{12}[\text{Zn,Bi}]_5\text{O}_{58}$	2.0657	2.2509	2.6233	2.2219	2.5634			Zn-O(3) 1.947 Bi-O(3) 2.091	10.207
$\text{Bi}_{12}[\text{Ga,Bi}]_3\text{O}_{39}$	2.0676	2.2458	2.6298	2.2190	2.5747			Ga-O(3) 1.879 Bi-O(3) 2.018	10.180
$\text{Bi}_{12}[\text{Fe,Bi}]_3\text{O}_{39}$	2.0675	2.2434	2.6230	2.2201	2.5735			Fe-O(3) 1.890 Bi-O(3) 2.018	10.190
$\text{Bi}_{12}[\text{Tl,Bi}]_3\text{O}_{39}$	2.0645	2.244	2.597	2.2254	Bi-O(3) <sub>Tl</sub> 2.527 Bi-O(3) <sub>Bi</sub> 2.599			Tl-O(3) 2.116 Bi-O(3) 2.022	10.216
$\text{Bi}_{12}[\text{Fe,P}]_4\text{O}_{40}$	2.075	2.208	2.612	2.2102	Bi-O(3) <sub>P</sub> 2.756 Bi-O(3) <sub>Fe</sub> 2.639			P-O(3) 1.534 Fe-O(3) 1.814	10.158
$\text{Bi}_{12}[\text{VO}_4]_2\text{O}_{41}$	2.089	2.186	2.602	2.2175	2.742	Bi-O(4) 2.583		1.725	10.208
$\text{Bi}_{12}[\text{BiO}_3\text{E}]_3\text{O}_{39}$	2.045	2.402	2.456	2.278	2.561			Bi-O(3) 1.9806	10.258

тальных спектроскопических характеристиках — спектрах ИК и КР. В то же время для силленитов характерно наличие в кристаллической решетке однотипных дефектов — вакансий атомов М в центре тетраэдров  $[MO_4]^{11-}$ , вакансий атомов кислорода O(3) или внедрение кислорода O(4).

## 2. Теоретико-групповые свойства и общая характеристика колебательных спектров кристаллов силленитов

### 2.1. Однофононные процессы

Существует несколько методов классификации колебаний кристаллов: общий метод классификации колебаний, метод связи, метод позиционной симметрии и т. д.

Подробности методов изложены в [16—18]. Для анализа колебаний силленитов как сложных кристаллов удобнее использовать метод позиционной симметрии [18].

Для расчета полного колебательного представления кристалла необходимо определить положения атомов в элементарной ячейке. Эта информация, как мы указывали выше, для кристаллов силленитов вполне доступна. В результате использования метода позиционной симметрии [18] показано, что полное колебательное представление кристалла  $\Gamma$  представляется как сумма неприводимых представлений пространственной группы при  $k=0$  или точечной группы кристалла. Для BGO теоретико-групповой анализ дает:

$$\Gamma = 8A + 8E + 25T. \quad (1)$$

Трехкратно вырожденные колебания ( $T$ ) активны в КР и ИК-спектрах, а невырожденные колебания ( $A$ ) и двукратно вырожденные ( $E$ ) активны в спектрах КР. Так как все колебания активны в спектрах КР, то именно эти спектры дают наиболее полную информацию о внутренних колебаниях кристалла. Так как интенсивность колебаний в спектре КР определяется компонентами тензора поляризуемости, то естественно привести выражения для этих тензоров. Согласно [19], для различных по симметрии типов колебаний тензоры поляризуемости имеют вид:

$$\begin{array}{ccc}
 (A) & (E_1) & (E_2) \\
 a \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} & b \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} & \sqrt{3} b \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}
 \end{array} \quad (2)$$

$$\begin{array}{ccc}
 (T_x) & (T_y) & (T_z) \\
 c \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} & c \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} & c \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},
 \end{array}$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — ненулевые компоненты симметричных тензоров КР при следующем выборе осей координат:  $OX \parallel C_2^x [100]$ ,  $OY \parallel C_2^y [010]$ ,  $OZ \parallel C_2^z [001]$ .

Если оси координат выбраны как  $OX \parallel [100]$ ,  $OY \parallel [011]$ ,  $OZ \parallel [0\bar{1}1]$ , тогда выражения для тензоров поляризуемости имеют следующий вид:

$$\begin{array}{ccc}
 (A) & (E_1) & (E_2) \\
 a \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} & \frac{b}{2} \begin{vmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 \\ 0 & 3 & 1 \end{vmatrix} & \frac{\sqrt{3} b}{2} \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{vmatrix}
 \end{array} \quad (3)$$

$$\begin{array}{ccc}
 (T_1) & (T_2) & (T_3) \\
 c \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} & \frac{c}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} & \frac{c}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}.
 \end{array}$$

Так как силлениты — кристаллы, не имеющие центра инверсии, то колебания симметрии  $T$  являются дипольными. При возбуждении этих колебаний из-за смещения атомов изменяется макроскопический дипольный момент. Вследствие изменения дипольного момента возникает электромагнитная волна с электрическим вектором  $E$ , направление которого зависит от типа симметрии возбужденных колебаний и геометрии возбуждения. Чтобы учесть возникновение этого поля в уравнении движения, наряду с упругой силой,

Таблица 2

Тензоры поляризуемости при учете LO–ТО расщепления  
(поляризация фононов указана в скобках для геометрии рассеяния  
под прямым углом падающий свет  $\parallel$  направлению [100],  
а рассеянный свет  $\parallel$  направлению [011]) [19]

OX $\parallel$ [100], OY $\parallel$ [010], OZ $\parallel$ [001]			OX' $\parallel$ [100], OY' $\parallel$ [011], OZ' $\parallel$ [0 $\bar{1}$ 1]		
T(LO)	$\frac{c}{\sqrt{2}}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$		$\frac{c}{\sqrt{2}}$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
T(TO) <sub>1</sub>	$\frac{c}{\sqrt{2}}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}$		$\frac{c}{\sqrt{2}}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
T(TO) <sub>2</sub>	$c$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$		$c$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

действующей на атомы или молекулы, обычно учитывают силу со стороны макроскопического электрического поля. Согласно [18], дополнительная «электрическая» сила дает вклад в возвращающую силу только при возбуждении продольных колебаний, т. е. при условии  $q \parallel E$ . При поперечных колебаниях  $q \perp E$  жесткость решетки не изменяется и частота этих колебаний  $\omega_t$  не изменяется. По этой причине частоты  $\omega_l$  продольных колебаний больше частот поперечных  $\omega_l > \omega_t$ . Таким образом, в спектрах КР наблюдается LO–ТО расщепление (табл. 2).

Этот анализ, проведенный в [19], показал, что в спектре КР кристалла BGO, а также BSO и BTO возможно проявление достаточно большого числа линий. Действительно, спектры КР, исследованные в [19–21] при  $T = 300, 80$  и  $15$  К в области  $40\text{--}900$   $\text{см}^{-1}$ , а позднее в [22–26], показывают наличие в них  $\approx 50$  довольно узких линий (рис. 1). Так как интенсивность линий в спектрах КР определяется выражением [18]:

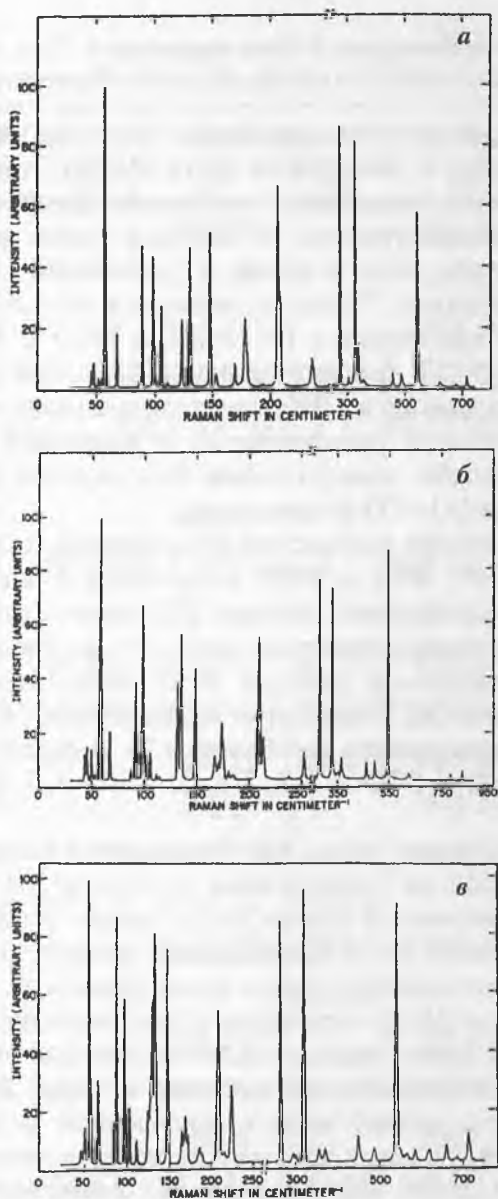


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов: BGO — а [19]; BSO — б [19]; BTO — в [24].  $T \sim 10$  К.

$$I \approx \sum_{ij} e_i \alpha_{ij} e_j^s, \quad (4)$$

где  $e_i$ ,  $e_j$  — компоненты единичных векторов поляризации возбуждающего и рассеянного света соответственно;  $i, j = x, y, z$  — кристаллографические оси элементарной ячейки, а  $\alpha_{ij}$  — тензор поляризуемости, то выбором схемы регистрации можно выделить вклад в спектр КР колебаний только одного типа симметрии. Такие исследования в поляризованном свете были выполнены в [19–21] для BGO и BSO и для ВТО в [24, 25, 27]. Дополнительная информация, полученная в [28–34] из данных по ИК-спектрам при различных температурах в области однофононных возбуждений, позволила классифицировать колебательные возбуждения по симметрии с учетом LO–TO расщепления.

Обзор и анализ результатов исследования колебательных спектров BGO, BSO и ВТО, полученных в цитированных выше работах, позволил авторам [35] сделать отнесение колебаний по типам симметрии (табл. 3). Из таблицы видно, что в колебательных спектрах BGO обнаружено 7 полносимметричных ( $A$ ), 8 двукратно вырожденных ( $E$ ) и 24 трехкратно вырожденных колебания ( $T$ ). Соответственно, в спектрах BSO и ВТО — 7  $A$ , 7  $E$ , 22  $T$  и 7  $A$ , 7  $E$  и 23  $T$  колебаний.

Из табл. 3 видно также, что большинство колебаний в области  $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$  практически не зависят от типа атома  $M$ , расположенного в центре кислородного тетраэдра. Естественно связать их с колебаниями висмут–кислородного каркаса. Действительно, масса этого каркаса в десятки раз больше массы  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров, и как следствие его колебания «не чувствуют» присутствия относительно легких тетраэдров. Незначительное уменьшение в ряду BSO–BGO–ВТО частот колебаний висмут–кислородного остова связано с изменением силовых констант из-за увеличения параметра решетки. В [36–38] показано, что колебания в области  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям  $O(1)\text{Vi}_3$  и  $O(2)\text{Vi}_3$  групп.

Таблица 3

Частоты ( $\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и симметрия линий в колебательных спектрах кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  [35]

№	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$		$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$		$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	
	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
1	43.6 TO		45.6 TO		45.5 TO	
2	46.0 LO		47.1 LO		47.6 LO	
3	50.4 TO		51.5 TO		51.8 TO	
4	53.0 LO		54.0 LO		54.3 LO	
5	57.5 TO+LO		57.2 TO+LO		56.7 TO+LO	
6	67.6 E		66.6 E		66.4 E	
7	86.4 E		86.0 E			
8	87.6 TO+LO	89 TO	87.7 TO+LO		85.9 TO+LO	
9	90.9 A		87.7 A		87.3 A	
10	97.5 TO	99 TO	96.8 TO	97 TO	97.3 TO	
11	100.4 LO	101 LO	100.5 LO	100 LO	100.3 LO	
12	105.5 TO	107 TO	104.9 TO	105 TO	103.5 TO	
13	110.3 LO	112 LO	110.6 LO		109.6 LO	
14	114.1 TO	115 TO	112.1 TO		112.1 TO+LO	
15	116.6 LO	118 LO	114.1 LO	114 LO		
16			122.7 TO	123 TO 129 LO	125.9 TO	
17	130.8 E		129.6 E		127.1 E	
18	134.8 TO	136 TO	130.3 TO	130 TO	130.5 TO	
19	147.0 A		146.0 A		145.5 A	
20	165.8 LO	168 LO	152.1 LO	154 LO	164.1 LO	
21	170.0 A		168.0 A		167.3 A	

Таблица 3. Продолжение

№	Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>	
	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
22	172.8 TO	175 TO	177.3 TO+LO	177 TO	170.7 TO+LO	
23	184.3 LO	185 LO		179 LO		
24	195.5 TO+LO	195 TO		190 TO	188.0 TO	
25		196 LO	192.7 LO	193 LO	190.3 LO	
26	207.6 TO	208 TO	204.8 TO	205 TO	208.0 TO	210 TO
27	211.2 LO	212 LO	207.3 LO	209 LO	209.0 LO	215 LO
28	236.2 TO	237 TO		232 TO		228 TO
29	251.6 E		235.7 E		224.2 E	
30		257 LO	252.2 TO+LO	254 LO		244 LO
31	280.9 A		270.7 A		264.5 A	
		288 TO		272 TO		253 TO
32		289	280.0 TO+LO	281 LO	261.1 TO+LO	261 LO
33		314 TO	304.9	303 TO	303.6	303 TO
34			305.4 E		298.0 E	
35	329.4 A		324.1 A		320.3 A	
36			337.5 TO+LO		333.6 TO+LO	
37	352.4 TO+LO	351 LO	354.0 TO+LO	355 LO		
		353 TO		356 TO		
38	372.1 E		358.5 E		356.9 E*	
		374 LO		372 LO		370 LO
39	364.9 TO+LO		384.0 TO+LO		374.3 TO+LO	
40	463.0 E		456.0 E		451.8 E	
41	466.8 TO+LO	462 TO		459 TO		454 TO

Таблица 3. Окончание

№	Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>	
	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
42	496.7 TO+LO		487.4 TO+LO		488.3 TO+LO	
43	506.0 LO	506 LO	498.1 LO	497 LO		485 LO
44	526.3 TO	531 TO	525 TO+LO	526 TO	521.8 TO	524 TO
45	544.3 A		541.8 A		540.0 A	
46	557.0 TO+LO	557 LO	556.7 TO+LO	555 LO	550.9 TO+LO	549 LO
47	576.6 TO+LO	579 TO	570.3 TO+LO	571 TO	564.4 TO+LO	
		590 LO		578 LO		
48	604.2 TO	604 TO	600.0 TO+LO	600 TO	587.6 TO	588 TO
		618 LO		612 LO		612 LO
49	624.6 E		623.1 E		622.5 E	
50	784.0 A		715.0 A		714.6 A	
51	827.0 TO	826 TO	676.9 TO	675 TO	662.5 TO	662 TO
52	840.0 LO	840 LO	689.7 LO	690 LO	685.6 LO	685 LO

Спектры КР силленитов, так же как и спектры других сложных оксидных соединений висмута, в низкочастотной области подобны спектрам КР кристалла  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Среди многочисленных интенсивных линий в спектрах  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> наблюдаются узкие линии, по своему положению, с точностью до нескольких см<sup>-1</sup>, совпадающие с линиями при 66 и 147 см<sup>-1</sup>, проявляющимися в спектрах КР силленитов [39–41]. Согласно [39, 40], колебания в диапазоне 0–150 см<sup>-1</sup> в спектре КР  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относятся к внешним колебаниям атома Bi. В области  $\nu > 150$  см<sup>-1</sup> лежат либрационные и трансляционные колебания атомов кислорода. Внутренние моды следует искать в области 200–600 см<sup>-1</sup>. Этот

факт еще раз подтверждает, что основной вклад в колебательный спектр силленитов в области  $\nu < 650 \text{ см}^{-1}$  вносят возбуждения висмут-кислородного каркаса.

В то же время для ряда колебаний, особенно в высокочастотной области ( $\nu > 650 \text{ см}^{-1}$ ), ситуация обратная. Частоты этих колебаний существенно зависят от массы атома М. Основной вклад в эти колебания кристаллической решетки дают колебания  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров. Согласно структурным данным, тетраэдр  $[\text{MO}_4]$  находится в окружении двенадцати тяжелых атомов висмута, и его колебания не вызывают заметных смещений атомов висмута. Действительно, выполненный в [38, 42] расчет частот нормальных колебаний для сложной молекулы  $\text{M}[\text{O}^{(3)}(\text{Bi}_3)]_4$  (М — Ge, Si, Ti) показал, что их значения достаточно хорошо совпадают с экспериментально измеренными и близки к значениям соответствующих частот  $[\text{MO}_4]^{4-}$ -групп [43].

Колебательные спектры кристаллов, содержащих примеси, в области однофононных возбуждений содержат дополнительные полосы, отсутствующие в спектрах ИК и КР специально нелегированных кристаллов. Так, в спектрах КР кристаллов  $\text{BSO}(\text{V})$ ,  $\text{BGO}(\text{V})$  и  $\text{BTO}(\text{V})$  наблюдается линия, связанная с возбуждением полносимметричного колебания  $[\text{VO}_4]$ -тетраэдра, частота которой не зависит от кристаллической матрицы и равна  $\omega \approx 793\text{--}795 \text{ см}^{-1}$  [44, 45]. В спектрах ИК-отражения этих же кристаллов проявляется полоса с максимумом на частоте  $\nu \approx 760 \text{ см}^{-1}$ , связанная с возбуждением дипольного колебания этого тетраэдра. Приведенные значения частот мало отличаются от соответствующих данных для тетраэдрического комплекса  $[\text{VO}_4]^{3-}$  [43]. Эти результаты показывают, что атомы ванадия в кристаллической решетке силленитов замещают атомы Si, Ge, Ti в центре  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдра. Кроме этого, в спектрах КР не обнаружено неопределенных колебаний ( $k \neq 0$ ), т. е. полносимметричная мода обладает слабой дисперсией, а, следовательно, валентные колебания тетраэдрических  $[\text{MO}_4]$ -групп практически не смешиваются с колебаниями других атомов кристаллической решетки.

Данные [46—49], в которых были изучены спектры КР кристаллов BSO и ВТО, легированных различными катионами М (М = В, Al, P, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ru, Rh, Cd, Sb, Ce, Ta, Re, Os), подтверждают вышесказанное. В области высоких частот в спектрах КР появляются линии, частоты которых достаточно хорошо совпадают с частотами тетраэдра  $[\text{MO}_4]$ , где М — атом примеси [43]. Этот экспериментальный результат еще раз подтверждает наличие слабой зависимости колебаний  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдра от колебаний висмут-кислородного каркаса.

Результаты исследования спектров КР ВТО(V), BSO(V), ВТО(Cu), BSO(Cu), ВТО(Ag), BSO(Ag) подтверждают данные, полученные в [44], о возбуждении в спектрах полносимметричных колебаний тетраэдра  $[\text{MO}_4]$  и о слабой дисперсии полносимметричной моды. В то же время из данных, полученных в этой работе при комнатной температуре, сложно оценить отношение интенсивностей продольной и поперечной мод валентного колебания  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдра.

Следует отметить, что в литературе информация о колебательных спектрах силленитов, так же как и электронных, ограничена, в основном, данными по колебательным спектрам специально нелегированных и легированных кристаллов ВГО, BSO и ВТО. Что касается результатов исследования колебательных спектров других индивидуальных фаз, то здесь можно указать отдельные работы [50—52]. В [52] исследования выполнены на мелкокристаллических порошках. Подводя итоги, хотелось бы отметить, что в цитированных работах выявлены общие закономерности динамики кристаллической решетки силленитов, но следует отметить одно важное, на наш взгляд, обстоятельство. Дело в том, что при обсуждении и интерпретации экспериментальных результатов по колебательным спектрам, так же как и в случае анализа электронных, авторы исходят из структурных данных, полученных в [8] для ВГО, и не учитывают особенности электронного и кристаллического строения других индивидуальных фаз со структурой силленита [5], о которых говорилось выше. В [53], в которой изучены спектры КР крис-

Таблица 4

Сравнение частот ( $\text{см}^{-1}$ ) линий спектров КРС ВГО, ВАIPO, ВТО, ВZnO  
(в строках указаны частоты идентичных линий)

№	ВГО [53]	ВАIPO [53]	ВТО [53]	ВZnO [53]	ВFeO [50]	Колебание
1	56	59	57	56	55	<i>T</i>
2	66	68	66	—	65	<i>E, Bi-O(2)</i>
3	87	87, 89	86	83, 93	80	<i>E, A, Bi-O(3)</i>
4	98	102	97	—	95	<i>T</i>
5	129	131	129	127	125	<i>E</i>
6	145	148	145	141	140	<i>A</i>
7	167	161	166	166	155	<i>A, T</i>
8	205	209	205	209	205	<i>T</i>
9	270	279	262	257	260	<i>A, Bi-O(1c)</i>
10	323	342	320	311	315	<i>A, Bi-O(1b)</i>
11	—	378	—	377	375	<i>E</i>
12	455	460	450	434	450	<i>E</i>
13	488	—	486	—	—	<i>T</i>
14	536	535	535	526	535	<i>A, Bi-O(1a)</i>
15	620	620	621	622	630	<i>E, Bi-O(2)</i>
16	716	718, 903	720	—	730	<i>A, M-O(3)</i>

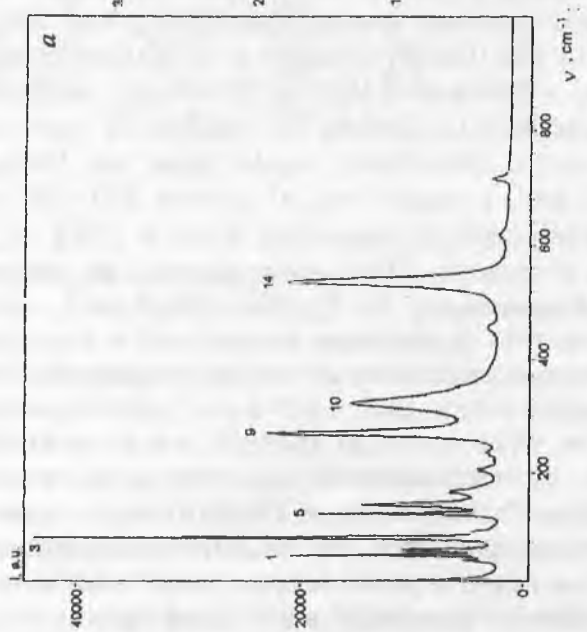
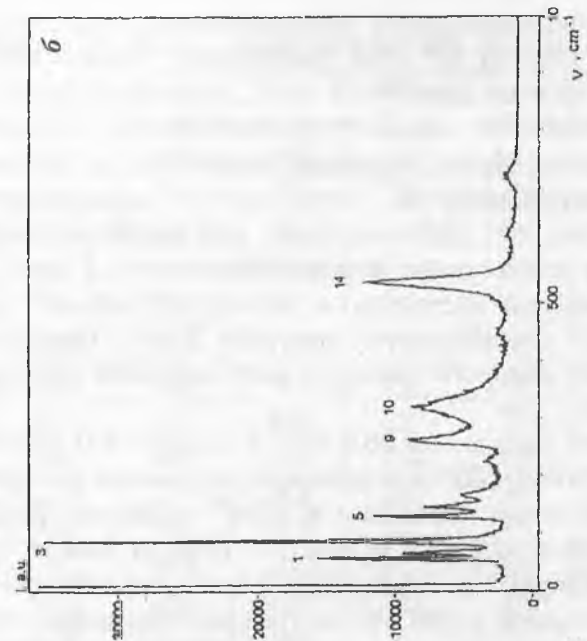
галлов ВГО, ВТО, ВАIPO и ВZnO, вероятно впервые, интерпретация экспериментальных результатов выполнена с учетом этих особенностей. В результате сопоставления спектров трех последних кристаллов со спектром хорошо изученного ВГО авторам удалось обнаружить проявление в спектрах особенностей кристаллического строения различных силленитов.

В табл. 4 представлены частоты основных линий в спектрах кристаллов ВГО, ВТО, ВАIPO, ВZnO и ВFeO, сгруппированные в соответствии с их положением, интенсивностью и вероятной симметрией. Наличие  $[\text{BiO}_3\text{E}]^-$  и  $[\text{BiO}_4\text{E}]^-$ -полиэдров в кристаллах ВАIPO, ВZnO и ВFeO наряду с  $[\text{BiO}_5\text{E}]^-$

группами должно приводить к возникновению дополнительных линий в спектрах КР этих соединений. Однако трудно ожидать, что частоты колебаний этих полиэдров будут заметно отличаться от соответствующих частот полиэдра  $[\text{BiO}_5\text{E}]$ . Близость частот колебаний вызывает уширение и изменение интенсивностей спектрально неразрешимых полос в спектрах КР. Действительно, как видно на рис. 2, самые узкие и интенсивные линии наблюдаются в спектрах КР ВГО, имеющего «идеальную» решетку. Наиболее «размытый» спектр демонстрирует кристалл  $\text{BZnO}$ , кристаллическая решетка которого обладает максимальной степенью несовершенства.

Интенсивной линии при  $86.9 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР ВГО по положению, интенсивности и поляризации можно поставить в соответствие линии при  $89.0$  и  $87.3 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{BaPO}$ , линии при  $83.0$  и  $93.2 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $\text{BZnO}$  и только одну линию при  $85.9 \text{ см}^{-1}$  в спектре ВТО (табл. 4). Изменение  $\text{Bi}-\text{O}(3)$  расстояний в  $[\text{BiO}_5\text{E}]$ -полиэдрах, связанных через вершину  $\text{O}(3)$  с разными тетраэдрами ( $[\text{AlO}_4]$  или  $[\text{PO}_4]$  в  $\text{BaPO}$  и  $[\text{ZnO}_4]$  или  $[\text{BiO}_3\text{E}]$ -группой в  $\text{BZnO}$ ), приводит к возникновению в спектрах  $\text{BaPO}$  и  $\text{BZnO}$  двух полносимметричных колебаний (в отличие от спектра КР кристалла ВТО, для которого характерен только один тип  $[\text{BiO}_5\text{E}]$ -полиэдра). На рис. 2 видно, что в области  $250-400 \text{ см}^{-1}$  вместо двух интенсивных линий при  $269.5$  и  $323.3 \text{ см}^{-1}$  в спектре ВГО, в спектре  $\text{BZnO}$  наблюдаются три широкие полосы с максимумами при  $256.8$ ,  $310.7$  и  $376.5 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из табл. 4, несмотря на различия в параметрах решеток и степени «несовершенства» исследованных кристаллов, положения полос  $65.8$  и  $619.6 \text{ см}^{-1}$  практически не меняются. Атом  $\text{O}(2)$  лежит на тройной оси элементарной ОЦК ячейки, и, следовательно, расстояния и углы в  $\text{O}(2)\text{Bi}_3$ -комплексе практически не меняются при разупорядочении структуры силленита, связанной с изоморфным замещением  $\text{M}$ -катионов в различных степенях окисления. В силу вышесказанного появление этих линий связано с воз-



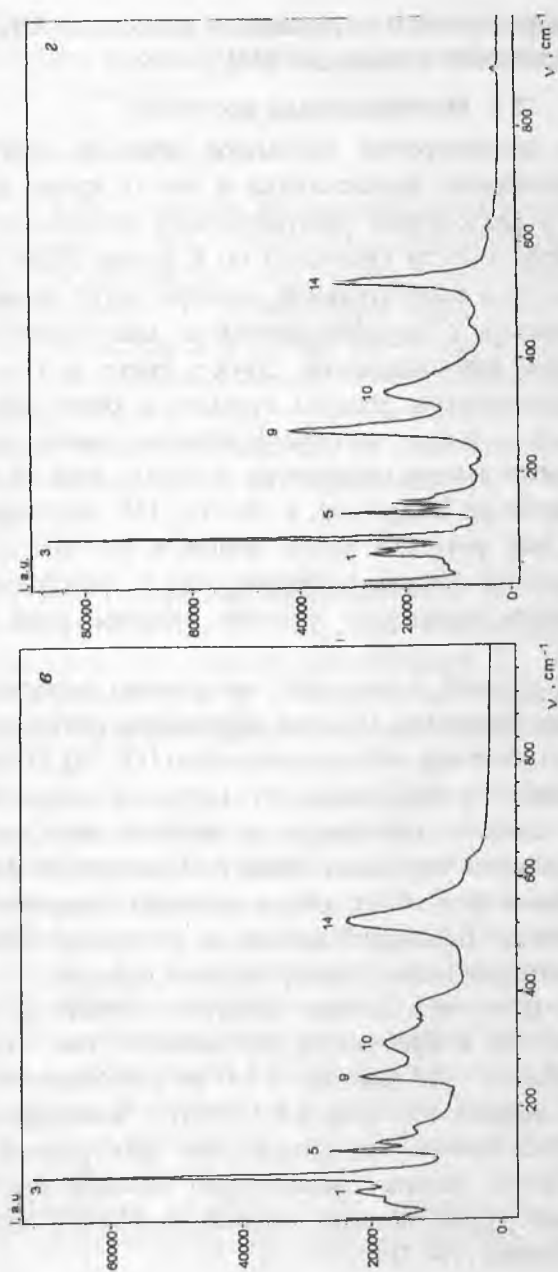


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света ВГО (а), ВТО (б), ВZnO (в), ВАРО (г) в геометрии  $x(zz)x$ , при  $T = 300$  К [53], номера линий соответствуют табл. 4.

буждением вырожденного нормального колебания  $O(2)Vi_3$ -группы, что совпадает с выводами [36].

## 2.2. Многофононные состояния

Если при рассмотрении динамики решетки выйти за рамки гармонического приближения и учесть кроме линейных членов в разложении электрического дипольного момента и поляризуемости кристалла по  $k$  члены более высокого порядка, то в колебательном спектре могут появиться полосы, связанные с двухфононными и многофононными колебательными возбуждениями. Двух-, трех- и т. д. возбуждения дают спектры второго, третьего и более высоких порядков. Если  $\omega_i$  и  $\omega_j$  — частоты фундаментальных колебаний, то согласно закону сохранения энергии, частота двухфононного перехода (например, в спектре ИК-поглощения) равна сумме или разности частот фононов ( $\omega = \omega_i \pm \omega_j$ ). Из закона сохранения импульса следует, что в двухфононных процессах могут принимать участие фононы всей зоны Бриллюэна.

Различают прямой и непрямой механизмы возбуждения двухфононных переходов. Первый обусловлен оптической, а второй — механической ангармоничностью [17, 18]. В первом случае падающий фотон переводит кристалл в состояние, которое отличается от начального на энергию двух квантов. Непрямой механизм учитывает связь возбужденного фонона с двумя другими фононами, обусловленную ангармоническим потенциалом. Последний механизм возможен только в кристаллах, которые имеют спектр первого порядка.

Теоретико-групповой анализ спектров второго и более высоких порядков в кристаллах усложняется тем, что для анализа колебаний приближение  $k = 0$  не выполняется. Колебания с волновым вектором  $k \neq 0$  следует классифицировать по неприводимым представлениям пространственной группы кристалла, которые значительно сложнее представлений точечных групп. Методы анализа колебаний описаны в ряде монографий [16—18].

Переход системы из одного состояния в другое разрешен, если прямое произведение представлений содержит единичное представление

$$(\Gamma^k)^* \times \Gamma^\lambda \times \Gamma^\mu \supset A, \quad (5)$$

где  $\Gamma^\lambda$  — представления, по которым преобразуется физическая величина;  $\Gamma^\mu$  и  $\Gamma^k$  — волновые функции начального и конечного состояний;  $A$  — единичное представление. В случае ИК-поглощения  $\Gamma^\lambda$  — векторное представление точечной группы кристалла, а в случае КР — представление той же группы, по которому преобразуется тензор рамановского рассеяния. В практически важном случае, когда начальное состояние является основным и, следовательно, полносимметричным, выражение (5) упрощается:

$$\Gamma^{k*} \times \Gamma^\lambda \supset A. \quad (6)$$

Конечное состояние преобразуется по представлению симметричного квадрата  $[T_k^p]_{(2)}$  для обертоновых переходов и по представлению прямого произведения  $T_k^p \times T_k^q$  для составных тонов, где  $T_k^p$  и  $T_k^q$  — физически неприводимые представления пространственной группы симметрии кристалла [17, 18, 54].

Спектры КР второго и более высоких порядков кристаллов силленитов, насколько известно авторам, не изучались. В то же время в ИК-спектрах на коротковолновом краю интенсивного поглощения в области 6–7 мкм были обнаружены слабые полосы, обусловленные двухфононными переходами [30, 55]. В [56] исследовались спектры третьего порядка, а в [57] — спектры вплоть до четвертого.

Мы уже говорили выше, что частоты некоторых однофононных колебательных возбуждений кристаллов силленитов практически не зависят от колебаний висмут-кислородного остова. Эти возбуждения — фактически колебания изолированных групп атомов таких  $MO_4$ . Тогда правила отбора для многофононных колебательных возбуждений этих групп ничем не отличаются от соответствующих правил отбора

для свободных молекул. Эти правила в случае двухфононных переходов для молекулы  $[\text{MO}_4]^{n+}$  симметрии  $T_d$  можно записать в виде:

$$\Gamma^{k*} \times \Gamma^{\lambda} \supset A, \quad (7)$$

где конечное состояние  $\Gamma^k$  преобразуется по представлению симметричного квадрата  $[\Gamma_k^p]_{(2)}$ . Для обертоновых переходов и по представлению прямого произведения  $\Gamma_k^p \times \Gamma_k^q$  для составных тонов, где  $\Gamma_k^p$  и  $\Gamma_k^q$  — физически неприводимые представления точечной группы молекулы.

Для молекулы  $\text{MO}_4$  симметрии  $T_d$  выражения для симметричного квадрата или симметричного прямого произведения (см., например, [58]) имеют вид:

$$\begin{aligned} [T_1]_{(2)} &= A_1 + E + T_2, \\ [T_2]_{(2)} &= A_1 + E + T_2, \\ [T_1]_{(3)} &= A_1 + 2T_1 + T_2, \\ [T_2]_{(3)} &= A_1 + T_1 + 2T_2, \\ [T_1]_{(4)} &= 2A_1 + 2E + T_1 + 2T_2, \\ [T_2]_{(4)} &= 2A_1 + 2E + T_1 + 2T_2. \end{aligned} \quad (8)$$

(В случае группы  $T$  индексы 1 и 2 опускаются). Легко показать, что в случае молекул симметрии  $T$  многофононные возбуждения из-за ангармонизма могут проявляться в ИК-спектрах как в виде обертонов, так и в виде составных тонов.

В работе [30] показано, что в спектрах пропускания ВГО и BSO двухфононное поглощение лежит в области  $1100\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ , а трехфононное — в области  $2000\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ . Более подробно ИК-спектры в области двухфононных возбуждений исследованы в [55] (рис. 3). В спектрах пропускания кристаллов силленитов в области  $1100\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$  зарегистрировано  $\approx 18$  полос. Как правило, они содержат на коротковолновой границе спектра относительно узкие интенсивные полосы (обозначены цифрами 1 и 2), связанные с двухфононными возбуждениями групп ( $\text{MO}_4$ ). Интерпретация остальных полос в спектрах двухфононного поглощения

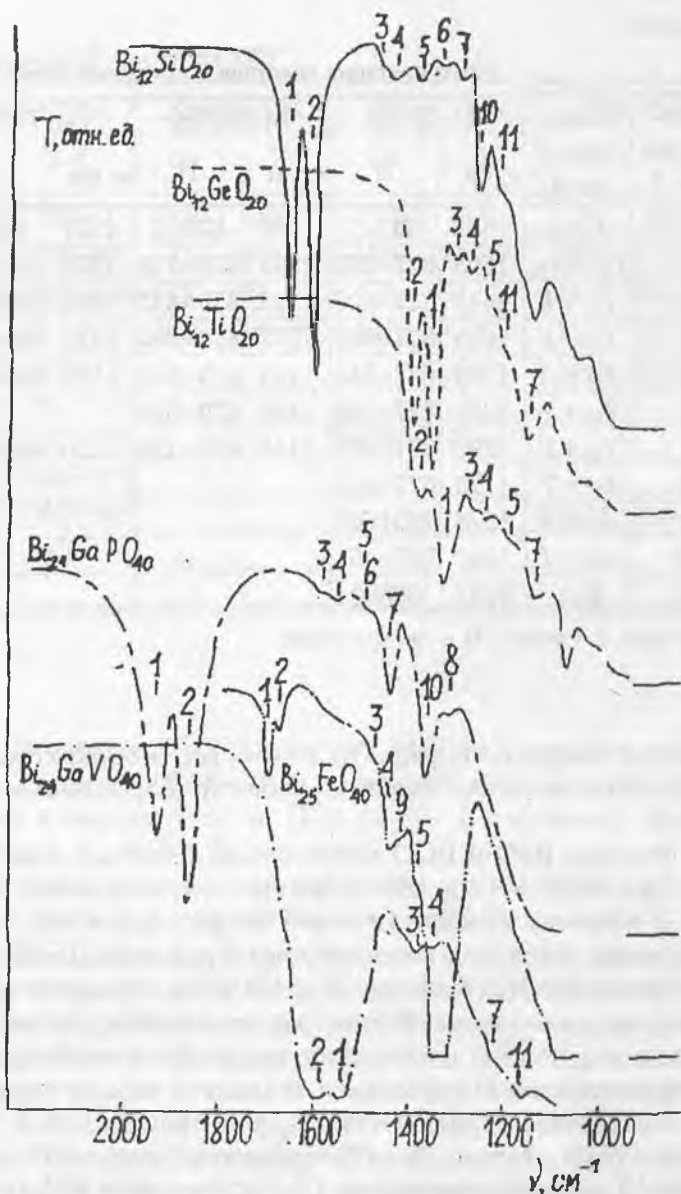


Рис. 3. Спектры двухфотонного поглощения BSO, BGO, BTO, BGaPO, BGaVO, BFeO в области  $1000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  [59].

### Интерпретация спектров поглощения кристаллов

Обознач. на рис. 3	Симм. перехода	Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub>		Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>	
		$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И
1	$T_M \times 2$	1652	827×2	1356	679×2	1327	663×2
2	$T_M + A_M$	1605	827+785	1391	679+715	1378	663+722
3	$T_M + E$	1448	827+626	1303	679+623	1285	663+622
4	$T_M + F$	1430	827+605	1271	679+600	1245	663+588
5	$T_M + A$	1378	827+546	1225	679+542	1196	663+540
6	$T_M + T$	1334	827+530	1196	679+526		
7	$T_M + T$	1290	827+463	1143	679+458	1126	663+454
8	$T_M + T$	1175	827+352				
9	$A_M + T$	1378	785+605				
10	$A_M + T$	1252	785+463				
11	$T \times 2$	1212	605×2				

Примечание.  $\nu$  — частота, И — интерпретация.

(спектры второго порядка) некоторых монокристаллов силленитов, в соответствии с работой [55], приведена в табл. 5.

В спектрах BSO и BGO интенсивные дублеты с максимумами при 1652, 1612 и 1391, 1365 см<sup>-1</sup> соответственно отнесены к обертому  $F$ -моду (номер 1 на рис. 3 и в табл. 5) и комбинации  $T \oplus A$  мод в центре зоны Бриллюэна (номер 2), обусловленным колебаниями Si и Ge в кислородном тетраэдрическом окружении. В спектрах кристаллов силленитов проявляются полосы поглощения, связанные с комбинацией коротковолнового ТО-фонона и  $E$ -моды — полоса 3 (связана с колебаниями групп O(2)—Vi<sub>3</sub> [36]), комбинацией ТО-фонона (MO<sub>4</sub>-групп) и ТО-фонона с частотой около 600 см<sup>-1</sup> (валентные колебания Vi—O(2) связи в ViO<sub>3</sub> полиэдрах [36]) — полоса 4, комбинацией коротковолнового ТО-фонона и ТО-фонона с частотой около 460 см<sup>-1</sup> — полоса 7

со структурой силленита [59]

Bi <sub>24</sub> GaPO <sub>40</sub>		Bi <sub>24</sub> AlPO <sub>40</sub>		Bi <sub>24</sub> GaVO <sub>40</sub>		Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	И
1930	965×2	1330	668×2	1528	760×2	1695	847×2
1864	965+905	1310	668+650	1557	760+792	1680	847+830
4590	965+634	1285	668+625	1380	760+625	1478	847+628
1540	965+580	1260	668+603	1340	760+580	1445	847+600
1495	965+528					1380	847+537
1495	965+520						
1445	965+460			1225	760+465		
1325	965+374						
1490	905+580					1425	830+600
1360	905+460						
				1160	580×2		

и др. В спектре ВТО полоса при 1327 см<sup>-1</sup> отнесена к обер-тону ТО-моды (663 см<sup>-1</sup>) колебаний тетраэдра [TiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, а полоса с максимумом на 1378 см<sup>-1</sup> — к составному колебанию T<sub>M</sub> ⊕ A<sub>M</sub> (663 + 722).

Из приведенных данных видно, что наиболее эффективно в спектрах проявляются двухфононные возбуждения [MO<sub>4</sub>]-группы, хотя заметны составные колебания этого тетраэдра и колебаний других фрагментов структуры. Результаты [60] отчетливо показали роль двухфононных возбуждений тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] и [GeO<sub>4</sub>] и слабую зависимость частот их колебаний от ближайшего окружения. Аналогичные результаты получены в [61].

Спектры трехфононного поглощения были зарегистрированы в [56] при комнатной температуре (рис. 4). В табл. 6 дано отнесение наблюдаемых полос соответствующим колебаниям.

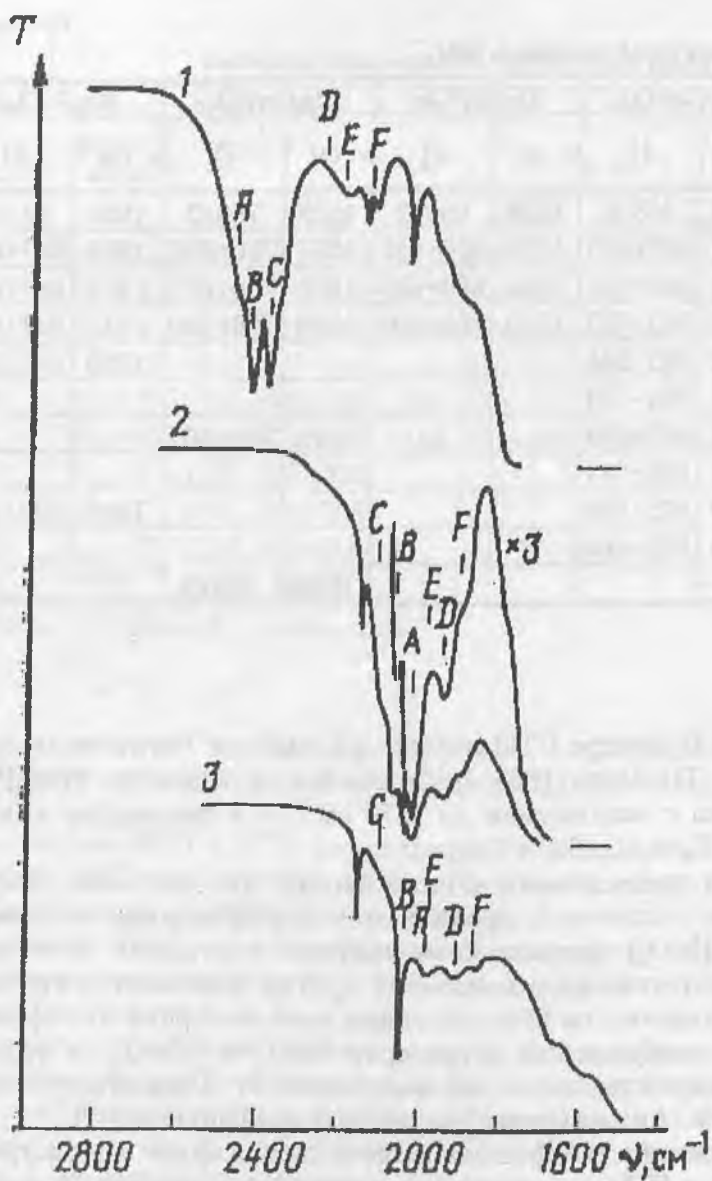


Рис. 4. Спектры трехфононного поглощения BSO (1), BGO (2), BTO (3) [56].

Интерпретация спектров трехфононного поглощения кристаллов со структурой силленита [56]

Обозначение на рис. 4	Тип симметрии	$\nu, \text{см}^{-1}$					
		$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$		$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$		$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	
		Э	Р	Э	Р	Э	Р
A	$T_M \times 3$	2469	2481	2028	2035	1958	1989
B	$T_M \times 2 + A_M$	2442	2439	2066	2070	2040	2048
C	$T_M + A_M \times 2$	2396	2397	2103	2106	2100	2107
D	$T_M \times 2 + T_B$	2250	2259	1948	1958	1915	1918
E	$T_M + A_M + T_B$	2208	2217	1985	1991	1980	1977
F	$T_M + T_B + E$	2058	2049	1905	1902	1870	1877

Примечание. Э – эксперимент, Р – расчет.

В [57, 62], кроме трехфононных возбуждений при  $T = 9$  К, надежно зарегистрированы четырехфононные возбуждения (рис. 5), полосы которых лежат в области  $3000\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 5 отчетливо видно, что вклад в многофононные спектры дают как кратные обертоны, так и составные колебания. Вследствие высокого разрешения авторам удалось отчетливо наблюдать в ИК-спектрах кристалла BSO первого и второго порядков появление тонкой структуры, связанной с наличием изотопов кремния ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ). Ранее тонкая структура, связанная с изотопами кремния, в области спектров КР первого порядка наблюдалась в [26].

Как упоминалось выше, появление обертонов в колебательном спектре связано с ангармонизмом колебаний. Учет ангармонизма в выражении для энергии осциллятора учитывают введением в это выражение дополнительного слагаемого, т. е. выражение для энергии имеет вид:

$$E = \hbar\omega_0 (n + 1/2) - \hbar\omega_0 x (n + 1/2). \quad (9)$$

В этом случае положение частоты  $n$ -го обертона дается выражением:

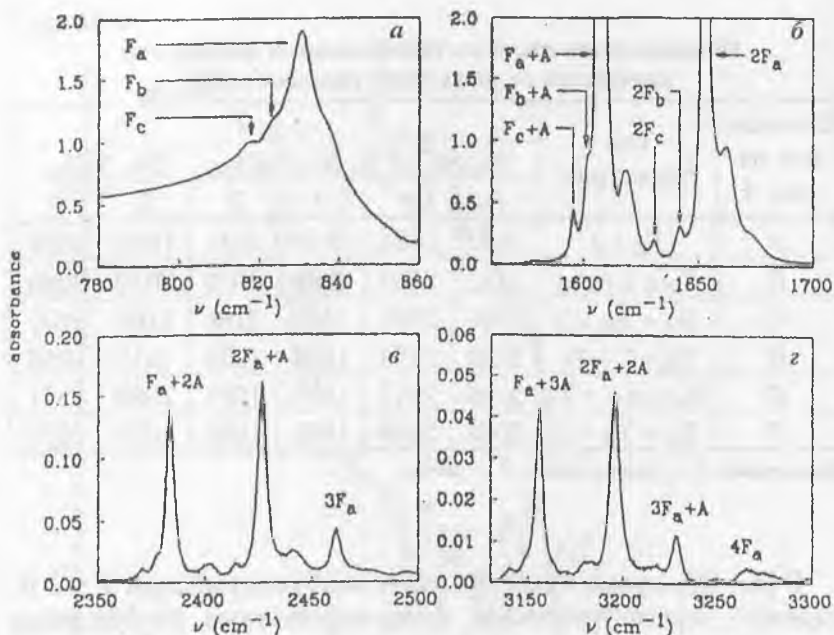


Рис. 5. Оптические спектры BSO при  $T = 9$  К в области одно- (а), двух- (б), трех- (в) и четырехфононного поглощения (г).

На рисунке обозначены линии, относимые к обертонам  $T$ -моды и комбинации  $T \oplus A$  мод.  $T_a$ ,  $T_b$  и  $T_c$  — колебательные моды, относящиеся к различным изотопам  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , соответственно [57].

$$\omega(0 - n) = n\omega_0 [1 - (n + 1)x]. \quad (10)$$

Присутствие в спектре четырех обертонов  $T$ -моды (антисимметричное колебание  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдра) позволило определить значение параметра ангармонизма  $x$ . Для BSO, BGO, ВТО в случае антисимметричного колебания тетраэдра  $x = 0.0056$ ,  $0.0039$  и  $0.0024$ , соответственно. Столь малые величины ангармонизма характерны для свободных двухатомных молекул. Этот экспериментальный факт говорит о слабой связи колебаний  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров с фононами висмут-кислородного остова [63].

Интересно сопоставить эти результаты с исследованиями ИК-спектров силленитов в области колебаний гидроксильных групп. В спектрах силленитов, выращенных как методом Чохральского, так и гидротермальным способом, регистрируется малоинтенсивная полоса в области  $\nu \sim 3450 \text{ см}^{-1}$  [56, 64]. В [56, 59] показано, что концентрация одиночных ОН-групп в кристаллах, выращенных по методу Чохральского,  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а в кристаллах, полученных в гидротермальных условиях,  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Факт вхождения ОН-групп в решетки различных кристаллов давно известен (см., например, [65]) и не удивительно, что гидроксильные группы входят в решетку силленитов в процессе роста кристаллов. Интересен тот факт, что параметр ангармонизма примесных гидроксильных групп ( $x = 0.02532$ ) на порядок больше, чем ангармонизм колебаний  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров [62, 66]. В то же время результаты исследования температурных зависимостей положения линии при  $3450 \text{ см}^{-1}$  и ее полуширины свидетельствуют о слабой связи локальных колебаний ОН-групп с колебаниями решетки [66]. Форма линии в кристаллах ВГО и ВСО имеет лоренцевый контур и однородно уширена. В случае кристалла ВТО, имеющего, как уже говорилось, значительное количество «дефектов», доля лоренцевого вклада уменьшается до 75 % с одновременным увеличением гауссового вклада. Эти результаты также говорят о слабой связи локальных возбуждений с фононами решетки.

В [66] сделано предположение, что ОН-группы входят в решетку силленитов, занимая позиции атомов кислорода  $\text{O}(3)$  в вершинах  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдра. Это утверждение представляется нам недостаточно обоснованным, ибо в рассматриваемой структуре имеется достаточно позиций (например,  $6b$ ,  $8c$ ), вхождение в которые ОН-групп не менее вероятно.

Сравнительная простота наблюдения двухфононных возбуждений  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров, которые лежат в доступной ИК-области спектра, позволила авторам [67, 68] осуществлять контроль за содержанием в кристаллах силленитов посторонних примесей. Факт слабой связи колебаний  $[\text{MO}_4]$ -групп с фононами висмут-кислородного каркаса по-

зволил при исследовании легированных кристаллов определить зарядовое состояние примесных ионов, занимающих позиции М-катионов [43, 69], а в случае соединения  $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$  выявить особенности его структуры [70].

### Заключение

Таким образом, на основе теоретико-группового анализа дана общая характеристика колебательных спектров кристаллов силленитов. Показано, что спектры КР силленитов в низкочастотной области ( $\nu \leq 650 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлены возбуждениями висмут-кислородного каркаса. Установлен факт слабой связи колебаний  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдрических групп с фоновыми висмут-кислородного каркаса. Основной вклад в формирование высокочастотной части спектров дают колебания  $[\text{MO}_4]$ -тетраэдров. Выявлены новые особенности колебательных спектров кристаллов силленитов, связанные с проявлением «дефектности» кристаллической структуры при изменении типа  $\text{M}^{n+}$  ( $n = 2-5$ ) катиона, установлена «характеристичность» колебаний ряда фрагментов структуры.

Одной из характерных особенностей колебательных спектров кристаллов со структурой типа силленита является сравнительно большая интенсивность КР на низкочастотных модах, обусловленная осцилляциями кислородных полиэдров и присутствующими в них тяжелыми атомами висмута. В результате резонансного взаимодействия низкочастотных оптических ветвей с акустическими модами кристаллической решетки должна происходить опто-акустическая «гибридизация», сопровождающаяся перенормировкой исходных характеристик как акустической, так и оптической ветвей колебаний. Это объясняет эффективность использования этих кристаллов для различных акустооптических приложений. Другой особенностью всех рассматриваемых кристаллов является присутствие в их спектре КР аномально узкой и интенсивной линии в низкочастотной области. Это откры-

вает возможности для когерентного возбуждения такого рода колебаний при импульсной лазерной накачке.

Использование приборов высокого спектрального разрешения в низкотемпературных экспериментах в дальнейшем должно позволить более детально исследовать и интерпретировать колебания, связанные с различными висмут-кислородными полиэдрами и «дефектными» тетраэдрами в колебательных спектрах кристаллов силленитов различного состава.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда РФФИ (Проект 00-03-32-386).

### Список литературы

1. *Gunter P., Huignard J. P.* Photorefractive Materials and Their Applications // Topics in Applied Physics. 1988, 1989. V. 61, 62. Springer-Verlag, Berlin.
2. *Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В.* Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Л.: Наука, 1992. 318 с.
3. *Stepanov S. I.* // Reports on Progress in Physics. 1994. V. 57. P. 39.
4. *Гуляев Ю. В., Прохлов В. В., Шкердин Г. Н.* // УФН. 1978. Т. 124. С. 61.
5. *Радаев С. Ф., Симонов В. И.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. С. 914.
6. *Sillen L. G.* // Arkiv Kemi. Miner. Geologi. A. 1937. V. 12. P. 1.
7. *Каргин Ю. Ф.* // Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита. Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н. М.: ИОНХ РАН, 1998. 305 с.
8. *Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 4034.
9. *Svensson C., Abrahams S. C., Bernstein J. L.* // Acta Cryst. B. 1979. V. 35. P. 2687.
10. *Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 72. P. 788.
11. *Efendiev Sh. M., Kulieva T. Z., Lomonov V. A. et al.* // Phys. Status Solidi A. 1981. V. 74. P. K17.
12. International Tables for Crystallography. Reidel Publishing Company, Porprecht-Boston, 1983. Vol. A. Space-group Symmetry. P. 589.
13. *Radaev S. F., Simonov V. I., Kargin Yu. F., Skorikov V. M.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 383.

14. Radaev S. F., Tromel M., Kargin Yu. F. et al // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 656.
15. Delicat U., Radaev S. F., Tromel M. et al. // J. Solid State Chem. 1994 V. 110. P. 66.
16. Bhagavanlam S., Venkatarayudu T. // Theory of groups and its application to physical problems. Andhra University, Waltair: 1951.
17. Poulet H., Mathieu J.—P. // Spectres de vibration et symetrie des cristaux, Gordon and Breach, Paris—Londres—New York, 1970.
18. Жижин Г. П., Маврин Б. П., Шабанов В. Ф. // Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
19. Venugopalan S., Ramdas A. K. // Phys.Rev. B. 1972. V. 5. P. 4065.
20. Байрамов Б. Х., Захарисия Б. П., Писарев Р. В., Хашхожес З. М. // ФТГ. 1971. Т. 13. С. 3366.
21. Байрамов Б. Х., Рез И. С., Хашхожес З. М., Цанев В. И. // ФТГ. 1972. Т. 14. С. 1711.
22. Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А. и др. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 358.
23. Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Уханов Ю. И. // ФТГ. 1982. Т. 24. С. 626.
24. Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В. и др. // ФТГ. 1983. Т. 25. С. 596.
25. Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В. и др. // Опт. и спектр. 1983. Т. 54. С. 569.
26. Белоусов М. В., Леонов Е. И., Щербиков А. Г. // ФТГ. 1986. Т. 28. С. 598.
27. Efendiev Sh. M. // Phys. Stat. Sol. 1984. V. 123. P. K105.
28. Куражковская В. С. // Вестник МГУ. Геология. 1977. № 1. С. 87.
29. Wojdowski W., Lukasiewicz T., Nazarewicz W., Zmija J. // Phys. Stat. Sol. B. 1979. V. 94. P. 649.
30. Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Уханов Ю. И. и др. // Лит. физ. сборн. 1981. Т. 21. С. 59.
31. Зарецкий Ю. Г., Крассильникова М. В., Курбатов Г. А. // ФТГ. 1984. Т. 26. С. 2233.
32. Wojdowski W. // Phys. Stat. Sol. B. 1985. V. 130. P. 121.
33. Wojdowski W. Phys. Stat. Sol. B. 1984. V. 123. P. K101.
34. Васильева Г. С., Косов А. В., Сизых А. Г., Сорокин А. В. // ЖПС. 1986. Т. 45. С. 683.
35. Леонов Е. И., Семенов А. Е., Щербиков А. Г. // ФТГ. 1986. Т. 28. С. 1590.
36. Бабонас Г. А., Жогова Е. А., Зарецкий Ю. Г. и др. // ФТГ. 1982. Т. 24. С. 1612.

37. Зарецкий Ю. Г., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 1202.
38. Зарецкий Ю. Г., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 1210.
39. Denisov V. N., Ivlev A. N., Lipn A. S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 4967.
40. Narang S. N., Patel N. D., Kartha V. B. // J. Mol. Struct. 1994. V. 327. P. 221.
41. Couzi M., Vignolou J. R., Boulon G. // Solid State Commun. 1976. V. 20. P. 461.
42. Wojdowski W. // Acta Phys. Pol. A. 1985. V. 67. P. 487.
43. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 1986.
44. Леонов Е. И., Ицербакоев А. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 916.
45. Кухарский А. А., Пащенко Г. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 3477.
46. Volkov V. V., Egorysheva A. V., Kargin Yu. F., Skorikov V. M. // Inorganic Materials. 1993. V. 29. P. 1364.
47. Mihailova B., Konstantinov L., Petrova D., Gospodinov M. // Solid State Commun. 1997. V. 102. P. 441.
48. Mihailova B., Gospodinov M., Konstantinov L. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 1821.
49. Mihailova B., Bogachev G., Marinova V., Konstantinov L. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 1829.
50. Бабоиас Г. А., Леонов Е. И., Муминов И. и др. // Литт. физ. сборник. 1984. Т. 24. С. 90.
51. Betsch R. J., White W. B. // Spectrochim. Acta A. 1978. V. 34. P. 505.
52. Devalette M., Damet J., Couzi M. et al. // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. P. 45.
53. Егорышева А. В., Бурков В. И., Горелик В. С. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 403.
54. Любарский Г. Я. // Теория групп и ее применение в физике. М.: Гостехиздат, 1957. 354 с.
55. Хомич А. В., Ермаков М. Г., Перов П. И., Куча В. В. // ЖПС. 1984. Т. 40. С. 387.
56. Хомич А. В., Каргин Ю. Г., Перов П. И., Скориков В. М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1990. Т. 26. С. 1914.
57. Beneventi P., Capelletti R., Kovacs L. // Radiation Effects and Defects in Solids. 1995. V. 134. P. 293.
58. Суццинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М.: Наука, 1969. 576 с.

59. Хомич А. В. Влияние легирования и собственных дефектов на оптические свойства монокристаллов со структурами силленита и эвлитина. Автореферат канд. дисс. М.: ИРЭ, 1987.
60. Каргин Ю. Ф., Хомич А. В., Перов П. И., Скориков В. М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1985. Т. 21. С. 1973.
61. Белоусов М. В., Леонов Е. И., Петриков В. Д., Шербаков А. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 396.  
*Capelleti R., Beneventi P., Kovacs L., Ruffini A.* // Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 1282.
62. Dumas P., Chabal Y. J., Higashi G. S. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 1124.
63. Юдин А. Н., Победимская Е. А., Терентьева Л. Е. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. С. 1715.
64. *Capelleti R., Beneventi P., Ruffini A.* // Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 1265.
65. *Beneventi P., Capelleti R., Kovacs L. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 6329.
66. Волков В. В., Каргин Ю. Ф., Хомич А. В. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. С. 827.
67. Хомич А. В., Волков В. В., Каргин Ю. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. С. 642.
68. *Egorysheva A. V., Burkov V. I., Kargin Yu. F., Volkov V. V.* // Inorganic Materials. 1997. V. 33. P. 574.
69. *Kargin Yu. F., Egorysheva A. V.* // Inorganic Materials. 1998. V. 34. P. 714.

## ОБ ЭФФЕКТЕ ГРАНИ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ БЕРИЛЛА

М. А. Михайлов, Т. В. Демина, О. Ю. Белозерова

### Введение

Ранее [1, 2] при изучении разновидностей кордиерита и структурно близких ему соединений (бериллиевого индиалита и берилла), полученных из раствора-расплава в сходных условиях, были описаны некоторые типы неоднородностей их физических характеристик и химического состава. При этом наряду с зональностью кристаллов, отражающей изменение их в процессе роста, для *некоторых* разновидностей были выявлены различия, связывающиеся с индивидуальными свойствами разноименных граней [3]. Так, для индивида кордиерит-индиалита (опорного образца, без специально введенных примесей) было установлено отличие пинакоида от призмы не только по величинам  $\Delta$ , угла  $2V$ , показателям преломления, твердости и параметрам элементарных ячеек, но и содержанию Si и Al [4]. Для пинакоида (индиалита) при  $C_{Si} = 4.76$  ат. ед. и  $C_{Al} = 4.10$  ат. ед. сумма этих компонентов составила 8.86 ат. ед., а для призмы (кордиерита) —  $C_{Si} = 4.85$  ат. ед.,  $C_{Al} = 4.07$  ат. ед.,  $C_{Si} + C_{Al} = 8.92$  ат. ед. Почеркнем, что это, как выяснилось из расчета погрешностей определения атомов в формулах ( $\Delta Kx^{Si} = \pm 0.06$  ат. ед. и  $\Delta Kx^{Al} = \pm 0.04$  ат. ед. [5]) позволяет говорить о различии разноименных пирамид роста по содержанию Si и Al лишь *на уровне тенденции*. Но заметим, что такого различия оказалось достаточно для формирования двух полиморфных соединений в рамках одного индивида (кордиерит-индиалита). Соотношение же *неполного* набора компонентов в призме и пинакоиде некоторых других *разновидностей* кордиерита (сформировавшихся в аналогичных с опорным образцом условиях) было оценено лишь качественно и представлено схематично [1]. Впоследствии [2] в *пинакоидах* кристаллов Cr-содержащих твердых растворов ряда кордиерит (индиалит)-бериллиевый индиалит были выявлены большие

содержания Si и Be, меньшие — Al, чем в призмах. Отметим, что приведенные выше содержания компонентов в разноименных пирамидах роста отвечают совокупностям *полихронных* слоев в них. Методика выделения проб для такого анализа (отбор материала из шлифов большого количества отдельных кристаллов) трудоемка, а результат практически неприменим для оценки эволюции характеристик кристаллов в процессе их формирования. Для берилла (синтезированного в близких условиях) такие исследования не проводились.

При поиске причин различия физических свойств разноименных пирамид роста рассматриваемых кристаллов представлялась очевидной необходимость количественной характеристики химического состава этих главных по объему макрочастей кристаллов. Причем, поскольку в *зональных* кристаллах величины физических характеристик изменяются от зоны к зоне, то понятно, что по соотношению компонентов необходимо было сопоставлять *одновременно образующиеся* слои, а не их полихронные совокупности. Здесь следует отметить, что интерес к оценкам подобного рода периодически возникает в приложении к различным минералам (см. «Обсуждение»), в том числе, и рассматриваемого типа. Например, в связи с реконструкцией истории роста (колумбийских «трэпиш»-изумрудов [6], бразильских близких к стехиометричным бериллов [7]), при выработке подходов к созданию способов выращивания максимально однородных кристаллов изумруда [8]. С другой стороны, несмотря на давнюю известность секториального тройникования в кордиеритах [9], многократно описанную секториальность бериллов, например [10] со ссылкой на многих авторов; [8, 11—14] сопоставительное исследование химических составов разноименных пирамид роста этих минералов, судя по оригинальным работам и справочным данным [15], практически не проводилось (за исключением упомянутой выше [7]).

Цель настоящей работы — количественное определение содержания видообразующих и примесных элементов, *одновременно встраивающихся* в пирамиды роста граней призмы

Таблица 1

**Распределение видообразующих элементов по позициям\*  
и симметрия идеальных соединений со структурой берилла**

Соединение	O <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>6</sub> '	X <sub>18</sub>	R	Пр. гр.
Кордиерит	Mg <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Si	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	O <sub>18</sub>	—	C <sub>3</sub> cm
Индиалит	Mg <sub>2</sub>	Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>		O <sub>18</sub>	—	P/6mcc
Берилл	Al <sub>2</sub>	Be <sub>3</sub>	Si <sub>6</sub>	O <sub>18</sub>	—	P/6mcc
Бериллиевый индиалит	Mg <sub>2</sub>	BeAl <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub>	O <sub>18</sub>	—	P/6mcc

**Примечание.** \*Использовано общепринятое обозначение структурных позиций [19].

и пинакоида некоторых разновидностей кордиерита, бериллиевого индиалита и берилла, полученных в сходных условиях.

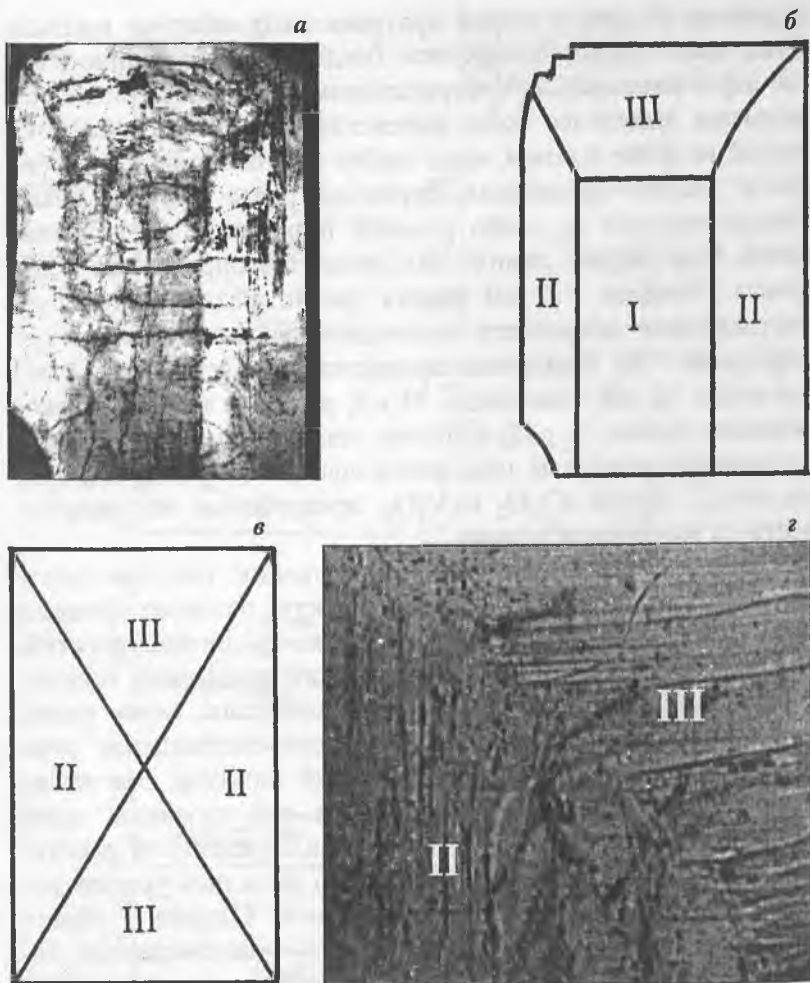
### Методика исследования и результаты

Выбор кордиерита, бериллиевого индиалита и берилла для исследования представлялся целесообразным в связи с тем, что в этих соединениях при одинаковом пространственном расположении одних и тех же структурных элементов (двух типов тетраэдров и октаэдра) заполнение позиций видообразующими катионами и симметрия имеет черты как сходства, так и различия (табл. 1). Это изначально предполагало *отличие* пирамид роста *однотипных* граней этих соединений по уровню накопления одних и тех же компонентов, а также *возможность* проявления «*эффекта грани*» [16], т. е. отличия разноименных граней каждого соединения по соотношений концентраций элементов.

Реализация близости условий формирования рассматриваемых соединений позволяла сопоставить специфику реакций их пирамид роста однотипных и разноименных граней на изменения химического состава питающей среды. Сходство условий получения исследованных кристаллов кордиеритов, индиалита, бериллов и бериллиевых индиалитов состоя-

ло в идентичности способа получения (из раствора в расплаве одного и того же растворителя — Mg, Ca/Cl, F-расплава — путем спонтанной кристаллизации при скорости снижения температуры в печи 1 град/ч), в одинаковости соотношений берилла (или кордиерита) и растворителя в исходных композициях, в использовании аналогичных (по квалификации) компонентов шихты, в т. ч. примесей-окислов ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  или  $Cr_2O_3$ ). Доля примеси в исходных шихтах составляла 3.3 мас. % (в случае кордиерита) либо 5 % (в случае берилла) относительно 100 % основного компонента (берилла или кордиерита).

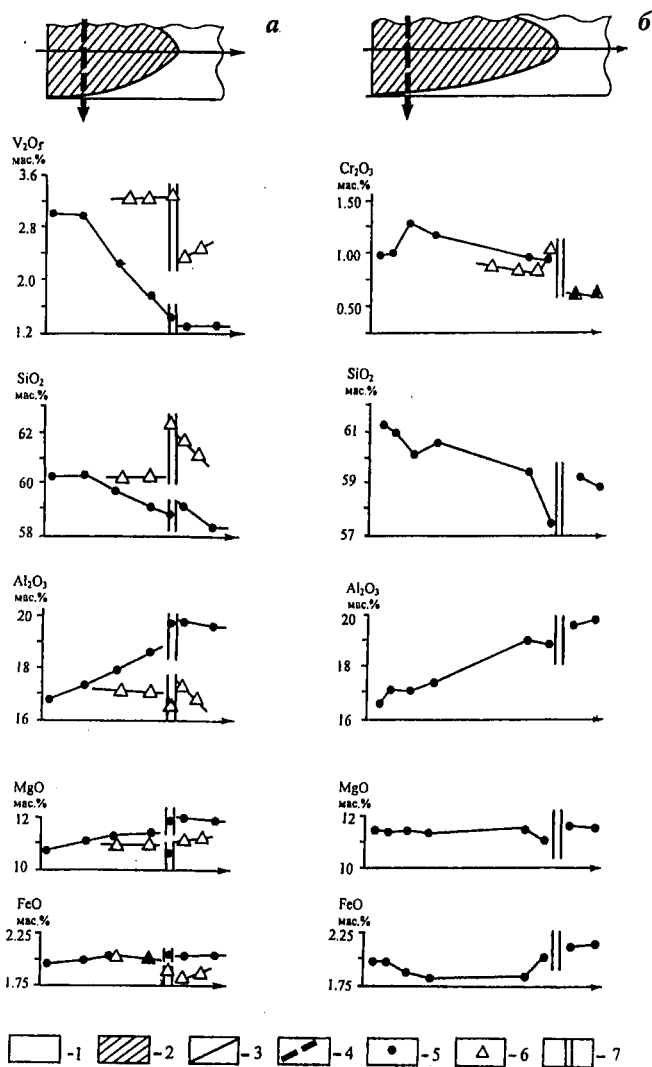
Характер синтезированных индивидов описан ранее [17]. Исследовались хорошо ограненные призматические монокристаллы *некоторых* разновидностей кордиеритов, бериллиевых индиалитов и бериллов, а также сростки последних двух и упоминавшиеся во введении индивиды индиалит-кордиерита. Габитус синтезированных кристаллов был представлен, в основном, гранями призмы и пинакоида, состав пирамид роста которых и изучался методами рентгеноспектрального микроанализа. В аншлифах, *параллельных* оси с кристаллов, с различной степенью отчетливости выделялись *три* области (рис. 1, а, б): центральная часть — однородный по цвету (и, как оказалось в дальнейшем, по концентрациям всех элементов) слой *призмы* (поле I), краевые части — зональные (иногда по окраске или ее интенсивности) секторы пирамид роста *призмы* (II) и *пинакоида* (III), сформировавшиеся после слоя I. В аншлифах, *перпендикулярных* оси с, наблюдались *две* области: центральная — однородный по цвету (химическому составу) слой *пинакоида*, краевая — 6 зональных секторов *призмы*. Разрезы через центр роста кристаллов (рис. 1, в) не исследовались. *Граница* между пинакоидом и призмой, ясно выделяемая в *шлифах* по наличию нитевидного межпирамидального шва, по ориентации штриховки (микрizonaльности, рис. 1, г), характеру погасания, в ряде случаев, по интенсивности окраски, в *аншлифах*, как правило, не обнаруживалась. Из всех исследованных разновидностей лишь в Ti-кордиерите (разрез перпендику-



**Рис. 1.** Анатомия исследованных кристаллов (на примере кордиерита):  
*a* — сечение кристалла параллельно оси *c*; увел. 6; николи —;  
*б* — схема сечения (*a*): I — изохронное поле в пирамиде роста грани призмы; II и III — поля в пирамидах роста граней призмы и пинакоида, соответственно, с хронологически последовательной микрозональностью;  
*в* — схема сечения идеального кристалла через центр роста параллельно оси *c* (структура «песочных часов»);  
*г* — граница между пирамидами роста граней призмы и пинакоида; увел. 70; II и III — аналогично обозначению в (*б*).

лярно оси *c*) ярко-розовый приграничный «ободок» призмы четко оконтуривал однородное бледное серовато-фиолетовое ядро-пинакоид, в V-бериллиевом индиалите (рис. 2, *a*) пинакоид выделялся более интенсивной желто-зеленой окраской на фоне призмы, явно слабее окрашенной, а в Ti-берилле лилово-фиолетовая пирамида роста призмы резко контрастировала со слабо розовой пирамидой роста пинакоида. Содержания химических элементов определяли в образцах размером 1–2 мм вблизи границ, разделяющих рассматриваемые макрочасти индивидов, на микроанализаторе Superprobe-733. Измерения проведены при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 20 нА, диаметр зонда 1 м, экспозиция съемки 10 с. В качестве стандартных образцов использованы минералы известного состава (оливин, пиропы, диопсид), оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , проверенные на гомогенность на микронном уровне.

Непосредственно во время выполнения рентгеноспектрального микроанализа граница между разными полями (рис. 1, *b*, *г*) выявлялась либо по скачку интенсивностей, либо по перегибу на линии концентраций примесных и видообразующих элементов (рис. 2). Кроме того, ясно видно (рис. 2, *a*), что в пограничной области соотношение концентраций элементов носит аномальный характер. Это также являлось признаком перехода линии сканирования через межпирамидальную границу. Как правило, маркером перехода из одной пирамиды роста в другую являлись уровни накопления специально введенной примеси. Однако, в области, наиболее близкой к центру роста V-разновидности бериллиевого индиалита, скачка концентрации специально введенной примеси (V, рис. 2, *a*) на границе пирамид практически не обнаружилось (в отличие от ситуации с хромом в Cr-разновидности, рис. 2, *b*). Тогда как на завершающих этапах формирования V-бериллиевого индиалита отличие разноименных пирамид роста по уровню накопления V (и других компонентов) значительно. Но в областях, приближенных к вершинам кристалла, поле II расположено близко к дефектной межпирамидальной границе и узко. В связи с



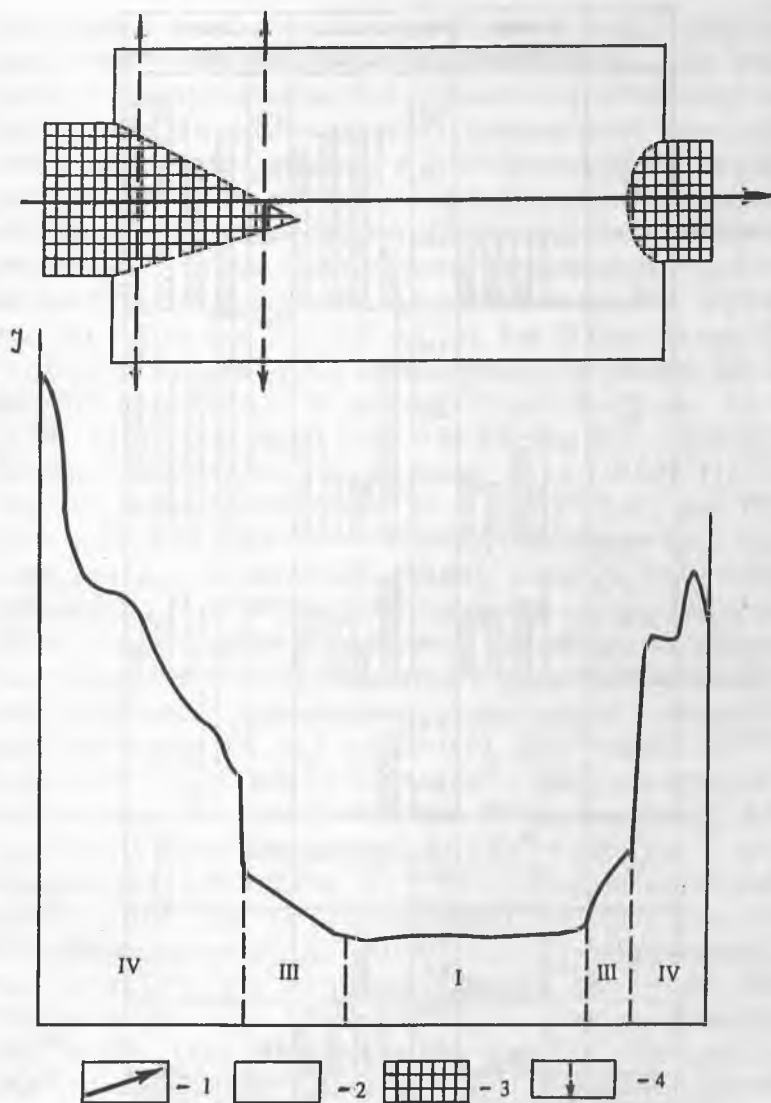
**Рис. 2.** Распределение химических элементов в пирамидах роста граней призмы (1) и пинакоида (2) по линиям сканирования параллельно (3) и перпендикулярно оси  $c$  (4) в V- (а) и Cr- (б) разновидностях бериллиевых индиалитов.

5 и 6 - значения содержания элемента на (3) и (4), соответственно. 7 - граница между пирамидами роста разноименных граней.

этими двумя особенностями в настоящем исследовании по химическому составу сопоставлялись слои разноименных граней, удаленные от центра роста и находящиеся в 70–100  $\mu$  от поверхности пинакоида (где ширина поля II составляла, как правило, 40–70  $\mu$ ). Эти слои близки к завершающей стадии формирования исследованных кристаллов. Поскольку исследовались *зональные* области II и III (значительно меняющие свой состав в процессе развития), то сравнению подлежали слои, *одновременно образующиеся* в разноименных пирамидах роста. Методика анализа таких слоев заключалась в последовательном определении содержаний всех компонентов в разных точках *при сканировании по изоконцентрам* (в поле II — параллельно грани призмы, а в поле III — параллельно грани пинакоида). При выявлении границы между бериллом и бериллиевым индиалитом *в их сростках* использовалось изображение в обратно-рассеянных электронах в режиме растрового электронного микроскопа. В этих *коаксиальных* сростках бериллиевых индиалитов и бериллов (рис. 3) одновременно образующиеся слои обеих фаз распространялись параллельно грани пинакоида. Поэтому для сопоставления этих слоев по химическому составу определялись содержания компонентов по обе стороны от межфазной границы (в 10–25  $\mu$  от нее) на линии сканирования (4) параллельно грани пинакоида.

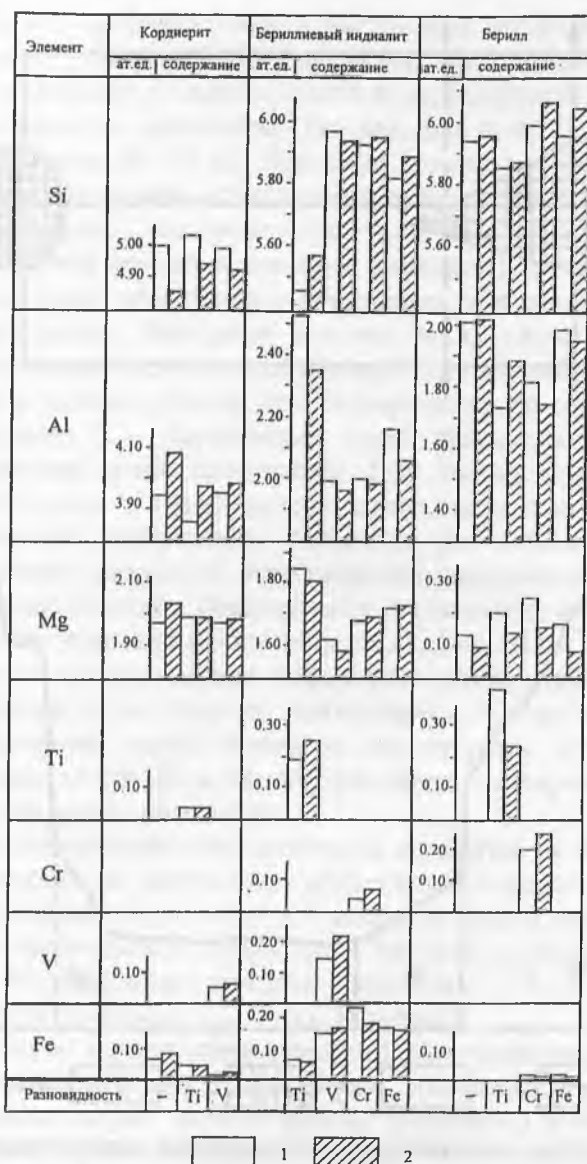
Расчет содержаний определяемых элементов и поправочных факторов на матричные эффекты выполнен методом РАР-коррекции. При этом в процедуру учета матричных эффектов включались содержания бериллия, определенные атомно-абсорбционным методом (аналитик — В. К. Халтуева, Институт геохимии СО РАН, Иркутск).

Результаты рентгеноспектрального микроанализа отдельных монокристаллов и индивида индиалит-кордиерита представлены на рис. 4. Эти данные приведены в необходимый для сопоставления вид [18] пересчетом массовых процентов на коэффициенты атомов в кристаллохимических формулах синтезированных соединений по общепринятой методике [20] на 18 кислородов. Особое внимание было уде-



**Рис. 3.** Схема качественного распределения концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вдоль линии сканирования (1) в коаксиальном сростке Cr-бериллиевого индиалита (2) и Cr-изумруда (3).

Обозначения I и III аналогичны рис. 1; IV - соответствует изумруду; 4 - линия сканирования при проведении количественного микроанализа.



**Рис. 4.** Содержания химических элементов в одновременно образующихся слоях пирамид роста граней призмы (1) и пинакоида (2). Прочерк в строке «разновидности» означает: примесь специально не вводилась.

лено оценке *значимости* обнаруженных различий в химическом составе *одновременно образующихся* слоев. На этом этапе (предварительном, без опробования нескольких образцов каждой разновидности) правильность определения содержаний элементов в исследуемых объектах оценена по одной из известных процедур: по стандартным образцам известного состава. *Относительная погрешность* результатов рентгеноспектрального микроанализа определена как  $[(C_{ам} - C_{оп})/C_{ам}] \times 100\%$  и составила для SiO<sub>2</sub> (при 68 мас. %) — (0.4 отн. %)—(1.5 отн. %), для Si (при 55 мас. %) — (0.3)—(1.5), для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в интервале содержаний 13—19 мас. %) — (0.33)—(2.43), для MgO (при 10—18 мас. %) — (2.18)—(1.18), для MgO (при 0.8—1.5 мас. %) — (20.00)—(22.55), для Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при 0.7—1.5 мас. %) — (10.00)—(12.77), для TiO<sub>2</sub> (при 2.00—5.70 мас. %) — (3.00)—(5.00), для TiO<sub>2</sub> (при 0.36—1.79 мас. %) — (5.00)—(10.61), для FeO (при 0.26—2.04 мас. %) — (5.00)—(20.00), для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (при 0.65—1.00 мас. %) — (10.00)—(15.00). На основе максимальных величин относительных погрешностей рассчитаны максимальные погрешности коэффициентов в формулах исследованных соединений. Для интервала концентраций кордиеритов они составили (ат. ед.)  $\Delta Kx^{Si} = 0.10$ ,  $\Delta Kx^{Al} = 0.10$ ,  $\Delta Kx^{Mg} = 0.04$ ,  $\Delta Kx^{Fe} = 0.003$ ,  $\Delta Kx^{Ti} = 0.004$ ,  $\Delta Kx^V = 0.004$ , для бериллиевых индиалитов —  $\Delta Kx^{Si} = 0.08$  (для Ti-разновидности), 0.09 (для Cr-, V-, Fe-разновидностей),  $\Delta Kx^{Al} = 0.06$  (для Ti-разновидности), 0.05 (для Cr-, V-, Fe-разновидностей),  $\Delta Kx^{Mg} = 0.04$  (для Ti-разновидности), 0.03 (для Cr-, V-, Fe-разновидностей),  $\Delta Kx^{Fe} = 0.004$  (для Ti-разновидности), 0.02 (для Cr-, V-, Fe-разновидностей),  $\Delta Kx^{Ti} = 0.02$  (для Ti-разновидности),  $\Delta Kx^V = 0.03$  (для V-разновидности),  $\Delta Kx^{Cr} = 0.01$  (для Cr-разновидности), для бериллов —  $\Delta Kx^{Si} = 0.09$  (для всех разновидностей),  $\Delta Kx^{Al} = 0.05$  (для номинально беспримесной разновидности),  $\Delta Kx^{Mg} = 0.04$  (для Ti-, Cr- и Fe-разновидностей),  $\Delta Kx^{Mg} = 0.06$  (для Cr-разновидности),  $\Delta Kx^{Mg} = 0.02$  (для остальных разновидностей),  $\Delta Kx^{Ti} = 0.01-0.02$  (для Ti-разновидности),  $\Delta Kx^{Cr} = 0.02-0.03$  (для Cr-разновидности). Понятно, что свидетельствовать о

*значимости* различия уровней накопления какого-либо элемента в пирамидах роста разных граней допустимо, если эта разница превышает погрешность более, чем в 2 раза и что для превращения выявленных тенденций в четко установленную закономерность необходимо понижать погрешность анализа.

Опишем наблюдающиеся соотношения компонентов в *одновременно формирующихся слоях* пирамид роста граней призмы и пинакоида некоторых разновидностей кордиерита, бериллиевого индиалита и берилла.

Видно (рис. 4), что соотношение концентраций Si и Al во всех исследованных *кордиеритах* *относительно*: пинакоид<sup>1</sup> более обогащен алюминием и обеднен кремнием по отношению к призме<sup>1</sup>. Но это можно констатировать лишь на уровне тенденции и в случае беспримесного индиалит-кордиерита, где разница *разноименных* пирамид по Si ( $\Delta Si$ ) составляет 0.15 ат. ед. и по Al ( $\Delta Al$ ) — 0.14 ат. ед., и в Ti- и V-кордиеритах ( $\Delta Si$  — 0.09 и 0.07 ат. ед., а  $\Delta Al$  — 0.11 и 0.04 ат. ед., соответственно), если опираться на погрешности анализа этих компонентов в кордиеритах. При этом  $C_{Mg}$  в пинакоиде беспримесного индивида (индиалите) на уровне тенденции выше ( $\Delta Mg = 0.06$ ), чем в призме (кордиерите), тогда как в Ti- и V-разновидностях содержание этого компонента практически одинаково. Специально введенные (Ti, V) и неконтролируемая (Fe) примеси встроились в *разноименные* пирамиды роста кордиерита практически без предпочтений.

В Ti-разновидности *бериллиевого индиалита* соотношение  $C_{Si}/C_{Al}$  *обратно* наблюдававшемуся в Ti-кордиерите (т. е. пинакоид более обогащен кремнием и обеднен алюминием), а титан вовлекается пинакоидом в большей степени, чем призмой (в отличие от Ti-кордиерита). Но если для Si эта закономерность установлена на уровне тенденции, то для Al и Ti об этом можно свидетельствовать уверенно (различия в

---

1 Здесь и далее вместо термина «пирамида роста грани пинакоида (или призмы)» будет использоваться, в основном, «пинакоид (или призма)».

уровне накопления превышают погрешности в 3 раза по обоим элементам). В Cr- и Fe-бериллиевом индиалите тип разницы в накоплении Si и Al призмой по отношению к пинакоиду тот же, что и в Ti-бериллиевом индиалите, хотя контрастность меньше (на уровне тенденции). В отличие от них в V-бериллиевом индиалите пинакоид вовлекает меньше кремния, чем призма (хотя  $\Delta Si$  меньше погрешности определения этого компонента), а по Al та же ситуация, что и в Cr- и Fe-бериллиевом индиалите. Магний в большем количестве (на уровне тенденции) накапливается в пинакоиде по отношению к призме в Ti- и V-бериллиевом индиалите, тогда как в Cr- и Fe-разновидностях этого соединения концентрации Mg практически одинаковы. Специально введенные V и Cr (как и Ti) вовлекаются гранью пинакоида бериллиевого индиалита в большем количестве, чем гранью призмы (различие превышает погрешности анализа по V — в 2,3, по Cr — в 3 раза), тогда как Fe только в Cr — разновидности предпочло накопиться в призме больше (в 3 раза выше погрешности), чем в пинакоиде.

В бериллах пирамиды роста рассматриваемых граней демонстрируют способности извлечения элементов из окружающего расплава в чем-то отличные, а в чем-то похожие на два предыдущих соединения. В опорном берилле (без специально введенных примесей), призма и пинакоид почти не отличаются по концентрациям Si и Al, а неконтролируемая примесь (Mg) склонна (на уровне тенденции) адсорбироваться в большем количестве в призме. В Ti-берилле так же, как и в опорном,  $C_{Si}$  в призме примерно равна  $C_{Si}$  в пинакоиде (что отлично и от Ti-кордиерита, и от Ti-бериллиевого индиалита), тогда как *призма* более обогащена Ti (разница концентраций примерно в 10 раз превышает погрешность) и Mg (на уровне тенденции), значительно (разница содержаний в 4 раза превышает погрешность) обеднена Al, *чем пинакоид*. Cr- и Fe-бериллы же сходны накоплением больших количеств Si в пинакоиде, а Al и Mg — в призме (все это — на уровне тенденции, кроме Mg в Fe-берилле, где разница превышает погрешность в 4 раза) При этом пи-

Содержания (ат. ед.) химических элементов  
в одновременно образующихся слоях в сростках  
некоторых разновидностей бериллиевого индиалита и берилла

Соединение	Стадия	Si	Al	Mg	Be	Cr	Fe
Cr-бериллиевый индиалит	I	5.60	2.67	1.81	0.81	0.04	0.10
Cr-изумруд		5.86	2.15	0.25	2.65	0.10	0.01
Cr-бериллиевый индиалит	II	5.96	2.01	1.78	1.07	0.08	0.08
Cr-изумруд		6.00	1.78	0.21	2.67	0.29	0.01
Fe-бериллиевый индиалит	II	5.82	2.12	1.79	1.21	—	0.15
Fe-берилл		5.87	2.10	0.21	2.90	—	0.01

**Примечания.** I — стадия, наиболее близкая к точке зарождения Cr-изумруда в Cr-бериллиевом индиалите; II — стадия, близкая к точке завершения совместного роста Cr-изумруда и Cr-бериллиевого индиалита.

накоид Cr-берилла предпочитает захватывать больше хрома, чем призма (разница в концентрации — 0.05 ат. ед. — превышает погрешность более чем в 2 раза).

В отличие от описанной выше *избирательности I типа* (характеризующей соотношения компонентов, *одновременно* входящих в *разноименные* пирамиды роста кристаллов какого-либо одного соединения) в проведенных экспериментах реализовалась *избирательность II типа* (демонстрирующая уровни содержаний компонентов, *одновременно* фиксирующихся в *двух изоструктурных* соединениях, растущих *совместно* в одном направлении). Этот тип проявился в случае коаксиального (вдоль оси *c*) *одновременного* роста бериллиевого индиалита и эпитаксиально встроившегося в его пинакоид берилла (рис. в присутствии специально введенных примесей Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, табл. 2). Видно, что каждая кристаллическая фаза сохранила свои предпочтения в уровне извлечения компонентов из питающей среды, в том числе, и вблизи межфазной границы. Причем граничат здесь слои *пинакоида* бериллиевого индиалита и, видимо, тонкого слоя призмы берилла (что является предметом дальнейшего изу-

чения). Сопоставление этих соотношений компонентов на разных стадиях развития Cr-разновидностей бериллиевого индиалита и берилла показало, что в процессе их совместного роста практически исчезает *разница* между ними по  $C_{Si}$ , вдвое уменьшается по  $C_{Al}$ , почти не меняется по  $C_{Mg}$  и  $C_{Fe}$ , уменьшается по  $C_{Be}$  и увеличивается по  $C_{Cr}$ .

### Обсуждение

Проведенное исследование широкого набора соединений одного и того же структурного типа позволяет констатировать, что *избирательность I типа* наиболее контрастно проявилась в берилле (по отношению к специально введенным Ti и Cr, неконтролируемой примеси Mg в Fe-разновидности и видообразующему Al в Ti-разности) и в бериллиевом индиалите (также по отношению к специально введенным Ti, Cr или V и видообразующему Al в Ti-разновидности). Причем, участие видообразующего Al в рассматриваемом эффекте в обоих этих соединениях вызывается внедрением титана и большой изоморфной емкостью октаэдрической позиции по отношению к этому примесному элементу [20]. Наблюдающиеся же различия в накоплении других элементов *разноименными* пирамидами роста во всех соединениях в большинстве случаев еще следует в будущем подтвердить анализом с меньшими погрешностями. Для кордиерита это касается всех исследованных образцов.

С другой стороны, здесь следует отметить, что в системе «кордиерит—Mg, Ca/Cl, F—расплав—nBeO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» сформировались изометричные кристаллы Cr-бериллиевого индиалита, где указанная выше разница в накоплении компонентов *разноименными* пирамидами роста не обнаружилась (судя по предварительным качественным кривым распределения элементов). Это предполагает возможность ситуаций, при которых описанные выше соотношения могут и не проявиться (при соответствующем подборе условий роста кристаллов).

*Избирательность II типа* в плане предпринятого исследования интересна в двух аспектах. Во-первых, реализация этого явления и показывает, что условия проведенных экспериментов (скорость охлаждения раствора-расплава, скорости диффузии всех компонентов в неподвижном пограничном слое раствора, покрывающего растущую грань [16]) были в общем-то достаточны для проявления перераспределения одних и тех же компонентов в соответствии с различием адсорбционных свойств развивающихся поверхностей берилла и бериллиевого индиалита. Это и позволило каждой кристаллической фазе реализовать свои предпочтения в уровне извлечения компонентов из питающей среды (табл. 2). Таким образом, это косвенно показывает на отсутствие общих ростовых ограничений для проявления избирательности I типа. Но наиболее интересным, на наш взгляд, является второй аспект. Он состоит в констатации факта, что совместный рост берилла и бериллиевого индиалита в сростке описанного типа (рис. 3) означает наличие *одновременности* потоков *тетраэдрических* групп  $AlO_4$  (или комплексов их включающих) к грани пинакоида бериллиевого индиалита, а *октаэдрических*  $AlO_6$  — к поверхности берилла. Но что несомненно, реализация избирательности II типа доказывает *одновременное* присутствие в расплаве групп  $AlO_4$  и  $AlO_6$  (или комплексов их включающих), избирательно встраивающихся в собственные фазы (БИ и берилл, соответственно).

Особо следует подчеркнуть проявление аномальности соотношений концентраций элементов в области границы между пирамидами роста, проиллюстрированной на рис. 2, а. В этом не исключается участие так называемого сэндвич-эффекта. Однако в ряде случаев, характер аномальности не может быть объяснен «сэндвич-эффектом», порожденным наслаиванием двух разнородных слоев (призмы и пинакоида, в нашем случае) в анализируемой области. Несомненно, фазовая, химическая и структурная характеристики пограничной области требуют особого исследования, более ло-

кальными, нежели рентгеноспектральный микроанализ, методами.

В заключение следует отметить, что актуальность исследований, аналогичных настоящей работе, на наш взгляд, подчеркивается исследованием секториальности как явления не только в специальных работах [16, 21–23], но и в минералогических работах общего плана [18], по конкретным минералам (в бериллах — см. выше, «введение»; в турмалинах [23] (со ссылкой на Spangenberg, Neuhaus, 1930), [24]; в таусоните [25]; в алмазе [26]; в слюдах [Воронцова и др., 1996]; в клинопироксенах [27]; в ставролите [28]), в обобщениях онтогенической направленности [29, 30], в геохимии твердого тела, например, [32], при осмыслении явлений порядок–беспорядок например, [3], при синтезе и росте кристаллов (в изумрудах, см. выше, «введение»; в александритах [Цветков и др., 1999], в иттрий–алюминиевых гранатах [16]), в кристаллах азотнокислого свинца [23] (со ссылкой на Wulff, 1879).

## Выводы

1. Описано проявление *избирательности I типа* (характеризующей соотношения компонентов, *одновременно* входящих в *разноименные* пирамиды роста кристаллов какого-либо *одного* соединения со структурой берилла) и *избирательности II типа* (демонстрирующей уровни содержания компонентов, *одновременно* фиксирующихся в изоструктурных берилле и бериллиевом индиалите, растущих *совместно* в одном направлении).

2. Установлены черты отличия и подобия пирамид роста пинакоида и призмы некоторых разновидностей кордиерита, бериллиевого индиалита и берилла по извлечению одних и тех же компонентов (видообразующих и примесных) из среды минералообразования.

3. Показано, что во *всех* исследованных образцах *одновременно* растущие слои призмы и пинакоида, как правило, различаются по соотношению компонентов. Однако проявление

«эффекта грани» достаточно надежно выявлено в берилле (по отношению к специально введенным Ti и Cr и неконтролируемой примеси Mg) и в бериллиевом индиалите (также к примесям Ti, Cr или V). В кордиерите же и во всех других случаях это различие констатировано на уровне тенденции.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (грант по проекту № 98-05-64292).

### Список литературы

1. Демина Т. В. Кристаллохимические особенности и физические свойства синтезированного кордиерита // ЗВМО. 1980. Вып. 1. С. 37—49.
2. Михайлов М. А., Демина Т. В. Изменение составов и метрики элементарных ячеек в рядах твердых растворов бериллиевый индиалита, кордиерита и берилла // ЗВМО. 1998. № 3. С. 22—37.
3. Цилюбер Л. И., Самойлович М. И., Демина Т. В., Бобр-Сергеев А. А. Влияние симметрии граней на структурное упорядочение алюминия в кристаллах кордиерита // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 2. С. 354—358.
4. Демина Т. В., Афонина Г. Г. О вариативности угла оптических осей в кордиеритах // ЗВМО. 1994. № 6. с. 59—76.
5. Демина Т. В. Влияние среды минералообразования на состав, свойства и морфологию кристаллов синтезированного кордиерита. ЗВМО. Вып. 4. 1990. С. 75—83.
6. Nassau K., Jackson K. A. Trapiche emerald from Chivor and Muzo, Colombia // Am. Mineral., 1970. V. 55. P. 416—427.
7. Scandale E., Lucchesi S. Growth and sector zoning in beryl crystal // Eur. J. Mineral., 2000. V. 12. P. 357—366.
8. Ткаченко А. А. Строение кристаллов изумруда, выращенных флюсовым методом // Выращивание кристаллов бериллиевых минералов и исследование их свойств, Новосибирск: ИГиГ СО РАН, 1980. С. 41—44.
9. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 526 с.
10. Феклищев В. Г. Берилл. М.: Наука, 1964. 125 с.
11. Ольшанский В. М. О находке аквамарина в золото кварцевых жилах Каральвеевского месторождения (Западная Чукотка) // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 5. С. 1208—1209.

12. *Schiffman C.A.* Unusual emeralds // *J. Gem.* 1968. V. 11. № 4.
13. *Tripp E.J., Hernandez I.H.* The complete trapiche emerald picture // *Lapidary J.* 1970, April.
14. *O'Donogue M.J.* Trapiche emerald // *J. Gem.* 1971. V. 12. № 8. P. 329–332.
15. Минералы. Справочник. Т. III. Вып. 2. М.: Наука. 1981. 613 с.
16. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Бадасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
17. *Демина Т. В., Михайлов М. А.* О связи анатомии кристаллов и оптических аномалий в соединениях структурного типа берилла // Тр. IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 455–472.
18. *Булах А. Г.* Микромир минералов: границы, объекты, явления. ЗВМО. 1998. № 5. С. 124–134.
19. *Бакаши В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В.* // О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов – Докл. АН СССР, 1967. Т. 173. № 6. С. 1404–1407.
20. *Михайлов М. А.* Кристаллизация и кристаллохимические особенности соединений со структурой берилла в системе «берилл— $MgF_2$ — $CaCl_2$ » – Автореф. дисс... канд. г.-м. н. Новосибирск, 1984.
21. *Шубников А. В.* Симметрия и физические свойства пирамид роста // Кристаллография. 1961. Т. 6. Вып. 3.
22. *Григорьев Д. П.* Расширение понятия о констигунции минералов // Кристаллография и минералогия / Труды федоровской юбилейной сессии, Л.: ЛГИ, 1972. С. 28–39.
23. *Леммлейн Г. Г.* Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 327 с.
24. *Dietrich R.V.* The tourmaline group. New York, 1985, 230 с.
25. *Воробьев Е. И., Конев А. А., Малышенок Ю. В.* Таусонит. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1987. 142 с.
26. *Софронов С. В., Миронов В. П.* Оптическая анизотропия пирамид (111) в алмазе // Геол., закономерности размещения, методы прогностир. и поисков месторождений алмазов: Мат-лы науч.-практ. конф., 1998. Мирный. С. 193.
27. *Wass S.Y.* The origin and petrogenetic significance of hour-glass zoning in titaniferous clinopyroxenes – *Miner. Mag.*, 1973. V. 39, № 302. P. 133–144.
28. *Hollister L.S., Bence A.E.* Staurolite: sectoral compositional variations // *Science*, 1967, v.158, № 3804, p. 1053–1056.

29. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогенез минералов. М.: Наука. 1975. 339 с.
30. *Петровская Н. В.* Неоднородность минералов — один из важнейших вопросов современной минералогии // В кн.: «Неоднородность минералов и рост кристаллов». М.: Наука, 1980. С. 3—10.
31. *Сергеев В. Н.* Анатомия минеральных индивидов и агрегатов в развитии представлений о эволюции кристаллического вещества земной коры // Тез. докл. пленар. засед. 3 Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». Москва, 1997. Т. 1. С. 129.
32. *Таусон В. Л., Акимов В. В.* О смесимости компонентов в системах с твердыми растворами, представленными растущими реальными кристаллами // Тез. Докл. IX Нац. конф. по росту кристаллов, 2000. С. 545.
33. *Цветков Е. Г., Рылов Г. М., Юркин А. М.* Роль дислокационных образований в релаксации локальных напряжений, вызванных структурной неоднородностью кристаллов // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 2. С. 308—316.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗУМРУДА В УСЛОВИЯХ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ТЕПЛОвого ПОЛЯ

А. Е. Кох

## Введение

В работах [1—5] была предложена, обоснована и приведены примеры осуществления оригинальной идеи выращивания кристаллов в азимутально-распределенных стационарных и вращающихся (Heat Field Rotation Method — HFRM) тепловых полях. Суть HFRM-метода заключается в создании циклически вращающегося теплового фронта (бегущей тепловой волны) на внешних стенках ростового тигля или кристаллизатора, в результате чего в этих сосудах возбуждаются вынужденные, с азимутальной составляющей скорости, течения жидкости и создается колебательный температурный режим в зоне роста кристалла. Привлекательность HFRM заключается в возможности бесконтактного управления тепломассопереносом в кристаллизационной среде. Очевидно, что весьма интересно было бы приложить данный метод к выращиванию кристаллов в гидротермальных условиях, где практически исключаются всякие методы активного, контактного воздействия на процессы тепломассопереноса. Оптимальные условия здесь достигаются подбором температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации, установкой внутри автоклавов мембран, диафрагм и струенаправляющих трубок [6].

В данной работе описаны первые шаги применения HFRM к выращиванию кристаллов изумруда в гидротермальных условиях. История получения кристаллов гидротермального изумруда насчитывает несколько десятилетий и имеет «confusing» характер [7]. После первых пионерских работ в 70—80-е годы наступило «затишье», очевидным образом связанное с решением главных вопросов технологии (были определены составы растворов и РТ условия процесса [8]) и, как следствие, с высокой степенью коммерциализации данного кристалла. В последние годы, тем не менее,

число публикаций, посвященных исследованию условий выращивания гидротермального изумруда, стало увеличиваться. Вероятно, это связано с «застоем» в совершенствовании достигнутого уровня получения гидротермального изумруда, несмотря на то, что, на сегодняшний день, технология получения гидротермального изумруда в стационарных тепловых полях по своему развитию уступает, пожалуй, только гидротермальному кварцу. Это и определило выбор данного кристалла в качестве модельного для апробирования метода HFRM для гидротермального процесса.

Очевидно, следует считать, что на сегодняшний день не существует достаточно определенной и доказанной точки зрения на процессы тепломассопереноса в гидротермальной кристаллизационной среде. В работе [9] «*a transport model for hydrothermal growth and the possible flow structure in an autoclave are presented. The authors suppose that the convective system for hydrothermal growth can be considered as a composite fluid and porous layer and the flow in the nutrient bed can be modeled using the Darcy—Brinkman—Forchheimer formulation*». Результатом модельных экспериментов данной работы являются расчетные конфигурации тепловых полей и конвективных потоков внутри автоклава. Причем последние имеют стационарный ламинарный характер.

В работе Томаса и др. [10], кстати, на примере изумруда, приводятся данные в подтверждение пульсационного характера гидротермального процесса в условиях стационарного и стабильного ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) внешнего теплового поля. Пульсационность процесса, по мнению авторов, заключается в спорадическом образовании внутри автоклава перегретых и переохлажденных струй. Данная пульсационность приводит к турбулентному характеру конвекции и сопровождается колебаниями температуры внутри автоклава с амплитудой до  $0.7^\circ\text{C}$ , что, как считают авторы, и приводит к формированию периодически построенных полосчатых кристаллов изумруда. В пользу такого рассмотрения говорят также данные работы Кирдяшкина и др. [11], в которой гидродинамика в вертикальном цилиндрическом автоклаве при выращивании

кристаллов гидротермальным методом рассматривается как тепловые гравитационные течения в вертикальных слоях в условиях неустойчивой стратификации. При этом наложение условия неустойчивой стратификации по высоте вертикального слоя вносит существенную особенность в структуру тепловых гравитационных течений, вызывая турбулентный режим течения при относительно малых значениях числа Рэлея ( $Ra$ ), порядка  $10^{-5}$ – $10^{-9}$ . Тогда как без данного условия развитый турбулентный режим наступает при  $Ra = 10^{-10}$ .

Природа пульсационного тепломассообмена между зонами растворения и роста заложена в противоречивости движущих сил гидротермальных гидродинамических процессов: с одной стороны — это действие сил плавучести вследствие более высокой температуры в нижней части автоклава — зоне растворения; с другой — противодействие всплыванию вследствие повышения концентрации растворяемого компонента в растворе, опять же, в зоне растворения. Данная противоречивость приводит к кризисным, накопительным, спорадически разрешаемым явлениям (подобно кипению) и, как следствие, к пульсационности и турбулентности гидродинамического гидротермального процесса.

### **Постановка задачи**

Идея выращивания кристаллов гидротермальным способом во вращающемся тепловом поле заключается в создании автоколебательного регулярного режима конвекции, что могло бы привести к управляемости (регуляризации) процесса и, следовательно, к возможности оптимизации процесса выращивания более однородных и структурно более совершенных кристаллов. Иными словами, цель данной работы состоит в оценке применимости HFRM к выращиванию кристаллов гидротермальным методом.

Интуитивно можно предположить два аспекта влияния вращающегося теплового поля на процессы внутри автоклава:

1) Более интенсивное растворение в нижней зоне в результате усиления конвективного режима и 2) упорядочение (регуляризация) структуры течений в зоне кристаллизации и, как следствие, формирование структурно более совершенного кристалла.

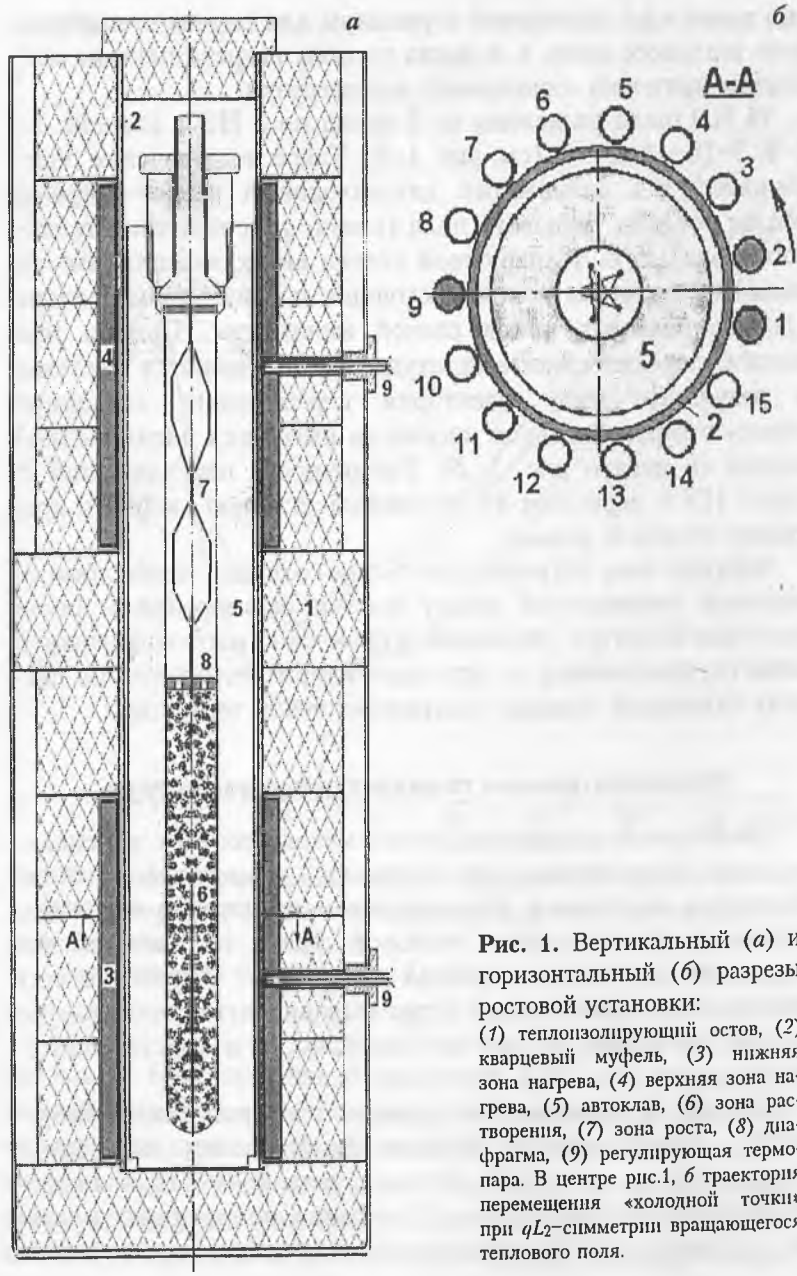
Очевидно, что каждый из этих аспектов в отдельности может существенно повлиять на развитие гидротермального метода выращивания многих кристаллов, и не только изумруда.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований для первого случая, т. е. вращение теплового поля производилось только в нижней зоне — зоне растворения шихты.

### **Экспериментальная установка**

Схема установки показана на рис. 1. Основу установки представляет прецизионная двухзонная нагревательная печь с вертикальным расположением 15 нагревательных элементов (НЭ) в каждой зоне. Диаметр муфеля печи 90 мм. Длина нагревательных элементов, т. е. ширина зоны нагрева равна 19 см для обеих зон. Стальной автоклав (марка стали 12Х18Н9Т) диаметром 80 мм с толщиной стенок 25—28 мм устанавливается внутри печи. В качестве теплоизоляционного материала крышки и остова печи был использован шамотный кирпич ультралегковес.

Схема терморегулирования подробно описана в [2]. Сигналом отрицательной обратной связи нижней зоны нагрева является э. д. с. дифференциальной платина-платинородиевой термопары, состоящей из 15 рабочих спаев, находящихся между нагревательными элементами печи (на рисунке показан только один спай термопары). Такая конструкция регулирующей термопары обеспечивает устойчивое поддержание средней температуры при динамическом режиме подключения нагревательных элементов. Суммарная э. д. с. такой дифференциальной термопары, состоящей из нечетного числа рабочих спаев, с точностью до ошибки регулирова-



**Рис. 1.** Вертикальный (а) и горизонтальный (б) разрезы ростовой установки:

(1) теплоизолирующий остов, (2) кварцевый муфель, (3) нижняя зона нагрева, (4) верхняя зона нагрева, (5) автоклав, (6) зона растворения, (7) зона роста, (8) диафрагма, (9) регулирующая термопара. В центре рис.1, б траектория перемещения «холодной точки» при  $qL_2$ -симметрии вращающегося теплового поля.

ния равна э.д.с. одинарной термопары для случая стационарного теплового поля, т. е. когда по всем нагревательным элементам протекает одинаковый ток нагрузки.

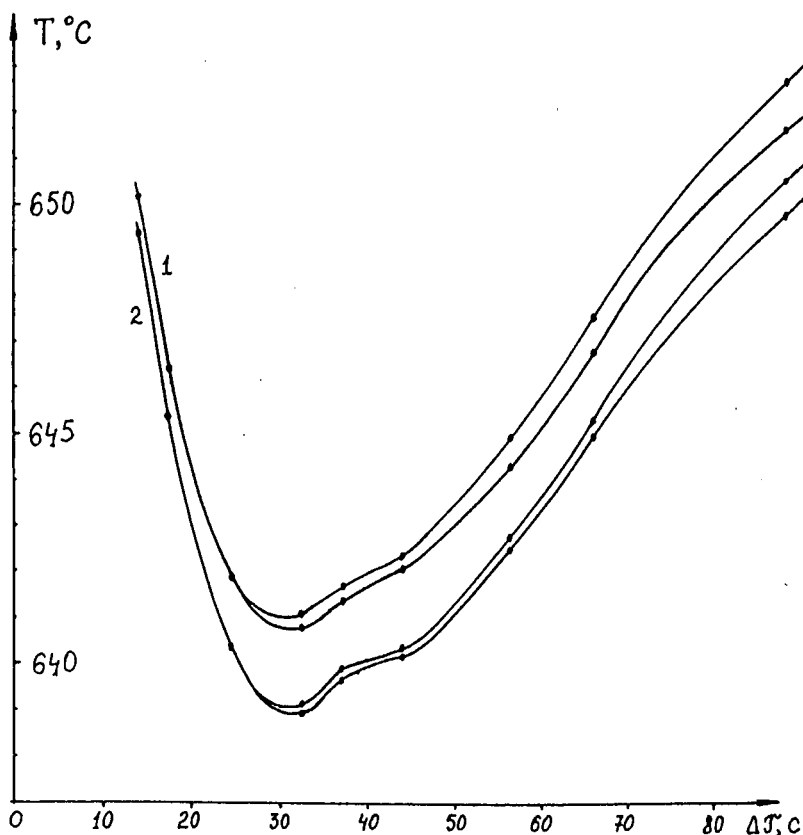
15 НЭ были разделены на 5 групп по 3 НЭ в каждой: 1–2–9, 3–10–11 и т. д. (см. рис. 1, б). Такое подключение обеспечивает, так называемый двухзаходовый асимметричный режим ротации теплового поля (квази- $qL_2$  симметрия теплового поля), т. е. по наружной стенке автоклава циклически движется тепловая волна, состоящая из двух диаметрально противоположных пиков разной амплитуды. Причем при каждом переключении амплитуды пиков меняются местами, в результате чего траектория перемещения «холодной точки» в горизонтальной плоскости имеет вид пятиконечной звезды (в центре рис. 1, б). Ритмичность переключения  $N$  групп НЭ с периодом  $\Delta t$  определяет угловую скорость вращения тепловой волны.

Верхняя зона нагрева служит для создания необходимого перепада температуры между зонами растворения и роста кристаллов внутри автоклава. Управление нагревом верхней зоны осуществляется от отдельного терморегулятора по сигналу одинарной платина-платинородиевой термопары.

### **Предварительные температурные измерения**

Особенность гидротермального метода состоит в использовании толстостенных металлических, герметически закрывающихся автоклавов. Первым делом предстояло выяснить: может ли вращающийся тепловой фронт на внешней поверхности автоклава «пробить» его толстые стенки. То есть выяснить, в какой степени будет выравниваться температура внутри автоклава за счет его массивности и толстостенности.

На рис. 2 представлены данные температурных измерений в горизонтальном сечении  $A-A$  вблизи внутренней стенки (1) и в центре (2) автоклава в зависимости от периода ротации теплового поля. Измерения проводились платина-платинородиевой термопарой, внутреннее пространство



**Рис. 2.** Температурный режим внутри «пустого» автоклава в сечении  $\Delta-\Delta$  в зависимости от периода переключения  $\Delta t$  групп нагревательных элементов:

1 — вблизи внутренней стенки автоклава, 2 — на оси автоклава.

автоклава было заполнено кирпичом УЛВ для подавления конвективного теплообмена в процессе измерений. Вид температурных кривых свидетельствует о теплопередаче от НЭ к автоклаву в зависимости от периода ротации теплового поля, а объяснение наличия на них точек-минимумов заслуживает специального рассмотрения. Здесь мы ограничимся

констатацией того факта, что при малом периоде ротации тепловое поле практически является стационарным и обладает цилиндрической симметрией  $L_{\infty}$ . При периоде переключения  $\Delta\tau = 25$  с внутри автоклава начинают регистрироваться колебания температуры, а при дальнейшем увеличении периода ротации амплитуды колебаний температуры как вблизи внутренней стенки, так и на оси автоклава возрастают — симметрия теплового поля трансформируется в квази- $qL_2$ .

### Экспериментальная процедура и результаты

Эксперименты по выращиванию кристаллов изумруда осуществлялись при перекристаллизации в гидротермальных условиях шихты природного берилла из месторождения Изумрудные Копи (Урал). Максимальные температуры ( $640-650^{\circ}\text{C}$ ) в нижней зоне растворения определялись прочностными свойствами автоклавов. Кристаллизационная среда состояла из кислых фторидных и хлоридных растворов сложного химического состава. Давление в диапазоне  $1200-1500$  атм было обусловлено заполнением автоклава расчетным количеством водного раствора. Затравочные пластины из синтетического изумруда и природного берилла были ориентированы по (5.5.10.6). Зоны растворения и кристаллизации были разделены металлической диафрагмой с двумя отверстиями. Назначение диафрагмы состоит в более контрастном разделении температуры между зонами растворения и кристаллизации.

При выращивании кристаллов изумруда в стационарном тепловом поле с температурой в зоне растворения около  $645 \pm 5^{\circ}\text{C}$  и  $580 \pm 10^{\circ}\text{C}$  в зоне кристаллизации длительность ростового цикла занимает около  $45 \pm 5$  сут в зависимости от температурного перепада между зонами растворения и кристаллизации. При такой длительности обеспечивается практически полный массоперенос и перекристаллизация шихты на затравки.

Было проведено три эксперимента при вращении теплового поля вокруг зоны растворения с периодом  $T = 5 \times 32$  с. При таком периоде амплитуда колебаний температуры внутри автоклава в соответствии с графиком на рис. 2 должна быть равной  $0,4^\circ\text{C}$  вблизи внутренней стенки автоклава и  $0,25^\circ\text{C}$  в центре. Средняя температура в зоне кристаллизации оставалась постоянной и была равна  $580^\circ\text{C}$ . Средняя температура в зоне растворения принимала следующие значения:  $635$ ,  $630$  и  $625^\circ\text{C}$ . Длительность всех трех опытов составляла 32 сут.

Во всех трех опытах осуществился практически полный массоперенос и перекристаллизация шихты на затравки. Образовавшиеся кристаллы изумруда в первом эксперименте имели невысокое качество (3 категория), в них визуально наблюдалась трещиноватость и свилеватость, а также ростовая полосчатость, параллельная поверхности затравочных кристаллов. В первом опыте наблюдалось также образование паразитных кристаллов, что свидетельствует о высоком пересыщении гидротермального раствора. Качество кристаллов во втором и третьем опытах было более высоким (2 категория) со значительными (до нескольких куб. см) участками без визуально обнаруживаемой трещиноватости и свилеватости. Для этих опытов была характерна высокая степень ограничения образовавшихся кристаллов.

### **Выводы**

Первые опыты по применению метода вращения теплового поля для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях показали, что процесс растворения шихты и массоперенос существенно активизируются. При одинаковых температурах в зоне растворения и кристаллизации процесс массопереноса под воздействием вращающегося теплового поля протекает по крайней мере в 1,5 раза быстрее, чем при выращивании в стационарных и стабильных тепловых полях. Это дает возможность осуществлять ростовые про-

цессы при более низких температурах, что будет способствовать увеличению срока службы автоклавов.

Из результатов данной работы следует, что большой интерес представляют дальнейшие исследования как по линии дальнейшего уменьшения средней температуры в зоне растворения, так и по созданию условий вращающегося теплового поля в зоне роста кристаллов. При этом исследование влияния величин периода ротации и амплитуды тепловой волны на динамику и кинетику протекания процессов внутри автоклава и, следовательно, на качество образующихся кристаллов, представляет большой научный и практический интерес.

### Список литературы

1. *Кох А. Е., Кононова Н. Г., Мокрушиков П. В.* Управление тепловым полем и процессом конвекции при выращивании кристаллов // В кн.: Труды IV Межд. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», т. 1. 18—22 окт. 1999 г., Александров: ВНИИСИМС. С. 234—256.
2. *Кох А. Е., Кох В. Е., Кононова Н. Г.* Установка для выращивания кристаллов в условиях вращения теплового поля // ПТЭ. 2000. № 1. С. 157—160.
3. *Kokh A. E., Kononova N. G.* // Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid-State Electronics. 2000. V. 44. № 5. P. 819—824.
4. *Kokh A. E., Kononova N. G., Mokruchnikov P. V.* // An azimuthal pattern of heat field in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth // J. Crystal Growth. 2000. V. 216. № 1—4. P. 359—362.
5. *Kokh A. E., Kononova N. G., Kokh V. E.* // Решение о выдаче патента РФ по заявке № 99110643 с приоритетом от 11.05.1999 г.
6. *Пополитов В. И., Литвин Б. Н.* // Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1986. 192 с.
7. *Nassau K.* // Synthetic emerald: the confusing history and the current technologies. J. Crystal Growth. 1976. V. 35. P. 211—222.
8. *Букин Г. В., Годовиков А. А., Клячкин В. А., Соболев В. С.* // Методы выращивания кристаллов изумруда // В сб.: «Рост кристаллов». Т. 13. М.: Наука, 1980. С. 215—223.

9. *Chen O. S., Prasad V., Chatterjee A., Larkin J.* A porous media-based transport model for hydrothermal growth // *J. Crystal Growth*. 1999. V. 198/199. P. 710—715.
10. *Thomas V. G., Demin S. P., Foursenko D. A., Bekker T. B.* Pulsation processes at hydrothermal crystal growth (beryl as example) // *J. Crystal Growth*. 1999. V. 206. P. 203—214.
11. *Кирдяшкин А. Г., Фурсеико Д. А., Фурсеико И. Б.* Турбулентная свободная конвекция в вертикальном плоском слое в условиях неустойчивой стратификации // *ПМТФ*. 1994. № 1. С. 42—48.

## РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИКОРА

*Л. И. Казакова, А. С. Потапов, П. А. Родной, С. А. Смирнова*

Монокристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , или тикора, используют в качестве рабочего тела мощных перестраиваемых лазеров в диапазоне 600—1000 нм [1]. Появились также сообщения о возможности применения тикора в качестве сцинтилляционного материала [2]. В последнее время ведется поиск сцинтилляторов, излучающих в длинноволновой области спектра, поскольку они могут быть использованы в сочетании с полупроводниковыми фотодетекторами. Отсюда вытекает интерес к изучению люминесцентных характеристик  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  при высокоэнергетическом возбуждении.

В настоящей работе исследованы спектрально-кинетические характеристики люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  при рентгеновском возбуждении. Кристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  выращивались методом горизонтальной направленной кристаллизации в вакууме и в аргон-углеродной среде (в сильно восстановительных условиях) со скоростями 1.5—6 мм/ч. Метод позволяет получить прозрачные кристаллы с концентрацией титана до 0.2 мас. %. Измеренное отношение коэффициентов поглощения в областях 490 нм и 800 нм, характеризующее отношение концентрации  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  в кристалле, составило ~200 для образца  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  (0.07 мас. %).

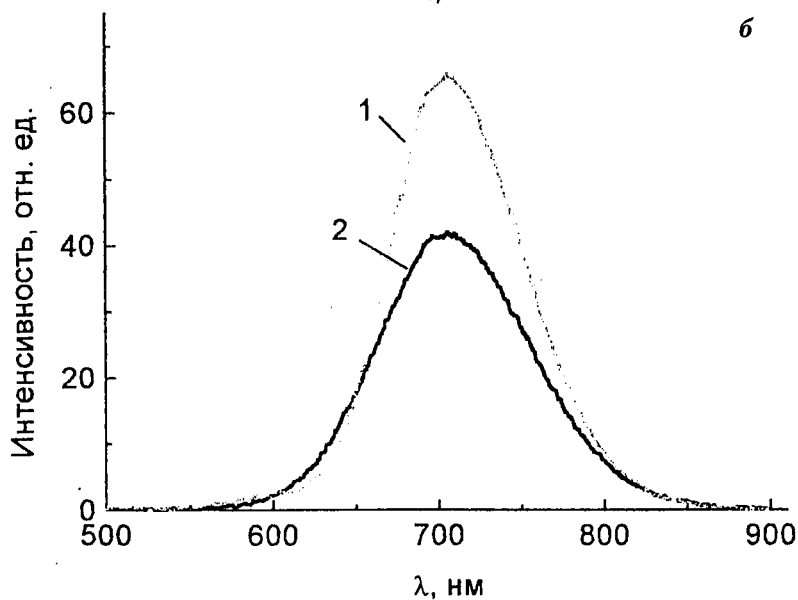
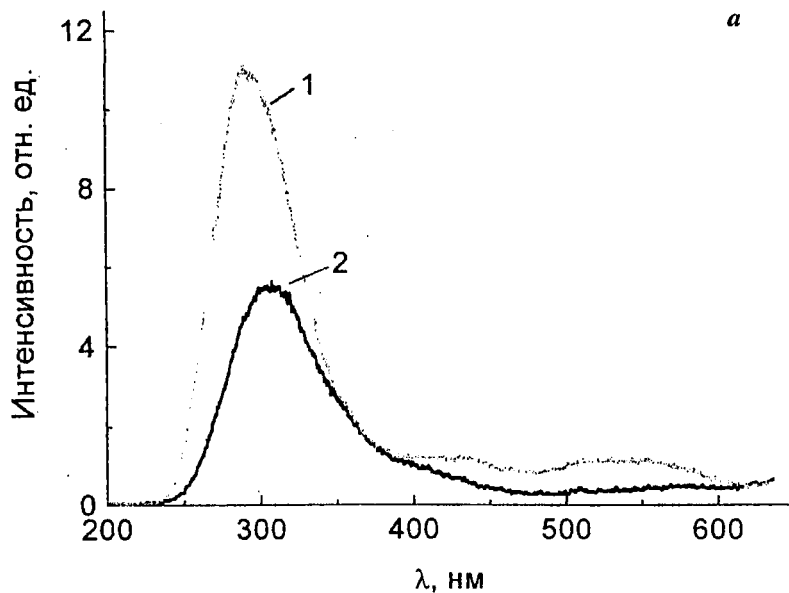
Измерение характеристик люминесценции проводилось на двух установках: с источником непрерывного рентгеновского излучения (35 кВ, 15 мА, W анод) и с источником коротких (~1 нс) рентгеновских (35 кВ, 0.5 А) импульсов с частотой следования до 20 кГц. Для спектральных измерений использовался монохроматор МДР-2. Измерения в коротковолновой области спектра (рис. 1, а) проводились с использованием дифракционной решетки 1200 штр./мм и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, а для измерений в длинноволновой области (рис. 1, б) — решетки 600 штр./мм и ФЭУ-83. Полученные спектры с разрешением ~1 нм не исправлялись на чувствительность ФЭУ и пропускание монохроматора, при этом вносимые искажения невелики. Для

кинетических измерений использовалась известная схема СТАРТ–СТОП регистрации однофотонных импульсов. Установка позволяет проводить измерения в диапазоне от 1 нс до 50 мкс с временным разрешением не хуже 0.1 нс. Температурный диапазон измерений составлял 80–500 К. Детальное описание установки приведено в работе [3].

Спектр рентгенолюминесценции (РЛ) кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  (0.07 мас. %) приведен на рис. 1. В коротковолновой области наиболее интенсивна ультрафиолетовая (УФ) полоса люминесценции с максимумом при 308 нм. УФ полосу следует отнести к собственной люминесценции, поскольку полоса люминесценции с близкими параметрами наблюдалась в чистом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и приписана излучению  $\text{F}^+$  центров [4]. УФ полоса ( $\lambda_m = 320$  нм) регистрировалась также в  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  при УФ возбуждении (~235 нм) и была отнесена к излучению  $\text{F}^+$  центров ( $\text{F}^+$  центр в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — это вакансия кислорода, захватившая электрон) [5].  $\text{F}^+$  центры могут служить зарядовыми компенсаторами для  $\text{Ti}^{4+}$ . Отметим, что подобная УФ полоса регистрировалась нами в поликристаллических образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ .

В коротковолновой части спектра (рис. 1) можно выделить также слабую полосу с максимумом при 420 нм (так называемое голубое свечение тикора), которая проявляется особенно отчетливо при низкой температуре (кривая 1, рис. 1). Полосу 420 нм приписывают излучению F-центров (вакансия кислорода, захватившая два электрона) [5] либо люминесценции с переносом заряда к  $\text{Ti}^{4+}$  центрам [6].

Кривая спада коротковолнового свечения представлена на рис. 2. Основной вклад (~99 % интенсивности) в излучение вносит быстрый экспоненциальный спад, характеризующийся постоянной  $143 \pm 1$  нс. Такое время спада вполне приемлемо для  $\text{F}^+$  центров, поэтому эти центры могут быть ответственны за полосу люминесценции 308 нм. Медленный компонент РЛ (рис. 2) локализован преимущественно в спектральной области полосы 420 нм. Для медленного компонента характерен эффект разгорания люминесценции при  $t \geq 1$  мкс. Это означает, что происходит перенос энергии от цент-



**Рис. 1.** Спектры РЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  для коротковолновой (*a*) и длинноволновой (*б*) областей при 100 К (1) и 295 К (2).

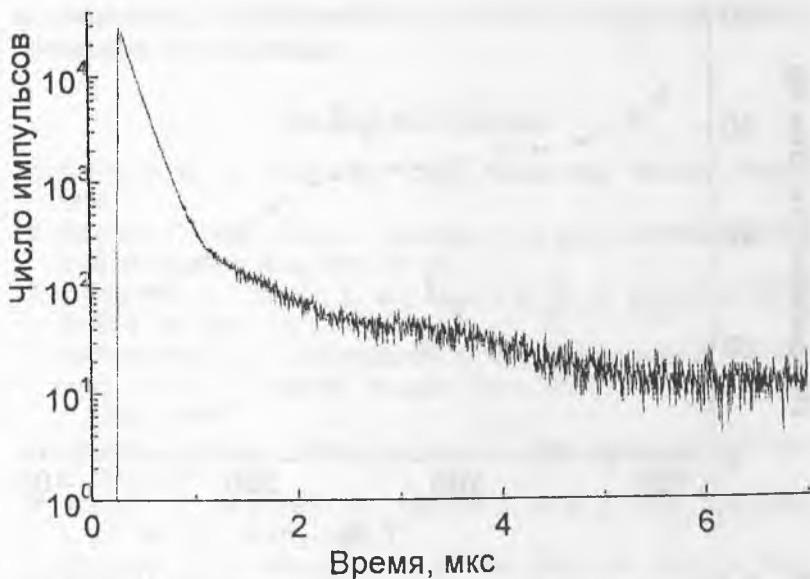


Рис. 2. Кинетика РЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  в коротковолновой области спектра (фильтр УФС-2) при комнатной температуре.

ров, захвативших носители (электроны) во время действия возбуждающего импульса, к центрам люминесценции ( $\text{Tl}^{4+}$ ). Центром, запасующим энергию во время возбуждения, может служить зарядовый компенсатор  $\text{Tl}^{4+}$ , то есть либо  $\text{F}^+$  центр, либо, как это предполагается в работе [6], вакансия алюминия, захватившая электрон.

Наибольший интерес с позиций сцинтилляционных свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  представляет интенсивная длинноволновая полоса с максимумом вблизи 705 нм и полушириной 0.31 эВ. Длинноволновая полоса, как и в случае оптического возбуждения [5, 6], принадлежит  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  переходам  $\text{Tl}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ее энергетический выход при рентгеновском возбуждении составляет ~14 % от такового для стандартного сцинтиллятора  $\text{CsI:Tl}$ . Вероятно, это значение может быть увеличено, поскольку максимальный световыход  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  наблюдается при содержании ~0.3 мас. %  $\text{Tl}$  [7]. Постоянная време-

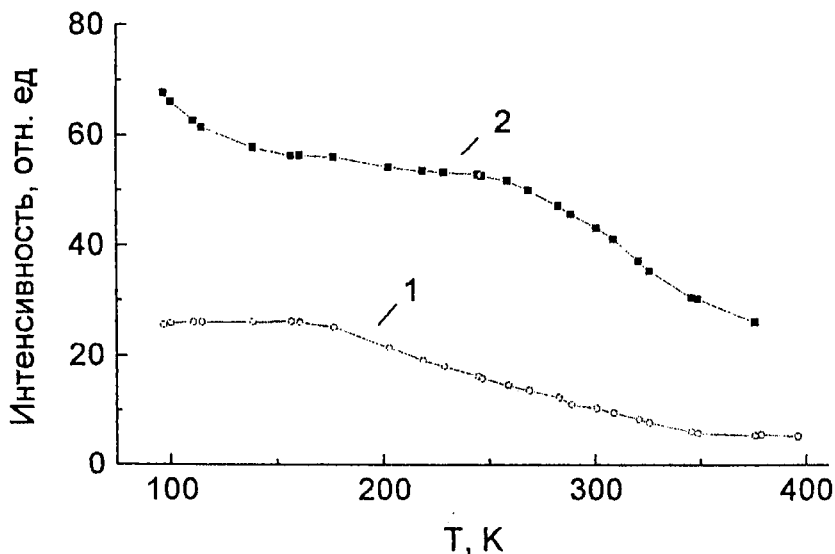


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей РЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  для коротковолновой (1) и длинноволновой (2) полос.

ни спада длинноволнового свечения составляет  $\sim 4$  мкс (кинетика имеет сложный характер).

Температурные зависимости интенсивностей УФ и красной полос РЛ представлены на рис. 3. При понижении температуры интенсивности РЛ коротковолновой (кривая 1, рис. 3) и длинноволновой (кривая 2, рис. 3) полос растут, а максимумы этих полос слегка смещаются в коротковолновую область спектра (рис. 1). Характер температурной зависимости длинноволновой РЛ слегка отличается от таковой при фотовозбуждении [6].

Таким образом,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  обладает эффективной РЛ в длинноволновой области спектра. Высокая прозрачность к собственному излучению, хорошие механические свойства, хорошее  $\alpha/\beta$  соотношение [2], радиационная стойкость позволяют рассматривать  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tl}$  как материал для сцинтилляционных детекторов. Для получения оптимальных сцин-

тилляционных характеристик кристалла необходимы дополнительные исследования.

### Список литературы

1. *Koechner W.* // Solid-State Laser Engineering, Springer, Berlin, 1992.
2. *Ryžhikov V., Nagomaya L., Chernikov V. et al.* // LUMDETR'2000, Book of abstracts, Riga, 2000. P. 57.
3. *Родный П. А., Михрин С. Б., Мишин А. Н.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 72—79.
4. *Барышников В. И., Мартынович В. Ф., Колесникова Т. А., Щепина Л. И.* // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. Вып. 5. С. 1505—1507.
5. *Yamaga, Yosida T., Paşa S. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. 75 (2). P. 1111—1117.
6. *Wong W. C., McClure D. S., Basun S. A. et al.* // Phys. Rev. 1995. V. 51. № 9. P. 5682—5698.
7. *McCallum J. C., Morpeth L. D.* // Nuc. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1999. 148. P. 726—729.

## ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА И ХРИЗОБЕРИЛЛА

В. П. Солнцев, А. И. Алимпиев, Е. Г. Цветков, В. Д. Анцигин

### Введение

Исследования последних лет показали перспективность использования кристаллов берилла ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и хризоберилла ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ), активированных ионами Cr и Ti, для получения перестраиваемых по частоте лазеров в ближнем ИК-диапазоне [1–5]. Эффективная генерация при комнатной температуре в дальнем ИК-диапазоне (1–2.5 мкм) ожидалась в этих матрицах, активированных ионами Ni и Co, так как последние могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции в структуре [6]. Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР и оптической спектроскопии валентного состояния и координации ионов Co в структуре берилла и хризоберилла.

Берилл кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $P6/mcc = D_{6h}^2$ . Основу структуры составляют шестерные кольца  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, связанные друг с другом  $\text{BeO}_4$ -тетраэдрами и  $\text{AlO}_6$ -октаэдрами. Точечная симметрия позиций Si, Be и Al —  $C_3$ ,  $D_2$  и  $D_3$  соответственно.

В структуре хризоберилла (пространственная группа  $Pnma = D_{2h}^{16}$ ) имеется два типа кислородных октаэдров, в которых ионы  $\text{Al}^{3+}$  занимают позиции с симметрией  $C_i$  и  $C_s$ . Ионы  $\text{Be}^{2+}$  (точечная симметрия —  $C_3$ ) занимают тетраэдрические пустоты.

Исследовались кристаллы берилла, выращенные методом обратного температурного перепада из раствора-расплава. Кристаллы хризоберилла были выращены из стехиометрического расплава методом Чохральского. Спектры поглощения образцов записаны на спектрофотометре СФ-20 в поляризованном свете при 300 К. Спектры ЭПР берилла, легированного ионами кобальта, изучены при 4 К на частоте 74.51

ГГц. ЭПР исследование хризоберилла проведено на частоте 9.3 ГГц при 300 и 77 К.

Известно, что определение координации ионов Со по оптическим спектрам затруднено вследствие того, что полосы поглощения ионов Со в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении локализуются в одних и тех же областях спектра [7–13]. Учитывая тот факт, что в изучаемых структурах ионы кобальта могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции, было предпринято ЭПР исследование легированных Со берилла и хризоберилла.

### Экспериментальные результаты

Спектр ЭПР легированного Со берилла на частоте 74.51 ГГц при 4 К ( $H \parallel C$ ) представлен острыми линиями от ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (неконтролируемые примеси) и двумя дополнительными широкими линиями со слабо разрешенной сверхтонкой структурой от ядерного момента  $J=7/2$ , отождествленных с двумя различными центрами  $\text{Co}^{2+}$ . Содержание Со в образце по данным химического анализа составляло  $\cong 1$  мас. %.

Первый центр ( $g_{\parallel} = g_c = 3.026$ ) имел аксиальную симметрию ( $K_m = 1$ ) и описывался эффективным спином  $S = 1/2$ . Близость параметров этого спектра к аналогичным параметрам  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11] и аксиальная симметрия центра позволили отнести наблюдаемый спектр к иону  $\text{Co}^{2+}$  в позиции  $\text{Al}^{3+}$ .

Второй центр ( $g_x = g_c = 2.231$ ) также описывался эффективным спином  $S = 1/2$  и имел три магнитно-неэквивалентных комплекса в элементарной ячейке ( $K_m = 3$ ), с осями  $Z$ ,  $Y$ ,  $X$ , совпадающими с [2110], [0110] и [0001], соответственно. Полученные данные указывают на замещение в структуре берилла позиции  $\text{Be}^{2+}$  ионом  $\text{Co}^{2+}$ . Его ЭПР параметры близки соответствующим параметрам  $\text{Co}_4^{2+}$  в  $\text{ZnO}$  [12]. Интенсивность спектра октаэдрического  $\text{Co}_6^{2+}$  при  $H \parallel C$  была приблизительно в 3 раза больше, чем у  $\text{Co}_4^{2+}$ .

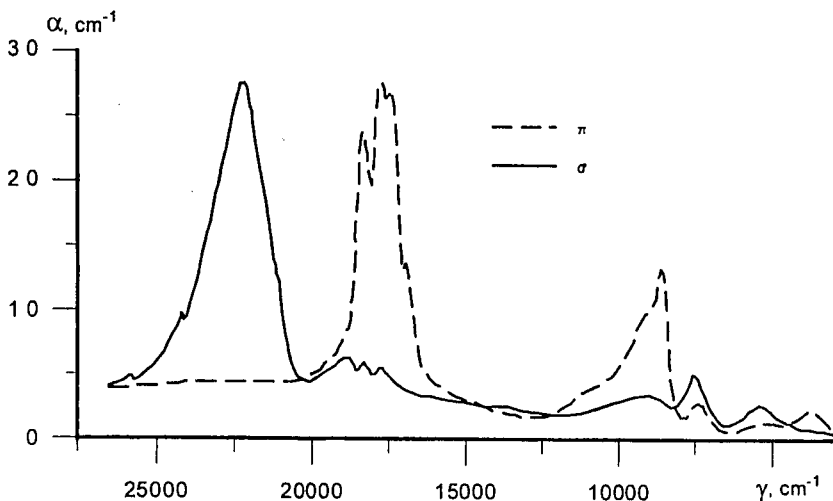


Рис. 1. Спектры поглощения ионов кобальта в берилле при комнатной температуре.

ЭПР исследование активированного Со хризоберилла показало, что здесь, как и в берилле, при 77 и 300 К никаких спектров от ионов Со не наблюдалось. Поэтому дальнейшее изучение валентного состояния и координации ионов Со в хризоберилле проводилось на основании электронных спектров оптического поглощения и сопоставления их с соответствующими спектрами в берилле.

Спектр поглощения Со-содержащего флюсового берилла в поляризованном свете (рис. 1) представлен рядом широких полос поглощения в области 400–2600 нм, усложненных в  $\pi$ -поляризации узкими дополнительными полосами. Анализ интенсивностей полос поглощения бериллов, выращенных флюсовым и гидротермальными методами, а также учет данных ЭПР, позволили выделить три группы полос, относящихся к трем различным центрам Со. Первая группа — полосы с максимумами при 455( $\sigma$ ), 565( $\pi$ ), 1100( $\pi$ ) и 1333( $\sigma$ ) нм обусловлены  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической позиции  $\text{Al}^{3+}$ . Вторая группа — полосы с максимумами при 2580( $\pi$ ),

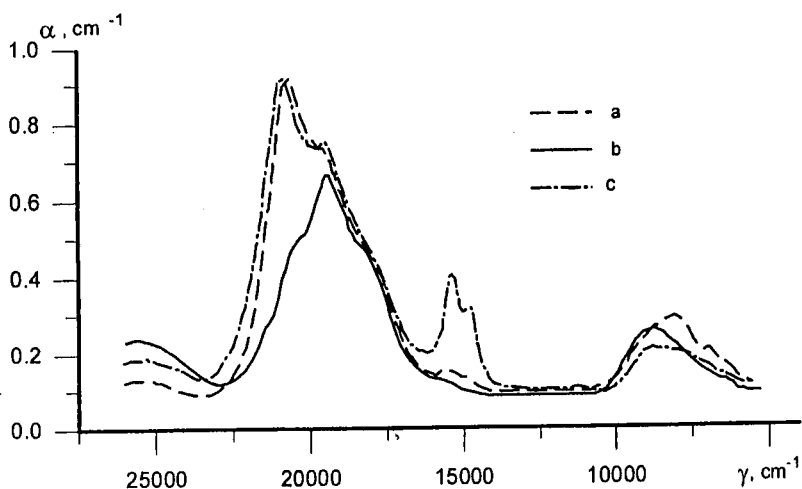


Рис. 2. Спектры поглощения ионов кобальта в хризоберилле при комнатной температуре.

1880( $\sigma$ ), 1340( $\pi$ ), 1110( $\sigma$ ) нм и узкие полосы при 526, 546, 562( $\sigma$ ) нм и 565, 571, 588( $\pi$ ) нм отождествлены с  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической позиции  $\text{Ve}^{2+}$ . Третья группа — широкая полоса в области 800–1200 ( $\pi$ ,  $\sigma$ ) нм отнесена к ионам  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрической позиции  $\text{Al}^{3+}$ .

Спектр поглощения активированного  $\text{Co}$  хризоберилла представлен на рис. 2. Из-за малой интенсивности полос поглощения (содержание  $\text{Co}$  в кристалле ~0.08 мас. %) здесь наиболее четко было выделено поглощение, обусловленное  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической позиции  $\text{Al}^{3+}(C_s)$ . Это полосы в областях 462–470, 494–498 и 1120–1160 нм. По аналогии с  $\text{Co}$ -содержащим бериллом, поглощение в областях 1420–1630 и 625–650 нм отождествлено с  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической позиции  $\text{Ve}^{2+}(C_s)$ .

Для обработки спектров проводились расчеты на ЭВМ по матрицам энергии  $d^3$  ( $d^7$ )-электронов с учетом  $V_{\text{куб}} + V_{\text{ee}} + \alpha L(L+1) + V_{\text{мриг}}$  [7, 14], вычисленных в приближении сильного поля. Член  $\alpha$  учитывает межконфигурационное

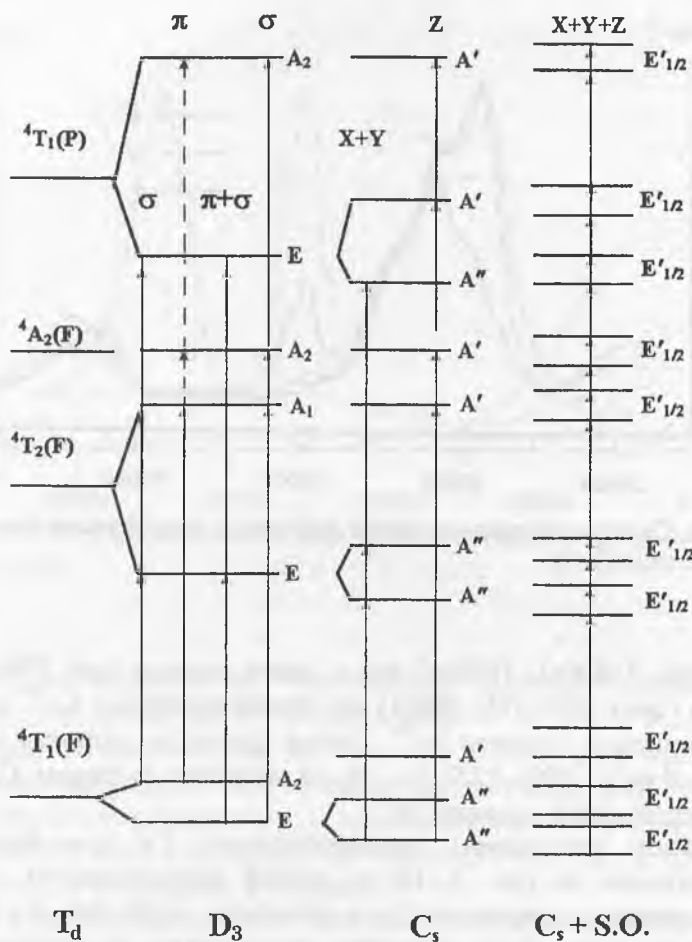


Рис. 3. Схема расщепления энергетических уровней  $Co^{2+}$  в октаэдрическом окружении с различным искажением.

или орбит-орбитальное взаимодействие [15]. Программа содержала диагонализацию матриц и определение параметров минимизацией функционала  $\sum_i (1/K_i) (E_{zi} - E_{pi})$ , где  $E_z$  и  $E_p$  — экспериментальные и вычисленные значения энергий термов,  $K$  — вес уровня, определяемый точностью его измере-

ния. Для рассмотренных кристаллов  $K$  принималось равным 1 для узких линий и  $U, Y, V$  полосам основного спектра.

Обычно при поиске параметров, характеризующих положение уровней в кубическом поле, предполагается, что центр тяжести полос поглощения таков же, как и в полях низкой симметрии. Оценка сдвига центра тяжести показала, что для кристаллов берилла ( $\text{Co}_6^{2+}$ ) тригональное поле понижает энергии состояний  ${}^2E(G)$  и  ${}^2T_1(G)$  и повышает энергию  ${}^2T_2(G)$  терма на  $\sim 930, 537$  и  $213 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для широких полос это значение варьируется от  $\sim 110$  до  $430 \text{ см}^{-1}$ . С целью исключения ошибки, вызванной сдвигом центра тяжести при определении параметров кубического поля, поиск  $Dq, B, C$  и  $\alpha$  проводился с учетом известных компонентов термов при фиксированных  $\nu$  и  $\nu'$ . Таким образом сдвиг центра тяжести за счет тригонального поля учитывался автоматически. Сдвиг центра тяжести за счет полей более низкой симметрии и спин-орбитального взаимодействия не учитывался. Расчет низкосимметричных спектров  $\text{Co}_4^{2+}$  в берилле и  $\text{Co}_4^{2+}, \text{Co}_6^{2+}$  в хризоберилле проведен в предположении тригонального искажения. Схемы расщепления уровней ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении с различным искажением представлены на рис. 3 и 4. Правила отбора и поляризации для электрических дипольных переходов в ионах  $\text{Co}^{2+}$  в кристаллических полях симметрии  $D_3, D_2$  и  $C_s$  представлены в табл. 1.

Вычисленные и экспериментальные значения энергии термов ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении представлены в табл. 2 и 3.

### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 3, нижним термом иона  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрическом окружении является  ${}^4T_1(F)$ , который в тригональном поле берилла ( $D_3$ ) расщепляется на  ${}^4E$  и  ${}^4A$  уровни. Поиск параметров  $Dq, B$  и  $C$ , наилучшим образом описывающих экспериментальный спектр с фиксированными значениями  $\nu = 2169$  и  $\nu' = -1901 \text{ см}^{-1}$  при  $\alpha = 110 \text{ см}^{-1}$ , показыва-

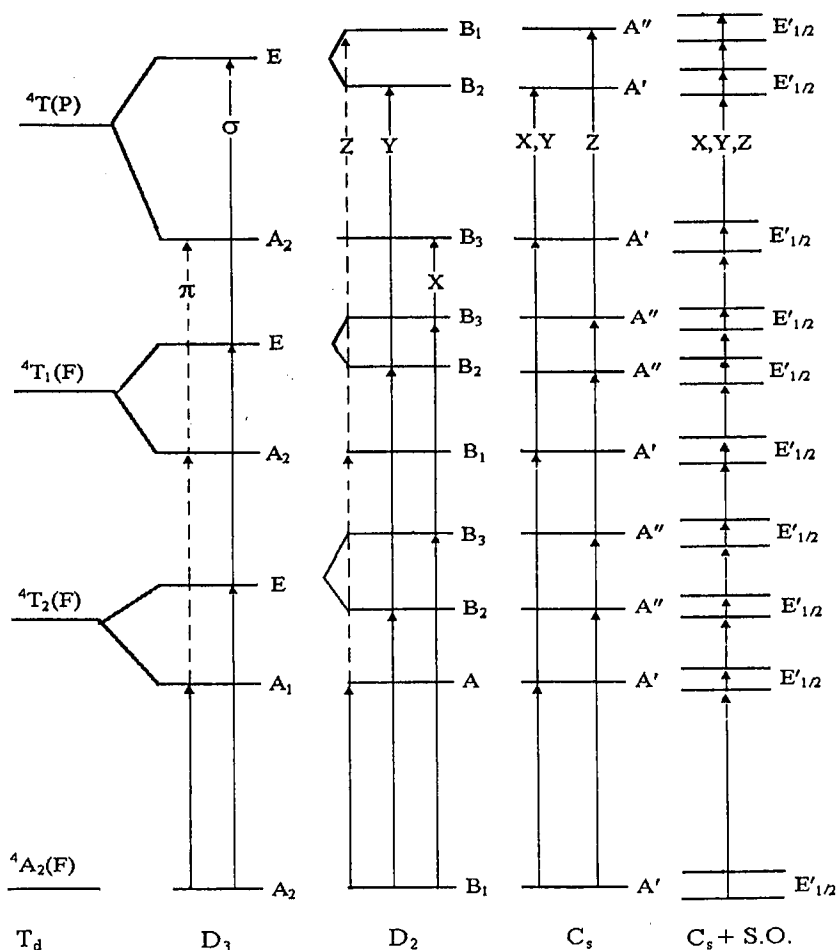


Рис. 4. Схема расщепления энергетических уровней  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом окружении с различным искажением.

ет, что терм  ${}^4T_1(F)$  практически не расщеплен при  $Dq = -914$ ,  $B = 820$  и  $C = 3880 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому, независимо от того, какой уровень ( ${}^4E$  или  ${}^4A$ ) является нижним, положение остальных уровней термина  ${}^4T_1(P)$  соответствует  ${}^4A_2 = 22\,238$  и  ${}^4E = 17\,730$ ,

Таблица 1

Правила отбора и поляризации для электрических дипольных переходов в кристаллических полях симметрии  $D_3$ ,  $D_2$ ,  $C_s$

$D_3$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$A_1$	0	$\pi$	$\sigma$		
$A_2$	$\pi$	0	$\sigma$		
$E$	$\sigma$	$\sigma$	$\pi+\sigma$		
$E_{1/2}$				$\pi+\sigma$	$\sigma$
$E_{3/2}$				$\sigma$	$\pi$

$D_2$	$A$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$E_{1/2}$
$A$	0	$z$	$y$	$x$	
$B_1$	$z$	0	$x$	$y$	
$B_2$	$y$	$x$	0	$z$	
$B_3$	$x$	$y$		0	
$E_{1/2}$					$x, y, z$

$C_s$	$A'$	$A''$	$E_{1/2}$
$A'$	$x, y$	$z$	
$A''$	$z$	$x, y$	
$E_{1/2}$			$x, y, z$

а терма  ${}^4T_2(F) - {}^4A_1 = 9090$  и  ${}^4E = 7987 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Их поляризация не меняется и хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Относительно большое отклонение для уровня  ${}^4E({}^4T_2)$  несколько уменьшается при  $Dq = -914$ ,  $B = 820$ ,  $C = 3880$ ,  $v = 2750$ ,  $v' = -1810$ ,  $\alpha = 120 \text{ см}^{-1}$  и нижнем  ${}^4E$  уровне (табл. 2). При понижении симметрии октаэдрического окружения до  $C_s$  ( $\text{Co}^{2+}$  в хризоберилле) происходит расщепление  $E$ -уровней (рис. 3), и нижним (основным) будет уровень  $A''$ .

Таблица 2

Вычисленные и экспериментальные уровни энергии  $\text{Co}^{2+}$   
в октаэдрических позициях берилла и хризоберилла

Терм	Берилл			Хризоберилл			
	Э	П	В		Э	П	В
$E^4T_1(F) A_2$			0	$A''$			0
			653	$A''$			0
				$A'$			897
$E^4T_2(F) A_1$	7520	$\pi + \sigma$	7963	$A''$	8147	$\parallel a, c$	8237
	9091	$\sigma$	9473	$A''$	8333	$\parallel a, c$	8237
				$A'$	8930	$\parallel b, a$	9127
${}^2E(G)$	8696	$\pi + \sigma$	8656		8000	$\parallel a, c$	8022
${}^4A_2(F)$	17 000	$\sigma$	17 174				17 654
$E^4T_2(G) A_1$			17 411				16 576
			15 731				15 800
$E^4T_1(P) A_2$	17 730	$\pi + \sigma$	17 830	$A''$	20 080	$\parallel b$	19 894
					20 161	$\parallel a$	
	22 220	$\sigma$	22 354	$A'$	20 243	$\parallel c$	19 894
					21 413	$\parallel b$	
				$A'$	21 551	$\parallel a$	21 589
				21 645	$\parallel c$		
$E^2T_1(H) A_2$			16 505				15 677
			16 411				16 431
$E^2T_1(G) A_2$			21 647				20 658
			21 053				20 294
${}^4A_1(G)$	24 034	$\sigma$	23 820				23 000
${}^2T_1$	26 042	$\sigma$	26 087				

Примечание. Э — эксперимент; П — поляризация; В — вычислено.

При этом переходы  $A''-A'$  разрешены в Z-поляризации, а  $A''-A''$  в X- и Y-поляризации. Учет спин-орбитального взаимодействия вызывает дополнительное расщепление уровней (рис. 3). При этом переходы  $E_{1/2}-E_{1/2}$  будут разрешены в X-, Y- и Z- поляризации, что и наблюдалось экс-

Вычисленные и экспериментальные уровни энергии иона  $\text{Co}^{2+}$   
в тетраэдрических позициях берилла и хризоберилла

		Берилл				Хризоберилл				
Терм	Экс- пери- мент	$\parallel c$ $\perp c$	Вычислено		Экс- пери- мент	$\parallel c$ $\parallel a$ $\parallel b$	Вычислено			
			I	II			III	IV		
${}^4T_2(F)$	A	3876	$\parallel + \perp$	4302	5064	A'		3617	3618	
	B <sub>2</sub>	5320	$\perp + \parallel$	4857	3951	A''		4130	4132	
	B <sub>3</sub>	5320	$\perp + \parallel$	4857	3951	A''		4130	4132	
${}^4T_1(F)$	B <sub>1</sub>	7353	$\parallel + \perp$	7623	8637	A'	6135	$\parallel c, b$	6206	6219
	B <sub>2</sub>	8696	$\perp + \parallel$	8333	7207	A''	6580	$\parallel c, a$	7297	7313
	B <sub>3</sub>	8928	$\perp + \parallel$	8333	7207	A''	7143	$\parallel c, a$	7297	7313
${}^4T_1(P)$	B <sub>1</sub>	17 000	$\parallel + \perp$	16 983	18 255	A'	15 385	$\parallel c, a$	15 395	15 882
	B <sub>2</sub>	18 248	$\perp + \parallel$	18 123	16 935	A'	16 000	$\parallel c, a$	16 090	16 573
	B <sub>3</sub>	18 940	$\perp + \parallel$	18 123	16 935	A''	сл	$\parallel b$	16 090	16 573
$a^2E$				15 041	14 784				14 937	14 851
$a^2T_1$	A			15 929	15 732				15 532	15 564
	E			15 772	15 666				15 438	15 479
${}^2A_1$				18 098	17 743				17 704	17 310
$b^2T_1$	A			18 865	18 987				18 081	17 842
	E			19 012	18 453				18 454	18 213
$c^2T_1$	A			21 333	20 577				20 721	20 427
	E			20 764	20 529				20 020	20 356

Примечания. I —  $Dq = 470$ ,  $v = -1205$ ,  $v' = 143$ ; II —  $Dq = 442$ ,  $v = 1932$ ,  $v' = -20$ ;  
III —  $Dq = 400$ ,  $v = -1150$ ,  $v' = -50$ ,  $\alpha = 50$ ; IV —  $Dq = 470$ ,  $v = -1150$ ,  $v' = -50$ ,  $\alpha = 0$ .

периментально (табл. 2). Вычисленные в приближении тригонального поля уровни энергии  $\text{Co}_6^{2+}$  в хризоберилле с оптимальными параметрами ( $Dq = -940$ ,  $B = 860$ ,  $C = 3700$ ,  $v = 1650$ ,  $v' = -610$  и  $\alpha = 0 \text{ см}^{-1}$ ) хорошо описывают экспериментальный спектр и его поляризационную зависимость.

Нижним уровнем иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении будет уровень  ${}^4A_2$ ,  $B_1$  или  $A'$  в кристаллическом поле

симметрии  $D_3$ ,  $D_2$  или  $C_s$ , соответственно (рис. 4). В берилле  $\text{Co}^{2+}$  замещает  $\text{Be}^{2+}$  (точечная симметрия позиции —  $D_2$ ). При такой симметрии переходы  $B_1-B_1$  для термов  ${}^4T_1(F)$  и  ${}^4T_1(P)$  запрещены. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к снятию такого запрета. В хризоберилле ионы  $\text{Co}^{2+}$ , помимо октаэдрических позиций  $\text{Al}^{3+}$ , занимают и тетраэдрические позиции  $\text{Be}^{2+}$  (точечная симметрия позиции —  $C_s$ ). В этом случае учет спин-орбитального взаимодействия так же приводит к снятию запрета на переходы с любой поляризацией (рис. 4). Однако из-за малой интенсивности спектра положение некоторых полос измерить не удалось.

Расчет положения уровней  $\text{Co}_4^{2+}$ , проведенный в приближении тригонального поля, показывает, что отклонения вычисленных значений энергии от экспериментальных для берилла ( $Dq = 470$ ,  $B = 780$ ,  $C = 3450$ ,  $v = -1205$  и  $v' = 143 \text{ см}^{-1}$ , табл. 3) лежат в пределах  $20-500 \text{ см}^{-1}$ . Это отклонение значительно уменьшается, если  $v > 0$  ( $Dq = 442$ ,  $B = 780$ ,  $C = 3450$ ,  $v = 1932$ ,  $v' = -20 \text{ см}^{-1}$ , табл. 3). Следует заметить, что в колонке, указывающей поляризацию (табл. 3), первые индексы соответствуют интенсивным полосам, в то время как вторые относятся к менее интенсивным (в 3–9 раз) полосам. Изменение знака  $v$  приводит к изменению относительного расположения  $A$  и  $E$  уровней термов  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_1(F)$ ,  ${}^4T_1(P)$ . Расчет с применением  $\alpha L(L+1)$  не уменьшает отклонение вычисленных значений энергии от экспериментальных. Аналогичные расчеты уровней энергии  $\text{Co}_4^{2+}$  в хризоберилле показывают, что вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными (табл. 3) при учете члена  $\alpha L(L+1)$ . Из-за малой концентрации ионов  $\text{Co}$  в хризоберилле поглощение в области  $3000-5000 \text{ см}^{-1}$  (переходы  ${}^4A' - {}^4T_2(A', A'', A'')$ ) исследовать не удалось.

Как отмечалось выше, широкая полоса поглощения в берилле в области  $800-1200 \text{ нм}$  с максимумами при  $840 (\sigma)$  и  $1100(\sigma+\pi) \text{ нм}$  отнесена к ионам  $\text{Co}^{3+}$ , замещающим  $\text{Al}^{3+}$ . Поляризационная зависимость спектра может быть объяснена следующей схемой. В октаэдрическом кристаллическом поле терм  ${}^5D$  иона  $\text{Co}^{3+}$  расщепляется на основной  ${}^5T_{2g}$  и возбуж-

денный  ${}^5F_g$  уровни. Тригональное поле расщепляет  ${}^5T_{2g}$  на  ${}^5E$  и  ${}^5A_1$  уровни. Учет спин-орбитального взаимодействия и эффекта Яна-Теллера приводит к снятию вырождения  $E$  уровней. Таким образом, в соответствии с правилами отбора для  $D_3$  симметрии (табл. 1), переходы  $E_{1/2}-E_{1/2}$  разрешены в  $\pi+\sigma^-$ , а  $E_{1/2}-E_{3/2}$  — в  $\sigma^-$ -поляризации.

В результате проведенных расчетов установлено, что тригональное поле в берилле понижает энергию  ${}^2E(G)$ ,  ${}^2A_1(G)$ ,  ${}^4A_2(F)$ , уровней и повышает энергию уровней  ${}^4T_2(F)$ ,  ${}^4T_1(P)$ ,  $b^2T_2$ . В то же время поправка Триса ( $\alpha$ ) [16] повышает энергию  ${}^2E(G)$ ,  ${}^2A_1(G)$ ,  ${}^2T_1(G)$ ,  $b^2T_2$ ,  ${}^4A_2(F)$  и понижает энергию  ${}^4T_1(P)$  и  ${}^2T_1(H)$ -состояний. Скорость понижения (или повышения) для уровней основного и возбужденных термов различна. В целом же поправка Триса значительно улучшает точность вычисления уровней. Особенно этот эффект заметен для  ${}^4T_1(P)$  и более высокоэнергетических уровней. Однако оптимальные значения  $\alpha$  для уровней различных термов различаются. Поэтому в табл. 2 приведено значение  $\alpha$ , значительно улучшающее точность вычисления уровней основного состояния. Аналогичный учет поправки Триса при вычислении энергии уровней  $Co_6^{2+}$  в хризоберилле не приводил к заметному улучшению точности вычисления энергии уровней, по-видимому, из-за пренебрежения вкладов от ромбических полей. То же самое справедливо и для  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом окружении. Как видно из данных (табл. 3), учет члена  $\alpha L(L+1)$  не приводит к заметному уменьшению отклонений вычисленных энергии от экспериментальных, за исключением  ${}^4T_1(P)$ -состояния. Расчет энергии уровней в ромбическом приближении планируется после получения качественных спектров при комнатной и более низких температурах.

## Выводы

Проведенное спектроскопическое исследование позволило установить, что ионы  $Co$  входят в структуру кристаллов берилла в двух- и трехвалентном состоянии, замещая как ок-

тетраэдрические позиции  $Al^{3+}$ , так и тетраэдрические позиции  $Be^{2+}$ . В хризоберилле ионы  $Co^{2+}$  занимают те же позиции  $Al^{3+}$  и  $Be^{2+}$ . Компенсация недостающего заряда в октаэдрических позициях берилла и хризоберилла осуществляется ионами  $Al^{3+}$ , входящими в позиции  $Be^{2+}$  в сверхстехиометрическом количестве. Последнее подтверждается наблюдением ЭПР центров  $Al^{2+}$  в позициях  $Be^{2+}$  после  $\gamma$ -облучения этих кристаллов [6].

### Список литературы

1. Букш Г. В., Волков С. Ю., Матросов В. П. и др. // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 5. С. 1168.
2. Walling J. C., Peterson O. G., Janssen H. P. et al. // IEEE J. Quant. Electron. 1980. V. QE-16. P. 1302.
3. Shand M. L., Walling J. C. // IEEE J. Quant. Electron. 1982. V. QE-18. P. 1829.
4. Алимиев А. И., Букш Г. В., Матросов В. П. и др. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 5. С. 885.
5. Гулев В. С., Елисеев А. П., Солицев В. П. и др. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. № 10. С. 1990.
6. Солицев В. П. // Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. С. 92.
7. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
8. Coidi P. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 5. P. 2493.
9. Townsend M. G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 6. P. 1569.
10. McClure D. S. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 10. P. 2757.
11. Зверев Г. М., Прохоров А. М. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. Вып. 2. С. 647.
12. Estle T. L., De Wit M. // Bull. Am. Phys. Soc. 1961. V. 6. P. 445.
13. Pappalardo R., Wood D. L., Linares R. C. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 6. P. 2041.
14. Веремейчик Т. Ф., Грецушиников Б. Н., Каликина И. П., Свиридов Д. Т. // Ж. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. С. 132.
15. Грецушиников Б. Н., Веремейчик Т. О., Каликина И. П. // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 5. С. 917.
16. Trees R. // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 756; 1951. V. 84. P. 1089.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА-РАСПЛАВА И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ НА УСТАНОВКАХ С ДАТЧИКОМ МАССЫ

*В. А. Гец, О. С. Ильина*

## Введение

Исследования процессов выращивания монокристаллов невозможны без знания некоторых основных физических констант среды, из которой и производится рост кристаллов. Особенно необходима информация о жидкой фазе при численном моделировании гидродинамики расплава или изучения ее на модельных жидкостях.

Считается, что для получения такой информации требуется дорогостоящее оборудование для специальных методов исследования соответствующих физических свойств. Цель нашей работы — показать, как, используя типовое оборудование для автоматического метода выращивания монокристаллов по Чохральскому, можно определять такие свойства жидкой фазы, как плотность и коэффициент поверхностного натяжения. При этом, поскольку измерения проводятся в условиях, полностью идентичных ростовым, полученные результаты без дополнительной корректировки пригодны для интерпретации процесса выращивания монокристалла, особенно в случае высокоградиентных полей.

Кроме этого, в данной работе проведено изучение отдельных этапов технологии выращивания монокристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  из раствора-расплава тройной системы  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ , выполнены гравиметрический анализ исходных веществ, химический анализ продуктов испарения из жидкой фазы, а также поликристаллических участков кристалла, образующихся в результате концентрационного переохлаждения. Для химического анализа разработан экспресс-метод, основанный на кислотно-основном титровании навески, позволяющий определять концентрации всех трех компонентов раствора-расплава.

## Экспериментальная часть

Метаборат бария  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  может существовать в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной ( $\alpha$ -фаза) и низкотемпературной ( $\beta$ -фаза).  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  обладает уникальными нелинейно-оптическими характеристиками. Из-за наличия полиморфного перехода при  $925^\circ\text{C}$  выращивание кристаллов  $\beta$ -фазы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  обычно производится из растворов-расплавов. Для понижения температуры кристаллизации ниже  $925^\circ\text{C}$  к расплаву  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  добавляют различные вещества, но наилучшие результаты по длине и качеству кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  получены при выращивании их в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ - $\text{Na}_2\text{O}$ . Для синтеза раствора-расплава состава 73 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ -27 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , взятого для измерения физических свойств, применялись следующие реактивы:  $\text{BaCO}_3$  марки ОСЧ 7-4,  $\text{V}_2\text{O}_5$  марки ОСЧ 12-3 и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки ОСЧ 5-4. Предварительно гравиметрическим методом было проведено определение содержания в этих реактивах легколетучих примесей (главным образом, адсорбированной воды). Так, при прокалке  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температуре  $925^\circ\text{C}$  потери составляли 3-5 % по весу.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  терял на 5-6 % массы больше, чем это требовалось по расчету для превращения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$  с последующим взаимодействием образовавшегося оксида натрия с оксидом бора. Меньше всего легколетучих примесей содержал карбонат бария - 0.7-2 %. При последовательном наплавлении этих трех компонентов раствора-расплава с учетом поправок на содержание легколетучих примесей удалось получить исходный состав, точно соответствующий заданным концентрациям: 42.2 мол. %  $\text{BaO}$ -42.2 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ -15.6 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Получение кристаллов  $\beta$ -метабората бария из синтезированного раствора-расплава производилось на установках для выращивания монокристаллов по Чохральскому производства Опытного завода СО РАН (г. Новосибирск), оборудованных датчиком массы. Платиновый тигель диаметром 60 мм высотой 120 мм помещался в печь резистивного нагрева, установленную на столике штока датчика массы. Это

позволяло получать информацию об изменении веса раствора-расплава как при погружении в него с помощью затравкодержателя различных тел, так и в процессе роста монокристалла. Автоматическое регулирование температуры однозонной электропечи осуществлялось при помощи прецизионного программного терморегулятора РИФ-101.

Типовое оборудование установки позволяет не только выращивать кристаллы различных веществ, но и, благодаря возможностям датчика массы, позволяет производить измерения при высоких температурах ряда необходимых физических свойств жидкой фазы: плотности, коэффициента объемного расширения и коэффициента поверхностного натяжения.

### Измерение плотности

При использовании датчика массы плотность раствора-расплава  $\rho$  легко определяется методом гидростатического взвешивания. В нашем случае его сущность заключается в том, что исследуемый расплав с тиглем взвешивается до и после погружения в него вспомогательного тела — эталона — с заранее определенными массой и объемом, т. е. сразу определяется выталкивающая сила, действующая на эталон. В качестве эталона при измерении плотности применяют тела правильной геометрической формы в виде шара, куба, цилиндра, веретенообразной формы [1]. Изготавливают эталоны из термоустойчивых материалов, не реагирующих с расплавом. Для повышения точности измерений желательно применять эталоны с большим объемом. Наш эталон был изготовлен из платины и имел форму прямоугольной пластинки размером  $20 \times 28 \times 1$  мм и массой  $m_0 = 11.93$  г. Он подвешивался на платиновой проволоке диаметром 0.1 мм к затравкодержателю. Объем эталона при комнатной температуре определили методом гидростатического взвешивания в бидистиллированной воде ( $0.555 \text{ см}^3$ ). При высоких температурах объем эталона уточнялся по соответствующему значению плотности платины. Она определялась расчетным

путем, исходя из ее значения  $21.45 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$  по коэффициентам линейного расширения, приведенным в [2]. Найдено, что при температуре  $800^\circ\text{C}$   $\rho^{\text{Pt}} = 20.96 \text{ г/см}^3$ , при  $1000^\circ\text{C}$   $\rho^{\text{Pt}} = 20.83 \text{ г/см}^3$ . В интервале температур  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  для заданной температуры  $t^\circ\text{C}$  плотность эталона рассчитывалась по формуле

$$\rho_t^{\text{Pt}} = \frac{\rho_{800}^{\text{Pt}}}{1 + 3 \cdot \alpha \cdot (t - 800)},$$

где  $\alpha = 10.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  — средний коэффициент линейного расширения платины в интервале температур  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

После достижения заданной температуры и выдержки расплава в течение суток для установления теплового и концентрационного равновесия эталон, находившийся около поверхности расплава, погружался полностью в жидкую фазу всегда на одну и ту же глубину. Регистрировалось соответствующее изменение веса тигля с раствором-расплавом и рассчитывалась плотность исследуемого раствора-расплава по формуле

$$\rho = \Delta M \cdot \frac{\rho_t^{\text{Pt}}}{m_3},$$

где  $\Delta M$  — изменение массы тигля с раствором-расплавом.

Затем эталон медленно извлекался из жидкой фазы. Вес тигля с расплавом до погружения и после извлечения эталона отличался в среднем на  $0.02 \text{ г}$  из-за появления на нем капель закристаллизовавшегося расплава. Наличие следов закристаллизовавшегося вещества на поверхности эталона не сказывается существенно на точности измерений, поскольку при последующем погружении происходит самоочищение поверхности в маточной жидкой фазе.

После опытов провели контрольное взвешивание эталона, очистив его кипячением в  $\text{HCl}$ . Изменения его массы по сравнению с первоначальной не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия эталона с расплавом. Слабое испарение жидкости и конденсация ее на нити под-

веса не вносит ошибок в результаты измерений, поскольку взвешивается не эталон, а тигель с расплавом, а само измерение занимает несколько минут.

Погрешность, учитывающую влияние поверхностного натяжения на нить подвеса можно оценить по формуле

$$\Delta P = \frac{\pi \cdot \sigma \cdot D}{g},$$

где  $D = 0.1$  мм — диаметр нити подвеса, находящейся в соприкосновении с поверхностью исследуемой жидкой фазы с коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Проведенные расчеты показали, что эта погрешность не превышала 0.008 Г.

Точность определения выталкивающей силы, а значит и плотности, в соответствии с паспортными данными датчика массы составляла

$$\Delta \rho = \frac{\Delta m}{m_s} \cdot \rho_t^{Pt} \approx \pm 0.04 \text{ г/см}^3,$$

где  $\Delta m = 0.02$  г — чувствительность датчика массы.

Для получения значений плотности, пригодных для использования на практике, измерения проводились не в условиях однородного распределения температуры при одном и том же ее значении во всем объеме исследуемой жидкой фазы, а в реальных ростовых условиях, характеризующихся наличием в тигле высокоградиентного, теплового поля. На рис. 1 приведены результаты измерений плотности раствора-расплава  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Na}_2\text{O}$  в зависимости от заданий терморегулятора РИФ-101. Предварительно была построена градуировочная кривая (рис. 2), как это было сделано в работе [3], в связи с тем, что при наличии в тигле с расплавом заметного радиального градиента температуры зависимость между значением температуры в центре поверхности жидкой фазы и уставками терморегулятора является нелинейной. Градуировочная кривая позволяет сравнивать наши измерения с результатами, полученными с использованием

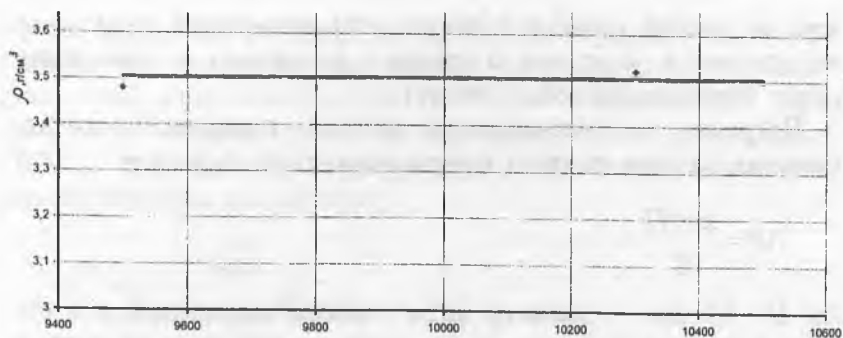


Рис. 1. Зависимость плотности раствора-расплава 73 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ -27 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  от показаний терморегулятора.

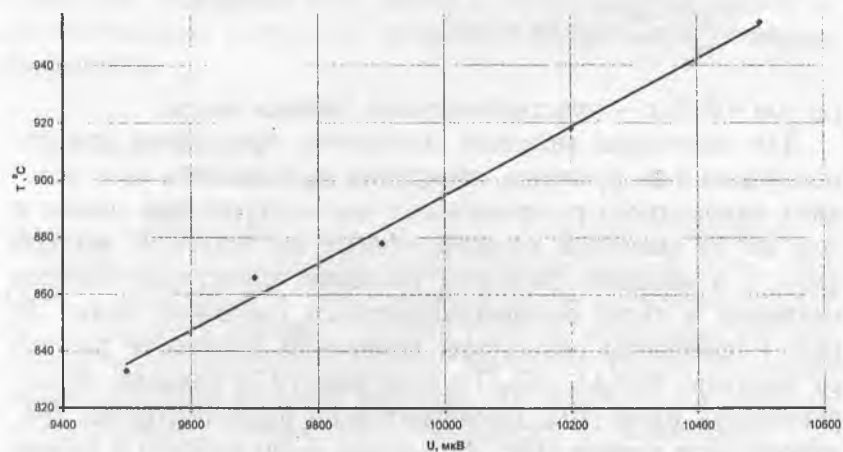


Рис. 2. Зависимость температуры на поверхности жидкой фазы в центре тигля от показаний терморегулятора (градуировочная кривая).

специальных методов исследования аналогичных физических свойств жидкой фазы.

### Измерение коэффициента поверхностного натяжения

Наиболее просто коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  определяется методом отрыва от кольца [4]. Этот метод основан на измерении усилия, необходимого для того, чтобы поднимать вместе с отрываемым телом (кольцом) определенный столб жидкости. При медленном вытягивании кольца на него действуют поверхностно-капиллярные силы, которые уравнивают силу тяжести поднимаемой жидкости. Коэффициент поверхностного натяжения для кольца определяется по формуле

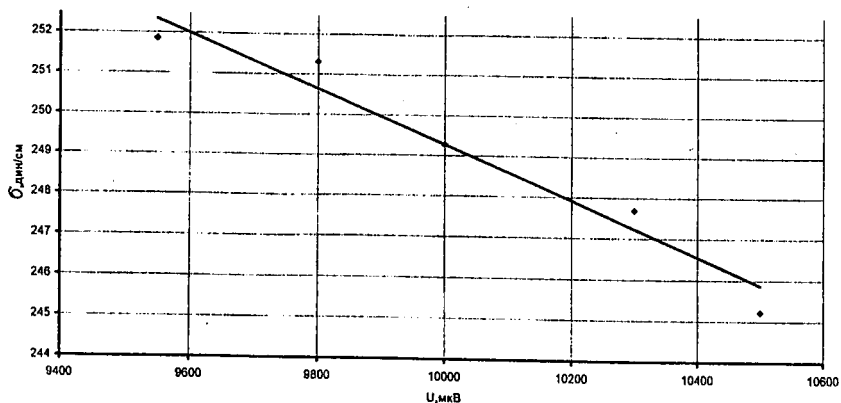
$$\sigma = \frac{W \cdot k}{4\pi \cdot R_{нар}},$$

где  $W$  — максимальное усилие (максимальный вес поднятой кольцом жидкости),  $k$  — поправочный множитель Гаркинса—Джордано,  $4\pi R_{нар}$  — усредненный периметр смачивания. Поправка  $k$  табулирована в [4] и дается как функция

$$R_{ин}^3/V \text{ и } R_{ин}/2n,$$

где  $R_{ин}$  — внутренний радиус кольца,  $2n$  — половина толщины кольца,  $V = W/\rho$  — объем поднимаемой жидкости.

Тонкостенное кольцо с внутренним радиусом  $R_{ин} = 14.825$  мм было изготовлено из платиновой жести толщиной 0.5 мм при помощи лазерной сварки. По данным [5] угол смачивания расплавом  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  платины равен нулю. Кольцо подвешивалось к затравкодержателю так, чтобы его ось была вертикальна. Затем кольцо медленно опускалось до аккуратного касания поверхности расплава. При этом расплав поднимался по стенкам кольца и вес тигля уменьшался. Далее кольцо поднималось с помощью механизма вращения и вытягивания со скоростью 6 мм/ч. В течение всего подъема регистрировалось изменение веса тигля с расплавом и вытягива-



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поверхностного натяжения раствора-расплава 73 мол. %  $BaV_2O_4$ —27 мол. %  $Na_2O$  от показаний терморегулятора.

емым кольцом, чтобы определить минимальное его значение. После полного отрыва кольца от жидкости вес тигля с расплавом возвращался к исходному значению, отличаясь от него в среднем на 0.04 Г.

Предварительно были проведены эксперименты по определению коэффициента поверхностного натяжения дистиллированной воды на установке для выращивания кристаллов при температуре  $15^{\circ}C$ . Сосуд с водой был установлен на печь. Полученное значение  $\sigma = 74.1 \pm 0.9$  дин/см отличалось от литературных данных ( $\sigma = 73.26$  дин/см) на 1.2 % в сторону завышения.

При высоких температурах 847—955°C вводилась поправка на увеличение радиуса кольца за счет теплового расширения платины. Полученные результаты представлены на рис. 3. Точность определения коэффициента поверхностного натяжения, исходя из чувствительности датчика массы 20 мг (половина цены деления шкалы), составила

$$\Delta\sigma = \frac{0.02 \cdot 980 - 0.895}{4\pi \cdot 1.5325} \approx \pm 0.9 \text{ дин/см.}$$

## Выращивание кристаллов $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

По окончании измерений плотности и коэффициента поверхностного натяжения к затравкодержателю прикреплялась затравка с поперечным сечением 4×4 мм и после подбора точки касания путем изменения задания терморегулятора производилось затравление. При медленном приближении к поверхности расплава и осторожном касании вес тигля с раствором-расплавом уменьшается на 0.4 Г (392.4 дин). В момент касания вокруг затравки возникает мениск, вес которого равен  $F = P\sigma \cos \theta$ , где  $P$  — периметр затравки,  $\theta$  — угол смачивания затравки раствором-расплавом.

Поверхность затравки шероховатая. Известно, что при смачивании шероховатость поверхности уменьшает величину угла  $\theta$ , так как жидкость движется по порам, заполненным ей самой. Полагая угол смачивания затравки  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> расплавом метабората бария с добавкой 20–27 моль % Na<sub>2</sub>O равным нулю, получим  $F = P\sigma = 1.6 \times 250 = 400$  дин.

Таким образом, на установках с датчиком массы по весу возникающего при затравлении мениска возможно оценивать значение поверхностного натяжения жидкой фазы. В частности при касании затравкой с поперечным сечением 4×4 мм расплава диоксида теллура вес возникающего мениска составлял 0.28 Г, что в предположении нулевого угла смачивания расплавом дает значение  $\sigma = 171.5$  дин/см, неплохо согласующееся с литературным значением  $\sigma = 168$  дин/см при температуре плавления.

После затравления и обнаружения начала кристаллизации включалось вытягивание. Выращивание  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> проводили при скорости вытягивания 0.7 мм/сут и скорости вращения 4 об/мин на затравку, ориентированную в направлении [0001]. Скорость охлаждения раствора-расплава варьировалась от 0.5 мкВ/ч в начале роста до 1.2–1.5 мкВ/ч при выходе на рост кристалла постоянного диаметра. Осевой температурный градиент при затравлении в мениске жидкости составлял ~7.5 К/мм [3], но с увеличением толщины кристалла существенно снижался. Во время роста монокристалла  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в условиях высоких перепадов темпе-

ратуры через него видны темные конвекционные потоки в жидкой фазе. Рост монокристалла прекращался после начала поликристаллического роста вследствие концентрационного переохлаждения раствора–расплава. Кристалл становился сероватым (видимо, довольно резко менялась его степень черноты  $\epsilon$ ), хотя темные конвекционные потоки были видны через кристалл еще несколько дней, т. е. интенсивность перемешивания расплава под фронтом кристаллизации существенно не снижалась. Максимальная длина прозрачной части была достигнута при использовании раствора–расплава состава 79.5 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – 20.5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и составляла 20 мм вдоль цилиндрической части.

### **Разработка методики химического анализа**

В ходе длительного роста монокристалла  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (30–40 сут) происходит частичное испарение ряда компонентов раствора–расплава и, следовательно, изменение его состава. На стенках водоохлаждаемой камеры оседает белый налет, масса которого обычно не превышает 3–6 г (разность между массой тигля с раствором–расплавом до начала роста и суммарной массой выращенного кристалла и тигля по окончании роста).

Для уточнения состава оставшегося в тигле раствора–расплава был разработан экспресс–метод, основанный на методе кислотно–основного титрования.

Исследуемая навеска (0.2–0.3 г) взвешивалась на аналитических весах ВЛР–200 с точностью до 0.15 мг, помещалась в стеклянный стаканчик и заливалась бидистиллированной водой. После непродолжительного перемешивания, не дожидаясь полного растворения навески, ее осторожно титровали соляной кислотой с метилоранжем (или бромфеноловым синим) в качестве индикатора для определения основной части. По мере приближения к точке эквивалентности при непрерывном помешивании происходило полное растворение навески, и точка эквивалентности устанавливалась с достаточной точностью.

Затем к этому же раствору прибавляли маннит и индикатор фенолфталеин и титровали раствором КОН для определения содержания  $V_2O_3$ . Рабочий раствор 0.2 н НСl приготовлялся из стандарт-титра НСl, 0.2 н раствор КОН приготовлялся растворением твердой гидроокиси калия. Для установления титров рабочих растворов НСl и КОН, как стандартное вещество, применялся свежевращенный монокристалл  $\beta$ - $BaV_2O_4$ .

Точность определения концентрации ВаО и  $Na_2O$  составляла около 1 %,  $V_2O_3$  — 0.5 %.

Анализ налета на стенках камеры показал отсутствие в нем окиси бария ВаО, концентрация  $Na_2O$  составляла около 25.5 вес. %,  $V_2O_3$  — около 35.0 вес. %. Проведенный рентгенофазовый анализ налета показал лишь присутствие слабых линий метабората натрия  $NaVO_2$ . Ввиду аморфности налета подтвердить наличие в нем  $V_2O_3$  не удалось. По результатам химического анализа можно предложить, что налет представляет собой смесь  $NaVO_2$  и  $V_2O_3$ , вероятно, в виде  $NaVO_2 \cdot 4H_2O$  и  $H_3VO_3$ . Отсутствие в налете соединений Ва (растворимые соединения Ва по токсичности относятся ко второму классу опасности) упрощает утилизацию отходов (соединения Na и V имеют третий класс опасности).

Кроме этого, был проведен анализ так называемого «серого захвата», т. е. поликристаллической части слитка, образующейся на растущем кристалле  $\beta$ - $BaV_2O_4$  вследствие концентрационного переохлаждения. Его состав примерно соответствовал 90.3 мол. %  $BaV_2O_4$ —9.7 мол. %  $Na_2O$ , т. е. содержание окиси натрия оказалось более чем в 2 раза ниже, чем в исходном растворе—расплаве. При этом в захвате отмечен небольшой 0.7—2.5 мол. % сверх стехиометрии избыток ВаО, превышающий возможную ошибку титрования. Избыток Ва и Na в серых (непрозрачных) участках кристалла  $\beta$ - $BaV_2O_4$  отмечали и авторы работы [6], не указывая, однако, конкретных значений этого избытка.

## Обсуждение результатов

Измеренные значения плотности раствора–расплава в интервале температур 835–935°C, равные  $3.51 \pm 0.04$  г/см<sup>3</sup>, неплохо согласуются с литературными данными. Авторы работы [7] измеряли плотность расплава ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub> без растворителя и получили значение 3.65 г/см<sup>3</sup> при  $t = 1050^\circ\text{C}$  (значение взято из графика). Они же дают значение плотности 3.45 г/см<sup>3</sup> при  $t = 927^\circ\text{C}$  (из графика) для раствора–расплава состава 70 мол. % ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>–30 мол. % Na<sub>2</sub>O. При более низких температурах измерения не проводились. В обоих случаях плотность жидкой фазы линейно повышалась с понижением ее температуры. Наклон кривой  $dp/dT$  для ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub> с растворителем составлял  $4.4 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>·°C, т. е. в нашем интервале температур 835–955°C плотность жидкой фазы снижается всего на 0.05 г/см<sup>3</sup>, что вполне сопоставимо с ошибкой нашего метода измерения плотности. Вероятно, поэтому нам и не удалось определить коэффициент объемного расширения исследуемого раствора–расплава.

Измеренные значения коэффициента поверхностного натяжения, понижавшегося от  $251.8 \pm 0.9$  дин/см при 847°C до  $244.7 \pm 0.9$  дин/см при 955°C, можно сопоставить со значением  $\sigma = 275$  дин/см при 1050°C (дано в тексте работы [8]) для расплава ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub> и со значением  $\sigma = 260$  дин/см при 935°C (из таблицы в работе [9]) для раствора–расплава состава 80 мол. % ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>–20 мол. % Na<sub>2</sub>O. Из литературных и наших данных видно, что с ростом концентрации Na<sub>2</sub>O от 0 до 30 мол. % поверхностное натяжение раствора–расплава ВаВ<sub>2</sub>О<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>O понижается.

Погрешность измерений физических свойств жидкой фазы на установках для выращивания монокристаллов с датчиком массы связана, главным образом, с чувствительностью датчика и может быть уменьшена с появлением более прецизионного оборудования.

При приготовлении шихты для раствора–расплава выбранного состава следует учитывать наличие адсорбированной воды в исходных реактивах марки ОСЧ, достигающее

6—7 вес. % в зависимости от срока и условий хранения реактива.

При многократном использовании раствора—расплава  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Na}_2\text{O}$  для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  происходит его обогащение оксидом бария, как из-за испарения соединений Na и V, так и за счет попадания небольших количеств Na в поликристаллические части слитка, удаляемые при его механической обработке для изготовления нелинейно-оптических элементов.

### Заключение

Широко используемая современная аппаратура для автоматизированного метода Чохральского позволяет не только выращивать монокристаллы, но и производить измерения ряда физических свойств жидкой фазы.

### Список литературы

1. Глазов В. И., Глаголева Н. И., Ромащев Л. А. Объемные изменения при плавлении соединений со структурой антифлюорита // Неорганические материалы. 1966. Т. 2. № 10. С. 1737—1740.
2. Справочник машиностроителя. Т. 2. М.: Машиз, 1963.
3. Гец В. А., Ильина О. С., Кол А. Е. Определение осевого градиента температуры у фронта кристаллизации при выращивании кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 257—262.
4. Кушин Л. Л. // Поверхностные явления в металлах. М.: Металлургиздат, 1955. 304 с.
5. Katsumata T., Ohshima K., Oe K. et. al. Non-wetting container material for growing lithium and barium borate crystals // J. of Crystal Growth. 1992. V. 125. P. 270—280.
6. Feigelson R. S., Raymakers R. J., Route R. K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding // J. of Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 352—366.
7. Xinguo Hong, Kunquan Lu, Li Li, Dingyuan Tang. Viscosity and density of  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—NaF}$  and  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Na}_2\text{O}$  melts // J. of Crystal Growth. 1998. V. 193. P. 610—614.

8. Imoto S., Kimura S., Anzai Y., Kuvano Y. Physical properties of the  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  melt. // J. of Crystal Growth. 1994. V. 135. P. 279—284.
9. Sole R., Nikolov V., Pujol M.C. et al. Stabilization of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  in the system  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{—Na}_2\text{O—Nd}_2\text{O}_3$ . // J. of Crystal Growth. 1999. V. 207. P. 104—111.

# ХАРАКТЕР ПОВЕДЕНИЯ МЕНИСКА РАСПЛАВА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДИАМЕТРА КРИСТАЛЛА, ВЫРАЩИВАЕМОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

*В. А. Гец, О. С. Ильина*

## Введение

Основным и наиболее отработанным методом выращивания монокристаллов в промышленных масштабах является способ Чохральского. Его характерной особенностью является наличие между растущим кристаллом и жидкой фазой столбика расплава (мениска), созданного силами поверхностного натяжения. Геометрические параметры мениска определяются целым рядом факторов: капиллярными и тепловыми условиями кристаллизации, кристаллографическими особенностями выращиваемого кристалла и т. д. Имеется большое количество работ, посвященных аналитическому определению высоты и формы мениска [1—5], а также экспериментальному измерению его высоты [1, 6, 9]. При этом авторы аналитических работ чаще сравнивают между собой различные аппроксимации, чем соответствие теоретических расчетов и экспериментальных данных. Различие же между вычисленными и экспериментальными значениями может доходить до 25 % [1].

Для автоматизированного выращивания монокристаллов по Чохральскому ростовые установки часто оснащают датчиками массы. В них управление ростом монокристалла происходит за счет сравнения текущего веса монокристалла с его заданным значением в данный момент времени. К сожалению, датчик веса регистрирует не только собственный вес кристалла, но и вес тянущегося вслед за ним мениска, что вносит ошибки в систему управления процессом, особенно на начальных его стадиях.

Поэтому очень важным является изучение поведения мениска расплава при разращивании монокристалла, т. е. постепенном его увеличении от сечения затравки до необходимого сечения кристалла.

Целью данной работы и являлся расчет высоты мениска расплава при различных законах разращивания кристалла, а также сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

### Теоретическая часть

Равновесная форма поверхности жидкости, контактирующей с растущим по Чохральскому монокристаллом, описывается капиллярным уравнением Лапласа. Для случая, когда радиус кристалла больше или сравним с капиллярной постоянной, можно воспользоваться решением этого уравнения, выполненным Цивинским [1]. Согласно ему, положение фронта кристаллизации над уровнем расплава является функцией как радиуса кристалла, так и угла  $\alpha_0$  (рис. 1) между горизонталью и касательной к мениску в точке А на линии контакта расплава, вытягиваемого кристалла и газовой среды:

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g} (1 - \cos \alpha_0) + \left(\frac{1}{2R_1^0}\right)^2 \frac{\sigma^2}{\rho^2 g^2}} - \frac{1}{2R_1^0} \frac{\sigma}{\rho g},$$

где  $y_0$  — высота мениска,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $\rho$  — плотность расплава,  $g$  — ускорение свободного падения,  $R_1^0 = R/\sin \alpha_0$ , где  $R$  — радиус кристалла.

Упростим, введя капиллярную постоянную  $a = \sqrt{(2\sigma)/(\rho g)}$ :

$$y_0 = \sqrt{a^2 (1 - \cos \alpha_0) + \frac{\sin^2 \alpha_0}{4R^2} \cdot \frac{a^4}{4}} - \frac{\sin \alpha_0}{2R} \cdot \frac{a^2}{2}.$$

В случае разращивания кристалла закон изменения его радиуса во времени имеет вид  $dR = dh \cdot \operatorname{tg} \Delta \alpha$ , где  $dh$  — прирост высоты кристалла, разращиваемого под углом  $\Delta \alpha$ . Разделив обе части этого выражения на  $dt$ , получим

$$\frac{dR}{dt} = v \cdot \operatorname{tg} \Delta \alpha,$$

где  $v = dh/dt$  — скорость роста кристалла.

В квазистационарном приближении можно считать, что время установления капиллярного равновесия много меньше, чем характерное время изменения размера кристалла по закону разращивания. В этом случае можно пренебречь движением расплава в мениске, а форма профильной кривой мениска будет по-прежнему описываться капиллярным уравнением Лапласа. Согласно [7] и как видно из рис. 1, б, угол  $\alpha_0$  будет определяться из выражения

$$\alpha_0 = 90^\circ - \varepsilon - \Delta\alpha = 90^\circ - \varepsilon - \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt},$$

где  $\varepsilon$  — угол роста.

Тогда и в этом случае можно воспользоваться решением Цивинского. Подставив значение  $\alpha_0$ , получим

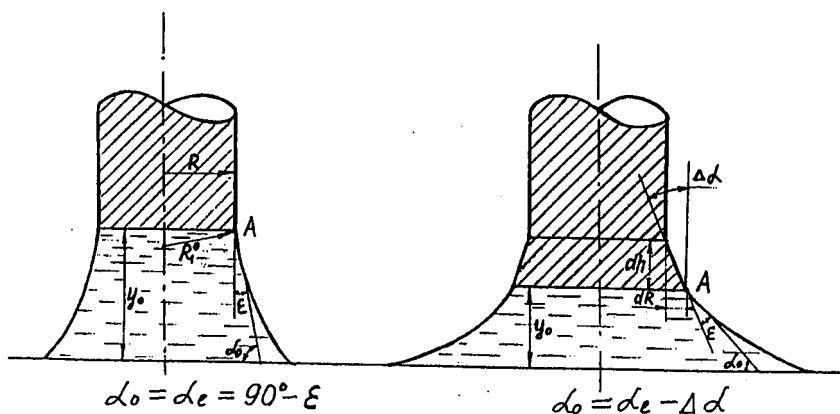
$$y_0 = \sqrt{a^2 \left[ 1 - \cos \left( 90^\circ - \varepsilon - \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right) \right]} + \frac{a^4}{16R^2} \sin^2 \left( 90^\circ - \varepsilon - \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right) - \frac{a^2}{4R} \sin \left( 90^\circ - \varepsilon - \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right),$$

или

$$y_0 = \sqrt{a^2 \left[ 1 - \sin \left( \varepsilon + \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right) \right]} + \frac{a^4}{16R^2} \cos^2 \left( \varepsilon + \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right) - \frac{a^2}{4R} \cos \left( \varepsilon + \operatorname{arctg} \frac{dR}{vdt} \right).$$

#### **Расчеты высоты мениска при различных законах разращивания монокристалла**

В работе [6] проведены результаты исследований положения фронта кристаллизации при изменении диаметра выра-



**Рис. 1.** Форма мениска расплава:  
*a* — кристалл постоянного сечения; *б* — расширяющийся кристалл.

щиваемых кристаллов кремния. Регистрация высоты мениска осуществлялась непрерывно при помощи фото- и кино- съемки кристалла и примыкающего к нему столбика расплава. Поэтому для сравнения этих экспериментальных результатов с нашими расчетами в качестве исходных данных были взяты значения необходимых физических [8] и технологических [6] параметров для Si :

- плотность расплава  $\rho = 2.53 \text{ г/см}^3$  при температуре плавления;
- коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = 720 \text{ дин/см}$  при температуре плавления;
- угол роста  $\epsilon = 11^\circ$ ;
- радиус затравочного кристалла  $R_0 = 1.65 \text{ мм}$ ;
- скорость вытягивания  $v = 2 \text{ мм/мин} = 0.0333 \text{ мм/с}$ ;
- радиус кристалла после завершения разращивания  $R = 5.35 \text{ мм}$ ;
- время разращивания — 200 с.

Расчет дал значение капиллярной постоянной:  $a = 7.621 \text{ мм}$ .

Согласно [2], формула Цвинского применима для начального радиуса затравочного кристалла  $R_0\sqrt{2}/a = 0.25$  при

углах разращивания от  $80^\circ$  до  $-30^\circ$ , а для постоянного радиуса после завершения разращивания  $R_0\sqrt{2}/a = 1.0$  при углах разращивания от  $80^\circ$  до  $-60^\circ$ , т. е. вполне приемлема в нашем случае, когда углы разращивания положительны.

Рассчитаем высоту мениска при четырех различных законах разращивания кристалла:

- 1) при линейном увеличении радиуса кристалла  
 $R = R_0 + At$ ;
- 2) при параболическом увеличении радиуса кристалла  
 $R = R_0 + Bt^2$ ;
- 3) при увеличении радиуса кристалла по графику радикала  $R = R_0 + C\sqrt{t}$ ;
- 4) при увеличении радиуса кристалла по закону  
 $R = R_0 - Dt^2 + Et$ .

Здесь  $R_0$  — радиус затравочного кристалла;  $A, B, C, D$  и  $E$  — коэффициенты пропорциональности.

Скорость роста кристалла будем считать равной скорости вытягивания, поскольку радиус растущего кристалла значительно меньше радиуса тигля.

**1. Линейное разрастание.** Значения констант легко определяются из вышеприведенных технологических параметров выращивания монокристаллов кремния, т. е.  $R = 1.65 + 1.85 \cdot 10^{-2} \cdot t$  мм;  $dR/dt = 1.85 \cdot 10^{-2}$  мм/с.

**2. Параболическое разрастание.** Из технологических параметров  $R = 1.65 + 9.25 \cdot 10^{-5} \cdot t^2$  мм;  $dR/dt = 18.5 \cdot 10^{-5} \cdot t$  мм/с. В начальный момент времени  $dR/dt = 0$ .

**3. Разрастание по графику радикала.** Из технологических параметров  $R = 1.65 + 0.2616 \cdot \sqrt{t}$  мм;  $dR/dt = 0.1308/\sqrt{t}$  мм/с. Расчеты этого режима велись с момента времени  $t = 0.0001$  с, чтобы знаменатель производной не обращался в ноль. В момент выхода на постоянный диаметр  $dR/dt = 0$ .

**4. Разрастание по закону  $R = R_0 - Dt^2 + Et$ .** Из технологических параметров  $R = 1.65 - 9.25 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 3.7 \cdot 10^{-2} \cdot t$  мм;  $dR/dt = 3.7 \cdot 10^{-2} - 18.5 \cdot 10^{-5} \cdot t$  мм/с. В момент выхода на постоянный диаметр  $dR/dt \neq 0$ .

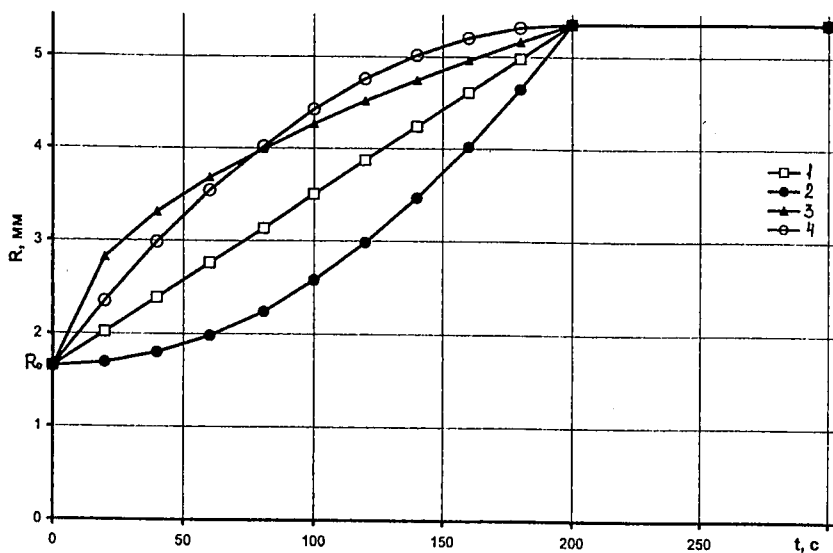


Рис. 2. Задаваемые законы разрачивания.

1 -  $R = R_0 + A \cdot t$ ; 2 -  $R = R_0 + B \cdot t^2$ ; 3 -  $R = R_0 + C \cdot \sqrt{t}$ ; 4 -  $R = R_0 - D \cdot t^2 + E \cdot t$ .

На рис. 2 изображено графическое представление законов разрачивания, а на рис. 3 и 4 — соответствующие этим законам кривые изменения положения фронта кристаллизации.

### Обсуждение результатов

Результаты расчетов показывают, что в начале разрачивания по любому закону происходит быстрое уменьшение высоты мениска  $y_0$ , которое и обеспечивает увеличение диаметра кристалла. В дальнейшем, по мере увеличения диаметра может происходить не только небольшое возрастание  $y_0$ , но и даже снижение  $y_0$  (разрачивание по параболическому закону, кривая 2 на рис. 3 и 4). При этом фронт кристаллизации все время остается ниже равновесного положения для соответствующего стационарного диаметра (кривая 5 на рис. 3), скачком перемещаясь к этому положению при выхо-

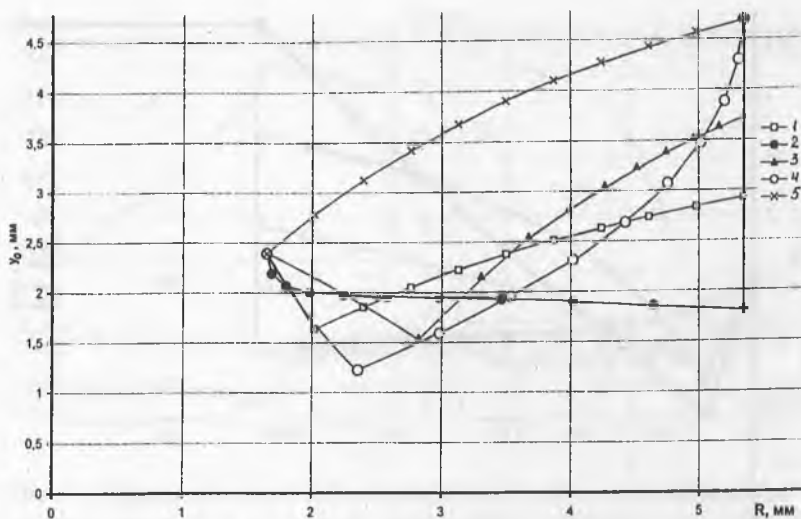
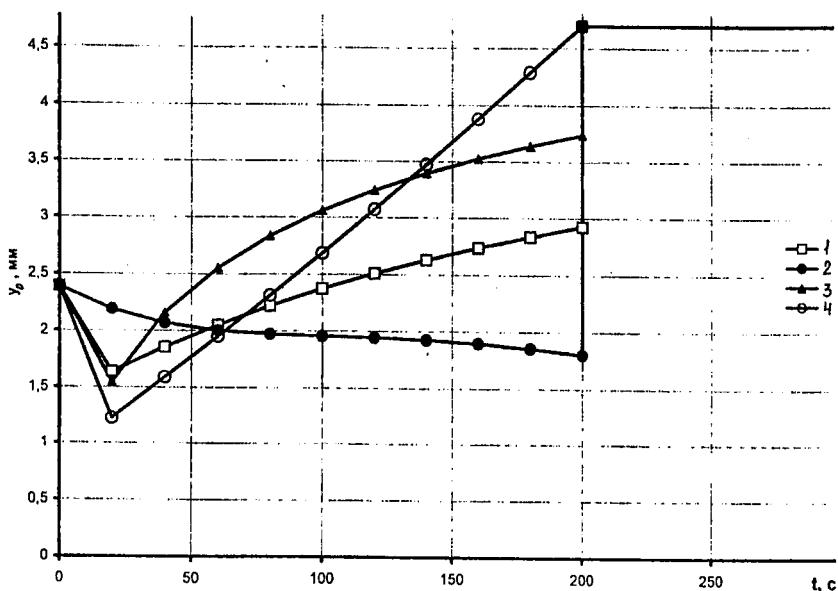


Рис. 3. Зависимость высоты фронта кристаллизации от радиуса вытягиваемого кристалла для различных законов разращивания. 1 —  $R = R_0 + A \cdot t$ ; 2 —  $R = R_0 + B \cdot t^2$ ; 3 —  $R = R_0 + C \cdot \sqrt{t}$ ; 4 —  $R = R_0 - D \cdot t^2 + E \cdot t$ ; 5 — Равновесная кривая  $y_0 = f(R)$ , рассчитанная по уравнению Цивинского для  $\alpha_0 = 90^\circ - \epsilon$ .

де на рост кристалла постоянного диаметра (кроме кривой 4 на рис. 3 и 4). Скачок обусловлен быстрым снижением до нуля производной  $dR/dt$  в точке выхода на постоянный диаметр.

Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для Si, приведенными в работе [6] и представленными на рис. 5. Из левого графика 5, а видно, что диаметр кристалла Si возрастал по закону, близкому к параболическому. При этом (график 5, в) высота мениска постоянно слегка понижалась, что характерно для параболического закона разращивания. Хорошо виден и скачок при выходе на рост кристалла со стабильным диаметром.

Аналогичные расчеты, проведенные для сужения кристалла (отрицательное значение производной  $dR/dt$ ) показывают, что в первый момент происходит резкое возрастание вы-



**Рис. 4.** Зависимость высоты фронта кристаллизации от времени разрачивания при изменении радиуса вытягиваемого кристалла по различным законам.

1 —  $R = R_0 + A \cdot t$ ; 2 —  $R = R_0 + B \cdot t^2$ ; 3 —  $R = R_0 + C \cdot \sqrt{t}$ ; 4 —  $R = R_0 - D \cdot t^2 + E \cdot t$ .

соты мениска, а затем она (в большинстве случаев) понижается, оставаясь все время выше равновесного значения для соответствующего стационарного диаметра, скачком приближаясь к этому значению при выходе на новый постоянный диаметр. Однако при сужении кристалла по графику радикала ( $R = 5.35 - 0.2616\sqrt{t}$  мм) в начальный момент времени  $dR/dt$  близко к нулю, происходит настолько резкое увеличение высоты мениска, что возможен отрыв кристалла от расплава.

Наши расчеты подтверждаются и результатами работы [9]. Ее авторы указывали, что при разрачивании или сужении кристалла  $y_0$  может отличаться в 1.5–2 раза от  $y_0$  при постоянном диаметре.

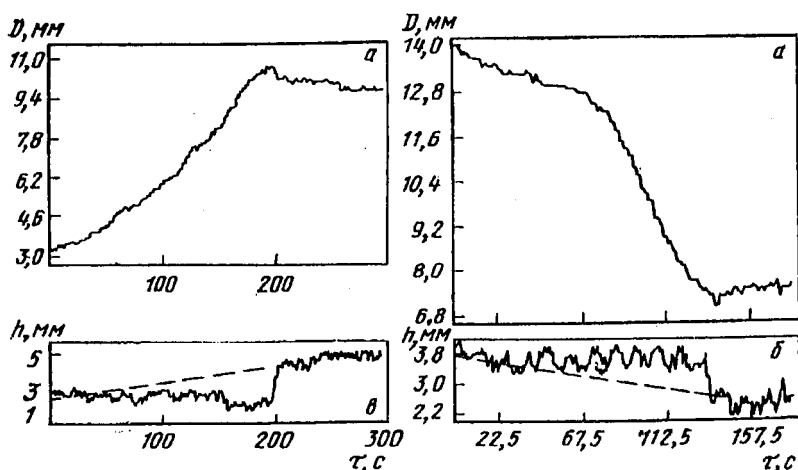


Рис. 5. Слева: изменение диаметра кристалла (а) и положения фронта кристаллизации (б) от времени разращивания слитка; справа: изменение диаметра кристалла (а) и положения фронта кристаллизации (б) от времени сужения слитка по экспериментальным данным Шашкова [6].

Вероятно, меняя тепловые условия кристаллизации (температуру жидкой фазы, скорость кристаллизации и т. п.), мы задаем значение производной  $dR/dt$  (характер закона разращивания или сужения), которое, входя в уравнение Лапласа, и будет определять высоту мениска  $y_0$ , рассчитываемую из условий капиллярного равновесия.

### Выводы

Равновесное значение высоты мениска кристалла с увеличивающимся диаметром меньше равновесного значения высоты мениска для кристалла постоянного диаметра. Выведена формула для расчета высоты мениска расширяющегося или сужающегося кристалла в любой момент времени. Теоретически подтверждена возможность резких перемещений фронта кристаллизации при изменении диаметра выращиваемого слитка. Кроме этого, одной из причин разброса экспе-

риментальных значений высоты мениска для данного диаметра кристалла является пренебрежение величиной  $dR/dt$ .

### Список литературы

1. Цивилский С. В. Применение теории капиллярных явлений к получению изделий заданной формы непосредственно из расплава по методу А. В. Степанова // Инженерно-физический журнал. 1962. Т. 5. № 9. С. 59—65.
2. Mika K., Uelhoff W. Shape and stability of menisci in Czochralski growth and comparison with analytical approximations // J. of Crystal Growth. 1975. V. 30. P. 9—20.
3. Антонов П. И., Затуловский Л. М., Костызов А. С. и др. Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова. Л.: Наука, 1981. 280 с.
4. Johansen T. H. An improved analytical expression for the meniscus height in Czochralski growth // J. of Crystal Growth. 1994. V. 141. P. 484—486.
5. Татарченко В. А. Устойчивый рост кристаллов. М.: Наука, 1988. 240 с.
6. Пашков Ю. М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания. М.: Металлургия, 1982. 312 с.
7. Bardsley W., Frank F. C., Green G. W. et al. The meniscus in Czochralski growth // J. of Crystal Growth. 1974. V. 23. № 4. P. 341—344.
8. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.
9. Любалин М. Д., Третьяков В. Н., Байздрелико А. А. Поведение расплава у границы раздела с растущим кристаллом // В кн.: Физика кристаллизации. Калинин: КГУ, 1984. Вып. 7. С. 26—33.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ЛИТИЙ-ЦЕЗИЕВОГО БОРАТА

А. М. Юркин, Н. А. Пыльнева, Ж. Г. Базарова, Н. Г. Кононова,  
Ю. Л. Тушинова, Н. Л. Циркина

Двойные бораты цезия и лития получены твердофазной реакцией и в расплаве различных растворителей. Образование двойных боратов цезия и лития протекает с участием компонентов системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ , причем тройная система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  является активным компонентом реакционной смеси и одновременно реакционной средой. Определена область кристаллизации  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  из раствора в расплаве. Показано, что для поиска растворителей наряду с экспериментальным целесообразно применять и другие подходы, например, расчетные, по средней орбитальной электроотрицательности.

### Введение

Кристалл  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO) известен как перспективный материал для нелинейной оптики с диапазоном прозрачности от 180 до 2750 нм, кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $I42d$  [1–6].

Несмотря на активные исследования и значительные достижения в области выращивания крупных кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  из расплава и раствора-расплава, до настоящего времени не удалось получить кристаллы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  с высокой оптической однородностью. Большую роль в получении совершенного монокристалла играют растворители, понижающие температуры кристаллизации и вязкость расплава. Поиск новых и эффективных растворителей пока еще остается эмпирическим или полуэмпирическим.

В работах [7, 8] с учетом структуры растворов и кислотно-основных особенностей каждого из компонентов раствор-расплава разработан критерий по поиску новых растворителей. В основу такого подхода положено использование расчетных значений средней орбитальной электроотри-

пательности ( $\bar{\chi}$ , эВ) растворяемого вещества и растворителя, что позволяет оценить степень химического взаимодействия между ними.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  квалификации «ОСЧ»,  $\text{MoO}_3$  квалификации «ЧДА». Исходные молибдаты и бораты получали ступенчатым отжигом стехиометрических количеств углекислых солей  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ . В зависимости от концентрации компонентов и температуры в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  могут быть образованы следующие молибдаты ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiCsMoO}_4$ ), бораты ( $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) и возможны химические взаимодействия между ними. Поэтому нами были изучены системы  $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}-\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}-\text{LiCsMoO}_4$  твердофазной реакцией при мольных соотношениях исходных компонентов 2:1, 1:1 и 1:2. Для получения равновесных образцов температурная обработка чередовалась с диспергированием исходных веществ и промежуточных компонентов системы. Ступенчатый отжиг проводили при следующих температурах: 300°C — 30 ч, 400°C — 24 ч, 580–600°C — 40 ч, 700°C — 40 ч. Достижение равновесия контролировали рентгенографически. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 и ДРОН-3М на медном излучении.

Для приготовления плава при выращивании кристаллов малые количества предварительно смешанной шихты, состоящей из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ , порциями добавлялись в платиновый тигель диаметром 60 мм и высотой 70 мм. Тигель помещался в центр печи, нагретой до 850°C. После окончания расплавления процесс повторялся до тех пор, пока весь объем шихты не был направлен. Плавы гомогенизировали при 950°C в течение 16 ч, а затем быстро охлаждали до температуры примерно на 20°C выше температуры насыщения.

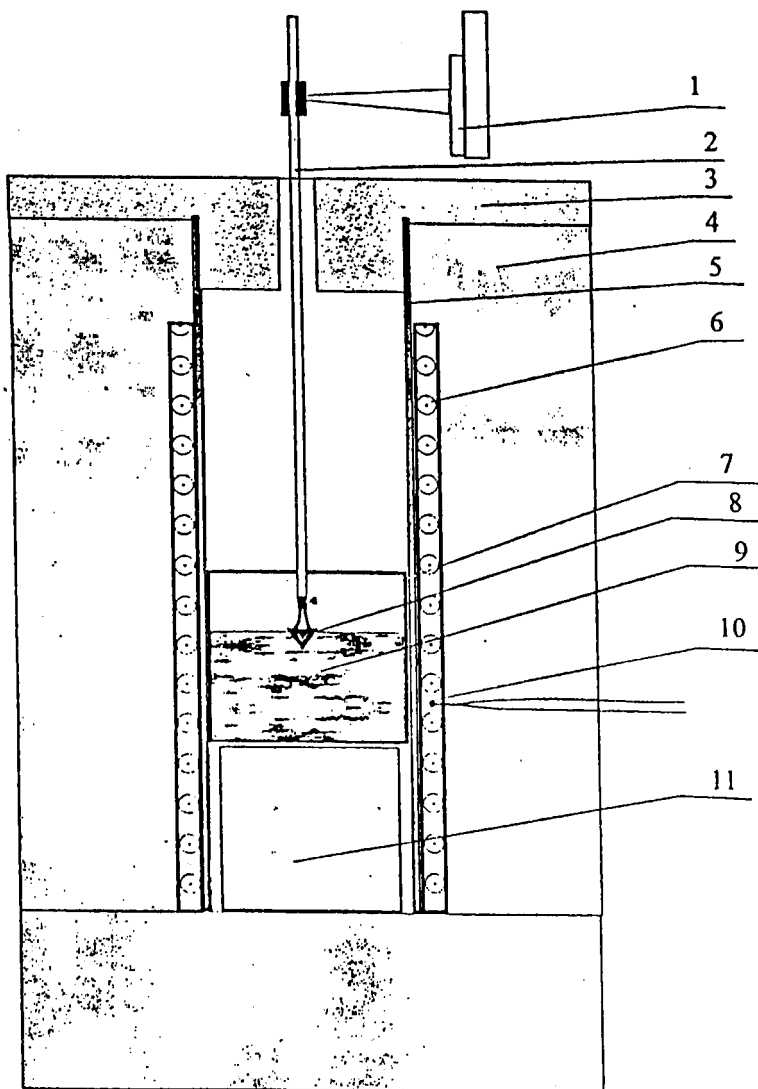
Затравка CLBO постепенно вводилась в печь, приводилась в контакт с поверхностью расплава и выдерживалась в течение 0.5–1 ч для оплавления. Затем температура плава быстро снижалась до температуры насыщения, которая варьировалась от 790 до 840°C в зависимости от состава.

Кристаллы CLBO выращивались из расплава методом снижения температуры без вращения и вытягивания. Скорость снижения температуры составляла 1–2°C в сутки. Все эксперименты проводились в высокотемпературной печи сопротивления (рис. 1) с осевым и радиальным градиентами температуры порядка 1–1.5°C/см. Температура в печи регулировалась с помощью программного прецизионного терморегулятора РИФ–101 и Pt–PtRh 10 % термопары. Точность поддержания температуры  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Время роста кристалла от 15 до 30 сут. Выращенный кристалл поднимался над поверхностью расплава и медленно охлаждался в печи в течение двух дней до комнатной температуры. Все условия наплавления, гомогенизации плава были найдены экспериментально. Температура насыщения определялась экспериментально визуальным наблюдением процесса роста–растворения в расплаве кристалликов CLBO.

### Результаты и их обсуждение

Двойной борат цезия и лития был получен твердофазной реакцией из триборатов лития и цезия ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$  к  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ) при стехиометрическом отношении 1:1. Кривые дифференциально–термического анализа (ДТА) механической смеси 1:1 исходных боратов приведены на рис. 2.

На кривой ДТА механической смеси 1:1 исходных боратов регистрируются два эндотермических эффекта при температурах 750 и 840°C. Ввиду отсутствия экзотермического эффекта взаимодействия можно предполагать, что экзоэффект перекрывается эндоэффектом при 750°C (эвтектика), т. е. параллельно протекают реакции взаимодействия и образования эвтектики, что не противоречит экспериментальным данным. Согласно данным РФА  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  образуется при



**Рис. 1.** Схематическое изображение печи для выращивания кристаллов:

1 — крепление кристаллоносца; 2 — кристаллоносец заправки; 3 — крышка; 4 — наружная теплоизоляция печи; 5 — кварцевая трубка; 6 — нагреватель; 7 — Pt-тигель; 8 — кристалл; 9 — расплав; 10 — термопара для регулирования нагрева; 11 — подставка.

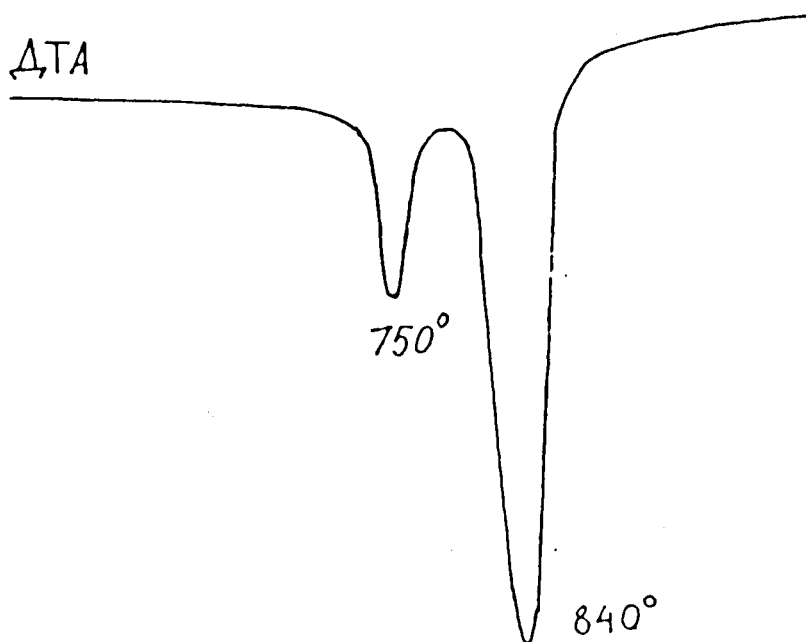


Рис. 2. Кривые ДТА механической смеси LBO—CLBO при мольном соотношении 1:1.

700—750°C из исходных триборатов, и при исследовании системы  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ — $\text{CsB}_3\text{O}_5$  температура эвтектической горизонтали соответствует  $750^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с литературными данными [4]. С целью исключения вхождения инородных примесей растворителя в кристалл поиск растворителей проводился среди систем, имеющих общий катион с кристаллом, в частности системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ — $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Добавка молибдата лития к тому же снижает вязкость и улучшает перемешивание расплава. Основываясь на этих положениях мы выбрали четыре растворителя для получения кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (табл. 1).

В результате первичной кристаллизации в системах  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ —растворитель получены небольшие кристаллики

Таблица 1

Нонвариантные точки диаграммы состояния системы  
 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{—Cs}_2\text{MoO}_4$

$T_{пл},$ °C	Состав, мол. %		Твердые фазы	Характер точек
	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$		
709	100	0	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	Соединение
625	75	25	$\text{Li}_2\text{MoO}_4, \text{LiCsMoO}_4$	Эвтектика 1
790	50	50	$\text{LiCsMoO}_4$	Соединение
725	20	80	$\text{LiCsMoO}_4, \text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Эвтектика 2
960	0	100	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Соединение

$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  — размерами до 3 мм. Они легко отделяются от расплава и пригодны для идентификации рентгенофазовым анализом и морфологически.

Дифрактограммы растертых кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ,  $\text{CsLiMoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  идентичны дифрактограммам этих соединений, полученных твердофазным синтезом (рис. 3).

В кристаллах двойного цезий-литиевого бората наблюдались характерные грани тетрагональной призмы {100} и тетрагональной пирамиды {101}, а тетраборат лития образуется в виде гексагональных кристаллов.

Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Кристаллы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  получены при концентрациях этого соединения в исходной шихте 50 мол. % из растворителя  $\text{CsLiMoO}_4$ , 67 мол. % — из системы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}\text{—Li}_2\text{MoO}_4$ , 85 мол. % — из эвтектического состава 1. Из расплава с эвтектикой 2 кристаллизацию осуществить не удалось.

Однофазная кристаллизация в системе 2 и 3 во всем интервале концентрации не была достигнута (табл. 2), что свидетельствует о химическом взаимодействии растворяемого вещества и растворителя с образованием побочных фаз. Для подтверждения химического взаимодействия были изучены твердофазной реакцией молибдато-боратные системы (табл. 3).

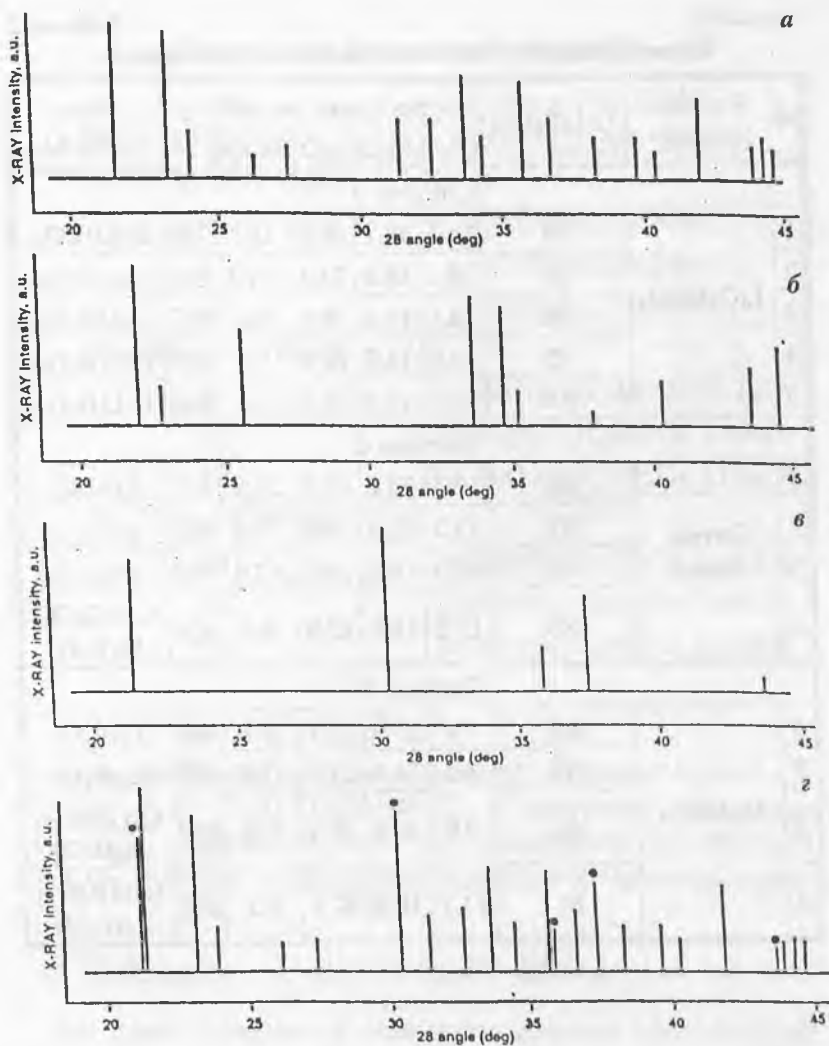


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (а),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (б),  $\text{CsLiMoO}_4$  (в),  $\text{CsLiMoO}_4 + \text{CsLiBO}_{10}$  (z). Пики ● для  $\text{CsLiMoO}_4$ , остальные — для  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ .

Таблица 2

Фазообразование в системах  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ —растворитель

№	Растворитель	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$	Состав плава, мол. %				$T_{\text{кр}}$ , °C	Фаза (РФА)
			$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$		
Система 1								
1	$\text{LiCsMoO}_4$	50	16.7	16.7	50.0	16.7	798	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$
2		55	16.2	16.2	53.3	14.3	806	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$
3		66	15.1	15.1	59.5	10.3	817	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$
4		75	14.6	14.6	62.4	8.4	828	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$
5		100	12.5	12.5	75.0	—	848	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$
Система 2								
1	Эвтектика 1	56	12.5	23.4	42.3	21.8	818	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
2		67	12.5	20.9	49.6	17.0	823	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
3		76	12.5	18.8	56.3	12.4	818	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
4		85	12.5	16.6	62.9	8.0	820	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Система 3								
1	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	42	7.4	27.9	44.7	20.6	840	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
2		53	8.6	24.2	21.7	15.5	832	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
3		66	9.9	20.3	59.4	10.4	810	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
4		81	11.1	16.6	67.1	5.2	823	$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Как видно из результатов эксперимента, взаимодействие между компонентами  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ — $\text{CsLiMoO}_4$  в исследуемой области концентраций твердофазной реакцией не обнаружено.

$\text{CsLiMoO}_4$  может быть эффективным растворителем для выращивания монокристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ . Во всех других

Фазовый состав систем по данным РФА

Система (молярный состав)	Фазы 700–750°C (субсолидусная область)
CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> –LiCsMoO <sub>4</sub>	
2:1	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub>
1:1	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub>
1:2	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub>
CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> –Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	
2:1	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
1:1	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
1:2	CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> –Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	
2:1	LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
1:1	LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
1:2	LiCsMoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>

случаях одним из продуктов реакции является Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. В системе Li<sub>2</sub>O–Cs<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> в интервале температур 800–950°C кристаллизуются два соединения CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> и Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, которые в расплаве находятся в подвижном равновесии:



На сдвиг равновесия оказывают влияние концентрации оксидов бора и цезия. Увеличение концентрации B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходных расплавах (табл. 2) способствует смещению равновесия влево, следовательно, образованию CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>. В исследованных системах наблюдается незначительное изменение концентрации Cs<sub>2</sub>O в расплаве. Однако изменение концентрации Cs<sub>2</sub>O в расплаве можно увидеть сравнением опытов

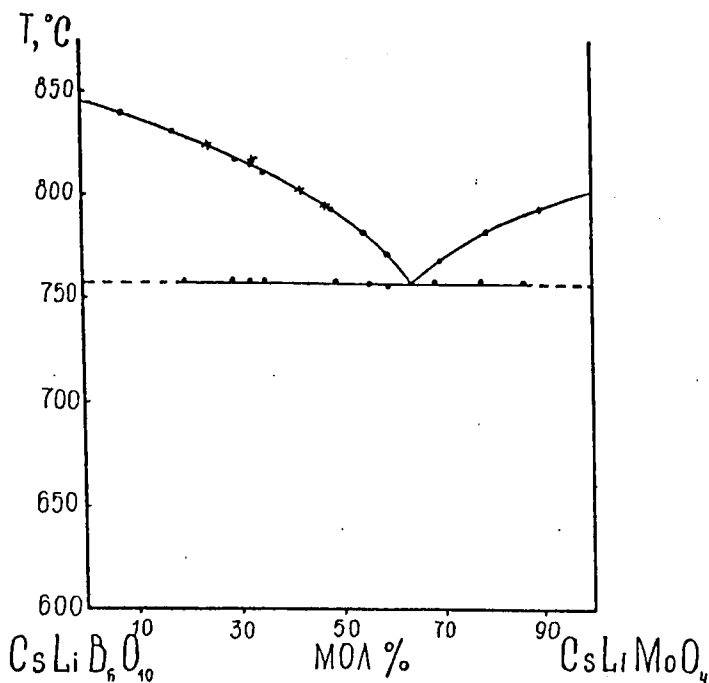


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ — $\text{CsLiMoO}_4$ .

при неизменном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Так, в системах 1 и 3 (№ 3) при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  59.50 и 59.40 % соответственно концентрации  $\text{Cs}_2\text{O}$  в 1.53 раза (15.10:9.90) выше в первой системе. В обоих случаях увеличение концентрации  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к сдвигу равновесия влево и увеличению области кристаллизации  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (табл. 2).

Результаты исследования систем  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ —растворитель раствор—расплавной кристаллизацией (табл. 2) и твердофазной реакцией (табл. 3) и построенная нами диаграмма плавкости  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ — $\text{CsLiMoO}_4$  (рис. 4) показывают, что в системе  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ — $\text{CsLiMoO}_4$  можно достичь однофазной кристаллизации в широком интервале концентрации  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ . Следует заметить, что в системе  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ —

Расчетные значения  $\bar{\chi}$  для кристалла и растворителей

	Кристалл CsLiB <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	Растворитель			
		LiCsMoO <sub>4</sub>	Эвтектика 1	Эвтектика 2	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
$\bar{\chi}$ , эВ	5.85	5.620	5.690	5.540	5.750
$4\bar{\chi}$ , эВ	—	1.042	1.029	1.055	1.018

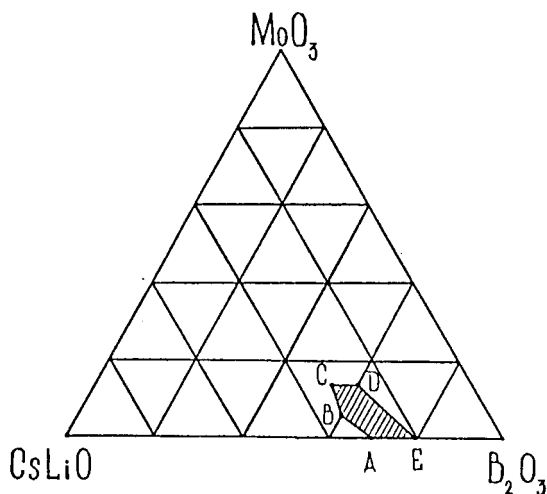
Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (табл. 3) двойной борат неустойчив, его образование подавляется образованием Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, CsLiMoO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Этим, по-видимому, объясняется невозможность кристаллизации CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> из раствора-расплава с эвтектикой 2 (табл. 1).

Расчеты по подбору растворителей (табл. 4), показали, что для всех них  $\chi$  близок к 1. Это указывает на буферный характер раствора, т. е. среда оказывается нейтральной, что ведет к кристаллизации одной фазы. Но, несмотря на это, в системе CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>—Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> двойной борат цезия-лития подавляется образованием Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CsLiMoO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (табл. 2).

Проведенный экспериментальный анализ предложенных критериев подбора растворителей для CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> показал, что эти критерии могут рассматриваться как необходимые, но недостаточные.

Однако при проведении роста кристаллов в системе (Cs<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O)—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с избытком или недостатком B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношению к стехиометрическому составу CLBO процесс осуществляется технологически сложнее вследствие высокой вязкости расплава, склонности к переохлаждению и массовой кристаллизации. Это приводит к получению кристаллов с макровключениями растворителя.

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма системы, на которой изображены область ABCDE кристаллизации CLBO [10] и отрезок концентрации AE по [4], на рис. 6 — фотографии полученного кристалла CLBO высокого оптического качества без включений растворителя.



**Рис. 5.** Область кристаллизации CLBO в системе  $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ .

При этом было выбрано направление ориентации [011] и это обусловлено тем, что в этом направлении кристалл не растет вглубь расплава, обеспечивая хорошую естественную конвекцию в расплаве, отсутствие застойных зон и, как следствие, отсутствие включений растворителя во всем объеме кристалла, что позволяет максимально использовать полезный объем материала при изготовлении оптических элементов.

Полученные кристаллы CLBO имели максимальные размеры  $55 \times 40 \times 19$  мм, характеризовались высокими показателями оптического качества и возможностью изготовления оптических элементов размером до  $10 \times 10 \times 15$  мм.

Также были выращены монокристаллы CLBO с использованием диаграммы  $\text{CsLiMoO}_4-\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (рис. 4) на заправку в направлениях 001 и 011 при снижении температуры со скоростью 1–2 град/сут в интервале от 830 до 790°C. Было осуществлено выращивание кристаллов CLBO из раствора в расплаве  $\text{CsLiMoO}_4$  с добавлением 1 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

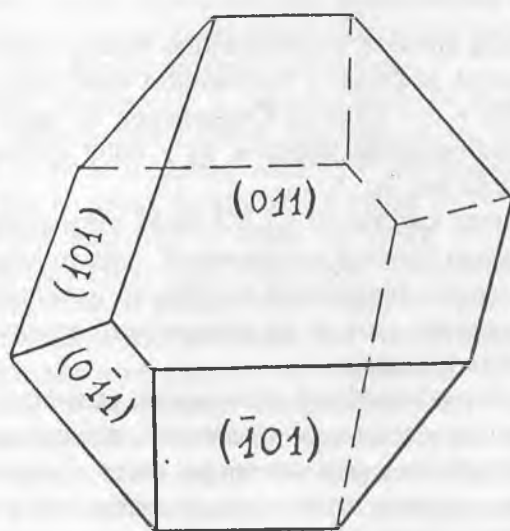
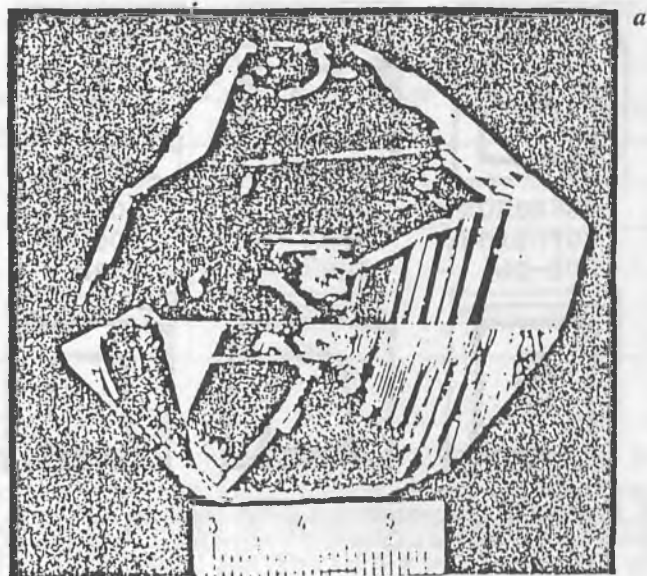
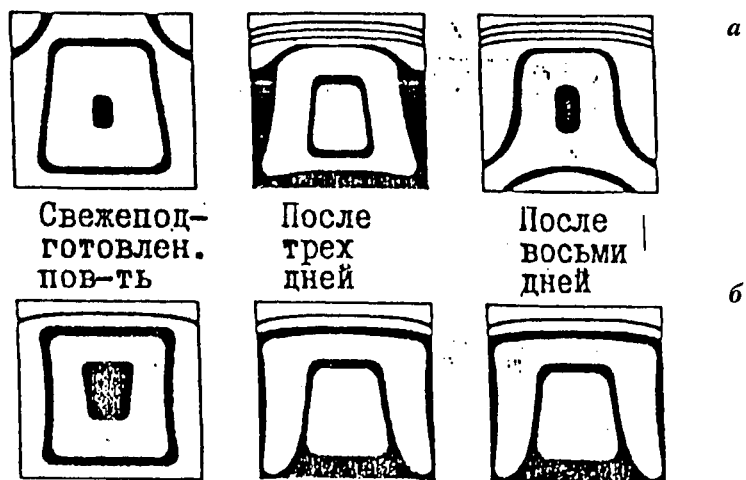


Рис. 6. Фотография (а) и схематичное изображение (б) кристалла CLBO. Размеры кристалла 59×40×19 мм.



**Рис. 7.** Изменения ортоскопических фигур образцов элементов CLBO: *a* — выращен из растворителя  $\text{LiCsMoO}_4$ , *б* — выращен из растворителя  $\text{LiCsMoO}_4$  с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  привела к увеличению температуры насыщения. Параметры решетки в полученном кристалле составляли  $a_0 = 10.480$  и  $c_0 = 8.944$  Å. Содержание Al было измерено атомно-адсорбционным методом на  $\lambda \sim 8000$  спектрометре и составляло 0.05 вес. %.

Выращенные кристаллы CLBO были оптически прозрачны, без видимых трещин и включений, однако двух-трехнедельная выдержка кристаллов на воздухе приводит к развитию напряженного слоя, и на поверхности кристалла появляются мелкие трещины.

Во всех без исключения оптических элементах, изготовленных для генерационных испытаний, наблюдалась достаточно сильная оптическая неоднородность. Типичные ортоскопические картинки элементов для генераций 4 гармоник  $\text{Nd}:\text{АИГ}$  лазера, полученные в коноскопе с использованием параллельного пучка монохроматического поляризованного света, показаны на рис. 7 [11].

Индукцированная двуосность в кристалле

Точки на апертуре кристалла	Свежеподготовленная поверхность, °	Через 7 дней, °
1	1	0
2	1.9	1.6
3	1.75	1.1
4	1.7	1.5
5	2.5	0.8

Добавка  $Al_2O_3$  в кристалл незначительно повлияла на вид ортоскопических картинок; обнаруженное их изменение во времени также наводит на мысль, что оптические искажения в CLBO обусловлены механическими напряжениями. Действительно, измерения наведенной двуосности на элементах, вырезанных вдоль оптической оси, проведенные в коноскопе с монохроматическим точечным источником поляризованного света, дают весьма интересную картину.

Величина двуосности, а следовательно, и величина механических напряжений сильно различается по апертуре элементов. При этом в центре апертуры она близка к нулю, в то время как на краях достигает 2.5 (табл. 5).

Симметрия картинки, а также тот факт, что они принципиально не меняются при вырезании элементов из различных кристаллов или разных частей одного кристалла, позволяют утверждать, что механические напряжения в CLBO возникали в процессе оптической обработки.

Механизм образования напряжений на сегодняшний день не вполне ясен. С одной стороны, это может быть связано с образованием кристаллогидрата  $5B_2O_3 \cdot Cs_2O \cdot 8H_2O$  [12], но нельзя исключить и того, что механические напряжения образуются вследствие механических воздействий при резке и шлифовке кристалла, если решетка CLBO недостаточно упруга. Поэтому проблема механической прочности

кристаллов CLBO является приоритетной при исследовании условий выращивания этого кристалла.

### Заключение

1. Определены области кристаллизации  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  из различных молибдатных растворителей:  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CsLiMoO}_4$  и эвтектический состав 1.

2. Показана возможность выращивания кристаллов  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  в данных растворителях методом спонтанной кристаллизации.

3. На затравку при снижении температуры раствора–расплава выращены кристаллы  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  размерами  $80 \times 45 \times 40$  мм и  $59 \times 40 \times 19$  мм из системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ .

### Список литературы

1. Mori Y., Kuroda I., Nakajinia S. et al. // Applied Physics Letters. 1995. V. 67. № 13. P. 1818—1820.
2. Tu J.—M., Keszler D. A. // Materials Research Bulletin. 1995. V. 30. № 2. P. 209—215.
3. Sasaki T., Mori Y., Kuroda I., Nakajima S. // Acta Cryst. 1995. V. 51. P. 2222—2229.
4. Mori Y., Kuroda I., Nakajinia S. et al. // J. Crystal Growth. 1995. V. 156. P. 307—309.
5. Mori Y., Sasaki T. // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. № 3. P. 399—403.
6. Патент EP95—304979 950718.
7. Витлинг Л. М. Кислотно–основная химия оксидных расплавов // Вестник МГУ. Сер. хим. 1996. С. 13.
8. Тимофеева В. А. Физико–химические и методические основы расплав–расплавного поиска новых технических кристаллов. М.: Москва, 498 с.
9. Самушева Р. Г., Бобкова М. В., Плющев В. Е. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. С. 3140—3144.
10. Пильнева Н. А., Конопова Н. Г., Дашлов В. И. и др. Патент № 2119976 от 10.10.98 г.
11. Pylneva N. A., Kononova N. G., Yurkin A. M. et al // Materials of the International Society for Optical Engineering. San Jose, California. 1999. P. 148—155.

12. *Taguchi A., Miyamoto A., Mori Y. et al. // Advanced Solid State Lasers. 1997. V. 10. P. 19—23.*

## ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ТАЛЛИЯ: ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФАЗ

*Б. Г. Базаров, Ц. Т. Базарова, Л. В. Балсанова,  
С. И. Архинчева, И. С. Батуева, Ж. Г. Базарова*

Рентгенографическим (РФА), дифференциально-термическим (ДТА) методами анализа и ИК-спектроскопией впервые изучены системы с участием  $Tl_2MoO_4$ . Методом пересекающихся разрезов установлен характер фазовых равновесий в субсолидусной области тройной солевой системы  $Tl_2MoO_4-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  и подтверждено образование фаз 5:1:3<sup>1</sup> и 1:1:1. Определены термические и электрические свойства двойных и тройных молибдатов.

Нами синтезированы тройные молибдаты калия (рубидия) двух-четырёхвалентных металлов и изучены свойства [1–5]. Сведения о характере фазовых равновесий в системах с таллием в литературе ограничены системой  $Tl_2MoO_4-MgMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  [6], в которой обнаружены соединения  $Tl_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  и  $TlMg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$ . Аналогичные соединения получены с другими двухвалентными металлами, в частности, с кадмием.

Исходные молибдаты таллия и кадмия синтезировали из соответствующих карбонатов и триоксида молибдена квалификации «ХЧ» и «ЧДА» при 350–450°C ( $Tl_2MoO_4$ ) и 450–650°C ( $CdMoO_4$ ).

Время отжига составляло 50–100 ч. Молибдат циркония получали ступенчатым отжигом стехиометрических количеств  $ZrO_2$  и  $MoO_3$  при 250–300, 450–550, 550–650°C в течение 100–150 ч. Систему для исследования готовили керамической технологией через 5 мол. %, а в отдельных случаях через 1–1.5 мол. % на воздухе многостадийным отжигом

---

<sup>1</sup> Здесь и далее мольные отношения исходных компонентов.

в интервале температур 350–450°C. Равновесие контролировали рентгенографически.

Взаимодействие в системах изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН УМ1,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), дифференциально-термического (дериватограф ОД-102, 103 фирмы МОМ по кривым нагревания со скоростью 10 град/мин) анализа.

ИК-спектры поглощения образцов в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  записывали на спектрофотометре фирмы «Bruker» с использованием стандартной методики прессования таблеток с бромидом калия.

Электрические свойства изучали на керамических образцах по методике Веста-Таллана. Методика измерения приведена в [6].

Сведения об ограничивающих сторонах исследуемого концентрационного треугольника получены нами. В системе  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  молибдат таллия претерпевает фазовые переходы при температурах 38, 380 и 499°C, что согласуется с данными [7–9].

Смеси, составленные из  $\beta$ -модификаций (низкотемпературная) молибдатов таллия и циркония, отжигали сначала при 300–400°C, затем — при 450°C, суммарно в течение 100 ч. Анализ охлажденных с печью образцов системы  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  показал, что  $\beta\text{-Tl}_2\text{MoO}_4$  при этих условиях переходит в  $\alpha\text{-Tl}_2\text{MoO}_4$ . Структура  $\alpha\text{-Tl}_2\text{MoO}_4$  стабилизируется молибдатом циркония в широком диапазоне концентраций. Низкотемпературная  $\beta$ -модификация  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  устойчива в интервале от комнатной до  $670 \pm 10^\circ\text{C}$  при этих условиях (рис. 1, а, б, ж).

Молибдат циркония имеет две модификации,  $\beta\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (низкотемпературная), кристаллизуется в моноклинной сингонии, а  $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (высокотемпературная) — в тригональной сингонии. Температурный переход  $\beta \rightarrow \alpha$  кинетически затруднен, т. е. высокотемпературная модификация в низкотемпературную переходит с трудом, для перевода необходима температура ниже 670°C и время — более 150–200 ч. В образцах системы  $\text{CdMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$  неза-

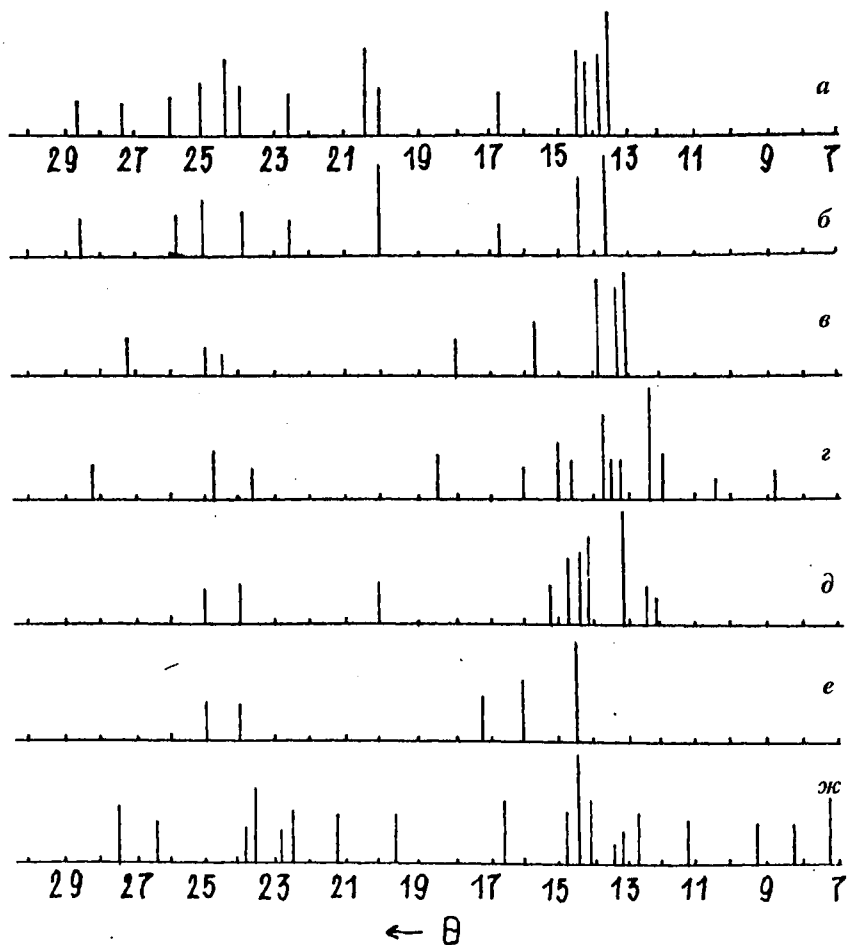


Рис. 1. Штрих-диаграммы соединений в системах:  $Tl_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$ ,  $Tl_2MoO_4-CdMoO_4$ :  
 а -  $\beta-Tl_2MoO_4$ ; б -  $\alpha-Tl_2MoO_4$ ; в -  $Tl_8Zr(MoO_4)_6$ ; з -  $Tl_2Zr(MoO_4)_3$ ;  
 д -  $Tl_4Cd(MoO_4)_3$ ; е -  $CdMoO_4$ ; жс -  $\beta-Zr(MoO_4)_2$ .

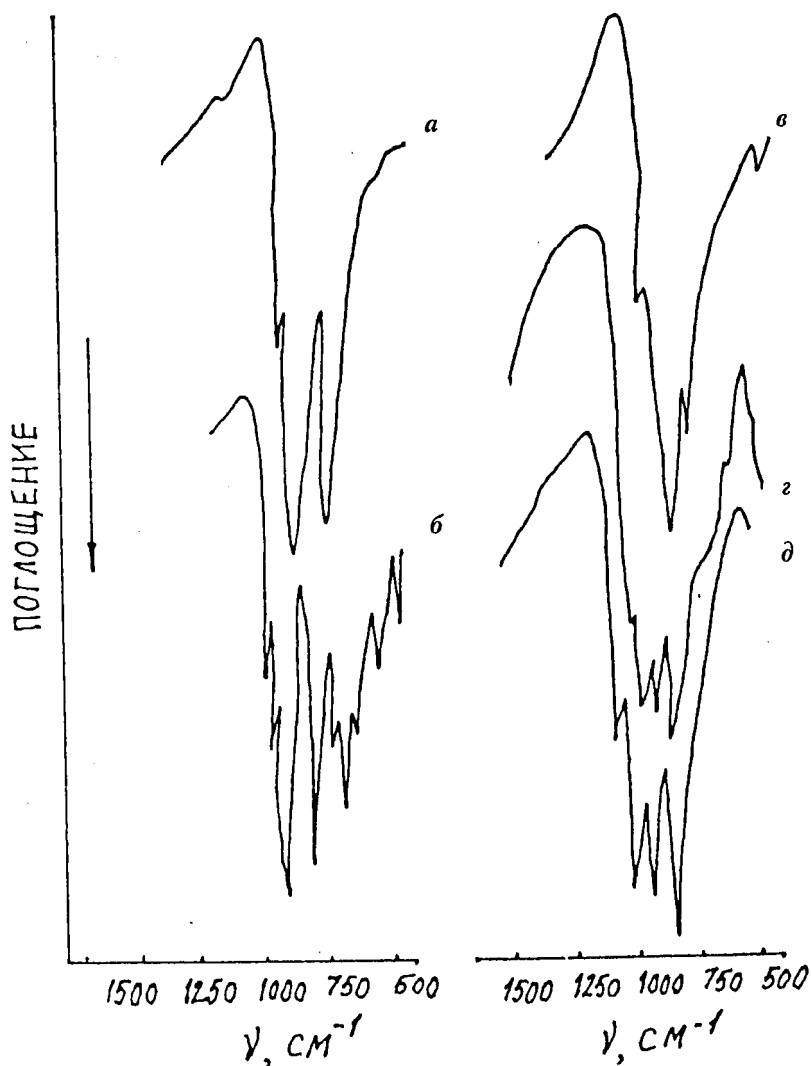


Рис. 2. ИК-спектры соединений:

*а* —  $\text{Tl}_8\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ; *б* —  $\text{Tl}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ; *в* —  $\text{Tl}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$ ; *з* —  $\text{TlCd}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$ ; *д* —  $\text{Tl}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ .

висимо от природы  $Zr(MoO_4)_2$  ( $\alpha$ - или  $\beta$ -) после отжига до  $650^\circ C$  в течение 4–5 ч имеем смесь  $CdMoO_4$ – $\beta$ - $Zr(MoO_4)_2$ , т. е. низкотемпературная модификация  $Zr(MoO_4)_2$  в этих условиях стабилизируется. На основе  $\beta$ - $Zr(MoO_4)_2$  в системе  $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  образуется граничный твердый раствор до 5 мол. %. Смеси, составленные из  $\beta$ - $Tl_2MoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ , в процессе отжига при  $450^\circ C$  в течение 100 ч образуют два соединения (4:1 и 1:1) (рис. 1, в, г; рис. 2, кривые а, б).

Система  $Tl_2MoO_4$ – $CdMoO_4$  изучена отжигом при  $410$ – $450^\circ C$  в течение 100 часов,  $\beta$ - $Tl_2MoO_4$  в этих условиях переходит в  $\alpha$ - $Tl_2MoO_4$  и на основе  $\alpha$ - $Tl_2MoO_4$  происходит образование нового соединения состава 2:1.

Рентгенограммы и ИК-спектры соединений приведены на рис. 1, д; рис. 2, кривая в.

С учетом соединений, образующихся на боковых сторонах треугольника, тройная система  $Tl_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  изучена методом «пересекающихся разрезов». Результаты исследования системы в субсолидусной области представлены на рис. 3. В системе образуются две фазы составов 5:1:3 и 1:1:1. Там же для сравнения приведены фазовые соотношения системы  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ .

Фаза 5:1:3 с таллием относится к группе молибдатов однодвух-четырёхвалентных молибдатов и изоструктурна калий-магний-циркониевому молибдату —  $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (рис. 4).  $Tl_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  обладает тригональной сингонией, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ , а  $TlCd_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$  (1:1:1) отнесено к структурному типу  $KIn(MoO_4)_2$ , где атомы кадмия и циркония статистически занимают позиции атомов индия, а атомы молибдена — в тех же тетраэдрических позициях [10]. Эти результаты положены в основу индцирования рентгенограмм  $TlCd_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$  (табл. 1).

На рис. 3 видно, что субсолидусное строение систем с участием молибдатов калия и таллия различаются. Разница обусловлена отсутствием соединения 1:1:1 с кадмием в калиевой системе. Это можно объяснить следующим образом: рентгеноструктурный анализ монокристалла  $KMg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$  (1:1:1) показал, что характерной особенностью структуры

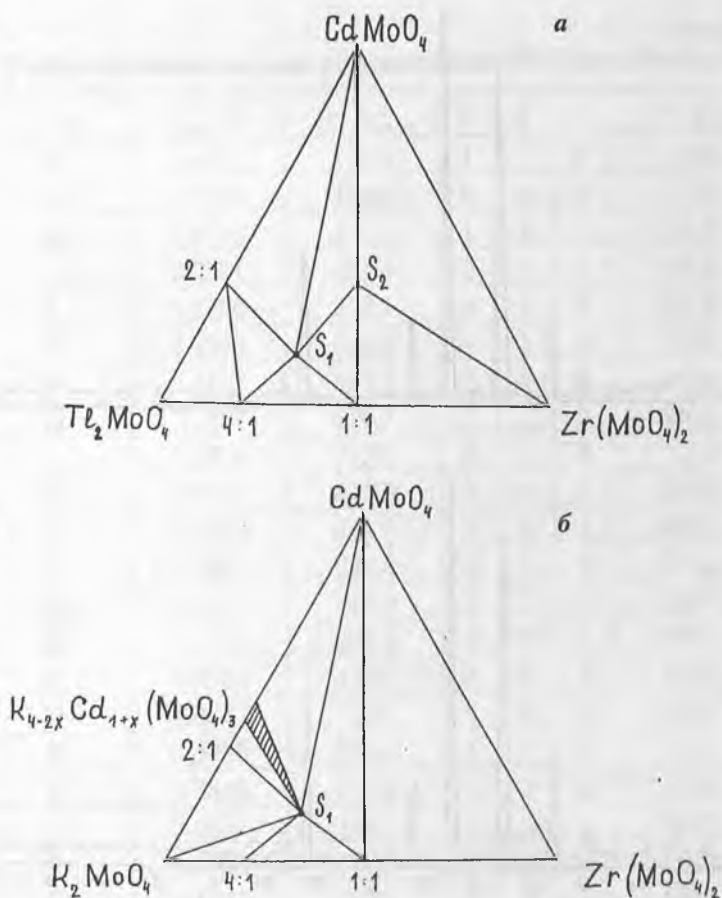


Рис. 3. Субсолидусное строение систем:  
 а –  $Tl_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ ; б –  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ .

данного соединения является то, что в октаэдрической позиции «М» статистически распределяются магний и цирконий [4]. Можно предположить, что с увеличением ионного радиуса двухвалентного металла ( $A^{2+}$ ) при переходе от Mg к Mn в нем доля  $A^{2+}$  в позиции «М» уменьшается так же, как в соединении  $K_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ , где  $A = Mg, Mn$  [3]. При пере-

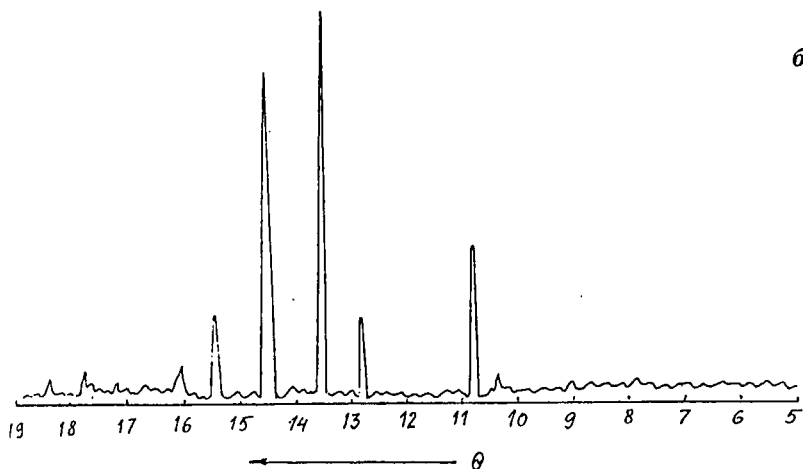
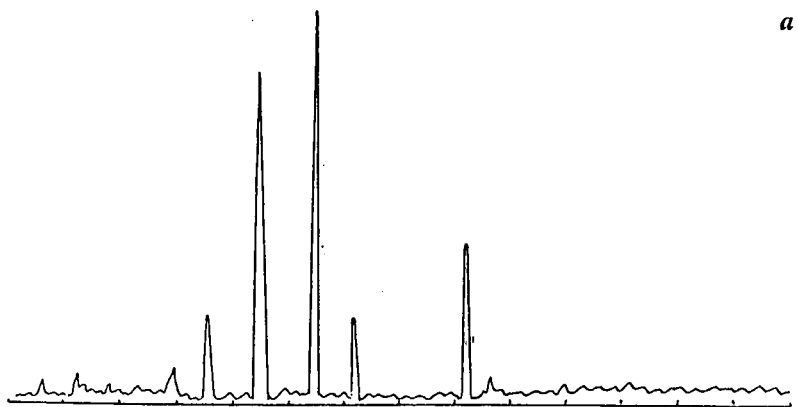


Рис. 4. Дифрактограммы изоструктурных соединений составов:  
 а —  $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ; б —  $\text{Tl}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ .

ходе в от Mg, Mn к Cd (при достижении ионного радиуса  $R_1 = 0.95 \text{ \AA}$ ) доля Cd в позиции «М» равняется 0 и соединение 1:1:1 неустойчивое. Поэтому не образуется соединение такого состава с кадмием в калиевой системе. При замещении калия на таллий в системе  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{—CdMoO}_4\text{—}$

Таблица 1

Результаты индирования рентгенограммы  $\text{TlCd}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$ 

$I/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$10^4/d_{\text{эксп}}^2$	$h$	$k$	$l$	$10^4/d_{\text{выч}}^2$
4	7.615	172.4	1	1	0	173.6
14	4.9279	411.8	0	1	1	411.8
6	4.6805	456.5	1	1	1	456.5
3	4.6561	461.3	2	0	1	461.3
5	4.3490	528.7	3	1	0	531.8
25	4.2302	558.8	1	2	0	559.9
7	4.1103	591.9	2	1	1	590.8
42	3.7887	696.7	2	2	0	694.3
11	3.7478	711.9	4	0	0	715.5
77	3.5065	813.3	3	1	1	814.6
4	3.4478	841.2	1	2	1	842.5
7	3.2927	922.3	3	2	0	918.4
100	3.1977	978.0	2	2	1	976.6
22	3.1710	994.5	4	0	1	998.7
41	2.9766	1129	0	0	2	1132
11	2.8847	1202	1	3	0	1265
9	2.8330	1246	5	1	0	1248
9	2.7336	1338	2	3	0	1338
10	2.6337	1442	0	3	1	1443
9	2.5594	1527	5	1	1	1530
5	2.4747	1633	5	2	0	1635
5	2.4512	1664	3	1	2	1663
5	2.3382	1829	2	2	2	1825
6	2.3278	1875	4	0	2	1847
9	2.2012	2064	0	4	0	2062
1	2.1511	2161	4	3	1	2159
9	2.0941	2280	5	3	0	2278
9	2.0686	2337	1	3	2	2337
9	2.04638	2388	1	4	1	2390
9	2.01189	2470	2	3	2	2470

Таблица 1. Окончание

$I/I_0$	$d_{\text{эксн}}, \text{Å}$	$10^4/d_{\text{эксн}}^2$	$h$	$k$	$l$	$10^4/d_{\text{ввч}}^2$
5	1.97701	2558	5	3	1	2561
17	1.90052	2769	6	3	0	2771
5	1.86681	2869	6	1	2	2872
3	1.82613	2999	8	1	0	2992
6	1.80319	3075	3	1	3	3078
5	1.76803	3199	0	4	2	3194
16	1.75602	3243	2	2	3	3241
11	1.71628	3395	4	1	3	3390
11	1.71390	3404	5	3	2	3411
8	1.69861	3466	5	4	0	3463
11	1.59967	3908	6	3	2	3903
11	1.59967	3908	3	5	1	3908

Таблица 2

Кристаллографические и термические характеристики соединений  
5:1:3 и 1:1:1

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			$T^*, ^\circ\text{C}$
		$a$	$b$	$c$	
$\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	<i>R3c</i>	10.58(1)	—	37.51(2)	640
$\text{K}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	<i>R3c</i>	10.62(1)	—	37.68(5)	680
$\text{Tl}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	<i>R3c</i>	10.69(1)	—	38.22(7)	580
$\text{TlCd}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$	<i>Pnam</i>	14.93(5)	8.80(2)	5.94(2)	650

Примечание.  $T^*$  — температура инконгруэнтного плавления.

$\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  создаются условия для образования соединения 1:1:1 с кадмием, но с другой структурой (табл. 2, № 4).

Были изучены электрофизические свойства полученного молибдата 5:1:3. Соединение обладает смешанной электроно-ионной проводимостью с преобладанием ионной состав-

Таблица 3

## Электрические свойства керамических композиций

Соединения	Электропроводность, $\times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (400°C)	Энергия активации проводимости $E$ , эВ
$\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	1.00	0.63
$\text{Tl}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	0.74	0.47
$\text{K}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	20.3	0.54
$\text{Tl}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$	1.45	0.49
$\text{TlMg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$	1.17	0.48
$\text{TlCd}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_2$	2.18	0.50

ляющей при 400°C (табл. 3). Здесь же приведены электрические свойства  $\text{K}(\text{Tl})\text{Mg}$ ,  $\text{K}-\text{Cd}$ -циркониевых молибдатов для сравнения [6].

Электрические свойства тройных молибдатов связаны с их структурными особенностями: например, в структурах соединения 5:1:3 возможно выделить бесконечные каналы большого сечения, в которых размещены атомы калия или таллия, подвижность которых обусловлена геометрической возможностью передвижения. Увеличение ионной проводимости в изученных соединениях (при неизменном одновалентном металле) в направлении  $\text{Mg} \rightarrow \text{Cd}$  можно объяснить увеличением размеров полостей, по которым перемещаются одновалентные катионы.

Исходя из близких значений энергии активации проводимости  $E_a$  и сравнимых величин удельной проводимости для тройных молибдатов, можно предположить, что носителями тока в них являются одни и те же ионы. Величины ионной проводимости и низкие значения тройных молибдатов позволяют их использовать в качестве твердых электролитов.

### Список литературы

1. Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007.
2. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11.
3. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 891.
4. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 855.
5. Иванова М. П., Цыренова Г. Д., Базарова Ж. Г. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1743.
6. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6. С. 1036.
7. Gaullier M., Pannetiers G. // Rev. Chim. Miner. 1972. V. 9. № 2. P. 271.
8. Silvestre J. P. // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 412.
9. Radhuchandra K. M., Udura M. R., Aravamudan G. Some Thallium (I) molybdates // J. Curr. Sci. (India). 1973. V. 42. P. 536.
10. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 292.

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$

З. И. Хажеева, Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова

Изучены колебательные спектры тройных молибдатов состава  $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Fe, Co, Zn, Mn$ ). Выполнено отнесение частот колебаний. Показано, что наблюдаемое расщепление линий КР и полос ИК-поглощения в области частот валентных колебаний обусловлено увеличением числа формульных единиц в примитивной ячейке за счет удвоения периода решетки (пр. гр.  $P3m1$ ). При переходе к крупным двухвалентным катионам расщепление увеличивается. Это обуславливает неустойчивость тройного молибдата калия-кадмия и циркония в структурном типе  $KAl(MoO_4)_2$ .

Синтез и исследование фазовых равновесий в тройной системе  $K_2MoO_4 - AMoO_4 - Zr(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Mn$ ) описано в работе [1]. Рентгеноструктурное исследование кристалла молибдата состава  $K(Mg_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  (1:1:1) показало, что он кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр.  $D_{3d}^3 = P3m1, Z = 1$ ) и принадлежит к глазеритоподобному структурному типу  $KAl(MoO_4)_2$ , имеющему многочисленных представителей среди двойных молибдатов и вольфраматов [2, 3]. В случае пр. гр.  $P3m1$  базисные атомы занимают следующие позиции:  $(Mo):2d(C_{3v}), (M^{II}, Zr):1a(D_{3d}), (K):1b(D_{3d}), (O(1)):2c(C_{3v}), (O(2)):6_i(C_s)$ . Структура построена из изолированных тетраэдров  $MoO_4$ , связанных вершинами (атомы  $O_2$ ) с изолированными октаэдрами  $M^{II}O_6$  в бесконечные слои, параллельные координатной плоскости ( $xyO$ ). Связь между слоями осуществляется посредством ионов щелочно-го элемента  $K$ , которые имеют в своем окружении шесть  $O(2)$  и шесть «апикальных» атомов  $O(1)$  на значительно большем удалении (3.3–3.4 Å). Описываемый структурный тип реализуется в случае двойных солей с тетраэдрическими анионами  $ЭO_4$ , потенциально «октаэдрическими»  $M$  и «крупными» щелочными катионами. В структуре тройного молибдата  $K(Mg_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  кроме тетраэдрических, заполненных атомами  $Mo$ , и октаэдрических пустот, в которых

статистически распределяются атомы Mg и Zr, имеются две большие полости. Одна из них — икосаэдрическая — полостью заселена атомами калия, вторая полость (с к. ч. = 10) свободна.

В настоящей работе рассмотрены колебательные спектры тройных молибдатов состава  $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  с целью установления особенностей строения тройных молибдатов по ряду двухвалентных катионов от магния, кобальта, цинка к Cd.

### Экспериментальная часть. Обсуждение

Спектры КР поликристаллических образцов записывали на спектрометре «Tripletmate Spex». Длина волны возбуждения 513 нм. ИК спектры поглощения регистрировали на приборе Bruker IFS-78 в области  $400-1200 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Теоретико-групповой анализ колебаний по неприводимым представлениям фактор-группы  $D_{3d}$  пространственной группы  $R\bar{3}m1$  приводит к следующим выводам: оптическим модам соответствуют —  $(4A_{1g} + A_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 6A_{2u} + 7E_u)$ , акустическим —  $(A_{2u} + E_u)$  неприводимые представления. Из первой совокупности следует выделить: внутренние колебания тетраэдрического аниона —  $\Gamma_{\text{внутр}} = 3A_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + 3E_u$ ; трансляционные решеточные моды  $\Gamma_{\text{тр}} = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$  и либрационные моды —  $\Gamma_{\text{либр}} = A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u$ . Среди них колебания симметрии  $A_{2g}$  и  $A_{1u}$  не активны в КР и ИК-спектрах. Таким образом, в эксперименте следует ожидать 9 линий КР и 11 полос ИК-поглощения. Из них в области частот валентных колебаний, соответствующих модам  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , три линии КР спектра и три полосы ИК-поглощения.

В экспериментальных спектрах наблюдается 15–17 линий КР в области  $1000-100 \text{ см}^{-1}$ , среди них в области частот валентных колебаний 5–8 линий и 5–8 полос ИК-поглощения в области  $1000-400 \text{ см}^{-1}$ . Частоты линий КР и полос ИК-поглощения, отнесенные к валентным колебаниям молибден-кислородных ансамблей, находятся в области

Таблица 1

Частоты колебаний КР спектров тройных молибдатов  
 $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)$ ,  $cm^{-1}$

Катионный состав			Отнесение
KMgZr	KCoZr	KZnZr	
980			Компоненты $\nu_1$ ( $MoO_4$ )
965		957	
	934	940	
930			Компоненты $\nu_3$ ( $MoO_4$ )
890	900	900	
	877	880	
860		867	
810	820	830	
770		761	
740	747		
	590		
380	400	400	Компоненты $\nu_4$ ( $MoO_4$ )
	365	370	
352			
334	330	340	Компоненты $\nu_2$ ( $MoO_4$ )
	300	312	
280	260	280	Трансляция К
240	230	240	
	180	194	Трансляция Мо
167	160	167	Либрация Мо
		140	
	103	105	Трансляция Мо

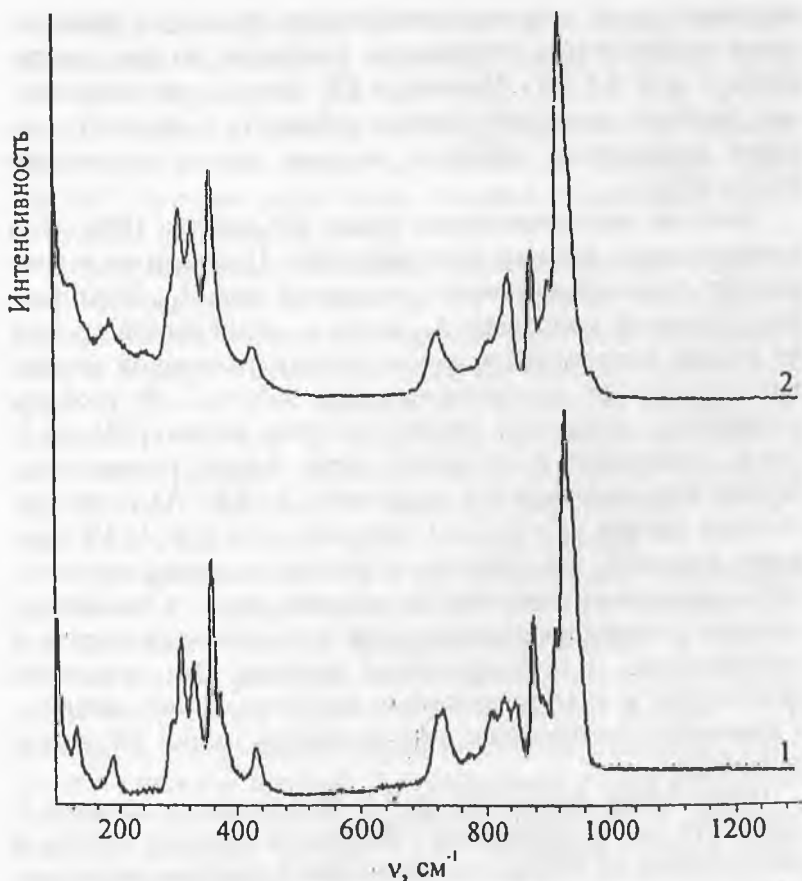
740–980  $cm^{-1}$  (табл. 1 и 2). Как пример приведены характерные КР спектры (рисунок).

С учетом симметрии локальной позиции ( $C_{3v}$ ) тетраэдрической группы  $MoO_4$  теоретико-групповой анализ в рамках пространственной группы  $C_{3v}^1 = P3m1$  предусматривает про-

Частоты колебаний ИК-спектров поглощения тройных молибдатов  $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$ ,  $cm^{-1}$ 

Катионный состав				Отнесение
KMgZr	KFeZr	KCoZr	KMnZr	
903 890	900	940 899	927 902	Компоненты $\nu_1(MoO_4)$
836	827	847	851	
747	750	815 740	794 754	Компоненты $\nu_3(MoO_4)$
580	654 581 548 515	648	687 655 511	
				Валентные колебания октаэдров $M^{II}O_6$

явление трех линий и трех полос в колебательных спектрах, соответствующих следующим фактор-групповым компонентам:  $A_{1g}$  (КР),  $A_{2u}$  (ИК) для моды  $\nu_1$  и  $A_{1g}$  (КР),  $E_g$  (КР),  $A_{2u}$  (ИК),  $E_u$  (ИК) для моды  $\nu_3$ . Аналогичное соответствие с правилами отбора наблюдалось в экспериментальных колебательных спектрах двойного молибдата  $KAl(MoO_4)_2$  [2]. Однако ранее в работе [4] было установлено, что в соединениях со структурой тригонального глазерита  $KR^{3+}(MoO_4)_2$  для R — Al, Sc, Fe возрастание ионного радиуса  $R(Fe^{3+}) = 0.80 \text{ \AA}$  по сравнению с  $R(Al^{3+}) = 0.57 \text{ \AA}$  приводит к появлению дополнительных рефлексов, удваивающих период оси  $c$  вдвое. Структура кристалла  $KFe(MoO_4)_2$  описана в пространственной группе  $D_{3d}^4 = P3c1$  ( $Z = 2$ ) [5], при этом общий мотив структуры не изменяется и соединение  $KFe(MoO_4)_2$  структурно  $KAl(MoO_4)_2$ .



**Рис.** Колебательные спектры тройных молибдатов:  
 1 –  $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ ; 2 –  $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ .

Анализ экспериментальных КР спектров показывает, что в области проявления частот колебаний моды  $\nu_3$  вместо двух линий наблюдается 4–5 линий КР. Расщепление линий КР спектра свидетельствует о понижении симметрии положения тетраэдрической группы. В пространственной группе  $D_{3d}^4 = P3c1$  ( $Z=2$ ) локальная позиция  $MoO_4$ -групп описывается симметрией  $C_3$ . Наличие двух кристаллографически не-

зависимых групп в примитивной ячейке привело к давидовскому расщеплению оптического колебания на два компонента:  $E \rightarrow E(1) + E(2)$ . Поэтому в КР спектрах рассматриваемых тройных молибдатов можно наблюдать компоненты четырех давидовских дублетов, которые имеют симметрию  $E(1)$  и  $E(2)$ .

Наиболее высокочастотная линия КР спектра ( $980 \text{ см}^{-1}$ ) в соединении с магнием (рисунок, табл. 1) относится к компоненту полносимметричного колебания типа  $A_{1g}$ . Хотя фактор-групповой компонент  $A_{1g}$  моды  $\nu_1$  молибдатной группы не должен расщепляться, однако наряду с основной линией зарегистрирована составляющая при  $965 \text{ см}^{-1}$ . В тройном молибдате с кобальтом высокочастотная линия ( $934 \text{ см}^{-1}$ ) самая интенсивная и не расщепляется. Анализ размеров катионов четырехвалентного циркония ( $R = 0.82 \text{ \AA}$ ) и двухвалентных магния ( $R = 0.74 \text{ \AA}$ ), кобальта ( $R = 0.78 \text{ \AA}$ ) [6] приводит к выводу, что различие в ионных радиусах статистически замещающих однотипные позиции двух- и четырехвалентных элементов сопровождается искажением октаэдров, а следовательно, и тетраэдрических анионов. Это искажение проявляется в виде расщепления высокочастотной линии и в изменении соотношения интенсивностей линий КР спектра (табл. 1).

Интенсивная линия  $930 \text{ см}^{-1}$  в соединении с магнием и линия  $877 \text{ см}^{-1}$  в соединении с кобальтом отвечает  $E$ -типу и расщепляется на четыре составляющие в тройном молибдате с Mg, а в спектре КР соединения с кобальтом на три составляющие (табл. 1). Линии  $745 \text{ см}^{-1}$  (Mg),  $747 \text{ см}^{-1}$  (Co) относятся к  $A_{1g}$  компоненту трижды вырожденного колебания.

Соответствующим образом можно провести отнесение полос области валентных колебаний ИК-спектра. Высокочастотная полоса ( $900 \text{ см}^{-1}$ ) практически одинакова во всех рассматриваемых соединениях и отвечает колебанию  $A_{2u}$  типа и расщепляется на две составляющие, кроме тройного молибдата с железом. Компоненту  $E_u$  типа трижды вырожденного валентного колебания соответствуют полосы  $836 \text{ см}^{-1}$  (Mg),  $827 \text{ см}^{-1}$  (Fe),  $847$  и  $815 \text{ см}^{-1}$  (Co).

Наблюдаемое расщепление моды  $\nu_3$  достигает  $60 \text{ см}^{-1}$ . Компоненту  $A_{2u}$  моды  $\nu_3$  отнесены полосы  $747 \text{ см}^{-1}$  (Mg),  $750 \text{ см}^{-1}$  (Fe),  $740$  и  $754 \text{ см}^{-1}$  (Mn). Кроме того, в ИК-спектре тройных молибдатов  $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  наблюдаются полосы поглощения в частотном интервале  $680\text{--}511 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям двухвалентных катионов ( $A_{2u} + E_u$ ).

Деформационные колебания, соответствующие модам  $\nu_2$  и  $\nu_4$ , наблюдаются на спектрах КР тройных молибдатов с Mg, Co. Соответствующее отнесение колебаний приведено в табл. 1. Можно отметить наблюдаемое меньшее расщепление моды  $\nu_4$  ( $30 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $\nu_3$  и более высокую интенсивность  $\nu_2$ , чем  $\nu_4$ . Колебания катионной подрешетки щелочного катиона наблюдаются в частотном интервале  $240\text{--}280 \text{ см}^{-1}$ . Линии КР с частотами  $180\text{--}190$ ,  $160\text{--}167 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям подрешетки молибдена.

Структурный тип  $KAl(MoO_4)_2$  реализуется с наибольшим различием в размерах катионов  $M^+$  и  $R^{3+}$  [4]. Нижний предел отношения радиуса одновалентного катиона и радиуса катиона в октаэдрическом окружении как критерий стабильности структурного типа остается примерно равным 1.4. В молибдате, содержащем кадмий (1:1:1), это отношение находится на нижнем пределе. В соответствии с этим вполне согласуется нестабильность тройного молибдата с кадмием: тройной молибдат состава 1:1:1 с кадмием твердофазным синтезом не получен.

### Список литературы

1. Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007.
2. Фомичев В. В., Ефремов В. А., Балданова Д. Д. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 5. С. 1184.
3. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 172 с.
4. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 28. № 3. С. 419.

5. Клевцова Р. Ф., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 3. С. 419.
6. Shannon R. D. // Acta Cryst. 1976. A32. P. 751.

## СУБСОЛИДУСНОЕ СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ $K_2MoO_4-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ И НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ

*Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова, Г. Д. Цыренова*

Методами РФА, ДТА анализов и ИК-спектроскопией изучена тройная солевая система  $K_2MoO_4-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  в субсолидусной области, построен изотермический разрез системы при 450–500°C. Установлено, что в системе образуется тройной молибдат состава  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (5:1:3),  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  изоструктурен одноформульным тройным молибдатам калия, магния с цирконием и кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 10.621(1)$ ,  $c = 37.682(5)$  Å, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ . Установлено влияние природы двухвалентного катиона на характер фазообразования в системах  $K_2MoO_4-AMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Co, Ni, Cd$ ).

Работа является продолжением систематических исследований молибдатных систем [1–4] и посвящена исследованию фазовых равновесий в субсолидусной области тройной системы  $K_2MoO_4-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$ .

Ранее нами были изучены тройные солевые системы  $K_2MoO_4-Mg(Mn)MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  [1–4] и установлено образование молибдатов с тремя разнородными катионами калий-магний (марганец) и цирконий. Полученные соединения можно представить общими формулами  $K_5A_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (5:1:3) и  $KA_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$  (1:1:1), где  $A = Mg, Mn$ . Такие соединения, состоящие из  $ZrO_6$ ,  $AO_6$  и тетраэдрических группировок  $MoO_4$ , образуются в присутствии тяжелых щелочных металлов [1–5]. В позициях  $A, Zr$  можно проводить изогетеровалентные замещения. Широкие возможности изменения состава и свойств при сохранении структуры соединений представляют большой интерес при разработке новых материалов.

## Методика исследования

Исходные молибдаты калия и кадмия синтезировали из соответствующих карбонатов и триоксида молибдена квалификации ХЧ и ЧДА при 450–650°C ( $K_2MoO_4$ ,  $CdMoO_4$ ). Время отжига составляло 50–100 ч. Молибдат циркония получали ступенчатым отжигом стехиометрических количеств  $ZrO_2$  и  $MoO_4$  при 250–300, 450–550, 550–650°C в течение 50–100 ч. Систему для исследования готовили керамической технологией через 5 мол. %, а в отдельных случаях через 1–1.5 мол. % на воздухе многостадийным отжигом в интервале температур 450–550°C. Равновесие контролировали рентгенографически.

Взаимодействие в системах изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-УМ1,  $CuK_\alpha$ -излучение), дифференциально-термического (дериватограф ОД-102, 103 фирмы МОМ по кривым нагревания со скоростью 10 град/мин) и по ИК-спектрам (спектрометр фирмы Bruker).

## Результаты и их обсуждение

Двойные огранивающие системы концентрационного треугольника  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  достаточно подробно изучены. Система  $K_2MoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  изучена в работе [6]. В системе образуются два двойных молибдата составов  $K_8Zr(MoO_4)_6$  и  $K_2Zr(MoO_4)_2$ , плавящиеся инконгруэнтно при 630 и 670°C соответственно. Система  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$  изучена нами ранее [7] методами рентгенографического, термического и кристаллооптического анализов и установлено образование двух двойных молибдатов составов  $K_4Cd(MoO_4)_3$  и  $K_{4-2x}Cd_{1+x}(MoO_4)_3$  ( $0.26 \leq x \leq 0.38$ ).  $K_4Cd(MoO_4)_3$  распадается в твердой фазе при 580°C,  $K_{4-2x}Cd_{1+x}(MoO_4)_3$  плавятся инконгруэнтно при  $720 \pm 10^\circ C$ . Для системы  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$  характерно наличие области ликвации при 720°C в пределах от 34 до 42.5 мол. %  $CdMoO_4$ .

Система  $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$  изучена рентгенографически. Молибдат циркония имеет 2 модификации,  $\beta$ - $Zr(MoO_4)_2$

(низкотемпературная), кристаллизуется в моноклинной сингонии, а  $\alpha\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (высокотемпературная) — в тригональной сингонии. Температура перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  составляет  $670 \pm 10^\circ\text{C}$ , а обратный переход  $\alpha \rightarrow \beta$  кинетически затруднен, т. е. высокотемпературная модификация в низкотемпературную переходит с трудом, для перевода необходима температура ниже  $670^\circ\text{C}$  и время — более 150–200 ч. В образцах системы  $\text{CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  независимо от природы  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\alpha$ - или  $\beta$ -) после отжига до  $650^\circ\text{C}$  в течение 4–5 ч имеем смесь  $\text{CdMoO}_4\text{-}\beta\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ , т. е. низкотемпературная модификация  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  в этих условиях стабилизируется. На основе  $\beta\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  в системе  $\text{CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  образуется граничный твердый раствор до 5 мол. %.

С учетом данных по двойным ограняющим системам методом «пересекающихся разрезов» исследована система  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  в субсолидусной области.

Результаты исследования представлены на рис. 1. В системе  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  установлено образование соединения 5:1:3. Для сравнения там же приведены субсолидусные строения аналогичных систем с участием молибдатов магния, кобальта и никеля [8].

Как видно из рисунка, субсолидусное строение систем с участием молибдатов магния, кобальта, никеля и кадмия отличаются. Отличие, по-видимому, обусловлено различием структур молибдатов двухвалентных металлов, т. е. природой  $\text{AMoO}_4$ . Как показал анализ, если  $\text{AMoO}_4$  кристаллизуется в структуре  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  (случай с магнием) или переходит в нее при температуре синтеза  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  (например,  $\text{CoMoO}_4$ ) в тройных солевых системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Co}$ ) реализуются по 2 тройных молибдата составов 5:1:3 и 1:1:1. Если  $\text{AMoO}_4$  в условиях реакции ( $450\text{--}500^\circ\text{C}$ ) имеет структуру  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  (например, молибдат никеля) или шеелита (в данном случае  $\text{CdMoO}_4$ ) в системах образуются по одному тройному молибдату (рис. 1, в, з).

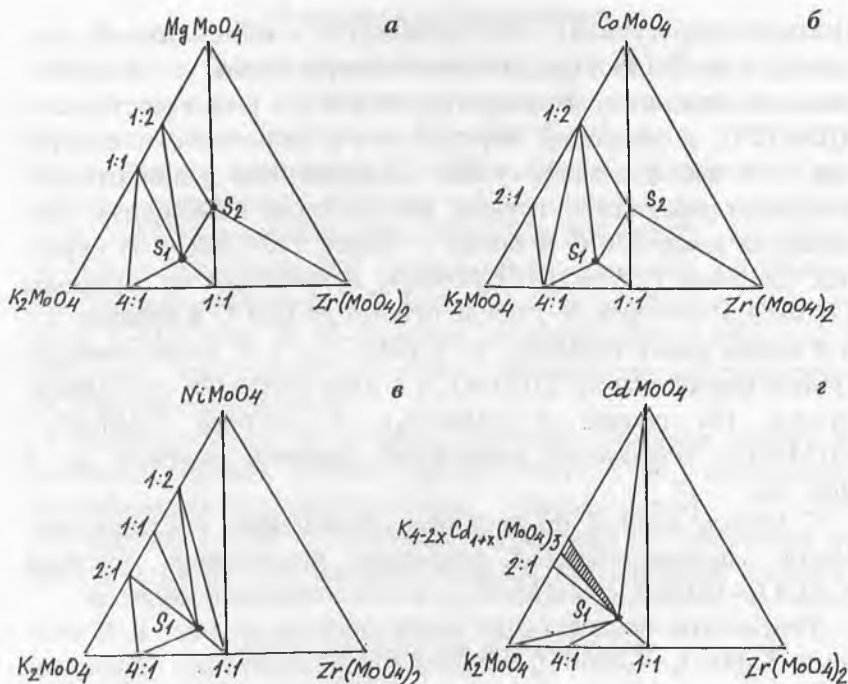


Рис. 1. Субсолидусные строения систем:

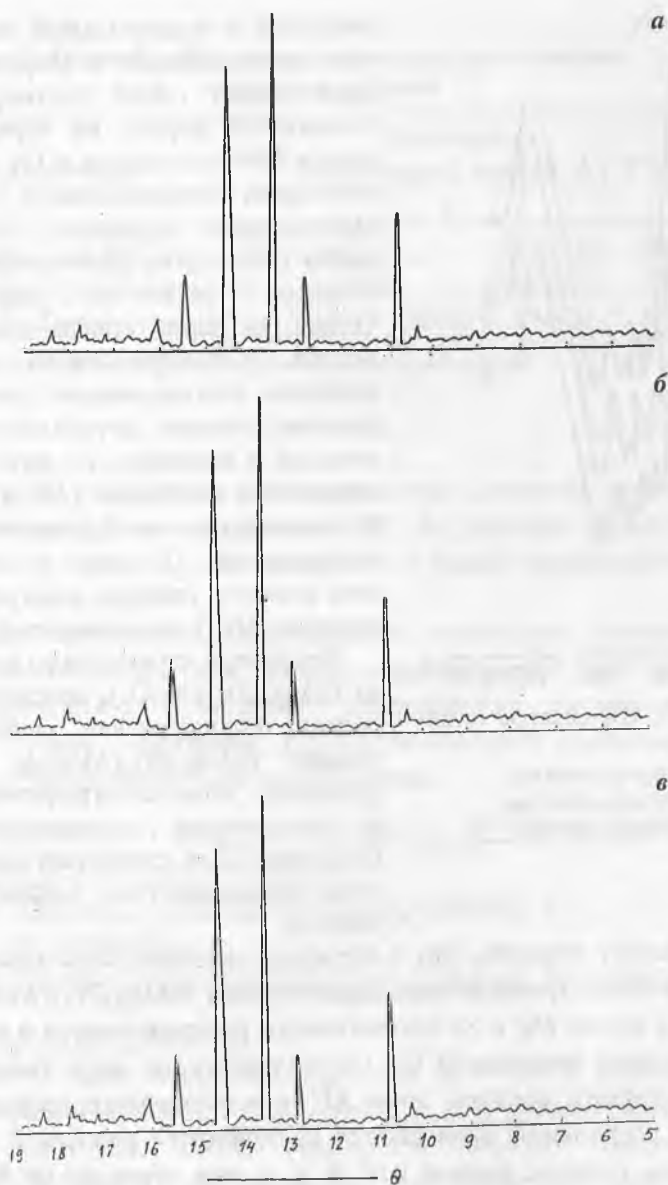
*a* –  $K_2MoO_4$ – $MgMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ ; *б* –  $K_2MoO_4$ – $CoMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ ;  
*в* –  $K_2MoO_4$ – $NiMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ ; *г* –  $K_2MoO_4$ – $CdMoO_4$ – $Zr(MoO_4)_2$ .

$CdMoO_4$  находится на границе смены структурного типа и кристаллизуется в структуре типа шеелита, ионный радиус кадмия равен  $0.95 \text{ \AA}^1$ .

По данным РФА и ИК-спектроскопии (рис. 2, 3)  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  (5:1:3) изоструктурен аналогичным молибдатам калия-циркония с магнием (марганцем).

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов  $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  и  $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ , они кристал-

1 Ионные радиусы по Шеннону и Приютту.



**Рис. 2.** Рентгенограммы соединений:

*a* —  $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ , *б* —  $\text{K}_5\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ , *в* —  $\text{K}_5\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ .

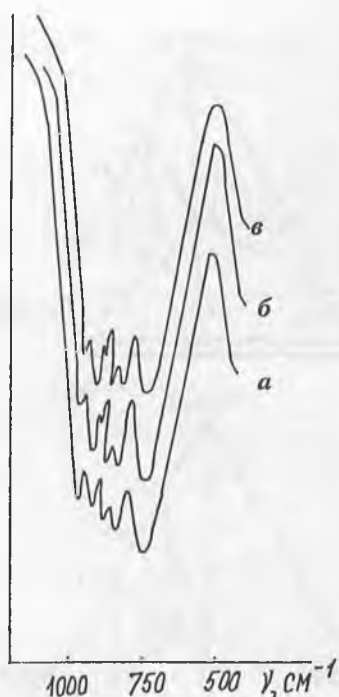


Рис. 3. ИК-спектры соединений:

*а* —  $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ;

*б* —  $K_5Mn_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ ;

*а* —  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ .

лизуются в тригональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ . Структура представляет собой трехмерный смешанный каркас из чередующихся Мо-тетраэдров и (А, Zr)-октаэдров, соединяющихся через кислородные вершины. Атомы калия трех сортов размещаются в больших полостях каркаса. Одной из характерных особенностей рассматриваемого типа является статистическое распределение атомов двухвалентного металла и циркония по двум независимым позициям ( $M_1$  и  $M_2$ ) с различными коэффициентами заселенности. По мере увеличения ионного радиуса доля  $A^{2+}$  в позиции  $M(2)$  уменьшается [2, 4].

Результаты структурного анализа  $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$  положены в основу индиферирования рентгенограммы  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ . Определены кристаллографические и термические характеристики (таблица). Для сравнения приведены характеристики таллиевого аналога.

Следует отметить, что в структуре монокристалла глазеритоподобного тройного молибдата состава  $KMg_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$  (1:1:1) атомы Mg и Zr статистически распределяются в октаэдрической позиции M [3]. По-видимому, по мере увеличения ионного радиуса доля  $A^{2+}$  в кислородных октаэдрах этого соединения уменьшается и становится равным 0, при ионном радиусе, равном 0.95 Å, т. е. при переходе от Mg к Cd. Это препятствует реализации структуры соединения 1:1:1. Поэтому в системе  $K_2MoO_4-CdMoO_4-Zr(MoO_4)_2$  не

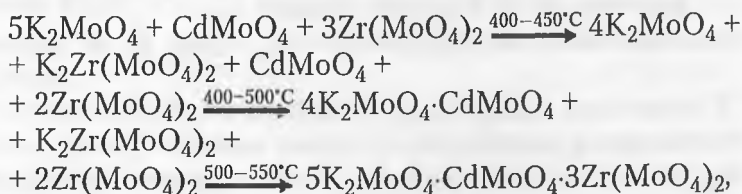
**Кристаллографические и термические характеристики  
тройных молибдатов**

Соединение	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å			$T^*$ , °C
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	<i>R3c</i>	10.62(1)	—	37.68(5)	680
$Tl_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$	<i>R3c</i>	10.69(1)	—	38.22(7)	580
$TlCd_{0.5}Zr_{0.5}(MoO_4)_2$	<i>Pnam</i>	14.93(5)	8.80(2)	5.94(2)	650

Примечание. \* $T$  — температура неконгруэнтного плавления.

образуется соединение 1:1:1 и является основной причиной изменения фазовых равновесий в системе  $K_2MoO_4$ — $CdMoO_4$ — $Zr(MoO_4)_2$  по сравнению с калий—цирконий—магниевои системой.

Была изучена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе соединения 5:1:3 из исходных молибдатов в молярных соотношениях, соответствующих составу соединения. Последовательность превращений можно представить следующей схемой:



т. е.  $K_5Cd_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ .

При отжиге исходной смеси при 400—450°C появляется двойной молибдат  $K_2Zr(MoO_4)_2$ , при дальнейшем отжиге при 450—500°C образуется двойной молибдат  $4K_2MoO_4 \cdot CdMoO_4$ . На конечном этапе взаимодействуют два двойных молибдата с избытком  $Zr(MoO_4)_2$  и образуют тройные молибдаты.

### Список литературы

1. Базарова Ж. Г., Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф. и др. // Журн. неорганич. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1007.
2. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глишская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11.
3. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глишская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 891.
4. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глишская Л. А. и др. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 855.
5. Иванова М. Н., Цыренова Г. Д., Базарова Ж. Г.  
// Журн. неорганич. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1743.
6. Золотова Е. С. Автореф. дис. ... канд. наук. Новосибирск: ИХ СО РАН, 1986.
7. Цыренова Г. Д., Солодовников С. Ф., Золотова Е. С. и др. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45. № 1. С. 135.
8. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6. С. 1036.

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{PbV}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

*А. Н. Салак, Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, А. Д. Шилин*

Перовскитные соединения ряда изоморфного замещения  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  являются удобными модельными объектами для исследования особенностей структурного и дипольного упорядочения в сложных перовскитах и связанных с этим явлениях.

Своеобразие данного ряда связано, с одной стороны, с тем, что на настоящий момент он является наиболее полным. Большой выбор и значительный диапазон варьирования катионами  $\text{V}^{3+}$  при сохранении перовскитной структуры обеспечивают разнообразие размеров и форм симметрии кристаллической решетки и, в свою очередь, физических свойств соединений [1]. С другой стороны, все представители ряда являются свинецсодержащими. Особая роль ионов свинца в А-положении решетки перовскита отмечалась ранее в связи с высокой поляризуемостью иона  $\text{Pb}^{2+}$  [2], а также значительной степенью ковалентности связей с участием свинца, приводящей к увеличению ионной поляризуемости решетки [3]. Кроме того, в каркас структуры перовскитов  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  входят октаэдры  $\text{NbO}_6$ , которые, как известно [4, 5], могут рассматриваться как сегнетоактивные единицы.

Перовскитные соединения  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  с катионами  $\text{V}^{3+}$  малого размера обычно имеют статистическое распределение катионов по октаэдрической подрешетке и, как правило, являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [1]. По мере увеличения размера замещающего катиона  $\text{V}^{3+}$  наблюдается тенденция к росту степени искажения кристаллической решетки, упорядочению катионов в октаэдрических позициях и увеличению температуры  $T_C$  фазового перехода в дипольно разупорядоченное состояние. Для сложных ниобатов свинца с редкоземельными катионами характерно моноклинное искажение решетки с упорядочением В-катио-

нов. Как правило, все они относятся к группе антисегнето-электриков с высокой  $T_C$ .

Ранее авторами данной статьи с использованием технологии синтеза под высоким давлением были впервые получены редкоземельные ниобаты свинца состава  $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ , ( $B^{3+} = Er, Tb, Gd, Eu, Sm$ ) с метастабильной структурой перовскита [6]. Для сравнения характеристик новых соединений с другими представителями ряда и систематизации свойств были построены зависимости их среднего параметра элементарной ячейки ( $\bar{a}$ ), температуры максимума диэлектрической проницаемости ( $T_m$ ) и относительного изменения удельного объема элементарной ячейки при переходе «перовскит—пирохлор» ( $\Delta V/V$ ) от радиуса ( $R_B$ ) катиона  $B^{3+}$ .

Указанные зависимости, в частности, дали возможность прогнозировать свойства ряда соединений в структуре перовскита, которые ранее не исследовались. Кроме того, анализ графиков  $\bar{a}(R_B)$  и  $T_m(R_B)$  инициировал уточнение структурных и диэлектрических параметров перовскитов, «выпавших» из общих закономерностей, за счет возможного нарушения стехиометрического состава в процессе приготовления или иных ошибок эксперимента [7]. На основании исследования зависимости  $\Delta V/V(R_B)$  был также сделан вывод о роли высокого давления в формировании перовскитной фазы соединений  $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$ . Если для представителей ряда с катионами  $B^{3+}$  малого размера превращение в перовскитную фазу сопровождается более плотной упаковкой атомов, то для соединений с редкоземельными катионами  $B^{3+}$  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.

Для соединения  $PbY_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  [8], сведения о перовскитной модификации которого отсутствовали, прогнозируемый скачок удельного объема ячейки оказался близок к «критическому» для ряда  $PbB_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}O_3$  значению ~3%. Было сделано предположение о возможности получения иттрионио-

бата свинца в структуре перовскита путем полиморфного превращения из пироклорной фазы в условиях высоких давлений.

В этой связи целью настоящей работы явилось получение перовскитной фазы  $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PYN), исследование ее устойчивости, структурных параметров и диэлектрических характеристик в сравнении с соответствующими свойствами других соединений ряда  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ .

Исходными реактивами для получения соединения служили  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  марки ОСЧ. Оксиды смешивали и растирали в вибромельнице с добавлением этилового спирта в течение 1 часа. Полученная шихта прессовалась в таблетки диаметром 4,5 мм и высотой ~4 мм. Непосредственно перед синтезом в условиях высоких давлений образцы подвергались быстрому нагреву примерно до 1070 К с последующей закалкой на воздухе.

Синтез в условиях высоких давлений проводился на прессовой установке ДО-138А, развивающей усилие до 6300 кН. Использовались аппараты высокого давления, представляющие собой наковальни со сферическими лунками, изготовленные из сплава ВК-6. Для предотвращения проникновения графита из нагревательного элемента в образец использовался двойной защитный экран. Термобарическая обработка образцов производилась в диапазоне давлений от 2 до 6 ГПа и температурном интервале 1300–1600 К.

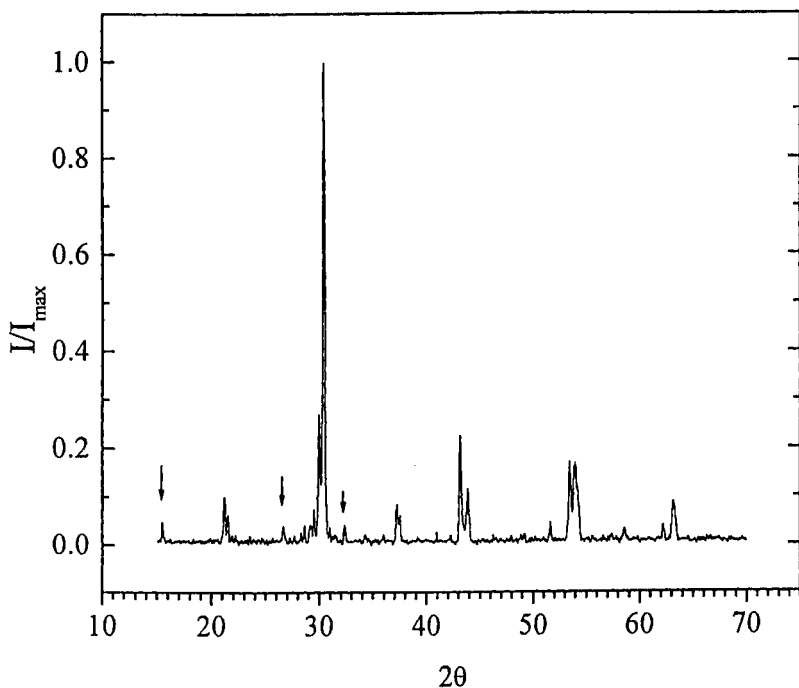
Рентгенографический анализ продуктов реакций осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Исследования диэлектрического отклика образцов PYN производились с использованием измерителей иммитанса Е7-14 и Е7-12 (частоты 0,1, 1, 10 кГц и 1 МГц, соответственно). Электропроводный слой на плоской поверхности образцов создавался путем нанесения тонкого слоя серебряной пасты с последующим отжигом при 700 К. Диэлектрические измерения проводились в режиме охлаждения со средней скоростью снижения температуры 2 К/мин.

Однофазные перовскитные образцы PYN получены примерно при 6 ГПа и 1500 К. На основании рентгенографических исследований установлено, что при нормальных условиях структура PYN, как и других перовскитных соединений ряда  $\text{PbV}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  с крупными катионами  $\text{V}^{3+}$ , характеризуется моноклинным искажением кристаллической решетки. Параметры элементарной ячейки полученного соединения, измеренные при комнатной температуре, имели следующие значения:  $a = c = 0.4200$  нм,  $b = 0.4134$  нм,  $\beta = 90.8^\circ$ .

Для оценки пределов устойчивости перовскитной модификации иттриониобата свинца при нормальном давлении были проведены рентгенографические исследования образцов, отожженных при различных температурах. В результате было установлено, что перовскитная фаза PYN при нормальном давлении является метастабильной и при нагреве свыше 1000 К переходит в стабильную фазу со структурой кубического пирохлора с параметром  $a = 1.063$  нм. Указанное значение параметра пирохлорной фазы PYN, полученной путем обратного полиморфного превращения из соответствующей перовскитной, хорошо согласуется с измеренным значением  $a = 1.065$  нм параметра кубического пирохлора  $\text{Pb}_2\text{YNbO}_6$ , синтезированного по керамической технологии [8].

На дифрактограммах перовскитной фазы PYN, записанных при комнатной температуре, четко выделяются дополнительные рефлексы (рис. 1), связанные с антипаралельным смещением катионов в кристаллической решетке, как для  $\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [11]. Интенсивность данного типа рефлексов, как видно из приведенного рисунка, сравнительно велика. Это означает, что смещения катионов в исследуемом перовските достаточно большие.

О степени упорядочения катионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в В-подрешетке перовскита PYN по данным дифракции рентгеновских лучей судить трудно, так как интенсивность сверхструктурных линий, связанных с таким упорядочением, очень мала в силу малого различия атомно-рассеивающих факторов указанных ионов. Поэтому отсутствие данного



**Рис. 1.** Фрагмент дифрактограммы перовскитной фазы  $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  при комнатной температуре. Стрелками отмечены дополнительные рефлексы, связанные с антипараллельным смещением катионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ .

типа сверхструктурных линий на регистрируемых дифрактограммах не может означать отсутствия упорядочения катионов в В-подрешетке. Как известно, высокое давление при синтезе некоторых соединений способствует упорядоченному расположению катионов в В-подрешетке [14].

Исследования диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) перовскитной фазы  $\text{PbYN}$  проводились в температурном диапазоне 77–700 К. Перед началом измерений образцы с нанесенными электродами отжигались на воздухе при 700 К в течение суток для снятия остаточных напряжений.

Диэлектрический отклик РУН характеризуется относительно большими значениями потерь в высокотемпературной ( $>500$  К) области. На картину температурной зависимости диэлектрической проницаемости накладывається активированное температурой повышение проводимости, в результате чего на частотах 0,1, 1 и 10 кГц максимумы на кривых  $\epsilon(T)$  вырождены в изломы. Максимум диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц имеет место примерно при 615 К. Наблюдается смещение точек излома в область более высоких температур с повышением частоты измерительного поля.

Характер температурной и частотной зависимостей диэлектрического отклика иттриониобата свинца подобен наблюдававшемуся ранее в других соединениях перовскитного ряда  $\text{PbV}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (V — редкоземельный катион) [7, 9, 10], синтезированных в условиях высоких давлений.

На основании характера искажения кристаллической решетки и малой величины  $\epsilon$  при фазовом переходе можно предположить, что  $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  со структурой перовскита, подобно другим соединениям ряда  $\text{PbB}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (B = Lu—Dy), является антисегнетоэлектриком.

Сравнительный анализ структурных и диэлектрических параметров РУН с соответствующими характеристиками ближайших соседей по ряду изоморфного замещения  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  показывает, что  $\text{PbV}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  является аналогом гольмониобата свинца  $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PHN) [7]. Радиусы катионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  с учетом их координационного числа в перовскитной структуре совпадают [12]. С высокой точностью оказались близкими по значениям и параметры элементарных ячеек соответствующих перовскитных и пироклорных фаз.

На рис. 2 приведены в сравнении зависимости диэлектрической проницаемости перовскитных фаз РУН и PHN от температуры на частоте 1 МГц. Как видно, местоположения максимумов  $\epsilon'_m$  для обоих соединений близки. В значительной части исследованного температурного интервала графики  $\epsilon(T)$  обоих соединений практически совпадают.

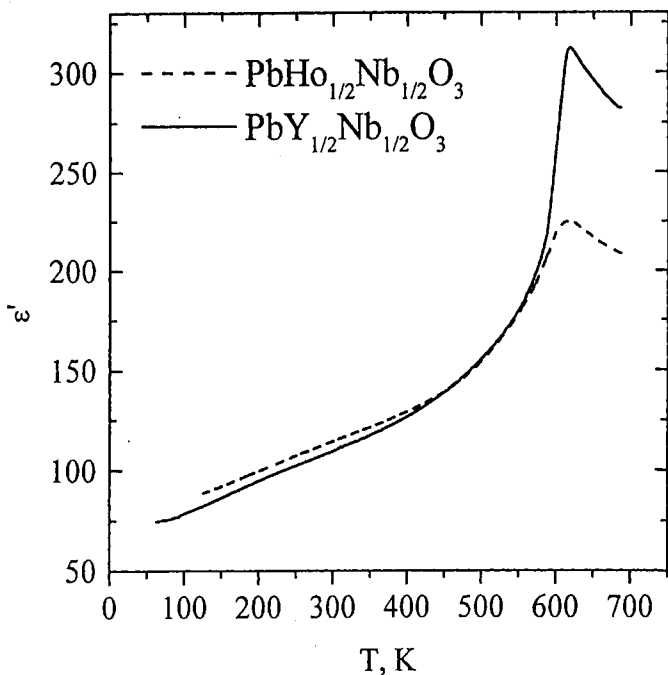


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости перовскитных фаз  $\text{PbY}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbHo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (частота 1 МГц).

Описанное совпадение структурных и диэлектрических параметров PYN и PHN, а также практически линейный характер зависимостей среднего параметра кристаллической решетки и температуры перехода от радиуса катиона  $\text{B}^{3+}$ , наблюдаемый для большинства представителей ряда  $\text{PbB}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [6], дает основание полагать, что в формировании сегнетоэлектрических свойств соответствующих соединений существенную роль играет размер катиона  $\text{B}^{3+}$ . Вместе с тем следует отметить, что изменение степени моноклинного искажения элементарной ячейки в ряду редкоземельных перовскитов  $\text{PbB}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  не является монотонным. Это указывает на более сложный характер межатомного взаимодействия в кристаллах данного ряда соединений. В поль-

зу такого заключения свидетельствует, например, и различие свойств перовскитов рядов  $\text{PbV}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbV}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  практически при равенстве радиусов и близости электронного строения катионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ . Свинецсодержащие ниобаты, как правило, имеют больший объем элементарной ячейки, чем соответствующие соединения с танталом, и заметно отличаются значениями температуры перехода в дипольноупорядоченное состояние [13].

### 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. Смоленский Г. А., Аграновская А. И. Возникновение спонтанной поляризации в стангате свинца и тангалате свинца // ДАН СССР. 1954. Т. 97. С. 237—238.
3. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайчик Н. Н. Новые сегнетоэлектрики сложного состава // ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2982—2985.
4. Matías B. T. Ferroelectricity // Science. 1951. V. 113. № 2943. P. 591—596.
5. Thomas N. W. A new framework for understanding relaxor ferroelectrics // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. № 12. P. 1419—1431.
6. Салак А. Н., Шилин А. Д., Бушинский М. В. и др. Метастабильные перовскитные фазы в ряду  $\text{PbV}^{3+}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  // Труды IV международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, ВНИИСИМС, 1999. Т. 2. С. 642—653.
7. Salak A. N., Shilin A. D., Bushinsky M. V. et al. The structure and dielectric response of the  $\text{Pb}^{11}\text{O}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  perovskite phase formed under high pressure // Abstracts of the Third International Seminar on Relaxor Ferroelectrics (ISRF-III). Dubna, Russia, 2000. P. 21.
8. Филиппов В. С., Курпильтов М. Ф., Фесенко Е. Г. Получение и исследование сложных соединений типа  $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{O}_6$  // Кристаллография. 1963. Т. 8. № 5. С. 790—791.
9. Олехнович Н. М., Жабко Т. Е., Пушкарев 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.

10. Salak A. N., Bushinsky M. V., Pushkarov N. V., et al. A New Ferroelectric  $\text{PbEr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  // *Ferroelectrics*. 1999. V. 234. № 1—4. P. 123—127.
11. Bokov A. A., Shonov V. Y., Raevsky I. P. et al. Compositional ordering and phase transitions in  $\text{Pb}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1993. V. 5. P. 5491—5504.
12. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Иденбом В. Л. Современная кристаллография, 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
13. Велевцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и анти-сегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
14. Вышатко Н. П., Раевский И. П., Гагарина Е. С., Салак А. Н. Особенности композиционного упорядочения керамики  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ , полученной при высоких давлениях // Тезисы докладов. XV всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС—XV). Ростов—на—Дону, 1999. С. 227.

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ТГС

*В. В. Иванов, Е. А. Клевцова, В. В. Макаров*

В последние годы в связи с возможными техническими применениями большой интерес вызывают неоднородные системы. К ним можно отнести стекла, солитонные структуры несоизмерных фаз или доменные структуры реальных, содержащих дефекты сегнетоэлектриков, а также релаксационные явления в этих системах, происходящие после различных внешних воздействий. Одним из методов исследования процессов переключения сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков является метод изучения временных зависимостей различных физических величин: диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , статического пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma^{\sigma}$ , внутреннего трения после различных внешних воздействий.

В работах авторов [1–6] исследовались релаксационные явления, наблюдаемые при воздействии внешнего электрического поля, в широком диапазоне частот и температур [7, 8], при наличии постоянного температурного градиента [9–11], при механическом нагружении [12]. В работе [1] изучались временные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при воздействии синусоидального электрического поля, близкого к коэрцитивному, в [2] — исследовались аналогичные зависимости, но при коммутации постоянного электрического поля. И в [1], и в [2] временные зависимости аппроксимировались экспоненциальным законом  $\epsilon \sim \exp(-t/\tau)$ . Ими показано, что низкочастотная релаксация определяется двумя временами релаксации  $\tau_{p1}$  и  $\tau_{p2}$ . Изменение во времени тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , наблюдающееся после коммутации внешнего постоянного электрического поля, рассматривалось в работе [3]. Экспериментальные данные, полученные в [3], хорошо аппроксимировались обычной экспонентой с одним временем релаксации:  $\operatorname{tg} \delta \sim \exp(-t/\tau)$ . Авторами [4] получено, что релаксационные временные зависимости диэлектрической проницаемости, возникающие при переключении внешнего постоянного поля, хорошо описыва-

ются эмпирическим законом Кольрауша:  $\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau)^\alpha)$ , где  $\alpha$  и  $\tau$  — параметры и  $0 < \alpha \leq 1$ , что свидетельствует о наборе времен релаксации. Экспоненциальная зависимость от внутреннего трения при изменении механического состояния чистого сегнетоэластика  $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$  была получена в [5].

### Методика эксперимента и объекты исследования

В качестве объекта исследования использовались монокристаллы триглицинсульфата (ТГС). Образцы представляли собой пластины полярного Y-среза толщиной 0.08 см и площадью  $1 \text{ см}^2$  с электродами из напыленного в вакууме серебра. При комнатной температуре  $\varepsilon$  образцов составляла 34–40. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 5 %. Измерения  $\varepsilon$  проводились мостовым методом с помощью моста Е7–8 на частоте 1 кГц. Температура образцов стабилизировалась термостатом. Первоначально образец термостатировался при температуре  $T = T_1$ . Затем производилось изменение температуры образца от  $T_1$  до  $T_2$  со скоростью 2 К/мин с последующей стабилизацией температуры  $T_2$ . По достижении этой температуры начинались измерения временных зависимостей  $\varepsilon$ . Измерения были проведены в интервале температур от 20 до 48°C и для различных  $\Delta T = T_2 - T_1$ , равных 2, 3, 5, 8, 10°C.

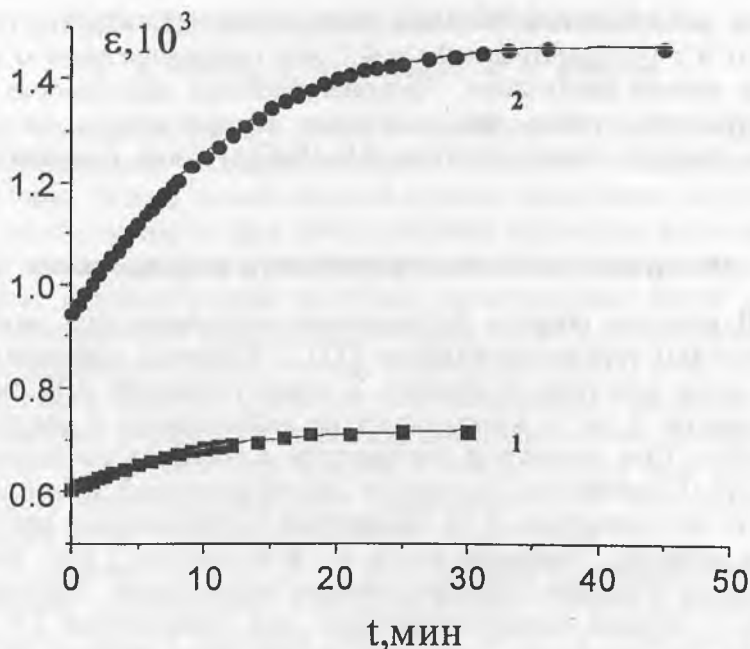
### Экспериментальные результаты

Характерный вид зависимостей диэлектрической проницаемости от времени при изменении температуры представлен на рис. 1, 2.

Установлено, что экспериментально полученные временные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  хорошо описываются эмпирическим законом :

$$\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_0)^\alpha), \quad (1)$$

где  $\tau$  и  $\alpha$  — константы ( $\alpha \geq 1$ ).



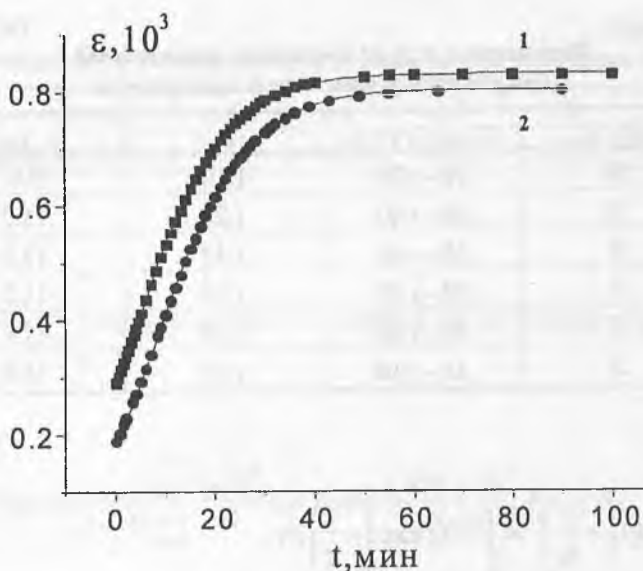
**Рис. 1.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла ТГС от времени: кривая 1 соответствует изменению температуры  $\Delta T_1$ : 20°C → 30°C, 2 — изменению температуры  $\Delta T_2$ : 30°C → 40°C.

Или в самом общем виде это можно представить как:

$$\epsilon(t) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \exp(-t/\tau_0^{\alpha}), \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  — начальное и конечное значение диэлектрической проницаемости соответственно.

Заметное увеличение параметра  $\alpha$  наблюдается при температурах, близких к точке фазового перехода (для ТГС  $T_C = 49^{\circ}\text{C}$ ). При уменьшении скачка температуры  $\Delta T$  ход временной зависимости диэлектрической проницаемости не изменяется, однако численные значения параметров  $\alpha$  и  $\tau_0$  не остаются постоянными и зависят от величины скачка  $\Delta T$  (рис. 2).



**Рис. 2.** Временные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла ТГС от времени: кривая 1 соответствует изменению температуры  $\Delta T_1$ :  $45^\circ\text{C} \rightarrow 48^\circ\text{C}$ , 2 — изменению температуры  $\Delta T_2$ :  $40^\circ\text{C} \rightarrow 48^\circ\text{C}$ .

Некоторые значения параметров  $\alpha$  и  $\tau_0$ , полученные при описании зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при изменении температуры, приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что уменьшение скачка температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$  (при постоянстве конечной температуры  $T_2$ ) ведет к уменьшению как параметра  $\alpha$ , так и параметра  $\tau_0$ .

Представляет определенный интерес построение спектров функции распределения времен релаксации. Спектры распределения времени релаксации для поляризации кристаллов ТГС и  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  приведены в [13], при деполяризации кристалла DKDP — [14], при различных электрических полях и температурах для кристалла SBN — [15].

Для нахождения функции распределения  $G(\tau)$  необходимо решить интегральное уравнение [16]:

Параметры  $\alpha$  и  $\tau_0$  из временных зависимостей  $\varepsilon$   
при различных изменениях температуры

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_1 \rightarrow T_2 (^\circ\text{C})$	$\alpha$	$\tau_0, \text{мин}$
10	20 $\rightarrow$ 30	1.10	9.0
10	30 $\rightarrow$ 40	1.20	11.0
8	40 $\rightarrow$ 48	1.44	17.8
5	30 $\rightarrow$ 35	1.01	11.2
5	40 $\rightarrow$ 45	1.18	11.6
3	45 $\rightarrow$ 48	1.31	15.0

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^\alpha = \int_0^\infty G(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  — среднее время релаксации,  $\alpha$  — константа. При введении обозначений

$$y = \frac{\tau_0}{\tau}, \quad z = \frac{t}{\tau_0}, \quad (4)$$

$$F(y, \alpha) = \frac{\tau_0}{y^2} G\left(\frac{\tau_0}{y}\right)$$

выражение примет вид:

$$\exp(-z)^\alpha = \int_0^\infty F(y, \alpha) \exp(-yz) dy, \quad (5)$$

где  $F(y, \alpha)$  представляет собой обратное преобразование Лапласа выражения  $\exp(-z)^\alpha$ . Аналитическое выражение функции  $F(y, \beta)$ :

Таблица 2

Параметры спектров распределения функции времен релаксации  $G(t_0/\tau)$

$\alpha$	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
$\Delta$ , ширина	3.02	3.11	4.72	6.65	6.73	7.57

$$F(y, \alpha) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-yu) \exp(-u^\alpha \cdot \cos \pi \alpha) \sin(u^\alpha \cdot \sin \pi \alpha) du \quad (6)$$

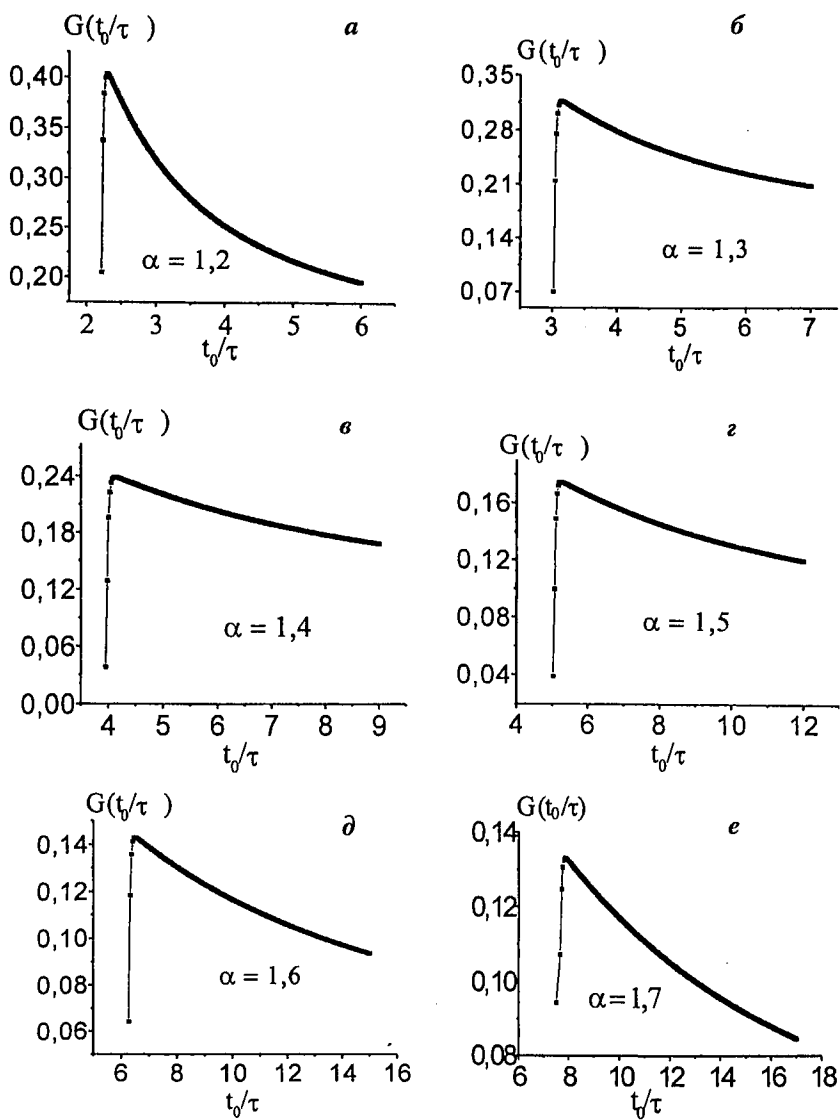
или

$$F(y, \alpha) = -\frac{1}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi \alpha k) \frac{\Gamma(\alpha k + 1)}{y^{(\alpha k + 1)}}. \quad (7)$$

Искомая функция  $G(\tau)$ :

$$G(\tau) = \frac{\tau_0}{\tau^2} \cdot F\left(\frac{\tau_0}{\tau}, \alpha\right) = -\frac{\tau_0}{\pi \tau^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi \alpha k) \frac{\Gamma(\alpha k + 1)}{y^{(\alpha k + 1)}}. \quad (8)$$

На рис. 3, *a-e* представлено графическое изображение для функции  $G(\tau)$  при  $\alpha = 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7$  соответственно, полученных из зависимостей, описывающих изменение диэлектрической проницаемости в кристаллах ТГС во времени при воздействии  $\Delta T$  (например,  $\alpha = 1.2$  соответствует изменению  $\Delta T$ :  $30^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$ ). Из табл. 1 видно, что при увеличении  $\Delta T$  и при приближении температуры к  $T_C$  происходит рост  $\alpha$  и увеличение ширины спектра (табл. 2), что говорит о включении в процесс перестройки доменной структуры дополнительных релаксаторов. Ширина спектров  $\Delta$  определялась как разность  $(t_0/\tau)_2$  и  $(t_0/\tau)_1$  при  $G(\tau) = 0.7G_{\max}(\tau)$ .



**Рис. 3.** Спектры распределения функции времен релаксации  $G(t_0/\tau)$ ,  $t_0 = 1$  мин.

## Обсуждение

Анализ экспериментальных данных проводился в предположении о термоактивационном характере процесса перестройки доменной структуры и о независимости центров релаксации (зародышей). При изменении температуры сегнетоэлектрического кристалла происходит нарушение термодинамического равновесия. Благодаря дефектной структуре реальных кристаллов высоты потенциальных барьеров, которые преодолевает доменная стенка при ее движении к новому энергетически выгодному состоянию, неодинаковы. Следовательно, является целесообразным представление о спектре времен релаксации. Параметр  $\alpha$  является характеристикой распределения времен релаксации: при  $\alpha = 1$  — одно время релаксации, чем сильнее  $\alpha$  отличается от единицы, тем шире будет спектр времен релаксации. В результате обработки экспериментальных данных установлено, что по мере удаления от точки Кюри в низкотемпературную область параметр  $\alpha$  стремится к 1, т. е. спектр времен релаксации сужается, а значение параметра  $\tau_0$ , являющегося средним временем релаксации, уменьшается. Это иллюстрирует табл. 1.

Близкое к единице значение параметра  $\alpha$  при сравнительно низких температурах объясняется тем, что часть доменных стенок, закрепленная на дефектах, не может от них оторваться из-за недостатка энергии, и выключена из процесса перестройки доменной структуры, а при более высоких температурах, при приближении к  $T_C$   $\alpha$  увеличивается, т. е. происходит подключение к процессам перестройки доменной структуры дополнительных релаксаторов.

Увеличение параметра  $\alpha$  и параметра  $\tau_0$  при увеличении скачка температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$  (при постоянстве конечной температуры  $T_2$ ) можно объяснить тем, что чем больше интервал температур  $\Delta T$ , тем большее число разнообразных релаксаторов включается в механизм перестройки доменной структуры сегнетоэлектрического кристалла и как следствие наблюдается размытие спектра времен релаксации.

Таким образом, установлено, что временные зависимости диэлектрической проницаемости, наблюдаемые при изменении температуры, хорошо описываются эмпирическим законом:

$$\varepsilon(t) \sim \exp(-(t/\tau_0)^\alpha),$$

где  $\tau_0$  и  $\alpha$  — константы ( $\alpha \geq 1$ ). Показано, что при удалении от точки Кюри в низкотемпературную область и при уменьшении величины скачка температур спектр времен релаксации сужается.

Работа выполнена при частичной поддержке программы «Университеты России», № 992109.

### Список литературы

1. Прасолов Б. Н., Сафонова И. А. Диэлектрическая релаксация в кристаллах ТГС, обусловленная динамикой доменных границ // Изв. АН России. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 3. С. 126.
2. Дроздзин С. Н., Кушцев М. А. Диэлектрическая релаксация в кристаллах деитерированного триглицинеосульфата // ФТТ. 1998. Т. 40. № 8. С. 1542.
3. Гриднев С. А., Попов В. М., Шувалов Л. А. Процессы медленной релаксации в монокристаллах триглицинеосульфата // Кристаллография. 1984. Т. 48. № 6. С. 1226—1229.
4. Ivanov V. V., Kolysheva M. V., Klevtsova E. A. On the Relaxation of Macroscopic Polarization in DTGS Crystals // Ferroelectrics 2000. P. 65.
5. Прасолов Б. Н. Релаксационные явления в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках, обусловленные динамикой доменных границ // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 6. С. 57—60.
6. Шильшигов А. В., Шувалов Л. А., Федорихин В. А. и др. Диэлектрические свойства монокристаллов деитерированного триглицинеосульфата (DTGS) в ультраслабых низко- и инфранизкочастотных электрических полях. 1999. Т. 41. Вып. 67. С. 1073—1075.
7. Galiyarova N. M., Gorin S. V., Dontsova L. I. Fractality and dielectric spectra of ferroic materials // Mat. Res. Innovat. 1999. 3. P. 30—41.
8. Панченко Т. В. Диэлектрическая релаксация в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  // ФТТ. 1997. Т. 39. № 7. С. 1223—1229.

9. Струков Б. А., Виздрик Г. М., Горшков С. П. О влиянии температурного градиента на поведение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла триглицинесульфата в окрестности точки фазового перехода // Изв. АН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 10. С. 52—58.
10. Sajosch H. J, Narz T. Low-frequency dispersion of the dielectric permittivity in a triglycine sulfate crystal subjected to nonequilibrium conditions // Physical Review B. V. 41. № 6. P. 3829—3831.
11. Струков Б. А., Давтян А. В., Соркин Е. Л. Фазовый переход в кристаллах триглицинесульфата при наличии температурного градиента // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 4. С. 1089—1094.
12. Куксенко В. С., Махмудов Х. Ф., Пономарев А. В. Релаксация электрических полей, индуцированных механической нагрузкой в природных диэлектриках. 1997. Т. 39. № 7. С. 1202—1204.
13. Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Неллюдов С. В. О двух видах релаксации поляризации полидоменных сегнетоэлектриков в электрическом поле // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 3. С. 499—504.
14. Гладкий В. В., Кириков В. А. Признаки структурного беспорядка сегнетоэлектрика  $KD_2PO_4$  в кинетике поляризации // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 111—114.
15. Гладкий В. В., Кириков В. А., Неллюдов С. В. и др. Поляризация и деполяризация релаксационного сегнетоэлектрика пикобата бария-стронция // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 7. С. 1296—1302.
16. Усманов С. М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. М.: Наука, Физматлит, 1996.

## ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ НАВЕДЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

*Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, И. И. Сорокина, И. Л. Кислова,  
Т. О. Зазнобин*

Известно, что на  $z$ -срезах в кристаллах ниобата лития (НЛ) поляризационно-оптическим методом можно наблюдать сложную картину оптических неоднородностей [1, 2], проявление которых связано с вариацией двупреломления для отдельных участков кристаллов (свет распространяется вдоль оси  $z$ ). Такое двулучепреломление ( $\text{LiNbO}_3$  принадлежит симметрии  $3m$  и не обладает двулучепреломлением в направлении оси  $z$ ) появляется из-за наличия локальных внутренних электрических полей и механических напряжений [3]. Эта наведенная оптическая неоднородность НЛ при изменении температуры проявляется более контрастно, в интервале температур  $20-80^\circ\text{C}$ , а при дальнейшем температурном увеличении уменьшается и исчезает при  $T$  более  $140^\circ\text{C}$ . Остаточный световой поток (ОСП), являющийся мерой оптической однородности ниобата лития, имеет экстремум в интервале температур от  $70$  до  $90^\circ\text{C}$ , при дальнейшем нагревании исчезает. Энергия активации процессов, ответственных за исчезновение оптической неоднородности, может соответствовать энергии активации темновой проводимости [4]. Таким образом, считается установленным, что проявление оптической неоднородности обусловлено локальным электрооптическим эффектом, а исчезновение неоднородности при нагреве определяется экранированием внутренних электрических полей термоактивированным зарядом. Требуют решения два основных вопроса: причина появления локальных электрических полей в объеме кристаллов НЛ и природа носителей заряда, принимающих участие в их экранировании. Настоящая работа посвящена изучению первого вопроса, в связи с чем исследуется связь реальной структуры кристаллов НЛ и их оптической неоднородности. Термин «реальная структура кристалла» включает в себя со-

став кристалла, наличие примесей, дефектную и доменную структуру, то есть макро- и микродефекты.

Реальная структура кристаллов изучалась нами методом травления. Использование данного метода позволяет провести не только качественную, но и количественную оценку степени дефектности монокристаллов ниобата лития. Метод характеризует ряд достоинств — это, во-первых, высокая разрешающая способность фигур травления (порядка 0.2—0.5 мкм) [5], во-вторых, по характеру фигур травления можно определить основные типы дефектов кристалла — вакансии, межузельные атомы, дислокации, малоугловые границы, домены и т. д.

Способность различных щелочей, кислот, солей и их комбинации к травлению или полировке кристаллов ниобата лития были исследованы авторами [6]. В работе выбирались наиболее эффективные травители, одним из которых являлась смесь плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:2 при температуре около 110°C. Таким составом можно получить четкую доменную структуру НЛ и фигуры травления. Известно использование для травления НЛ расплава едкого калия при температуре около 400°C. Исследованиями авторов [7] показано, что температуру травления расплава можно снизить до 120°C, а с добавлением гидратоксида натрия до 40°C.

Для выявления реальной структуры на поверхности кристаллов чистого ниобата лития мы использовали разные травители. В первом случае (I) использовался щелочной раствор NaOH при комнатной температуре — предварительный травитель, далее травление происходило при температуре 50°C в течение 30 мин смесью кислот HNO<sub>3</sub> и HF в соотношении 2:1 — основной травитель. В качестве катализатора в этом случае использовалась примесь KBr. Такой состав обеспечивал выявления структур травлением при низкой температуре, что было для нас существенно важно, поскольку традиционное травление смесью кислот проводится при температурах выше 100°C, при которых оптическая неоднородность не наблюдается. Время травления составляло

также 30 мин. Во втором случае (II) использовался щелочной травитель, который включал в себя 3 %-ный раствор KOH с добавлением 30 %-ной перекиси водорода в соотношении 1:2. Время, затрачиваемое на травление, составило 7—10 минут. В третьем случае (III) использовалась смесь кислот HNO<sub>3</sub> и HF в соотношении 2:1 с добавлением FeCl<sub>3</sub>. Травление происходило при температуре 30°C. Время травления составило 40 мин.

Нами установлено, что оптимальный состав травителя и режим травления подбирается в зависимости от состава кристалла (наличия примесей и соотношения Li/Nb). Нами получены высококонтрастные картины травления при температурах существенно более низких, чем устанавливаемые при традиционном методе, позволяющие изучать как доменную, так и дефектную структуру кристалла [8—10]. Исследование картин травления для большей контрастности и наглядности наблюдения проводилось на темнопольном изображении на микроскопе NEOFOT.

В результате проведенных исследований прослеживается явная связь между реальной дефектной и доменной структурой и оптической неоднородностью, выявляемой поляризационно-оптическим методом. Для сопоставления результатов травления с результатами поляризационно-оптических исследований изучались различные участки кристалла, как имеющие оптические неоднородности, так и достаточно однородные.

Было установлено, что оптически неоднородным областям соответствуют полидоменные области, в которых домены закреплены на дислокациях, либо области с повышенной концентрацией микродоменов. Областям кристалла, где отсутствовали домены, но, тем не менее, наблюдалась слабо выраженная экстремальная зависимость оптической неоднородности от температуры, соответствовала структура травления, свидетельствующая о наличии сетки дислокаций, в том числе, выходящих под углом к поверхности кристалла. В оптически однородных областях наблюдались структуры травления в виде ямок неправильной формы, связанных с вакан-



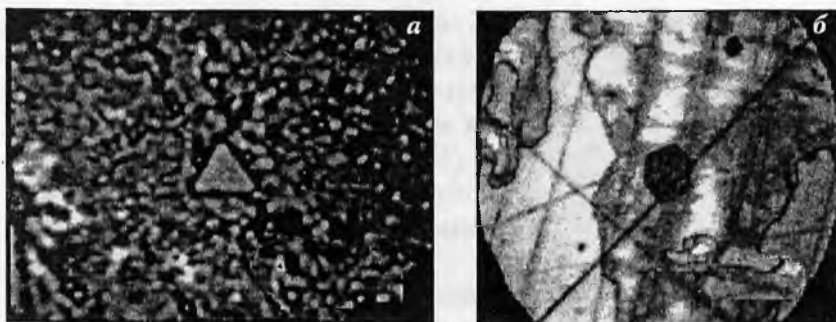
**Рис. 1.** Доменная структура, выявляемая на поверхности образцов монокристалла  $\text{LiNbO}_3$  методом травления: *а, б* — чистый ниобат лития (способ II), *в* — с примесью железа (способ III). Видимое поле составляет 100 мкм.

сионными и иными комплексами дефектов. Это соответствует нашим выводам об участии кислородных вакансий в процессах экранирования локализованных на неоднородностях электрических полей.

В результате травления монокристаллов НЛ, независимо от выбора вышеобозначенных травителей, на поверхности кристалла, как чистого, так и с примесями металлов, внутри основного домена выявляются отдельные, более мелкие домены антипараллельной ориентации, границы которых имеют неправильную замкнутую форму (рис. 1).

Такие домены имеют размеры от 10 до 400 мкм. Причем домены, внутри которых визуализируются фигуры травления — положительные, более гладкие — домены отрицательного знака.

При использовании кислотного травителя (I) в матрице основного домена нами были выявлены фигуры травления в

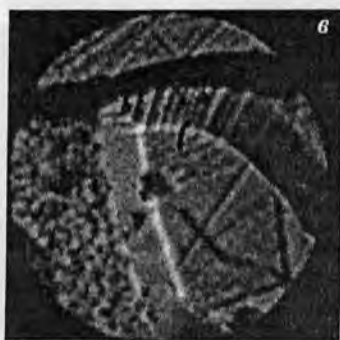
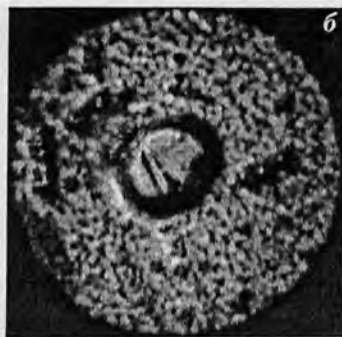
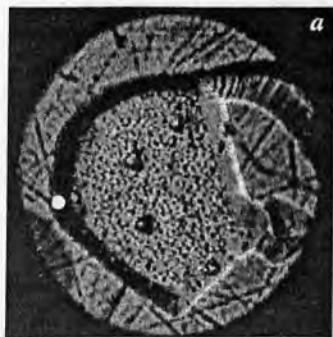


**Рис. 2.** Фигуры травления в виде правильных треугольников (а) и шестиугольников (б) (поверхность  $z$ -среза). Кристалл ЛН с примесью Zn. Увеличение  $\times 500$ .

виде правильных трех- и шестиугольников, или подобные им. В матрице положительного домена их поверхность была гладкой, а в матрице отрицательного — в виде ямки травления. Это говорит о том, что это микродомены размером 10–200 мкм (рис. 2) [11].

В результате использования щелочного травителя (II) на поверхности чистого ниобата лития мы наблюдали наклоненные по отношению к направлению полярной оси  $Z$  доменные стенки (рис. 3). Из общих соображений такие стенки являются заряженными и, как указывалось нами ранее, являются причиной появления компонентов электрического поля, перпендикулярных оси  $Z$ .

Кроме доменов, на поверхности кристалла, наблюдаются дислокации, которые образуют своеобразные цепочки (рис. 4). При растворении кристалла зародыши растворения легче образуются в областях с повышенной энергией. Поскольку высокие внутренние напряжения вокруг дислокаций вызывают локальные повышения энергии кристалла, концы дислокационных линий на поверхности кристалла иногда удается выявить при воздействии на кристалл различных травителей. При удачном выборе травителя и режима травления на концах дислокаций возникают четкие ямки травле-



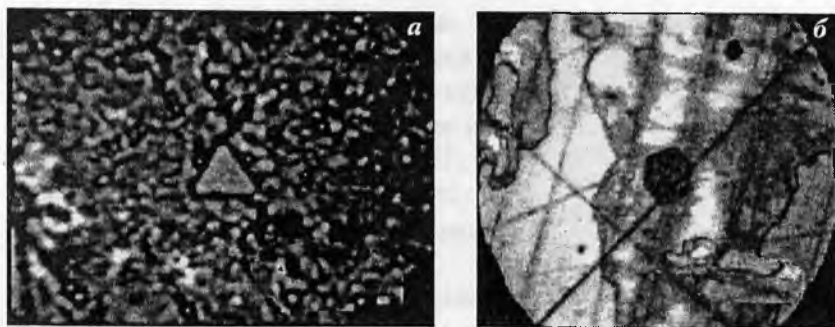
**Рис. 3.** Структуры, выявляемые на поверхности ниобата лития методом травления.

Видимое поле составляет: *a* — 30 мкм, *б, в* — 20 мкм.

ния, по форме которых можно судить о наклоне дислокации к поверхности кристалла.

На рис. 5 изображены несимметричные ямки травления, которые свидетельствуют о выходе дислокаций под некоторым углом к поверхности (001). Подобная сетка дислокаций наблюдалась в Ge [12] и GaAs и ряде других соединений [5]. Закрепление доменов на дислокациях позволяет сделать предположение о связи рассматриваемой доменной структуры с дислокационной структурой кристалла.

Также на поверхности ниобата лития были выявлены фигуры травления округлой формы, соответствующие комплексам точечных дефектов (рис. 6). Эти фигуры травления пологи и не имеют ярко выраженных граней и вершин. Подобные картины травления наблюдались на ряде кристалли-

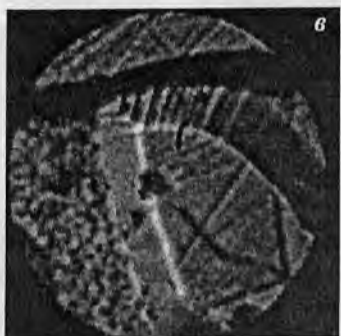
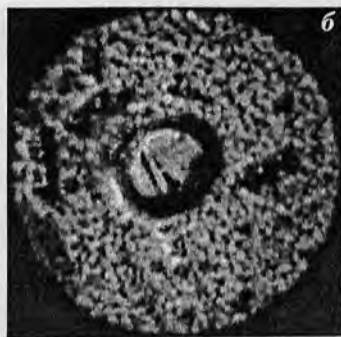
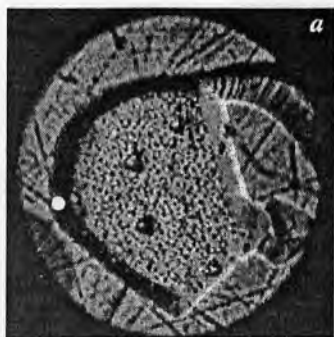


**Рис. 2.** Фигуры травления в виде правильных треугольников (а) и шестиугольников (б) (поверхность  $z$ -среза). Кристалл ЛН с примесью  $Zn$ . Увеличение  $\times 500$ .

виде правильных трех- и шестиугольников, или подобные им. В матрице положительного домена их поверхность была гладкой, а в матрице отрицательного — в виде ямки травления. Это говорит о том, что это микродомены размером 10–200 мкм (рис. 2) [11].

В результате использования щелочного травителя (II) на поверхности чистого ниобата лития мы наблюдали наклоненные по отношению к направлению полярной оси  $Z$  доменные стенки (рис. 3). Из общих соображений такие стенки являются заряженными и, как указывалось нами ранее, являются причиной появления компонентов электрического поля, перпендикулярных оси  $Z$ .

Кроме доменов, на поверхности кристалла, наблюдаются дислокации, которые образуют своеобразные цепочки (рис. 4). При растворении кристалла зародыши растворения легче образуются в областях с повышенной энергией. Поскольку высокие внутренние напряжения вокруг дислокаций вызывают локальные повышения энергии кристалла, концы дислокационных линий на поверхности кристалла иногда удается выявить при воздействии на кристалл различных травителей. При удачном выборе травителя и режима травления на концах дислокаций возникают четкие ямки травле-



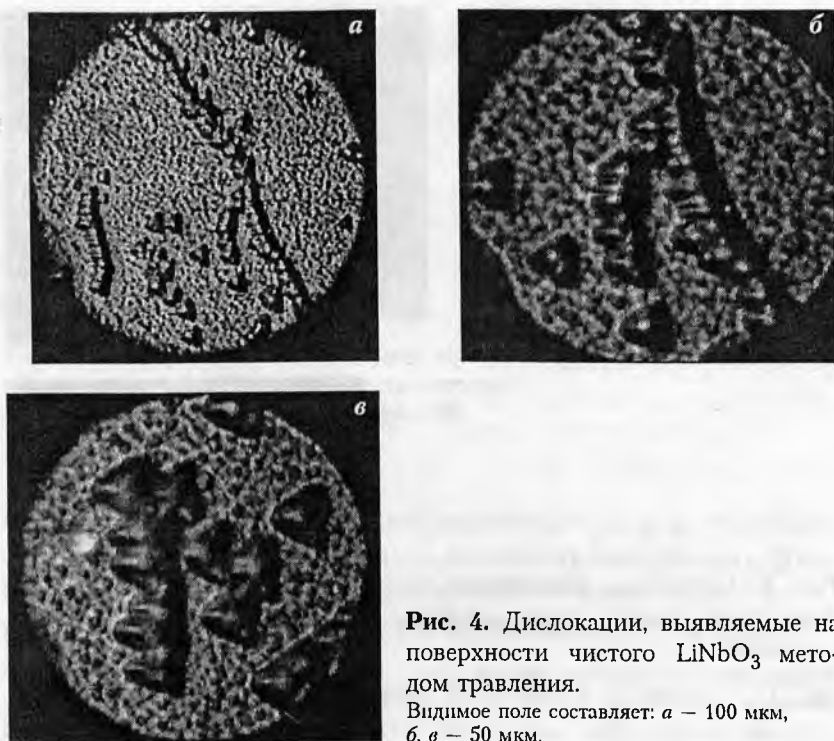
**Рис. 3.** Структуры, выявляемые на поверхности ниобата лития методом травления.

Видимое поле составляет: *a* – 30 мкм, *б, в* – 20 мкм.

ния, по форме которых можно судить о наклоне дислокации к поверхности кристалла.

На рис. 5 изображены несимметричные ямки травления, которые свидетельствуют о выходе дислокаций под некоторым углом к поверхности (001). Подобная сетка дислокаций наблюдалась в Ge [12] и GaAs и ряде других соединений [5]. Закрепление доменов на дислокациях позволяет сделать предположение о связи рассматриваемой доменной структуры с дислокационной структурой кристалла.

Также на поверхности ниобата лития были выявлены фигуры травления округлой формы, соответствующие комплексам точечных дефектов (рис. 6). Эти фигуры травления пологи и не имеют ярко выраженных граней и вершин. Подобные картины травления наблюдались на ряде кристалли-



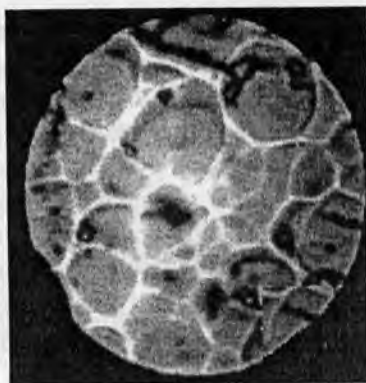
**Рис. 4.** Дислокации, выявляемые на поверхности чистого  $\text{LiNbO}_3$  методом травления. Видимое поле составляет: *а* – 100 мкм, *б, в* – 50 мкм.

ческих соединений и идентифицировались как субструктуры [5]. Можно также предположить, что эти картины травления в НЛ связаны с наличием примесей.

Выше указывалось, что оптическая неоднородность кристаллов ниобата лития связана с их реальной структурой, т. е. с локальными нарушениями кристаллической структуры, к которым относятся дислокации, комплексы заряженных дефектов, заряженные доменные стенки, которые, как правило, так же локализованы на дефектах различного рода [9, 10]. Исходя из модели локального электрооптического эффекта, причиной возникновения оптической неоднородности является локальный электрооптический эффект, т. е. электрические поля, возникающие на этих дефектах и имею-



**Рис. 5.** Фигуры травления, выявляемые на поверхности  $z$ -среза чистого ниобата лития. Увеличение  $\times 200$ .



**Рис. 6.** Фигуры травления округлой формы, выявляемые на поверхности чистого ниобата лития. Видимое поле составляет 50 мкм.

щие компоненты, перпендикулярные полярной оси. Термически индуцированное исчезновение оптической неоднородности при температуре выше  $150^{\circ}\text{C}$  связано с термической активацией носителей зарядов и экранировкой этих полей. На это указывает зависимость температурного поведения оптической неоднородности от состава, предыстории, вида обработки, которой подвергался кристалл.

В то же время следует признать, что подобные механизмы должны существовать и в других материалах, в том числе в изоморфных НЛ, однако подобное поведение оптической неоднородности либо не наблюдается, либо слабо выражено (танталат лития). Нами высказано предположение, что в процессе возникновения ростовой оптической неоднородности существенную роль играет строение кристаллов НЛ.

Авторами работы [13, 14] проведены исследования наведенной оптической неоднородности методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{93}\text{Nb}$ . Выявлен разброс парамет-

ров тензора градиента электрического поля ГЭП в местах расположения ядер  $^{93}\text{Nb}$ , который слабо связан с присутствием примесей, отражает внутренние свойства структуры ниобата лития и указывает на наличие беспорядка в расположении ионов  $\text{Nb}^{5+}$  или окружающих их ионов кислорода. Хаотическое искажение кислородных октаэдров, содержащих ионы Nb, приводит к появлению перпендикулярной к оси *C* составляющей единичных дипольных моментов решетки, величина и направление которой случайным образом меняется при переходе от одной элементарной ячейки к другой и которая усредняется до нуля при суммировании по всему объему кристалла. Кроме того, для экспериментальной проверки моделей дефектности структуры монокристаллов НЛ методом ЯМР  $^7\text{Li}$  были исследованы образцы с различным составом ( $R_{\text{Li/Nb}} = 0.94-1.15$  по расплаву), а также ряд образцов конгруэнтного состава и образцов с примесью Fe в диапазоне 0.003–0.6 %. Установлено, что поведение и параметры экспериментально наблюдаемых спектров ЯМР могут быть объяснены лишь предположением о динамическом разупорядочении ГЭП на ядрах  $^7\text{Li}$  [15], что свидетельствует об активной подвижности ядер  $^7\text{Li}$  внутри октаэдра  $\text{LiO}_6$ .

В свете высказанной точки зрения можно предположить, что вблизи заряженных дефектов, т. е. в местах локализации электрических полей  $E_{x,y}$ , являющихся причиной ростовой оптической неоднородности, исследуемой нами, наблюдается согласованное смещение ионов ниобия в объеме кислородных октаэдров. Такое смещение будет наблюдаться в локальных областях, прилежащих к дефектам кристаллической структуры. Очевидно, что направление смещения будет различным в разных областях и, в свою очередь, может приводить к появлению компонентов электрического поля, перпендикулярных полярной оси. Кроме того, аналогичным образом могут себя вести ионы лития, о высокой подвижности которых в кислородных октаэдрах указывалось выше.

Таким образом, возникновение оптической неоднородности, обусловленной электрооптическим эффектом, может в

значительной степени определяться согласованным смещением ионов ниобия в направлении перпендикулярных оси  $Z$ , в местах локализации дефектов кристаллической структуры. Такой подход, на наш взгляд, объясняет отличие поведения оптической неоднородности в кристаллах НЛ от изоморфных ему материалов. Например, по сведениям авторов [16] информация о хаотическом разупорядочении ионов тантала в кристаллах танталата лития отсутствует.

При исследовании термоиндуцированного изменения оптической неоднородности кристаллов НЛ наблюдались скачкообразные изменения светопропускания отдельных областей кристалла (наблюдение велось в поляризованном свете). В связи с этим методом теплового эффекта Баркгаузена исследована связь температурного поведения оптической неоднородности с термоактивированными процессами переполаризации. Установлено, что скачкообразные процессы переполаризации, вызванные изменением температуры наблюдаются в том же температурном интервале, что и скачкообразные локальные изменения двупреломления кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  при распространении света в направлении оси  $Z$ . Оценка параметров скачкообразных изменений электрического состояния кристалла по изменению двупреломления позволила оценить величины скачков компоненты электрического поля, перпендикулярной полярной оси кристалла. При единичном скачке изменение поля может достигать 0.5 кВ/см. При этом объем, в котором происходит скачок, составляет величину порядка  $0.5 \text{ мм}^3$ , что существенно превышает литературные данные о величине объема, переполаризующегося при единичном скачке Баркгаузена в НЛ. Следовательно, такие скачкообразные процессы связаны с внутренним пробоем и перезарядкой областей, прилегающих к макроскопическим дефектам кристаллической структуры кристалла и в которых локализованы внутренние электрические поля, отвечающие за визуализацию оптической неоднородности.

## Список литературы

1. Яруничев В. П., Березовская Г. С. // Изв. АН БССР. Сер. физ.—мат. наук. 1979. Т. 5. С. 126.
2. Братищенико Е. И., Педько Б. Б., Рудяк В. М., Яруничев В. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1213.
3. Блистанов А. А., Макаревская Е. В., Гераськин В. В. и др. // ФТТ. 1971. Т. 20. № 9. С. 2575—2580.
4. Блистанов А. А., Гераськин В. В., Христишиа А. В. // Изв. Вузов. Материалы электрон. техн. 1998. В. 1. С. 28—33.
5. Пиешчилов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов // М.: Металлургия, 1974. С. 528.
6. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. Ferroelectric Lithium Niobate // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 983—988.
7. Сорокина И. И., Педько Б. Б. Способ травления монокристаллов ниобата лития. А. С. 1583479 от 07.07.1988.
8. Педько Б. Б., Лебедев Э. В., Фрашко Н. Ю., Сорокина И. И. Оптическая неоднородность и реальная структура кристаллов ниобата лития // Тез. Докл. Международной конференции по росту и физике кристаллов. М.: МИСИС, 1998. С. 243.
9. Фрашко Н. Ю., Педько Б. Б., Сорокина И. И., Хохлошина Н. А. Связь реальной структуры и оптической неоднородности в кристаллах ниобата лития // Труды 4-й Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура и применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 1. С. 517—523.
10. Фрашко Н. Ю., Педько Б. Б., Сорокина И. И., Хохлошина Н. А. Реальная структура и оптическая неоднородность кристаллов ниобата лития // Изв. РАН. Сер. Физ. 2000. Т. 64. № 64. С. 1140—1144.
11. Nassau K., Levinstein H. G., Loiacono G. M. // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. № 11. P. 228—230.
12. Косевич В. М., Палатник Л. С. Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. Глав. ред. Физ.—мат. литературы. Изд. «Наука», 1976. С. 224.
13. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Наведенная оптическая неоднородность в  $\text{LiNbO}_3$  и разупорядочение ионов  $\text{Nb}^{5+}$  // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 4. С. 1239—1241.
14. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein S. L. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 27. № 6. P. 997—1012.
15. Яценко А. В., Сергеев Н. А. // УФЖ. 1985. V. 30. № 1. P. 118.
16. Кузьмилов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М., 1987. 264 с.

# ВЛИЯНИЕ $\gamma$ , $n$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОДНОРОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3$

А. Ю. Шикарев, Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, А. Б. Смирнов,  
В. В. Голиков

## Введение

Известно, что ниобат лития (НЛ) широко используется для создания оптоэлектронных устройств различного назначения. В связи с этим изучение оптических свойств и оптической однородности этого материала в экстремальных условиях, т. е. при термических и радиационных воздействиях, является в настоящее время актуальной задачей.

Известны работы [3–6, 8, 9, 13], в которых изучалось влияние рентгеновского и  $\gamma$ -облучения на оптические свойства НЛ. В некоторых из них изменение оптических свойств связывалось с формированием радиационно-индуцированных фотохромных центров, в случае  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  — избыточных центров  $\text{Fe}^{2+}$  [3–5, 9, 13]. Авторами работы [6] методом ЭПР установлено, что в  $\text{LiNbO}_3$ , легированном магнием в концентрации выше пороговой ( $C_{\text{Mg}^{2+}} \geq 4\text{--}6$  мол. %), образуются электронные ловушки, представляющие собой ионы  $(\text{OH})^-$ , замещающие ионы  $\text{O}^{2-}$ . После захвата электрона таким центром образуется ЭПР-активный дефект  $(\text{OH})^0$ . Образуются также дырочные ловушки, представляющие собой  $\text{O}^-(\text{Mg})$ -центры. В работе [8] исследованы угловые и температурные зависимости спектров ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{O}^-$  и сделан вывод о поляронной природе центров  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{O}^-$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , возникающих после  $\gamma$ -облучения и термоотжига в  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ .

Все указанные эффекты связаны с наличием в объеме кристаллов примесей, но в то же время радиационные воздействия приводят к изменению оптических свойств номинально чистых кристаллов. Помимо этого, в известной нам литературе отсутствует информация о влиянии на оптическую однородность НЛ и ее температурное поведение таких

радиационных воздействий, как нейтронное и смешанное  $\gamma$ ,  $n$ -облучение.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния радиационных воздействий ( $\gamma$ - и  $\gamma$ - $n$ -облучения) на оптические свойства (показатели преломления, оптическую неоднородность,  $\text{OH}^-$ -поглощение в ИК-диапазоне) номинально чистых кристаллов НЛ конгруэнтного состава.

### Методика эксперимента

Объектом исследования служили монокристаллические образцы, вырезанные из конгруэнтных ( $\text{Li/Nb} = 0.94$ ) кристаллов чистого НЛ. Кристаллы были выращены методом Чохральского в Богородицке на заводе «Монокристалл», обработаны и подготовлены к исследованиям в Институте физики твердого тела и полупроводников АНБ. При вырезании образцы ориентировались рентгенографическим методом, отклонение от заданной плоскости не превышало  $10^\circ$ . Исследовались также кристаллы, подвергнутые VTE-обработке (Vapour Transport Equilibration) с целью изменения состава с конгруэнтного на стехиометрический ( $\text{Li/Nb} = 1.00$ ).

В качестве образцов при измерении показателей преломления использовались призмы размерами  $10 \times 8 \times 5$  см. Призмы были ориентированы так, чтобы оптическая ось располагалась параллельно преломляющему ребру, а основанием призмы являлась плоскость базиса кристалла. Оптическая однородность изучалась на образцах, имеющих форму параллелепипеда с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям.

$\gamma$ -облучение проводилось на установке  $\text{Co}_{60}$  ( $E_\gamma = 1.332$  МэВ и 1.2 МэВ) при дозах до  $10^7$  Р, а смешанное  $\gamma$ - $n$ -облучение — при  $\gamma$ -дозе  $5 \cdot 10^4$  Р ( $E_\gamma = 1.5$ –2 МэВ), при этом флюенс быстрых нейтронов с  $E > 0.1$  МэВ составлял  $\Phi = 3.5 \cdot 10^{13}$  н/см<sup>2</sup> при времени облучения  $t = 2940$  с.

Измерения показателей преломления проводились методом призмы по углу наименьшего отклонения [1, 7] с помощью однокружного гониометра ГС-5. Источником светового потока служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250.

Измерения оптической неоднородности проводились поляризационно-оптическим методом на Z-срезах НЛ по методике [2]. Свет распространялся вдоль оптической оси кристалла (ось z). В качестве источника излучения использовался He-Ne-лазер ( $\lambda = 0.64$  мкм). Измерялся остаточный световой поток, являющийся мерой оптического качества кристаллов [2].

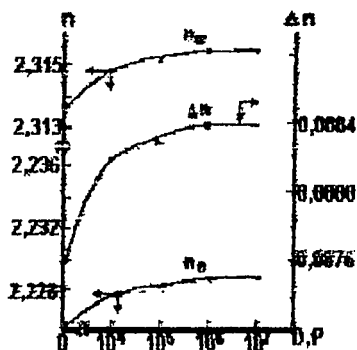


Рис. 1. Зависимость  $n_o$ ,  $n_e$  и  $\Delta n$   $\text{LiNbO}_3$  от дозы облучения для  $\lambda = 546.1$  нм.

### Результаты эксперимента

Установлено, что  $\gamma$ -облучение монокристаллов ниобата лития приводит к увеличению как  $n_o$ , так и  $n_e$ . Наибольшие изменения показателей преломления  $n_o$  и  $n_e$  наблюдаются в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , облученных дозой  $\geq 10^6$  Р. Дальнейшее облучение не приводит к увеличению показателей преломления  $n_o$  и  $n_e$ . Двулучепреломление  $\Delta n$   $\gamma$ -облученных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  ведет себя аналогично (рис. 1). При  $\gamma$ -облучении монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается фотохромный эффект, который снимается при отжиге кристаллов [13].

Временная зависимость  $n_{o,e}$  после  $\gamma$ -облучения обнаруживает экстремальный характер с максимумом при временах порядка 300 ч, после чего значения показателей преломления выходят на стационарное значение (1200 ч), несколько превышающее показатели преломления необлученного кристалла (рис. 2).

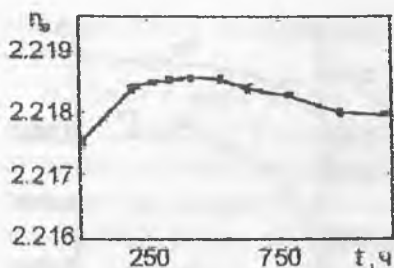


Рис. 2. Зависимость показателя преломления  $n_e$   $\text{LiNbO}_3$ , подвергнувшегося смешанному  $\gamma$ - и нейтронному облучению, от времени после облучения для длины волны  $\lambda = 576.9$  нм.

Интенсивное изменение показателей преломления происходит только первые сотни часов после радиационного воздействия, затем величины  $n_{o,e}$  меняются слабо. Так, например, выдержка  $\gamma$ -облученных дозой  $10^7$  Р монокристаллов ниобата литая в течение времени порядка  $10^5$  ч приводит к уменьшению  $n_o$  и  $n_e$  соответственно на величины порядка  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  (таблица).

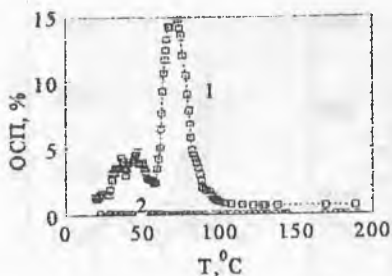
Также в настоящей работе сделана попытка оценки дисперсионной зависимости показателей преломления  $\text{LiNbO}_3$  и влияния на нее смешанного  $\gamma$ ,  $n$ -облучения. Установлено, что дисперсионная зависимость носит обычный характер. Смешанное  $\gamma$ - $n$ -облучение не изменяет общего характера дисперсионной зависимости.

В кристаллах НЛ, номинально чистого и подвергнутого ВТЕ-обработке,  $\gamma$ - и  $\gamma$ - $n$ -облучению, исследовалась зависи-

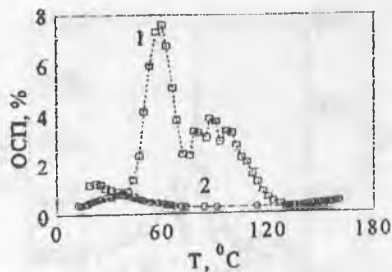
Таблица

Значения  $n_{o,e}$  облученного  $\text{LiNbO}_3$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

Доза $\gamma$ -облучения, Р	Длина волны			
	546.1 нм		577.0 нм	
	$n_o$	$n_e$	$n_o$	$n_e$
0	2.3139	2.2262	2.3014	2.2154
$10^4$	2.3162	2.2280	2.3037	2.2168
$10^5$	2.3168	2.2268	2.3044	2.2174
$10^6$	2.3174	2.2290	2.3074	2.2176
$10^7$	2.3174	2.2290	2.3047	2.2177
$10^7$ , спустя $10^5$ ч	2.3172	2.2276	2.3044	2.2163



**Рис. 3.** Зависимость  $ОСП(T)$  для конгруэнтных кристаллов: 1 — номинальный, 2 — восстановленный кристалл.



**Рис. 4.** Зависимости  $ОСП(T)$  для VTE-обработанных кристаллов  $LiNbO_3$ : 1 — номинальный; 2 — восстановленный кристалл.

мость остаточного светопропускания (ОСП), являющегося мерой оптической однородности НЛ, от температуры. Данная зависимость носит экстремальный характер. По участку спада нами были рассчитаны энергии активации процессов экранировки внутренних электрических полей термоактивированным зарядом.

Установлено, что зависимость  $ОСП(T)$  как для кристаллов конгруэнтного состава, так и для VTE-образцов имеет два максимума разной величины (рис. 3, 4). Энергия активации для кристаллов конгруэнтного состава составляет величину 0.52 эВ. Для VTE-образцов она несколько выше и составляет величину 0.76 эВ.

Исследования влияния  $\gamma$ -облучения на температурную зависимость ОСП для кристаллов чистого ниобата лития показало, что воздействие  $\gamma$ -квантов оказывает существенное влияние на величину и положение наблюдаемых в эксперименте экстремумов зависимости  $ОСП(T)$ , а также способно, при воздействии большими дозами ( $10^4$ – $10^5$  Р), значительно уменьшать оптическую неоднородность образцов в интервале температур 20–70°C.

Совместное  $\gamma$ - $n$ -облучение приводит к увеличению оптической нестабильности и наличию множественных скачкооб-

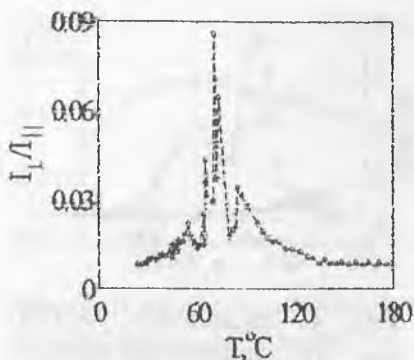


Рис. 5. Зависимость  $OSP(T)$  для  $\gamma$ -облученного конгруэнтного кристалла  $LiNbO_3$ . Доза  $10^3$  Р.

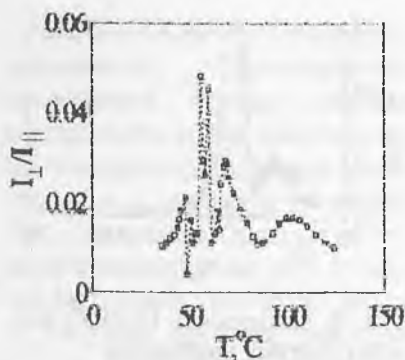


Рис. 6. Зависимость  $OSP(T)$  для  $\gamma$ -облученного конгруэнтного кристалла  $LiNbO_3$ . Доза  $10^4$  Р.

разных процессов изменения оптической неоднородности. При этом значения  $OSP$  могли возрастать на порядок в интервале от 50 до 125°C [11]. Энергии активации для  $\gamma$ - и  $\gamma$ - $n$ -облученных кристаллов НЛ составляют от 0.25 до 1.01 эВ.

На зависимости  $OSP(T)$  как для  $\gamma$ -, так и для  $\gamma$ - $n$ -облученных кристаллов ниобата лития наблюдается слабовыраженный третий максимум (рис. 5–8), что связывается нами именно с  $\gamma$ -облучением. Причем наличие третьего пика появляется при дозах облучения  $\geq 10^4$  Р. В области первых двух экстремумов (50–90°C) наблюдается скачкообразное изменение остаточного светопропускания.

### Обсуждение

Методом активационного анализа образцов ниобата лития на Ge-детекторе  $\gamma$ -квантов по долгоживущим нуклидам установлено содержание примеси Ta ( $Ta^{181}(n, \gamma)Ta^{182}$  с периодом полураспада 115 сут), W ( $W^{186}(n, \gamma)W^{187}$  с периодом полураспада 1 сутки), а также обнаружено наличие Na

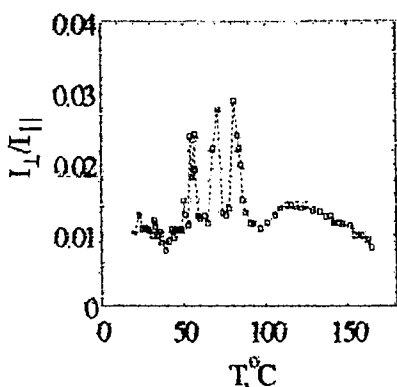


Рис. 7. Зависимость ОСП( $T$ ) для  $\gamma$ -облученного конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Доза  $10^5$  Р.

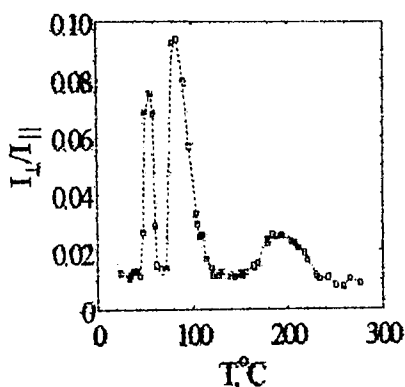


Рис. 8. Зависимость ОСП( $T$ ) для  $\gamma$ - $n$ -облученного конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$ .

либо Al по образованию изотопа  $\text{Na}^{24}$  ( $\text{Na}^{23}(n, \gamma)\text{Na}^{24}$  либо  $\text{Al}^{27}(n, \alpha)\text{Na}^{24}$  с периодом полураспада 15 ч).

Известны работы [4, 5], в которых изменение показателей преломления в кристаллах ниобата лития при  $\gamma$ -облучении связывается с рентгенорефрактивным эффектом, т. е. с формированием внутренних электрических полей при активации электронов, находящихся на уровнях, связанных с наличием примесей, при взаимодействии с  $\gamma$ -квантом. В случае  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  такой рентгенорефрактивный эффект связывался с наличием примеси железа. В нашем случае этот эффект может быть связан с наличием ионов W, либо иметь другой механизм, который нуждается в дальнейшем изучении.

Механизм воздействия нейтронного облучения может заключаться в следующем. Как обнаружено активационным анализом, при облучении быстрыми нейтронами с  $E_n$  более 0.1 МэВ происходит реакция  $\text{Nb}^{93}(n, 2n)\text{Nb}^{92m}$  с периодом полураспада 10 дней. Т. е. меняется изотопный состав ниобия, а в соответствии с принятой точкой зрения, оптические свойства ниобата лития связаны с поляризуемостью атомов

ниобия. Наибольшие изменения показателей преломления (возрастание и достижение экстремума с дальнейшим спадом) приходится на время порядка периода полураспада изотопов Nb.

Экстремальная зависимость  $ОСП(T)$  в кристаллах НЛ, по всей видимости, является следствием существования по крайней мере двух процессов, влияющих на экранирование заряженных дефектов в объеме кристалла: процесс экранировки внутренних электрических полей термоактивированным зарядом и процесс миграции данных зарядов в направлении полярной оси за счет возникающего пирополя. Точка экстремума в этом случае может трактоваться как точка равновесия данных процессов. Возрастание  $ОСП$  — разэкранирование дефектов при оттягивании зарядов за счет пирополя, а спад — возрастание концентрации термоактивированного заряда в размерах, необходимых для экранирования как заряженных дефектов, так и влияния пирополя.

Два максимума зависимости  $ОСП(T)$  для кристаллов конгруэнтного состава и для VTE-образцов мы склонны объяснять существованием двух различных механизмов переноса заряда в объеме кристаллов НЛ. Формирование первого максимума, по нашему мнению, происходит либо за счет протонов,двигающихся по вакансиям лития, что, по нашему мнению, маловероятно, либо с наличием ионов ниобия, замещающих литий  $(Nb_{Li})^{4+}$ . Такие центры могут менять заряд, захватывая или отдавая электроны, т. е. выполняя функции доноров или акцепторов (ДА-центры). Кроме того, вероятен механизм проводимости, связанный с полярным состоянием электронов  $(Nb^{4+})$ . Существование же второго мы связываем с движением электронов по анионным дефектам [10].

На зависимости  $ОСП(T)$  для  $\gamma$ - и  $\gamma$ - $n$ -облученных кристаллов НЛ в области первых двух экстремумов (50–90 °С) наблюдается скачкообразное изменение остаточного светопропускания. На наш взгляд, оно связано со скачкообразной перезарядкой локальных областей кристалла. Сходные явления наблюдались Белабаевым и Саркисовым [12] и связыва-

лись ими с объемным микропробоем в кристаллах НЛ при нагреве. При этом происходят компенсация внутренних локальных электрических полей, возникающих в результате неоднородного распределения объемного заряда, принимающего участие в экранировании внутренних заряженных дефектов.

Следует указать, что данное явление указывает на возрастание плотности объемного заряда, принимающего участие в экранировании, а также проводимости (что соответствует ранее полученным результатам) в  $\gamma$ -облученных кристаллах. При нагревании термоактивационный заряд стремится экранировать внутренние локальные электрические поля, при этом микропробойные явления осложняют этот процесс и приводят к наблюдаемым скачкообразным процессам.

Природа возникновения третьего экстремума на зависимости  $ОСП(T)$  требует дополнительных обсуждений. В то же время можно сказать, что в  $\gamma$ -облученных кристаллах при температурах выше  $100^{\circ}C$  наблюдается уменьшение концентрации объемного заряда, принимающего участие в экранировании заряженных дефектов кристалла.

Авторы благодарят проект NWO 16-04-1999 за поддержку работы.

### Список литературы

1. Афанасьев В. А. Оптические измерения. М.: Высшая школа, 1981. С. 229.
2. Блистанов А. А., Макаревская Е. В., Гераськин В. В. и др. // ФТТ. 1971. Т. 20. № 9. С. 2575.
3. Вартавиц Э. С., Овсепян Р. К., Погосян А. Р. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 8. С. 2418—2423.
4. Волк Т. Р., Иванов М. А., Мейльман М. Л., Рубишина Н. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 3. С. 871—873.
5. Волк Т. Р., Шрамченко С. А., Шувалов Т. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 12. С. 3548—3554.
6. Заршский И. М., Ракитина Л. Г., Полгар К. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 7. С. 1970—1980.
7. Меланхольд Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука, 1970. С. 156.

8. Ракитина Л. Г., Зарицкий И. М., Корради Г., Полгар К. // ФТТ. 1990. Т. 31. № 4. С. 1112—1115.
9. Volk T. R., Shramchenko S. A., Shuvalov L. A., Fridkin V. M. // Ferroel. Lett. 1984. V. 3. P. 23—29.
10. Франко Н. Ю., Педько Б. Б., Сорокина И. И., Хохонина Н. А. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2000. Т. 64. № 64. С. 1140—1144.
11. Педько Б. Б., Волк Т. Р., Франко Н. Ю. и др. // Тез. IX Национальн. Конф. по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2000. С. 176.
12. Авакян Э. М., Белабаев К. Г., Саркисов В. Х. // Кристаллография. Т. 21. № 5. С. 1214—1215.
13. Педько Б. Б., Рудж В. М., Шабалин А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1171—1174.

# СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ПАРАМЕТРЫ ФТОРИДОВ И ПОЛИДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РЗЭ

*Н. В. Подберезская, Н. В. Первухина, С. А. Магарилл,  
С. В. Борисов*

## Введение

Способность жестко связанных атомных агрегатов к максимальному заполнению пространства реализуется при образовании конкретных кристаллических структур. Пока нет решения общей задачи оптимальной упаковки тел произвольной формы, кристаллографы анализируют закономерности ее в различных группах структур, выявляя главные структурообразующие факторы экспериментальным путем. Нами это сделано на структурах фторидов тяжелых металлов и дихалькогенидов РЗЭ, а выявленные закономерности проявляются и в структурах соединений других химических классов.

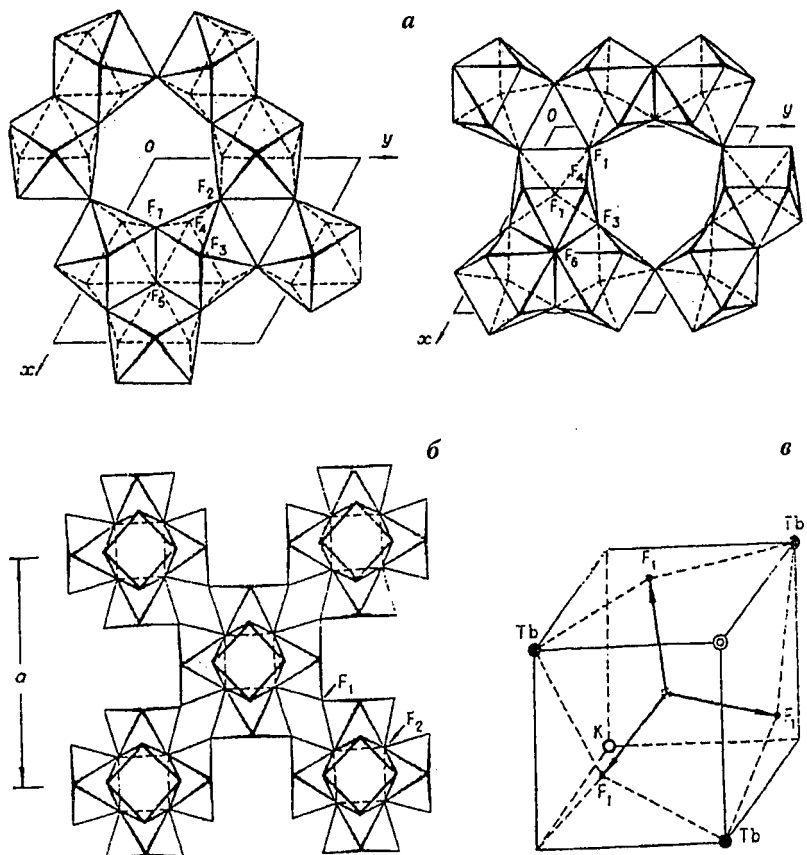
## Доминирующая роль катионных каркасов

Экспериментальное исследование структур нескольких монокристаллов соединений систем  $M^1F-LnF_3-NH_4Er_3F_{10}$ ,  $KTb_3F_{10}$  и  $K_2ErF_5$  — в сочетании с рентгенографическими исследованиями и последующим анализом закономерностей упаковок анионов и катионов в наших и литературных соединениях [1—11] позволило в качестве постулата выдвинуть предположение о главной структурообразующей роли тяжелых высокозарядных катионов в соединениях, которое впоследствии неоднократно подтверждено в работах с нашим участием по анализу упаковок в структурах оксидов и других более сложных по составу неорганических соединений. Казалось бы, одинаковые по соотношению простых фторидов (1:3) соединения  $NH_4Er_3F_{10}$  [3] и  $KTb_3F_{10}$  [4, 5] имеют разную симметрию (таблица) и упаковки (рис. 1), но практически одинаковое окружение Ln-катионов: КЧ = 8, квадратная антипризма с расстояниями Er—F и Tb—F 2.20—2.45

## Кристаллографические характеристики исследованных соединений

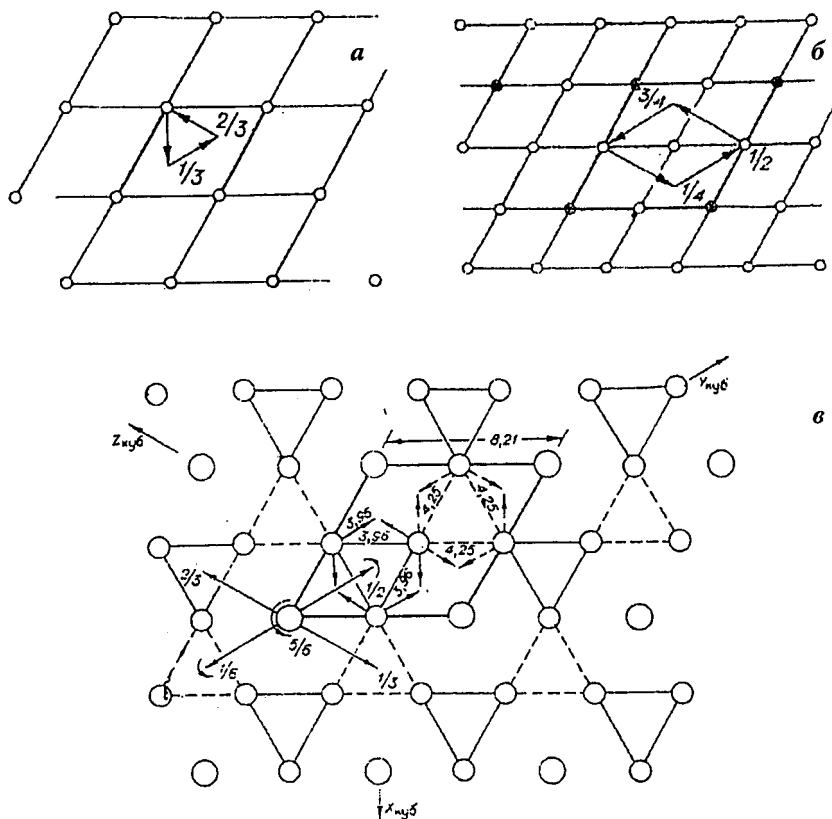
Соединение	Пр. гр.	Z	Параметры эл. ячейки		$V, \text{Å}^3;$ $d_{\text{теор}}, \text{г/см}^3$
			$a; b; c, \text{Å}$	$\alpha; \beta; \gamma, ^\circ$	
$\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$	$P6_3mc$	4	8.10(1); 13.34(2)		758.0; 6.220
$\text{KTb}_3\text{F}_{10}$	$Fm\bar{3}m$	8	11.611(5)		1565.3; 5.990
$\text{K}_2\text{ErF}_5$	$Pc2_1n$	4	6.592(1); 7.221(2); 10.764(2)		512.1(5); 4.42
$\text{NdS}_2$	$P2_1/c$	4	8.015(2); 4.012(1); 7.988(2)	90.00(2)	256.9(5); 5.338
$\text{SmS}_{1.9}=\text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$	$P4_2/n$	20	8.796(1); 15.889(3)		1229.3(3); 5.707
$\text{DyS}_{1.83}$	$P2_1/m$	24	11.009(2); 11.531(2); 11.023(1)	91.152(8)	1398.1(4); 6.303
$\text{HoS}_{1.885(5)}$	$P4/nmm$	2	3.820(1); 7.840(3)		114.40(6); 6.542
$\text{HoS}_{1.863(5)}$	$P2_1/m$	24	10.961(2); 11.465(2); 10.894(2)	91.27(3)	1380.0(4); 6.486

и 2.21–2.37 Å, соответственно. Подобие внутреннего устройства проявляется и в одинаковой организации слоев катионов (рис. 2, б, в), и в сходстве этих слоев с таковыми в структурах фторидов Ca (рис. 1, а), La и Yb (рис. 3). Различие в межатомных расстояниях Ln–Ln (3.91–3.96 в сравнении с 4.15–4.26 Å) позволяет выделить как структурную единицу полианионы  $[\text{Ln}_6\text{F}_{32}]^{14-}$  (рис. 4, а), и тогда структуры  $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$  и  $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$  можно рассматривать как укладку этих полианионов по гексагональному (двуслойному) и ку-



**Рис. 1.** Упаковка полианионов  $[Ln_6F_{32}]^{14-}$  — двуслойная гексагональная в  $(NH_4)Er_3F_{10}$  (а); трехслойная кубическая в  $KTb_3F_{10}$  (б) и октант (1/8) флюоритовой подъячейки (в).

бическому (трехслойному) законам (см. рис. 1). Сравнение полианиона в этих структурах с таковым во флюорите (рис. 4, б) говорит о деструкции структурного типа флюорита, структуру которого можно расчленить на одинаковые параллельно ориентированные фрагменты — «тройные прямые кресты», образованные шестью заполненными катионами ку-



**Рис. 2.** Законы распределения катионов в сетках и последовательность наложения сеток в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка, в  $\text{CaF}_2$  (а);  $(\text{NH}_4)\text{Er}_3\text{F}_{10}$  (б) и  $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$  (в).

бами, смежными с пустым центральным. Разворот наружных граней на  $45^\circ$  приводит к облику полианиона в структурах  $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$  и  $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$  — «тройному мальтийскому кресту». Память о родоначальном флюорите сохраняют пустой центральный куб и симметрия полианиона, а также укладка катионов в плоскостях и расстояния между этими плоскостями. Аппроксимация полианиона шаром радиуса  $R_{\text{ш}} = 4.1 \text{ \AA}$

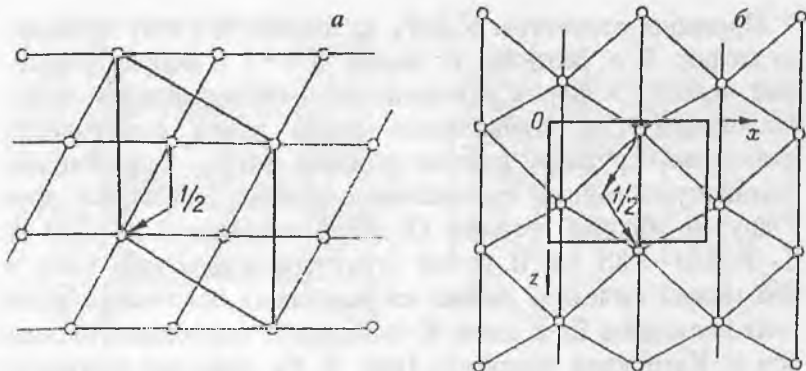


Рис. 3. Катионные плоскости  $\text{LaF}_3$  (а) и  $\text{YbF}_3$  (б) с выделением оснований элементарных ячеек и наклонных трансляций, показывающих последовательности построения катионных каркасов.

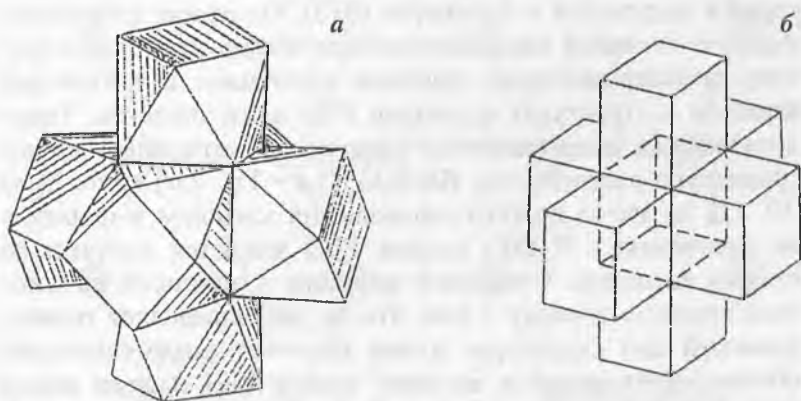


Рис. 4. Полианионы  $[\text{M}_6\text{F}_{32}]^{14-}$  в структурах  $(\text{NH}_4)\text{Er}_3\text{F}_{10}$  и  $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$  — «тройной мальтийский крест» (а); флюорита  $\text{CaF}_2$  — «тройной прямой крест» (б).

дает возможность оценить значения параметров ячеек при гексагональной и кубической их укладке из соотношений  $a_z = 2R_{ш}$ ,  $a_k\sqrt{2} = 4R_{ш}$  и расстояние между слоями  $d = a_k\sqrt{3}/n$ , где  $n$  = количеству катионных слоев.

Проекция структуры  $K_2EgF_5$  на плоскость (100) приведена на рис. 5, а. Катионы Eg имеют КЧ = 7 и координационный полиэдр в форме одношапочного октаэдра, а два кристаллографически независимых атома калия практически одинаково окружены девятью атомами фтора, образующими бокоцентрированные тригональные призмы, связанные друг с другом общими гранями (Eg—F в пределах 2.18—2.33 Å, K—F 2.54—3.38 Å). В целом структура каркасного типа, в ней можно выделить стенки из связанных общими ребрами лент полиэдров Eg и слоев K-полиэдров, перпендикулярные оси *x*. Катионная плоскость (рис. 5, б), лежащая примерно на нулевом уровне по оси *x*, скроена из тригонных трехрядных лент (два ряда атомов K с рядом Eg между ними), сопряженных так, что границами служат одиночные квадратные ленты калия. Альтернативное разложение катионного каркаса получается в плоскости (013). Описание катионных каркасов системой параллельных плоскостей приводит к выводу, подтверждающему принцип стабильности катионных каркасов в структурах фторидов РЗЭ и их аналогов. Топологически (и геометрически) идентичный катионный каркас существует в структурах  $BaLn_2F_8$  (Ln = Tm, Lu) (рис. 5, в) [10, 11], но из-за другого соотношения катионов в формуле по сравнению с  $K_2EgF_5$  катион РЗЭ меняется местами со вторым катионом. Очевидное различие в анионной начинке этих структур говорит о том, что не она определяет геометрический тип структуры, о чем косвенно свидетельствуют объемы, приходящиеся на один катион ( $V_k$ ) и один анион ( $V_a$ ). Для  $K_2LnF_5$   $V_k = 45$ ,  $V_a = 27$  Å, для  $BaLn_2F_8$  50 и 19 Å соответственно. Если  $V_k$  в этих структурах довольно близки, то по заполнению объема анионами они различаются почти в полтора раза.

Нами проанализировано более 20 структур фторидов РЗЭ (простых и с дополнительными катионами) [9—11] и получены кристаллохимические характеристики катионных матриц для наиболее типичных представителей, содержащие сведения об индексах катионных плоскостей  $hkl$ , межплоскостных расстояниях  $d_{hkl}$ , средних межкатионных расстоя-

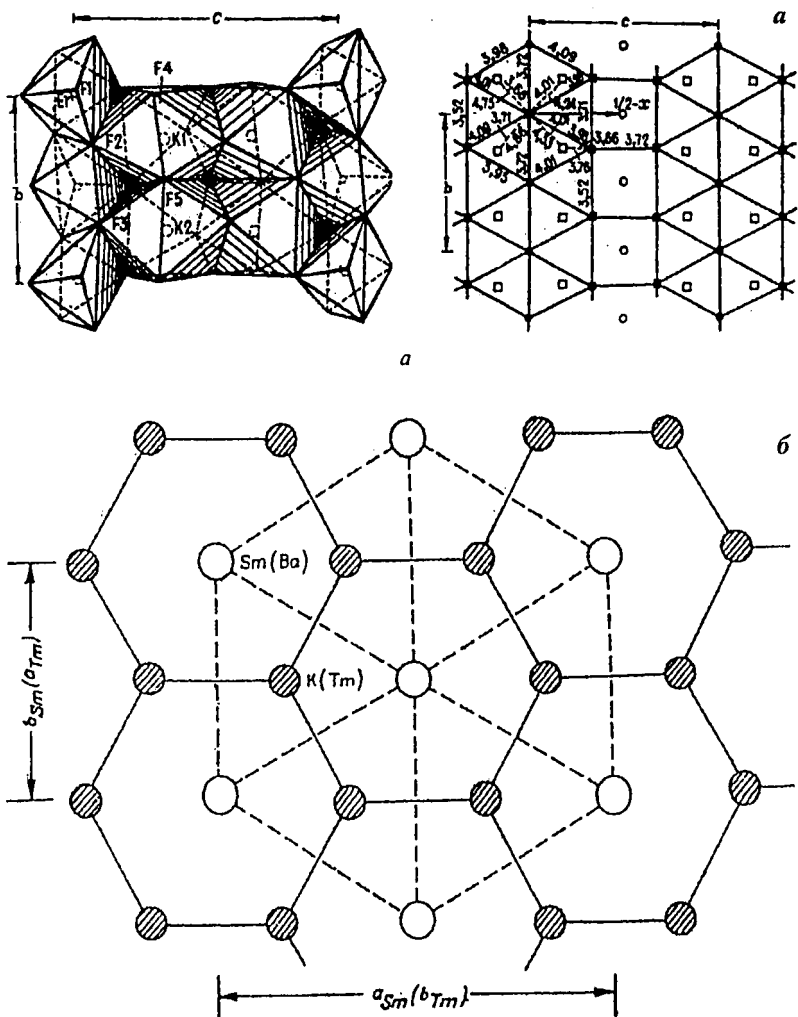


Рис. 5. Проекция структуры  $K_2ErF_5$  на плоскость (100) и катионная сетка (а); идеализированные гексагональные сетки катионов в плоскости (001) для структур  $K_2LnF_5$  ( $Ln = Er, Sm$ ) и  $BaTm_2F_8$  (б).

часто используемых при исследовании систем. Синтез, как правило, проводится двумя способами — химической транспортной реакцией (ХТР) и кристаллизацией из флюсов. В целом, дихалькогениды наряду со стехиометрическими  $\text{LnX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) дают и нестехиометрические фазы  $\text{LnX}_{2-x}$ , где  $x$  меняется от 0 до 0.25. Все рассмотренные соединения, имея разную симметрию и различия в тонких стереохимических деталях, едины в главном — они принадлежат к структурному типу матлокита  $\text{PbFCl}$  (рис. 6, *a*) и построены из одинаковых блоков. Нами проанализированы кристаллохимические характеристики этих блоков для всех исследованных к настоящему времени полихалькогенидов [21, 22].

В структуре матлокита (пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $c/a - 1.763$ ) между двумя слоями  $\text{F}^-$ -ионов располагаются четырехслойные пакеты ...  $\text{Pb}^{2+}-\text{Cl}^- - \text{Cl}^- - \text{Pb}^{2+}$ ... Каждый слой этого пакета имеет в основе квадратные ячейки, параллельные плоскости (001), со сторонами, равными периодам  $a(b)$ , т. е.  $\approx 4 \text{ \AA}$ . По отношению к первому (Pb) и далее к предыдущему слою пакета сдвигаются параллельно на  $1/2$  диагонали квадрата так, что практически аналогичными (с разницей лишь  $z$ -координаты) становятся 1-й (Pb) и 3-й (Cl), а 2-й (Cl) совпадает с 4-м (Pb). Слои F-ионов, перемежающие эти пакеты, имеют тоже квадратное строение, но квадраты этого слоя развернуты на  $45^\circ$  по отношению к первым с сохранением условий соразмерности между диагоналями квадратов этого слоя со сторонами квадратов пакета, т. е. в идеале выполняется соотношение  $a'\sqrt{2} = a$  (период тетрагональной элементарной ячейки). При этом атом металла окружен 9 анионами, образующими полиэдр, форма которого может быть описана двумя способами: как трехшпачная тригональная призма либо как одношпачная квадратная антипризма. Последнее предпочтительнее, как нам кажется, поскольку при этом описании разноразмерные ионы оказываются в разных слоях (см. рис. 6, *a*). Две таких антипризмы, связанные общим ребром шпачной пирамиды, создают период  $c$  элементарной ячейки.

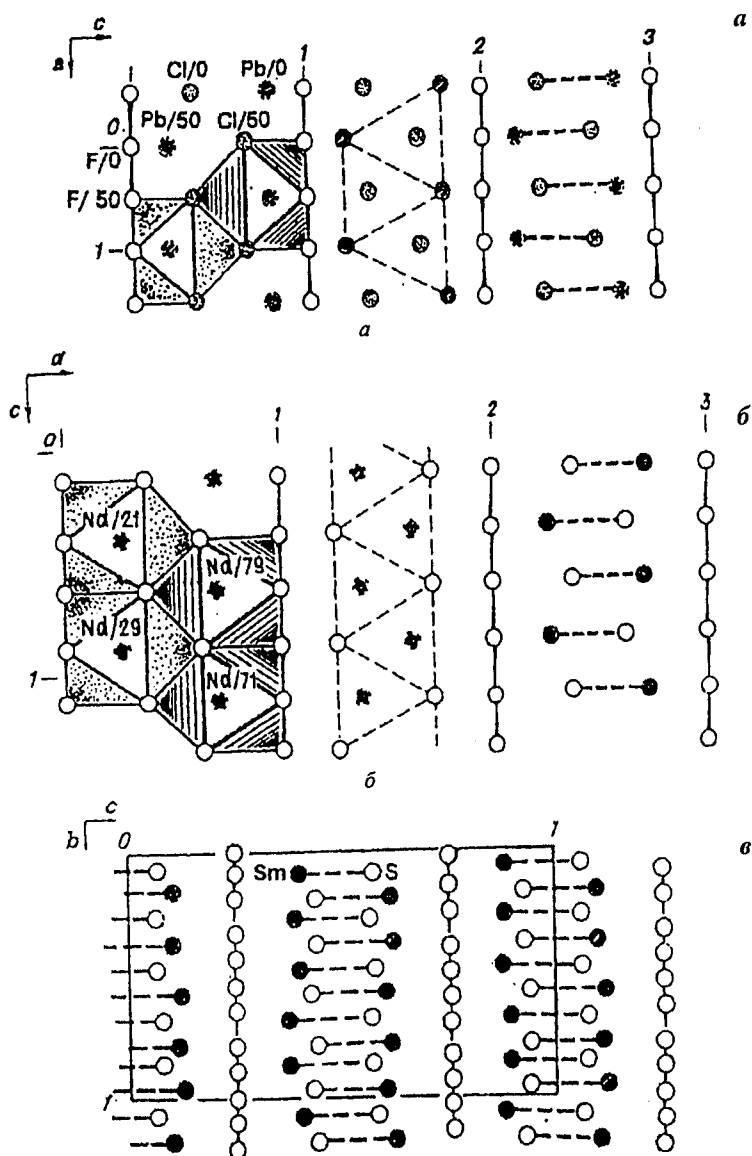
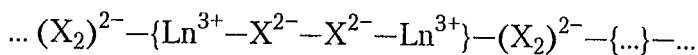


Рис. 6. Подобие структурных мотивов в структурах матлокита  $\text{PbFCl}$  («родительский» тип  $a_0 \sim 4 \text{ \AA}$ ,  $c_0 \sim 8 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $P4/mmm$ ) (а);  $\text{NdS}_2$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ) (б) и  $\text{SmS}_{1.9}$  (пр. гр.  $P4_2/n$ ) (в).

Полное совпадение по симметрии с близкой метрикой элементарной ячейки найдено нами для  $\text{HoS}_{1.885}$  [20] и известно для дисульфидов Nd и Yb, диселенидов Pt, Nd, Sm, Er, дителлуридов La, Ce, Nd (рис. 6, б) [21, 22]. Структуры дихалькогенидов повторяют тип структуры матлокита с той лишь разницей, что в пакете место Pb занимают ионы Ln. Cl заменяют ионы халькогена: ...  $\text{Ho}^{3+}-\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}-\text{Ho}^{3+}$ ..., а пакеты перемежаются слоями, в которых расположены ковалентно связанные пары халькоген-ионов (в дисульфидах это  $(\text{S}_2)^{2-}$ ).

Характерно, что в соединениях с этой (высшей для класса полихалькогенидов указанного состава) симметрией и метрикой элементарных ячеек отсутствует явная ковалентно связанная пара, а расстояния S—S, Se—Se и Te—Te увеличены до промежуточных значений между суммами ионных и ковалентных радиусов соответствующих халькоген-элементов. В идеале каждый слой обладает симметрией  $4mm$ . Таким образом, строение всех полидихалькогенидов в общем виде может представлено как



Нарушения симметрии слоев и порядка в сочленении полиэдров приводят к увеличению периодов элементарных ячеек и понижению симметрии кристаллов. Это наблюдается, к примеру, в кристаллах  $\text{SmS}_2$  тетрагональной же симметрии, но имеющих иную пространственную группу (рис. 6, в), а также при понижении симметрии до ромбической и моноклинной.

Определенные нами структуры дисульфидов представляют практически все известные (4 из 6) типы изменения «родительской» симметрии. Строение слоев РЗЭ-металлов, ионной и ковалентно связанной серы для структур исследованных соединений показано на рис. 7. Так, уже упоминавшийся  $\text{HoS}_{1.885}$  представляет «родительскую» ( $a_0, c_0$ ) ячейку как по симметрии, так и по метрике элементарной ячейки. В полисульфидном слое ионы серы распределены равномерно на расстояниях 2.701(1) Å, что характеризует тип связи как

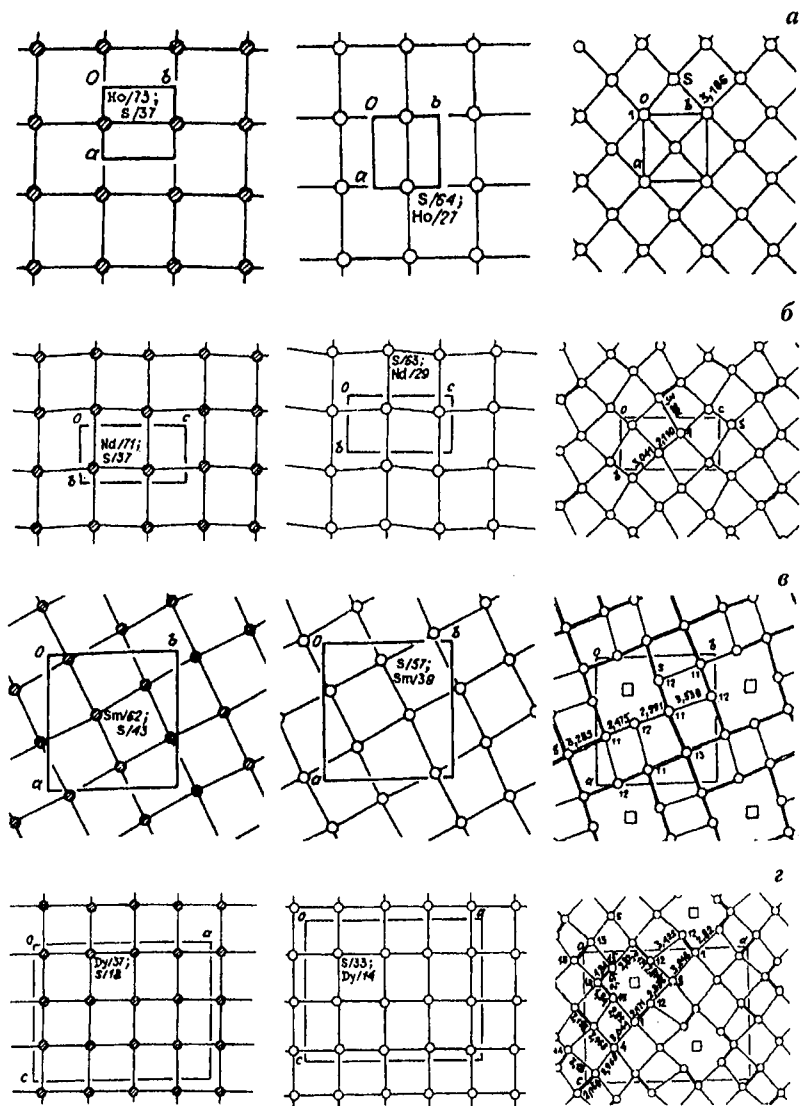


Рис. 7. Слои катионов  $\text{Ln}^{3+}$  (слева), анионов  $\text{S}^{2-}$  (в середине) и  $(\text{S}_2)^{2-}$  (справа) в структурах  $\text{HoS}_{1.885}$  (пр. гр.  $P4/nmm$ ) (а);  $\text{NdS}_2$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ) (б) и  $\text{SmS}_{1.9}$  (пр. гр.  $P4_2/n$ ) (в);  $\text{Dy}(\text{Ho})\text{S}_{2-x}$  ( $x=0.27$  и  $0.23$ ) (пр. гр.  $P2_1/m$ ) (г).

промежуточный между ковалентной и ионной. Соотношение  $S/\text{Ho} = 1.885$  близко к таковому в  $\text{Ho}_8\text{S}_{15}$  (1.875) с рациональными формульными коэффициентами (рис. 7, а).

Метрика элементарной ячейки стехиометричного моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ )  $\text{NdS}_2$  [15] связана с «родительской» матрицей 200/010/002, в полисульфидном слое — ряды ковалентно связанных пар, в плоскости (100), параллельных [010], с расстоянием  $S-S$  2.100 Å (рис. 7, б).

Более сложные метрические соотношения связывают структуру тетрагонального  $\text{SmS}_{1.9}$  (пр. гр.  $P4_2/n$ ) [16] с исходной: возможны два варианта перехода 120/210/002 или  $\overline{120}/210/002$ , т. е.  $a = a_0\sqrt{5}$ ,  $c = 2c_0$ . В полисульфидном слое наряду с ковалентно связанными парами  $(S_2)^{2-}$  присутствуют ионы  $S^{2-}$  и одна незанятая кристаллографическая позиция, которую — по ее положению и в слое и в структуре в целом — можно считать вакансией, заполнение которой приведет к составу элементарной ячейки  $\text{Sm}_{20}\text{S}_{40} = \text{SmS}_2$  (рис. 7, в). Исследованное соединение имеет рациональную формулу  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$  ( $Z = 2$ ). Кристаллохимическая форма записи  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{11}(\text{S}_2)_4$  при полной заселенности всех позиций показывает, что исследованное соединение представляет собой упорядоченную стехиометрическую фазу, в которой отношение  $S/\text{Sm} = 1.90$  предельно для этого типа структуры и, как показывают измерения давления пара, остается неизменным под давлением паров серы вплоть до 25 атм. Незаселенность этой частной позиции приводит к кристаллографической неэквивалентности ионов Sm: КЧ одного из них равно 9, другого 8.

Кристаллы моноклинных (пр. гр.  $P2_1/m$ )  $\text{DyS}_{1.83}$  [17] и  $\text{HoS}_{1.863}$  [19, 20] имеют близкие по размерам элементарные ячейки, параметры которых связаны с «родительскими» соотношениями 201/030/201. Разная заселенность позиций атомов серы полисульфидного слоя приводит к разным составам, с соотношениями  $S/\text{Ln}$ , которые реализуют рациональные составы  $\text{Dy}_6\text{S}_{11}$  ( $Z = 4$ ) и  $\text{Ho}_8\text{S}_{15}$  ( $Z = 3$ ) (рис. 7, з).

Координационное окружение металла однотипно — КЧ 9 или  $8 + 1$ , причем расстояния до этих дополнительных ато-

мов возрастают от 0.5 до 1.0 Å в сравнении со средними Ln—S в полиэдрах.

Принципиальных отличий в строении слоев металла и ионной серы не существует, это, как и в «родительском» структурном типе, — четырехслойные пакеты  $\text{Ln}^{3+}-\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}-\text{Ln}^{3+}$ , каждый слой пакета, в меру симметричных искажений, имеет квадратное строение с расстояниями Ln—Ln в слое, равными либо близкими значениям короткого периода «родительской» ячейки ( $\approx 4$  Å, пределы изменений 3.787—4.142 Å). Близки к ним и расстояния  $\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}$  соответствующих слоев ионной серы.

Расстояния Ln— $\text{S}^{2-}$  делятся на два типа — это четыре приблизительно (или точно) одинаковых до ионов, образующих большие основания квадратных антипризм (3.137—2.732 Å) и одно до  $\text{S}^{2-}$  — их «шапок» (3.254—2.722 Å). Четыре расстояния до ионов малого основания антипризм меняются в довольно узких пределах 2.975—2.673 Å.

Контакты S...S также разделяются по сортам: в полисульфидном слое (малые основания антипризм) наиболее короткое в паре найдено в структуре  $\text{NdS}_2$  2.100 Å, максимальное 2.173 Å в  $\text{SmS}_{1,9}$  и симметрично увеличено в тетрагональных (пр. гр.  $P4/nmm$ , до 2.701—2.844 Å) структурах. Разнообразие в строении слоев  $(\text{S}_2)^{2-}$  — ковалентно связанной серы, вероятно, объясняется ее способностью к полимеризации, проявляющейся и в других неорганических соединениях. Межслоевые расстояния существенно короче ионных, пределы их изменения 3.25—3.68 Å практически не зависят от типа иона  $\text{S}^{2-}$  или  $(\text{S}_2)^{2-}$ , т. е. связи имеют промежуточный ионно-ковалентный характер.

Соразмерность параметров элементарных ячеек фаз одного или близких составов, а также геометрическая близость строения слоев  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$  и их взаимная ориентация между собой и со слоями  $(\text{S}_2)^{2-}$  способствуют образованию блочных структур и микродвойников. Двойникование может быть причиной завышения симметрии кристаллов или увеличения параметров элементарной ячейки. Такой случай отмечен нами для  $\text{SmS}_{1,9}$ , когда в одном кристалле реализова-

лись две тетрагональные установки, возможные при переходе из пр. гр.  $P4/nmm$  в  $P4_2/n$ .

Слоистый характер структур и сочетание слоев по геометрическому критерию соразмерности, а также имеющиеся элементы «флюоритоподобия» служат подтверждением модельного представления о возникновении кристаллического состояния вещества вследствие упорядочения атомов по семействам некопланарных параллельных равноудаленных плоскостей [23]. В результате достигнута непротиворечивость фазовых и структурных представлений о нестехиометрии дисульфидов, получены надежные данные идентификации конкретных фаз по составу, характеру упорядочения, типам сверхструктуры, их соотношениям с субъчейкой, роли двойникования в формировании реальной структуры кристаллов. При этом найдены причины, объясняющие существующие противоречивые суждения о природе дисульфидов как объектов, склонных к метастабильным состояниям. Проведенные исследования в области нестехиометрии дисульфидов дают основу для формулирования общих структурно-фазовых закономерностей.

## Выводы

1. Показано, что в кристаллических структурах фторидов и оксидов тяжелых высоковалентных катионов доминирующую роль в образовании упаковок играют катионы, в первую очередь стремящиеся к равномерному распределению в пространстве («закон 12 соседей»). Выявлена корреляция межкатионных расстояний с типом координационных полиэдров и характером их связи друг с другом, т. е. с числом мостиковых анионов.

2. Установлено, что в структурах диполихалькогенидов  $LnX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) появление ковалентно связанного иона  $(X_2)^{2-}$  приводит к выравниванию влияния катионов и анионов на упаковку их в структурах: катионы и анионы двух сортов разнесены в разные плоскости и образуют слои квад-

ратного строения с жесткой подчиненностью ориентации квадратов фактору «соразмерности».

### Список литературы

1. Бацанова Л. Р., Дороница В. П., Подберезская Н. В. Двойные фториды редкоземельных элементов с аммонием и калием // Изв. СО АН СССР. 1968. Т. 2. Вып. 1. С. 41—46.
2. Бацанова Л. Р., Харченко Л. Ю., Подберезская Н. В., Байдина И. А. Гидротермальный синтез и рентгенографическое исследование двойных фторидов эрбия и аммония // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1974. Т. 10. № 11. С. 1979—1984.
3. Байдина И. А., Подберезская Н. В., Борисов С. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура  $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$  четырехслойный каркас «флюоритового» типа // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 1. С. 147—152.
4. Дороница В. П., Подберезская Н. В., Тырышикина О. Г., Бацанова Л. Р. Рентгенографическое изучение двойных фторидов К и Тб // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. материалы. 1976. Т. 12. № 4. С. 643—647.
5. Подберезская Н. В., Потапова О. Г., Борисов С. В., Гатилов Ю. В. Кристаллическая структура  $\text{KTbF}_{10}$  — кубическая упаковка анионов  $(\text{Tb}_6\text{F}_{32})^{14-}$  // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 5. С. 948—950.
6. Подберезская Н. В., Борисов С. В. Структуры с доминирующим катионным каркасом. Позиции анионов в некоторых фторидах редкоземельных элементов // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 4. С. 659—664.
7. Борисов С. В., Подберезская Н. В. Некоторые модели перестройки катионных каркасов в твердофазных реакциях // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 6. С. 18—23.
8. Подберезская Н. В., Борисов С. В., Алексеев В. И. и др. Кристаллическая структура пентафторида эрбия и калия  $\text{K}_2\text{ErF}_5$  // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 158—161.
9. Borisov S. V., Bliznyuk N. A., Podbereskaya N. V. The crystal structure classification on cation type nets for fluorides with heavy metals // Acta Crystallogr. 1993. V. A49 (Suppl.). P. 257—258.
10. Борисов С. В., Подберезская Н. В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов // Новосибирск: Наука, Сиб. отд.-е, 1984. 64 с.

11. Борисов С. В., Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Стопорева Н. А. Кристаллохимия катионных матриц в структурах с тяжелыми катионами // Сб. Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 158—170.
12. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.
13. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
14. Flahaut J., Laruelle P. Chimie cristalline des sulfures, seleniures et telluures binaires des elements des terres rares // Progr. Sci. and technol. Rare Earths, Pergamon Press, 1968. V. 3. P. 149—208.
15. Борисов С. В., Подберезская Н. В., Кожесмяк Н. В., Алексеев В. И. Изучение полиграфии дисульфидов  $\text{LaS}_2$  и  $\text{NdS}$ : // Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Ленинград, 1979. С. 69—70.
16. Подберезская Н. В., Первушкина Н. В., Васильева И. Г. и др. Рентгеноструктурное доказательство стехиометричности полисульфида самария  $\text{SmS}_{1.9} = \text{Sm}_{10}\text{S}_{19}$  // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 3. С. 520—529.
17. Подберезская Н. В., Паумов Д. И., Васильева И. Г. и др. Структура нового полисульфида диспрозия  $\text{DyS}_{1.83}$  ( $\text{Dy}_6\text{S}_{11}$ ) по данным рентгеноструктурного анализа // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 868—880.
18. Borisov S. V., Podbereskaya N. V., Pervukhina N. V., Magarill S. A. Peculiarities of crystal structures of rare-earth metal sulfides with the period  $4 \text{ \AA}$  // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. S. 253—258.
19. Белая С. В., Подберезская Н. В., Первушкина Н. В. и др. Неоднородные слоистые структуры полисульфидов редкоземельных элементов // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 31—35.
20. Подберезская Н. В., Первушкина Н. В., Белая С. В. и др. Кристаллические структуры двух новых полисульфидов гольмия в ряду родственных полихалькогенидов РЗЭ // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 4. С. 772—779.
21. Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первушкина Н. В. и др. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов редкоземельных элементов  $\text{LnX}_{2-x}$  ( $x = 0—0.25$ ) // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1137—1166.
22. Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первушкина Н. В., Борисов С. В. Нестехиометрия дисульфидов РЗЭ — кристаллохимический и термодинамический аспекты. // Сб. трудов III Международной

конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 453—464.

23. *Борисов С. В.* О кристаллическом состоянии // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123—130.

## СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

*Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин*

В кристаллах с разупорядоченной и ангармоничной структурой, как правило, наблюдается сильное взаимодействие фононов, которое, наряду с уширением и уменьшением интенсивности линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, может привести к появлению новых линий в колебательном спектре вследствие образования многофононных состояний и смешивания однофононных состояний с двухфононными вследствие резонанса Ферми [1, 2]. Теоретическое моделирование многочастичных состояний и их взаимодействие с фундаментальными колебаниями основывается на ангармоническом описании колебаний кристаллической решетки [1–5]. В процессах комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасного (ИК) поглощения прежде всего проявляются двухчастичные состояния с суммарным волновым вектором, равным нулю [2]. Основные параметры соответствующих максимумов, очевидно, могут служить мерой структурного совершенства кристалла, а также удобным индикатором для обнаружения и исследования тонких особенностей упорядочения его структурных единиц [6].

В этой связи представляют интерес исследования колебательных спектров кристаллов переменного химического состава (номинально чистых и легированных) и твердых растворов на их основе в зависимости от химического состава. В таких системах, варьируя состав основной фазы, концентрацию и характер примеси, можно достаточно эффективно изменять ангармоническое взаимодействие фундаментальных фононов друг с другом, а также условия резонанса Ферми.

В данной работе по спектрам КРС в зависимости от химического состава исследовано упорядочение структурных единиц в катионной подрешетке кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) — сегнетоэлектрика, широко применяемого в элек-

тронной технике [7]. Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм мощностью до 0.025 W ионного аргонового лазера ПА-120 при комнатной температуре и регистрировались модернизированным спектрометром ДФС-24. Проявление эффектов ангармонизма в спектрах КРС кристалла ниобата лития ранее подробно исследовалось только в зависимости от температуры [3–5].

Кристалл ниобата лития — типичный представитель фаз переменного химического состава [7]. Структуры подобных фаз отличаются значительной пространственной неоднородностью и сложным спектром точечных и протяженных дефектов, создающих в реальном кристалле сложный трудно-моделируемый беспорядок, зависящий, к тому же, от структурных особенностей шихты и термической предыстории [6–11]. Наличие широкой области гомогенности (44.5–50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 1460 К [7]) на фазовой диаграмме позволяет выращивать номинально чистые и легированные монокристаллы ниобата лития с разной величиной ( $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) и, соответственно, разным структурным упорядочением катионной подрешетки. При этом физические характеристики кристалла, в силу специфики его внутреннего строения, могут существенно определяться тонкими особенностями упорядочения катионной подрешетки [6–12]. Изменяя это упорядочение, например, путем легирования, можно уже на уровне сотых и тысячных долей мас. % легирующих добавок кардинально изменять физические характеристики кристалла [12]. Обнаружение и исследование происходящих при этом структурных перестроек кристаллической решетки — актуальная фундаментальная проблема, имеющая важное прикладное значение.

Уместно отметить, что высокая точка Кюри в ниобате лития (1380–1480 К в пределах области гомогенности [7, 9]) очень удобна для выявления и изучения по спектрам КРС тонких особенностей упорядочения структурных единиц кристалла в зависимости от химического состава при комнатных температурах, поскольку эффекты упорядочения не «замазаны» эффектами существенного ангармонизма колеба-

ний, особенно сильными в сегнетоэлектриках при температурах вблизи точек фазовых переходов.

Основу структуры кристалла ниобата лития составляют слегка деформированные кислородные октаэдры  $O_6$ , соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра [7, 9, 13]. Октаэдрические пустоты структуры расположены вдоль полярной оси и в номинально чистом кристалле стехиометрического состава ( $R = [Li]/[Nb] = 1$ ) только на две трети могут быть заняты катионами ( $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ ). Остальные октаэдры вакантны. Количество вакантных октаэдров в кристаллах нестехиометрического состава определяется отношением  $R$ , а в легированных образцах зависит еще и от величины заряда примесного иона [7–12].

В катионной подрешетке ниобата лития любого химического состава существуют точечные дефекты (собственные и примесные) и неоднородности плотности кластерного типа в виде неправильно расположенных групп катионов и вакансий, микровключений примесных кристаллических фаз, фаз с ильменитоподобной структурой и др., нарушающие трансляционную инвариантность кристалла без изменения общей симметрии решетки [6–14]. Тип кластеров, распределение дефектов в структуре и их концентрация в номинально чистых образцах в значительной степени определяются величиной  $R$ . В идеальном случае наиболее упорядоченной должна быть структура кристаллов стехиометрического состава ( $R = [Li]/[Nb] = 1$ ). В идеальном кристалле с  $R = 1$  порядок чередования катионов вдоль полярной оси должен быть следующим: Li, Nb, вакантный октаэдр. Однако даже для случая стехиометрического состава, когда потенциально возможно заполнение литиевых и ниобиевых позиций в идеальной структуре, порядок чередования катионов и вакансий в катионной подрешетке реальных кристаллов ниобата лития заметно отличается от идеального [7]. Это обусловлено, вероятно, не только неравновесностью процессов кристаллизации при формировании структуры реальных кристаллов ниобата лития, но и фундаментальными особенностями формирования структуры фаз переменного состава вооб-

ще. Состояние дефектности в значительной степени формирует физические характеристики кристалла.

Экспериментально наблюдаемые спектры КРС реальных кристаллов ниобата лития, особенно в низкочастотной области, являются довольно сложными [3—6, 15—25]. Они определяются перемешиванием в результате ангармонического взаимодействия колебательных состояний первого (фундаментальных фононов), второго и более высоких порядков, существенно зависящим от температуры [3—5]. Так, например, линии, соответствующие полностью симметричным (вдоль полярной оси кристалла)  $A_1(TO)$  типа фундаментальным колебаниям ионов  $Nb^{5+}$  и  $Li^+$  ( $255$  и  $275$   $см^{-1}$ , соответственно,  $T = 293$  К) в кислородных октаэдрах, хорошо разрешенные при низких температурах, с повышением температуры значительно уменьшаются по частоте, уширяются и превращаются в один широкий максимум [3, 4]. При приближении с повышением температуры частоты этого максимума к частоте двухчастичного акустического состояния этого же типа симметрии ( $\nu = 120$   $см^{-1}$ ,  $T = 293$  К) контур линии, соответствующий фундаментальным колебаниям, асимметрично деформируется, а интенсивность и ширина максимума, соответствующего двухчастичному акустическому состоянию, существенно возрастают [3—5]. Наблюдаемый эффект объясняется резонансным ангармоническим взаимодействием наиболее низкочастотных полностью симметричных фундаментальных колебаний  $255$  и  $275$   $см^{-1}$  (квазизмягкой моды) с двухчастичным акустическим состоянием [3—5].

Изменение параметров максимума, соответствующего двухчастичному состоянию акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, очевидно, может осуществляться не только с изменением температуры, но и во всех других случаях, когда можно эффективно изменять значение частот и ширин линий, соответствующих наиболее низкочастотным полностью симметричным фундаментальным фононам, изменяя тем самым ангармоническое взаимодействие фундаментальных мод как друг с другом, так и с двухчастичными акустическими возбуждениями за счет резонанса

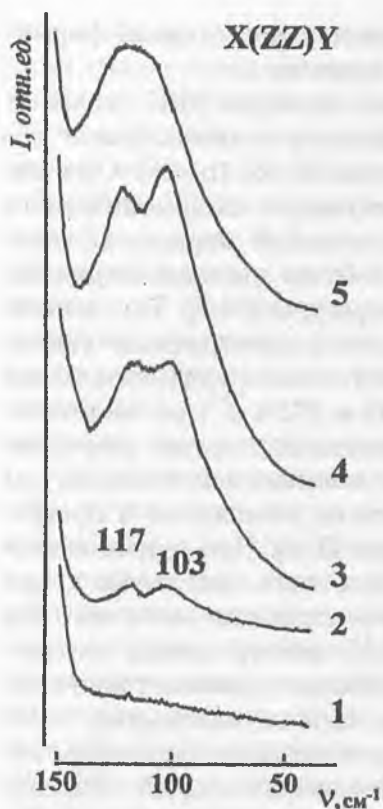


Рис. 1. Фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития различного химического состава в области  $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$ .  $T = 293\text{ К}$ .

- 1 — стехиометрический состав;
- 2 — образец стехиометрического состава, легированный  $\text{Gd}^{3+}$  (0.001 мас. %);
- 3 — конгруэнтный состав,
- 4 — образец конгруэнтного состава, легированный  $\text{Mg}^{2+}$  (0.36 мас. %);
- 5 — образец конгруэнтного состава, легированный  $\text{Gd}^{3+}$  (0.25) и  $\text{Mg}^{2+}$  (0.75 мас. %).

Ферми. Такое воздействие на спектр можно осуществлять, в частности, путем изменения степени упорядочения структурных единиц в катионной подрешетке ниобата лития за счет варьирования состояния дефектности кристалла, например, путем изменения стехиометрии (величины  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) или легирования. При этом в зависимости от величины воздействия может измениться степень смешивания однофононных мод друг с другом и с многофононными колебательными состояниями этого же типа симметрии, а с ней и характер низкочастотного спектра. Эффект воздействия примеси на колебательный спектр, очевидно, будет определяться видом примеси и способом их вхождения в основную решетку.

На рис. 1 представлены фрагменты спектров монокристаллов ниобата лития различного химического состава, в области  $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$ . В этой области в спектре номинально чистых кристаллов конгруэнтного состава ( $R = 0.946$ ) в геометрии рассеяния  $X(\text{ZZ})Y$  (активные фононы  $A_1(\text{TO})$  типа симметрии) наблюдается широкий

максимум с частотой  $\sim 120 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 4), соответствующий двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, интенсивность которого почти на два порядка меньше интенсивности дублета, соответствующего полносимметричным фундаментальным колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси. В спектре КРС высокосовершенных кристаллов стехиометрического состава, в которых порядок расположения катионов вдоль полярной оси близок к идеальному ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , вакантный октаэдр), этот максимум отсутствует, рис. 1, кривая 1. При этом ширина линий, соответствующих фундаментальным фононам с частотами 255 и 275  $\text{см}^{-1}$ , минимальна. Добавление в кристалл стехиометрического состава небольших количеств легирующих добавок, нарушающих идеальный порядок расположения катионов вдоль полярной оси, приводит к появлению максимумов 103 и 117  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 2). В высокосовершенных кристаллах конгруэнтного состава максимум в области 120  $\text{см}^{-1}$  также расщеплен на два компонента, рис. 1, кривые 3, 4. При более сильном легировании эти линии сливаются в максимум 120  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность и ширина которого возрастают как с повышением температуры, так и с увеличением дефектности кристалла при постоянной температуре.

Таким образом, максимум в спектре КРС кристалла ниобата лития в области 120  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий двухчастичным состояниям акустических фононов, чувствителен к структурному упорядочению катионной подрешетки как номинально чистых, так и легированных кристаллов. Отсутствие в спектре КРС максимума в области 120  $\text{см}^{-1}$ , очевидно, может быть принято в качестве экспериментального критерия соответствия кристалла ниобата лития стехиометрическому составу высокой степени структурного совершенства. Любое отклонение от стехиометрии приводит к появлению в спектре этого максимума.

Увеличение степени структурного совершенства кристалла, очевидно, может привести не только к исчезновению линий, соответствующих спектру второго порядка, но и к

Экспериментально наблюдаемые частоты колебательного спектра  
кристалла ниобата лития ( $\text{см}^{-1}$ ).  $T = 293 \text{ K}$

ИК			КРС										Данная работа*	
[19]	[17]	[20]	[15]	[19]	[16]	[21]	[18]	[3]	[22]	[23]	[25]	стех.		
$A_1(TO)$														
		187												
248	255	248	253	252	255	253	254	258	251	253	252	254	256	
274	276		275	276	276	275	275	281	273	274	276	274	275	
307		305												
	334		334	333	334	333	332	338		334	333	333	332	
431		605												
628	633		637	634	633	632	632	639	631	636	633	630	633	
									690					
$E(TO)$														
				92		92				85				
152	155	147	152	152	155	152	152	155	151	152	152	152	151	
236	238	234	238	238	238	238	236	239	236	236	238	237	235	
265	265	258	262	264	265	263	263	266	261	262	264	262	266	
322	324	317	322	321	325	320	322	323	320	321	322	322	320	
363	361	354	368	367	371	368	370	374	368	368	370	368	370	
431	431	421	436	434	431	430	431	435	431	434	432	431	430	
		537				530								
586	582		582	579	582	578	578	584	577	582	580	580	581	
									602		609	610		
			630						628	634				
660		657												
670	668				668									
					743									
	840													
					873									

Таблица. Окончание

ИК			КРС										Данная работа*	
[19]	[17]	[20]	[15]	[19]	[16]	[21]	[18]	[3]	[22]	[23]	[25]	стех. конг.		
$A_1(LO)$														
		200												
273	275	298	273		275	274	273	282		272		274	275	
306														
	333		331		333	333	332	338		331		333	334	
		412												
423	436		428		436	431	431	433		421		432	433	
869	876	882	874	873	876	873	873	874		874		875	876	
$E(LO)$														
					95					100				
							152							
											187			
194	198	194	198		198	195	194	198	—	198	195	196	195	
248	243	244	243		243	238	240	249		245	240	242	243	
296	296	290	298	299	295	295	295	299		271	299	296	295	
342	342	345	345	333		345				345	345	342	344	
					371		370	366				370	368	
418	420		428		428	425	425	427		422	424	425	426	
450	454	444	448		454		460			447	456	455	453	
							530							
		626	621							628	625	626		
	668				668									
686														
692														
					739									
878	880		881	880	880	878	878	880		879	878	878	880	
		901												

\*Указаны только частоты экспериментально обнаруженных линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки.

появлению линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, которые в менее совершенных кристаллах «замазаны» эффектами структурного разупорядочения, возникающими вследствие практически полного нарушения дефектами некоторых типов скоррелированного колебательного движения структурных единиц.

В таблице приведены значения частот фундаментальных фононов LO и TO вида, полученных в литературе, а также проявляющихся в спектрах КРС исследованных нами монокристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов. Из таблицы видно, что в спектре КРС кристалла стехиометрического состава наблюдаются все фундаментальные фононы. В спектре кристалла конгруэнтного состава обнаруживаются лишь все оптические фононы  $A_1(\text{TO})$  и  $A_1(\text{LO})$  типа, как наиболее интенсивные в КРС, и только семь из девяти фононов  $E(\text{TO})$  и  $E(\text{LO})$  вида, разрешенных правилами отбора.

В большинстве исследований измерения спектров с целью обнаружения недостающих фононов  $E$  типа симметрии проводились на монокристаллах конгруэнтного состава в геометриях рассеяния  $Z(\text{XX})Y$ ,  $Z(\text{YY})X$ ,  $Y(\text{XY})Z$ ,  $Z(\text{XZ})Y$ . Однако в этих геометриях рассеяния, помимо  $A_1(\text{TO})$ ,  $E(\text{TO})$ ,  $E(\text{LO})$  фононов, должны наблюдаться и смешанные фононы. Учитывая большую дисперсию интенсивных фундаментальных фононов в области частот  $150\text{--}200\text{ см}^{-1}$  и в области  $560\text{--}630\text{ см}^{-1}$  [8, 18], очень трудно в этих диапазонах частот обнаружить фундаментальные фононы малой интенсивности.

В чистом виде фононы  $E(\text{TO})$  типа симметрии должны наблюдаться также в геометрии рассеяния  $X(\text{ZY})Z$ . Фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов в области  $100\text{--}200$  и  $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , зарегистрированные в этой геометрии рассеяния, представлены на рис. 2. Полученные нами данные для кристаллов стехиометрического состава хорошо совпадают с данными, приведенными в работе [25]. Из рис. 2 убедительно видно, что линиям с частотами  $180$  и  $610\text{ см}^{-1}$

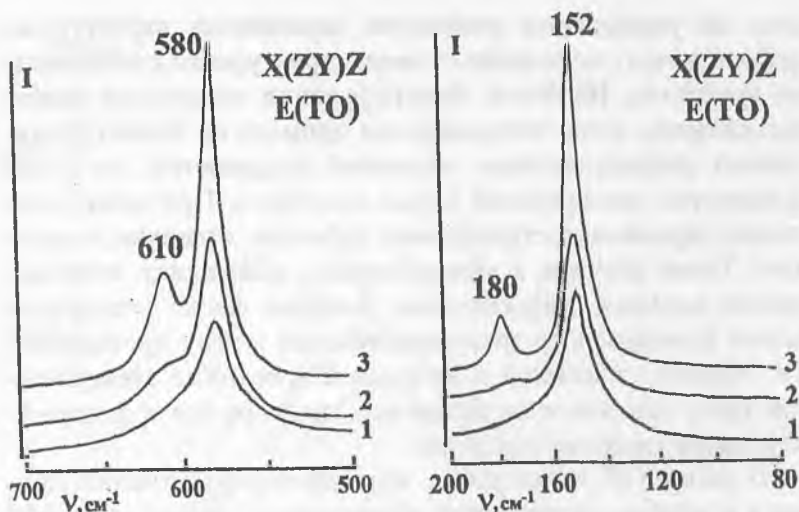


Рис. 2. Фрагменты спектров КРС монокристаллов ниобата лития в поляризационной геометрии X(ZY)Z.  $T = 293$  К. 1 — конгруэнтный состав, легированный  $Y^{3+}$  (0,46 мас. %); 2 — конгруэнтный состав; 3 — стехиометрический состав.

соответствуют фундаментальные фононы E(TO) типа симметрии. Линия с частотой  $177\text{ см}^{-1}$  наблюдалась также в ИК-спектрах в работе [24]. Причем в спектрах КРС кристаллов конгруэнтного состава, особенно в спектрах кристаллов, легированных  $Y^{3+}$ , характеризующихся гораздо более разупорядоченной структурой, чем кристаллы стехиометрического состава, линии с частотами 180 и  $610\text{ см}^{-1}$  существенно размыты и практически не наблюдаемы в спектре.

В работах [26, 27] показано, что упорядочение структурных единиц в кристаллах ниобата лития конгруэнтного состава, легированных относительно малыми количествами ионов  $B^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$ , заметно влияет на фоторефрактивные свойства. Монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают повышенной стойкостью к оптическому повреждению лазерным излучением. Этот факт может свидетельство-

вать об уменьшении количества заряженных структурных дефектов при увеличении степени структурного совершенства кристалла. Наоборот, фоторефракция становится наиболее сильной, когда внедряющиеся примеси не только увеличивают разупорядочение катионной подрешетки, но и деформируют кислородный каркас кристалла. При этом количество заряженных структурных дефектов, очевидно, возрастает. Таким образом, в упорядоченных кристаллах, отличающихся меньшей дефектностью, меньшее число электронов может переходить из запрещенной зоны в зону проводимости. Меньше становятся и нескомпенсированные электрические поля, влияющие на показатель преломления и фоторефрактивные свойства кристалла.

В работе [28] установлено, что нефоторефрактивные примеси в ниобате лития могут образовывать мелкие электронные ловушки, например, «комплекс  $Mg^+$ », который представляет собой ион  $Mg^+$  на месте  $Li^+$  с делокализованным на ряде окружающих ионов электроном [29]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Эффективность такой рекомбинации, в значительной степени, определяет интенсивность люминесценции в таких легированных кристаллах. Использование катодного возбуждения позволило получить интенсивность свечения ниобата лития существенно большую, чем, например, при возбуждении УФ-светом, что облегчило получение более определенных данных о влиянии состава образца на интенсивность люминесценции. На рис. 3 показано спектральное распределение катодолюминесценции кристаллов  $LiNbO_3:Gd$ . На спектральных кривых выделяется пик с максимумом на длинах волн 430—460 нм (подобно наблюдавшемуся в работе для кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  и  $LiNbO_3$  [28]). Причем наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца с концентрацией гадолиния ~0.05 вес. %, в спектре КРС которого минимальна интенсивность запрещенной линии с частотой

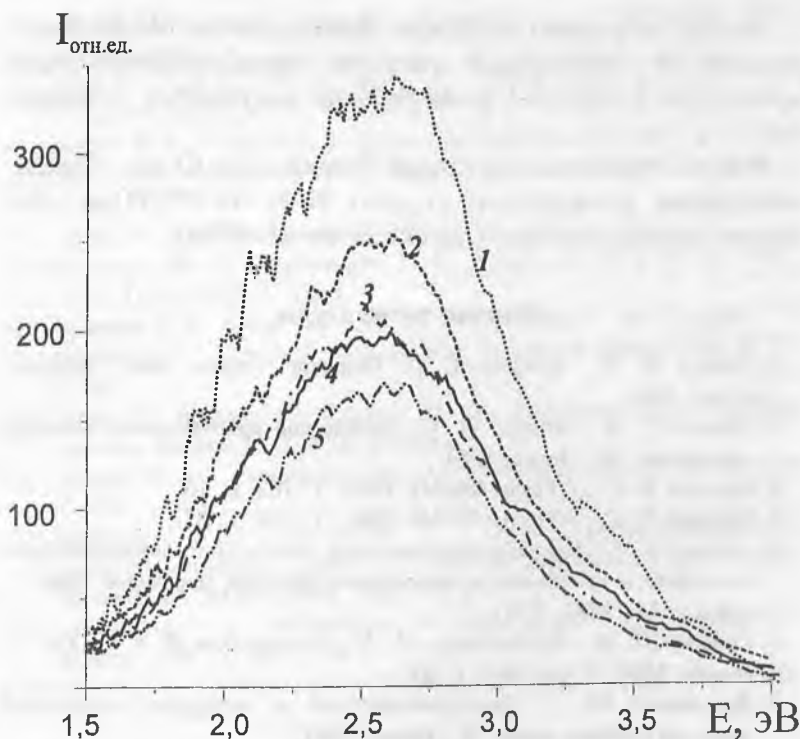


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции кристаллов ниобата лития, легированных  $Gd^{3+}$ :  
 1 — 0.05 вес. %; 2 — 0.4 вес. %; 3 — 0.65 вес. %; 4 — 0.002 вес. %; 5 — 0.45 вес. %.

$635\text{ см}^{-1}$  [26, 27] и, следовательно, минимальна фоторефракция.

Таким образом, монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают максимальной интенсивностью люминесценции и повышенной стойкостью к оптическому повреждению. Следовательно, между упорядочением структурных единиц и состоянием электронной подсистемы кристалла наблюдается существенная связь, требующая дальнейшего исследования.

Авторы выражают глубокую благодарность М. В. Заорянской за регистрацию спектров катодOLUMИнесценции кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  и обсуждение полученных результатов.

Работа поддержана грантами Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 00-03-32652) и «Ведущие научные школы» (проект № 00-15-9764).

### Список литературы

1. Лисица М. П., Яремко А. М. Резонанс Ферми. Киев: Наукова думка, 1984.
2. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984.
3. Горелик В. С. // Труды ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15.
4. Горелик В. С. // Труды ФИАН. 1987. Т. 180. С. 87.
5. Ашикьев А. А. Лазерная спектроскопия нелинейного взаимодействия колебаний в кристаллах в окрестности фазовых переходов. Дисс.... д.ф.м.н. М., 1984. 290 с.
6. Сидоров Н. В., Палатишников М. Н., Калинин В. Т. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 1. С. 38.
7. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987.
8. Сидоров Н. В., Палатишников М. Н., Серебряков Ю. А. и др. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496.
9. Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. New York, 1989.
10. Donnerberg H. T., Tomlinson S. M., Callow C. R. A., Shirmer A. F. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 17. P. 11909.
11. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 530.
12. Volk T. R., Wohlecke M. // Ferroelectric Review. 1998. V. 1. № 195. P. 12.
13. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. // J. Phys. Chem. Solid. 1966. V. 27. № 6/7. P. 997.
14. Морозов А. Н., Воропова М. И., Вырелин В. П. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 4. С. 219.
15. Kaminov I. P., Jonston W. D. // Phys. Rev. 1967. V. 160. № 3. P. 519.
16. Klaus R., Borsel G., Wiesendanger E., Steffan L. // Z. Naturforsch. 1972. V. 27A. P. 1187.

17. Sculler E., Klaus R., Falge H. J., Borstel G. // Z. Naturforsch. 1977. V. 32A. P. 47.
18. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 141. P. 287.
19. Barker A. S., Loudon R. // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 2. P. 433.
20. Ave J. D., O'Kane D. F. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 9. № 1. P. 58.
21. Nippis M. // Z. Naturforsch. 1976. V. 31A. № 1. P. 231.
22. Воронько Ю. К., Кудрявцев А. Б., Осико В. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1348.
23. Семенов А. Е., Черкасов Е. В. // ЖФХ. 1980. Т. 54. С. 2600.
24. Servoin J. L., Gervais F. // Solid State Communications. 1979. V. 71. P. 387.
25. Ridah A., Bourson P., Fontana M. D., Malovichko G. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 9687.
26. Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A. // Ferroelectrics. 1994. V. 160. P. 101.
27. Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А. // Труды II международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 327.
28. Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. П. // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 86.
29. Sweeney K. I., Haliburton L. E., Bryan D. A. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 1036.

# КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$

*М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, Н. Н. Мельник,  
С. Ю. Стефанович, В. Т. Калинин*

## Введение

Твердые растворы (ТР)  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  ( $x = 0-0.16$ ) принадлежат к классу сегнетоэлектрических сложных перовскитов с общей формулой  $(\text{A}'_{1-x}\text{A}'_x)(\text{B}'_{1-y}\text{B}'_y)$  [1, 2]. Фрагмент структуры идеального перовскита ( $\text{ABO}_3$ ) показан на рис. 1 [3]. В структуре перовскитных ТР, помимо октаэдрических пустот, существуют гораздо большие по размерам кубооктаэдрические пустоты: полиэдры  $\text{AO}_{12}$ , рис. 1. Как кислородные октаэдры  $\text{O}_6$ , так и полиэдры  $\text{AO}_{12}$  в сложных перовскитах могут быть заняты двумя сортами катионов:  $(\text{B}', \text{B}'')$  и  $(\text{A}', \text{A}'')$  соответственно [1]. Причем, малые, по сравнению с размерами занимаемых ими полиэдров ( $\text{AO}_{12}$  для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , и  $\text{AO}_6$  для  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), размеры катионов, приводят к существенной деформации идеальной перовскитовой подъячейки, что применительно к структуре типа перовскита проявляется, в частности, в разворотах анионных октаэдров [4]. Переход от высокотемпературной кубической перовскитовой ячейки к деформированной структуре реализуется через ряд фазовых переходов типа «смятия», не сопровождающихся возникновением спонтанной поляризации [5, 6]. Соответствие размеров ионов объему, занимаемому ими в решетке, характеризуется фактором устойчивости  $t$ :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}},$$

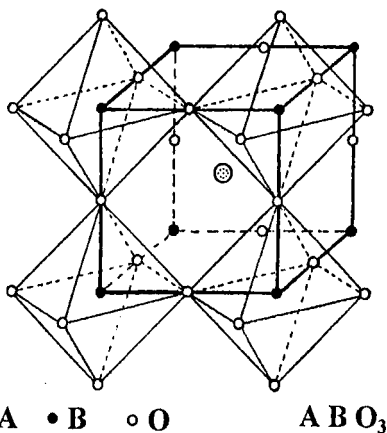
где  $R_A$  — ионный радиус для координационного числа 12,  $R_B$  — ионный радиус для координационного числа 6.  $R_O$  — ионный радиус кислорода.

Для соединений с деформированной решеткой характерны относительно малые размеры катионов А, т. е. катионов,

расположенных в узлах решетки с координационным числом 12. У этих соединений фактор устойчивости  $t$  заметно меньше единицы. Так, для  $\text{NaNbO}_3$   $t = 0.87$ . При замещении в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  части катионов  $\text{Na}^+$  ( $R_{\text{Na}} = 0.98 \text{ \AA}$ ) на катионы  $\text{Li}^+$ , отличающиеся меньшим радиусом ( $R_{\text{Li}} = 0.68 \text{ \AA}$ ), фактор устойчивости  $t$  становится еще меньше и, соответственно, по мере увеличения концентрации лития должна возрастать деформация кислородного каркаса системы.

К ТР  $(A'_x A'_{1-x})(B'_y B'_{1-y})\text{O}_3$ , при условии размещения катионов А и В по соответствующим подрешеткам, очевидно, можно применить методы рассмотрения процессов позиционного упорядочения катионов, развитые для бинарных ТР  $(B'_x B'_{1-x})$ . При этом предполагается, что упорядочение разноразных атомов в одной подрешетке может происходить в матрице остальных атомов структуры [7]. В работах [8, 9] показано, что в бинарных системах  $(B'_x B'_{1-x})$  выделяются особые концентрационные точки  $x$ , которым при полном упорядочении соответствуют различные структуры (сверхструктурные по отношению к полностью разупорядоченной)  $(B'_m B'_n)$ , где  $m$  и  $n$  целые числа [10]. Среди них наиболее простыми и с минимальными по объему сверхструктурными ячейками ( $a$ , следовательно, наиболее вероятными) оказываются составы  $x = 0.125$ ;  $x = 0.25$ ;  $x = 0.5$ ,  $x = 0.75$ .

Действительно, при  $x = 0.125$  (что соответствует отношению  $\text{Na}:\text{Li} = 7:1$ ) в ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  обнаруживаются



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической структуры идеального перовскита  $\text{ABO}_3$ .  
А и В — катионы, О — анионы.

признаки структурного упорядочения в подрешетке щелочного металла. Так, в области температур  $\sim 400\text{--}460^\circ\text{C}$  наблюдаются переходы в состояние с суперионной проводимостью. Это можно объяснить, предположив, что в А-подрешетке происходит такое упорядочение катионов, при котором свободные от ионов натрия позиции в полиэдрах  $\text{AO}_{12}$  образуют каналы проводимости [11, 12].

Для составов, соответствующих особым концентрационным точкам  $x_j$  и их окрестностям, в реальных системах можно предполагать наличие эффектов ближнего и дальнего порядка. Поскольку степень ближнего порядка в структуре в значительной мере определяет физические свойства кристаллов, то особым концентрационным точкам, где степень ближнего порядка повышена, могут соответствовать аномалии физических свойств.

Указанные структурные особенности сложных перовскитов предоставляют при изменении химического состава и концентрации катионов, находящихся в кубооктаэдрических пустотах, возможности для варьирования порядка расположения катионов в А-подрешетке и деформации кислородного каркаса структуры (последнее, в значительной степени, определяется малыми размерами кубооктаэдрических катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ ). Кроме того, следует иметь в виду вероятность частичной октаэдрической координации катионов лития (особенно при высоких содержаниях лития вблизи границы гетерофазной области, где сосуществуют структуры перовскита и псевдоильменита), на возможность которой в ТР на основе ниобата натрия указывалось в [13]. Это может создавать определенный беспорядок в чередовании ионов в катионных подрешетках. В данном случае дополнительная дефектность создается также за счет образования вакансий в позициях катионов или кислородном каркасе, возникающих вследствие выполнения условия сохранения электронейтральности системы.

Все это определяет большое количество концентрационных структурных переходов, литературные данные о которых весьма противоречивы [14–23]. Для ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ,

не содержащих тантал, надежно установлено лишь существование двух разных ромбических фаз: антисегнетоэлектрической (АСЭ) при  $x \leq 0.01-0.02$  и сегнетоэлектрической (СЭ) при  $x \geq 0.02-0.03$  [16, 21, 22]. По данным [23] АСЭ фаза стабильна при  $x \leq 0.015$ , а СЭ при  $x \geq 0.0225$ . В интервале концентраций  $0.015 \leq x \leq 0.0225$  находится переходная область. Данные о морфотропной (МО) области сосуществования орторомбических и ромбоэдрических СЭ ТР неоднозначны:  $x = 0.11-0.125$  [15, 16],  $0.08-0.14$  [21],  $0.05-0.12$  [24, 25] (по нашим данным —  $x = 0.115-0.135$  [19]). В области существования СЭ ТР наблюдались также фазы с тетрагональной симметрией [24]. Сведения о верхней границе области гомогенности ромбоэдрической СЭ фазы также не согласуются:  $x = 0.23$  [25],  $x = 0.17$  [24],  $x = 0.135$  [15, 16]. По нашим данным эта граница находится при  $x = 0.165$ , а при  $x = 0.17$  во всех случаях (независимо от концентрации тантала) на рентгенограммах появляются рефлексы, соответствующие фазе со структурой псевдоильменита [26].

В области концентрационных фазовых переходов обычно наблюдаются заметные аномалии различных физических характеристик ТР [14, 17–20].

Таким образом, в системе ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  с ростом содержания лития можно ожидать два взаимосвязанных механизма реорганизации структуры: изменение степени порядка в расположении катионов в кубооктаэдрических и, в меньшей степени, октаэдрических пустотах и деформации кислородного каркаса.

Ранее нами были подробно изучены электрофизические и структурные параметры, особенности композиционного и дипольного упорядочения, концентрационные структурные переходы в системе ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0-1$ ) [19, 26–29]. В работе [30] исследованы структурные перестройки в системе АСЭ ТР  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0-1$ ), которые, так же как и СЭ ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ , принадлежат к семейству перовскита и обладают структурой, близкой к структуре ниобата натрия, а также в системе СЭ ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0-1$ ) со структурой псевдоильменита [31–32].

В данной статье методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения, рентгеноструктурного анализа и электрофизических измерений исследованы концентрационные фазовые перестройки в системе ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  ( $x = 0-0.16$ ).

### Методика эксперимента

Образцы ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  готовили по обычной керамической технологии в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. На шлифованные поверхности образцов, предназначенных для электрофизических исследований, магнетронным напылением в среде Ag наносили электроды (Pt или Ag в зависимости от температурной области измерений). Напыление проводили с предварительной ионной очисткой поверхности образцов. Используемые методы электрофизических измерений подробно описаны в работах [12, 13, 28]. Плотность образцов составляла не менее 96 % от рассчитанной теоретически. Концентрация посторонних примесей в образцах не превышала  $\sim 5-10^{-4}$  вес. %.

Интенсивность ГВГ керамических ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  регистрировали на отражение. Методика измерений описана в работе [28].

Спектры КР регистрировались спектрометрами ДФС-24 и Раманог-U1000 при возбуждении линией 514.5 нм мощностью 0.05 Вт ионного аргонового лазера ИЛА-120. Все измерения выполнены при комнатной температуре. Обработка спектров осуществлялись с использованием программ, описанных в работе [33]. Регистрация спектров в режиме счета фотонов осуществлялась с шагом  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Для анализа контуров линий КР одновременно обрабатывался массив из  $\sim 1000$  экспериментальных точек, при этом площадь суммарного теоретического контура отличалась от площади экспериментального контура не более чем на 1 %. Ошибки в определении параметров спектральных линий не превышали для частоты —  $1 \text{ см}^{-1}$ .

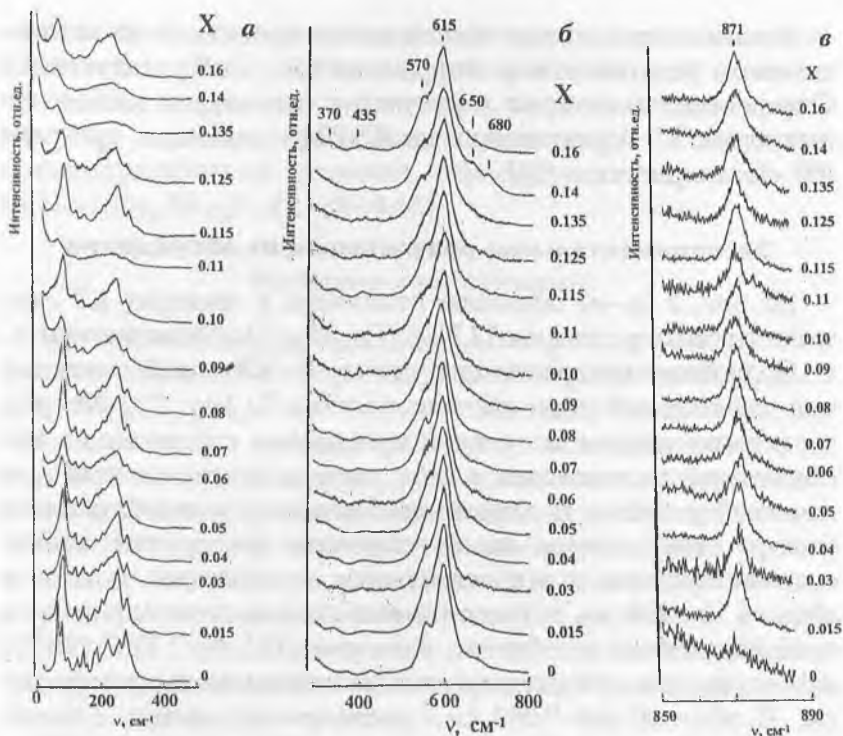
Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Определение симметрии и уточнение параметров элементарных ячеек ТР осуществляли на ПЭВМ с помощью программы «Поликристалл» [34].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 (а–в) показаны изменения в спектрах КР системы твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  с изменением  $x$ .

Подробная интерпретация спектров КР такой сложной кристаллической системы, как система  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ , достаточно сложна и требует проведения специальных исследований, включающих в себя расчеты динамики кристаллической решетки. В первом приближении в колебательном спектре этой системы можно выделить три группы линий, соответствующих фундаментальным колебаниям ионов: в области  $0\text{--}400\text{ см}^{-1}$  расположены линии, относящиеся к трансляционным колебаниям катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ), находящихся в кубооктаэдрических и октаэдрических пустотах. В области  $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  расположены линии, относящиеся к деформационным колебаниям кислородного каркаса системы. Причем в области  $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  расположены линии, соответствующие мостиковым валентным колебаниям (МВК) В–О–В (В = Nb, Ta). В спектре эти группы линий разделены энергетической щелью  $\sim 150\text{ см}^{-1}$  (рис. 2), что говорит о слабом взаимодействии соответствующих групп колебаний друг с другом. По этой причине различные структурные перестройки в соответствующих подрешетках можно рассматривать, в первом приближении, как происходящие независимо друг от друга, что существенно упрощает интерпретацию наблюдающихся в спектрах изменений.

Из рис. 2 видно, что с изменением  $x$  наблюдаются изменения во всем колебательном спектре системы ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ . Причем наиболее существенная многократная перестройка спектра происходит в области  $0\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , где проявляются трансляционные колебания кати-



**Рис. 2.** Концентрационные изменения в спектрах КР системы ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  при 293 К:  
*a* – область трансляционных колебаний ионов, находящихся в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах; *б* – область колебаний кислородного каркаса системы; *в* – область мостиковых валентных колебаний Nb(Ta)–O–Nb(Ta).

онов, расположенных в кубооктаэдрических и октаэдрических пустотах (рис. 2, *a*), что свидетельствует о существенном изменении порядка в расположении, находящихся в них катионов. При этом изменения в спектре, соответствующем трансляционным колебаниям катионов, в отличие от изменений области колебаний кислородного каркаса системы (рис. 2, *б*), не монотонны и происходят скачкообразно, что указывает на наличие концентрационных фазовых переходов

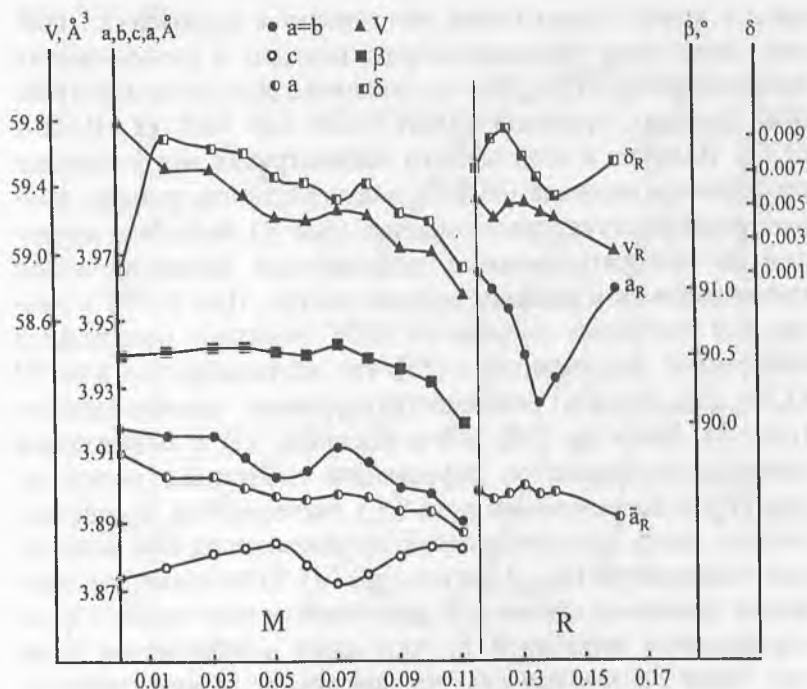


Рис. 3. Параметры перовскитовой подъячейки ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (293 К).

(ФП) и перестроек, обусловленных перестройкой катионных подрешеток.

Из рис. 2, а видно, что линии заметно уширены при  $x = 0.05$ – $0.06$ ;  $0.09$ . С точки зрения КР эти точки соответствуют определенному разупорядочению катионных подрешеток в структуре ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ . На концентрационных зависимостях параметров перовскитовой подъячейки вблизи  $x = 0.05$  и  $0.09$  наблюдаются аномалии (рис. 3), а точка  $x = 0.05$ , по-видимому, соответствует также границе АСЭ–СЭ МО (см. ниже).

При  $x = 0.11$ ;  $0.135$ ;  $0.14$  низкочастотная часть спектра КР представлена в виде двух широких максимумов и почти раз-

мыта в крыло линии Релея, что говорит о практически полном отсутствии трансляционного порядка в расположении катионов в структуре. Эти составы находятся на морфотропных фазовых границах (МФГ) СЭ—СЭ МО ( $x = 0.115-0.135$ ). Наличие в этой области концентраций морфотропного фазового перехода (МФП) подтверждается, помимо данных рентгеноструктурного анализа (рис. 3), наличием аномалий на концентрационных зависимостях диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. При МФП в рамках СЭ состояния составы на МФГ обладают пониженной спонтанной деформацией  $\delta$  [35], что подтверждается для ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  рентгеноструктурными исследованиями (рис. 3). Известно [35], что в системах ТР с понижением однородного параметра деформации спонтанная поляризация ( $P_s$ ) и коэрцитивное поле ( $E_c$ ) уменьшаются, а действительная часть диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ( $\epsilon_{\text{комн}}$ ) растет (рис. 4). Интенсивность движения доменных стенок под действием электрического поля определяется величиной  $E_c$ : чем ниже коэрцитивное поле, тем выше интенсивность их движения. Таким образом, вклад движения доменных стенок в диэлектрические потери по мере приближения к МФГ возрастает и, соответственно, тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) имеет обычно повышенное значение вблизи границ МО, что и наблюдается в эксперименте для системы ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (рис. 4). Некоторое уменьшение величины  $P_s$  для составов на МФГ ( $x = 0.11$  и  $0.135$ ) подтверждают данные по измерению интенсивности ГВГ ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ ) ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (см. табл. 1), поскольку известно, что  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2) \sim P_s$  [28]. Величина интенсивности ГВГ для этих составов ниже, чем в точках вне МФГ.

Таблица 1

**Интенсивность сигнала ГВГ в системе ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$   
при 293 К**

Состав $x$	0.015	0.03	0.05	0.07	0.09	0.11	0.12	0.135	0.16
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	80	100	390	410	900	290	460	420	460

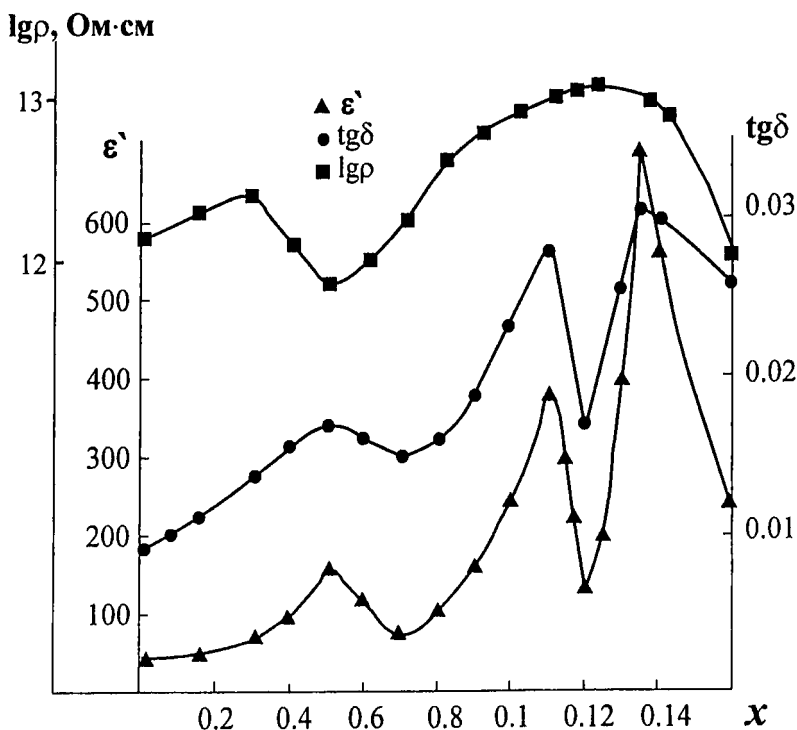


Рис. 4. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ),  $\text{tg}\delta$  и удельного сопротивления ( $\rho$ ) ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (293 К).

Нарушение трансляционного порядка в расположении катионов для составов на МФГ ( $x = 0.11; 0.135; 0.14$ ), отражающееся в спектрах КР, объясняется, по-видимому, кроме эффектов, связанных с перестройкой структуры, также возможностью частичной октаэдрической координации катионов лития и, соответственно, наличием значительного числа катионных вакансий в подрешетке щелочного металла. Действительно, в области СЭ–СЭ МФП наблюдается максимум величины удельного сопротивления (рис. 4). Причем его увеличение, вероятнее всего, обусловлено, ростом для состава

вов в области МФП числа А-решеточных вакансий, являющихся акцепторами, что в ТР на основе  $\text{NaNbO}_3$ , обладающих  $n$ -типом проводимости [36], должно приводить к повышению удельного сопротивления. Возникновение заряженных структурных дефектов подтверждается окрашиванием керамик, имеющих составы в области или вблизи МФП. Некоторое увеличение структурного упорядочения для составов внутри МО ( $x = 0.115$  и  $0.125$ ), наблюдающееся по спектрам КР (рис. 2, а) объясняется, по-видимому, близостью этих составов к особой концентрационной точке, где отношение  $\text{Li}:\text{Na} = 1:7$ , и весьма вероятно возрастание степени дальнего порядка в А-подрешетке [7–9].

Следует отметить, что при всех перестройках катионной подрешетки системы  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  не наблюдается существенных изменений в поведении частот линий во всей области спектра (рис. 5), что указывает на незначительное изменение квазиупругих постоянных кристаллической решетки.

Рассмотрим изменения спектра в области колебаний кислородного каркаса системы. На рис. 6 показаны возможные формы нормальных колебаний идеальных центросимметричных октаэдров  $\text{VO}_6$  [37]. Колебания  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_5$  активны в КР. Колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$  активны в спектре ИК-поглощения. Колебание  $\nu_6$  неактивно в оптическом колебательном спектре идеального октаэдра. Таким образом, правильные октаэдрические анионы  $\text{VO}_6$ , характеризующиеся точечной группой симметрии  $O_h$ , должны иметь характерный спектр КР, состоящий из трех линий, одна из которых (соответствующая полносимметричному колебанию  $\nu_1$ ), гораздо интенсивнее других и поляризована. Деформационному колебанию  $\nu_3$  соответствует линия средней интенсивности. Колебанию  $\nu_2$  соответствует линия слабой интенсивности. Изменение ближайшего окружения октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$  может привести к потере им центра симметрии и его значительной деформации. В первом случае в спектре КР должно наблюдаться перераспределение интенсивностей линий и появле-

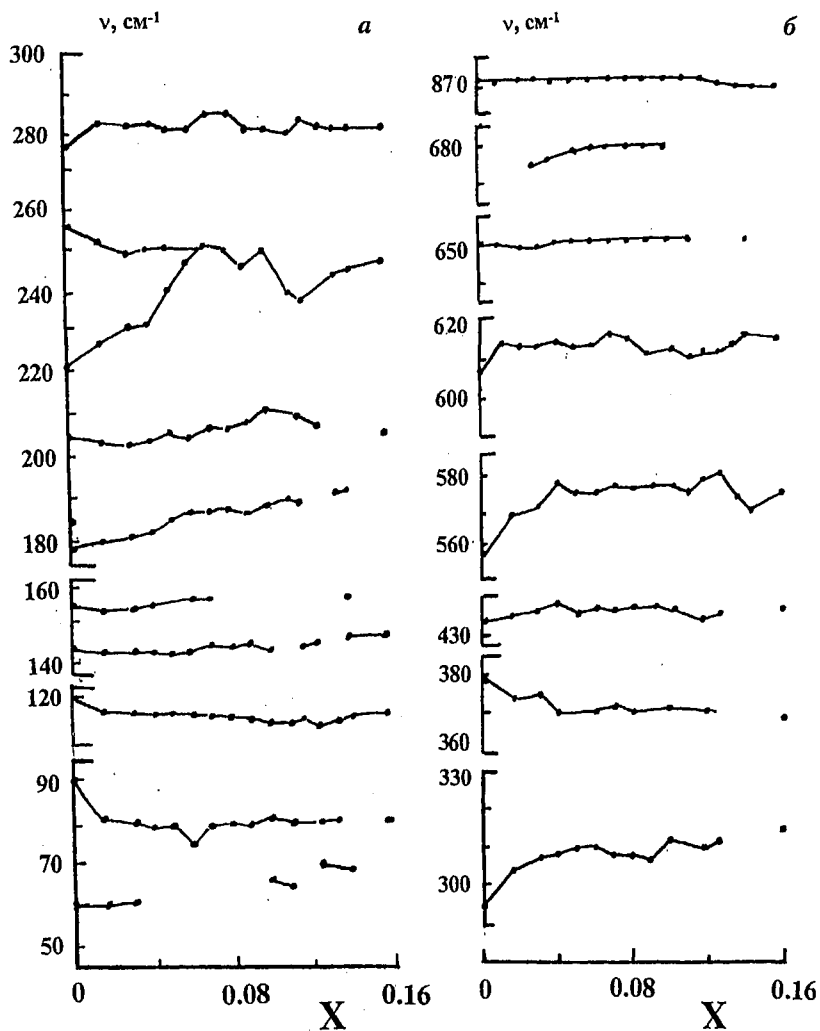


Рис. 5. Концентрационные зависимости частот спектра КР ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (293 К).

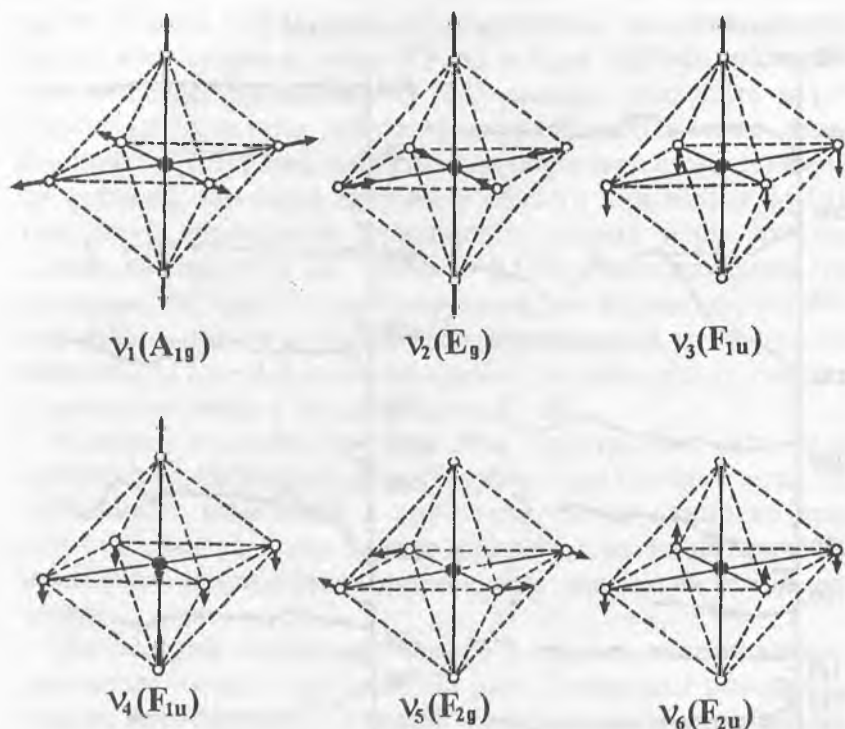
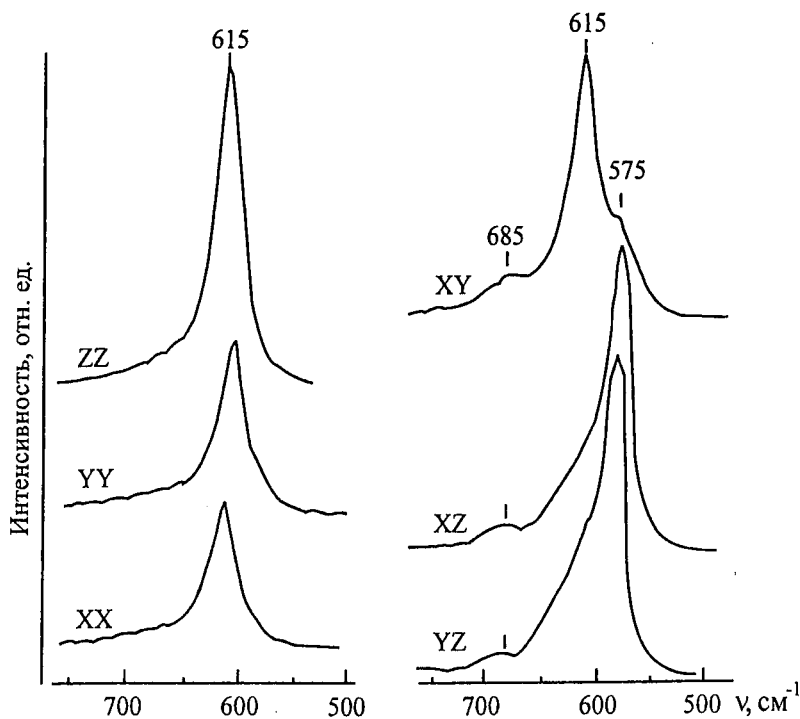


Рис. 6. Формы и типы симметрии колебаний идеальных октаэдров  $\text{VO}_6$ .

ние новых линий, соответствующих колебаниям  $v_3$  и  $v_4$ , активных в ИК-поглощении.

Проведенные нами поляризационные измерения на ориентированных монокристаллических образцах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ <sup>1</sup> (спектр КР поликристаллов этого ТР и спектр КР поликристалла  $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  в области колебаний кислородного каркаса полностью совпадают) показывают, что в области

<sup>1</sup> Монокристаллы выращены в Ростовском Государственном университете методом кристаллизации из раствора в расплаве и любезно предоставлены авторам И. П. Раевским.



**Рис. 7.** Спектры КР монокристалла  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$  в области колебаний кислородного каркаса системы в различных ориентациях (293 К).

колебаний кислородных октаэдров наиболее интенсивная линия с частотой  $615 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектрах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$ , поляризована и проявляется в ориентациях (ZZ), (XX), (YY) (рис. 7). Таким образом, согласно тензору КР она соответствует полносимметричному колебанию  $\nu_1$ . Линия с частотой  $575 \text{ см}^{-1}$  также поляризована и проявляется в ориентациях (XY), (XZ), (YZ), что указывает на принадлежность ее к деформационному колебанию  $\nu_5$ . Помимо этого в спектре существует слабая широкая линия с частотой  $\sim 685 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, эта линия соответствует колебанию  $\nu_2$  (рис. 7).

Таким образом, данные поляризационных измерений спектра КР в области колебаний кислородных октаэдров выполненные на монокристаллах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$  показывают, что кислородные октаэдры в этих структурах близки к идеальным и искажены незначительно. Этот вывод подтверждается также практически полным соответствием спектров КР в поляризованном излучении монокристаллов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$  и аналогичных спектров монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [38, 39] в области колебаний кислородных октаэдров. Хорошо известно [40], что в структуре  $\text{LiNbO}_3$  кислородные октаэдры искажены незначительно. Учитывая полное сходство спектров поликристаллов  $\text{NaNbO}_3$  [27, 30],  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{NbO}_3$  [27],  $\text{LiNbO}_3$  [27, 31, 32] и спектров  $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  ([30] и рис. 2, б) в области колебаний кислородных октаэдров, можно утверждать, что кислородные октаэдры в структуре  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (при  $x = 0$ ) также искажены незначительно. С увеличением  $x$  линии в спектре  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ , соответствующем колебаниям кислородных октаэдров, заметно уширяются, однако новые линии ( $370$  и  $435 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующие об изменении симметрии кислородных октаэдров, появляются только при  $x > 0.14$  (рис. 2, б). Интересно отметить, что уширение линий в области колебаний кислородных октаэдров (рис. 2, б) никак не коррелирует с точками максимального структурного разупорядочения катионных подрешеток  $x = 0.09; 0.11; 0.135; 0.14$  (рис. 2, а), что указывает на достаточно слабую связь структурного упорядочения катионных подрешеток с деформацией кислородных октаэдров в пределах области гомогенности ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ .

Необходимо отметить, что при  $x = 0$  полный спектр КР ( $0-1000 \text{ см}^{-1}$ )  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  (т. е. фактически  $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ) хорошо соответствует спектру антисегнетоэлектрика  $\text{NaNbO}_3$  [30]. При этом, так же, как в спектре антисегнетоэлектрика  $\text{NaNbO}_3$ , в спектре  $\text{NaTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  отсутствует линия в области  $\sim 870 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая МВК  $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$  (рис. 2, в и [30]), запрещенным в КР для идеальных centrosymmetric октаэдров  $\text{VO}_6$  (рис. 6). Это указывает на наличие центра симметрии у усредненного по

кристаллу  $\text{NaTa}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$  вследствие антипараллельного расположения дипольных моментов отдельных анионов  $\text{VO}_6$  в структуре. Таким образом, данные КР указывают, что кристалл  $\text{NaTa}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  является антисегнетоэлектриком. Однако при  $x \geq 0.015$  в области АСЭ—СЭ концентрационного фазового перехода, где АСЭ фаза утрачивает стабильность [16, 21, 22, 23], линия с частотой  $871 \text{ см}^{-1}$  уверенно проявляется в спектре ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  (рис. 2, в). Это говорит о потере центра симметрии усредненным по кристаллу октаэдрическим анионом  $\text{VO}_6$  и параллельном расположении в структуре дипольных моментов отдельных октаэдрических анионов  $\text{VO}_6$ . Следовательно, структура системы твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  при  $x \geq 0.015$  теряет центр симметрии и характеризуется сосуществованием АСЭ и СЭ типов дипольного упорядочения. Концентрационная область АСЭ—СЭ МФП, по-видимому, может находиться в диапазоне  $0.015 \leq x \leq 0.05$ , хотя по литературным данным для ТР, не содержащих тантал, она ограничена концентрацией  $x = 0.02-0.03$  [16, 21, 22]. Нахождение МФГ при  $x = 0.05$ , по нашему мнению, подтверждается наличием аномалий на концентрационных зависимостях параметров перовскитовой подъячейки, диэлектрических свойств, сопротивления ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  (рис. 3–5), а также некоторым уширением линий в низкочастотной области спектра КР в этом диапазоне концентраций (рис. 2, а), кроме того, на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  (при  $x = 0.015-0.05$ ) в области перехода полярная—неполярная фаза были обнаружены аномально большие гистерезисы  $\epsilon$  и  $T_m$  ( $T_m$  — температура максимума  $\epsilon$  при ФП) (рис. 8) [26]. Это явление можно связать с упругим взаимодействием между АСЭ микрообластями (подобно случаю, описанному в [41]) и, поскольку величина  $\epsilon$  зависит от времени охлаждения, то есть связана со старением образцов, с метастабильным равновесием между АСЭ и СЭ фазами.

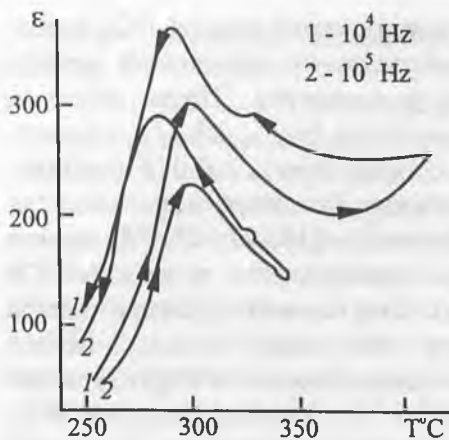


Рис. 8. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  на различных частотах ( $x = 0.03$ ).

Приведенные выше данные показывают, что исследование спектров КР в области валентных мостиковых колебаний (МВК) В—О—В соединений типа  $\text{AVO}_3$  весьма информативно для установления особенностей дипольного упорядочения системы.

Так, ТР  $\text{LiTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (со структурой псевдоильменита) во всем диапазоне концентраций компонентов являются сильными сегнетоэлектриками и, соответственно, во всем диапазоне концентраций четко проявляются линии, обусловленные МВК [31, 32].

Система ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  характеризуется сегнетоэлектрическим типом дипольного упорядочения в диапазоне концентраций  $y = 0-0.8$ , а при  $y > 0.8$  проявляет себя как антисегнетоэлектрик, что полностью подтверждается экспериментами по исследованию интенсивности 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 ГВГ, измеренная при комнатной температуре, с увеличением содержания тантала (с увеличением  $y$ ) закономерно уменьшается (табл. 2).

Таблица 2  
Интенсивность сигнала ГВГ в системе ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при 293 К

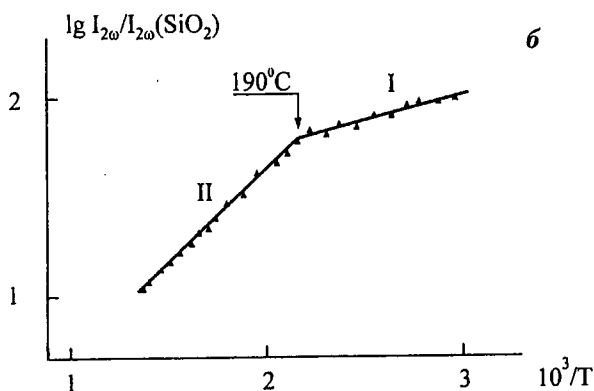
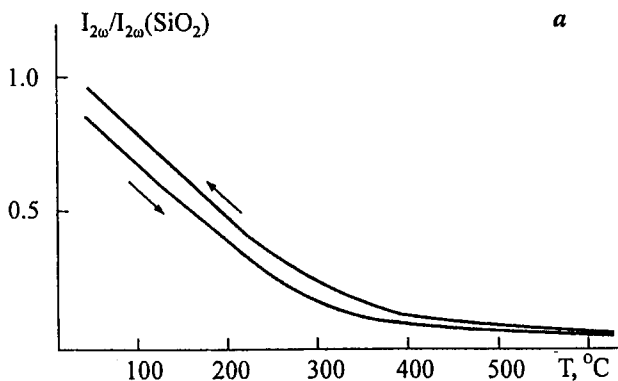
Состав $y$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.55	0.6	0.7	0.8	0.9	1
$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$	1000	450	260	220	200	120	90	50	30	10	1.5	0.5

Значения  $I_{2\omega} = 10^{-2} I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  является нижней границей ГВГ большинства оксидов и солей с ацентричной структурой [42]. 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  $\sim 1$ . 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»  $E_d$  составит  $\sim 1$  эВ, в антисегнетоэлектрических фазах она падает до 0.05–0.2 эВ [43].

Действительно, из рис. 9, 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. 9, б) соответствует 0.05 и 0.2 эВ, что характерно для АСЭ состояния. По излому на кривой видно, что антисегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при температуре  $T_c = 190^\circ\text{C}$  (463 К). Для ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при  $y > 0.8$  переход в СЭ фазу происходит ниже 273 К [19].

Соответственно МВК в спектре КР четко проявляются для составов с  $y = 0-0.8$ , а при  $y > 0.8$  линия с частотой  $905\text{ см}^{-1}$ , соответствующая МВК Ta—O—Ta, запрещенным в КР для идеальных centrosymmetric октаэдров, вообще отсутствует и в этой области спектра наблюдается широкий континуум [27].

Отсутствие этой линии в спектре КР однозначно указывает на наличие при  $y > 0.8$  центра симметрии у октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$ . Такая ситуация может реализоваться только в том случае, если при  $y > 0.8$  система твердых растворов становится антисегнетоэлектриком, в структуре которого дипольные моменты отдельных неcentrosymmetric октаэдрических анионов  $\text{VO}_6$  направлены антипараллельно.



**Рис. 9.** Температурная зависимость ГВГ в centrosимметричной фазе ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ .

В этом случае структуру, построенную из нецентросимметричных октаэдрических анионов, в целом можно охарактеризовать неким «эффективным» (усредненным по кристаллу) centrosимметричным октаэдрическим анионом  $\text{VO}_6$ , в спектре КР которого валентное мостиковое колебание В—О—В запрещено.

Более того, линии, соответствующие МВК, чувствительны не только к переходу от систем с антипараллельным рас-

положением диполей (АСЭ) к системам с параллельным расположением диполей (СЭ), но также 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 АСЭ ТР  $NaTa_yNb_{1-y}O_3$ . Правда, в этом случае относительная интенсивность линий, обусловленных МВК, примерно на порядок меньше, чем в СЭ системах [30].

Таким образом, спектроскопия КРС в области МВК может оказаться весьма информативным методом для изучения полярных кластеров в параэлектрических фазах сегнетоэлектриков вблизи температуры перехода в неполярную фазу. Кроме того, этот метод может оказаться полезным для изучения особенностей дипольного упорядочения в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами в температурной области и окрестностях диффузного фазового перехода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ: проект № 00-03-32652.

### Список литературы

1. Исупов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 559.
2. Смоленский Г. А., Боков Б. А., Исупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971.
3. Rocchiccioli-Dellheff C. // Spectrochimica Acta. 1973. V. 29A. P. 93.
4. Von der Muhll R., Sadel A., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. № 2. P. 176.
5. Исупов В. А. // Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 603.
6. Исупов В. А. // Изв. АН Сер. физ. 1958. Т. 22. № 12. С. 1504.
7. Курьянов М. Ф., Сервулли В. А., Коган В. Л., Резниченко Л. А. Эффекты упорядочения и особенности формирования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах со структурой типа перовскита. Деп. в ВИНТИ. Ростов-на-Дону, 1985. № 2142-85. 40 с.
8. Christian K. V. The theory of transformations in metals and alloys. Pt 1. Ch. 6. Oxford: Pergamon Press, 1974.
9. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974.

10. Редькина Н. В., Курьянов М. Ф., Дудек Ю. Д., Абдулвахимов К. Д. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. V. 59. № 9. P. 85.
11. Палатишков М. Н., Сандлер В. А., Серебряков Ю. А. и др. // Неорг. матер. 1992. Т. 28. № 9. С. 1995.
12. *Palatnikov M., Sandler V., Serebryakov Yu. et al.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 293.
13. Аболтина И. В., Виноградов И. С., Фрейденфельд Э. Ж. // Неорг. матер. 1987. Т. 23. № 10. С. 1726.
14. *Henson R. M., Zeyfang R. R., Kiehl K. V.* // *J. Amer. Cer. Soc.* 1977. V. 60. № 1—2. P. 15.
15. Шилкина Л. А., Резниченко Л. А., Курьянов М. Ф., Фесенко Г. Е. // Журн. техн. физики. 1977. V. 47. № 10. P. 2173.
16. Резниченко Л. А., Шилкина Л. А. // Изв. АН. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. P. 1118.
17. *Zeyfang R. R., Henson R. M., Maier W. J.* // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 7. P. 3014.
18. *Nilla T.* // *J. Amer. Cer. Soc.* 1968. V. 51. № 11. P. 626.
19. *Palatnikov M., Voloshina O., Serebryakov Yu.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 227.
20. Раевский И. П., Резниченко Л. А., Прокопало О. И., Фесенко Е. Г. // Неорг. матер. 1979. V. 15. № 5. P. 872.
21. *Von der Muhll R., Sadel A., Ravez J., Hagenmuller P.* // *Solid State Commun.* 1979. V. 31. № 3. P. 151.
22. *Sadel A., Von der Muhll R., Ravez J., Hagenmuller P.* // *Mat. Res. Bull.* 1980. V. 15. № 11. P. 1789.
23. Позднякова И. В., Резниченко Л. А., Гавриличенко В. Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 18. С. 81.
24. Беляев И. Н., Палбандян В. Б., Иванов Ю. А. // Неорг. матер. 1984. Т. 20. № 3. С. 491—494.
25. *Lescomte J., Queteneur E.* // *Bull. Soc. Chim. France.* 1974. V. 12. P. 2779.
26. *Palatnikov M. N., Serebryakov Yu. A., Kravchenko O. E., Kalinnikov V. T.* // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 177.
27. Сидоров Н. В., Палатишков М. Н., Калинин В. Т. // Неорг. матер. 1999. Т. 35. № 2. С. 213.
28. Палатишков М. Н., Сидоров Н. В., Сандлер В. А. и др. // Неорг. матер. 1997. Т. 33. № 9. С. 1135.
29. *Palatnikov M. N., Borman K. J.* // *Volume Actual Physical and Chemical Problems of Ferroelectrics*. Riga University of Latvia. 1991. V. 559. P. 34.

30. Сидоров Н. В., Палатишников М. П., Мельник Н. Н., Калинин В. Т. // Прикл. спектр. 2000. Т. 67. № 2. С. 190.
31. Sidorov N., Palatnikov M., Serebryakov Yu. et al. // Ferroelectrics. 1996. V. 188. P. 3
32. Сидоров Н. В., Мельник Н. Н., Палатишников М. П., Серебряков Ю. А. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 11. С. 3477.
33. Ракитин Ю. В., Митрофанов В. М., Сидоров Н. В. Пакет программ для анализа контуров сложных спектральных линий с применением быстрого фурье-преобразования. Деп. в ВИНТИ. 1991. № 1802-В91, Москва // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 55. № 4. С. 693.
34. Соловьев Л. П., Цыбуля С. В., Заболотный В. А. Рентгеновский анализ поликристаллов — полнпрофильный анализ. Элгста. 1986. С. 81.
35. Фесеико Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972.
36. Раевский И. П., Резниченко Л. А., Прокопало О. И. // Изв. АН СССР. 1979. Т. 15. № 5. С. 872—875.
37. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
38. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 141. P. 287.
39. Горелик В. С. // Труды ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15.
40. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл шюбита лития. М., 1987.
41. Прошин И. П., Сыришков П. П., Исупов В. А., Смоленский Г. А. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 12. С. 705.
42. Леонов А. П., Стефанович С. Ю. Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. 1984. М.: МДНТП, 21 с.
43. Стефанович С. Ю. // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. 48 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ )

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

Из сплавов систем  $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x^{\text{II}}\text{MnO}_3$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ ) наименее исследованными являются системы с барием, хотя температура Кюри ( $T_C$ ) для состава  $\text{Ln}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ , синтезированного по керамической технологии, достигает значений 338 К [1]. При исследовании возможности получения монокристаллов  $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ;  $x = 0.1-0.3$ ) методом бестигельной зонной плавки [2] показано, что распределение бария по длине слитка по сравнению со стронцием неоднородно. Это можно объяснить как большим ионным радиусом бария, приводящим к существенным различиям в кристаллической структуре между манганитами РЗМ и Ва, так и инконгруэнтным характером его плавления [3].

Авторами настоящей работы в продолжение [4] исследованы особенности получения сплавов систем  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $x = 0.33, 0.5, 0.67$ ) методом прямого высокочастотного плавления и направленной кристаллизации в холодном тигле. Условия эксперимента аналогичны описанным в [4].

Рентгенофазовый анализ полученных материалов показал, что основной является посредственно сформированная фаза со структурой перовскита ромбической или псевдокубической симметрии. По данным ТГ анализа при отжиге уменьшается нестехиометричность образцов ( $\Delta p = +0.2-1.15$  вес. %), однако их сформированность практически не улучшается. Для составов  $\text{Ln}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  в верхней срединной части слитка образуется зона сросшихся столбчатых кристаллов  $\varnothing 0.5-0.8$  мм и высотой 5–10 мм.

Попытка синтеза твердых растворов состава  $\text{Ce}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  со структурой перовскита, в отличие от системы со стронцием [4], не привела к положительному результату: основной оказалась фаза со структурой флюорита  $a = 5.433\text{Å}$ ;

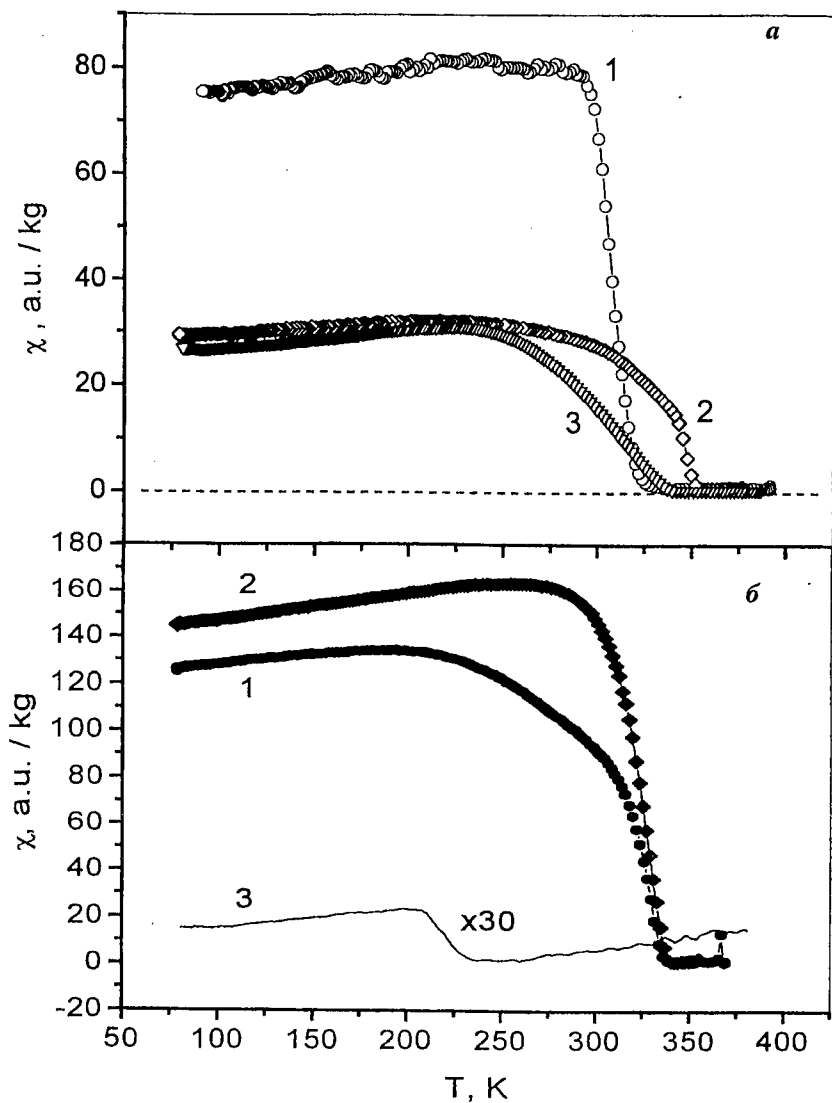
Таблица

Состав	Температура перехода в ФМС, К					
	по $\chi(T)$				по $\rho(T)$	
	Н		О		Н	О
	Начало	Оконч.	Начало	Оконч.	$T_{\max}$	
$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	325	226	325	295	295	345
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	330	265	350	260	350	355
$\text{La}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{MnO}_3$	233	206	335	250	350	343
$\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	167	152	201	170	111	182
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	204	158	194	106	<77	200
$\text{Pr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{MnO}_3$	177	<77	203	182	<77	<77
$\text{Nd}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	134	80	150	130	<77	135
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	146	<77	150	<77	<77	150

Примечание. Н – неотожженный; О – отожженный.

последующий отжиг лишь уменьшает параметр решетки –  $a = 5.415 \text{ \AA}$ .

По результатам измерений дифференциальной магнитной восприимчивости (рис. 1) как отожженных, так и неотожженных составов в интервале 77–380 К определены температуры  $T_C$  начала и окончания их перехода в ферромагнитное состояние (ФМС); по зависимостям удельного сопротивления (рис. 2) определены температуры  $T_{\max}$  характерных максимумов. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют, что у синтезированных плавленных материалов абсолютные значения  $T_C$  равны или больше соответствующих величин для материалов, полученных по керамической технологии. При последовательной замене лантана на празеодим и неодим наблюдается подобно системам со стронцием и кальцием [4] закономерное уменьшение температуры  $T_C$  перехода в ФМС, коррелированной с величиной ионного радиуса  $\text{Ln}^{+3}$ . Однако в ряду  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  эта зависимость



**Рис. 1.** Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости для отожженных (а) и неотожженных (б) образцов твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ .  $x$ : 1 – 0.33, 2 – 0.5, 3 – 0.67.

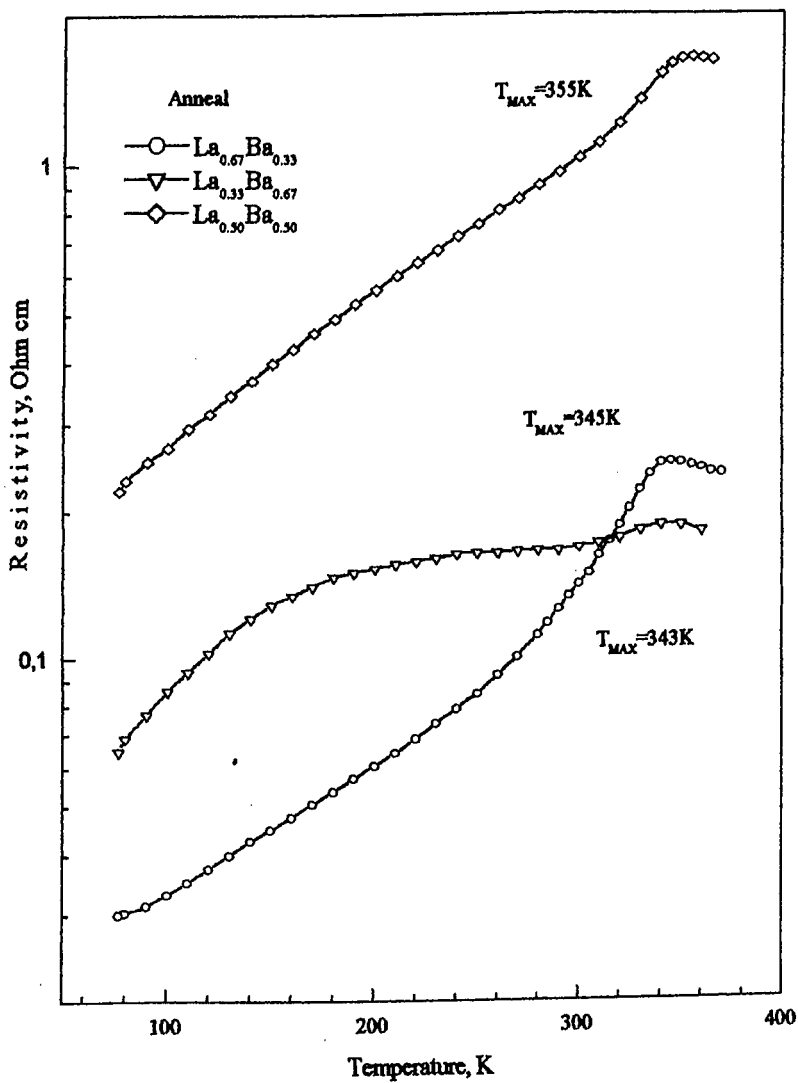


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления отожженных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ .

отсутствует. Существенно, что в системах с барием влияние отжига и состава оказывается менее значительным, чем в аналогичных системах со стронцием.

Отметим, что у всех исследованных систем с барием (для  $x = 0.33-0.67$ ) переход в ферромагнитное состояние происходит при  $T \geq 77$  К. Абсолютные значения  $T_C$  ниже на  $30-70^\circ$  соответствующих значений систем со стронцием.

Большой разброс значений  $T_C$ , полученных из зависимостей  $\chi(T)$  и  $\rho(T)$ , по сравнению с системами, содержащими стронций, можно объяснить неоднородностью распределения компонентов по объему слитка.

Работа частично поддержана РФФИ, проект № 00-03-32476.

### Список литературы

1. Sahu P. K., Manoharan S. S. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 15. P. 2382—2384.
2. Шулятев Д. А., Карабашев С. Г. и др. // Тез. докл. IX НКРК—2000. М. С. 269.
3. Мелех Б. Т., Филин Ю. Н., Бахарев В. И. и др. // Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 2000. С. 235—236.
4. Мелех Б. Т., Филин Ю. Н., Бахарев В. И. и др. // Труды IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 150—161.

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ — $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ : ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕРИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

*Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, Н. Ф. Картенко, В. И. Бахарев,  
В. В. Попов, Ю. М. Байков, В. А. Шабуров, А. Е. Совестнов,  
Ю. П. Смирнов, А. В. Тюнис*

Ранее авторами в [1, 2] впервые была показана возможность синтеза методом ВЧ плавления в холодном тигле (ХТ) низкоомных сплавов, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС), достигающего ~70 % при  $T = 150$  К в системе  $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $x = 0.33, 0.5$ . Доля  $Ce^{+3}$  в синтезированных материалах по данным метода «смещения рентгеновских линий» составляет ~70 %, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа, согласно которым у неотожженных материалов основной (~60—70 %) является фаза со структурой перовскита. Указанный результат достигался лишь при частичном замещении церия на стронций в составе  $CeMnO_3$ . Это позволило стабилизировать марганец в высоковалентном состоянии (+3 и +4), в то время как высокая температура плавления ( $> 2100$  К) приводит к частичному восстановлению церия до +3. Заниженные значения температуры Кюри ( $T_C$ ) для сплавов  $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$  по сравнению с ожидаемыми (310—340 К) из зависимости  $T_C$  как функции ионного радиуса  $Ln^{+3}$  (построенной по данным [1]) можно объяснить влиянием значительного содержания (до 30 %) примеси флюорита с  $Ce^{+4}$ . Дальнейшее увеличение доли  $Ce^{+3}$  можно обеспечить за счет эффекта матричной стабилизации [3].

В настоящей работе методом ВЧ плавления в ХТ и при частичном замещении церия на празеодим авторами впервые получены плавяемые низкоомные кристаллические материалы системы  $Ce_yPr_{1-x-y}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.33, 0.5$ ;  $y = 0, 0.17, 0.3, 0.37$ ). Результаты РФ анализа и определения валентности церия методом «смещения рентгеновских линий» (см. таблицу) показывают, что полученные сплавы содержат до 90—

Таблица

*		От- жиг	Фазовый состав материала		T <sub>c</sub> , К			Вал.
у	х		основная фаза	примеси	по $\chi(T)$		по $\rho(T)$	
					нач	max	max	
плавленные материалы								
0.0	0.33	нет	перовскит $a = 5.462 \text{ \AA}$ $b = 7.736 \text{ \AA}$ $c = 5.481 \text{ \AA}$	~5 % Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	140	148	
		да	перовскит $a = 5.468 \text{ \AA}$ $b = 7.745 \text{ \AA}$ $c = 5.484 \text{ \AA}$	нет	300	246	305	
0.0	0.50	нет	перовскит -50 % $a = 5.433 \text{ \AA}$ $b = 7.689 \text{ \AA}$ $c = 5.482 \text{ \AA}$ псевдокуб. -50 % $a = 3.91 \text{ \AA}$	возможно, MnO	260	175	285	
		да	перовскит $a = 5.443 \text{ \AA}$ $b = 7.737 \text{ \AA}$ $c = 5.484 \text{ \AA}$	нет	302	264	270	
0.170	0.33	нет	перовскит $a = 3.858 \text{ \AA}$	~10 % флюорит $a = 5.454 \text{ \AA}$	185	155	140	3.14
		да	перовскит $a = 3.860 \text{ \AA}$	≤15 % флюорит $a = 5.417 \text{ \AA}$	285	230	310	3.25
0.370	0.33	нет	перовскит $a = 3.862 \text{ \AA}$	≤15 % флюорит $a = 5.423 \text{ \AA}$	320	260	320	3.36
		да	перовскит $a = 3.860 \text{ \AA}$	≤15 % флюорит $a = 5.410 \text{ \AA}$	290	250	320	3.29
0.300	0.50	нет	перовскит	~10 % флюорит			80	3.06
		да	перовскит псевдокуб.	≥10 % флюорит	285	215	300	3.17

Примечания. \*Ce<sub>y</sub>Pr<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>; T<sub>c</sub> — температура фазового перехода в ФМС; Вал. — валентность Се.

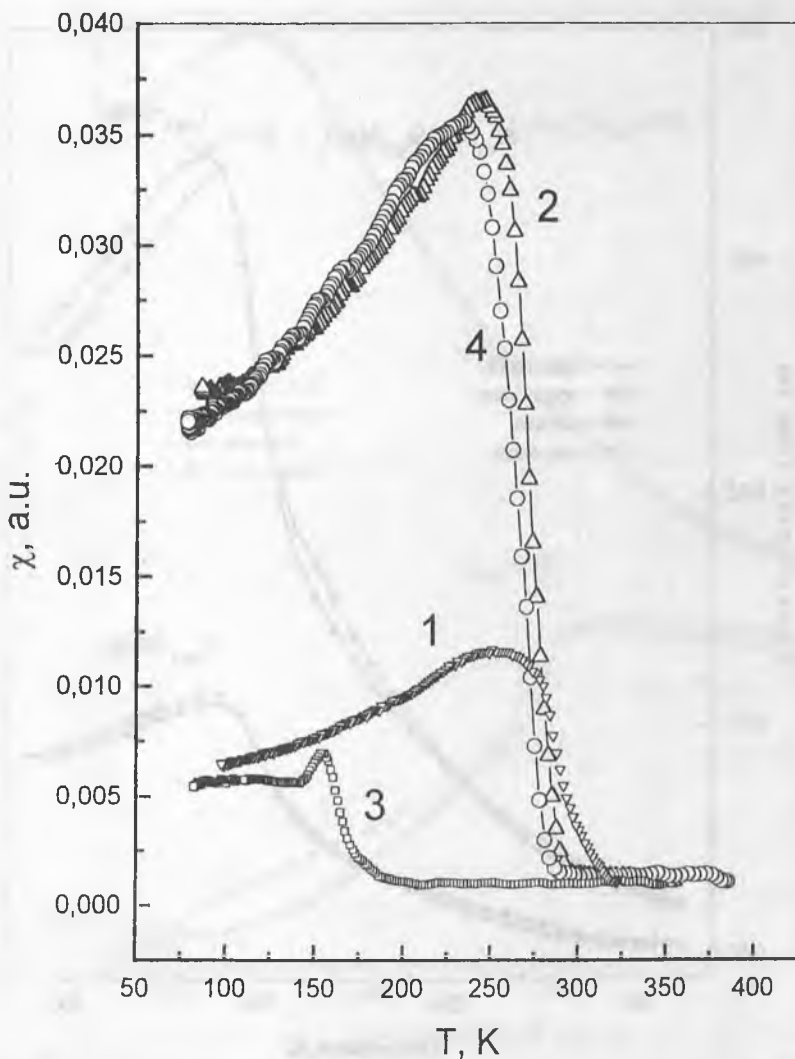


Рис. 1. Температурная зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости манганитов Се и Рг:

1, 2 –  $\text{Ce}_{0.37}\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ; 3, 4 –  $\text{Ce}_{0.17}\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ; 2, 4 – после отжига.

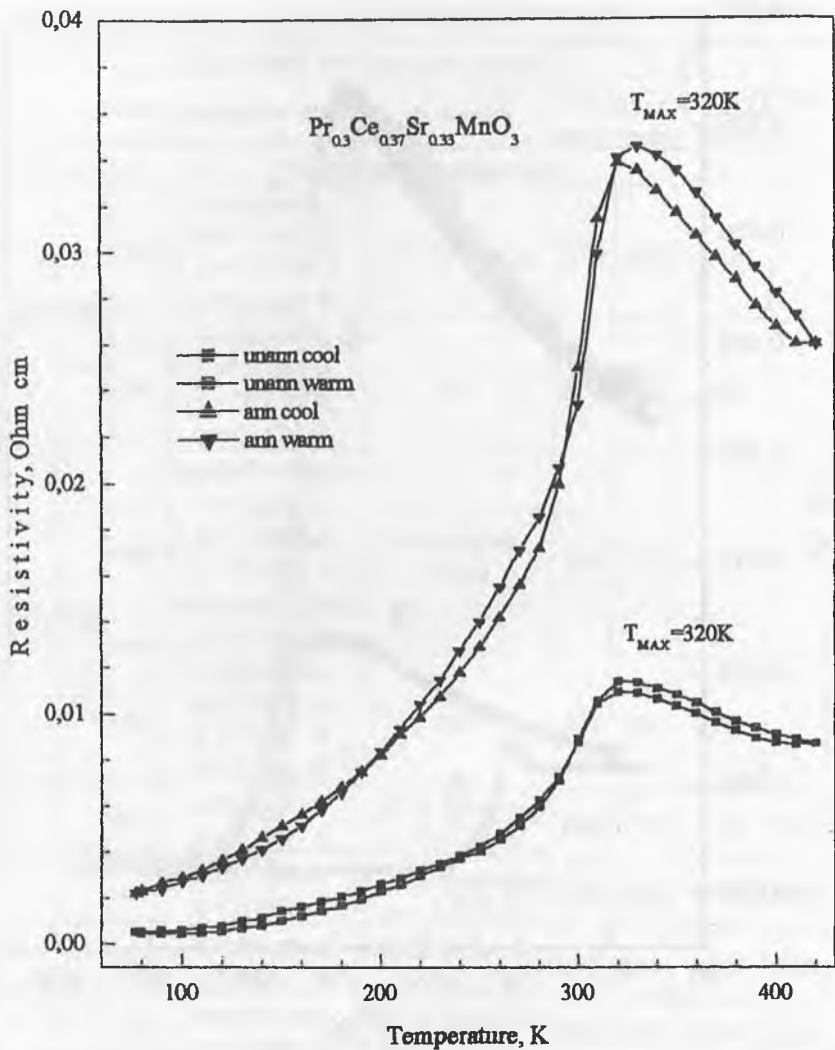


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора  $\text{Pr}_{0.3}\text{Ce}_{0.37}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

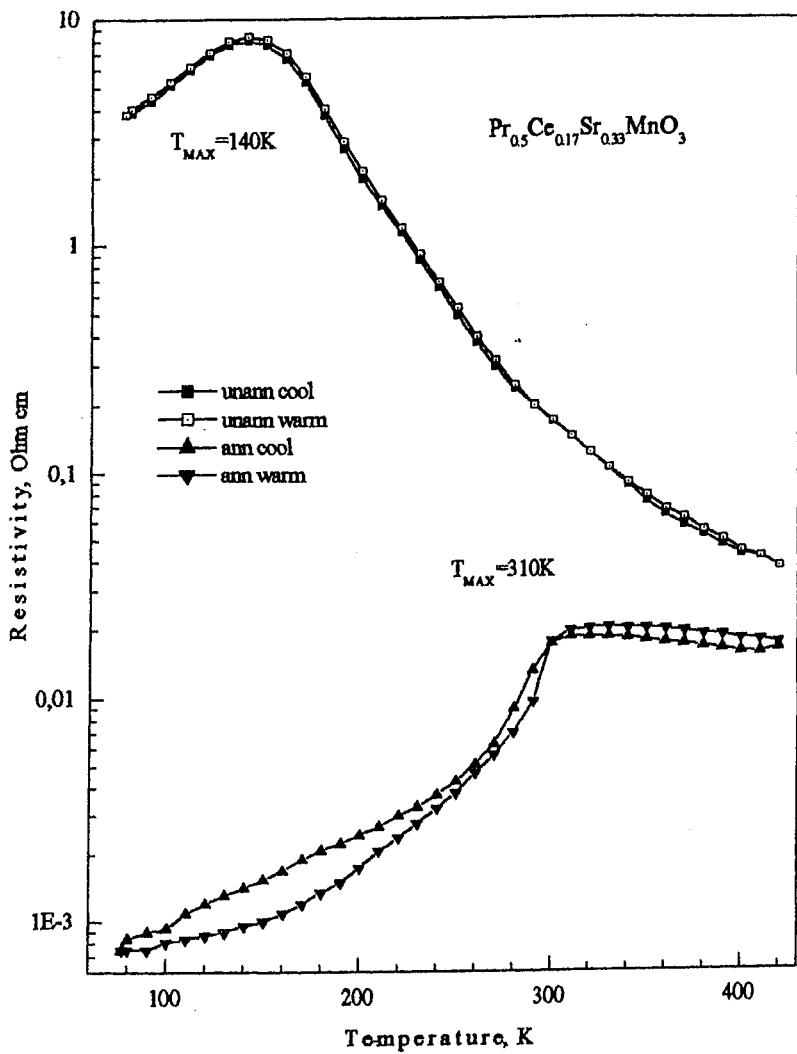


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ce}_{0.17}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ .

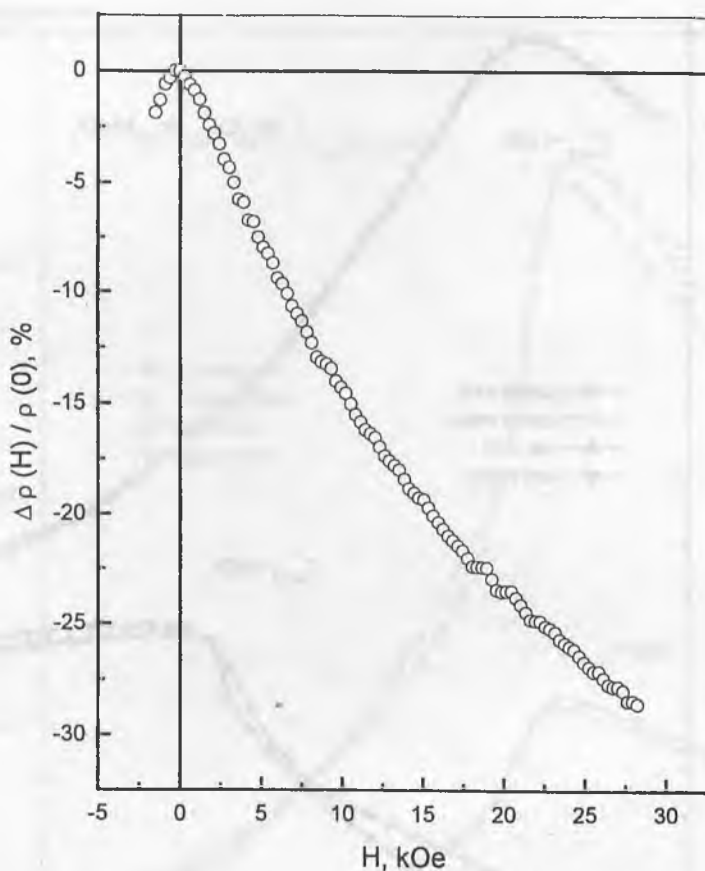


Рис. 4. Магнетосопротивление состава  $\text{Ce}_{0.37}\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  при  $T = 300$  К.

95 %  $\text{Ce}^{+3}$  и, соответственно, меньше примесной фазы флюорита (< 15 %).

По результатам измерений дифференциальной магнитной восприимчивости (рис. 1) как отожженных, так и неотожженных составов в интервале 77–380 К определены температуры  $T_C$  начала и окончания их перехода в ферромагнитное состояние (ФМС); по зависимостям удельного сопро-

тивления (рис. 2, 3) определены температуры  $T_{\max}$  характерных максимумов (таблица). Таким образом, усложнение состава привело к существенному повышению в синтезированных материалах значений  $T_C$ , близких к ожидаемым для системы  $\text{Ce}_y\text{Pr}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Исследования магнетосопротивления  $\rho(0) - \rho(H)/\rho(0)$  синтезированных материалов показали, что наибольшими значениями (рис. 4) обладает сплав  $\text{Ce}_{0.37}\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , в котором эффект КМС достигает ~30 % ( $H = 27\text{кЭ}$ ) при температуре  $T = 300\text{ К}$ .

Работа частично поддержана РФФИ, проект № 00-03-32476.

### Список литературы

1. Мелех Б. Т., Филин Ю. П., Бахарев В. И. и др. // Труды IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 150—161.
2. Мелех Б. Т., Филин Ю. П., Бахарев В. И. и др. // Тез. докл. Всеросс. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 2000. С. 235—236.
3. Перфильев Ю. Д. // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 3. С. 47—50.

## КРИТИКА КРИТИКИ ТЕОРИИ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ ДЕБАЯ

*В. Х. Козловский*

Показывается несостоятельность публикаций [1–3], в которых представляется как якобы принципиально неверное развитие Дебаем теории поляризации жидких диэлектриков. Автором публикаций допущено смешение рассмотренных Дебаем двух различающихся механизмов поляризации — ассоциации молекул, результатом которой может быть как увеличение, так и уменьшение средней составляющей дипольного момента молекулы, и действия на молекулы флуктуирующего эффективного поля с нулевым средним значением, приводящего к уменьшению составляющей дипольного момента. Различие этих механизмов элементарно показывается на одномерной модели поляризации, допускающей также элементарное рассмотрение дисперсии диэлектрической проницаемости.

В опубликованных работах [1–3] было подвергнуто критике развитие Дебаем теории поляризации полярных жидкостей, представленное в небольшой заметке [4]. Ввиду краткости изложения некоторые аспекты работы [4] остались недостаточно разъясненными, однако в статье Я. И. Френкеля и А. И. Губанова [5] представлено подробное рассмотрение предложенного механизма поляризации полярной жидкости, содержащее все необходимые разъяснения. Можно заметить, что аналогичный механизм поляризации полярного диэлектрика рассматривался также в работе Фаулера [6], так что нападки в [1–3] затрагивают все публикации [4–6]. Однако ознакомление с работами [1–3] показывает полную несостоятельность критики и непонимание ее автором физических вопросов поляризации полярных диэлектриков, либо же тенденциозность подхода к вопросу.

Опубликованию работы [4] предшествовало рассмотрение электрической поляризации, обусловленной ассоциацией молекул, в простейшем случае образованием молекулярных пар [7]. Дипольный момент пары может быть больше или

меньше дипольного момента отдельной молекулы и может заключаться в пределах от нулевого до удвоенного значений, что означало бы удвоение ориентационной поляризации вещества. Таким образом, возможно как уменьшение, так и увеличение ориентационной поляризации. В работе [4] рассматривается другой эффект — действие на молекулу флуктуирующих сил со стороны окружающих молекул, не входящих в ассоциат. Флуктуирующая сила должна быть добавлена к силе Лорентца, представляющей собой среднее значение силы со стороны окружения. Среднее значение флуктуирующей величины — нулевое, и это, согласно расчету, приводит к уменьшению ориентационной поляризации по сравнению со случаем действия только поля Лорентца. Может возникнуть вопрос — как в жидкости отличить молекулу, ассоциированную с данной, от молекулы, не входящей в ассоциат (в газе молекулы ассоциата расположены на взаимных расстояниях, много меньших расстоянии между молекулами)? В [7] представлено разъяснение этого вопроса — сила, действующая на данную молекулу со стороны ассоциированной с ней, закономерно изменяется с изменением ориентации данной молекулы, чем отличается от беспорядочно действующих сил со стороны неассоциированных молекул. Цитируем: «Множитель  $4\pi/3$  для постоянной внутреннего поля, который обеспечивает специальную форму уравнения (21), был получен при условии, что молекулы распределены совершенно беспорядочно. Но если между молекулами действуют силы, то эта беспорядочность нарушается, и тем заметнее, чем ближе молекулы располагаются друг к другу, то есть при более значительных плотностях. Это явление взаимного влияния мы можем, если вложить в термины широкий смысл, именовать ассоциацией.» (стр. 116—117).

Таким образом, для ассоциированной молекулы характерна согласованность в ориентациях или положениях входящих в нее молекул, сохраняющаяся в процессе движения. Собственно сама молекула представляет собой конгломерат атомов, отличающийся от другого конгломерата внутренней

согласованностью положений и движений, поэтому пока сохраняется понятие молекулы, может рассматриваться и явление ассоциации. Оба эффекта — ассоциация и флуктуирующее поле неассоциированных молекул могут присутствовать одновременно, и их совместное рассмотрение было предпринято в работе Пиекары [8], согласно которой рассматривается модель парной молекулы ассоциата, находящаяся во флуктуирующем поле. Несмотря на сложность расчета, он доведен до окончательной формулы поляризованности полярного диэлектрика и представляет полное решение вопроса применительно к парной ассоциации.

В работах [1–3] подвергается критике представление об изотропности флуктуирующего поля и предпринимаются расчеты поляризации применительно к преимущественной ориентации этого поля в направлении приложенного. Работа [1] начинается с бесосновательного утверждения: «Дебай подчеркивает, что ввиду малости внешних полей по сравнению с молекулярными можно считать, что внутреннее поле в разных точках жидкости, несмотря на частичную ориентацию молекул, распределено изотропно.» (стр. 275).

Однако в краткой заметке Дебая ничего не подчеркивается, поэтому приведенное сообщение содержит вымысел. Зато в [5] подчеркивается другое: «Всевозможные направления локального поля в любой точке мы будем считать равновероятными. Чтобы показать справедливость этого независимо от направления внешнего поля  $E_0$  и среднего поля в диэлектрике  $E$ , необходимо уяснить принципиальную разницу между локальным полем Дебая  $F$  и той частью эффективного поля  $E_e$ , которая создается за счет средней ориентации постоянных диполей диэлектрика. В создании поля  $F$  принимают участие случайно ориентированные диполи, поэтому направление его различно в разных точках пространства; при расчете же поля  $E_e$  принимается во внимание среднее значение проекции момента диполя на направление  $E_e$ , обусловленное наличием внешнего поля  $E_0$ , причем в случае однородного среднего поля направление  $E_e$  одинаково во всех точках. Преимущественная ориентация молекул цели-

ком учитывается полем  $E_e$ , поле же  $F$  определяет случайные отклонения ориентации молекул от средней, ввиду чего все направления его могут считаться равновероятными.» (стр. 85—86). Равновероятность всех направлений молекулярного поля Дебая следует из равенства нулю средней флуктуирующей силы и изотропности среды.

В среде с одним выделенным направлением поляризации молекулярное поле представлено двумя равными и противоположными векторами с одинаковой вероятностью направлений [6], так что среднее значение поля нулевое.

Представление об ориентированности молекулярного поля Дебая понадобилось автору [1—3] для того, чтобы показать возможность возрастания поляризации сравнительно со свободно вращающимися молекулами. Для этих целей приводится заимствованное из работы [8] рассмотрение поведения двух ассоциированных молекул, из которого следует возможность такого возрастания. Однако в работе [8] четко разделены эффект ассоциации молекул и эффект действия флуктуирующего поля, поэтому у читателя не возникает сомнений в отношении причин указанного возрастания.

То, что работы [1—3] не получили своевременно должной оценки и даже вошли в популярный курс [9], став средостением на пути развития науки о диэлектриках, видимо, обусловлено некоторыми неточностями в формулировках работы [5], на которых следует остановиться. Цитируем: «Теория Пьекара является математическим оформлением упомянутой выше гипотезы о соединении диполей жидкости в пары. Однако, если в случае газа еще имело бы смысл особо учесть поле «соседней» молекулы, с которой рассматриваемая молекула находится в данный момент в процессе соударения, то в случае жидкости, где все молекулы расположены вплотную и все ближайšie соседи более или менее равноправны, нет смысла выделять поле самой ближней из них.» (стр. 92).

Неточности состоят в том, что в газах ассоциаты находят ся не в процессе соударения, а в постоянной связи, а сближенность молекул в жидкости не исключает образования ас-

социатов. Ассоциация молекул реализуется, когда межатомные силы упорядочивают движение двух или большего числа молекул, причем с возрастанием плотности степень ассоциации возрастает, пока ассоциация не охватит всю систему, тогда система может трактоваться как ассоциированная молекула. В [5], видимо, имеется в виду эта ситуация, но возможны ей предшествующие.

Вторая неточность касается вопроса об ориентационной поляризации.

Цитируем:

«Поэтому приходится делать вывод, что нельзя распространить уравнение Клаузиуса—Мосотти или Лорентца на вещества с полярными молекулами, т. е. выражение  $E + (4\pi/3)P$  для эффективного поля неприменимо к случаю ориентации постоянных диполей. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующем параграфе. Во всяком случае приходится констатировать, что сегнетоэлектричество не может быть объяснено на основании теории Дебая, как это, например, пытался сделать И. В. Курчатов.» (стр. 76).

В следующем параграфе [5] излагается теория Онзагера [10], по поводу которой можно заметить следующее. По Онзагеру основная часть эффективного поля, действующего на молекулы, есть поле полости, то есть рассчитанное согласно правилам электростатики поле внутри сферической полости в диэлектрике (реактивное поле проявляет свое действие, только если молекула обладает упругой поляризуемостью). Как показано в работе Лундблада [11], для определения эффективного поля следует из макроскопического (электростатически определенного) поля вычесть поле молекулярного диполя, усредненное по шару с радиусом, равным межмолекулярному расстоянию. Это усредненное поле диполя пропорционально дипольному моменту молекулы, а усредненное по всем молекулам в единице объема представляет лорентцовский член в выражении эффективного поля, который, хотя на основании иных соображений, но появляется в выражении эффективного поля. Дополнительное замечание в отношении работы Онзагера было сделано в работе Кир-

квуда [12], отметившего, что поляризация среды вращающейся молекулой может иметь другое значение, если учесть эффекты релаксации — нежестких связей в образце.

Правдоподобно представление, что рассматриваемая молекула находится под действием среднего реактивного поля, что, по утверждению Онзагера, соответствует действию среднего поля Лорентца. Расчет чисто ориентационной поляризации с использованием этого представления приводит к формуле, близкой к формуле Дебая. Это несложно показать. С использованием обозначений Онзагера эффективное поле для диполя есть

$$\vec{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E} + 2 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\vec{r}_0}{a^3}.$$

Его средняя проекция на направление приложенного поля

$$\bar{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E + 2 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{r_0 \overline{\cos \nu}}{a^3}.$$

Из статистического распределения направлений диполя

$$\overline{\mu_0 \cos \nu} = \mu_0 L \left( \frac{\mu_0 \bar{E}_e}{kT} \right) = \frac{\mu_0^2 \bar{E}_e}{3kT} = \alpha \bar{E}_e.$$

Далее находятся  $\overline{\mu_0 \cos \nu}$ , ионная поляризация  $P = N \overline{\mu_0 \cos \nu}$  и ионная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi N \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \alpha}{1 - \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\alpha}{a^3}}.$$

Для сравнения с формулой Дебая рассчитываем

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N\alpha \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1}}{3 + \frac{4\pi N\alpha}{2\epsilon + 1} [2\eta - (2\eta - 3)\epsilon]}$$

где  $\eta = 1.92$  есть отношение объема куба к объему вписанного шара. Если  $\epsilon = 4.57$ , то квадратная скобка обращается в ноль, и диэлектрическая проницаемость практически удовлетворяет уравнению Дебая. Если диэлектрическая проницаемость превышает указанную величину, то квадратная скобка отрицательна, и критерий возникновения спонтанной поляризации становится более благоприятным для этого явления, а не исключает его. Электронная поляризация описывается уравнением Клаузиуса—Мосотти и легко учитывается. В свете замечания Кирквуда теория Онзагера не представляет принципиального прогресса сравнительно с расчетами Дебая. Поэтому теория поляризационных явлений в сегнетовой соли, основанная на модели вращающихся диполей, является определенным этапом исследования молекулярного механизма поляризационных явлений в этом соединении. Развитая впоследствии теория, основанная на модели пересекающихся через барьер протонов, от модели вращающихся диполей радикально не отличается, и оба механизма могут сосуществовать.

Другим существенным обстоятельством является то, что сохраняется возможность появления спонтанной поляризации в жидком состоянии, что не наблюдается. Разрешение этого затруднения можно видеть в дальнейшем развитии теории поляризации полярных диэлектриков, связанном с введением локального молекулярного поля. Появляющийся в теории поляризации редуцированный множитель при поляризуемости уменьшает такую до значений, исключающих появление спонтанной поляризации. Влиянием редуцированного множителя обусловлено исчезновение спонтанной поляризации в сегнетовой соли при отрицательных температурах. Если бы величина локального молекулярного поля

была более значительной, то спонтанная поляризация не возникала бы ни при каких температурах.

Причиной, по которой работы [1—3] не получили своевременной оценки, может быть также громоздкость математических расчетов, необходимых для рассмотрения поляризации согласно механизму вращающихся диполей, что приводит к выпадению из поля зрения физической стороны вопроса. Поэтому мы покажем проявление различных механизмов поляризации в одномерной модели, допускающей расчет элементарными средствами.

### 1. Поляризуемость системы двух ассоциирующихся диполей

Рассматриваются два взаимодействующих диполя, моменты которых величины  $p$  ориентируются параллельно или антипараллельно действующему полю  $E$ . При этом их взаимная ориентация может быть параллельной, либо антипараллельной, в первом случае энергия взаимодействия диполей есть  $-u$ , во втором случае  $u$ . При  $u > 0$  ассоциаты имеют преимущественно параллельную ориентацию, при  $u < 0$  антипараллельную. Системе присущи четыре состояния с энергиями:

- 1) диполи ориентированы по полю, энергия системы  $-u - 2pE$ ;
- 2) первый диполь ориентирован по полю, второй против, энергия системы  $u$ ;
- 3) первый диполь ориентирован против поля, второй по полю, энергия системы  $u$ ;
- 4) диполи ориентированы против поля, энергия системы  $-u + 2pE$ . Среднее значение момента первого диполя

$$\bar{p} = \frac{p \exp\left(\frac{u+2pE}{kT}\right) + p \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) - p \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) - p \exp\left(\frac{u-2pE}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{u+2pE}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) + \exp\left(\frac{u-2pE}{kT}\right)}$$

$$= p \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{2pE}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{2u}{kT}\right) + \operatorname{ch}\left(\frac{2pE}{kT}\right)}$$

В малом поле отсюда следует выражение поляризуемости диполя

$$\alpha = \frac{p^2}{kT} \cdot \frac{2}{1 + \exp\left(-\frac{2u}{kT}\right)}$$

Поляризуемость принимает значения:  $\alpha = 0$  для  $u = -\infty$  (жесткая связь антипараллельных диполей),  $\alpha = p^2/kT$  для  $u = 0$  (несвязанные диполи),  $\alpha = 2p^2/kT$  для  $u = \infty$  (жесткая связь параллельных диполей). Таким образом, ассоциация может приводить как к уменьшению, так и к увеличению поляризуемости по сравнению с отдельным диполем.

## 2. Диполь во флуктуирующем молекулярном поле

Согласно данной модели, диполь может ориентироваться по действующему полю и против него, кроме того, по и против действующего поля ориентировано флуктуирующее поле величины  $F$ , переориентации которого происходят достаточно медленно, так что диполь достигает равновесной ориентации при каждом его направлении. При совпадающих направлениях действующего и флуктуирующего полей среднее значение дипольного момента есть

$$\bar{p}_+ = p \operatorname{th} \frac{p(F+E)}{kT}$$

В случае противоположных направлений

$$\bar{p}_- = -p \operatorname{th} \frac{p(F-E)}{kT}.$$

Сложением обоих выражений с множителем 1/2 находится дипольный момент, усредненный по флуктуациям молекулярного поля

$$\langle p \rangle = \frac{p}{2} \left[ \operatorname{th} \frac{p(F+E)}{kT} - \operatorname{th} \frac{p(F-E)}{kT} \right].$$

В малых полях отсюда следует выражение поляризуемости

$$\alpha = \frac{p^2}{kT} \left( 1 - \operatorname{th}^2 \frac{pF}{kT} \right).$$

Действие флуктуирующего поля приводит к уменьшению поляризуемости.

### 3. Ассоциированная пара во флуктуирующем молекулярном поле

На основании приведенных выше расчетов можно записать выражение для усредненного по флуктуациям дипольного момента

$$\langle p \rangle = \frac{p}{2} \left[ \frac{\operatorname{sh} \frac{2p}{kT} (F+E)}{\exp \left( -\frac{2u}{kT} \right) + \operatorname{ch} \frac{2p}{kT} (F+E)} - \frac{\operatorname{sh} \frac{2p}{kT} (F-E)}{\exp \left( -\frac{2u}{kT} \right) + \operatorname{ch} \frac{2p}{kT} (F-E)} \right].$$

В малых полях отсюда следует выражение поляризуемости

$$\alpha = \frac{2p^2}{kT} \cdot \frac{1 + e^{-\frac{2u}{kT}} \operatorname{ch} \frac{2pF}{kT}}{\left( e^{-\frac{2u}{kT}} + \operatorname{ch} \frac{2pF}{kT} \right)^2}.$$

Для жесткой пары параллельных диполей отсюда следует значение

$$\alpha = \frac{2p^2}{kT} \left( 1 - \text{th}^2 \frac{2pF}{kT} \right),$$

которое может быть меньше или больше поляризуемости отдельного диполя. Таким образом, наблюдаемые случаи псевдения поляризации охватываются рассмотренными Дебаем механизмами.

Безосновательная критика теории локального поля дискредитирует также заслуживающую научного рассмотрения работу [13], в которой на основе механизма локального молекулярного поля рассчитывается комплексная поляризация полярного диэлектрика в переменном приложенном поле. Математическая сложность решения поставленной задачи побудила авторов рассмотреть случай небольших значений отношения энергии диполя в локальном поле к тепловой энергии и представить решение в виде разложения по степеням этого отношения. Однако в [4] установлено, что это отношение велико, поэтому в [13] сделана попытка рассмотреть другой предельный случай в предположении отсутствия влияния теплового движения на вращение диполя в сильном поле, что, однако, не соответствует факту сохранения температуры при любых значениях локального поля в выражении статической поляризации. Математические трудности не встречаются при рассмотрении одномерной модели, для которой, следуя расчетной процедуре работы [13], может быть получено точное решение кинетических уравнений поляризации в переменном поле.

Рассматривается стандартная модель иона в потенциальной яме с двумя минимумами энергии (1) и (2), расстояние между которыми  $2l$ , разделенных потенциальным барьером высоты  $U$ , частоту релаксационных перебросов через которую обозначим  $\nu_r$ . Введем локальное поле, приводящее к понижению минимума (2) на  $u_0$  и к такому же повышению минимума (1). Величина  $u_0$  может принимать оба знака с одинаковой вероятностью, так что в среднем энергии минимумов одинаковы. Приложим внешнюю силу  $f$  в направле-

нии от (1) к (2), тогда для вероятностей пребывания в минимумах  $w_1$  и  $w_2$  будем иметь кинетические уравнения

$$\frac{dw_1}{dt} = -v_r w_1 \exp \frac{u_0 + fl}{kT} + v_r w_2 \exp \left( -\frac{u_0 + fl}{kT} \right);$$

$$\frac{dw_2}{dt} = -\frac{dw_1}{dt}.$$

Полагая

$$w_1 = \frac{1}{2} (1 - v);$$

$$w_2 = \frac{1}{2} (1 + v),$$

для разности вероятностей получим уравнение

$$\frac{dv}{dt} = v_r \left[ (1 - v) \exp \frac{u_0 + fl}{kT} - (1 + v) \exp \left( -\frac{-u_0 + fl}{kT} \right) \right].$$

С точностью до первой степени по приложенной силе отсюда следует

$$\frac{dv}{dt} = 2v_r \left[ \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT} - v \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} + \frac{fl}{kT} \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} - v \frac{fl}{kT} \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT} \right].$$

Далее полагается

$$f = f_0 e^{i\omega t};$$

$$v = v_0 + v_1 e^{i\omega t},$$

где  $v_0$  удовлетворяет стационарному уравнению без приложенной силы

$$v_0 = \operatorname{th} \frac{u_0}{kT},$$

а  $v_1$  удовлетворяет уравнению

$$\left( i\omega + 2\nu_r \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} \right) v_1 = 2\nu_r \frac{f_0 l}{kT} \operatorname{sech} \frac{u_0}{kT}.$$

Таким образом,

$$v = \operatorname{th} \frac{u_0}{kT} + \frac{fl}{kt} \cdot \frac{1 - \operatorname{th}^2 \frac{u_0}{kT}}{1 + \frac{i\omega}{2\nu_r \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT}}}.$$

Эта величина усредняется по  $u_0$  (складываются значения  $v$  для противоположных знаков  $u_0$  с множителями  $1/2$ ), что приводит к исключению первого слагаемого. Частота релаксации растет с ростом величины молекулярного поля, в согласии с заключениями [13], однако ни при какой величине молекулярного поля температура не исключается из выражения частоты релаксации.

Чтобы избежать возможного упрека в том, что при интегрировании молекулярное поле принималось неизменным, а усреднение по направлениям молекулярного поля выполнено в конце расчетов (это соответствует малости периода приложенного поля сравнительно с периодом изменения молекулярного поля), произведем сначала усреднение по направлениям молекулярного поля, а затем интегрирование уравнений, как это предпринято в [5] (малость периода молекулярного поля сравнительно с периодом приложенного). Для выполнения расчета обозначим через  $v_+$  значение разности вероятностей при положительной величине  $u_0$ , а через  $v_-$  при отрицательной величине  $u_0$ . Для  $v_+$  уравнение установлено, а для  $v_-$  записываем таковое

$$\frac{dv_-}{dt} = 2\nu_r \left[ -\operatorname{sh} \frac{u_0}{kT} - v_- \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} + \frac{fl}{kT} \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} + v_- \frac{fl}{kT} \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT} \right].$$

Для скоростей изменения полусуммы и полуразности  $v_+$  и  $v_-$  находятся выражения

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (v_+ + v_-) = -v_r (v_+ + v_-) \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} + 2v_r \frac{fl}{kT} \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} - \\ - v_r (v_+ - v_-) \frac{fl}{kT} \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT};$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (v_+ - v_-) = 2v_r \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT} - v_r (v_+ - v_-) \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} - \\ - v_r (v_+ + v_-) \frac{fl}{kT} \operatorname{sh} \frac{u_0}{kT}.$$

Далее отыскивается установившийся режим, отвечающий периодически изменяющейся приложенной силе, причем в нулевом приближении установившееся решение есть

$$(v_+ + v_-)_0 = 0;$$

$$(v_+ - v_-)_0 = 2 \operatorname{th} \frac{u_0}{kT}.$$

В первом приближении полагается

$$f = f_0 e^{i\omega t};$$

$$\frac{1}{2} (v_+ + v_-)_1 = V_0 e^{i\omega t}$$

и для  $V_0$  находится

$$V_0 = \frac{fl}{kT} \cdot \frac{1 - \operatorname{th}^2 \frac{u_0}{kT}}{1 + \frac{i\omega}{2v_r \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT}}},$$

что совпадает с полученным ранее результатом,

Таким образом, операции усреднения по направлениям молекулярного поля и интегрирования по времени коммутативны. Основной результат состоит в демонстрации вида релакционного множителя для времени релаксации

$$\left( \operatorname{ch} \frac{u_0}{kT} \right)^{-1}$$

Из изложенного ясно, что работы Дебая по развитию теории поляризации полярных диэлектриков проливают свет на ряд сторон этого явления, и их следует оградить от беспринципной «принципиальной» критики.

### Список литературы

1. *Аисельм А. И.* Критика теории внутреннего поля Дебая // Журн. экп. теор. физики. 1942. Т. 12. № 7—8. С. 274—280.
2. *Аисельм А. И.* К теории поляризации дипольных жидкостей // Журн. экп. теор. физики. 1943. Т. 13. № 11—12. С. 432—436.
3. *Anselm A.* On the theory of the Polarization of polar liquids (A critique of the Debye Theory of the internal field) // Acta Physicochimica URSS. 1943. V. 18. № 6. P. 499—513.
4. *Debye P.* Der Rotationszustand von Molekeln in Flüssigkeiten // Phys. ZS. 1935. B. 36. H. 3. S. 100—101.
5. *Френкель Я. И., Губанов А. И.* Современное состояние теории поляризации диэлектриков // Успехи физических наук. 1940. Т. 24. № 1. С. 68—121.
6. *Fowler R. H.* A theory of the Rotation of Molecules in Solids and of the Dielectric Constant of Solids and Liquids // Proc. Roy. Soc. A. 1935. V. 149. P. 1—28.
7. *Debye P., Sack H.* Theorie der elektrischen Molekulareigenschaften // Handbuch d. Radiolog. Leipzig, 1934. B. 6. T. 2. S. 69—204.
8. *Piekara A.* Über den Kopplungszustand von Molekulan in Flüssigkeit // Acta Physica Polonica. 1937. B. 6. № 2. S. 130—143.
9. *Сканиви Г. И.* Физика диэлектриков. Область слабых полей. М.—Л.: Энергия, 1949.
10. *Onsager L.* Electric Moments of Molecules in Liquids // Journ. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486—1493.
11. *Lundblad R.* Über einige Grundbegriffe in der Optik dispergierenden Medien // Annalen der Phys. 1918. B. 37. H. 3. S. 183—202.
12. *Kirkwood J. G.* The dielectric polarization of polar liquids // Journ. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 10. P. 911—919.
13. *Debye P., Ramm W.* Hochfrequenzverluste und quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten // Annalen der Phys. 1937. B. 28. H. 1. S. 28—34.

## ДИНАМО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИПОЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

*В. Х. Козловский*

Дипольные молекулы, входящие в состав кристаллической решетки, как и атомы, совершают тепловые колебания. Если диполи жесткие, то колебания являются вращательными (ориентационными) и формируют распространяющиеся по кристаллу волны вращательных качаний [1]. Диэлектрическая проницаемость их рассчитывается согласно механизму упругих поворотов диполей [2]. Существуют кристаллы, допускающие в кристаллической структуре перемены равновесных ориентаций молекулы, которые реализуются выше определенной температуры, и эти изменения в характере молекулярных движений проявляются в особенностях теплоемкости и диэлектрической проницаемости [3—5]. Как отмечено [6], такой вид молекулярного движения приводит к появлению флуктуирующей добавки к среднему значению эффективного поля, представляемому формулой Лорентца. Такой флуктуирующей добавкой является молекулярное поле [7], которое, ввиду изотропности жидкости, принимает с равной вероятностью любое направление. Сходные расчеты были выполнены для кристаллов [8], причем были приняты во внимание ориентации определенных кристаллографических направлений флуктуирующего поля, и результат оказался аналогичным — редукция диэлектрической проницаемости, происходящая от сокращения области движения диполя до прилегающей к направлению поля.

Флуктуирующее поле является только одним из факторов, вызывающих закрепление диполя, возможно также существование стационарных ловушек, не изменяющих своих положений и расположенных вдоль кристаллографических направлений. Находясь в такой ловушке, диполь совершает вращательные колебания, а по выходе из ловушки — случайные вращательные блуждания. Применительно к движению молекул жидкости такой вид движения получил наименование колебательно-диффузионного [9], по характеру ис-

пользуемых для его описания математических средств он может быть назван динамо-статистическим (причинно-случайным в философском плане). На это движение налагается обусловленное флуктуирующим полем, возможно, принимающим с одинаковой вероятностью любое из направлений (эти вероятности могут и различаться, но должно обеспечиваться требование, что среднее значение флуктуирующего поля нулевое).

В настоящей работе рассчитывается поляризуемость согласно модели вращающегося диполя во внешнем поле, и при некоторых ориентациях потенциальная энергия близкого действия обладает достаточно выраженным минимумом. Параметры модели таковы, что за время воздействия на объект (время эксперимента) диполь пробегает полный телесный угол, совершая колебания в минимумах и случайные блуждания между ними. Вводим сферическую систему координат с углами  $\varphi$ ,  $\nu$  и приложенное (фактически действующее) поле  $E$  направляем вдоль оси  $z$ . Максимальную величину вращательного момента обозначим  $M$ , так что потенциальная энергия диполя в поле

$$U_e = -M \cos \nu. \quad (1)$$

Положение ловушки номера  $n$  характеризуется углами  $\varphi_n$ ,  $\nu_n$  в окрестности которых диполь является упругим изотропным вибратором, энергия которого

$$U_n = -U_0 + \frac{K}{2} \sin^2 \nu_n (\varphi - \varphi_n)^2 + \frac{K}{2} (\nu - \nu_n)^2, \quad (2)$$

где  $K$  — коэффициент вращательной упругости. Полагаем, что интервал углов, в пределах которого реализуется ловушка, весьма мал, то есть изменение потенциальной энергии при изменении угла на единицу намного превосходит энергию теплового движения  $kT$ , и расчеты проводятся при выполнении неравенства

$$\frac{kT}{K} \ll 1. \quad (3)$$

Рассмотрение поведения диполя в ловушке будет последовательно при использовании динамической методики [10]. Для гармонических колебаний результаты расчета по динамической методике и с привлечением статистического распределения совпадают, для ангармонических колебаний это не имеет места (ангармонические системы обнаруживают скачки в движении при непрерывном изменении параметров внешних воздействий). Имея в виду некоторые обобщения, рассмотрим движение в ловушке по динамической методике, а движение между ловушками — с использованием статистического распределения. Полагается, что положение ловушек определяется структурой вещества и в полях, далеких от пробивных, от таковых не зависит. Случай, когда положение ловушек меняется от действия слабых полей, требует отдельного рассмотрения.

В области ловушки  $n$  производим разложение,

$$\cos v = \cos v_n - \sin v_n (v - v_n) - \frac{1}{2} \cos v_n (v - v_n)^2. \quad (4)$$

Энергия диполя в ловушке как сумма (1) и (2) с учетом (4) есть

$$U_{en} = -(U_0 + M \cos v_n) + M \sin v_n (v - v_n) + \frac{K}{2} \sin^2 v_n (\varphi - \varphi_n)^2 + \frac{1}{2} (K + M \cos v_n) (v - v_n)^2. \quad (5)$$

Малость амплитуды колебаний позволяет полагать траекторию плоской кривой, а величины  $\sin v_n (\varphi - \varphi_n)$  и  $v - v_n$  линейными перемещениями на сфере единичного радиуса, которые происходят вдоль координатных осей локальной декартовой системы. Обозначаем

$$\xi_n = \sin v_n (\varphi - \varphi_n);$$

$$\eta_n = v - v_n$$

и учитываем, что нет извне отклоняющего действия вдоль параллели, поэтому переменная  $\xi_n$  совершает колебания относительно минимума потенциальной энергии, а вдоль ме-

ридиана диполь подвергается действию приложенного поля. Обе переменные между собой не связаны и в соответствии с динамической методикой полагаем

$$\begin{aligned}\xi_n &= u_\varphi \theta_1(t); \\ \eta_n &= \sigma + u_\nu \theta_2(t),\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$\begin{aligned}\bar{\theta}_1 &= \bar{\theta}_2 = 0; \\ \bar{\theta}_1^2 &= \bar{\theta}_2^2 = 1,\end{aligned}$$

а  $u_\varphi$ ,  $u_\nu$  представляют собой среднеквадратичные отклонения от средних значений. Средняя потенциальная энергия приобретает вид

$$\begin{aligned}\bar{U}_{en} &= -(U_0 + M \cos \nu_n) + M \sin \nu_n \sigma + \frac{K}{2} u_\varphi^2 + \\ &+ \frac{1}{2} (K + M \cos \nu_n) (\sigma^2 + u_\nu^2).\end{aligned}\quad (7)$$

Динамические уравнения

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{U}_{en}}{\partial \sigma} &= 0; \\ u_\varphi \frac{\partial \bar{U}_{en}}{\partial U_\varphi} &= kT; \\ u_\nu \frac{\partial \bar{U}_{en}}{\partial U_\nu} &= kT\end{aligned}\quad (8)$$

следующие

$$\begin{aligned}M \sin \nu_n + (K + M \cos \nu_n) \sigma &= 0; \\ K u_\varphi^2 &= kT; \\ (K + M \cos \nu_n) u_\nu^2 &= kT.\end{aligned}\quad (9)$$

Простота системы, составленной из двух независимых гармонических вибраторов, позволяет записать соотношения (9) на основе элементарного рассмотрения с привлечением теоремы вириала без применения общей методики. Из (4) и (9), удерживая линейные по вращательному моменту слагаемые, находим среднее значение косинуса угла наклона диполя к полю

$$\overline{\cos v^n} = \left(1 - \frac{kT}{2K}\right) \cos v_n + \frac{M}{K} \left[1 - \left(1 - \frac{kT}{2K}\right) \cos^2 v_n\right]. \quad (10)$$

Из (7) и (9), удерживая линейные по моменту слагаемые, находим среднее значение потенциальной энергии иона в ловушке

$$\overline{U}_{en} = -(U_0 + M \cos v_n) + kT. \quad (11)$$

Энтропия пропорциональна логарифму величины области, занятой движением, которая определяется произведением амплитуд колебаний обеих переменных

$$S_n = k \ln (g u_\varphi u_v) = k \ln \left( g \frac{kT}{\sqrt{K(K + M \cos v_n)}} \right), \quad (12)$$

где  $g$  — постоянная, которая в динамической теории произвольна, в данном вопросе рассмотрения комбинированного движения будет определена далее. Свободная энергия находится из (11) и (12)

$$F_{en} = \overline{U}_{en} - TS_n = -(U_0 + M \cos v_n) + kT - kT \ln \left[ g \frac{kT}{\sqrt{K(K + M \cos v_n)}} \right]. \quad (13)$$

Постоянная  $g$  определяется из требования, чтобы для гармонического вибратора с потенциальной энергией вида  $U = \frac{c}{2} x^2$  статистический интеграл

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2}{2kT}} dx = \sqrt{2\pi kT/c}$$

совпадал с динамически рассчитанной величиной. По теореме вириала  $x^2 = \frac{kT}{c}$  и

$$F = \bar{U} - kT \ln(g_1 \sqrt{x^2}) = \frac{kT}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(g_1^2 \frac{kT}{c}\right).$$

Отсюда

$$z = \exp\left(\frac{F}{kT}\right) = \sqrt{\frac{g_1^2 kT}{ec}}$$

и из сопоставления получается  $g_1 = \sqrt{2\pi e}$  из расчета на одну степень свободы, а для двух степеней свободы будем иметь  $g = 2\pi e$ .

Если в выражении статистического среднего какой либо величины  $\omega$

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \omega \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}$$

выделить из пространства области  $(n)$ , то среднее представится как

$$\langle \omega \rangle = \frac{\sum_n \int_{(n)} \omega \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV + \int_{(')} \omega \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}{\sum_n \int_{(n)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV + \int_{(')} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}.$$

Если в областях пространства ( $n$ ) система существует длительно, так что представляет состояние, описываемое своими термодинамическими функциями, то может быть положено

$$\int_{(n)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV = \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right).$$

Тогда

$$\langle w \rangle = \frac{\sum_n \bar{w}^n \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right) dV + \int_{(V)} w \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}{\sum_n \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right) dV + \int_{(V)} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV}. \quad (14)$$

Это выражение может быть использовано, если в выделенных областях движение подчинено динамическим закономерностям и представлено средними характеристиками. Вводим обозначение

$$f = \frac{kT}{2K} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right). \quad (15)$$

На основании (13), удерживая линейные по моменту слагаемые, находим

$$\exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) = 4\pi f \left[ 1 + \frac{M}{kT} \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \cos v_n \right]; \quad (16)$$

$$\overline{\cos v}^n \exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) = 4\pi f \left\{ \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \cos v_n + \frac{M}{kT} \left[ \frac{kT}{K} \left( 1 - \frac{2kT}{K} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K} \right)^2 \right) \cos^2 v_n \right] \right\}. \quad (17)$$

Если угловые размеры ловушек малы, то статистический интеграл может быть распространен на все пространство переменных, тогда, как известно, с точностью до линейных по моменту членов

$$\iint \left[ \exp \left( \frac{M}{kT} \cos v \right) \right] \sin v \, d\varphi \, dv = 4\pi; \quad (18)$$

$$\iint \left[ \exp \left( \frac{M}{kT} \cos v \right) \right] \cos v \sin v \, d\varphi \, dv = 4\frac{\pi}{3} \frac{M}{kT}. \quad (19)$$

Находим

$$\langle \cos v \rangle = \frac{fN \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \overline{\overline{\cos v_n}}}{fN + 1 + 3 \frac{M}{3kT} fN \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \overline{\overline{\cos v_n}} + \frac{M}{3kT} \left[ 3fN \left[ \frac{kT}{K} + \left( 1 - \frac{2kT}{K} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K} \right)^2 \right) \overline{\overline{\cos^2 v_n}} \right] + 1 \right]}{fN + 1 + 3 \frac{M}{3kT} fN \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \overline{\overline{\cos v_n}}}, \quad (20)$$

где  $N$  — число ловушек и  $\overline{\overline{\cos v_n}}$  — среднее косинуса угла всех ловушек.

Для выделения из дроби линейного члена удобно пользоваться соотношением

$$\frac{A + B\varepsilon}{C + D\varepsilon} = \frac{A}{C} - \frac{A}{B} \frac{C}{D} \frac{\varepsilon}{C^2}, \quad \varepsilon \ll 1.$$

Тогда в линейном по моменту приближении будем иметь

$$\langle \cos v \rangle = \frac{fN}{fN + 1} \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \overline{\overline{\cos v_n}} - \frac{M}{3kT} (fN + 1)^{-2} \left[ 3 (fN)^2 \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right)^2 \left( \overline{\overline{\cos v_n}} \right)^2 - (fN + 1) \left[ 3fN \left( \frac{kT}{K} + \left\{ 1 - \frac{2kT}{K} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K} \right)^2 \right\} \overline{\overline{\cos^2 v_n}} \right) + 1 \right] \right]. \quad (21)$$

Если ловушки расположены так, что спонтанный момент в направлении поля отсутствует:

$$\overline{\overline{\cos v_n}} = 0, \quad (22)$$

то из (21) следует

$$\langle \cos \nu \rangle = \frac{M}{3kT} (fN + 1)^{-1} \left[ 3fN \left[ \frac{kT}{K} + \left( 1 - \frac{2kT}{K} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K} \right)^2 \right) \overline{\cos^2 \nu_n} \right] + 1 \right]. \quad (23)$$

В качестве примера рассмотрим случай двух ловушек, расположенных на полюсах ( $\nu_1 = 0$ ;  $\nu_2 = \pi$ ). Из (23) следует

$$\langle \cos \nu \rangle = \frac{M}{3kT} (2f + 1)^{-1} \left[ 6f \left( 1 - \frac{kT}{K} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K} \right)^2 \right) + 1 \right]. \quad (24)$$

Если связь диполя в ловушке достаточно сильная ( $f$  велико), то (24) переходит в выражение

$$\langle \cos \nu \rangle = \frac{M}{kT} - \frac{M}{K} \left( 1 - \frac{3kT}{4K} \right), \quad (25)$$

которое может вызвать иллюзию, что вращательная упругость отрицательна. Однако вращательная упругость играет здесь косвенную роль, существенно, что на положительном полюсе упругие колебания уменьшают величину проекции диполя на направление поля, на отрицательном полюсе увеличивают. При действии поля вероятность пребывания диполя в положительном полюсе больше, чем в отрицательном, отчего преобладает уменьшение проекции. Этот эффект исчезает, если ловушки в любом числе расположены на экваторе ( $\nu_n = \pi/2$ ), тогда

$$\langle \cos \nu \rangle = (Nf + 1)^{-1} \frac{M}{3kT} + \frac{Nf}{Nf + 1} \frac{M}{K}. \quad (26)$$

Приведем результат для случая, когда ловушки в большом числе расположены однородно по углам, тогда  $\overline{\cos^2 \nu_n} = \frac{1}{3}$  и из (23) следует

$$\langle \cos \nu \rangle = \frac{M}{3kT} + \frac{Nf}{Nf+1} \left( 1 + \frac{3kT}{4K} \right) \frac{M}{3K}. \quad (27)$$

Здесь упругость также вносит положительный вклад в поляризацию, хотя меньший, чем в случае экваториального расположения.

Можно рассмотреть модель флуктуирующего поля Дебая, для чего полагается присутствующей одна ловушка в произвольном положении, которое существует длительное, но ограниченное время и в течение эксперимента однородно распределяется по углам. Для одной ловушки, параметры которой отмечаются штрихом, формула (21) переходит в следующую

$$\begin{aligned} \langle \cos \nu \rangle = & \frac{f_0}{f_0+1} \left( 1 - \frac{kT}{2K} \right) \cos \nu_0 - \\ & - \frac{M}{3kT} (f_0+1)^{-2} \left[ 3f_0^2 \left( 1 - \frac{kT}{2K_0} \right)^2 \cos^2 \nu_0 - \right. \\ & \left. - (f_0+1) \left[ 3f_0 \left( \frac{kT}{K_0} + \left\{ 1 - \frac{2kT}{K_0} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K_0} \right)^2 \right\} \cos^2 \nu_0 \right) + 1 \right] \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Усреднение по всем углам  $\nu'$  приводит к результату

$$\begin{aligned} \langle \cos \nu \rangle = & \frac{M}{3kT} (f_0+1)^{-2} \left[ f_0^2 \frac{2kT}{K_0} \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{kT}{K_0} \right) + \right. \\ & \left. + f_0 \left( 2 + \frac{kT}{K_0} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K_0} \right)^2 \right) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Ввиду неравенства (3) коэффициент при  $f_0$  в числителе мало отличается от двух, коэффициент при  $f_0^2$  существенно меньше единицы, поэтому результат (29) демонстрирует редуционный эффект — снижение поляризации по сравнению со свободно вращающимся диполем, особенно выраженное при больших значениях  $f_0$ . Редукция обусловлена тем, что, пребывая постоянно в пределах одной ловушки, диполь в незначительной степени перемещается под действием при-

ложенного поля. Движение самой ловушки, не сопровождаемое выходом из нее диполя, не вносит существенных изменений в ситуацию, о чем свидетельствует формула (28) для неподвижной ловушки, также показывающая редукцию. Таковой нет при наличии множества ловушек, между которыми возможны переходы, при которых на движение диполя влияет приложенное поле.

Рассмотрим кратко влияние флуктуационной ловушки на поляризацию в модели множественных фиксированных ловушек. Для этого в систему имеющихся ловушек вводится еще одна ловушка, параметры которой отмечаются штрихом, тогда для среднего косинуса угла наклона диполя записывается выражение

$$\begin{aligned} \overline{\cos v^0} \exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right) + \sum_n \overline{\cos v^n} \exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) \\ \langle \cos v \rangle = \frac{\exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right) + \sum_n \exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) + \iiint \left[ \exp\left(\frac{M}{kT} \cos v\right) \right] \sin v \, dv}{\exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right) + \sum_n \exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) + \iiint \left[ \exp\left(\frac{M}{kT} \cos v\right) \right] \sin v \, dv} + \\ + \frac{\iiint \left[ \exp\left(\frac{M}{kT} \cos v\right) \right] \cos v \sin v \, dv}{\exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right) + \sum_n \exp\left(-\frac{F_{en}}{kT}\right) + \iiint \left[ \exp\left(\frac{M}{kT} \cos v\right) \right] \sin v \, dv}. \quad (30) \end{aligned}$$

Первое слагаемое в числителе обуславливает появление нового слагаемого в выражении среднего косинуса, которое на основании (16), (17) при учете (22) представляется в виде

$$\frac{f_0 \left[ \left(1 - \frac{kT}{2K_0}\right) \cos v_0 + \frac{M}{kT} \left( \frac{kT}{K_0} + \left[1 - \frac{2kT}{K_0} + \frac{3(kT)^2}{4(K_0)^2}\right] \cos^2 v_0 \right) \right]}{f_0 \left[ 1 + \frac{M}{kT} \left(1 - \frac{kT}{2K_0}\right) \cos v_0 \right] + Nf + 1}. \quad (31)$$

Далее выделяется линейное по моменту слагаемое, усредняется по углу и после некоторых преобразований из (31) получаем

$$\frac{2M}{3K_0} \frac{f_0^2}{(f_0 + Nf + 1)^2} \left( 1 + \frac{1}{4} \frac{kT}{K_0} \right) + \frac{M}{3kT} \frac{f_0(Nf + 1)}{(f_0 + Nf + 1)^2} \left[ 1 + \frac{kT}{K_0} + \frac{3}{4} \left( \frac{kT}{K_0} \right)^2 \right]. \quad (32)$$

Если  $f_0 \gg f$ , то отмечается редуционный эффект, так как первое слагаемое вместо ориентационной представляет меньшую по величине упругую поляризацию (в таком виде может быть представлено первое слагаемое (29)), а второе слагаемое (32) невелико. Остальные слагаемые числителя (30) приводят к выражению (23), где в знаменателе как слагаемое присутствует  $f_0$ , отчего дробь будет невелика. Если флуктуирующая ловушка не превышает по глубине остальные, то редуция не будет выражена. Можно полагать, что если флуктуация заключается в существенном изменении структуры (является гетерофазной), то закрепление иона флуктуацией и редуция поляризации будут достаточно выражены. Поэтому спонтанно поляризованное состояние в жидкости не реализуется.

Отойдем теперь от представления, что колебания диполя относительно определенных ориентаций являются гармоническими и примем во внимание, что диполи являются ангармоническими вибраторами. В простейшей одномерной модели потенциальная энергия представляется полиномом шестой степени (вообще степень полинома может быть больше, и его изображение сложным)

$$U = \frac{1}{2} cx^2 + \frac{1}{4} bx^4 + \frac{1}{6} gx^6; \quad c > 0; \quad b < 0; \quad g > 0, \quad (33)$$

график которого представлен на рис. 1, где  $x$  — линейное перемещение конца диполя. При небольшом запасе кинетической энергии диполь совершает близкие к гармоническим колебания около исходного центрального положения. При росте этой энергии происходит скачкообразное увеличение амплитуды колебаний, при последующем ее уменьшении об-

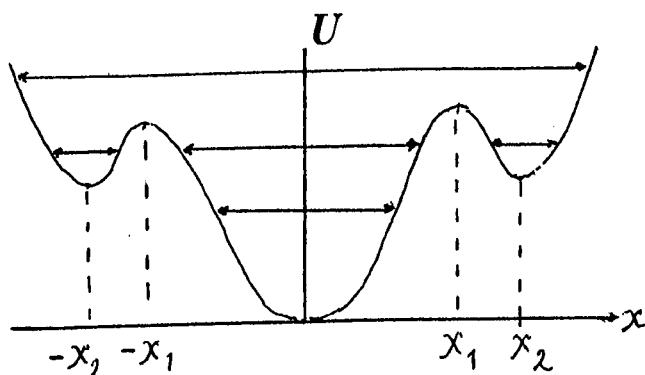


Рис. 1.

ласть движения распадается на три — область колебаний около исходного центрального положения и две области по обе стороны от центрального положения. Абсциссы экстремумов потенциальной энергии находятся из уравнения

$$\frac{dU}{dx} = cx + bx^3 + gx^5 \quad (34)$$

и представляются формулами

$$x = 0;$$

$$x = \sqrt{\frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4cg}}{2g}} \quad (35)$$

$$b^2 > 4cg.$$

Для рассмотрения колебательных состояний используем динамическую процедуру, полагая  $x = s + u\theta(t)$ , и отсюда

$$x^2 = s^2 + u^2\theta^2;$$

$$x^4 = s^4 + 4s^3u\theta + 6s^2u^2\theta^2 + 4su^3\theta^3 + u^4\theta^4;$$

$$x^6 = s^6 + 6s^5u\theta + 15s^4u^2\theta^2 + 20s^3u^3\theta^3 + 15s^2u^4\theta^4 + 6su^5\theta^5 + u^6\theta^6.$$

Усредняем по времени

$$\begin{aligned}\bar{x}^2 &= s^2 + u^2; \\ \bar{x}^4 &= s^4 + 6s^2u^2 + u^4\bar{\theta}^4; \\ \bar{x}^6 &= s^6 + 15s^4u^2 + 15s^2u^4\bar{\theta}^4 + u^6\bar{\theta}^6\end{aligned}$$

и находим среднюю потенциальную энергию

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{c}{2} (s^2 + u^2) + \frac{1}{4} b (s^4 + 6s^2u^2 + u^4\bar{\theta}^4) + \\ &+ \frac{1}{6} g (s^6 + 15s^4u^2 + 15s^2u^4\bar{\theta}^4 + u^6\bar{\theta}^6).\end{aligned}\quad (36)$$

Уравнения средних характеристик движения

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial s} = cs + bs^3 + 3bsu^2 + gs^5 + 10gs^3u^2 + 5gsu^4\bar{\theta}^4 = 0; \quad (37)$$

$$\begin{aligned}u \frac{\partial \bar{U}}{\partial u} &= cu^2 + 3bs^2u^2 + bu^4\bar{\theta}^4 + 5gs^4u^2 + \\ &+ 10gs^2u^4\bar{\theta}^4 + gu^6\bar{\theta}^6 = kT.\end{aligned}\quad (38)$$

Из (37) следует существование centrosимметричных колебаний, определяемых соотношениями

$$s = 0; \quad (39)$$

$$cu^2 + bu^4\bar{\theta}^4 + gu^6\bar{\theta}^6 = kT. \quad (40)$$

График амплитудной зависимости температуры представлен на рис. 2. Прохождение точки  $M_1$  при подъеме температуры означает преодоление потенциального максимума рис. 1, отчего амплитуда скачкообразно возрастает. При последующем охлаждении происходит распад движения на три области, левая и правая из которых являются метастабильными. Такие состояния описываются решениями, для которых  $s \neq 0$ , но в их анализе здесь нет необходимости, поскольку для описания движения в боковых минимумах достаточно представить потенциальную кривую полиномом третьей степени, а исследование такой модели произведено в [11].

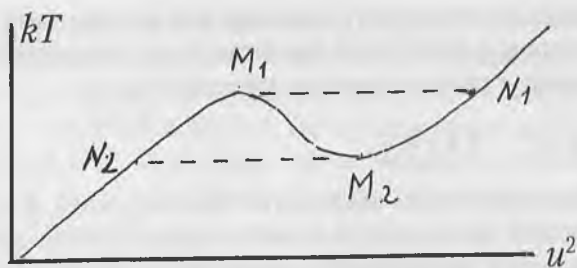


Рис. 2.

Абсциссы экстремальных точек кривой рис. 2 представляются формулами

$$u_M^2 = \frac{\bar{\theta}^4}{3\bar{\theta}^6 g} \left( -b \mp \sqrt{b^2 - 3\frac{\bar{\theta}^6}{(\bar{\theta}^4)^2} cg} \right). \quad (41)$$

Условием существования экстремальных точек является неравенство

$$b^2 > 3\frac{\bar{\theta}^6}{(\bar{\theta}^4)^2} cg, \quad (42)$$

по виду отличающееся от (35), хотя физически они должны совпадать. Для численного сравнения необходимо располагать значениями средних степеней колебательной функции  $\theta(t)$ . Если в простейшем случае представить ее синусоидой, квадрат которой нормирован на единицу

$$\theta(t) = \sqrt{2} \sin \omega t, \quad (43)$$

то находятся следующие значения

$$\bar{\theta}^4 = \frac{3}{2}; \quad \bar{\theta}^6 = \frac{5}{2}, \quad (44)$$

тогда коэффициент в (42) равен  $10/3$  и не достигает значения 4. Следовательно, надо учесть отклонение колебатель-

ной функции от чисто синусоидальной и можно пытаться на четверти периода колебаний представить ее степенной функцией времени с положительным показателем

$$\theta(t) = At^m; \quad 0 \leq t \leq \tau. \quad (45)$$

Полупериод синусоиды заменяется пикообразной функцией, изображающей вхождение в потенциальную яму и выход из нее (следующий полупериод соответствует другой заполняемой потенциальной яме). Условие нормировки на единицу квадрата колебательной функции

$$\bar{\theta}^2 = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A^2 t^{2m} dt = \frac{A^2}{2m+1} \tau^{2m} = 1 \quad (46)$$

позволяет представить колебательную функцию в виде

$$\theta(t) = \sqrt{2m+1} \left(\frac{t}{\tau}\right)^m. \quad (47)$$

Отсюда следует

$$\bar{\theta}^4 = \frac{(2m+1)^2}{4m+1};$$

$$\bar{\theta}^6 = \frac{(2m+1)^3}{6m+1}; \quad (48)$$

$$\text{и } \frac{3\bar{\theta}^6}{(\bar{\theta}^4)^2} = 3 \frac{(4m+1)^2}{(2m+1)(6m+1)}. \quad (49)$$

Можно показать, что

$$\frac{3\bar{\theta}^6}{(\bar{\theta}^4)^2} - 4 = -\frac{8m+1}{(2m+1)(6m+1)} \leq 0, \quad (50)$$

причем знак равенства реализуется в пределе  $m \rightarrow \infty$ , что соответствует резко выраженному ангармонизму — пребыванию на вершине барьера. Существенными для настоящего

рассмотрения являются точки  $N_2$  и  $M_2$ , по достижении первой из которых происходит забрасывание диполя в метастабильное положение, из которого совершается диффузионное движение к другой ловушке. По прохождении точки  $M_2$  происходит переход в ловушку, где совершаются вращательные колебания. Скачок из точки  $M_1$  в  $N_1$  можно, видимо, связать с ориентационным испарением, которое для кристаллов остается абстрактной возможностью. Температурный интервал, в котором реализуется колебательно-диффузионное движение, заключен между точками  $N_2$  и  $M_1$  или  $N_1$  и  $M_2$ . Достижение соответствующих точек проявляется в особенностях физических свойств кристалла. Температурные особенности теплоемкости и диэлектрической проницаемости, а также изменения структуры кристаллов, допускающих повороты молекулярных диполей, наблюдались в экспериментах и рассматривались теоретически [12, 13].

### Список литературы

1. Френкель Я. И. О вращении дипольных молекул в твердых телах // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. № 9. С. 902—910.
2. Скапанви Г. И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. М.—Л.: Энергия, 1949.
3. Simon F., Simpson C. Die Kristallstruktur des Chlorwasserstoffes // ZS. Phys. 1924. B. 21. H. 3. S. 168—177.
4. Cone R. M., Denison C. H., Kemp J. D. The Dielectric Constant of Hydrogen Chlorid from 85 to 165 K // Journ. of the American Chemical Society. 1931. V. 53. № 4. P. 1278—1282
5. Курчатов И., Щепкин Г. Диэлектрическая постоянная твердого HCl // ЖЭТФ. 1932. Т. 2. № 4. С. 245—253.
6. Френкель Я. И., Губанов А. И. Современное состояние теории поляризации диэлектриков // УФН. 1940. Т. 24. № 1. С. 68—121.
7. Debye P. Der Rotationszustand von Molekeln in Flussigkeiten // Phys. ZS. 1935. B. 36. H. 3. S. 100—101.
8. Fowler R. H. A Theory of Rotations of Molecules in Solids and of the Dielectric Constants of Solids and Liquids // Proc. Roy. Soc. London. 1935. V. 149. P. 1—28.
9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Собр. избр. трудов. Т. 3. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1959.

10. *Козловский В. Х.* Динамические уравнения для средних по времени координат при тепловом равновесии // Изв. высш. учебн. заведений. Физики. 1991. № 4. С. 87—94.
11. *Козловский В. Х.* Динамическая теория пьезоэлектрических вибраторов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 7. С. 1054—1059.
12. *Pauling L.* The rotational motion of molecules in crystals // Phys. Rev. 1930. V. 36. № 3. P. 430—443.
13. *Frenkel J., Todes O., Ismailov S.* Zur Theorie der allotropen Umwandlungsprozesse in Dipolsubstanzen // Acta Physico-chimica URSS. 1934. В. 1. Н. 1. С. 97—112.

# ДИСПЕРСИЯ И НЕОДНОРОДНОЕ РАЗМЫТИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

Фазовый переход представляет собой релаксацию упругостей подрешеток кристалла метастабильной сегнетоэлектрической исходной фазы к упругостям устойчивой конечной, так что все сегнетоэлектрики являются релаксорами. Релаксация не успевает закончиться за период колебаний внешнего электрического поля и скачки поляризации и восприимчивости сглаживаются. На это однородное размытие фазового перехода накладывается неоднородное вследствие критического замораживания флуктуаций поляризации, деполаризирующего поля и температуры фазового перехода.

## 1. Мягкая подрешетка и псевдоспиновая система

Сегнетоэлектрический фазовый переход представляет собой необратимо большие смещения  $r_n$  ионов мягкой подрешетки кристалла с зарядами  $q$  (мягких ионов) от положений равновесия — полюсов псевдоспина  $S_n$ , сдвинутых от нейтральных центров элементарных ячеек с векторами решетки  $n$  на плечо псевдоспина  $h$  и упорядочения распределения их по полюсам. Возвращающая сила, действующая на эти ионы, исчезает, потенциальная энергия становится постоянной  $U_0$ .

$$\begin{aligned}\vec{r}_n &= h \cdot \vec{S}_n + \vec{X}_n; \\ \vec{d}_n &= q \vec{r}_n = q \cdot (h \cdot \vec{S}_n + \vec{X}_n).\end{aligned}$$

Потенциальная энергия  $U_0$  коллективного взаимодействия  $g \gg 1$  ионов и электронов в каждом объеме корреляции их движений, совпадающем с объемом экранирования электрического поля, с радиусом корреляции  $D$ , равным радиусу экранирования,  $V_c = 4\pi D^3/3$ , образующих  $g(g-1)$  когерентно взаимодействующих пар электронов и ионов, при диэлект-

рической проницаемости вакуума  $\epsilon_0$ , среднем расстоянии между заряженными частицами  $r$ , их концентрации  $N_e$ , постоянной Больцмана  $k_B$ , уменьшается по сравнению с взаимодействием в бесконечном кристалле  $U_{g0}$ , на величину энергии всестороннего сжатия. Силы этого сжатия внутри кристалла уравновешены, что выражается коэффициентом экранирования молекулярного поля  $\sigma$ . Это взаимодействие в нулевом приближении квазистатично, так что его потенциал и напряженность определяются теоремой Гаусса и условием Лоренца [1], равнозначным уравнению непрерывности для плотности заряда  $\rho(r, t)$  и плотности электрического тока  $j(r, t)$ .

Поляризация кристалла определяется плотностью электрического тока  $j$ , удалениями  $x'$  зарядов  $\xi = x - x'$ , запаздываниями  $t'$  распространения возмущений силовых полей,  $\tau = t - t'$  частиц от точки наблюдения с координатами  $x$  в момент  $t$ , и напряженностью молекулярного электрического поля  $E(\xi, \tau)$ , созданной в запаздывающие моменты времени  $t'$ , зарядами в удаленных точках  $x'$ , через функцию причинности  $f(\xi, \tau, E(\xi, \tau))$ . Это поле не разрушает систему, т. е. слабое сравнительно с силами, удерживающими строение системы [2].

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

Функция причинности  $f$  представляется первыми слагаемыми разложения в ряд по малым отношениям пространственного удаления  $\xi$  к длине волны молекулярного поля  $\lambda$ , времени запаздывания  $\tau$  к времени релаксации, происходящей с плазменной частотой  $\omega_p$ , и энергии в поле  $E$  к энергии связи  $U_g$   $\xi/\lambda \ll 1$ ,  $\tau\omega_p \ll 1$ ,  $E\xi\rho/U_g \ll 1$ .

Плотность тока [2] равна сумме плотностей токов поляризации  $j_p$  и внутреннего экранирования  $j_c$

$$\vec{j}(x, t) = \int_{-\infty}^t \int \int (\epsilon_0 \chi_p + \epsilon_0 \chi_c) \cdot \vec{E}(\xi, \tau) dS dx' dt' = \vec{j}_c + \vec{j}_p. \quad (2)$$

Плотность тока поляризации выражается через локально равновесную плотность связанных зарядов  $\rho_0(x)$ ,

$$\vec{j}_p = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t \int \int x' \cdot \rho_0(x') dS dx' dt' = \frac{d}{dt} \epsilon_0 \chi_p \cdot \vec{E} = \frac{d}{dt} \vec{P},$$

которая задается плотностью вероятности  $W(x)$  их положений с локальным нормировочным коэффициентом  $N_0(x)$ ,  $\rho_0 = q \cdot N_0(x) \cdot W(x)$ ,  $N_0(x) = N_0(z)$ ,  $z = x^2/D^2$ .

При  $z = 0$  объем корреляции полностью нейтрализован  $N_0(0) = 0$ .

При  $z = 1$  объем корреляции полностью электризован  $N_0(1) = N$ .

При  $0 < z < 1$

$$N_0(z) = N_0(0) + \left( \frac{dN_0}{dz} \right) \cdot z + \dots = N \cdot z. \quad (3)$$

При бесконечно малом смещении  $dx$  возвращающая сила увеличивается, а вероятность смещения уменьшается. В нулевом приближении метода последовательных приближений

$$W(x) = W(0) + \left( \frac{dW}{d\varphi} \right) \cdot q \cdot \varphi = 1 - \left( \frac{U(x)}{k_B \cdot T} \right) = 1 - \frac{q' \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T \cdot D^2},$$

плотность экранированного заряда в объеме корреляции  $V_c$  равна [2]

$$\rho_0(x) = \frac{q \cdot N_0(x) \cdot q \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T} = \frac{q^2 \cdot N \cdot x^2 \cdot \varphi(x)}{k_B \cdot T}. \quad (4)$$

Плотность тока внутреннего экранирования выражается через заряд  $dq$ , создающий поляризацию  $P$  относительно координат  $X$  и  $P'$  для координат  $X'$

$$\vec{j}_c = \int \int \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 \chi_{\tau} \vec{E} dt' dS dx' = \int \int \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt'} \vec{P}(x-x') dt' dS dx';$$

$$P' = \frac{dq \cdot x'}{dV'} = \frac{P \cdot dV}{x \cdot dV'} \cdot x' = P \frac{x'}{x};$$

$$\vec{j}_c = \frac{\varepsilon_0}{x} \int \int \int_{-\infty}^t \chi_{\tau} \frac{dx'}{dt'} \frac{\varphi(x)}{dx} dt' dS dx';$$

$$\vec{j}_c = -\frac{\varepsilon_0}{x} \frac{d}{dx} \langle v \rangle \varphi; \quad j_c = -\frac{\varepsilon_0}{x} \left( v \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) = \rho_c \cdot v;$$

$$\rho_c = -\frac{\varepsilon_0}{x} \frac{d\varphi}{dx}; \quad \rho(x, t) = \rho_0(x, t) + \rho_c(x, t). \quad (5)$$

Квазистатические процессы в кристалле определяются макроскопическими уравнениями Максвелла, являющимися усредненными по локально равновесной подсистеме микроскопическими уравнениями, равнозначными уравнениям для векторного  $A$  и скалярного  $\varphi$  потенциалов

$$\nabla^2 A - \varepsilon_0 \varepsilon \mu_0 \mu \frac{d^2 A}{dt^2} - \nabla \left( (\nabla \vec{A}) + \varepsilon_0 \varepsilon \mu_0 \mu \frac{d\varphi}{dt} \right) = -\mu_0 \mu \vec{j}; \quad (6)$$

$$\vec{j} = \gamma \cdot \vec{E} = \gamma \left( -\nabla \varphi - \frac{d\vec{A}}{dt} + Ect \right).$$

Перенос влево слагаемого со скалярным потенциалом

$$\nabla^2 A - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 A}{dt^2} - \nabla \left( (\nabla \vec{A}) + \frac{1}{c^2} \frac{d\varphi}{dt} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \varphi \right) = \mu_0 \mu \gamma \left( -\frac{d\vec{A}}{dt} + Ect \right)$$

при видоизмененном условии Лоренца

$$(\nabla \vec{A}) + \frac{1}{c^2} \frac{d\varphi}{dt} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \varphi = 0 \quad (7)$$

приводит это уравнение к частному виду

$$\nabla^2 A - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 A}{dt^2} = \mu_0 \mu \gamma \left( -\frac{d\vec{A}}{dt} + Ect \right).$$

Теорема Гаусса

$$(\nabla \vec{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}$$

подстановкой выражения для напряженности

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\nabla \varphi - \frac{d\vec{A}}{dt}, \\ \nabla \left( -\nabla \varphi - \frac{d\vec{A}}{dt} \right) &= \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}, \\ -\nabla^2 \varphi - \frac{d\nabla \vec{A}}{dt} &= \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \end{aligned}$$

и подстановкой (7) приводится к виду

$$-\nabla^2 \varphi + \frac{1}{c^2} \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \frac{\gamma}{c^2 \epsilon_0 \epsilon} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}$$

уравнения для скалярного потенциала с разделяющимися переменными

$$\varphi(x, t) = \varphi_1(x) f(t),$$

$$\nabla^2 \varphi + \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} = \frac{1}{c^2} \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \frac{\gamma}{c^2 \epsilon_0 \epsilon} \frac{d\varphi}{dt} = \text{const} = -k^2. \quad (8)$$

При  $\text{const} = 0$  для квазистатических процессов оно равнозначно двум уравнениям

$$\begin{aligned} \nabla^2 \varphi_1 &= -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}, \\ \frac{1}{c^2} \frac{d^2 f}{dt^2} + \frac{\gamma}{c^2 \epsilon_0 \epsilon} \frac{df}{dt} &= 0. \end{aligned}$$

Решение второго из них ищется в виде

$$f(t) = f_0 \cdot \exp(i\omega t).$$

Решение является действительным, если  $\omega$  есть решение дисперсионного уравнения

$$\begin{aligned} \omega^2 - i\eta\omega &= 0, \\ f(t) &= f_0 \cdot \exp(\eta t) \end{aligned}$$

и определяет процессы релаксации параметров кристалла.

Теорема Гаусса — первое из этих уравнений — после подстановки в него полной плотности заряда дает уравнение потенциала электрического поля в следующем приближении

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) - \frac{1}{x} \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{q^2 \cdot N \cdot x^2}{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot D^2} \cdot \varphi(x),$$

которое при

$$D^2 = \frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot q^2 \cdot N},$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) - \frac{1}{x} \frac{d\varphi(x)}{dx} = \frac{4 \cdot x^2}{D^4} \cdot \varphi(x)$$

подстановкой  $z = x^2/D^2$  приводится к уравнению с постоянными коэффициентами

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} - \varphi(z) = 0. \quad (9)$$

Решение этого уравнения определяет частное решение уравнений для скалярного потенциала экранированного самосогласованного поля, действующего на мягкий ион.

В этом поле сил косвенного взаимодействия ион движется с потенциальной энергией  $U(x)$  в гауссовской потенциальной яме ширины  $D$ , глубины  $U_0$ .

$$U(x) = U_0 \cdot e^{\eta t} \left( 1 - \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right) \right). \quad (10)$$

В квазистатических процессах скорость релаксации бесконечно мала  $\eta = 0$ . При следующих значениях параметров кристалла

$$T = 300 \text{ К}, \sigma_e = 0.82 \cdot 10^{-2}, q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

$$\epsilon_0 = 10^{-11} \frac{\text{Кл}^2 \cdot \text{с}^2}{\text{м}^3 \cdot \text{кг}}, k_B = 1.4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, N_e = 10^{30} \text{ м}^{-3},$$

$$N = 10^{28} \text{ м}^{-3}, m_s = 10^{-30} \text{ кг}, D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{\sigma_e^2 q^2 N_e}},$$

$$D = 1.562 \cdot 10^{-10} \text{ м}, g = \frac{4}{3} \pi D^3 N_e, g = 15.965$$

число ионов и электронов в объеме корреляции их движений гораздо больше единицы, так что применимо плазменное нулевое приближение.

Потенциальная энергия  $U_{g0}$  коллективного косвенного взаимодействия этих  $g \gg 1$  ионов и электронов в объеме корреляции, совпадающем с объемом экранирования радиуса  $r_c = D$ , образующих  $g(g-1)$  взаимодействующих пар, и коэффициентом экранирования  $\sigma$ , гораздо больше энергии их экранированного взаимодействия  $U_0$  при расстоянии между частицами

$$r = \left( \frac{3N_e}{4\pi} \right)^{-1/3}, r = 1.612 \cdot 10^{-10} \text{ м}, U_{g0} = q^2 \frac{g}{4\pi\epsilon_0 r},$$

$$U_0 = \sigma_e^2 q^2 \frac{g}{4\pi\epsilon_0 r}, U_0 = \sigma_e^2 U_{g0}, \sigma_e = \sqrt{\frac{k_B T}{U_{g0}}}, \sigma_e = 0.014.$$

Уменьшение коэффициента экранирования приводит к увеличению радиуса экранирования  $D$ , а с ним — к увеличению  $g$  и  $U_{g0}$ , что уменьшает еще коэффициент экранирования,

пока  $U_{g0}$  не достигнет величины энергии связи кристалла, соответствующей температуре его превращения в плазму

$$T_p = \frac{U_{g0}}{k_B}, \quad U_{g0} = 10^4 k_B \text{ К}, \quad U_{g0} \cdot 10^{19} = 1.4 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2},$$

$$\sigma_e = 1.05 \cdot 10^{-2}, \quad U_0 = \sigma_e^2 q^2 \frac{g}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad U_0 \cdot 10^{19} = 0.022 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2},$$

$$U(x) = U_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{x^2}{D^2}\right) \right), \quad U_c(x) = \frac{1}{7D} \int_{-4D}^{4D} U(x) dx,$$

$$U_c(D) \cdot 10^{19} = 0.02 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2}.$$

Энергия мягкой подрешетки есть наложение этих потенциальных ям элементарных ячеек

$$U_n(\vec{r}_n) = \sum_n \sum_{S_n=-1}^1 U_0 \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(\vec{r}_n - h \cdot \vec{S}_n)^2}{D^2}\right) \right] + \sum_n U_{sn}(\vec{r}_n). \quad (11)$$

При энергии  $\mathcal{E} < U_0$  мягкие ионы движутся в одной из потенциальных ям около одного из полюсов псевдоспина  $S_n = 1$ , образуют дипольные моменты ячейки  $d_n$  и поляризацию  $P$ . Если поляризуемость элементарной ячейки достаточно велика, между поляризацией и напряженностью поля Лоренца  $\vec{E}_\lambda = \vec{P}/\gamma \cdot \epsilon_0$  возникает положительная обратная связь. Поляризация нарастает лавинообразно до стабилизации взаимодействием с жесткими подрешетками. Мягкая подрешетка в этом поле приобретает энергию

$$U_\lambda = -P \cdot E_\lambda = -f \left( \sum \vec{r}_n \right)^2. \quad (12)$$

При  $\mathcal{E} > U_0$  движение мягкого иона становится инфинитным и должно включиться стабилизирующее взаимодействие с жесткими подрешетками с энергией стабилизации.

$$U_s = \sum_n U_{sn}, \quad U_{sn} = U_1 \left( 1 - \exp \left( -\frac{r_n^2}{D_1^2} \right) \right), \quad D_1 \gg D.$$

Внешнее электрическое поле напряженности  $E_0$ ,  $E = E_0 - E_d$  сообщает мягкой подрешетке энергию, равную сумме энергии упорядочения псевдоспинов (жестких частей ячеечных диполей) и энергии упругой деформации в этом поле внутри диэлектрика.

$$U_E = U_{Es} + U_{Ex}, \quad U_{Es} = -q \cdot h \cdot \sum_n E \cdot d_n, \quad U_{Ex} = -q \cdot E \cdot \sum_n S_n \cdot x_n. \quad (13)$$

Энергия упругого взаимодействия между мягкими ионами [3]

$$U_{mm} = \frac{1}{2} \cdot \sum_n \sum_{n'} C_{mm'} (x_n - x_{n'})^2 = U_{ss} + U_{xx} + U_{sx}. \quad (14)$$

складывается из энергии взаимодействия псевдоспинов

$$\begin{aligned} U_{ss} &= \frac{1}{2} \cdot \sum_n \sum_{n'} C_{mm'} (S_n - S_{n'})^2 \cdot q^2 \cdot h^2 = \\ &= q^2 \cdot h \cdot S^2 \cdot N \cdot E_0 - 2 \cdot q^2 \cdot h \cdot S \cdot E_0 \cdot \sum_n S_n, \end{aligned} \quad (15)$$

энергии упругой деформации решетки

$$U_{xx} = \frac{1}{2} \cdot \sum_n \sum_{n'} C_{mm'} (x_n - x_{n'})^2 \cdot q^2 \quad (16)$$

и энергии взаимодействия между спин-системой и колебательной системой  $U_{sx} = 0$ , которая в приближении среднего поля обращается в нуль [3]. В Гамильтониане мягкой подрешетки выделяется кинетическая энергия мягких ионов и энергия системы эффективных осцилляторов в поле Лоренца—Вейсса и внешнем электрическом поле.

$$H = H_k + H_e + H_s;$$

$$H_e(r) = U_n(r) + U_{nc}(r) + U_\lambda + U_{nn'} + U_E. \quad (17)$$

Ионы мягкой подрешетки с энергией  $\mathcal{E} < U_c$ , меньшей средней энергии в потенциальных ямах колеблются в одной из них вблизи одного из полюсов псевдоспина  $S_n = 1$ , между точками поворота с координатами  $x_{0n}$  (амплитудами), определяемыми законом сохранения энергии

$$\mathcal{E} - U_n(x) = 0,$$

$$U_n(x) = U_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{x^2}{D^2} \right) \right),$$

$$x_{0n}^2 = D^2 \cdot \ln \left( \frac{U_0}{U_0 - \mathcal{E}} \right),$$

возрастающими при приближении энергии к порогу потери устойчивости движения  $U_0$ .

Эффективная жесткость  $a(x_n)$  и собственная частота  $\omega_c$  убывают с ростом смещения  $x_n$  от положения равновесия в центре потенциальной ямы.

$$a(x_n) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} \cdot \exp \left( -\frac{(x_n)^2}{D^2} \right) = m_s \cdot (\omega_c)^2.$$

Период колебаний приблизительно равен периоду гармонических колебаний смещения [4], закон движения которых  $x_n(t) = x_0 - \sin(\omega \cdot t)$  есть решение уравнения движения в моменты прохождения равновесия и точек поворота

$$m_s \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + F(0) = 0,$$

$$-m_s \cdot \omega_0^2 \cdot x_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + F(0) = 0, \quad (18)$$

$$-m_s \cdot \omega_0^2 \cdot x_0 + F(x_0) = 0.$$

Их частота совпадает с собственной частотой нелинейного осциллятора мягкого иона

$$\begin{aligned}\omega_0^2 &= \frac{F(x_0)}{m_s \cdot x_0} = \frac{2 \cdot U_0 x_0}{m_s \cdot x_0 \cdot D^2} \exp\left(-\frac{x_0^2}{d^2}\right) = \\ &= \frac{2 \cdot U_0}{m_s \cdot D^2} \cdot \frac{U_0 - \mathcal{E}}{U_0} = \frac{2}{m_s \cdot D^2} \cdot (U_0 - \mathcal{E}).\end{aligned}$$

В температурных единицах  $U_0 = k_B T_0$ ,  $\mathcal{E} = k_B T$  они равны

$$\begin{aligned}\omega_0^2 &= \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2m_s \cdot D^2} \cdot (T_0 - T) = \frac{\alpha}{m_s} \cdot (T_0 - T), \quad \alpha = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2D^2}, \\ a(\varepsilon) &= \frac{\alpha(\varepsilon)}{k_B} (U_0 - \mathcal{E}(T)), \quad a(T) = \alpha(T) (T_0 - T), \quad (19) \\ U_{ne}(x) &= \frac{1}{2} \cdot a(\varepsilon) x_n^2 = \frac{1}{2} a(x_n) x_n^2.\end{aligned}$$

Энергия мягкого иона больше энергии эффективного линейного осциллятора с той же частотой на величину скрытой энергии  $W_n$ . Эта энергия равна разности полной и максимальной кинетической энергий эффективного осциллятора. Она существует в виде потенциальной энергии и не влияет на тепловые столкновения с другими ионами, не передается при этих столкновениях, является скрытой и определяется амплитудой импульса мягкого иона  $p_{0n}$ . Полная энергия мягкого иона равна сумме его кинетической, потенциальной и скрытой энергий

$$H_n = H_{nk} + U_{nc} + W_n(p_{0n}).$$

При больших энергиях  $\mathcal{E} = k_B T > U_c$  движение мягких ионов становится свободными колебаниями между столкновениями со стенками почти прямоугольной потенциальной ямы стабилизации с кинетической энергией

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - U_c = \frac{m_s \cdot v^2}{2} = \frac{1}{2} b (\epsilon) x_n^2, \quad D_1 = 2D$$

со средней скоростью  $v$  и частотой столкновений  $\nu_c$ , эффективной упругостью  $b$

$$v^2 = \frac{2(\mathcal{E} - U_c)}{m_s}, \quad \nu_c = \frac{v}{4D_1}, \quad \omega_c^2 = 4\pi^2 \nu_c^2 = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot 2 \cdot (\epsilon - U_0)}{16 \cdot m_s \cdot D_1^2} = \frac{b}{m_s},$$

$$\beta = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D_1^2}, \quad \beta = 7.079 \cdot 10^{-4} \frac{\text{КГ}}{\text{С}^2 \cdot \text{К}}, \quad \mathcal{E} = k_B T, \quad U_0 = k_B T_0, \quad (20)$$

$$U_c = k_B T_c.$$

Ионы мягкой подрешетки в элементарной ячейке кристалла типа кислородного октаэдра титаната бария образуют локально равновесную подсистему вибронов [5]. Электромагнитное взаимодействие вибронов мягкой подрешетки с оптическими колебаниями вызывает переходы между их стационарными состояниями  $|n\rangle$ ,  $|m\rangle$  с вероятностью [6].

$$W_{mn} = \mathcal{E} \sum_q \frac{\langle m | V | q \rangle \langle q | V | n \rangle (\langle N_{k\lambda} - 1 | C_{k\lambda} | N_{k\lambda} \rangle)^2}{(\omega_{mq} - \omega_k)^2 + \frac{\Gamma_{n0}^2}{4}}, \quad (21)$$

определяемой матричными элементами энергии взаимодействия в дипольном приближении с оператором

$$V = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_k}} \left( \frac{d}{dt} \vec{d} \right) \exp(i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})), \quad F = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V}},$$

и оператора рождения поляритонов  $C_k$ ,

$$\langle m | V | q \rangle = i\omega_{mq} \langle m | x | q \rangle F(\vec{k}, \vec{r}).$$

Основной вклад в эту вероятность дают резонансные слагаемые, определяемые частотами переходов  $\omega_{mq} = (E_m - E_q)/\hbar$ ,  $\omega_{mq} - \omega_k = 0$ .

$$W_{mn} = \mathcal{E} \sum_q \omega_{mq} \frac{\langle m | x | q \rangle \langle q | x | n \rangle (\langle N_{k\lambda} - 1 | C_{k\lambda} | N_{k\lambda} \rangle)^2}{\Gamma_{nq}^2} F^2. \quad (22)$$

При энергиях  $E < U_0$  из суммы по  $q$  выделяются слагаемые для переходов из стационарного состояния с энергией, равной тепловой  $E = k_B T = E_q$ , в состояния с пороговой энергией  $E_m = U_0 = k_B T_0$  и в почти равновероятные состояния с энергией, соответствующей переходу в новую фазу  $E_n = U_t = k_B T_t$

При энергиях  $E > U_0$  из стационарного состояния с энергией, равной тепловой  $E = k_B T = E_q$ , в состояния со средней энергией  $E_n = U_c = k_B T_c < k_B T_0$ . Вероятность таких переходов

$$W_{mq} = \mathcal{E} \omega_{mq} W = \mathcal{E} \frac{E_m - E_q}{h} W = \frac{\mathcal{E} W_m k_B}{h} (T_0 - T) W(t - t'),$$

$$W_{qN} = \frac{\mathcal{E} W_n k_B}{h} (T - T_c) W(t - t').$$

Число таких состояний тем больше, чем выше энергия верхнего состояния, т. е. чем больше смещение  $x_n$  и время взаимодействия

$$dx_n = \mathcal{E} W_{mn} x_n dt,$$

$$\frac{d}{dt} x_n = \mathcal{E} W_{mn} x_n,$$

$$\frac{d^2}{dt^2} x_n = \mathcal{E} W_{mn} \frac{d}{dt} x_n,$$

$$F_j = m_s \mathcal{E} W_{mn} \frac{d}{dt} x_n.$$

Диссипативная сила  $F_j$  вызывает сопротивление внутреннему току в виблоне

$$j = \gamma E,$$

$$\eta = \eta_0 (T_0 - T) (t - t') + \eta_c (T - T_c) (t - t'),$$

которое определяет показатель релаксации в уравнении для скалярного потенциала, так что модули упругости вибронной и стабилизирующей систем, поля Лоренца—Вейсса и флуктуации включаются релаксационной функцией [5].

$$\Phi(T_0 - T) = \lim_{\eta_0 \rightarrow 0} \exp(\eta_0(T_0 - T)t) = \begin{cases} 0 & T < T_0, t = -\infty \\ 1 & t = 0 \\ \exp(-\eta_0 |T_0 - T| t) & T > T_0, t > 0 \end{cases} \quad (23)$$

есть функция адиабатического включения при  $-\infty < t < 0$ , которая при  $t > 0$  и  $T > T_0$  превращается в закон релаксационного выключения  $x_n(t)$ . В квазистатическом процессе,  $t \rightarrow \infty$ , эта функция становится обобщенной функцией Хевисайда единичного скачка. При  $T = T_c$  время релаксации бесконечно, что соответствует критическому замедлению и возникновению замороженных пространственных флуктуаций поляризации, деполяризующего поля и температур потери устойчивости  $T_0$ , Кюри  $T_c$  и фазового перехода  $T_b$  в отсутствие флуктуации состава.

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

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

$$f(T, E) = \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_t - T) \Phi(T_0 - T)}{\gamma \epsilon_0}.$$

Взаимодействие ионов мягкой подрешетки превращает ее в многомерную колебательную систему. Их смещение является суперпозицией плоских волн с волновыми векторами  $k$  и амплитудами  $X_k$  частотами  $\omega_k$  [6].

$$\vec{r}_n = \sum_k X_k(t) \cdot \exp[i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r}_n)], \quad (24)$$

которые вместе с псевдоспиновым слагаемым при  $k = 0$  являются когерентными смещениями всех ионов подрешетки.

Гамильтониан мягкой подрешетки в нормальных координатах принимает вид

$$H = H_k + W(x_0) + U_e + U_{st} + U_{xx} + U_{ss} + U_\lambda + U_E, \quad (25)$$

где  $H_k$  — кинетическая энергия мягких ионов;  $W(p_{0n})$  — скрытая энергия системы ЭЛО;

$$U_e = \frac{N}{2} \cdot \sum_k \left( a(x_0) \cdot \vec{x}_k \cdot \vec{x}_{-k} - 2 \cdot a(x_0) \cdot h \cdot \vec{S} \cdot \vec{x}_0 + h^2 \cdot a(x_0) \cdot S^2 \right) \quad (26)$$

— энергия системы ЭЛО, в которой выделяется энергия упорядочения

$$U_{e0} = \frac{N}{2} \left( (a(x_0) - f) \cdot (\vec{x}_0)^2 - 2 \left( a(x_0) \cdot h + \frac{qE}{2} \right) \cdot \vec{S} \cdot \vec{x}_0 + h^2 \cdot a(x_0) \cdot S^2 \right); \quad (27)$$

$$a(x_0) = \alpha (T_0 - T) \Phi (T_l - T) \Phi (T_0 - T)$$

и флуктуационная энергия

$$U_{ef} = \frac{N}{2} \sum_{k \neq 0} \left( a(x_0) \cdot \vec{x}_k \cdot \vec{x}_{-k} \right) \quad (28)$$

— энергия стабилизации;

$$U_{ns} = \frac{N}{2} \cdot \sum_k b(x_0) \cdot \vec{x}_k \cdot \vec{x}_{-k} + \dots b(x_{0n}) = \beta (T - T_c) \Phi (T - T_c) \quad (29)$$

— энергия мягкой подрешетки в поле Лоренца;

$$U_\lambda = -f \left[ (\vec{x}_0)^2 - \sum_k \vec{x}_k \cdot \vec{x}_{-k} \right];$$

$$f(T) = s^2 \cdot \frac{q^2 \cdot N \cdot \Phi(T \cdot K - T_d) \cdot \Phi(T_0 - T \cdot K)}{\gamma \cdot \epsilon_0} \quad (30)$$

— энергия ее во внешнем и деполяризующем поле;

$$\begin{aligned} U_E &= -q \cdot N \cdot \vec{E} \cdot (\hbar \vec{S}_n + \vec{x}_0); \\ \vec{E} &= \vec{E}_0 + \vec{E}_d \end{aligned} \quad (31)$$

— энергия колебаний мягкой подрешетки;

$$U_{xx} = \sum_{n, n'} U_{nn'} (\vec{r}_{n'} - \vec{r}_n) = \frac{N \cdot C}{2} \left( \sum_k k^2 \cdot d^2 x(k) \cdot x(-k) \right) \quad (32)$$

— энергия псевдоспиновой системы;

$$U_{ss} = q \cdot \hbar \cdot S^2 \cdot N \cdot E_0 - (2 \cdot q \cdot \hbar \cdot S \cdot E_0 + q \cdot \hbar \cdot S \cdot \vec{E}) \cdot \sum_n \vec{S}_n. \quad (33)$$

## 2. Свободная энергия и температура перехода

Электрические и термодинамические свойства сегнетоэлектриков определяются статистической суммой  $Z$  его мягкой подрешетки [6], вычисляемой в фазовом пространстве, в котором координатами являются смещения мягких ионов  $r_n$ , их импульсы  $p_n$  и компоненты псевдоспинов  $s_n$ . Переход к интегрированию по энергии  $\mathcal{E}_n$  приводит к выделению произведения числа микросостояний с этой энергией  $\Omega(\mathcal{E}_n) = \exp(N\mathcal{E}_n k/k_B T)$  и множителя, содержащего кинетическую энергию, зависящую от амплитуды импульсов мягких ионов.

$$Z = \sum_{s_n = -1}^1 \int \Omega(\mathcal{E}_n) \exp\left(-\frac{W+H_k}{k_B T}\right) \left[ \int \prod_n \exp\left(-\frac{H_e+H_s}{k_B T}\right) dV_n \right] d\mathcal{E}_n. \quad (34)$$

Их произведение пропорционально  $\delta$ -функции Дирака от средней энергии мягких ионов  $\mathcal{E}(x_0) = \langle \mathcal{E}(\langle x_{0n} \rangle) \rangle = k_B T$ , соответствующей их среднему смещению  $x_0 = \langle x_{0n} \rangle$ .

$$\Omega(\mathcal{E}_n) \exp\left(-\frac{W + H_k}{k_B T}\right) = C \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}(x_0)),$$

$$Z = \sum_{s_n} Z_e(s_n, r_0) \exp\left(\frac{U_s(s_n, r_0)}{k_B T}\right) \Omega(s_n) =$$

$$= \langle Z_e(s_n) \rangle = Z_e(s_n, r_0) Z_s(s_n, r_0).$$

Вдоль координаты  $q$  энергия гораздо больше тепловой, так что в локально равновесном состоянии статистическая сумма и свободная энергия становятся функциями динамической переменной  $x_0$  (неполный термодинамический потенциал [3])

$$H_k(p) + W(x_0) > K_B T;$$

$$W(q) = \delta(q - x_0) W_0(q_1, \dots, q_{k-1}, q_{k+1}, \dots, q_{3N});$$

$$Z = \int W d\Gamma = Z(x_0);$$

$$\Psi = \Psi(x_0).$$

Мягкая подрешетка представляет собой систему самосогласованно взаимодействующих подсистемы мягких вибронов и подсистемы псевдоспинов, так что свободная энергия есть сумма свободной энергии систем нелинейных вибронов и псевдоспинов.

$$\Psi = -k_B T \ln(s, x_0) = \Psi_e(s, x_0) + \Psi_s(s, x_0);$$

$$\Psi_e = \Psi_{e0} + \Psi_f + \Psi_s. \quad (35)$$

В ней выделяются энергия упорядочения  $\Psi_{e0}$  и энергия флуктуации  $\Psi_f$ , из которой часть, выражающая влияние флуктуации поляризации на упорядочение смещений ионов мягкой подрешетки, переносится в свободную энергию этого упорядочения [3].

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

$$\Psi_{f0} = \varphi \cdot x_0^2 W(\Delta x_0).$$

Вероятность локально равновесной флуктуации флуктуаций вблизи перехода  $W(\Delta x_0)$  — отклонения смещения от равновесного — равна [7]

$$\begin{aligned} W(\Delta x_0) &= (Z_0)^{-1} \exp\left(-\frac{\Psi f_0(\Delta x_0)}{k_B T}\right) = \\ &= (Z_0)^{-1} \exp\left(-\frac{k_B |T_t - T|}{\Delta \cdot k_B T}\right) = (Z_0)^{-1} \exp\left(-\frac{|T_t - T|}{\Delta \cdot T_t}\right). \end{aligned}$$

Если отрицательное смещение начинается с нуля от неполяризованного состояния, то отрицательным — противоположным — становится и псевдоспин, и в выражение свободной энергии подставляются их модули. При температурах, близких к температуре Кюри, свободная энергия, приходящаяся на один ион (химический потенциал) имеет двухъямный вид с острой вершиной потенциального барьера между ямами при  $x = 0$  [2].

$$\varphi(T, E) = f(T, E) \cdot \exp\left[\frac{|T_t - T|}{\Delta \cdot T_t}\right], \quad (36)$$

$$p(T, x) = -2 \cdot (a(T) \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot E) \cdot s(E, T) \cdot |x_0| + s(E, T)^2 \cdot a(T) \cdot h^2, \quad (37)$$

$$\Psi_{e0}(T, x) = (a(T) + b(T) + \varphi(T, E) - f(T, E)) \cdot x_0^2 + p(T, x). \quad (38)$$

Поляризация кристалла есть сумма дипольных электрических моментов его элементарных ячеек и равна среднему статистическому дипольному моменту системы нелинейных осцилляторов мягких ионов и соответствующих им псевдоспинов и определяется средним смещением мягких ионов

$$\vec{P} = \frac{1}{Z} \sum_{s_n} \int \prod_n \vec{d}_n \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d(V_n) d(p_n)^3, \quad (39)$$

$$Z = Z_e \cdot Z_s. \quad (40)$$

В силу одинакового строения интегралов этого выражения и выражения статистической суммы (34) поляризация

равна произведению средних псевдоспина и момента смещения с учетом действия деполяризующего поля с напряженностью  $E_d$ :  $P = q \cdot S \cdot N \cdot X_0$ .

В локальном статистическом термодинамическом равновесии или в квазистатическом процессе они определяются из условий равновесия

$$\Psi = \Psi_{e0} + \Psi_{ff} + \Psi_s. \quad (41)$$

$$F_x = \frac{d\Psi}{dx_0} = \frac{d\Psi_{e0}}{dx_0} + \frac{d\Psi_{ff}}{dx_0} + \frac{d\Psi_s}{dx_0} = 0, \quad \frac{d\Psi_{ff}}{dx_0} = 0;$$

$$F_s = \frac{d\Psi}{ds} = \frac{d\Psi_{e0}}{ds} + \frac{d\Psi_{ff}}{ds} + \frac{d\Psi_s}{ds} = 0, \quad \frac{d\Psi_{ff}}{ds} = 0, \quad (42)$$

так что когерентное смещение  $x_0$  мягких ионов и средний псевдоспин определяются уравнениями равновесия через свободную энергию, а поляризация  $P = q \cdot s \cdot N \cdot X_0$

$$\left[ \begin{array}{l} x_0(E, T) = \frac{a(T) \cdot s(E) \cdot \hbar + q \cdot s(E) \cdot E}{a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(T) \cdot s(E)} \\ s(E, T) = \tanh \left[ \frac{N}{k_B \cdot T} (q \cdot \hbar \cdot s(E) E_\lambda + q \cdot s(E) \cdot x_0 \cdot E) \right] \end{array} \right]. \quad (43)$$

Температура упорядочения псевдоспинов определяется выражением  $T_k(T) = q\hbar E_\lambda / k_B$  [5]. В сегнетофазе напряженность деполяризующего поля

$$E_d = \frac{P}{\gamma_d \epsilon_0}, \quad T < T_b$$

$$E_d = \frac{P}{\gamma_d \epsilon_0} = qNS \frac{2 \left( ah + \frac{1}{2} q (E_0 - E_d) \right)}{\gamma_d \epsilon_0 (a + b + \varphi - f)}, \quad f = \frac{q^2 NS}{2\gamma_\lambda \epsilon_0}, \quad f_d = \frac{q^2 NS}{2\gamma_d \epsilon_0},$$

$$E_d = \frac{qNS}{2\gamma_d \epsilon_0} \frac{ah + \frac{1}{2} q E_0}{(a + b + \varphi - f + f_0)}, \quad f_0 = \frac{q^2 NS}{2\gamma_d \epsilon_0}.$$

В сегнетофазе поляризация определяется подстановкой

$$\begin{aligned}
 E_d &= \frac{P}{\gamma_d \epsilon_0}; \\
 P &= qNS \frac{ah + \frac{1}{2} q (E_0 - E_d)}{a + b + \varphi - f} = \\
 &= qNS \frac{ah + \frac{1}{2} q E_0}{a + b + \varphi - f} - qNS \frac{ah + \frac{1}{2} q \frac{P}{\gamma_d \epsilon_0}}{a + b + \varphi - f}, \\
 P &= qNS \frac{ah + \frac{1}{2} q E_0}{a + b + \varphi - f + f_0} = qNS \frac{ah + \frac{1}{2} q E_0}{a + b + \varphi - f_1 \frac{\gamma_d - \gamma_\lambda}{\gamma_d \gamma_\lambda}}. \quad (45)
 \end{aligned}$$

Поляризация сегнетоэлектрика есть сумма самопроизвольной и наведенной

$$\begin{aligned}
 P &= P_s + \epsilon_0 \alpha_p N \left( E_0 - \frac{P}{\epsilon_0 \gamma_d} + \frac{P}{\epsilon_0 \gamma_\lambda} \right), \\
 P &= \frac{P_s + \epsilon_0 \alpha_p N E_0}{1 + \epsilon_0 \alpha_p N \frac{\gamma_\lambda - \gamma_d}{\gamma_\lambda \gamma_d}}.
 \end{aligned}$$

При  $E_\lambda > E_d$ ,  $\gamma_\lambda < \gamma_d$  возникает самопроизвольная поляризация, и кристалл является сегнетоэлектриком. При  $E_\lambda < E_d$ ,  $\gamma_\lambda > \gamma_d$  в знаменателе последнего выражения

$$1 - \epsilon_0 \alpha_p N \left| \frac{\gamma_\lambda - \gamma_d}{\gamma_\lambda \gamma_d} \right| \leq 0$$

и возникает поляризационная катастрофа — пробой кристалла, которая предотвращается в сегнетоэлектриках включением стабилизации.

При низких температурах  $T < T_c$ , меньших температуры Кюри, когда стабилизация выключена, флуктуации поляризации малы, свободная энергия линейно убывает с ростом температуры

$$\begin{aligned} \Psi_{e0} &= \frac{N}{2} \left[ (a + b + \varphi - f) x_0^2 - 2 \left[ a \cdot h + \frac{1}{2} q \cdot (E_0 - E_d) \right] S x_0 + a \cdot h^2 \cdot S^2 \right] = \\ &= \frac{N}{2} \cdot \alpha \cdot (T_0 - T) x_0^2, \\ P &= qSN \frac{ah}{a} = qSNh = \text{const}. \end{aligned} \quad (46)$$

При  $T > T_c$  упругость вибронов  $a < \varphi + f$ , но включается стабилизация, и график зависимости свободной энергии от температуры испытывает излом.

При дальнейшем нагревании свободная энергия кристалла в поле Лоренца—Вейсса  $E_\lambda$ , деполяризующем поле  $E_d$ , и внешнем поле в диэлектрике  $E = E_0 - E_d$ , которое складывается из поля свободных зарядов  $E_0$  и деполяризующего поля  $E_d$  [6],

$$\Psi_{e0} = \frac{N}{2} \left[ (a + b + \varphi - f) x_0^2 - 2 \left[ ah + \frac{1}{2} q(E_0 - E_d) \right] S x_0 + ah^2 S^2 \right] \quad (47)$$

сравнивается со свободной энергией парафазы, где  $a = 0$ ,  $\varphi = 0$ ,  $S_p < 1$

$$\Psi_{ep} = -\frac{N}{2} \cdot (q \cdot E_e \cdot S_p \cdot x_{0p}),$$

$$E_p = E_0 - E_{dp}.$$

Фазовый переход происходит в состоянии, в котором равны химические потенциалы фаз, равные термодинамическим потенциалам, приходящимся на одну микросистему, когда равны свободные энергии пара- и сегнетофаз [6]. Температура перехода определяется равенством этих свободных энергий.

В первом приближении метода последовательных приближений напряженность деполяризующего поля  $E_d$  принимается равной напряженности, создаваемой самопроизволь-

ной поляризацией  $P_s$ . Подстановка сюда выражений для  $x_0$  и  $x_{0p}$  в сегнето- и парафазах

$$x_0 = S \cdot \frac{a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot (E_e - E_d)}{a + b + \varphi - f}, \quad x_{0p} = S \cdot \frac{q \cdot E_0}{2 \cdot b}$$

приводит это уравнение двухфазного равновесия к виду

$$(a + b + \varphi - f) \cdot \left[ S \cdot \frac{a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot (E_e - E_d)}{a + b + \varphi - f} \right]^2 - 2 \cdot \left[ a \cdot h + \frac{1}{2} \cdot q \cdot (E_e - E_d) \right] \cdot S^2 + a \cdot h^2 \cdot S^2 = \frac{q^2 \cdot (E_0 - E_d)}{2 \cdot (b + \varphi)} \cdot S_p^2. \quad (48)$$

Подстановка в него выражений для  $a$ ,  $b$  дает уравнение температуры фазового перехода где

$$T_t^2 - 2T_2 \cdot T_t + T_s = 0,$$

$$T_2 = T_c + \frac{T_0 - T_c}{2} - \frac{\varphi - f}{2 \cdot \beta} + \frac{q \cdot (E_0 - E_d)}{2 \cdot \beta \cdot h} + \delta \cdot \frac{(\alpha - \beta) \cdot q^2 \cdot (E_0 - E_{dp})^2 - \beta \cdot q^2 \cdot (E_0 - E_{dp})^2}{2 \alpha \cdot \beta \cdot h^2 \cdot \beta \cdot (T - T_c + \varphi / \beta)},$$

$$T_s = \frac{q^2 \cdot (E_0 - E_d)^2}{4 \cdot \alpha_1 \cdot \beta \cdot h^2} + \left[ T_c - \theta \cdot \frac{\varphi - f}{\beta} + \frac{q(E_0 - E_d)}{\beta \cdot h} - \delta \cdot \frac{(\alpha - \beta T_c / T_0) q^2 (E_0 - E_{dp})^2}{2 \alpha \cdot \beta \cdot h^2 \cdot \beta \cdot (T - T_c + \varphi / \beta)} \right] T_0,$$

$$\theta = \delta \cdot \left[ 1 - \frac{q^2 \cdot (E_0 - E_{dp})^2}{2 \cdot \beta \cdot \left( \frac{T_0 - T_c}{2} + \frac{\varphi}{\beta} \right) \cdot T_0} \right], \quad \delta = \frac{S_p}{S} < 1.$$

Здесь в знаменателе приближенно  $\frac{\Phi}{\beta} + (T - T_c) = \frac{T_0 - T_c}{2}$ .

Сильное поле Лоренца—Вейсса увеличивает температуру потери устойчивости, и температуру перехода, а деполяризующее поле уменьшает.

$$x = -8 \cdot D, -7.9 \cdot D \dots 8 \cdot D, S(T, E) = 1,$$

$$U(x) = U_0 \left( 1 - \exp \left( -\frac{x^2}{D^2} \right) \right), U_c(x) = \frac{1}{7D} \int_{-4D}^{4D} U(x) dx, T_0 = \frac{U_0}{k_B}.$$

В этом поле на ион действует возвращающая к центру ямы сила

$$F(x) = -\frac{2U_0}{D^2} x \exp \left( -\frac{x^2}{D^2} \right), U_c(D) \cdot 10^{19} = 0.02 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{с}^2},$$

$$T_c = \frac{U_c(D)}{k_B}, D = 10^{-10} \text{ м}, m_s = 10^{-27} \text{ кг}, h = 2D,$$

$$U_0 = 2.25 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}, U_c = 2.0 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}, D_1 = 2D,$$

$$q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}, U_{01} = 2U_0, \gamma_d = 2N = 2 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3},$$

$$\gamma_\lambda = 1, \beta = \frac{\pi^2 k_B}{D_1^2}, k_B = 1.4 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, T_0 = \frac{U_0}{k_B},$$

$$T_0 = 160.714 \text{ К}, T_c = \frac{U_c}{k_B}, T_c = 142.857 \text{ К}, S_p = 0.1,$$

$$T = 0, 1, \dots 200, E = 0, 1, \dots 100, E_0(E) = E \cdot 10^6 \frac{\text{В}}{\text{м}},$$

$$T_t(T, E) = 500 \text{ К}, \alpha = \frac{\pi^2 k_B}{2D^2}, E_0(100) = 10^8 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}, \sigma = 0.48,$$

$$\sigma_d = 0.24, \sigma_k = 0.28, \Delta = 30,$$

$$a(T, E) = \alpha (T_0 - TK) (\Phi(T_t(T, E) - TK)) \Phi(T_0 - TK),$$

$$a(100, 50) = 0.419 \text{ кг/с}^2, b(T, E) = \beta (TK - T_c) \Phi(TK - T_c),$$

$$S(T, E) = 1, f(T, E) = \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_d(T, E) - TK)}{\epsilon_0 \gamma_\lambda},$$

$$f_1(T, E) = \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_d(T, E) - TK)}{\epsilon_0},$$

$$f_f(T, E) = \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N}{\epsilon_0 \gamma_\lambda}, \phi(T, E) = 0.85 \exp\left(-\frac{|T_0 - TK|}{\Delta \cdot T_0}\right),$$

$$\varphi(T, E) = f_f(T, E) \cdot \phi(T, E),$$

$$E_d(T, E) = \frac{[\sigma_d q N S(T, E)] \left[ a(T, E) h + \frac{1}{2} q E_0(E) \right]}{[\gamma_d \epsilon_0] \left[ a(T, E) + b(T, E) + \varphi(T, E) + f_1(T, E) \frac{\gamma_\lambda - \gamma_d}{\gamma_d \gamma_\lambda} \right]},$$

$$E_d(100, 10) = 6.467 \cdot 10^7 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{А}}, \quad (49)$$

$$E_\lambda(T, E) = \frac{[\sigma q N S(T, E)] \left[ a(T, E) h + \frac{1}{2} q E_0(E) \right]}{[\gamma_\lambda \epsilon_0] \left[ a(T, E) + b(T, E) + \varphi(T, E) + f_1(T, E) \frac{\gamma_\lambda - \gamma_d}{\gamma_d \gamma_\lambda} \right]},$$

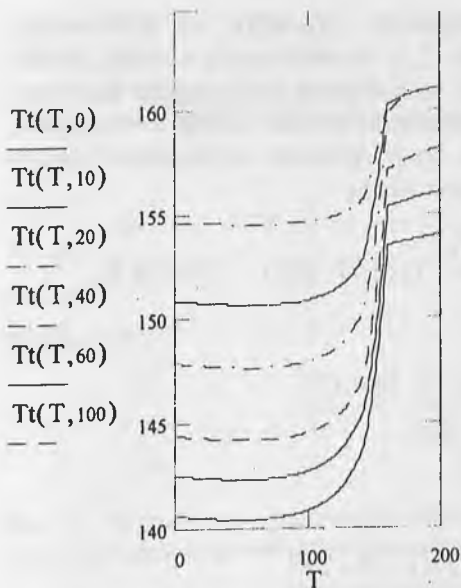
$$E_\lambda(100, 10) = 2.807 \cdot 10^8 \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{А}}. \quad (50)$$

Полученная напряженность деполяризующего поля  $E_d$  определяет в следующем приближении зависимость температуры фазового перехода от напряженности внешнего поля  $E_0$

$$E_{dp}(T, E) = 0.3 \cdot E_0(E),$$

$$r(T, E) = \frac{S_p^2 (\alpha - \beta) q^2 (E_0(E) - E_{dp}(T, E))^2}{\alpha \beta^2 h^2 (T_0 - T_c) 0.5},$$

$$f(T, E) = \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_d(T, E) - TK)}{\gamma_\lambda \epsilon_0},$$



$Tt(150, 0) = 146.982 \cdot K$
$Tt(150, 20) = 150.337 \cdot K$
$Tt(150, 40) = 153.272 \cdot K$
$Tt(150, 60) = 155.439 \cdot K$
$Tt(150, 80) = 156.718 \cdot K$
$Tt(150, 100) = 157.4 \cdot K$

Рис. 1. Зависимость температуры фазового перехода от напряженности внешнего поля.

$$T_1(T, E) = \frac{q^2 \cdot (E_0(E) - E_d(T, E))^2}{4\alpha\beta h^2},$$

$$T_2(T, E) = T_c + \frac{T_0 - T_c}{2} - \frac{\varphi(T, E) - f(T, E)}{2 \cdot \beta} + \frac{q \cdot (E_0(E) - E_d(T, E))}{2 \cdot \beta \cdot h} + r(T, E),$$

$$T_s(T, E) = \left[ T_c - \frac{\varphi(T, E) - f(T, E)}{\beta} + \frac{q \cdot (E_0(E) - E_d(T, E))}{\beta \cdot h} \right] \cdot T_0 + T_1(T, E) - r(T, E)^2,$$

$$T_4(T, E) = T_2(T, E) - \sqrt{T_2(T, E)^2 - T_s(T, E)}. \quad (51)$$

температура фазового перехода сдвинута от положения между температурой Кюри  $T_c$  и температурой потери устойчивости  $T_0$  полем Лоренца и внешним к большим значениям, а флуктуациями и деполяризующим полем к меньшим. Известная напряженность поля Лоренца определяет температуру упорядочения псевдоспинов

$$\begin{aligned}
 T_k(T, E) &= \frac{\sigma_k q h E_\lambda(T, E)}{k_B}, \quad T_k(100, 100) = 179.639 \text{ К}, \\
 T_k &= 180 \text{ К}, \quad \beta_s = 1 \cdot \beta. \tag{52} \\
 f(T, E) &= \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_t(T, E) - TK)}{\epsilon_0 \gamma_\lambda}, \\
 f_f(T, E) &= \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N}{\epsilon_0 \gamma_\lambda}, \\
 f_1(T, E) &= \sigma S(T, E)^2 \frac{q^2 N \Phi(T_t(T, E) - TK)}{\epsilon_0}, \\
 \phi(T, E) &= 0.85 \cdot \exp\left(-\frac{|T_0 - TK|}{\Delta T_0}\right), \\
 \varphi(T, E) &= f_f(T, E) \phi(T, E), \\
 a(T, E) &= \alpha \cdot \Phi(T_t(T, E) - TK) \Phi(T_0 - TK), \\
 b(T, E) &= \beta (TK - T_c) \Phi(TK - T_c), \\
 b_s(T, E) &= \beta_s (TK - T_k) \Phi(TK - T_k), \\
 A(T, E) &= a(T, E) + b(T, E) + b_s(T, E) + \varphi(T, E) - f(T, E) S(T, E), \\
 P(T, E) &= q S(T, E) N \frac{a(T, E) h + \frac{1}{2} q E_0(E)}{A(T, E) + \frac{\sigma q^2 N S(T, E)}{2 \gamma_d \epsilon_0}}. \tag{53}
 \end{aligned}$$

Поляризация при нагревании во внешнем поле с напряженностью  $E_0 \ll E_{ds}$  гораздо меньшей напряженности деполяризующего поля, создаваемого самопроизвольной поляризацией, убывает, хотя растет восприимчивость, при  $E_0 \ll E_{ds}$

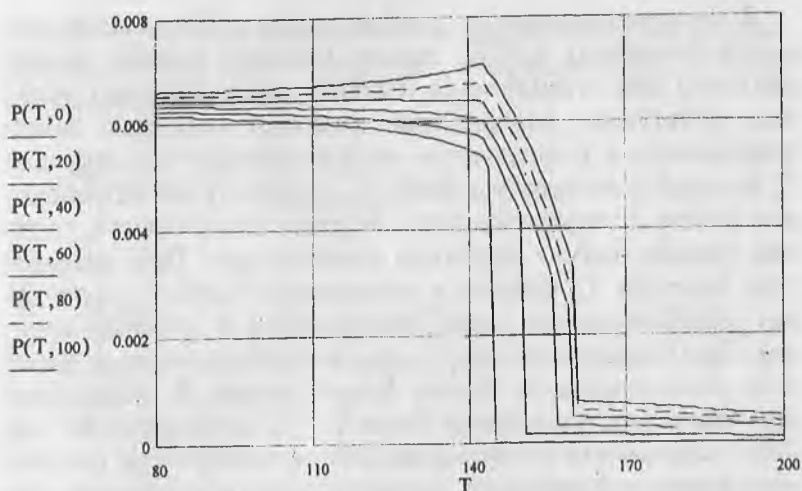


Рис. 2. Зависимость поляризации сегнетоэлектрика от температуры при различных напряженностях внешнего поля.

— растет. По достижении температуры Кюри силы стабилизации еще быстрее уменьшают поляризацию, а с ней и дполяризующее поле, так что температура перехода начинает возрастать с нагреванием.

Упругость мягкого виброна убывает, а упругость стабилизации растет, так что суммарный модуль упругости в некотором промежутке температур мал и почти постоянен, равновесие мягкого иона становится почти безразличным, действующие на него возвращающие силы почти исчезают и возникают сильные флуктуации поляризации. Когда они достигают величины самой убывающей поляризации, между ее приращением и приращением напряженности поля Лоренца возникает положительная обратная связь и поляризация лавинообразно распадается. Упругость мягких виброна обращается в нуль, происходит фазовый переход при температуре  $T_c$ , определяемой в некоторой степени случайно.

$$a(T, E) = \alpha \cdot (T_0 - TK) \exp(-\eta_t |T_t - T| (t - t') - \eta_0 |T_0 - T| (t - t')).$$

В сегнетоэлектрике со слабым полем стабилизации при малых смещениях  $x_0 \ll D_1$ , гораздо меньших ширины потенциальной ямы стабилизации (сильное экранирование), сильные флуктуации поляризации достигают величины самой поляризации и компенсируют ее при температурах перехода  $T_b$ , близких к температуре Кюри  $T_c$ . Упругость мягких вибронов вместе с упругостью поля Лоренца выключаются, когда они гораздо больше упругости стабилизации. При температуре перехода  $T_b$ , близкой к температуре Кюри  $T_c$  происходит лавинообразный распад поляризации и фазовый переход. При дальнейшем нагревании восприимчивость в парафазе уменьшается по Закону Кюри–Вейсса. В сегнетофазе этот закон при температуре Кюри  $T_c < T_t$  нарушается, на графике зависимости восприимчивости от температуры появляется излом, наблюдаемый, например, в дейтерированном дигидрофосфате цезия [8].

В сегнетоэлектриках с сильным полем стабилизации (слабое экранирование) потенциальная энергия мягких вибронов при малых смещениях представляется параболической ямой, слабые флуктуации поляризации, подавленные стабилизацией, достигают величины поляризации и подталкивают фазовый переход при высокой температуре  $T_b$ , близкой к температуре потери устойчивости  $T_0$ , где упругость мягких вибронов почти исчезла, скачок поляризации происходит за счет распада поля Лоренца.

### 3. Неоднородное размытие фазового перехода

Диэлектрическая восприимчивость мягкой подрешетки

$$\chi = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{d}{dE} P = \frac{qN}{\varepsilon_0} \frac{d}{dE} (x_0 \cdot s) = \frac{qN}{\varepsilon_0} \left( s \frac{d}{dE} x_0 + x_0 \frac{d}{dE} s \right) = \chi_r + \chi_s$$

есть сумма восприимчивостей системы псевдоспинов и системы мягких вибронов. При температуре упорядочения псевдоспинов  $T_k \sim T_0$ , примерно равной температуре потери устойчивости мягкой подрешетки в сегнетофазе  $T < T_t < T_0 < T_k$  псевдоспин  $s \sim 1$ ,  $ds/dE = 0$ . Восприимчивость мягкой подре-

шетки равна восприимчивости смещения, а модуль диэлектрической упругости — обратная восприимчивость — равен модулю смещения

$$\chi = \chi_r + \chi_s = \chi_r, \quad \mu = \frac{1}{\chi_r + \chi_s} = \chi_r^{-1},$$

так что

$$\chi = \chi_r = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{d}{dE} P_s + \frac{q^2 S^2 N}{2\varepsilon_0 (a + b + \varphi - f)} = \frac{q^2 S^2 N}{2\varepsilon_0 (a + b + \varphi - f)},$$

$$\mu = \frac{2\varepsilon_0 (a + b + \varphi - f)}{q^2 S^2 N}, \quad (54)$$

$$\mu = \frac{2\varepsilon_0}{q^2 S^2 N} [(\alpha (T_0 - T) + \varphi - f) \cdot \Phi (T_0 - T) \cdot \Phi (T_c - T) + \beta \cdot (T - T_c)],$$

$$C_{kwp} = \frac{q^2 SN}{\varepsilon_0 \alpha} = \frac{q^2 SN 2 D^2}{\pi^2 \varepsilon_0 k_B},$$

$$C_{kws} = \frac{4\pi q h N}{\varepsilon_0 E_\lambda} T_k = \frac{4\pi q h N}{\varepsilon_0 E_\lambda} \frac{h q E_\lambda}{k_B} = \frac{4\pi q^2 h^2 N}{\varepsilon_0 k_B},$$

$$C_{kwp} = \frac{q^2 S N 2 D_1^2}{\pi^2 \varepsilon_0 k_B}, \quad C_{kwp} = \frac{D_1^2}{D^2} = 4, \quad \frac{C_{kws}}{C_{kwp}} < 1.$$

Сегнетоэлектрик с сильным полем Лоренца и большим плечом псевдоспина имеет температуру упорядочения псевдоспинов гораздо больше температуры потери устойчивости  $T_k \gg T_0$ , в сегнетофазе средний псевдоспин  $s = 1$  и относится к типу смещения. Сегнетоэлектрик с малой поляризуемостью элементарных ячеек, слабым полем Лоренца — с низкой температурой упорядочения псевдоспинов  $T_k \ll T_c$ , имеет переменный псевдоспин  $s < 1$  вблизи фазового перехода, его поляризация происходит только за счет упорядочения псевдоспинов и он относится к типу порядок—беспорядок.

Сегнетоэлектрик с температурой упорядочения псевдоспинов  $T_k \sim T_0$ , около температуры потери устойчивости, при

$T \ll T_k = T_0 = T_t$  в сегнетофазе подобен сегнетоэлектрику типа смещения. При температуре Кюри  $T_c$ , когда включается упругость стабилизации, линейная зависимость модуля поляризационной упругости от температуры испытывает излом, закон Кюри—Вейсса нарушается.

При нагревании сильные флуктуации поляризации достигают величины убывающей поляризации, между ее приращением и приращением напряженности поля Лоренца возникает положительная обратная связь и поляризация распадается. Упругость мягких вибронов обращается в нуль, когда она больше упругости стабилизации, происходит фазовый переход при температуре  $T_b$ , близкой к температуре Кюри  $T_c$ , определяемой в некоторой степени случайно. Модуль поляризационной упругости скачком убывает, а восприимчивость скачком возрастает. Кристалл оказывается собственным сегнетоэлектриком.

Слабые флуктуации поляризации, подавленные стабилизацией, достигают величины поляризации и подталкивают фазовый переход при температуре  $T_b$ , близкой к температуре потери устойчивости  $T_0$ , где упругость мягких вибронов почти исчезла. Модуль поляризационной упругости скачком возрастает за счет распада поля Лоренца, а восприимчивость убывает. Кристалл оказывается несобственным сегнетоэлектриком.

При фазовом переходе поле Лоренца—Вейсса выключается, средний псевдоспин парафазы  $S_p \gg 1$  убывает, но упругость псевдоспиновой системы не выключается  $b_s = \beta_s (T - T_k)$ , так что при  $T > T_k$  модуль упругости упорядочения растет быстрее, чем модуль смещения. При  $T > T_t$  в парафазе рост обратной восприимчивости сначала происходит медленно, как в сегнетоэлектрике типа смещения, а при  $T > T_k$  — гораздо быстрее, как в сегнетоэлектрике типа порядок—беспорядок. На его зависимости от температуры появляется второй излом, что также наблюдается для дигидрофосфата цезия [8]. При  $T \gg T_k = T_0 = T_t$  он относится к сегнетоэлектрикам типа порядок—беспорядок. В целом он отно-

сится к смешанному типу, как дейтерированный дигидрофосфат цезия [8].

При напряженностях внешнего поля  $E_0 > E_{ds}$ , гораздо больших напряженности деполяризующего поля, созданного самопроизвольной поляризацией, сегнетоэлектрик становится несобственным. Его восприимчивость достигает максимума, превышающего восприимчивость в отсутствие поля при той же температуре.

В сегнетоэлектрике, в котором равновесие иона в вибронной потенциальной яме становится почти безразличным, вследствие сложного строения элементарных ячеек, возвращающие силы и упругости мягких вибронов становятся необычно малыми, восприимчивости — необычно большими, флуктуации поляризации вблизи фазового перехода замораживаются и становятся пространственными. Вместе с ними от одной области Кенцига [9] к другой случайно флуктуируют и напряженность деполяризующего поля и температура фазового перехода.

В сегнетоэлектрике, состоящем из  $n_f$  областей Кенцига, каждая из которых имеет малую упругость вибронов и стабилизации, температуру потери устойчивости  $T_{0n}$ , смещенной на  $n$  градусов от средней с номером  $n_0$

$$n_f = 20, n_0 = \frac{n_f}{2}, \alpha_r = \frac{\alpha}{4}, \beta_r = \frac{\beta}{4}, \beta_s = \beta, S(T, E) = 1,$$

$$T_k = 180 \text{ К}, p = 1, \gamma = 3$$

в каждой области Кенцига

$$S_f(T, E) = 1, S_p(T, E) = 0.1,$$

упругость поля Лоренца

$$f_r(T, E, n) = S(T, E)^2 \times \frac{\sigma q^2 \frac{N}{20} \Phi \left[ \left( 150 + \frac{n}{2} \right) K - TK \right] \Phi \left( T_c(T, E) + \frac{n - n_0}{2} \right) K - TK}{\gamma \epsilon_0},$$

$T \ll T_k = T_0 = T_t$  в сегнетофазе подобен сегнетоэлектрику типа смещения. При температуре Кюри  $T_c$ , когда включается упругость стабилизации, линейная зависимость модуля поляризационной упругости от температуры испытывает излом, закон Кюри—Вейсса нарушается.

При нагревании сильные флуктуации поляризации достигают величины убывающей поляризации, между ее приращением и приращением напряженности поля Лоренца возникает положительная обратная связь и поляризация распадается. Упругость мягких вибронов обращается в нуль, когда она больше упругости стабилизации, происходит фазовый переход при температуре  $T_b$ , близкой к температуре Кюри  $T_c$ , определяемой в некоторой степени случайно. Модуль поляризационной упругости скачком убывает, а восприимчивость скачком возрастает. Кристалл оказывается собственным сегнетоэлектриком.

Слабые флуктуации поляризации, подавленные стабилизацией, достигают величины поляризации и подталкивают фазовый переход при температуре  $T_b$ , близкой к температуре потери устойчивости  $T_0$ , где упругость мягких вибронов почти исчезла. Модуль поляризационной упругости скачком возрастает за счет распада поля Лоренца, а восприимчивость убывает. Кристалл оказывается несобственным сегнетоэлектриком.

При фазовом переходе поле Лоренца—Вейсса выключается, средний псевдоспин парафазы  $S_p \gg 1$  убывает, но упругость псевдоспиновой системы не выключается  $b_s = \beta_s (T - T_k)$ , так что при  $T > T_k$  модуль упругости упорядочения растет быстрее, чем модуль смещения. При  $T > T_t$  в парафазе рост обратной восприимчивости сначала происходит медленно, как в сегнетоэлектрике типа смещения, а при  $T > T_k$  — гораздо быстрее, как в сегнетоэлектрике типа порядок—беспорядок. На его зависимости от температуры появляется второй излом, что также наблюдается для дигидрофосфата цезия [8]. При  $T \gg T_k = T_0 = T_t$  он относится к сегнетоэлектрикам типа порядок—беспорядок. В целом он отно-

сится к смешанному типу, как дейтерированный дигидрофосфат цезия [8].

При напряженностях внешнего поля  $E_0 > E_{ds}$ , гораздо больших напряженности деполяризующего поля, созданного самопроизвольной поляризацией, сегнетоэлектрик становится несобственным. Его восприимчивость достигает максимума, превышающего восприимчивость в отсутствие поля при той же температуре.

В сегнетоэлектрике, в котором равновесие иона в вибронной потенциальной яме становится почти безразличным, вследствие сложного строения элементарных ячеек, возвращающие силы и упругости мягких вибронов становятся необычно малыми, восприимчивости — необычно большими, флуктуации поляризации вблизи фазового перехода замораживаются и становятся пространственными. Вместе с ними от одной области Кенцига [9] к другой случайно флуктуируют и напряженность деполяризующего поля и температура фазового перехода.

В сегнетоэлектрике, состоящем из  $n_f$  областей Кенцига, каждая из которых имеет малую упругость вибронов и стабилизации, температуру потери устойчивости  $T_{0n}$ , смещенной на  $n$  градусов от средней с номером  $n_0$

$$n_f = 20, n_0 = \frac{n_f}{2}, \alpha_r = \frac{\alpha}{4}, \beta_r = \frac{\beta}{4}, \beta_s = \beta, S(T, E) = 1,$$

$$T_k = 180 \text{ К}, p = 1, \gamma = 3$$

в каждой области Кенцига

$$S_f(T, E) = 1, S_p(T, E) = 0.1,$$

упругость поля Лоренца

$$f_r(T, E, n) = S(T, E)^2 \times$$

$$\times \frac{\sigma q^2 \frac{N}{20} \Phi \left[ \left( 150 + \frac{n}{2} \right) K - TK \right] \Phi \left( T_k(T, E) + \frac{n - n_0}{2} \right) K - TK}{\gamma \epsilon_0},$$

упругость флуктуации поляризации

$$\varphi_r(T, E, n) = 0.4 f_r(T, E, n) \exp \left[ - \frac{\left( T_t(T, E) + \frac{n-n_0}{2} K - TK \right)^2}{\left( T_t(T, E) + \frac{n-n_0}{2} K \right)^2} \right],$$

упругость мягкого вибрана

$$a_{r1}(T, E, n) = \alpha_r \left[ \left[ \left( 150 + \frac{n}{2} \right) K - TK \right] \Phi \left[ \left[ \left( 150 + \frac{n}{2} \right) K - TK \right] \right], \right. \\ \left. a_r(T, E, n) = a_{r1}(T, E, n) \Phi \left( T_t(T, E) + \frac{n-n_0}{2} K - TK \right), \right.$$

упругость стабилизации

$$b_r(T, n) = \beta_r \left[ TK - \left( 135 + \frac{n}{2} \right) K \right] \Phi \left[ TK - \left( 135 + \frac{n}{2} \right) K \right],$$

упругость псевдоспиновой системы

$$b_s(T) = \beta_r (TK - T_k) \Phi (TK - T_k).$$

При постоянных Кюри–Вейсса

$$C_{k\omega f}(E, T) = \frac{q^2 S_f(T, E)^2 N}{\varepsilon_0 \alpha}, \quad C_{k\omega p}(E, T) = \frac{q^2 S_p(T, E)^2 N}{\varepsilon_0 \beta}, \\ OC_{k\omega f}(E, T) = \frac{\varepsilon_0 \alpha}{q^2 S_f(T, E)^2 N}, \quad OC_{k\omega p}(E, T) = \frac{\varepsilon_0 \beta}{q^2 S_p(T, E)^2 N}$$

получаются выражения для поляризационной упругости

$$\begin{aligned} \mu_1(T, E, n) &= (a_{r1}(T, E, n) + b_r(T, n)) OC_{k\omega f}(T, E) + \\ &+ b_s(T) OC_{k\omega p}(T, E), \\ \mu_n(T, E, n) &= (\mu_1(T, E, n) + \\ &+ (\varphi_r(T, E, n) - f_r(T, E, n) S(T, E)^2) OC_{k\omega f}(T, E), \end{aligned} \quad (55)$$

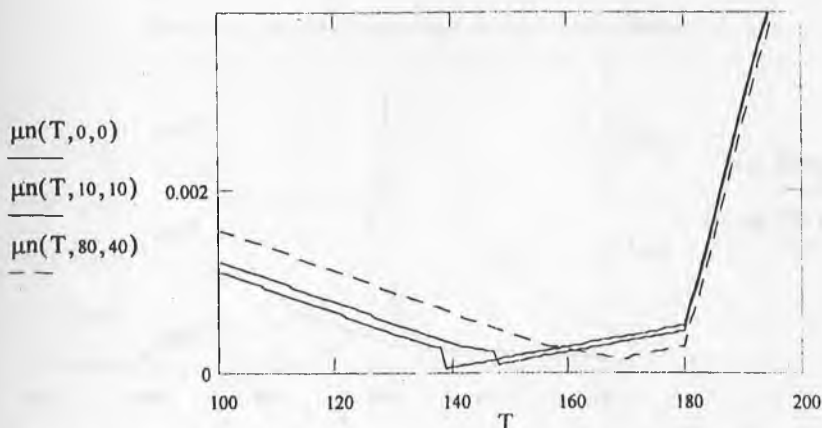


Рис. 3. Зависимость модуля поляризационной упругости сегнетоэлектрика от температуры.

выражения для диэлектрической восприимчивости

$$\chi_n(T, E, n) = \mu_n(T, E, n) \quad (56)$$

и выражения для полной диэлектрической восприимчивости

$$r_{\chi 1}(T, E) = \sum_{n=1}^{n_f} \exp\left(-\frac{(n-n_0)^2}{0.1 n_0^2}\right) \mu_n(T, E, n). \quad (57)$$

Численные расчеты, показывают согласие с опытными данными, например для дигидрофосфата цезия [8] — рис. 3, молибдата гадолия [12], SBN — рис. 5 [10].

#### 4. Дисперсия восприимчивости

Поляризация сегнетоэлектрика под действием электрического поля с напряженностью  $E(t)$  пропорциональна когерентному смещению мягких ионов, движущихся под действием возвращающей силы вибрана с модулем упругости  $\mu$ , собственной частотой  $\omega_0$ , согласно уравнению движения

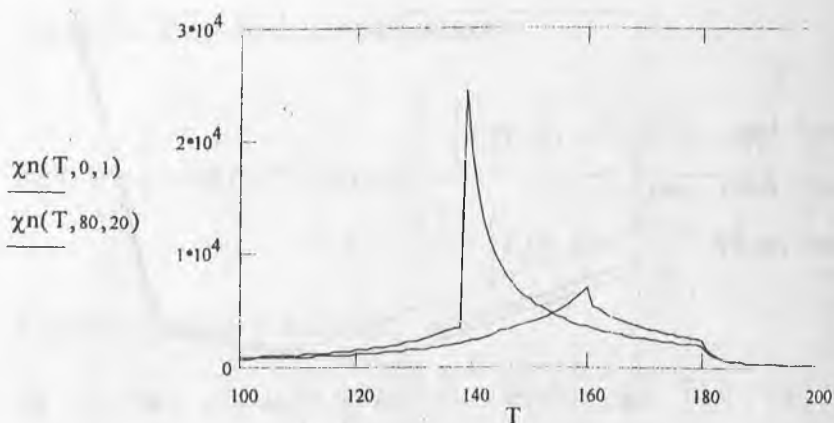


Рис. 4. Зависимость диэлектрической восприимчивости сегнетоэлектрика смешанного типа от температуры.

$$\mu(t') = (a + \varphi - f) \exp[\eta_0(T_0 - T)(t - t') + \eta_t(T_t - T)(t - t')] + b \exp[\eta_c(T - T_c)(t - t')],$$

$$\frac{d^2}{dt^2} x_0 + \Gamma(t - t') \frac{d}{dt} x_0 + \omega_s(t - t')^2 x_0 = \frac{q}{m_s} E(t). \quad (58)$$

Модуль упругости  $\mu(x_0, t - t')$  через зависимость температуры перехода от деполяризующего поля является функцией от  $x_0$ . Во внешних переменных вынуждающих полях, гораздо меньших деполяризующего поля, созданного самопроизвольной поляризацией, деполяризующее поле, а с ним и температура перехода приближенно от  $x_0$  не зависит, это уравнение приближенно линейное, его решение есть Фурье-суперпозиция плоских волн [11]

$$x_0(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x_0(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \vec{r} - \omega t)] dk d\omega. \quad (59)$$

Пренебрежение пространственной дисперсией после подстановки этого разложения

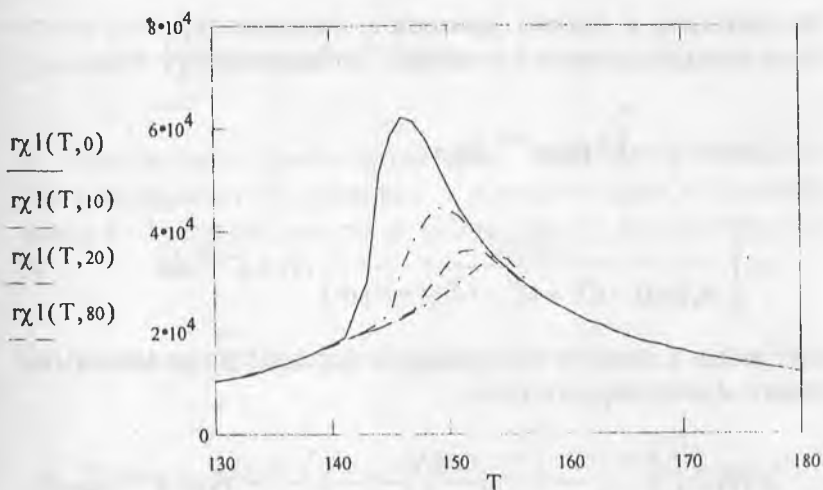


Рис. 5. Зависимость диэлектрической восприимчивости неоднородно поляризованного сегнетоэлектрика от температуры.

$$\begin{aligned}
 & \frac{d^2}{dt^2} \int_{-\infty}^{\infty} x_0(\omega) e^{-i\omega t} d\omega + \Gamma (t-t') \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} x_0(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \\
 & = \omega_s (t-t') \int_{-\infty}^{\infty} x_0(\omega) e^{-i\omega t} d\omega + \frac{q}{m_s} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \\
 & -\omega^2 x_0(\omega) - i \Gamma (t-t') \omega x_0(\omega) + \omega_s (t-t')^2 x_0(\omega) = \frac{q}{m_s} E(\omega)
 \end{aligned}$$

дает для каждого гармонического, т. е. установившегося колебания

$$x_0(\omega) = \frac{q}{m_s [\omega_s (t-t')^2 - \omega^2 - i \Gamma (t-t') \omega]} E(\omega), \quad (60)$$

$$P(\omega) = qSNx_0(\omega) = \frac{q^2 SN}{m_s [\omega_s (t-t')^2 - \omega^2 - i \Gamma (t-t') \omega]} E(\omega).$$

Поляризация в момент времени  $t$ , возникающая под действием запаздывающего с момента  $t'$  молекулярного поля

$$P(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) e^{-i\omega t'} d\omega =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{q^2 SN}{m_s [\omega_s(t-t')^2 - \omega^2 - i\Gamma(t-t')\omega]} E(\omega) e^{-i\omega t'} d\omega$$

дает вклад в полную поляризацию под действием запаздывающего молекулярного поля,

$$P(t) = \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \frac{q^2 SN}{m_s [\omega_s(t-t')^2 - \omega^2 - i\Gamma(t-t')\omega]} E(\omega) e^{-i\omega t'} d\omega dt'$$

Умножение на  $\exp(i\omega t)dt/t_p$ , где  $t_p$  — время релаксации модуля поляризационной упругости, и интегрирование по  $dt$  дает

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi(t-t') \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t' + i\omega t} d\omega' dt' dt,$$

Фурье-составляющую поляризации

$$P(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t \epsilon_0 \chi(t-t') \left( \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t - i\omega' t'} d\omega' \right) dt' dt;$$

$$P(\omega) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega') \left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega t - i\omega' t'} dt' dt \right) d\omega';$$

$$P(\omega) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega, \omega') E(\omega') d\omega';$$

$$\chi(\omega, \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega t - i\omega' t'} dt' dt.$$

В стационарном, квазистатическом процессе восприимчивость не зависит от времени  $t$ , а зависит только от запаздывания  $t-t'$ , и интеграл по  $dt$  можно внести под интеграл по  $dt'$

$$\begin{aligned}
 P(\omega) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega, \omega') E(\omega') d\omega'; \\
 P(\omega) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega') \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega t - i\omega' t'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega')t} dt dt' d\omega'; \\
 P(\omega) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega') \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega t - i\omega' t'} \delta(\omega - \omega') dt' d\omega'; \\
 P(\omega) &= \varepsilon_0 E(\omega) \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega(t-t')} dt'; \\
 \chi(\omega) &= \int_{-\infty}^t \chi(t-t') e^{i\omega(t-t')} dt' = \int_{-\infty}^0 \chi\tau e^{i\omega\tau} d\tau = \int_0^{\infty} \chi\tau e^{i\omega\tau} d\tau; \\
 \chi(\omega) &= \int_0^{\infty} \chi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau; \\
 \chi(\omega) &= \int_0^{\infty} \frac{\gamma q^2 S N e^{i\omega\tau}}{\varepsilon_0 m_s [\omega_s(\tau)^2 - \omega^2 - i\Gamma(\tau)\omega]} d\tau; \\
 \gamma &= \tau_0^{-1}; \\
 \omega_s(\tau)^2 &= \frac{\mu(\tau)}{m_s}; \\
 \mu(\tau) &= (a + \varphi - f) e^{\eta_0(T_0 - T)\tau + \eta_c(T_c - T)\tau} + b e^{\eta_c(T - T_c)\tau},
 \end{aligned} \tag{61}$$

где  $t_0$  — масштабный множитель, обеспечивающий выполнение граничного условия — совпадения восприимчивости при нулевой частоте со статической восприимчивостью.

При низких частотах вынуждающего поля и слабых диссипативных силах

$$\omega^2 < \omega_s, \quad f(t-t') \frac{dx_0}{dt} < m_s \frac{d^2 x_0}{dt^2} + \mu (t-t') x_0,$$

Фурье-составляющая восприимчивости равна

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma C_{k\omega f} \exp(i\omega\tau)}{\mu(\tau)} d\tau. \quad (62)$$

I. При  $T < T_b$ ,  $b = 0$ ,  $\varphi - f \ll a$ ,  $\eta = \gamma = \eta_t \cdot (T_t - T)$

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma C_{k\omega f} \exp(i\omega\tau)}{e^{\eta_0(T_0 - T)\tau + \eta_t(T_t - T)\tau}} d\tau = \int_0^{\infty} \frac{\gamma C_{k\omega f} \exp(i\omega\tau - \eta\tau)}{\alpha(T_0 - T)} d\tau,$$

$$\chi(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma}{\alpha(T_0 - T)(i\omega - \eta)} = i\chi'(\omega) + i\chi''(\omega),$$

$$\chi'(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \eta}{a(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{C_{k\omega f} \omega \eta_t^2 (T_t - T)^2}{\alpha(T_0 - T)(\omega^2 + \eta_t^2 (T_t - T)^2)},$$

$$\chi''(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \omega}{a(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{C_{k\omega f} \omega \eta_t (T_t - T)}{\alpha(T_0 - T)(\omega^2 + \eta_t^2 (T_t - T)^2)};$$

а) при низких частотах  $\omega < \eta = \eta_t (T_t - T)$

$$\chi'_{\omega}(\omega) = \frac{\eta^2 C_{k\omega f}}{\alpha(T_0 - T)(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{\eta^2 C_{k\omega f}}{\alpha(T_0 - T)\eta^2} = \frac{C_{k\omega f}}{\alpha(T_0 - T)},$$

$$\chi''_{\omega}(\omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f} \omega}{a(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{\eta C_{k\omega f} \omega}{a\eta^2} = \frac{C_{k\omega f} \omega}{\alpha \eta_t (T_0 - T)(T_t - T)},$$

дисперсия отсутствует, а поглощение растет с ростом частоты;

б) при высоких частотах  $\omega > \eta = \eta_t(T_t - T)$

$$\begin{aligned} (\chi_\infty)'(\omega) &= \frac{C_{k\omega f} \gamma \eta}{a(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{C_{k\omega f} \eta^2}{\alpha(T_0 - T)\omega^2} = \\ &= \frac{C_{k\omega f} \eta_t^2 (T_t - T)^2}{\alpha(T_0 - T)\omega^2} = \frac{C_{k\omega f} \eta_t (T_t - T)^2}{\alpha \omega^2} \end{aligned}$$

убывает с ростом частоты

$$(\chi_\infty)''(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \omega}{a(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{C_{k\omega f} \eta \omega}{a \omega^2} = \frac{C_{k\omega f} \eta_t (T_t - T)}{\alpha(T_0 - T)\omega} = \text{const},$$

дисперсия сильная, зависимость восприимчивости от температуры убывающая, а поглощение убывает с ростом частоты.

II. При  $T_c < T < T_t < T_0$ ,  $b = 0$ ,  $\alpha \cdot (T_0 - T) + \varphi - f = \beta(T - T_c)$

$$\begin{aligned} (a + \varphi - f) e^{\eta_0(T_0 - T)\tau + \eta_t(T_t - T)\tau} + b e^{\eta_c(T - T_c)\tau} = \\ = (a \Phi(T_t - T) + b \Phi(T_t - T)) e^{\eta_0(T_0 - T)\tau + \eta_t(T_t - T)\tau} = A e^{\eta \tau}, \end{aligned}$$

$$A = a \Phi(T_t - T) + b \Phi(T_t - T),$$

$$\eta = \eta_0(T_0 - T)t + \eta_c(T - T_c),$$

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \frac{\gamma C_{k\omega f} \exp(i\omega\tau - \eta t)}{A} dt = \frac{\gamma C_{k\omega f}}{A} \left[ \frac{\eta}{\omega^2 + \eta^2} + i \frac{\omega}{\omega^2 + \eta^2} \right],$$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + \chi''(\omega),$$

$$\chi'(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \eta}{A(\omega^2 + \eta^2)},$$

$$\chi''(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \omega}{A(\omega^2 + \eta^2)};$$

а) при низких частотах  $\omega < \eta = \eta_t(T_t - T)$

$$\chi'_0(\omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f} \eta}{A(\omega^2 + \eta^2)} = \frac{\eta^2 C_{k\omega f}}{A \eta^2} =$$

$$= \frac{C_{k\omega f}}{\alpha (T_0 - T) \Phi (T_t - T) + \beta (T - T_c) \Phi (T - T_c)} = \text{const } (T),$$

$$\chi''_0(\omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f} \omega}{A \eta^2} =$$

$$= \frac{C_{k\omega f} \omega}{(\alpha (T_0 - T) + \beta (T - T_c)) (\eta_0 (T_0 - T) + \eta_c (T_c - T))}$$

дисперсия отсутствует, а поглощение растет с ростом частоты;

б) при высоких частотах  $\omega > \eta = \eta_c (T_t - T)$

$$(\chi_\infty)'(\omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f} \eta}{A (\omega^2 + \eta^2)} = \frac{\eta^2 C_{k\omega f}}{A \omega^2} = \frac{C_{k\omega f} (\eta_0 (T_0 - T) t + \eta_c (T_c - T))}{(\alpha (T_0 - T) + \beta (T - T_c)) \omega^2}$$

достигает минимума около  $T = T_t$

$$(\chi_\infty)''(\omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f} \omega}{A (\omega^2 + \eta^2)} = \frac{\eta C_{k\omega f} \omega}{A \omega^2} = \frac{C_{k\omega f} (\eta_0 (T_0 - T) t + \eta_c (T_c - T))}{(\alpha (T_0 - T) + \beta (T - T_c)) \omega},$$

дисперсия сильная, восприимчивость с ростом температуры достигает минимума с приближением к температуре фазового перехода, а поглощение убывает с ростом частоты.

III. При  $T > T_t$   $a = 0$ ,  $\varphi - f = 0$  в собственных сегнетоэлектриках  $T_c < T_t \ll T_0$  фазовый переход не затрагивает стабилизацию  $\eta = \eta_c (T - T_c)$

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty \frac{\gamma C_{k\omega f} \exp(i\omega\tau - \eta\tau)}{\beta (T - T_c)} dt' = \frac{\gamma C_{k\omega f}}{\beta (T - T_c)} \left[ \frac{\eta}{\omega^2 + \eta^2} + i \frac{\omega}{\omega^2 + \eta^2} \right],$$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i \chi''(\omega),$$

$$\chi'(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \eta}{\beta (T - T_c) (\omega^2 + \eta^2)},$$

$$\chi''(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \omega}{\beta (T - T_c) (\omega^2 + \eta^2)};$$

а) при низких частотах  $\omega < \eta = \eta_c \cdot (T - T_c)$

$$\chi'(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \eta^2}{\beta (T - T_c) \eta^2} = \frac{C_{k\omega f}}{\beta (T - T_c)},$$

$$\chi''(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \omega}{\beta (T - T_c) \eta^2} = \frac{C_{k\omega f} \eta \omega}{\beta (T - T_c) \eta_c (T - T_d)} = \frac{C_{k\omega f} \omega}{\beta (T - T_c)^2 \eta_c};$$

дисперсия отсутствует, а поглощение растет с ростом частоты,

б) при высоких частотах  $\omega > \eta = \eta_c \cdot (T - T_c)$

$$(\chi_{\infty})'(\omega) = \frac{C_{k\omega f} \gamma \eta}{\beta (T - T_c) \omega^2} = \frac{C_{k\omega f} \eta_c^2 (T - T_d)}{\beta \omega^2},$$

$$(\chi_{\infty})''(\omega) = \frac{\eta_c C_{k\omega f}}{\beta \omega};$$

дисперсия сильная, восприимчивость в зависимости от температуры растет, а поглощение убывает с ростом частоты. При нагревании ниже  $T_t$  восприимчивость при высоких частотах убывает до небольшого минимума, затем растет до небольшого максимума и далее убывает по закону Кюри—Вейсса. Максимум восприимчивости с ростом частоты снижается вместе со снижением при других температурах. Максимум поглощения с ростом частоты повышается, так как при  $T = T_t$  все частоты высокие, тогда как поглощение при температурах, удаленных от температуры максимума, снижается.

Такая закономерность наблюдается для  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_3$  [10] и  $\text{BaTiO}_3$  [12]. Объединение всех частных случаев одной интерполяционной зависимостью с помощью обобщенной функции Хевисайда дает

$$A(T, E) = \alpha (T_0 - TK) \Phi(T_t(T, E) - TK) + \\ + \beta (TK - T_c) \Phi(TK - T_c),$$

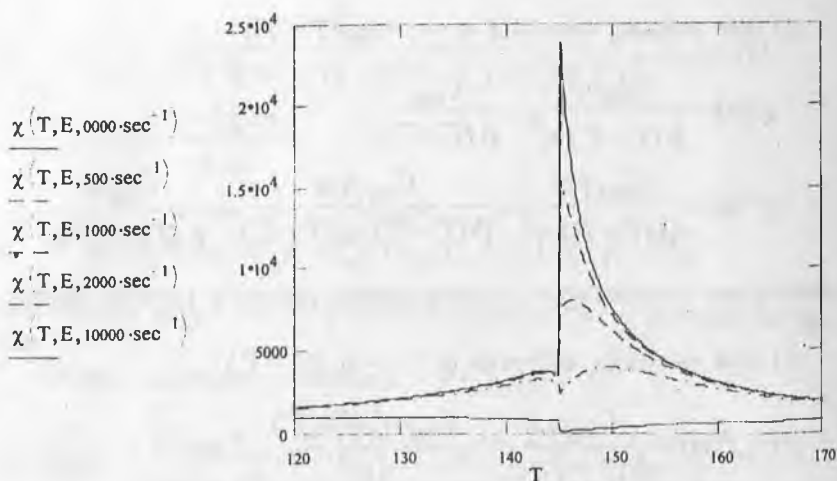


Рис. 6. Дисперсия зависимости диэлектрической восприимчивости неоднородно поляризованного сегнетоэлектрика.

$$\chi(T, E, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{\gamma C_{k\omega f}(T, E) e^{(i\omega\tau - \eta_0(T_0 - T)t - \eta_t(T_t - T)t - \eta_c(T - T_c)t)} dt,}{A(T, E)}$$

$$\chi(T, E, \omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f}(T, E)}{A(T, E)} \int_0^{\infty} e^{(i\omega\tau - \eta_0(T_0 - T)t - \eta_t(T_t - T)t - \eta_c(T - T_c)t)} dt.$$

Тогда дисперсия и поглощение обозначаются соответственно

$$\chi(T, E, \omega) = \frac{\gamma C_{k\omega f}(T, E)}{A(T, E)} \frac{G + i\omega}{G^2 + \omega^2} = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) = \chi(T, E, \omega) + \eta(T, E, \omega). \quad (63)$$

$$G(T, E) = 4\eta(T_0 - TK) \Phi(T_t(T, E) - TK) + \eta(TK - T_c) \Phi(TK - T_t(T, E));$$

$$\Omega(T, E, \omega) = \omega^2 + G(T, E)^2; \quad E = 100; \quad T = 0, 0.1, \dots, 200;$$

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B}{2D^2}; \alpha = 6.909 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{с}^2 \text{К}};$$

$$\beta = \frac{\pi^2 k_B}{2D_1^2}; \beta = 1.727 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{с}^2 \text{К}};$$

$$\omega = 0 \dots 10000 \text{ с}^{-1}; \eta = 60 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1}; T_t(T, E) = 145 \text{ К};$$

$$\alpha_r = 0.4 \alpha; \beta_r = 2 \beta; S_f(T, E) = 1; S_p(T, E) = 0.1;$$

$$C_{kwf}(E, T) = \frac{q^2 S_f(E, T)^2 N}{\varepsilon_0 \alpha_r}; n = 20;$$

$$G(T, E) = 5\eta(T_0 - TK) \Phi(T_t(T, E) - TK) +$$

$$+ 5\eta(TK - T_c) \Phi(TK - T_c);$$

$$\Omega(T, E, \omega) = \omega^2 + G(T, E)^2;$$

$$A(T, E) = \alpha_r(T_0 - TK) \Phi(T_t(T, E) - TK) +$$

$$+ \beta_r(TK - T_c) \Phi(TK - T_c);$$

$$\chi(T, E, \omega) = \frac{C_{kwf}(T, E)G(T, E)^2}{\Omega(T, E, \omega)A(T, E)};$$

$$\eta(T, E, \omega) = \frac{C_{kwf}(T, E)G(T, E)\omega}{\Omega(T, E, \omega)A(T, E)}. \quad (64)$$

Приведенные на рис. 6, 7 зависимости восприимчивости и поглощения от температуры при разных частотах вынуждающего электрического поля согласуются с опытными данными для  $\text{BaTiO}_3$  [12] и  $\text{PbMgNbO}_2$  [10].

В неоднородном сегнетоэлектрике-релаксоре в каждой области Кенцига как в малом сферическом образце получается

$$\omega = 0 \dots 100\,000 \text{ с}^{-1}; \eta = 4000 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-1}; T_t(T, E) = 152 \text{ К};$$

$$\alpha_r = 0.4 \alpha \cdot 10^{-2}; \beta_r = \beta \cdot 10^{-2}; T = 0, 1, \dots 200;$$

$$G_{r1}(T, E, n) = 0.5 \eta \left( T_0 - \frac{n_f}{2} K + nK - TK \right) \times$$

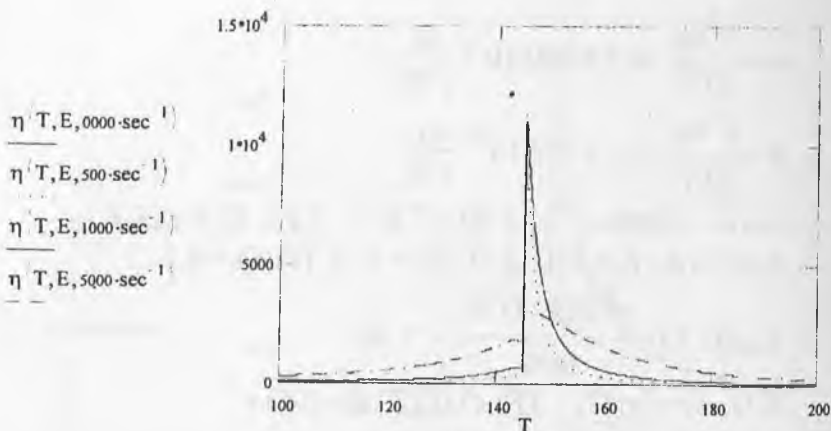


Рис. 7. Дисперсия поглощения неоднородно поляризованного сегнетоэлектрика.

$$\begin{aligned}
 & \times \Phi \left( T_t(T, E) - \frac{n_f}{2} K + nK - TK \right); \\
 G_{r2}(T, E, n) &= 2\eta \left( TK - \left( T_c - \frac{n_f}{2} K + nK \right) \right) \times \\
 & \times \Phi \left( TK - \left( T_c - \frac{n_f}{2} K + nK \right) \right); \\
 G_r(T, E, n) &= G_{r1}(T, E, n) + G_{r2}(T, E, n); \\
 \Omega_r(T, E, \omega, n) &= \omega^2 + G_r(T, E, n)^2; \\
 A_{r1}(T, E, n) &= \alpha_r \left( T_0 - \frac{n_f}{2} K + nK - TK \right) \times \\
 & \times \Phi \left( T_t(T, E) - \frac{n_f}{2} K + nK - TK \right); \\
 A_{r2}(T, E, n) &= \beta_r \left( TK - \left( T_c - \frac{n_f}{2} K + nK \right) \right) \times \\
 & \times \Phi \left( TK - \left( T_c - \frac{n_f}{2} K + nK \right) \right); \\
 A_r(T, E, n) &= A_{r1}(T, E, n) + A_{r2}(T, E, n).
 \end{aligned}$$

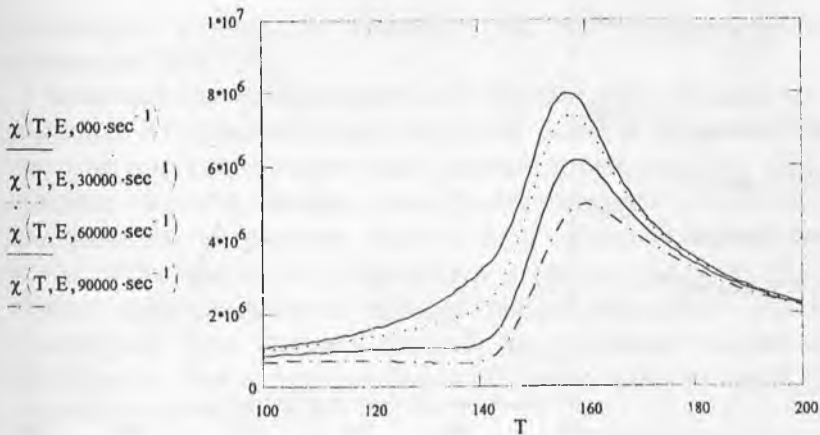


Рис. 8. Зависимость восприимчивости неоднородного сегнетоэлектрика от температуры.

Во всем неоднородном сегнетоэлектрике-релаксоре получается

$$\chi(T, E, \omega) = \sum_{n=1}^{n_f} \exp\left(\frac{(n_0 - n)^2}{n_0^2 0.5}\right) \frac{C_{k\omega f}(T, E) G_r(T, E, n)^2}{\Omega(T, E, \omega, n) A(T, E, n)}, \quad (65)$$

$$\eta(T, E, \omega) = \sum_{n=1}^{n_f} \exp\left(\frac{(n_0 - n)^2}{n_0^2 0.5}\right) \frac{C_{k\omega f}(T, E) G_r(T, E, n) \omega}{\Omega(T, E, \omega, n) A(T, E, n)}. \quad (66)$$

### Заключение

Свойства сегнетоэлектриков существенно зависят от их размеров и формы через влияние деполяризующего поля, так что их поляризация при слабых внешних полях уменьшается при нагревании несмотря на сильный рост восприимчивости. В сильных внешних полях вблизи фазового перехода должен наблюдаться рост поляризации в соответствии с ростом восприимчивости. Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости вдали от

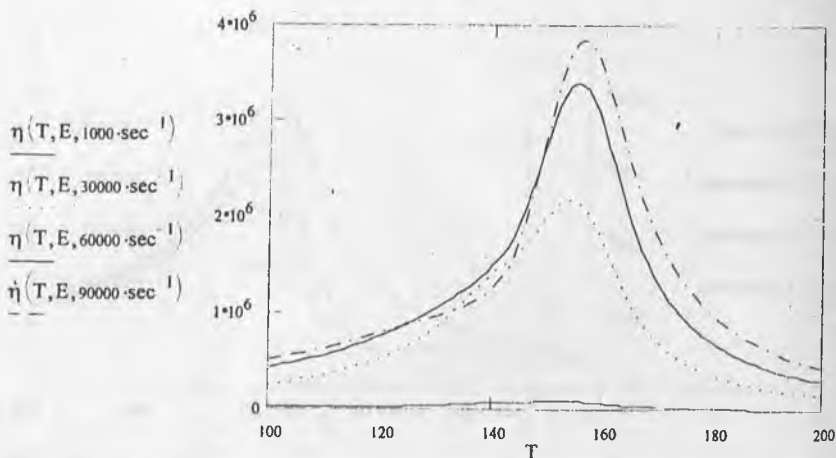


Рис. 9. Зависимость поглощения неоднородным сегнетоэлектриком от температуры.

температуры перехода  $T_c$  определяется законом Кюри–Вейсса. Вблизи нее в сегнетофазе при температуре Кюри  $T_c$  и в парафазе при температуре упорядочения псевдоспинов  $T_k$  эта зависимость терпит изломы, которые тем заметнее, чем ближе температура перехода к температуре потери устойчивости (в несобственных сегнетоэлектриках) и шире промежуток между температурой Кюри и температурой потери устойчивости  $T_0$ . Это нарушение закона Кюри–Вейсса наблюдается в дейтерированном дигидрофосфате цезия [8], молибдате гадолиния [12], ниобате лития [12], танталате лития [12].

Зависимость диэлектрической восприимчивости от температуры в неоднородно поляризованных сегнетоэлектриках, в частности в сегнетоэлектриках с очень большими восприимчивостями, а следовательно — с большими критически замороженными вблизи перехода флуктуациями поляризации, образующими области Кенцига, неоднородно размыта. Максимумы их восприимчивости с увеличением напряженности постоянного внешнего электрического поля снижаются и

сдвигаются к высоким температурам, что наблюдается в кристалле SBN [10].

Фазовый сегнетоэлектрический переход есть процесс релаксации от неравновесной исходной фазы к равновесной, так что все сегнетоэлектрики являются релаксорами. При высоких частотах внешнего электрического поля релаксация поляризации не успевает закончиться, скачок восприимчивости сглаживается и уменьшается с ростом частоты. Дисперсия восприимчивости наблюдается как в сегнето-, так и в парафазе. При высоких частотах ее максимум сменяется минимумом, как в титанате бария [12], германате свинца [12],  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  [10], SBN [10].

На это однородное размытие фазового перехода накладывается неоднородное в результате критического замораживания флуктуации поляризации, а с ней — деполяризующего поля и температуры фазового перехода от одной области Кенцига к другой и без флуктуации состава. Расчетные зависимости, представленные на рис. 8, 9, согласуются с опытными для PMN [10], и при других значениях скоростей релаксации наблюдается дисперсия восприимчивости в парафазе в SBN [10] и в  $\text{PbHSO}_4$  [3].

Удовлетворительное согласие предложенной теории с опытными данными позволяет развивать ее в направлении технических приложений, например для расчета параметров усилителя колебаний электрического напряжения в конденсаторе с сегнетоэлектриком между обкладками за счет нагревания вблизи фазового перехода и обратного явления.

### Список литературы

1. Александров А. Ф., Богданевич А. С., Рукхадзе А. А. Основы электродинамики плазмы. М.: Наука, 1978.
2. Мокеев А. А., Мокеев Ал. А. // Труды VI международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, применение». Александров, 1999.
3. Струсов Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983.

4. *Паповко Я. Г.* Введение в теорию механических колебаний. М.: Наука, 1991.
5. *Давыдов А. С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
6. *Левич В. Г.* Курс теоретической физики. Т. 2, 1965.
7. *Паташиский А. Э., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975.
8. *Галиярова Н. М., Горин С. Ю., Вологирова Л. Х. и др.* // Известия АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4.
9. *Исупов В. В.* К вопросу о принципах размытия фазового перехода и релаксационном характере диэлектрической проницаемости в некоторых сегнетоэлектриках // ФТТ. 1963. Т. 5. № 1. С. 187—193.
10. *Лайнс М. Е., Гласс А. М.* Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Наука, 1985.
11. *Рязанов М. И.* Электродинамика конденсированных сред. М.: Наука, 1984.
12. *Акустические кристаллы* М.: Наука, 1982.

**РАСШИРЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ  
РАВНОВЕСНОЙ ВОЛЬТ–ЕМКОСТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
МДП–СТРУКТУР ЗА СЧЕТ ИСКЛЮЧЕНИЯ ВКЛАДА  
В НАБЛЮДАЕМЫЕ СИГНАЛЫ НЕЕМКОСТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОКА**

*И. Б. Гуляев, А. Г. Ждан, Н. Ф. Кухарская, А. И. Медовой,  
Г. В. Чучева*

Вольт–емкостная спектроскопия (ВЕС) — базовый аналитический инструмент современной полупроводниковой электроники, дающий обширную информацию об электронных свойствах области границ раздела (ГР) твердых тел, о зависимостях этих свойств от технологических факторов и внешних воздействий, в том числе — от режима функционирования приборов [1, 2]. В последнее время методы ВЕС приобрели особое значение в связи с поиском новых перспективных комбинаций полупроводник–диэлектрик [3], с исследованиями размерно–квантованных структур [5] и систем на основе гидрогенизированного аморфного кремния [6], а также с изучением механизмов и последствий повреждения сверхтонких подзатворных окислов субмикронных полевых транзисторов. Форсированный режим работы субмикронных полупроводниковых приборов (высокие токовые нагрузки, терморазогрев, сильные электрические поля) усилили роль повреждений, обусловленных туннельной проводимостью, инжекцией горячих носителей заряда, электронно–ионным взаимодействием на межфазных границах. Проблемы модификации спектра пограничных состояний (ПС) при подобных воздействиях, так же, как и проблемы получения достаточно совершенных, с минимальной плотностью ПС, границ раздела гетеро– и МДП–структур, относятся к ряду ключевых проблем физики ГР.

Эти обстоятельства повышают интерес к поиску возможностей расширения информативности весьма популярного, ввиду чрезвычайной простоты, экспрессности и физической наглядности результатов, метода равновесной ВЕС, обладающего, более того, принципиальными преимуществами перед методами чисто высокочастотной спектроскопии. В

частности, равновесной ВЕС не присуща характерная для методов нестационарной спектроскопии неоднозначность интерпретации результатов, обусловленная наличием энергетической зависимости сечений захвата ПС, определение которой принципиально требует сочетания обеих этих методик [6].

Равновесная ВЕС основана на наблюдениях вольт-фарадных характеристик (ВФХ) МДП-структур при термодинамическом равновесии, когда в процессе линейного во времени  $t$  изменения потенциала полевого электрода  $V_g$  успевает устанавливаться равновесное заполнение ПС, локализованных на межфазной границе:  $V_g = V_{g0} + \beta_v t$ , где  $V_{g0} = V_g|_{t=0}$ ,  $\beta_v = \text{const}$  — скорость полевой развертки. Протекающий через МДП-структуру емкостной ток  $I_c(V_g)$  связан с ее дифференциальной емкостью  $C(V_g)$  соотношением —  $I_c(V_g) = C(V_g) \cdot \beta_v$ . Плотность ПС  $N_{ss}(\psi_s)$  определяется выражениями [2]:

$$N_{ss}(\psi_s) = \frac{C_{0x}}{q} \left[ \frac{C(\psi_s)/C_{0x}}{1 - C(\psi_s)/C_{0x}} - \frac{C_s(\psi_s)}{C_{0x}} \right], \quad (1)$$

$$\psi_s(V_g) = \psi_{s0} - \int_{V_{g0}}^{V_g} [1 - C(V_g)/C_{0x}] dV_g, \quad (2)$$

где  $\psi_s$  — поверхностный потенциал полупроводника, выраженный в энергетических единицах (в электронном полупроводнике  $\psi_s$  отсчитывается от дна зоны проводимости в объеме; полагается  $\psi_s > 0$  в состоянии обогащения и  $\psi_s < 0$  в состояниях обеднения и инверсии),  $q$  — элементарный заряд,  $C_{0x}$  и  $C_s(\psi_s)$  — удельные емкости «окисла» и слоя объемного заряда полупроводника ( $C_x \equiv C_{0xa}$ ),  $C_{0xi}$  определяется по уровням тока  $I_c$  в состояниях глубокого обогащения ( $I_{ca} = C_{0xa} \cdot \beta_v$ ) или инверсии ( $I_{ci} = C_{0xi} \cdot \beta_v$ ) поверхности полупроводника соответственно),  $\psi_{s0}$  — постоянная интегрирования или поверхностный потенциал полупроводника при  $V_g = V_{g0}$ ;  $C_s(\psi_s)$  рассчитывается по классическим уравнениям эффекта поля [2]. Для электронного полупроводника при не

слишком глубоких уровнях обогащения или инверсии (т. е. до перехода в режим двумерного электронного газа)

$$C_s(\psi_s) = \frac{\epsilon_s}{\sqrt{2} \lambda_n} \frac{1 - e^{-\gamma} + (n_i/N_d)^2 (e^{-\gamma} - 1)}{[e^{\gamma} - \gamma - 1 + (n_i/N_d)^2 (e^{-\gamma} - \gamma - 1)]^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь  $\epsilon_s$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\lambda_n = (\epsilon_s kT/qN_d)^{1/2}$  — дебаевская длина,  $\gamma = \psi_s/kT$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $N_d$  — концентрация доноров,  $n_i$  — собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике.

Посредством (2) измеренная ВФХ —  $C(V_g)$  — преобразуется к виду  $C(\psi_s)$ . Необходимое для преобразования значение  $\psi_{s0}$  находится по величинам  $V_{g0}$ , отвечающим состояниям глубокого обогащения или инверсии, согласно [2], § 8.2.5. С ростом  $|V_g|$ ,  $C \rightarrow C_{0\text{кр}}$ , а  $(1 - C/C_{0\text{кр}}) \rightarrow 0$ , и, как явствует из (1), (2), при любой заданной точности измерений погрешность определения  $N_{ss}(\psi_s)$  у краев щели полупроводника неограниченно возрастает. Следовательно, вклад в  $I_c(V_g)$  любых неемкостных составляющих тока существенно исказит результаты анализа спектра ПС. Такие составляющие могут быть обусловлены проводимостью и низкотемпературной динамической поляризацией (деполяризацией) подзатворного диэлектрика. Эффекты поляризации, например, проявляются в Si-МОП-структурах не только при комнатных, но и при более низких температурах [7] (вплоть до 3 К [8]).

Предлагаемая методика эксперимента позволяет повысить, при прочих равных условиях, точность измерений квазистатических ВФХ, а также исключить влияние паразитных неемкостных токов на результаты определения спектра ПС. Исследовались Si-МОП-структуры: Al (полевой электрод; площадь  $S = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ) — SiO<sub>2</sub> (термический окисел; толщина  $h = 1700 \text{ \AA}$ ) — (100)Si:P (концентрация фосфора  $\cong 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Измерения проводились на компьютеризированной установке [9]. В наиболее информативной области ВФХ ( $-10 < V_g < 10 \text{ В}$ ) регистрировались  $\cong 500$  пар

точек  $(I_0, V_g)$ . Значения  $C_{0xa} = I_{ca}/\beta_v$  и  $C_{0xi} = I_{ci}/\beta_v$  находились при электрическом поле в окисле  $\cong 10^6$  В/см. Величина  $\beta_v = 40$  мВ/с выбрана эмпирически — как максимальное значение, при котором еще отсутствует гистерезис ВФХ, последовательно регистрируемых при  $\beta_v > 0$  и  $\beta_v < 0$ .

Исследуемая структура в начале деполяризовалась при повышенной температуре (453 К) в течение 30 мин напряжением  $V_g = -10$  В, а затем охлаждалась при неизменном  $V_g$  до температуры измерений (293 К). При этом, во-первых, исключалось воздействие поляризационных зарядов в окисле на спектр ПС (образец «замораживался» в полностью деполяризованном состоянии), а во-вторых, минимизировался вклад паразитных токов в измеряемый сигнал, ибо известно, что при прочих равных условиях токи поляризации окисла существенно ниже токов деполяризации [10]. Далее измерялась ВФХ  $I_c(V_g)$  при изменении  $V_g$  от  $-10$  до  $+10$  В ( $\beta_v > 0$ ; первый цикл; рис. 1, кривая 1) и от  $+10$  до  $-10$  В ( $\beta_v < 0$ ; второй цикл; рис. 1, кривая 2). Анализ этих ВФХ показывает (рис. 1, кривая 3), что усредненное в диапазоне  $V_g > -1.437$  В отношение токов  $I_{c1}(V_g)/|I_{c2}(V_g)|$  (здесь и далее индекс 1 относится к кривой 1, индекс 2 — к кривой 2) оказывается отличной от единицы константой:  $I_{c1}(V_g)/|I_{c2}(V_g)| = 1.1466 \pm 0.0002$ . В области  $V_g < -1.812$  В данное отношение резко (на интервале  $\Delta V_g = 0.375$  В) стремится к единице:  $I_{c1}(V_g)/|I_{c2}(V_g)| = 1.0004 \pm 0.0004$  (указаны вероятные ошибки среднего арифметического  $I_{c1}(V_g)/|I_{c2}(V_g)|$ , отвечающие  $\cong 200$  значениям  $I_{c1}, I_{c2}$ ).

Это свидетельствует об отсутствии вклада неемкостных токов в измеряемый сигнал при  $V_g < -1.812$  В и о его наличии при  $V_g > -1.437$  В, когда наряду с емкостным током  $I_c(V_g)$  через МОП-структуру протекает некоторый ток неемкостной природы  $\Delta I(V_g)$ , который суммируется с током  $I_c$  при  $\beta_v > 0$  (рис. 1, кривая 1) и вычитается из него при  $\beta_v < 0$  (рис. 1, кривая 2). Отсюда явствует, что корректные значения емкостного тока  $I_c(V_g)$  можно найти усреднением токов  $I_{c1}(V_g), |I_{c2}(V_g)|$ , взятых при одинаковых  $V_g$ :

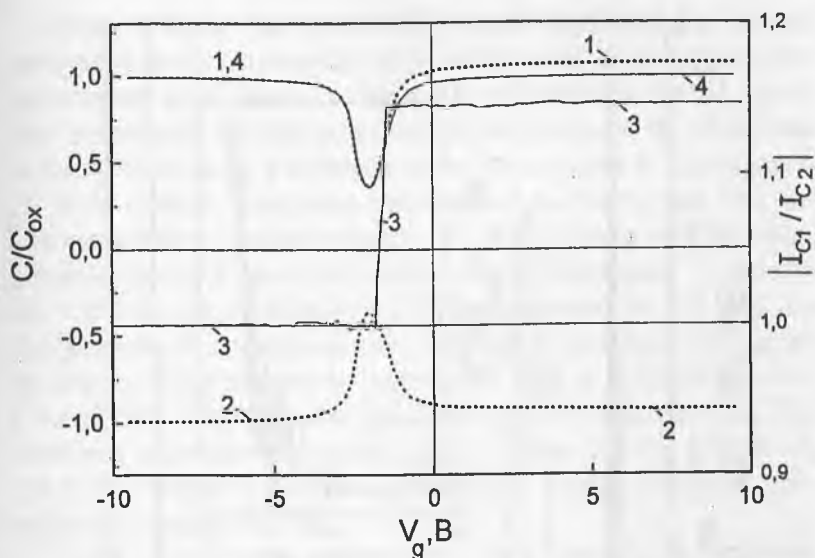


Рис. 1. Квазистатические ВФХ Si-МОП-структуры  $C/C_{ox}-V_g$  измеренные при 293 К и  $\beta_v = 40$  мВ/с (кривая 1, точки) и  $\beta_v = -40$  мВ/с (кривая 2, точки). Кривая 3 — зависимость отношения токов  $|I_{c1}/I_{c2}|$  (ось ординат — справа) от потенциала затвора  $V_g$ . Кривая 4 (сплошная линия) — ВФХ, полученная усреднением токов  $I_{c1}(V_g)$  и  $I_{c2}(V_g)$ .  $C_{ox} = (C_{0xa} + C_{0xi})/2 = 489.1$  пФ ( $C_{0xa} = 489.0$ ,  $C_{0xi} = 489.2$  пФ).

$$I_c(V_g) = [I_{c1}(V_g) + |I_{c2}(V_g)|]/2.$$

ВФХ, полученная таким образом, — кривая 4 на рис. 1. Рассчитанная по ней плотность ПС на контакте  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [см. соотношения (1), (2)] —  $N_{ss}(E)$  — приведена на рис. 2, где  $E = \psi_s + E_g - E_F$ ;  $E_g = E_c - E_v = 1.12$  эВ — ширина щели Si;  $E = E_v = 0$  — потолок валентной зоны;  $E = E_c$  — дно зоны проводимости;  $E_F = 0.348$  эВ — энергия Ферми ( $T = 293$  К). Концентрация доноров,  $N_d = 1.58 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , определена по методике [2] (§9.4.1) на основе данных измерений квазистатических и высокочастотных ВФХ (последние регистрировались измерителем  $L, C, R$  цифровым Е7-12).

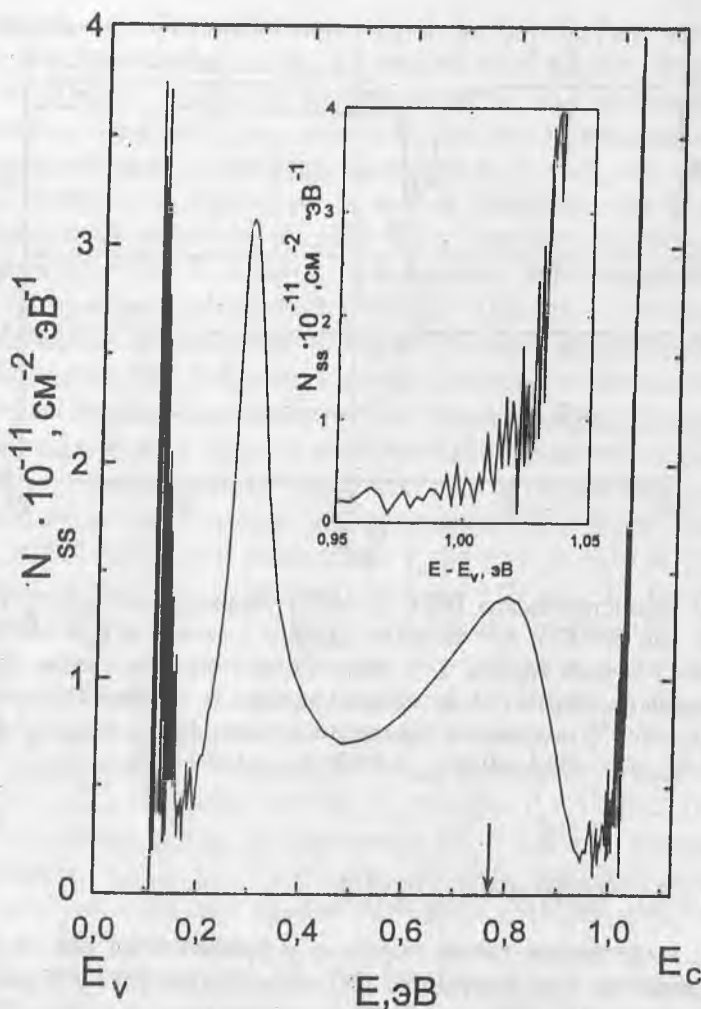


Рис. 2. Плотность ПС  $N_{ss}(E)$ , рассчитанная по усредненной ВФХ 4 (рис. 1);

$E_v$ ,  $E_c$  — уровни энергии, отвечающие потолку валентной зоны и дну зоны проводимости Si; вертикальной стрелкой отмечено положение уровня Ферми  $E_F = 0.348$  эВ (при  $E = E_F$ ,  $\psi_s = 0$ ,  $V_g = V_{FB} = -1.31$  В;  $V_{FB}$  — напряжение «плоских зон»).

На вставке — фрагмент спектра ПС у дна зоны проводимости Si, иллюстрирующий нарастание случайной и систематической ошибок определения  $N_{ss}(E)$  при приближении к краю щели. Параметры расчета:  $T = 293$  К,  $N_d = 1.58 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ,  $n_i = 8.34 \cdot 10^9$  см $^{-3}$ ,  $\epsilon_s = 11.9$ ,  $C_{ox} = 489.1$  нФ,  $S = 2.4 \cdot 10^{-2}$  см $^2$ ,  $\psi_{s0}(V_{g0} = 10.25$  В) = 0.311 эВ,  $\psi_{s0}(V_{g0} = -10.56$  В) = -0.685 эВ.

Спектральная плотность ПС имеет характерную M-образную форму: минимум у середины щели Si и плавно возрастающие к ее краям ветви («U»-образный спектр), которые переходят вблизи дна зоны проводимости  $E_0$  и потолка валентной зоны  $E_v$  в пологие пики, спадающие к краям щели Si. Этот спектр прекрасно согласуется со спектрами ПС, наблюдавшимися аналогичными [11, 12], а также и другими, независимыми и наиболее надежными средствами — методами полной проводимости и C-T-характеристик [13, 14], нестационарной спектроскопии глубоких уровней [15], электронного парамагнитного резонанса [16] и инфранизкочастотной ВЕС с цифровым фазовым детектированием [17]. Положения максимумов пиков  $N_{ss}(E)$  на рис. 2 ( $\sim E_v + 0.3$  и  $\sim E_v + 0.8$  эВ) характерны для  $P_b$ -центров, приписываемых оборванным связям Si [16].

Далее, достигнув минимумов, функция  $N_{ss}(E)$  начинает все более резко, по мере приближения к уровням энергии  $E_c$  и  $E_v$ , нарастать и осциллировать, по-видимому, из-за резкого нарастания систематической и случайной ошибок ее определения при  $C \rightarrow C_{0\alpha}$ . Случайная ошибка отчетливо проявляется в форме «шума», возрастающего к краям разрешенных зон кремния (см. вставку на рис. 2). Это не позволяет детализировать ход плотности состояний вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Такого рода «шум» — необходимый признак корректности реализуемой методики ВЕС. Его отсутствие может указывать либо на неоправданную суженность энергетического интервала наблюдения функции  $N_{ss}(E)$ , либо на доминирующую роль вклада в найденный по ВФХ спектр ПС систематических погрешностей определения  $C$ ,  $C_{0\alpha}$ ,  $\psi_{s0}$  и зависимости  $C_s(\psi_s)$ . В частности, при сильном обогащении или глубокой инверсии (поверхностные плотности носителей заряда  $> 10^{11}$  см $^{-2}$ ) вследствие размерного квантования пространственные распределения электронов (дырок) в полупроводнике у его ГР с диэлектриком и зависимости  $C_s(\psi_s)$  не следуют классическому выражению (3) даже в области комнатных температур [18].

Анализ экспериментальных данных, (рис. 1, кривая 4, и рис. 2) показывает: случайные ошибки определения плотности ПС  $\Delta N_{ss}$  при энергиях  $E = E_v + 0.1$ ,  $E = E_v + 0.56$  (середина щели Si),  $E = E_v + 1.0$  и в максимумах пиков ( $E \cong E_v + 0.3$ ,  $E \cong E_v + 0.8$  эВ) —  $\Delta N_{ss} \cong \pm 2 \cdot 10^{11}$ ,  $\pm 2 \cdot 10^9$ ,  $\pm 2.5 \cdot 10^{11}$ ,  $\pm 5 \cdot 10^9$  и  $\pm 5 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup> соответственно. Это отвечает точности регистрации ВФХ  $4 \cong \pm 0.02$  %, т. е. при фиксированной случайной погрешности измерений точность определения плотности состояний у краев щели прогрессивно падает, тогда как у середины щели она близка к предельной для данного метода ВЕС —  $\Delta N_{ss} = 2 \cdot 10^9$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup> [2], § 8.3.6. Поэтому установить поведение функции  $N_{ss}(E)$  на исследуемой ГР в области энергий  $E < E_v + 0.1$  и  $E > E_c - 0.1$  эВ невозможно.

Интересно теперь выяснить, как выглядела бы спектральная плотность ПС, будучи рассчитанной по непосредственно измеренным ВФХ 1 и 2 (рис. 1). Это зависит, прежде всего, от выбора величины  $C_{0x} = C_{0xa} C_{0xi}$ .

Если принять  $C_{0x} = C_{0xi}$  ( $V_g < -10$  В,  $V_{g0} < 0$ ,  $\psi_{s0} < 0$ ), то, очевидно, функция  $N_{ss}(E)$ , рассчитанная по ВФХ 1, 2 при  $V_g < -1.812$  В (отношение токов  $I_{c1}/|I_{c2}| = 1$ ), окажется близкой к приведенной на рис. 2 в интервале энергий  $0 < E < E(V_g = -1.812 \text{ В}) = 0.519$  эВ. Во всех остальных случаях ( $V_g > -1.812$  В ( $C_{0x} = C_{0xi}$ ),  $C_{0x} = C_{0xa}$ ) кривая  $N_{ss}(E)$  будет существенно отличаться от представленной на рис. 2, в чем легко убедиться на основе качественного анализа ВФХ 1, 2 в рамках соотношений (1), (2). Отметим лишь, что в точках пересечения уровней  $C_{0xi}$ ,  $C_{0xa}$  с ВФХ 1, 2 функция  $N_{ss}(E)$  испытывает разрывы непрерывности (при  $C(V_g) \rightarrow C_{0xi}$ ,  $C_{0xa}$   $N_{ss}(E) \rightarrow \infty$ ), а при  $C(V_g) > C_{0xi}$ ,  $C_{0xa}$  принимает отрицательные значения, т. е. теряет физический смысл.

Приведенные данные позволяют заключить, что усреднение ВФХ, измеренных при  $\beta_v > 0$  и  $\beta_v < 0$ , не только устраняет нефизические особенности спектров ПС ( $N_{ss}(E) \rightarrow \infty$ ,  $N_{ss}(E) < 0$ ) и повышает точность определения функции

$N_{ss}(E)$ , но и расширяет энергетический диапазон ее наблюдения  $\Delta E$  (при  $\Delta N_{ss} \cong 1.10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ ,  $\Delta E \cong 0.9 \text{ эВ}$ ). Данный результат — прямое следствие как исключения из наблюдаемых сигналов компонентов тока неемкостной природы, так и устранения при определении значений  $C_{ox}$  и близких к ним значений  $C(V_g)$  характерных погрешностей, связанных с неточностью установки «нуля» и калибровки измерителя тока  $I_c(V_g)$  (в частности, калибровки высокоомных входных резисторов электрометра), что особенно существенно при использовании комбинации равновесного и неравновесного методов ВЕС [2] (§§ 9.4.1, 8.2.6), [6]. Поэтому позитивный эффект от усреднения полученных при  $\beta_v > 0$ ,  $\beta_v < 0$  ВФХ будет иметь место и в тех случаях, когда неемкостные компоненты тока наблюдательно незаметны.

Изменение отношения токов  $I_{c1}/|I_{c2}|$  при переходе от поляризующих ( $V_g > 0$ ) к деполаризующим ( $V_g < 0$ ) потенциалам затвора (рис. 1) означает, что проявляющиеся при  $V_g > -1.1466 \text{ В}$  неемкостные составляющие тока, скорее всего — следствие низкотемпературной поляризации предварительно полностью деполаризованного окисла, а не утечек, тем более, что измерения статической электропроводности изучавшихся структур не обнаружили в исследованном диапазоне  $V_g$  сопоставимых с уровнями  $I_c \cong 10^{-11} \text{ А}$  токов утечки. Характерный признак наличия токов утечки окисла, если только они стабильны и воспроизводимы, — постоянство отношения  $I_{c1}/|I_{c2}|$  во всем диапазоне изменения  $V_g$ . Усреднение ВФХ и в этом случае позволит выделить чисто емкостной сигнал  $I_c(V_g)$ , поскольку при обращении знака  $\beta_v$  ток  $I_c(V_g)$  изменяет направление, тогда как ток утечки не зависит от направления изменения  $V_g$  а определяется только его величиной и полярностью.

И, наконец, как легко убедиться, наоборот: рассмотренный алгоритм обработки ВФХ можно использовать для выделения активных составляющих из полного тока, содержащего существенный емкостной компонент, что особенно важно при исследовании МДП-структур методами динамических вольт-амперных характеристик [9, 19].

Таким образом, предложенная методика позволяет устранить вклад в наблюдаемые сигналы от неемкостных токов (токов поляризации/деполяризации окисла и утечек) и, тем самым, понизив случайные и систематические погрешности измерений, повысить точность и надежность определения плотности ПС, а также расширить энергетический диапазон их наблюдения. Дополнительные преимущества такого подхода — отсутствие необходимости точной установки «нуля» и калибровки измерителя тока, а также возможность выделения составляющих активной проводимости из суммарного сигнала даже в тех случаях, когда его емкостный компонент превышает активный.

### Список литературы

1. *Берман Л. С., Лебедев А. А.* Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Ленинград: Наука, 1981.
2. *Nicollian E. H., Brews J. R.* MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. N. Y.: John Willey & Sons, 1982.
3. *Gusev E. P., Copel M., Carder E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 2. P. 176.
4. *Brunkov P. N., Kovsh A. R., Ustinov V. M. et al.* // J. Electron. Mater. 1999. V.28. № 5. P. 486.
5. *Kleider J. P., Dayoub F.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 16. P. 10401.
6. *Goldman E. I., Zhdan A. G.* // Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. P. 675.
7. *Hillen M. W., Hemmes D. G.* // Solid-State Electronics. 1981. V. 24. № 8. P. 773.
8. *Ozaki T., Ogasawara T., Kosugi T., Kamada T.* // Physics B. 1999. V. 265/264. P. 333.
9. *Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В.* // ПТЭ. 1997. № 6. С. 110.
10. *Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В.* // ФТП. 2000. Т. 34. № 6. С. 677.
11. *Fogels E. A., Salama C. A. T.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 12. P. 2002.
12. *Wang Yu., Ma T. P., Barker R. C.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 5. P. 2520.

13. *Nicollian E. H., Goetzberger A.* // *Bell Syst. Techn. J.* 1967. V. 46. P. 1055.
14. *Brown D. M., Gray P. V.* // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 760.
15. *Johnson N. M., Bartelink D. J., McVittie J. P.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1979. V. 15. № 5. P. 1407.
16. *Poindexter E. H., Gerardi G. J., Rueckel M.-E. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. № 10. P. 2844.
17. *Поломарев А. И., Приходько В. Г.* // *ФТП*. 1986. Т.20. № 3. С. 427.
18. *Pals J. A.* // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. № 10. P. 4208.
19. *Chou N. J.* // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. № 4. P. 601.

**ФОРМИРОВАНИЕ В ДИЭЛЕКТРИКЕ  
У МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ С ПОЛУПРОВОДНИКОМ  
НАНОМАСШТАБНЫХ ИОННЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СГУСТКОВ,  
ГЕНЕРИРУЮЩИХ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ СПЕЦИАЛЬНЫЙ  
КВАНТУЮЩИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ РЕЛЬЕФ**

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

Наномасштабные электронные системы, как правило, формируются традиционными методами многослойной и локальной эпитаксии, литографии сверхвысокого разрешения, прецизионного имплантационного легирования. Изучаются возможности построения упорядоченных и хаотических низкоразмерных структур на принципах самоорганизации, диктуемой (вплоть до атомного уровня) микротопографией поверхности подложки, в частности, распределением структурных напряжений, а также закономерностями роста нанокристаллов в аморфной диэлектрической матрице. Идет поиск в сфере создания нано- и субнаносистем модификацией поверхности твердых тел силовым воздействием острия сканирующего туннельного микроскопа.

Рассмотрим новую возможность формирования стабильных, перестраиваемых и самоорганизующихся размерно-квантованных элементов полупроводниковой наноэлектроники — квантовых ям, точек, проволок и сверхрешеток, — основанную на регулярной или спонтанной вариации распределения заряда в изоляторе у его контакта с полупроводником, индуцирующего в приповерхностной области полупроводника двумерный потенциальный рельеф [1]. Перспективы реализации этого принципа проанализируем на примере системы кремний/окисел, сочетающей уникальные физико-химические свойства с развитой технологией. Хорошо известны два механизма встраивания заряда в окисный слой: локальная инжекция электронов (дырок) с последующим их захватом в объеме окисла или на его границе с нитридом кремния; транспорт ионов по окислу с их локализацией в области границы раздела с кремнием, в частности, вследствие взаимодействия с электронами полупроводника [2, 3].

Характерный масштаб размерного квантования  $\delta \cong 100\text{Å}$  (амплитуда потенциального рельефа  $\Delta U \cong 1$  эВ) требует вариации плотности  $N_s$  локализованного поверхностного заряда  $\Delta N_s \cong 5 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$  ( $\Delta U - q^2 \Delta N_s \delta / \epsilon$ ,  $q$  — элементарный заряд,  $\epsilon \cong 8$  — средняя диэлектрическая проницаемость области контакта  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Значений  $N_s$  такого порядка нетрудно достичь при туннельной, лавинной или фотоинжекции электронов (дырок) в слой окисла в неразрушающих электрических полях  $\leq 5 \cdot 10^6 \text{В/см}$ . Длительное (до  $\cong 10^8$  с) сохранение инжектированного электронного заряда типично для МНОП-структур, содержащих локализованные состояния на поверхности раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , и МОП-транзисторов с «плавающим» затвором.

Необходимые для размерного квантования значения  $N_s \cong 3 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$  получаются при объемно-зарядовой ионной поляризации окисла [4, 5]. К настоящему времени установлены основные закономерности ионного транспорта в окисных слоях на поверхности Si. В пленках термического окисла кремния могут присутствовать как положительные ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Pt}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^+$ ), так и отрицательные ионы ( $\text{O}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). При температурах  $T$  менее  $100^\circ\text{C}$  ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  неподвижны; они образуют в диэлектрике так называемый фиксированный заряд. В этой области температур, вплоть до комнатных и ниже, транспортельны  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pt}^+$ , ядра водорода и дейтерия и их комплексы. В диапазоне  $T < 300^\circ\text{C}$  отрицательные ионы в  $\text{SiO}_2$  локализованы. Следовательно, существуют широкие возможности для выбора природы подвижных ионов, методов их введения в окисел (обработка образцов солями соответствующих элементов, ионная имплантация, нанесение данного элемента испарением в вакууме) и режимов их миграции в диэлектрике.

Создание мелкомасштабного рельефа встроенного заряда вдоль межфазной границы диэлектрик—полупроводник возможно на основе широкой гаммы современных технических средств.

1. Растровая электронная микроскопия и электронная литография с пучками электронов диаметром  $\cong 2 \text{ \AA}$  и энергией в сотни кэВ, «простреливающими» диэлектрические покрытия толщиной более  $1000 \text{ \AA}$  [6], позволяют реализовать три режима записи «изображений»:

а) прямое внедрение электронов в зону контактов окисел/кремний или нитрид/окисел, сопровождающееся их локализацией на пограничных состояниях и образованием в поверхностном слое полупроводника обогащенных или инвертированных областей низкоразмерного дырочного газа;

б) локальная зарядка поверхности тонкого ( $\leq 100 \text{ \AA}$ ) окисла в режиме вторично-эмиссионного электронного контакта, когда бомбардируемая электронами поверхность диэлектрика принимает положительный потенциал, близкий к потенциалу коллектора вторичных электронов [7]. Поверхностное распределение заряда в окисле естественно отразится в рельефе плотности дырочного газа у поверхности полупроводника. (Очевидно, что если характерный размер зарядового пятна на поверхности окисла меньше его толщины, то минимальный размер «изображения» этого пятна в приповерхностном слое полупроводника (минимальный размер квантовой ямы) будет определяться краевыми электрическими полями, т. е. он будет порядка толщины изолирующего слоя);

в) локальная зарядка поверхности окисла по п. (б), сопровождающаяся термическим стрессом, вызывающим смещение подвижных положительных ионов в окисле к поверхности полупроводника, у которой они и «замораживаются» после охлаждения образца до комнатных температур. Рельеф поверхностной плотности электронного газа в полупроводнике, как и в п. (б), будет отражать распределение ионного заряда.

2. Непосредственная имплантация ионов данной природы в область контакта диэлектрик/полупроводник. Тип носителей заряда в потенциальных ямах будет определяться при этом знаком заряда ионов, а размеры ямы — сечением ион-

ного пучка. Современные ионные пушки позволяют формировать пучки диаметром менее 100 Å [8].

3. Сканирующая туннельная микроскопия, обеспечивающая точность и локальность позиционирования металлического острия у поверхности объекта вплоть до атомного уровня [9, 10]. В электрическом поле, действующем в системе острие—изолятор—полупроводник, возможны как локальная инжекция электронов (дырок) в диэлектрик, так и локальное перемещение в нем подвижных ионов. Стабильность возникающего при этом в поверхностном слое полупроводника потенциального рельефа будет определяться временами жизни электронов (дырок) или ионов в локализованных состояниях. Эти времена даже при комнатных температурах весьма велики [2—4, 11, 12]. Плотность встраиваемого заряда определяется разностью потенциалов острие—полупроводник и временем экспозиции в данной точке (а в случае ионного заряда — и температурой). Размеры заряжаемой области ограничиваются величиной зазора острие—подложка (поверхность полупроводника), т. е. толщиной окисла. Последняя, однако, не будет лимитирующим фактором, т. к. в системе  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  высококачественные изолирующие слои образуются уже при толщинах порядка десятка ангстрем [13].

4. Самоорганизация наноскопических образований, основанная на свойствах электронных и ионных зарядов спонтанно формировать в диэлектрике области субмикронных размеров [14, 15]: перемещение положительных ионов в слое  $\text{SiO}_2$  к его контакту с кремнием сопровождается образованием стабильных пятен встроенного заряда с плотностью  $> 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и с поперечными размерами  $\cong 100 \text{ Å}$ . В краевых полях таких пятен наблюдается интенсивная генерация основных носителей заряда по механизму Франца—Келдыша. Плотность пятен  $\cong 10^5 \text{ см}^{-2}$ , а их распределение у поверхности кремния, по-видимому, хаотично, но на базе разработанных подходов к реализации самоорганизующихся систем возможно создание и более плотных и относительно упорядоченных сгустков зарядов. Электроны (дырки), лока-

лизующиеся в потенциальных ямах, созданных подобными пятнами, должны обнаруживать свойства, типичные для нульмерных систем: туннельные электронные переходы между соседними пятнами — квантовыми точками — будут происходить в условиях кулоновской блокады, свойственной одноэлектронным явлениям [16].

Перспективы повышения функциональной «насыщенности» такого рода нанoeлектронных элементов открывают возможности введения в окисел ионов ферромагнитных металлов. Положительные ионы железа, например, не только подвижны в  $\text{SiO}_2$ , но и образуют на его границе с Si локализованные электронные состояния, расположенные под дном зоны проводимости кремния [17], что дает возможность варьировать их зарядовое состояние посредством эффекта поля. Изменение конфигурации распределения таких ионов позволит помимо потенциального рельефа создавать «магнитный» рельеф, контролируемый изменением плотности электронного газа у поверхности полупроводника. Физически близкие явления имеют место в системах нанодисперсных частиц ферромагнетика, заключенных в диэлектрической матрице [18].

Для реализации рассмотренных принципов наиболее подходят полупроводниковые структуры со сверхтонким изолирующим покрытием, и прежде всего — субмикронные полевые МОП-транзисторы, а также тестовые МОП-структуры. Тот или иной тип структуры естественным образом определяет и выбор технологических средств организации размерно-квантованных систем (см. п.п. 1–4).

Исследования в близких к рассмотренным направлениях начинаются. Аналогичный по физической сути поиск проводится в сфере макроскопической электроники. «Замораживанием» созданного термополевой обработкой ионного рельефа в системах со смешанной электронно-ионной проводимостью формируются эффективные выпрямляющие и светоизлучающие структуры на основе  $p-i-n$ -переходов, индуцированных пространственно локализованным ионным зарядом [19]. Посредством сканирующего туннельного мик-

роскопа с емкостной связью острие—подложка осуществлена локальная перезарядка пограничных состояний в структуре нитрид—окисел—кремний [20]. В неоптимальных условиях (суммарная толщина изолирующего слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$  около 500 Å) достигнуто пространственное разрешение  $\cong 1500$  Å при времени хранения информации, записанной на матрице  $128 \times 128$  точек, семь дней. Развиваются исследования, имеющие целью создание перестраиваемых энергонезависимых запоминающих устройств с произвольной выборкой на принципах пространственной локализации подвижных ионов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$ ) в слоях  $\text{SiO}_2$ . Подобные запоминающие элементы смогут конкурировать с их чисто электронными аналогами (с МНОП—структурами), благодаря их менее трудоемкой и более простой технологии и бóльшим временам хранения информации [21]. Начинаются интенсивные исследования в сфере конструирования в атомно—силовом микроскопе (АСМ) одноэлектронных систем посредством прямого переноса нанометровых металлических островков в узкий зазор между проводящими электродами, сформированными электронно—лучевой литографией [22, 23]. Полученные таким образом структуры обнаруживают одноэлектронные явления при 300 К [22]. Литографией гетероструктур  $\text{InAs}/\text{AlSb}$  в АСМ сформированы перфорированные упорядоченные системы поверхностных квантовых ям с периодом  $\cong 50$  нм [24].

Рассмотренные принципы создания низкоразмерных структур могут оказаться перспективными и в связи с проблемами построения так называемых твердотельных квантовых компьютеров, требующих создания наномасштабной сетки атомов нужного сорта с соответствующей системой затворов [25]. Размещение атомов—кубитов непосредственно у границы раздела полупроводник—диэлектрик со стороны изолятора должно обеспечить дополнительные степени свободы при решении задач организации квантовых вычислений.

Следует подчеркнуть общее преимущество рассматриваемой методологии формирования низкоразмерных систем —

возможность перестройки их конфигурации путем стирания (за счет термического, полевого или термополевого стресса) и перезаписи зарядовых «изображений».

### Список литературы

1. Гольдман Е. И., Ждан А. Г. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т.29. № 1. С. 38—41.
2. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. № 5. С. 335—339.
3. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // ФТП. 1999. Т. 33. № 8. С. 933—939.
4. Verwey J. F., Amerasekera E. A., Bisschop J. The physics of SiO<sub>2</sub> layers. // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 1297—1331.
5. Nicollian E. H., Brews J. R. MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology. N. Y: John Willey & Sons, 1982. 906 p.
6. Everhart T. E. *Fundamental Limits of Lithography* // В кн.: «Materials for Microlithography». American Chemical Society. 1984. P. 5—10.
7. Шульман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1997. 551 с.
8. Broers A. N. Practical and Fundamental Aspects of Lithography // В кн. «Materials for Microlithography». American Chemical Society, 1984. P. 11—38.
9. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weide E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 1. P. 57—64.
10. Scanning Tunnel Microscopy. Berlin: Springer, 1991. 331 p.
11. Белый В. И., Васильева Л. Л., Гриценко В. А. и др. Нитрид кремния в электронике. Новосибирск: Наука, 1982. 200 с.
12. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Чучева Г. В. // ФТП. 1997. Т. 31. № 12. С. 1468—1473.
13. Atasawa T., Ono T., Shimada M. et. al. // J. Vac. Sci. And Technol. B. 1999. V. 17. № 5. P. 2222—2225.
14. Гольдман Е. И., Ждан А. Г., Сумарока А. М. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 12. С. 783—787.
15. Гольдман Е. И. // ФТП. 1993. Т. 27. № 2. С. 269—276.
16. Averin D. V., Likharev K. K. // J. Low Temp. Phys. 1986. V. 62. № 3/4. P. 345—373.
17. Вертопрахов В. И., Куцумов Б. М., Сальман Е. Г. Стресс и свойства структур Si—SiO<sub>2</sub>—М. Новосибирск: Наука, 1981. 89 с.
18. Аронзон Б. А., Ковалев Д. Ю., Лагарьков А. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 70. В. 2. С. 87—92.

19. Gao J., Yu G., Heeger A. J. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 10. P. 1293—1295.
20. Barret R. C., Quate C. F. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2725—2733.
21. Vanheusden K., Warren W. L., Fleetwood D. M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 5. P. 674—676.
22. Montelins L., Carlsson S.-B., Junno T. et al. // Ioffe Institute. 6-th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». St. Peterburg, Russia. June 22—26, 1998. P. 230—232.
23. Schwartzkopf M., Radojkovic P., Hartmann E. et al. // Ioffe Institute. 6-th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». St. Peterburg, Russia. June 22—26, 1998. P. 97—100.
24. Rosa J. C., Wendel M., Lorenz H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 18. P. 2684—2686.
25. Баумов К. Е. // УФН. 1999. Т. 169. № 6. С. 691—694.

## ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРОСВЕТЛЕНИЕ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ САПФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ He-Ne ЛАЗЕРА

*Д. М. Левин, В. П. Герасимов, Ф. Х. Гусейнов, Т. В. Щедрина*

Примесные ионы переходных металлов с переменной валентностью Ti, Fe, Cr в трехвалентном состоянии изоморфно входят в решетку  $Al_2O_3$  и при небольших концентрациях образуют твердые растворы. При достаточно высоких концентрациях ионы примеси располагаются парами [1], взаимодействуя между собой антиферромагнитно. Если ионы примеси имеют разное зарядовое состояние, например,  $Ti^{4+}$  и  $Fe^{3+}$ , то в примесном комплексе могут происходить процессы переноса заряда и дополнительного обмена энергией. При этом ионы находятся в промежуточных зарядовых состояниях.

Кристаллы  $Al_2O_3:Ti^{4+}, Fe^{3+}$  в видимой области спектра имеют широкую полосу поглощения с максимумами у 600 нм, обусловленную образованием комплекса с переносом заряда между ионами  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  [2]. Эта полоса поглощения придает голубую или темно-синюю окраску кристаллам в зависимости от условий роста и концентрации примесных ионов. Избыточный заряд иона  $Ti^{4+}$  компенсируется образованием в решетке дополнительных катионных вакансий, что является причиной уменьшения растворимости при низких температурах и обуславливает неустойчивость кристаллической решетки, которая приводит к распаду твердого раствора с образованием рутила  $TiO_2$  по объему или на поверхности кристалла в интервале температур отжига 1100–1500°C [3]. В кристаллах  $Al_2O_3:Ti^{4+}, Fe^{3+}$  без отжига неравновесное состояние при комнатных температурах может сохраняться длительное время, являясь причиной процессов перестройки и изменения электронных состояний комплексов с переносом заряда. Задачей работы явилось изучение спектров поглощения кристаллов  $Al_2O_3:Ti^{4+}, Fe^{3+}$  с высокой концентрацией примесных ионов без отжига и влияния излуче-

ния УФ диапазона и He-Ne лазера на спектральные характеристики.

Монокристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  были выращены методом Вернейля при скорости роста 2–4 мм/ч в низкоградиентных окислительных условиях [4, 5]. Рост кристаллов осуществляли в направлении оси 3-го порядка ( $0^\circ$ -ориентация) и в перпендикулярном направлении ( $90^\circ$ -ориентация). В  $90^\circ$ -ориентации при росте появлялась грань  $\{0001\}$ . Концентрация примесей в исходной шихте в виде диоксида титана  $\text{TiO}_2$  и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  была равна 1 мас. % соответственно. Скорость охлаждения кристалла после роста была равна 50 град/мин. Методом Вернейля нами были получены монокристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  диаметром 5–6 мм и высотой 10–12 мм. Для регистрации спектров были приготовлены пластинки толщиной 0.2–0.3 мм, вырезанные перпендикулярно оси 3-го порядка. Спектры поглощения в видимой области регистрировали спектрофотометром СФ-46.

После выращивания со скоростью 3 мм/ч и более кристаллы имели темно-синий цвет, обусловленный интенсивной широкой полосой поглощения в диапазоне 400–700 нм с максимумом у 560 нм. Для нее характерна нелинейная зависимость коэффициента поглощения по всему спектру от концентрации и скорости роста. Она имеет сложную структуру со слабыми максимумами поглощения у 400, 420, 450, 490, 530, 560, 580, 625, 640 нм.

Полосы с максимумами у 490 и 560 нм указывают на наличие в структуре кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$  без отжига ионов  $\text{Ti}^{3+}$ , 580 нм — междоузельных ионов кислорода, 625–640 — пар ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , 450 нм —  $\text{Al}^+$ . Таким образом, после роста при скорости 3 мм/ч и более кристаллы без отжига имеют разупорядочение по катионной и анионной подрешеткам. В течение 2–3 недель в спектре поглощения исчезают полосы в области 490–560 нм, а потом в течение нескольких месяцев уменьшается интенсивность широкой полосы с максимумом у 560 нм и всех других полос, в том числе и полос иона  $\text{Fe}^{3+}$ . После длительной выдержки в спектре остается малоинтенсивная широкая полоса с максимумом у 600 нм, харак-

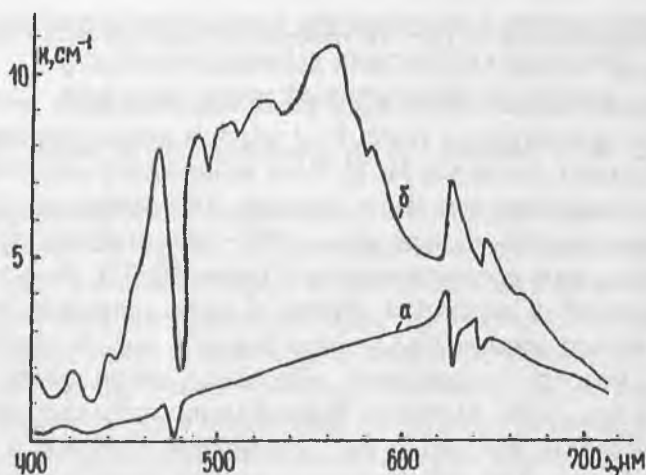


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  ( $\perp$  оси  $C$ ) после роста без отжига ( $b$ ) и после годовой выдержки ( $a$ ).

терная для комплекса  $\text{Ti}^{4+} \dots \text{Fe}^{3+}$  в природных сапфирах [2]. Спектры кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  после роста без отжига и после длительной выдержки показаны на рис. 1,  $a$  и  $b$ . Таким образом, комплекс с переносом заряда  $\text{Ti}^{4+} \dots \text{Fe}^{3+}$  может быть в двух электронных состояниях в зависимости от положения ионов кислорода, компенсирующего избыточный заряд  $\text{Ti}^{4+}$ :

- 1) с межузельным кислородом  $\text{O}_i^{2-} - \text{Ti}^{4+} \dots \text{Fe}^{3+} -$  (560 нм);
- 2) с катионной вакансией  $\text{O}_v^{2-} - \text{Ti}^{4+} \dots \text{Fe}^{3+} -$  (600 нм).

В любом случае зарядовые состояния ионов в комплексе не являются целыми и в зависимости от структуры дефектов, уровня механических напряжений состояние иона титана может изменяться от  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , обуславливая широкий континуум в спектре поглощения. Дополнительное уширение полосы поглощения примесно-вакансионного комплекса и увеличения  $\kappa_{\text{погл}}$  обусловлено делокализацией электронов при переходе в возбужденное состояние комплекса с участием различных уровней энергии ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, при обычных температурах и высокой концентрации ионов

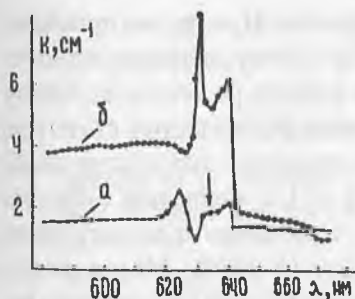


Рис. 2. Спектры поглощения выдержанных кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  в области фотоиндуцированного резонанса Фано до фотовоздействия He-Ne лазером (а) и после 60-минутного облучения (б).

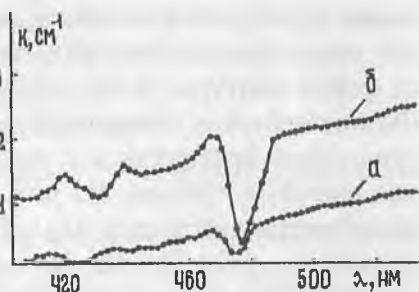


Рис. 3. Спектры поглощения выдержанных кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  в области просветления до фотовоздействия He-Ne лазером (а) и после 60-минутного облучения (б).

$\text{Ti}^{4+}$  в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  происходят процессы упорядочения подрешеток и перестройка структуры примесных комплексов, уменьшение концентрации пар одинаковых ионов и образование комплексов типа 2 без распада твердого раствора.

Полосы поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и другие, попадающие в область континуума, изменяют свою форму вследствие резонанса Фано, т. е. вблизи максимума поглощения появляются узкие или широкие провалы на контуре полосы поглощения континуума. На рис. 2, а и 3, а показаны формы полос поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с максимумами у 470 и 625 нм, находящихся в области полосы поглощения с максимумом у 600 нм. Из приведенных спектров видно, что минимумы поглощения находятся у 480 и 633 нм. Интересным является тот факт, что интенсивность континуума поглощения, обусловленного примесно-вакансионным комплексом, охватывающего область от 300 до 800 нм, зависит от длительности выдержки в неосвещенном месте, так как кристаллы  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$  имеют высокую чувствительность к воздей-

ствию света УФ и красного диапазона. При этом происходит увеличение поглощения света по всему спектру, меняется форма контуров полос, обусловленных резонансом Фано. Фотовоздействие излучением лазера и регистрация спектров кристаллов проводились с использованием диафрагмирования световых потоков. На рис. 2, б и 3, б показаны спектры поглощения кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  после 60-минутного облучения кристалла He-Ne лазером (3 мВт). Место положения длины волны излучения лазера ( $\lambda = 632.8$  нм) на рис. 2, б указано стрелкой. Следует отметить появление новых полос поглощения у 420 и 440 нм. Фотоиндуцированный резонанс Фано с изменением формы контура у полосы 625 нм и появление новых полос поглощения свидетельствуют о переходе кристалла в возбужденное состояние со временем релаксации, равным нескольким суткам. По-видимому, это состояние является одним из нескольких возможных долгоживущих возбужденных состояний примесно-вакансионного комплекса. Накопление частиц происходит на уровне, соответствующем переходу с длиной волны 480 нм, так как на этой длине волны наблюдается провал в спектре поглощения (просветления) кристалла. Просветление образца наблюдалось как под действием света He-Ne лазера, так и при УФ облучении. В то же время длительное фотовоздействие УФ в области 200–300 нм приводит к ухудшению резонанса и уменьшению просветления. Фотоиндуцированный резонанс Фано и значительное просветление кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  на длине волны 480 нм, по-видимому, являются следствием уникальных генерационных свойств иона  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  [6]. Промежуточные состояния иона  $\text{Ti}^{3+}$  вследствие переноса заряда и резонанса Фано в примесно-вакансионном комплексе в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  существенно улучшают качество кристаллов сапфира в ювелирном отношении. Невысокие значения интенсивности световых потоков для эффективного фотопреобразования состояний комплексов из основного в долгоживущее возбужденное состояние открывают определенные перспективы для приме-

нения таких кристаллов в реверсивных оптически управляемых устройствах.

### Список литературы

1. *Aggarwal R. L., Sanchez A., Stuppi M. M. et al.* // J. Quant. Electr. 1988. V. 24. P. 1003—1008.
2. *Платонов Л. М., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М: 1984. С. 39.
3. *Данилейко Ю. К., Минаев Ю. П., Сидорин А. В.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 950—954.
4. *Левин Д. М., Герасимов В. П., Гусейнов Ф. Х.* // Изв. Тульского госуниверситета. Сер. физ. 1999. Вып. 2. С. 197—204.
5. *Левин Д. М., Герасимов В. П., Гусейнов Ф. Х.* // Труды IV Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 1999. С. 473—479.
6. *Севастьянов Б. К., Багдасаров Х. С., Федоров Е. Л. и др.* // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 963—965.

## ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКООМНЫХ СЛОЕВ

Д. В. Мамин, В. П. Пронин

Эксплуатационные свойства различных материалов существенно зависят от технологии их получения и характеризуются, как правило, усредненными величинами, которые не несут информации о распределении свойств в объеме материала. Особое место занимают материалы с электропроводящими свойствами, от распределения наполнителей в которых зависят электропроводность и степень ее однородности. Известные электроемкостные системы [1, 2] не могут применяться для исследования структур с удельным сопротивлением меньше  $10^9$  Ом·м вследствие относительно быстрой релаксации заряда.

Представляется целесообразным для этих целей использовать другие модификации емкостных систем, суть которых сводится к следующему.

Через слой (рис. 1) пропускают электрический ток силой  $I$ , и исследуется распределение потенциала над ним емкостным зондом, перемещаемым над поверхностью слоя с помощью сканирующего устройства в направлении  $ox$  или  $oy$ . В зависимости от режима индикации — токового или зарядового [3], преобразование пространственного распределения потенциала на слое в электрический сигнал ( $U$ ) осуществляется либо вследствие периодического изменения расстояния  $h$  от поверхности слоя до торца зонда и его медленного перемещения вдоль слоя, либо сравнительно быстрого ( $0.2$ — $1$  м/с) периодического перемещения зонда в одном из направлений  $ox$  или  $oy$  с постоянной скоростью  $v_x$  или  $v_y$  при постоянном  $h$  ( $h = \text{const}$ ).

Рассмотрим для простоты одномерный случай — слой в направлениях  $oy$  и  $oz$  однороден. Установим связь между выходным напряжением емкостной системы  $U(t)$  и распределением удельного сопротивления  $\rho(x)$  в слое при относительном движении зонда и слоя в направлении  $ox$ .

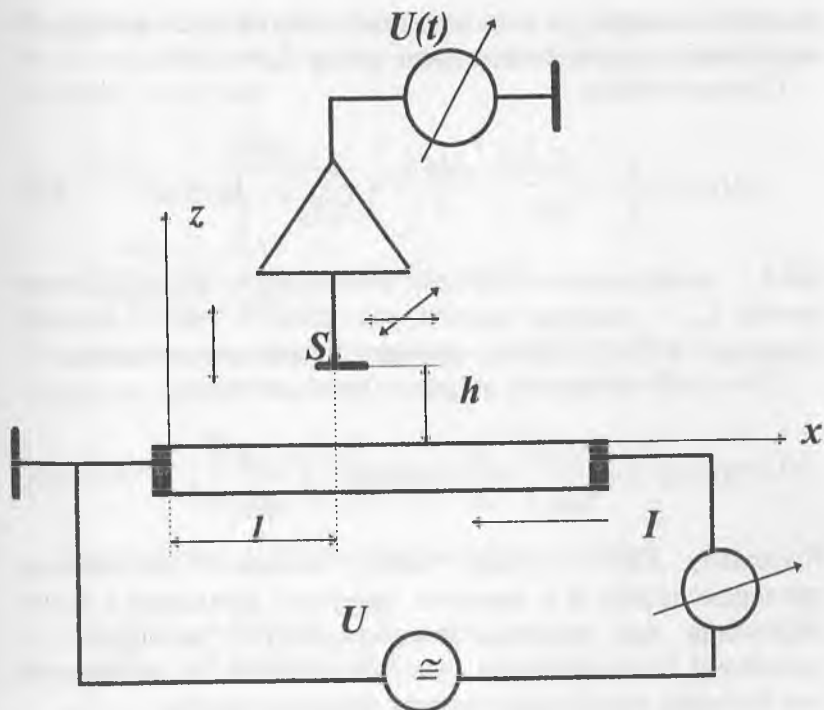


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема.

Падение напряжения на слое, усредненное по элементу длины  $dx$  относительно точки  $x = l$ , можно выразить следующим образом

$$U_l = IR_l = \frac{l \int \rho(x) dx}{S}, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения слоя;  $\rho(x)$  — удельное сопротивление.

Пусть линейные размеры, определяющие площадь торца зонда  $S_0$ , значительно больше расстояния  $h$ , так чтобы можно было воспользоваться приближением плоскопараллельно-

го поля в зазоре, то есть электрическая емкость между поверхностью слоя и торцом зонда равна  $C_0 = \epsilon S_0/h$ .

Соответственно

$$U(t) = kU_l \left(1 + \frac{C_{ax}h_0}{\epsilon_0 S_0}\right)^{-1} = \frac{kI}{S} \left(1 + \frac{C_{ax}h_0}{\epsilon_0 S_0}\right)^{-1} \int_l \rho(x) dx, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент передачи усилительно-индикаторного тракта;  $C_{ax}$  — входная емкость усилителя с учетом емкости зонда;  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая постоянная.

Если слой однороден, то  $\rho(x) = \text{const}$ , поэтому

$$U(t) = kI \left(1 + \frac{C_{ax}h}{\epsilon_0 S_0}\right)^{-1} \frac{\rho l}{S} = R(l) kI \left(1 + \frac{C_{ax}h}{\epsilon_0 S_0}\right)^{-1}. \quad (3)$$

Поскольку  $kI(l + C_{ax}h/\epsilon_0 S_0) = \text{const}$ , выходное напряжение пропорционально  $R$  и является линейной функцией  $l$ . Соответственно при наличии неоднородностей материала по удельному сопротивлению будет отклонение от линейности тем большее, чем больше степень неоднородности.

Возможно несколько вариантов реализации метода, различающихся способами возбуждения поля в исследуемом материале и индикации сигнала в цепи зонда:

*а) через слой пропускают ток постоянной силы  $I$ .* Для снижения требований к входной цепи усилителя вводятся вариации параметра  $h$ , например по гармоническому закону  $h = h_0 + \Delta h \sin \Omega t$ . Входное сопротивление активное. Напряжение на выходе усилительного тракта будет изменяться по гармоническому закону. В соответствии с этими предположениями соотношение (2) записывается следующим образом

$$\begin{aligned} U(t) &= \frac{kI}{S} \left[1 + \frac{C_{ax}h_0}{\epsilon_0 S_0} + \frac{C_{ax}\Delta h}{\epsilon_0 S_0}\right]^{-1} \int_l \rho(x) dx = \\ &= \frac{kI\epsilon_0 S_0}{S(\epsilon_0 S_0 + C_{ax}h_0)} \left[1 + \frac{C_{ax}\Delta h}{(\epsilon_0 S_0 + C_{ax}h_0)^{-1}}\right] \int_l \rho(x) dx. \end{aligned} \quad (4)$$

Представив (4) в виде биномиального ряда относительно  $\Delta h$  и ограничившись учетом лишь двух первых членов разложения, получим:

$$U(t) = \frac{kI\varepsilon_0 S_0}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)} \int_l \rho(x) dx - \frac{kI\varepsilon_0 C_{ax} S_0 \Delta h}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)^2} \left[ \int_l \rho(x) dx \right] \sin \Omega t. \quad (5)$$

Селекция составляющей сигнала на частоте  $\Omega$  и измерение его амплитуды позволяют получить

$$U_0(\Omega) = \frac{kI\varepsilon_0 C_{ax} S_0 \Delta h}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)^2} \int_l \rho(x) dx. \quad (6)$$

Производная  $U_0(\Omega)$  по направлению  $ox$  будет

$$\frac{dU_0(\Omega)}{dx} = \frac{kI\varepsilon_0 C_{ax} S_0 \Delta h}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)^2} \rho(x). \quad (7)$$

Отсюда

$$\rho(x) = \frac{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)^2}{kI\varepsilon_0 C_{ax} S_0 \Delta h} \frac{dU_0(\Omega)}{dx}. \quad (8)$$

При постоянных  $S$ ,  $S_0$ ,  $C_{ax}$ ,  $h_0$ ,  $k$ ,  $\Delta h$  и  $I$

$$\rho(x) \sim \frac{dU_0(\Omega)}{dx} = \text{grad}_x U_0. \quad (9)$$

Аналогичное соотношение можно получить и из других соображений. Пусть зонд перемещается по гармоническому закону относительно какой-то точки  $x_0$  в плоскости, параллельной слою, на расстоянии  $h_0$  от нее. Из (2) имеем:

$$U(t) = \frac{kI\varepsilon_0 S_0}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)} \int_l \rho(x + \Delta x \sin \omega t) dx. \quad (10)$$

Временная производная от выходного напряжения будет

$$\begin{aligned} \frac{dU(t)}{dt} &= \frac{kI\varepsilon_0 S_0}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)} \int_l \frac{d\rho}{dx} (\Delta x \omega dx \cos \omega t) = \\ &= \frac{kI\varepsilon_0 S_0 \Delta x \omega}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)} \rho(x) \cos \omega t. \end{aligned} \quad (11)$$

То есть при постоянных  $S$ ,  $S_0$ ,  $C_{ax} h_0$ ,  $k$ ,  $I$ ,  $\Delta x$ ,  $\omega$  из амплитудного значения (11) следует (9);

б) к слою подведено переменное напряжение  $u = U_0 \sin \omega_0 t$ . Через слой протекает ток  $I = U_0/R \sin \omega_0 t$  ( $R$  — сопротивление слоя), и соотношение (2) можно записать в виде

$$U = \frac{kS_0 U_0 \varepsilon_0}{S(\varepsilon_0 S_0 + C_{ax} h_0)} R \left[ \int_l \rho(x) dx \right] \sin \omega_0 t. \quad (12)$$

Амплитуда выходного напряжения пропорциональна  $\int_l \rho(x) dx$ .

Если зонд совершает осциллирующее движение вдоль слоя относительно точки  $x = l$  с малой амплитудой  $\Delta x$  и частотой  $\Omega$ , то имеет место амплитудно-модулированный сигнал с несущей частотой  $\omega_0$  и модулирующей  $\Omega$ . Глубина модуляции зависит от распределения  $\rho(x)$  и пропорциональна ему. Не исключено и комбинированное возбуждение поля в слое за счет постоянной и переменной составляющих тока, при котором появляется возможность, кроме распределения удельного сопротивления, найти еще один параметр, например расстояние от слоя до зонда или амплитуду вибрации последнего;

в) зонд перемещается периодически вдоль поверхности слоя с постоянной скоростью  $v$  в одном из направлений  $ox$  или  $oy$ . В этом случае из соотношения (2) имеем:

$$U = kI \left( 1 + \frac{C_{ax} h_0}{\varepsilon_0 S_0} \right)^{-1} \int_l \rho(x) dx. \quad (13)$$

Учитывая, что  $x(t) = v_x t$ , после дифференцирования этого выражения по времени получим

$$\frac{dU}{dt} = \frac{kI}{S} \left( 1 + \frac{C_{ax} h_0}{\varepsilon_0 S_0} \right)^{-1} v(x) \rho(x). \quad (14)$$

То есть

$$\frac{dU}{dt} \sim \rho(x).$$

В двумерном случае можно записать

$$U = A \int_d dy \int_l \rho(x, y) dx, \quad (15)$$

где  $d$  — значение координаты  $y$  в точке измерения  $\rho(x, y)$ ,

$$A = \frac{kI}{S} \left( 1 + \frac{C_{ax} h_0}{\varepsilon_0 S_0} \right).$$

Если зонд перемещается в направлении  $oy$  с постоянной скоростью  $v_y$  при фиксированном значении  $x = 1$ , то

$$U = A v_y t \int_l \rho(x, y) dx. \quad (16)$$

После дифференцирования по времени получим

$$\frac{dU}{dt} = A v_y \int_l \rho(x, y) dx, \quad (17)$$

или  $\frac{dU}{dt} \sim \int_l \rho(x, y) dx.$

Эта модификация открывает широкие возможности в построении устройств для экспресс-анализа однородности электрических свойств материалов.

Вид выходного напряжения для случаев, описываемых соотношениями (17) и (9), приведен на рис. 2, а и рис. 2, б. Определить отклонение интегральной величины  $\rho(x, y)$  от некоторого усредненного значения можно следующим образом. Определить среднее значение удельного сопротивления по исходным данным — силе тока через образец, напряжению, площади поперечного сечения  $S$  и длине  $l$ . Сравнить это значение с найденными в результате анализа сигнала в определенных точках траектории зонда в направлении  $oy$ . Вариации сигнала на фоне прямоугольного импульса или отклонения от нуля между разнополярными импульсами, соответствующим краям образца, указывают на наличие неоднородностей.

Упрощенная схема измерений представлена на рис. 2, в. Если зонд подключен к усилителю с входным сопротивлением  $R$ , то на зонде будет индуцирован заряд

$$q = CU_l, \quad (18)$$

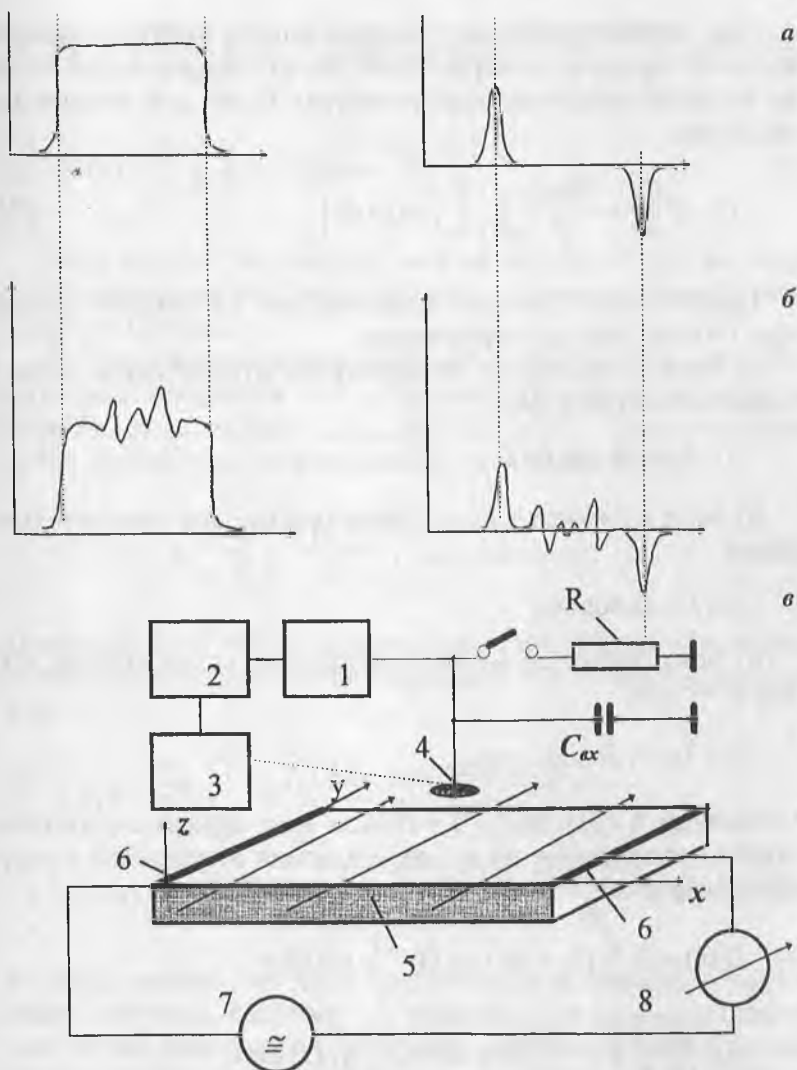
где  $C$  — емкость между торцом зонда и поверхностью слоя, которая в приближении плоскопараллельного поля равна  $C = \epsilon_0 S_0/h$ ,  $U_l$  — падение напряжения в слое относительно точки  $l$ , усредненное в некоторой ее окрестности, определяемой площадью торца зонда.

В одномерном случае

$$U_l = \frac{R_l U}{R} = \frac{I}{S} \int_l \rho(x) dx. \quad (19)$$

Поэтому

$$q = \frac{\epsilon_0 S_0 I}{Sh} \int_l \rho(x) dx. \quad (20)$$



**Рис. 2.** Вид сигналов и экспериментальная установка:

*а)* виды сигналов при измерении индуцированного заряда и тока в случае однородного слоя;

*б)* виды сигналов при наличии неоднородностей в слое по удельному сопротивлению;

*в)* 1 — усилитель, 2 — осциллограф, 3 — сканер, 4 — зонд, 5 — исследуемый слой, 6 — контакты, 7 — источник постоянного и переменного напряжения, 8 — микроамперметр.

При параметрическом преобразовании индуцированного на зонде заряда в электрический ток за счет вариаций  $h$  или на входном сопротивлении усилителя будет действовать напряжение

$$U = R \frac{dq}{dt} = \frac{R\epsilon_0 S_0}{S} \frac{d}{dt} \left[ \frac{I}{h} \int_l \rho(x) dx \right]. \quad (21)$$

Практический интерес представляют следующие случаи при  $I = \text{const}$  или их комбинации:

а) зонд осциллирует по вертикали относительно слоя с малой амплитудой  $\Delta h$

$$h = h_0 + \Delta h \cos \Omega t;$$

б) зонд колеблется вдоль поверхности слоя относительно точки  $l$

$$x = l + \Delta x \cos \omega t;$$

в) зонд движется вдоль поверхности со скоростью  $v(t)$  или  $v = \text{const}$

$$x = \int v_x(t) dt \text{ или } x = v_x t.$$

Обозначим в (21)  $R\epsilon_0 S_0 I / S = B$ . Для этих вариантов соответственно напряжение на входе усилителя выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{а) } U(h) &= B \frac{d}{dt} (h_0 + \Delta h \cos \Omega)^{-1} \int_l \rho(x) dx = \\ &= B \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{h_0} \left( 1 - \frac{\Delta h}{h_0} \cos \Omega t + \dots \right) \right] \int_l \rho(x) dx \approx \\ &\approx \left( B \frac{\Delta h}{h_0^2} \Omega \int_l \rho(x) dx \right) \sin \Omega t; \end{aligned} \quad (22)$$

$$\text{б) } U(x) = \frac{B}{h} \frac{d}{dt} \int_l \rho(x_0 + \Delta x \cos \omega t) dx = \frac{B \Delta x \omega \rho(x)}{h} \sin \omega t; \quad (23)$$

$$\text{в) } U(x) = \frac{B}{h} \frac{d}{dt} \int_l [x(t)] dx = \frac{B v_x \rho(x)}{h}. \quad (24)$$

Аналогичные выражения можно получить для входных напряжений при возбуждении слоя гармоническим напряжением  $u = U_0 \sin \omega t$ .

В более общем случае удельное сопротивление является функцией координат  $x$  и  $y$ , поэтому плотность тока также зависит от координат  $J(x, y) = I(x, y)/S$ . При емкостном входе индикатора напряжение на его выходе будет

$$U = k \left( 1 + \frac{C_{ax} h}{\epsilon_0 S_0} \right)^{-1} \frac{I(x, y)}{S} \int_l \int_l \rho(x, y) dx dy. \quad (25)$$

Поскольку  $U = f[x(t), y(t)]$ , производная по времени от выходного сигнала запишется через координаты  $x$  и  $y$  следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = k \left( 1 + \frac{C_{ax} h}{\epsilon_0 S_0} \right)^{-1} S^{-1} & \left[ \left( \frac{\partial I(x, y) v_x}{\partial x} + \frac{\partial I(x, y) v_y}{\partial y} \right) \times \right. \\ & \left. \times \int_l \int_l \rho(x, y) dx dy + I(x, y) \int_l \int_l \left( \frac{\partial \rho(x, y) v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho(x, y) v_y}{\partial y} \right) dx dy \right]. \quad (26) \end{aligned}$$

Отсюда следует, что даже при наличии лишь одного компонента скорости, например  $v_x$ , выразить удельное сопротивление через измеренные величины затруднительно, так как распределение плотности тока в слое неизвестно. Действительно, пусть  $v_y = 0$ , тогда

$$\frac{dU}{dt} = kv_x \left( 1 + \frac{C_{ax} h}{\epsilon_0 S_0} \right)^{-1} S^{-1} \times \\ \times \left[ dI(x, y) dx \int \int \rho(x, y) dx dy + I(x, y) \int \rho(x, y) dy \right]. \quad (27)$$

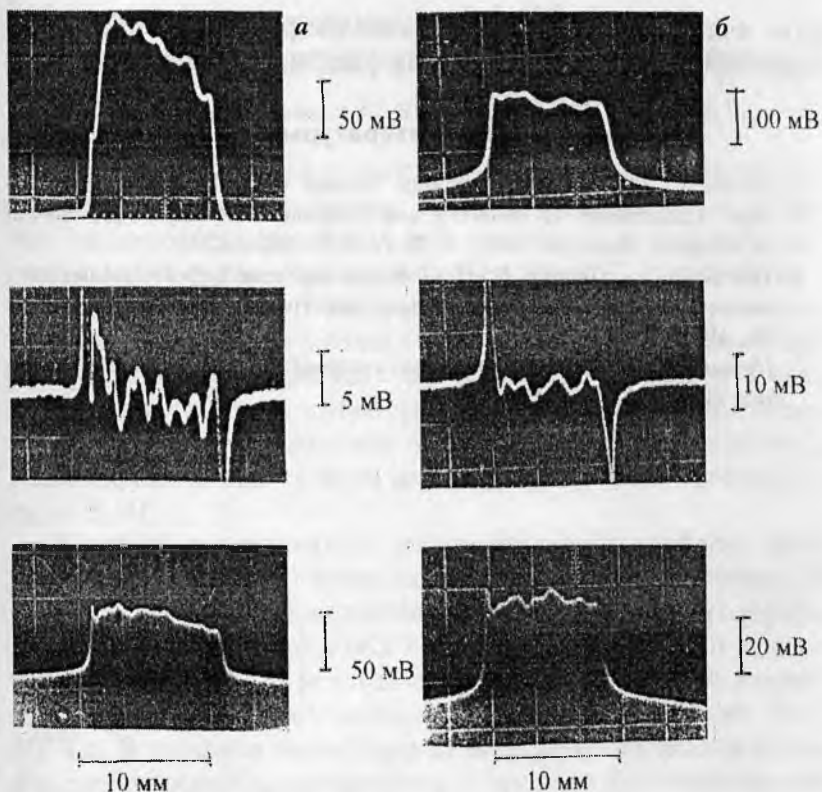
Решение этой задачи возможно лишь на основе экспериментальных данных, соответствующих распределению потенциала на поверхности слоя.

#### 4. Экспериментальные результаты

Исследовалось распределение потенциала при индикации индуцированного в цепи зонда заряда и тока в результате сканирования слоя в направлении, перпендикулярном линиям электрического тока, протекающего через исследуемый образец. Применялась также модификация, в которой поле в образце возбуждалось на частотах ультразвукового диапазона (50–100 кГц). Линейная разрешающая способность зонда составляла 2 мм<sup>-1</sup>. Некоторые из типичных, для данных композиционных образцов, распределений представлены на рис. 3. В частности, однородность по удельному сопротивлению у образцов после экструзии значительно лучше, чем до нее. Это подтверждается при использовании всех модификаций метода.

#### Заключение

Для исследования однородности распределения электрофизических свойств в материалах с удельным сопротивлением меньше 10<sup>9</sup> Ом·м применение известных емкостных систем, требующих предварительной электризации слоя в поле коронного разряда, проблематично из-за быстрой релаксации этого заряда. Поэтому предложено применять другой способ выявления неоднородностей, основанный на прохождении тока через слой и, соответственно, создании вдоль слоя установившегося потенциального распределения, кото-



**Рис. 3.** Распределения  $\rho(y)$ ,  $\text{grad } \rho(y)$  в случае постоянного тока и  $\rho(y)$  при переменном токе:

*a* — образец материала до экструзии; *б* — образец после экструзии.

рое отражает распределение удельного сопротивления в слое и преобразуется в пропорциональный временной сигнал с помощью емкостного зонда, сканирующего поверхность исследуемого образца. Рассмотренные теоретически модификации подтверждаются полученными экспериментальными данными и свидетельствуют о перспективности использования предложенного метода в практике научных исследований при создании новых материалов, а также в их производ-

стве для контроля однородности электрических свойств материалов с относительно низким удельным сопротивлением.

### Список литературы

1. *Pronin V. P.* Electric Capacitance Method of Multiparametric Panoramic Examination of Dielectric and Semiconductor Layers // *Journal of Advanced Materials*. 1995. V. 2. № 2. P. 162—170.
2. *Танеев Э. А., Прошин В. П.* Электроемкостная дефектоскопия диэлектриков // Труды Всероссийского электротехнического конгресса. М., 1999. Т. 2. С. 472—474.
3. *Прошин В. П.* Электроемкостные системы в электрофизике. Саратов: Изд-во ССХА, 1997. 310 с.

## ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

*С. В. Барышников, С. В. Ланкин, А. И. Медовой*

Цеолиты — кристаллические водные алюмосиликаты, структуры которых содержат однородные поры молекулярных размеров, вмещающие слабо связанные с каркасом катионы I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева и молекулы воды. Свойства и поведение воды в близких по структуре каркаса цеолитах могут быть весьма различны [1, 2]. Слабосвязанные катионы и молекулы воды в порах приводят к большим значениям диэлектрической проницаемости на низких частотах и существенной зависимости электрофизических свойств цеолитов от частоты и температуры [3, 4].

В работе исследовались диэлектрические свойства природных цеолитов Куликовского месторождения Амурской области. Для измерения использовались образцы с содержанием морденита от 40 до 85 %, а также керамические образцы из обогащенного цеолита с содержанием до 90 % морденита. Измерения проводились в частотном диапазоне  $10-10^6$  Гц. В процессе эксперимента исследовались зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь от частоты, температуры, процентного содержания воды и состава образцов. Образцы имели размеры  $10 \times 10 \times 2$  мм. В зависимости от температурного режима использовались In-Ga или графитовые электроды.

В связи с тем, что в зависимости от частоты и температуры сопротивление образца меняется от  $10^7$  до  $10^3$  Ом, а емкость от  $10^3$  до  $10^2$  пФ, приходилось одновременно измерять два параметра  $R_x$  и  $C_x$ . С этой целью был разработан специальный метод. В основе метода лежит простая схема измерения падения напряжения на образце при последовательном соединении его с активным сопротивлением (рис. 1, а) и конденсатором (рис. 1, б).

Напряжения на образце в схеме 1, а —  $U_1$  и в схеме 1, б —  $U_2$  равны:

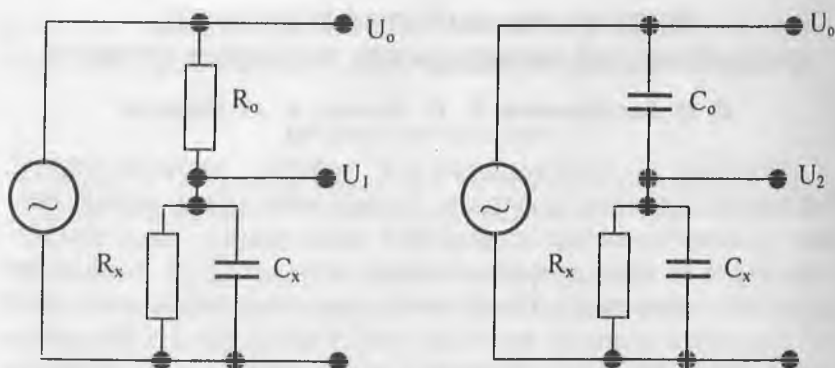


Рис. 1.  $C_x$ ,  $R_x$  — емкость и активное сопротивление образца,  $C_0$  и  $R_0$  — эталонные конденсатор и сопротивление соответственно.

$$U_1 = \frac{U_0 R_x}{\sqrt{(R_x + R_0)^2 + (C_x R_x R_0 \omega)^2}}$$

и

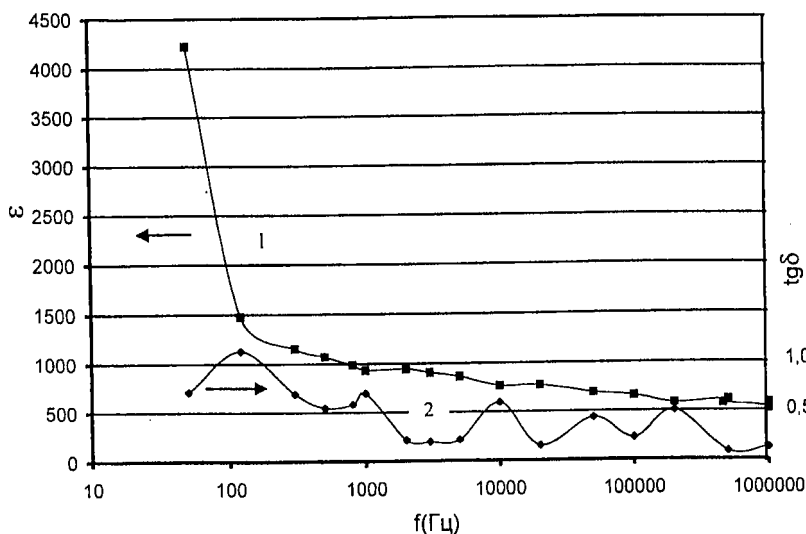
$$U_2 = \frac{U_0 R_x C_0 \omega}{\sqrt{1 + (C_x + C_0)^2 R_0^2 \omega^2}}, \quad (1)$$

где  $U_0$  — подаваемое с генератора напряжение,  $\omega$  — частота сигнала. Из (1) получаем систему уравнений для  $C_x$  и  $R_x$

$$\begin{cases} U_1^2 (R_x + R_0)^2 + U_1^2 (C_x R_x R_0 \omega)^2 = U_0^2 R_x^2; \\ U_2^2 + U_2^2 R_x^2 \omega^2 (C_x + C_0)^2 = U_0^2 R_x^2 C_0^2 \omega^2, \end{cases} \quad (2)$$

решение которой дает искомые величины. Заметим, что в процессе измерений не требуется компенсация или определение сдвига фаз.

Как показали исследования, диэлектрическая проницаемость цеолитов на низких частотах (30–50 Гц) имеет весьма большое значение порядка  $4 \cdot 10^3$ , при возрастании частоты до  $10^6$  Гц значение диэлектрической проницаемости падает (рис. 2). На кривой зависимости  $\text{tg } \delta(\omega)$  присутствуют пять



**Рис. 2.** Частотные зависимости  $\epsilon$  (1) и  $\text{tg}\delta$  (2) для образца природного цеолита с содержанием 75–80 % морденита при  $t = 18^\circ\text{C}$ .

пиков поглощения, соответствующих разным механизмам поляризации. Времена релаксации и вклады каждого из релаксаторов, рассчитанные из теории Дебая для частотного интервала  $5 \cdot 10^5 - 10^6$  Гц и комнатной температуры, приведены в таблице.

$$\epsilon_{\text{теор}} = \epsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^5 \frac{\Delta\epsilon_n}{1 + (\omega\tau_n)^2} \quad (3)$$

Одним из источников релаксационных потерь на низких частотах, по-видимому, являются слабо связанные заряженные частицы (собственные ионы или группы ионов, ионы примесей, электроны, ассоциированные дефектами, и т. д.), которые имеют несколько энергетически эквивалентных мест и при тепловом движении могут переходить из одного положения равновесия в другое. Приложение электрическо-

Таблица

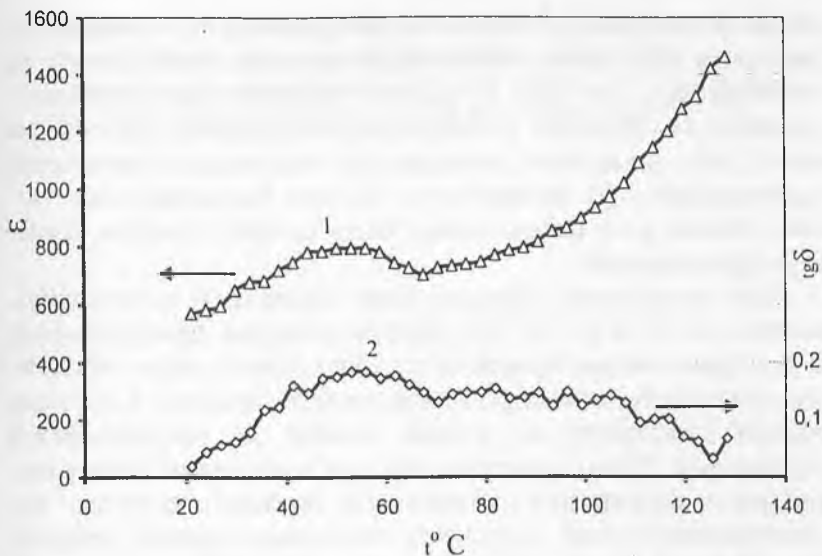
$n$	$\tau, \text{с}$	$\Delta\epsilon$
1	$5.2 \cdot 10^{-2}$	2450
2	$1.0 \cdot 10^{-3}$	227
3	$1.0 \cdot 10^{-4}$	102
4	$2.0 \cdot 10^{-5}$	45
5	$5.0 \cdot 10^{-6}$	174

го поля в таком случае вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего в диэлектрике возникает электрический момент. На более высоких частотах поглощение, вероятно, обусловлено связанной водой, которая может обладать различными степенями свободы и различной энергией связи.

Согласно данным ПРМ [2], морденит  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  принадлежит к группе цеолитов с «анизотропной подвижной водой». Для таких веществ характер анизотропного вращения молекул воды не зависит от температуры (в пределах приблизительно  $-50 \div +150^\circ\text{C}$ ). Кроме анизотропного вращательного движения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  участвуют в поступательном движении (т. е. диффузия вдоль каналов или обмен местами). Скорость диффузии резко возрастает с ростом температуры. При температурах ниже  $-50^\circ\text{C}$  анизотропное вращательное движение и диффузия воды «вымораживаются», сохраняются лишь вибрационные колебания молекул воды необычайно большой амплитуды.

После прогревания образца выше  $200^\circ\text{C}$  значения  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  для низких частот (10–50 Гц) уменьшаются в полтора–два раза, что является результатом выхода молекул внутрипористой воды, вносящих существенный вклад в общую величину диэлектрической проницаемости. По данным дифференциально-термического анализа образцы природных цеолитов Куликовского месторождения имеют две температуры потери воды:  $175^\circ\text{C}$  и  $513^\circ\text{C}$  (при  $500^\circ\text{C}$  потеря массы 9.75 %). Однако прогрев образцов даже до  $650^\circ\text{C}$  не приводит к дальнейшему уменьшению диэлектрической проницаемости.

Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагревании для одного из образцов приведен на рис. 3. Рост диэлектрической проницаемости при повышении температуры связан, по-видимому, с зависимостью времени релакса-



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\epsilon$  (1) и  $\operatorname{tg} \delta$  (2) для образца природного цеолита с содержанием 75–80 % морденита.

ции  $\tau$  от температуры. В частности, при дипольно-релаксационной и ионно-релаксационной поляризации  $\tau$  является экспоненциальной функцией температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{KT}. \quad (4)$$

С ростом температуры величина  $\tau$  убывает по экспоненте. В результате этого, согласно формуле Дебая (3), наблюдается рост диэлектрической проницаемости. Также свой вклад в температурную зависимость  $\epsilon$ , вероятно, может вносить увеличение скорости диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  внутри пор цеолита.

Выше  $150^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение проницаемости, что может быть связано с выходом воды или изменением характера анизотропного вращения молекул воды. На частотной зависимости  $\epsilon''$  (или  $\operatorname{tg} \delta$ ) наблюдается смещение

пиков поглощения в высокочастотную область спектра, являющееся следствием зависимости времени релаксации  $\tau$  от температуры. Так как с ростом температуры величина  $\tau$  убывает, то, согласно условию релаксационного максимума  $\omega\tau = 1$ , при повышении температуры максимумы в частотной зависимости  $\epsilon''(f)$  смещаются в область более высоких частот. Общий рост потерь может быть связан с ростом сквозной проводимости.

При охлаждении образца ниже комнатной температуры вплоть до 77 К ( $f = 10^3$  Гц) диэлектрическая проницаемость и  $\text{tg } \delta$  практически не меняются. Дать однозначное объяснение поведения диэлектрических свойств цеолита в области низких температур на данный момент не представляется возможным. Стоит отметить, что при понижении температуры пики поглощения остаются на прежних частотах, что свидетельствует об отсутствии изменения времен релаксации. В то же время при температурах 90–77 К наблюдается исчезновение пика на частоте  $f \sim 10$  кГц и появление значительного пика поглощения в области более высоких частот. Это явление может быть следствием «вымораживания» анизотропного вращательного движения и диффузии воды, при котором сохраняются только вибрационные колебания молекул  $\text{H}_2\text{O}$  большой амплитуды. Также «новый» максимум может быть смещенным пиком, ранее находившимся на частоте  $f \sim 10$  кГц.

Сложность составов природных цеолитов и наличие различных молекул адсорбированных веществ не позволяют пока однозначно определить, какому механизму поляризации соответствует каждый тип релаксаторов, однако различие диэлектрических спектров различных цеолитов может быть использовано как инструмент для экспресс-анализа состава цеолитосодержащих пород.

### Список литературы

1. Богомолов В. П. // УФН. 1978. Т. 124. № 1. С. 171—182.
2. Белецкий И. А., Габуда С. П. // ДАН СССР. Сер. Геология и геофизика. 1968. № 6. С. 3—14.

3. Федоров В. М., Глазун Б. А., Жилешков И. В., Дубинин М. М. // Изв. АН СССР: Отд. хим. н. 1964. № 11. С. 1930—1934.
4. *Tatsuo Ohgushi, Kenji Nonaka, Hiroyuki Yoshida, Tetsuo Takaishi* // *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 1989. V. 62. № 9. P. 2998—3000.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

**Р. А. Беляев**, **С. В. Ланкин**, **В. М. Манохин**, **А. И. Медовой**,  
**В. В. Юрков**

Цеолиты представляют собой водные каркасные алюмосиликаты, в структуре которых имеются полости, занятые катионами различных элементов (чаще щелочных и щелочноземельных) и молекулами воды, способными свободно удаляться и вновь поглощаться при определенных условиях. Это обеспечивает ионный обмен и обратимую дегидратацию цеолитов [1].

Особенностью строения каркасных силикатов является то, что каждый тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  связан в бесконечный трехмерный каркас через общие ионы кислорода с другими четырьмя тетраэдрами. В чистой структуре этого типа, очевидно, не будет свободных валентностей, которые позволили бы войти в кристаллическую решетку другим ионам. Именно такому случаю отвечает структура кварца  $\text{SiO}_2$ .

В каркасных алюмосиликатах вместо части кремнекислородных тетраэдров находятся алюмокислородные  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . Это возможно в силу близких характеристик ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , обуславливающих их широкий изоморфизм в природе. Возникающий при этом дополнительный заряд у  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  должен компенсироваться какими-либо катионами. Эту роль выполняют катионы наиболее распространенных щелочных и щелочноземельных металлов: Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba и др.

К особенностям структуры каркасных алюмосиликатов относится то, что два алюмокислородных тетраэдра не могут соединяться через общий ион кислорода (правило Ловенштейна) [2]. Поэтому в наиболее простых структурах цеолитов при равном содержании тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$  происходит их постоянное чередование. Однако эквивалентное содержание Si- и Al-тетраэдров в структуре цеолитов характерно для некоторых минералов из более 40 разновидностей природного происхождения и более 100 разновидностей ис-

кусственных. Наибольшее распространение в природе получили высококремнистые (с более 3) цеолиты (клиноптилолит, морденит, гейландит). Идеализированный состав элементарной ячейки клиноптилолита  $\text{Na}_8[\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  и морденита  $\text{Na}_8[\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Пределы изменения состава  $\text{Si}/\text{Al} - 4.25-5.25$ .

Обладая особым типом структуры, цеолиты имеют уникальное свойство, которое позволяет использовать их в процессах адсорбции, ионного обмена, катализа, молекулярного разделения веществ и в других областях [3].

Несмотря на то, что структурные и химические свойства цеолитов изучены довольно хорошо, попытки объяснить электрические свойства этих минералов не увенчались успехом, не создана хорошо работающая модель электропроводности. Целесообразность идеи использовать электропроводность как физическое свойство, отражающее состояние молекул воды и их местоположение в структуре цеолита, получило подтверждение в работах [4–6]. В них обнаружена достаточно высокая чувствительность цеолита к изменению степени его дегидратации и показана возможность изучения механизма гидратации  $\Leftrightarrow$  дегидратации путем изучения электропроводности. Основные стадии процесса гидратации цеолита связаны с протонной и катионной проводимостью при пренебрежимо малом вкладе электронной составляющей тока.

Слабая изученность электропроводности цеолитов обусловлена прежде всего малыми размерами монокристаллов (от нескольких десятков микрон до миллиметра). Насколько нам известно, электропроводность цеолитов (природных и синтетических) изучалась либо на спрессованных из порошка поликристаллических таблетках, либо на отдельных монокристаллах [5–7].

Интерес к электрическим свойствам цеолитов связан с возможностью создания на основе этих диэлектрических матриц нитяных и кластерных кристаллов, теории электропроводности.

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости электропроводности природных цеолитов Куликовского месторождения Амурской области.

Для электрических измерений готовились образцы из цеолитизированных туфов в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 3 мм с напыленными серебряными электродами. Согласно рентгенофазному, минералогопетрографическому и термическому (ДТА, ТГА) методам анализа в исследуемых минералах содержался преимущественно клиноптилолит (от 60 до 95 %). Электрофизические измерения проводили на специально сконструированной ячейке в режиме постоянного тока по трехэлектродной методике тераомметром Е6-13А в интервале температур 20–650°С. Вклад приэлектродных эффектов при измерениях на постоянном токе может быть значительным, однако маловероятно, что они играют определяющую роль при сравнении сопротивлений однотипных материалов. Расчет электропроводности проводился по формуле:

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 R}, \quad (1)$$

где  $R$  — объемное сопротивление образца;  $d$  — диаметр измерительного электрода;  $h$  — толщина образца. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары.

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости электропроводности природных клиноптилолитовых туфов при непрерывном нагревании.

Как видно из рис. 1, с увеличением температуры электропроводность клиноптилолитов сначала резко возрастает, а затем, достигнув максимума около 130–140°С, существенно уменьшается и в конце исследуемого температурного интервала вновь слабо увеличивается. Особенности графика температурной зависимости проводимости коррелируют с пиками дифференциально-термических кривых исследуемых образцов, приведенных на рис. 2. На ДТ кривой дегидратации соответствует единственный широкий относительно симмет-

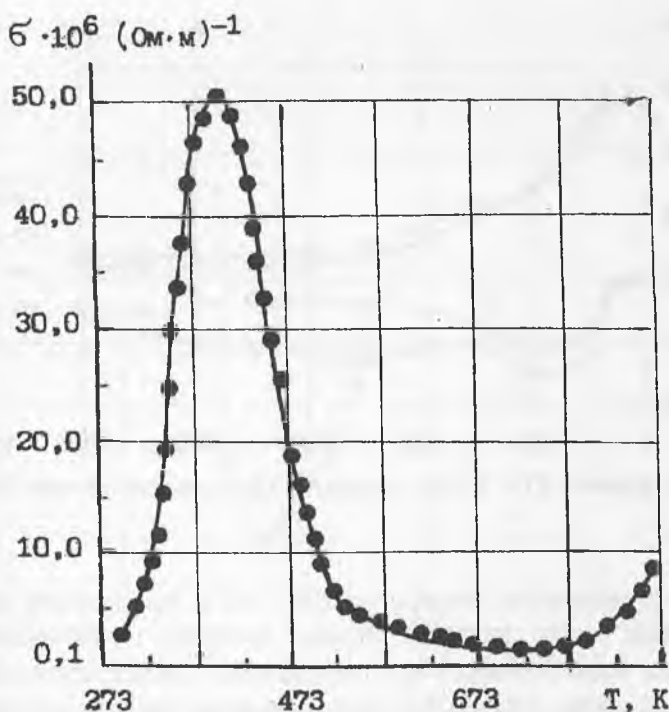


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности клиноптилолитовых туфов.

ричный эндотермический эффект в интервале температур 30–350°C с минимумом 120–180 (чаще 130–160°C). Этот эффект отражает потери цеолитной и частично капиллярной воды и сопровождается потерей массы 5–15%. Клиноптилолитовые и морденит-клиноптилолитовые породы имеют плавный характер дегидратации. Для диффузии легких молекул в клиноптилолите имеется двухмерная система каналов (диаметр окон более 0,8 нм). В эти каналы могут свободно проникать молекулы воды и катионы, непосредственно не связанные с алюмосиликатным каркасом. Зависимость проводимости от содержания воды носит экстремальный характер, проходя через ярко выраженные максимум и мини-

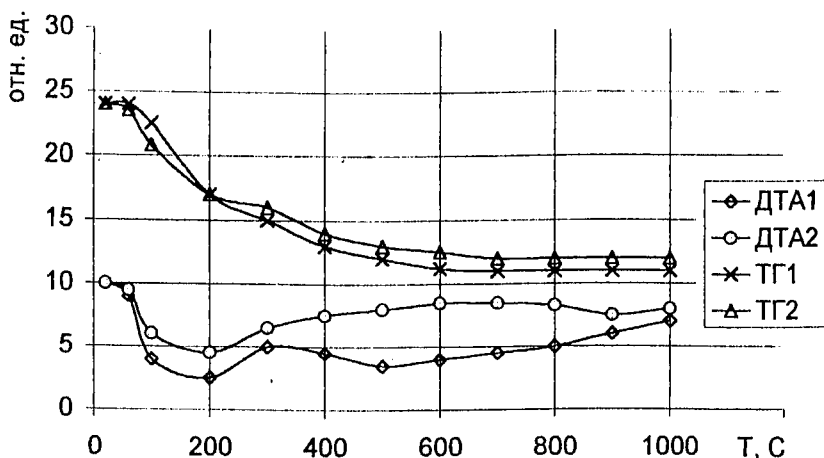


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ для морденита (1) и клиноптилолита (2).

мум. В интервале температур 130–140°C происходит максимальный выход воды из образца цеолита. С уменьшением выхода воды наблюдается уменьшение электропроводности до температур 400–450°C, что, очевидно, связано с созданием препятствий на пути миграции молекул воды и катионов в каналах. Выше температуры 500°C наблюдается повторный рост электропроводности цеолита, связанный, вероятно, с собственной проводимостью каркаса. Скорость ионного обмена цеолитов контролируется диффузией ионов внутри каналов и полостей.

На сложный характер температурной зависимости электропроводности исследуемых нами образцов указывает зависимость  $\ln \sigma$  от обратной температуры (рис. 3). Вероятно, что цеолитная вода при различных условиях по-разному влияет на ионную проводимость цеолитов.

По убедительному мнению Г. Р. Карагедова [5], на начальной стадии гидратации цеолита заметный вклад в проводимость вносят протоны. При большом количестве воды в каналах и полостях каркаса цеолит ведет себя как электролит с натриевой проводимостью. В полностью гидратированном

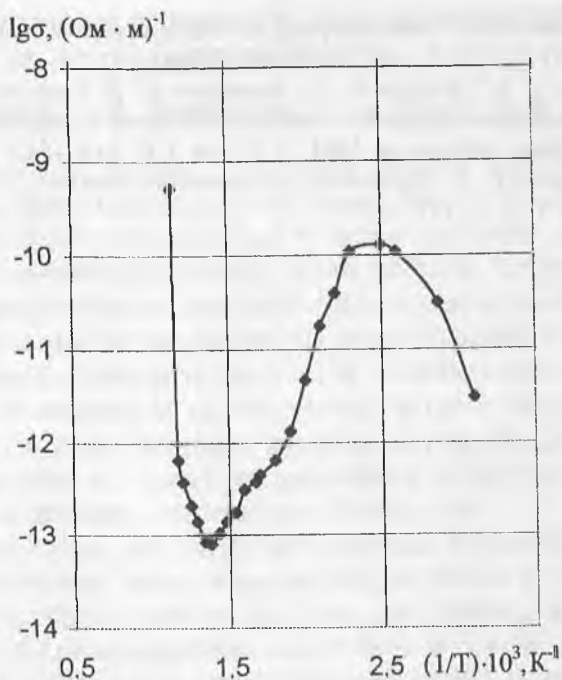


Рис. 3. Зависимость логарифма электропроводности клиноптилолита от обратной температуры.

цеолите проводимость определяется главным образом протонным переносом. Электронная составляющая пренебрежимо мала.

### Список литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
2. Челищев П. Ф. Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 174 с.
3. Беллев Р. А. Цеолиты — «минералы XXI века» // Экология и промышленность России. 1996, июль. С. 23—25.
4. Федоров В. М., Глазул Б. А., Жилетков И. В., Дубинин М. М. Исследование диэлектрических свойств адсорбированной цеолитами воды // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 11. С. 1930—1934.

5. *Карагедов Г. Р.* Электропроводность натриевой формы цеолита // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1985. В. № 17. С. 79—88.
6. *Хвощев С. С., Хасанов Б. Г., Каретина И. В.* Токи термостимулированной деполяризации и электропроводность кальциевых цеолитов // Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 544—547.
7. *Богомолов В. Н.* Жидкости в ультратонких каналах // УФН. 1978. Т. 124. В. 1. С. 171—182.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

*Е. С. Астапова, И. В. Александров, С. В. Ланкин, А. И. Медовой*

Цеолиты в последние годы стали широко применяться в различных отраслях науки и техники. До последнего времени исследования проводились с целью изучения промышленного применения цеолитов. Этим вызвано создание целого ряда синтетических цеолитов. Однако, как показали экспериментальные исследования, не менее полезными являются и природные цеолиты, экономика использования которых выгодно отличается от использования искусственных цеолитов. И если искусственные цеолиты изучаются достаточно тщательно уже в период их разработки и изготовления, то природные цеолиты изучены достаточно мало.

В связи с тем, что амурские цеолиты широко используются в качестве сырья в различных отраслях промышленности и народного хозяйства (как адсорбенты, в качестве пищевых добавок) изучение их свойств и структурных особенностей в настоящее время является весьма актуальным.

Нами исследованы цеолиты Куликовского и Вангинского месторождений методами рентгеноструктурного анализа. Съемка производилась на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром методом Дебая-Шеррера с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Напряжение на трубке 35 кВ, ток 20 мА, щели 2; 0.25; 2; 0.25, скорость гониометра 1 градус/мин, скорость движения диаграммной ленты 720 мм/ч, образец вращается. Для определения параметров субструктуры проводилась съемка при скорости гониометра 0.25 градус/мин. Идентификация фаз производилась по рентгенометрической картотеке JCPDS и рентгенографическому определителю цеолитов В. Н. Семушкина [1-7].

В результате исследований выявлено (см. таблицу), что цеолиты указанных месторождений представлены, в основном, двумя видами: клиноптилолитом и морденитом. В связи с тем, что оба вида цеолитов имеют ряд схожих рентгендифракционных максимумов, в качестве опорных были

Экспериментальные и литературные данные  
рентгеноструктурного анализа цеолитов

Са-клиноптилолит				Са-морденит			
Литературные данные [1]		Эксперимен- тальные данные		Литературные данные [1]		Эксперимен- тальные данные	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>D</i>	<i>I</i>	<i>D</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	10.9	3	10.8	2	13.6	2	13.7
10	8.97	10	8.99	10	9.10	10	9.13
4	7.90	3	7.91	4	6.61	3	6.63
3	6.81	3	6.81	3	6.42	3	6.41
4	6.61	4	6.60	1	6.07	1	6.05
2	5.61	3	5.60	3	5.79	2	5.78
3	5.26	3	5.25	1	5.61	1	5.60
4	5.10	4	5.10	1	5.04	1	5.03
4	4.66	3	4.65	1	4.87	1	4.89
3	4.52	2	4.53	5	4.53	4	4.53
3	4.35	3	4.35	1	4.23	1	4.25
9	3.97	8	3.98	3	4.13	3	4.13
6	3.90	5	3.89	5	4.06	5	4.05
4	3.83	4	3.84	7	3.99	6	3.98
3	3.75	3	3.76	2	3.83	1	3.84
3	3.71	2	3.70	1	3.77	1	3.76
4	3.56	4	3.55	1	3.62	—	—
6	3.47	5	3.47	5	3.48	5	3.47
6	3.42	6	3.42	7	3.39	6	3.40
6	3.21	6	3.20	8	3.22	8	3.21
6	3.19	5	3.18	2	3.15	2	3.15
4	3.13	4	3.14	1	3.10	—	—
3	3.07	2	3.06	1	3.04	—	—
6	2.97	5	2.97	1	2.94	—	—
3	2.91	3	2.90	2	2.89	1	2.90
3	2.85	2	2.85	1	2.85	1	2.85
4	2.80	4	2.79	1	2.70	1	2.69

Таблица. Окончание

Са-клиноптилолит				Са-морденит			
Литературные данные [1]		Экспериментальные данные		Литературные данные [1]		Экспериментальные данные	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>D</i>	<i>I</i>	<i>D</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
4	2.74	3	2.74	1	2.65	1	2.64
2	2.67	2	2.68	1	2.56	1	2.55
3	2.51	2	2.50	1	2.52	—	—
				1	2.46	—	—

выбраны максимумы с межплоскостными расстояниями: для клиноптилолита — 5.25; 5.10; 4.65; 2.97; 2.79 (Å) и для морденита — 4.25; 2.69 (Å).

Изучаемые виды цеолитов по данным анализа тонкой структуры имеют размеры блоков 600–1300 (Å) в клиноптилолите и 700–1500 (Å) в мордените, которые характеризуются напряженным состоянием.

### Список литературы

1. Семушин В. П. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. Powder diffraction file. Search Manual (Hanavalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA, 1973. 875 p.
3. Powder diffraction file. Search Manual (Fink method). JCPDS. USA, 1973. 1402 p.
4. Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. USA, 1974. 262 p.
5. Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. USA, 1974. 833 p.
6. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Т. 1. М.: Геогелтехиздат, 1957. 867 с.
7. Михеев В. И., Сальдау Э. П. Рентгенометрический определитель минералов. Т. 2. Л.: Недра, 1965. 362 с.

## КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

*Е. С. Астапова, И. В. Александров, В. С. Ланкин, А. И. Медовой*

Экспериментальной основой проведенного исследования полевых шпатов явилась рентгеновская дифрактометрическая съемка природных образцов.

Исследование монофракций К–Na ПШ проводилось в несколько этапов: полевой отбор, отбор мономинеральных фракций, рентгенометрическая съемка, обработка рентгенограмм.

Полевой отбор осуществлялся в естественных и искусственных обнажениях раннепалеозойских (?)<sup>1</sup>, позднепалеозойских (?) и раннемеловых гранитоидов Верхнего Приамурья. Раннепалеозойские (?) образования представлены крупнозернистыми субщелочными лейкогранитами Шимановского массива (правобережье р. Зeya, район г. Шимановска). Позднепалеозойские (?) среднезернистые порфириовидные (вкрапленники К–Na ПШ до 1 см) субщелочные граниты слагают небольшой Джурканский массив, расположенный в среднем течении р. Зeya. Раннемеловые гранитоиды представлены крупнопорфириовидными (вкрапленники К–Na ПШ до 3 см и более) граносиенитами, гранитами и субщелочными гранитами Хайктинского массива (правобережье р. Ольдой).

Отбор мономинеральных фракций КПШ проводился вручную под бинокляром МБС–9, МБС–10. В зависимости от крупности и степени кристалличности полевошпатовых зерен отбор осуществлялся из фракций размерностью до 2 мм. Разделение производилось по цвету зерен, но в ряде случаев добиться абсолютной чистоты фракции от примеси не удавалось, т. к. это связано в основном с неоднородностью КПШ.

---

1 (?) — точный возраст гранитоидов до сих пор не определен.

Съемка производилась на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-3М на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении методом Дебая—Шеррера с фокусировкой по Брэггу—Брентано. Напряжение на трубке 30 кВ, ток 25 мА, щели 2; 4; 0.25, скорость гониометра 1 градус/мин, скорость движения диаграммной ленты 720 мм/ч, образец вращается. Для определения параметров структуры съемка произведена при скорости гониометра 0.25 градус/мин. Фазы идентифицированы по рентгенометрическому определителю минералов, составленному В. И. Михеевым и Э. П. Сальдау, и международной рентгенометрической картотеке JCPDS [1–6].

Определение полевых шпатов в пробе производилось по восьми интенсивным линиям  $\bar{201}$ , 130,  $\bar{130}$ , 040, 020,  $\bar{131}$ , 131, 060,  $\bar{204}$  на рентгенограмме. Положение рефлексов определялось по методу центроида. Случайная погрешность в определении положения дифракционных максимумов вычислялась на основании многократных измерений положения каждого рефлекса и составляет в среднем  $\pm 0.01^\circ$  по  $2\theta$ . Принадлежность минерала к калиевому полевому шпату определялась по положению дифракционного максимума  $\bar{201}$ . Для калиевого полевого шпата положение максимума  $\bar{201}$  сильно зависит от количества изоморфной примеси натрия в структуре и может изменяться от  $21$  до  $22^\circ$ . В этом случае, если максимум  $\bar{201}$  занимает промежуточное положение, то минерал может быть отнесен к К–Na ПШ.

Качественная оценка структурного состояния К–Na ПШ была получена из анализа положения дифракционных максимумов 060 и 204 по диаграмме Т. Райта (см. рис. 1, 3) [7].

Результаты исследований монофракций К–Na ПШ приведены в таблице (см. рис. 3).

Анализ полученных данных показывает, что К–Na ПШ разновозрастных гранитоидов различаются по степени упорядоченности и соотношению ортоклазовой и альбитовой фаз. На диаграмме « $2\theta_{060}$ – $2\theta_{204}$ » Т. Райта (Wright, 1968) изученные К–Na ПШ занимают широкую область от высоких ортоклазов ( $T_1 = 0.6$ – $0.7$ ) до микроклинов ( $T_1 = 0.9$ – $1.0$ ). Наибольшей упорядоченностью обладают К–Na ПШ позд-

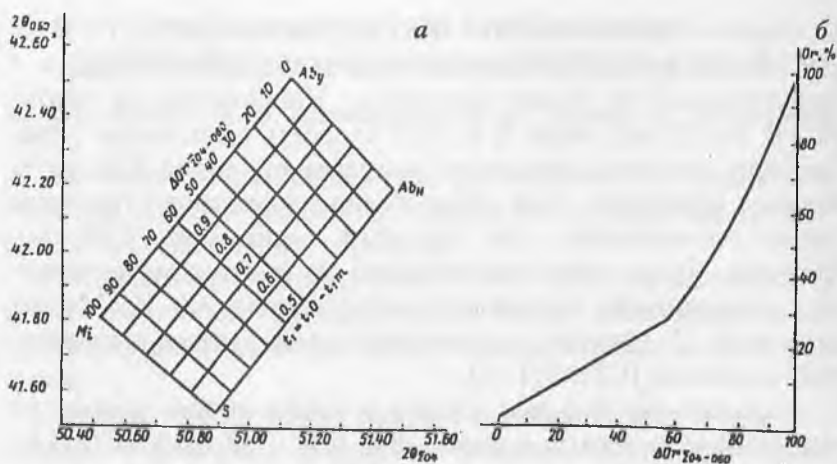


Рис. 1. а — соотношение между положением дифракционных максимумов 060 и 204 (Cu-излучение) и  $\Delta Or_{204-060}$  в щелочных полевых шпатах; б — зависимость  $\Delta Or_{204-060}$  от состава (Or, %) [7].

Таблица

Рентгенографические характеристики и состав калиевых полевых шпатов Верхнего Приамурья

№ образца	$2\theta_{060}, ^\circ$	$\theta_{204}, ^\circ$	$\Delta Or_{204-060}$	Or, %
1	41.85	50.59	91	83
2	42.00	50.77	67	40
3	41.74	50.92	78	57
4	41.77	50.84	81	63
5	41.84	50.75	82	68
6	41.80	50.75	85	75

Примечание: 1–2 Октябрьский комплекс: 1 — субщелочные граниты, 2 — субщелочные лейкограниты 3–6 Хайкинский комплекс: 3, 4 — граносиениты, 5 — граниты, 6 — субщелочные граниты.

непалеозойских (?) субщелочных гранитов, представленные микроклинами ( $T_1 = 1.0$ ), состав которых, определенный по значению  $\Delta Or_{204-060}$ , соответствует  $Or_{83}Ab_{17}$ , а также K–Na ПШ раннепалеозойских (?) субщелочных лейкогранитов —

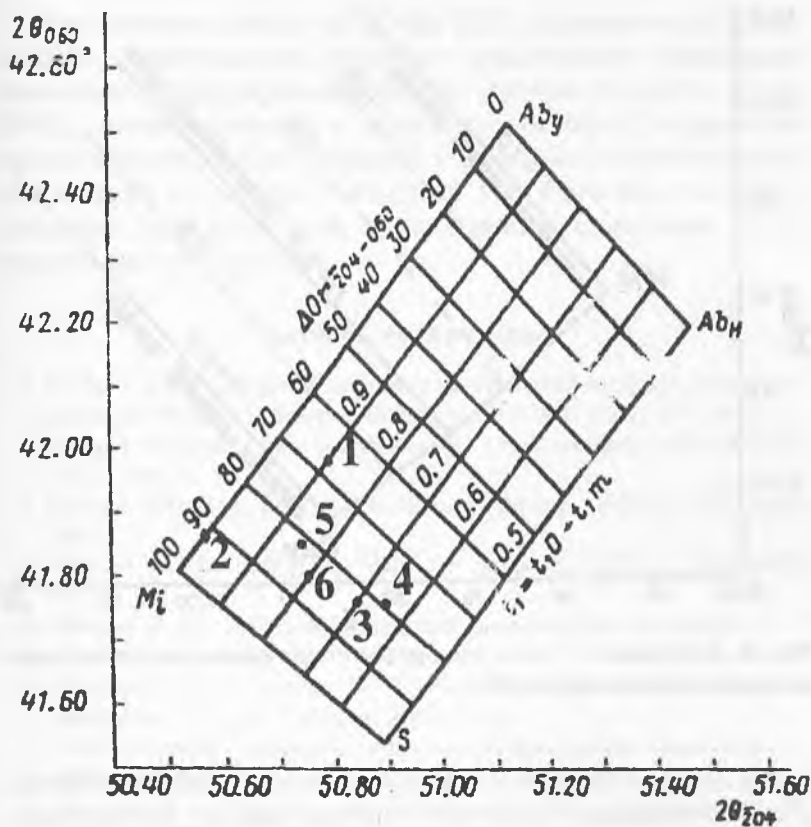


Рис. 2. Экспериментальные данные.

также микроклины ( $T_1 = 0.9$ ), характеризующиеся наиболее низкими содержаниями ортоклазовой фазы —  $Or_{40}Ab_{60}$  [9]. Для раннемеловых гранитоидов установлена наименьшая упорядоченность К-На ПШ, которые представлены высокими ( $T_1 = 0.67-0.68$ ) и низкими ( $T_1 = 0.76-0.80$ ) ортоклазами. Состав их варьирует от  $Or_{57}Ab_{43}$  до  $Or_{75}Ab_{25}$ .

Полученные данные позволяют сделать ряд выводов. Известно, что упорядоченность минералов и, в частности, полевых шпатов, определяется скоростью кристаллизации рас-

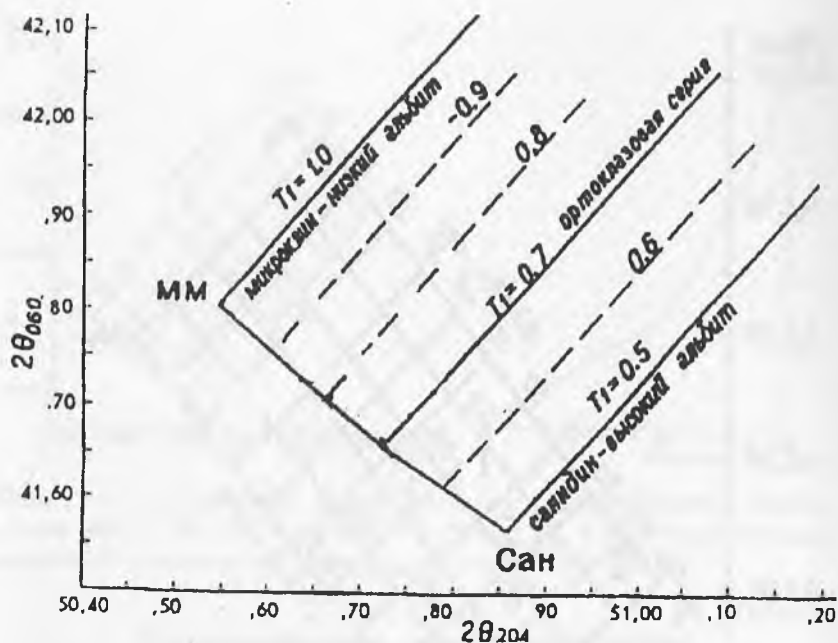


Рис. 3. Диаграмма Т. Райта для оценки структурного состояния калиевых полевых шпатов [8].

плава, которая зависит от быстроты потери флюидной фазы. Для интрузивных пород эти факторы зависят преимущественно от глубины их кристаллизации. Следовательно, ранне- и позднепалеозойские (?) граниты кристаллизовались в более глубинных условиях, вероятно, в условиях мезоабиссальной фации, по сравнению с раннемеловыми гранитоидами, которые кристаллизовались в условиях гипабиссальной фации глубинности (Стриха и др., 1990) [10]. Наличие упорядоченного микроклина в среднезернистых порфировидных субщелочных гранитах небольшого по площади (менее 5 км<sup>2</sup>) Джурканского массива позволяет считать его апофизой более крупного гранитоидного массива г. Дымо, расположенного юго-восточнее. Этот массив сложен аналогичными по химическому составу и петрографическим особенностям гранитами.

Полученные данные по К–Na ПШ раннемеловых гранитоидов Хайктинского плутона существенно расширяют имеющиеся представления об их составе (Стриха и др., 1990), свидетельствуют о больших, чем было установлено ранее, масштабах альбитизации и позволяют предположить, что низкие ортоклазы с большей упорядоченностью представляют порфириовидные вкрапленники, а высокие — основную массу пород [10].

### Список литературы

1. Powder diffraction file. Search Manual (Hanavalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA, 1973. 875 p.
2. Powder diffraction file. Search Manual (Fink method). JCPDS. USA, 1973. 1402 p.
3. Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. USA, 1974. 262 p.
4. Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. USA, 1974. 833 p.
5. *Мухеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. Т. 1. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
6. *Мухеев В. И., Сальдау Э. П.* Рентгенометрический определитель минералов. Т. 2. Л.: «Недра», 1965. 362 с.
7. Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Л.: Недра, 1983. 359 с.
8. *Нечаева И. А.* Щелочно–гранитный магнетизм и его формации. М.: «Наука», 1976.
9. *Wright T. L.* X-ray and optical study of alkali feldspar. An X-ray method for determining the composition and composition and structural state from measurement of 2 $\theta$  values for tree reflection // Amer. Miner. 1968. V. 53. № 1—2. P. 88—104.
10. *Стриха В. Е., Петрук Н. Н., Валтомин К. Д. и др.* Геология и происхождение хайктинского интрузивного комплекса (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 5. С. 25—37.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ В ЖЕЛЧНЫХ КАМНЯХ

*Н. А. Пальчик, В. Н. Столповская, С. Г. Шульженко,  
Л. М. Тимофеева*

## Введение

Карбонаты являются уникальной группой минералов, широко участвующих в самых разных процессах — в биологических, физических, химических — на протяжении практически всего геологического времени [1]. Среди них карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) — наиболее распространенное в природе соединение с широко проявляющимся полиморфизмом. Самые известные его полиморфные модификации — кальцит, арагонит и фатерит. Кальцит является более устойчивой модификацией при обычных температуре и давлении. В природных биогенных системах преобладают низкотемпературные магнезиальные кальциты, которые в отличие от хорошо упорядоченных и окристаллизованных абиогенных являются «сырыми», плохо окристаллизованными и гетерогенными по составу. От синтетических соединений аналогичного состава они отличаются большими значениями объемов элементарной ячейки и величин  $c/a$ . Арагонит также термодинамически устойчив, хотя и менее стабилен, чем кальцит, и встречается чаще в живых организмах. Фатерит же метастабилен по отношению к кальциту и арагониту и в природных минеральных системах встречается крайне редко. Однако в последние годы его находки в различных геологических обстановках существенно расширяют представления о распространенности и условиях образования этой модификации  $\text{CaCO}_3$  [2]. Появление и сохранность той или иной полиморфной модификации карбоната кальция определяются спецификой физико-химических и кинетических факторов минералообразующих сред. Среди них важная роль принадлежит таким, как концентрация  $\text{CO}_3$  в растворе, каталитическая и ингибирующая роль различных элементов и орга-

нического вещества и целому ряду других, выяснение которых способствует пониманию механизмов соответствующих процессов и имеет непосредственное геологическое значение.

Помимо природных систем и живых организмов карбонат кальция входит и в состав патогенных образований в организме человека. В частности, он наблюдается в желчных камнях, наряду с холестерином, билирубином (пигментом), фосфатами кальция и прочими компонентами [3].

В предлагаемой статье мы приводим данные о составе желчных камней пациентов Новосибирской области, о частоте встречаемости в них карбоната кальция, о его полиморфных модификациях в камнях разного состава. Помимо чисто медицинского аспекта проблема интересна с точки зрения сравнительного анализа минералов различного генезиса и их парагенезисов и уточнения условий их формирования и стабилизации в средах различной природы.

### **Объекты и методы исследования**

Были проанализированы 125 желчных камней, предоставленных в наше распоряжение хирургами Новосибирской областной больницы. Поставленные задачи решались методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной (ИК) спектроскопии, удачно дополняющими друг друга. Наряду с определением фазового состава данные рентгенографического анализа позволили надежно разделить модификации карбоната кальция, а методом ИК-спектроскопии были зафиксированы «невидимые» для рентгеновского анализа органические вещества, в том числе билирубин, практически всегда присутствующий в рентгеноаморфном состоянии. Дифрактограммы записывались на приборе ДРОН-3М с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением, спектры — на спектрометрах Specord 75 IR и Pye Unicam SP3-300. Последний позволял получить интенсивный спектр в области слабых полос поглощения, не прибегая к подготовке образцов с большей навеской. Готовились они методом прессования таблеток с KBr.

В основном анализировались средние пробы, характеризующие камень в целом. Для этого он разрезался через геометрический центр, и делался соскоб со всей поверхности среза. Для камней сложной формы отбиралось необходимое количество вещества, наиболее полно представляющего состав всего камня. Для серии образцов дополнительно к средней пробе проводился фрагментарный анализ, т. е. анализировалось вещество, отобранное под микроскопом в определенном участке конкремента.

### Результаты и их обсуждение

В более чем 90 % исследованных желчных камней основным компонентом является холестерин. Лишь три камня сложены только билирубином (пигментом). В том или ином количестве последний присутствует в большинстве конкрементов, достигая в некоторых 20 % и больше. Из других компонентов наиболее распространенным является карбонат кальция, который обнаружен нами в 38 камнях, т. е. почти треть проанализированных желчных камней содержала этот минерал в виде трех его полиморфных модификаций. Количество  $\text{CaCO}_3$  варьировалось от незначительного до десятков процентов в отдельных образцах. При фрагментарном исследовании камней с четко выделяющимися различными зонами обнаружено, что карбонат нередко образует внешнюю оболочку камня или группируется в приповерхностных слоях, т. е. обособленно от других компонентов камня. Обычно же, когда из-за особенностей внутренней структуры камня карбонат невозможно отделить, он устанавливается при анализе средней пробы наряду с другими фазами.

Анализ особенностей парагенезисов и распространенности различных полиморфных модификаций  $\text{CaCO}_3$  в смешанных (многокомпонентных) желчных камнях выявил определенные закономерности. Частота встречаемости той или иной кристаллической формы карбоната кальция отличается от таковой в природных системах. Фатерит установлен в 87 % проанализированных карбонатсодержащих камней, в

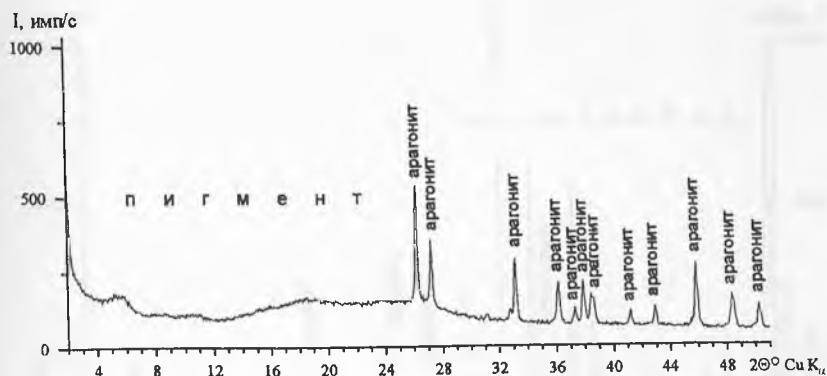


Рис. 1. Рентгенограмма желчного камня, сложенного пигментом в рентгеноаморфном состоянии и арагонитом.

55 % присутствовал арагонит и только в 45 % обнаружен кальцит. При этом в 34 % камней фатерит присутствовал в качестве единственной полиморфной модификации в преимущественно холестериновых камнях. В двух чисто пигментных камнях установлен только арагонит, и в двух холестериновых идентифицирован только кальцит. Таким образом, около половины карбонатсодержащих камней были монофазными по той или иной модификации  $\text{CaCO}_3$ . Во всех остальных отмечалось наличие двух или трех полиморфных форм одновременно в разных количественных соотношениях. Все три модификации наблюдались в 32 %  $\text{CaCO}_3$ -содержащих смешанных желчных камней, кальцит с фатеритом — в 16 % и арагонит с фатеритом в 11 %. Арагонит в ассоциации с кальцитом отмечен лишь в двух образцах, в которых также присутствуют холестерин и пигмент. Как правило, арагонит наблюдается в парагенезисе с пигментом (рис. 1). В холестериновых камнях он крайне редок и присутствует в незначительных количествах вместе с другими  $\text{CaCO}_3$ -модификациями. По-видимому, в случае пигментного холелитиаза создаются благоприятные условия для кристаллизации именно этой модификации карбоната кальция. В случае же обнаружения его в холестериновых камнях

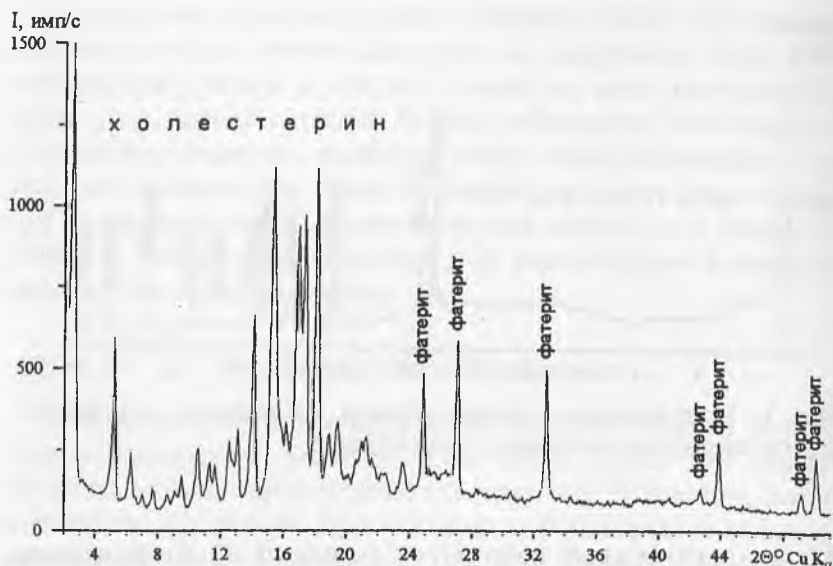


Рис. 2. Рентгенограмма холестеринового желчного камня с фатеритом. (Основные рефлексы холестерина находятся в области углов  $2\theta$  от 2 до 24.)

при послойном их анализе оказывается, что он сосредоточен в обедненных холестерином или свободных от него зонах. Так, в одном из карбонато-холестериновых камней арагонит слагал толстую черного цвета внешнюю оболочку камня, не содержащую других компонентов. В другом камне, напротив, он был сосредоточен в обедненной холестерином центральной части наряду с пигментом, фосфатом кальция и кальцитом. Для кристаллизации же кальцита и фатерита, вероятно, более благоприятны условия холестеринового холелитиаза. Рентгенограмма одного из таких образцов приведена на рис. 2.

Среди проанализированных нами желчных камней и описанных в литературе встречаются такие, в которых карбонат кальция составляет десятки процентов объема камня [4–6]. Чисто же карбонатные камни наблюдаются редко. Нами встречен лишь один такой камень, сложенный одновременно

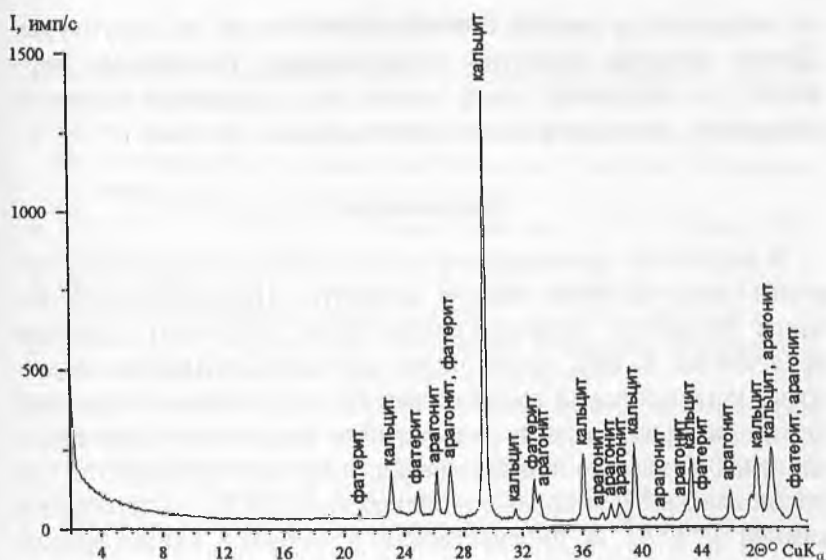


Рис. 3. Рентгенограмма чисто карбонатного желчного камня, сложенного его тремя полиморфными модификациями: кальцитом, арагонитом, фатеритом.

тремя полиморфными модификациями  $\text{CaCO}_3$ , из которых примерно половину массы составлял кальцит, а другую — арагонит и фатерит (рис. 3). Из литературных источников нам известны только три подобных случая [5, 7]. Интересным является тот факт, что имеющийся в нашем распоряжении камень и описанный Сьютером и Воулей [7] абсолютно идентичны не только по составу, но и другим параметрам. Оба они черно-коричневого цвета, с крупно-сферолитовой поверхностной морфологией и принадлежат пациентам, страдающим сахарным диабетом. Описание двух других камней, кроме их состава, авторами, к сожалению, не приводится [5].

Карбонаты в желчных камнях имеют разную степень кристалличности. На рентгенограммах некоторых образцов их рефлексы узкие и соответствуют высокой кристалличности

ти минералов и низкой степени дефектности их структуры. Другие образцы, напротив, обнаруживают уширенные рефлексы. По-видимому, здесь играет роль различная скорость осаждения минералов и неомогенность их состава.

### Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что почти треть желчных камней пациентов Новосибирской области являются карбонатсодержащими. Карбонат кальция представлен в них тремя полиморфными модификациями, среди которых самая высокая частота встречаемости принадлежит фатериту — минералу, крайне редкому в природных системах из-за его термодинамической неустойчивости. Он установлен в 87 % проанализированных  $\text{CaCO}_3$ -содержащих камней и в 34 % присутствовал в качестве единственной полиморфной модификации. Ассоциируется фатерит преимущественно с холестерином. Напротив, арагонит кристаллизуется, как правило, в пигментсодержащей среде. Кальцит — самый распространенный в природе карбонат кальция, в проанализированных нами образцах оказался по частоте встречаемости на третьем месте.

Причины избирательной кристаллизации той или иной полиморфной модификации карбоната кальция в процессе патогенной минерализации и степень их устойчивости во многом определяются спецификой среды образования, т. е. составом желчной жидкости, насыщенной и органическими веществами, и разными микроэлементами, присутствие которых в ней обусловлено самой ролью, которую призвана исполнять печень в организме человека. Органические вещества различной природы всегда в том или ином количестве присутствуют в желчных камнях и обнаруживаются при исследовании их методом инфракрасной спектроскопии [4]. О роли разных металлов, каталитической или ингибирующей, в процессе камнеобразования можно будет судить после детального исследования различных камней на элементный состав.

## Список литературы

1. Карбонаты. Минералогия и химия / под ред. Ридера Р. Дж. М.: Мир, 1987. 491 с.
2. Субботин В. В., Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ф. П. Фатерит из карбонатитов Вуориярви (Кольский полуостров) // Новые данные о минералах. Вып. 36. С. 174—181.
3. Кораго А. А. Введение в биоминералогию. С.—Пб.: Недра, 1992. 280 с.
4. Столповская В. Н., Пальчик П. А., Тимофеева Л. М. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. № 5. С. 547—552.
5. Лузгин Б. Н., Комлева И. Б. Структура и эволюция желчных камней // ЗВМО. 1987. Ч. СХVI. В. 3. С. 347—357.
6. Луцтеский М. А., Тарасов В. А., Крапивина С. А. Определение состава желчных камней плазменно—спектральным способом // Вестник хирургии им. И. И. Грекова. 1984. Т. 132. № 3. С. 51—53.
7. Sutor D. J., Wooley S. E. Gallstone of Unusual Composition: Calcite, Aragonite, and Vaterite // Science. 1968. V. 159. № 3819. P. 1113—1114.

# ПОИСК КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ И МЕТРИКОЙ РЕШЕТКИ ПРИРОДНОГО КВАРЦА

*О. Л. Журавлева*

Для разработки продуктивных схем глубокого обогащения кварцевого сырья важно иметь четкое представление о способах вхождения каждого примесного элемента. Примеси, определяемые после удаления твердых и флюидных включений («химические примеси»), по-видимому, включают в себя как примесные атомы, входящие в структуру кварца — элементы-примеси (ЭП), так и атомы, образующие трудноудаляемые микровключения посторонней фазы. Элементы-примеси, в свою очередь, могут входить в первичную (атомную) кристаллическую структуру либо располагаться по границам микроблоков вторичной структуры. Распределение ЭП по данным позициям в природном кварце в настоящее время не изучено, так же как и соотношение структурных и микрофазовых примесей.

ЭП, входящие в первичную структуру, оказывают влияние на метрику решетки кварца [1, 2], что делает возможным контроль структурной чистоты кварцевых концентратов с помощью прецизионных измерений параметров элементарной ячейки (ПЭЯ).

## **1. Влияние структурных элементов-примесей на метрику решетки кварца (по литературным данным)**

Природный кварц принадлежит к числу наиболее чистых минералов со стабильной структурой и очень ограниченной способностью к изоморфизму. Суммарное содержание химических примесей в нем не превышает  $n \times 10^{-3}$  вес. %. Типичными являются примеси Al, Ca, Mg, Ti, Fe, Na, K, Li, Ge, концентрация которых может достигать  $10^{-3} - 10^{-4}$  вес. %. Концентрация других ЭП не превышает  $10^{-5} - 10^{-7}$  вес. % [3, 4]. В табл. 1 приведены диапазоны концентраций наиболее часто встречающихся структурных примесей и максимально

Концентрации структурных примесей в кварце [5]

Элементы-примеси	Типичные в природном кварце, ат. ppm ( $n \times 10^{-6}$ ат. %)	Максимально возможные, ат. ppm ( $n \times 10^{-6}$ ат. %)
H	200–1200	15 000*
Li	200 – 2000	8 000
Al	1000 – 4000	20 000
Na	100 – 300	390
Ca	30 – 100	1 000
K	<1	4
Fe	100 – 900	1 000
Ge	100 – 900	1 000*
Mg	50 – 200	8 000

Примечания. \*Согласно [6] 100 ат. H/10<sup>6</sup> ат. Si.

\*\*По данным [7] до 6.7 вес. % (~5.5 ат. %) в целом и до 1.4 вес. % в узлах.

возможные их концентрации по оценкам зарубежных исследователей [5].

ЭП, входящие в первичную (атомную) структуру, располагаются как в узлах кристаллической решетки, изоморфно замещая кремний, так и в интерстициях (структурных каналах).

В кремнекислородный тетраэдр могут входить ионы Ge, Ti, W, P (по схеме изовалентного изоморфизма), Al, Fe, Ga, Ge<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Ta, V, Sn, возможно Mn, B, Bi, As, Sb, (по схеме гетеровалентного изоморфизма). Ионы Al, Fe, Ga, Ge, Co при больших концентрациях могут находиться и в интерстициях. (В работе [8], однако, возможность существования интерстициального алюминия ставится под сомнение.) Ионы-компенсаторы H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>, Au, Ag, Cu, Mo, Co локализируются в структурных каналах [1, 5, 7, 9–13].

При микроизоморфизме, имеющем место в кварце, справедливы те же закономерности, которые наблюдаются при

большом количестве примесей, в частности близкое к линейному изменение параметров с изменением содержания изоморфной примеси (закон Вегарда). Как правило, присутствие структурных элементов-примесей увеличивает размеры элементарной ячейки кварца, но может наблюдаться и обратный эффект. Так, ионы Mg и Al, находящиеся в интерстициях при концентрациях  $> 2000$  ат. ppm, способствуют уменьшению параметров [14]. Подобное действие, по данным М. А. Кузьминой с соавторами (1996), оказывает водород в качестве иона-компенсатора, уменьшая параметр  $\alpha$  за счет образования водородных связей [15]. В этой же публикации сообщается о значительном влиянии иона Li на параметр  $\alpha$  (увеличивается на  $0.0001 \text{ \AA}$  при вхождении  $\sim 11$  атомов Li на  $10^6$  атомов Si), что авторы связывают с частичной гидратацией Li. Согласно другим исследованиям [2] вхождение  $\text{H}^+$  незначительно увеличивает  $\alpha$  (приблизительно на  $9 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}$  при вхождении 1 ppm H).

Высокотемпературная вода в молекулярной форме, с которой связывают аномальное падение прочности синтетического кварца, по-видимому, является причиной большей рыхлости его решетки, поскольку ПЭЯ синтетического кварца, как правило, больше, чем природного, при одинаковом содержании других примесей [6].

В природном кварце отмечены вариации ПЭЯ в следующих пределах:

$\alpha$  — от  $4.9123 \text{ \AA}$  [16] до  $4.9174 \text{ \AA}$  [17];

$c$  — от  $5.4034 \text{ \AA}$  [18] до  $5.4084 \text{ \AA}$  [19] (при  $25^\circ\text{C}$ ).

Аномально высокие значения ПЭЯ встречаются у мелкозернистых разностей кварца из пневматолито-гидротермальных и гидротермальных месторождений, а также у кварца наиболее поздней генерации из пегматитовых жил. Наиболее вероятным генезисом кварца с большими параметрами решетки является низкотемпературный гидротермальный [17, 19].

Дисперсия значений ПЭЯ может наблюдаться даже в отдельных кристаллах, что особенно характерно для синтетического кварца и связано в нем с явлением гетерометрии —

неравномерным захватом изоморфных примесей разными пирамидами и зонами роста [1]. Разница между параметрами пирамид роста ромбоэдра и пинакоида достигает  $0.00100 \text{ \AA}$  для обоих параметров при точности метода  $0.00015 \text{ \AA}$  [20]. При этом количество Al и других структурных примесей, захваченных пирамидой роста ромбоэдра, может превышать количество примесей в пирамиде роста пинакоида в 10 и более раз [21].

В кристаллах природного кварца гетерометрия не столь значительна, и параметры пирамид нарастания разных граней (ромбоэдра и гексагональной призмы) совпадают между собой в пределах точности измерений ( $\pm 0.0002 \text{ \AA}$ ) [22]. Небольшие изменения параметров, наблюдающиеся в отдельных кристаллах, как и различия в параметрах отдельных генераций природного кварца, связывают с изменениями условий роста. Поскольку ПЭЯ природного кварца несут информацию о физико-химических условиях кристаллизации, они широко используются в качестве типоморфных признаков некоторых процессов минералообразования, хотя и не могут служить критерием принадлежности кварца к определенной генетической группе [15, 23].

Наличие корреляций между размером элементарной ячейки и содержанием ЭП позволяет предполагать, что очистка кварцевого сырья от структурных примесей должна сопровождаться уменьшением ПЭЯ. Данное явление наблюдается, например, в ходе природного процесса грануляции [24], а также экспериментально зафиксировано при электроочистке горного хрусталя и дымчатого кварца от ионов-компенсаторов, располагающихся в структурных каналах [25].

## 2. Методы расчета ПЭЯ природного кварца

Известны два варианта расчета ПЭЯ кварцев, содержащих структурные примеси.

Согласно взглядам И. Е. Каменцева [26–28] примесные ионы, входящие в узлы решетки (в основном Al), увеличи-

вают параметр  $c$ , а ионы-компенсаторы в структурных каналах (в основном Na) влияют на параметр  $\alpha$ . По его оценкам увеличение  $c$  на  $0.0001 \text{ \AA}$  вызывается вхождением  $\sim 0.0035 \%$  структурной примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а аналогичное увеличение параметра  $\alpha$  происходит при вхождении  $\sim 37$  атомов щелочных и щелочноземельных ионов на  $10^6$  атомов Si. Соответственно возникают следующие связи между количеством примесей и величиной параметров:

$$\begin{aligned} \text{вес. \% Al}_2\text{O}_3 &= (c - c_0) \cdot 35.36 \text{ или:} \\ c &= c_0 + \text{вес. \% Al}_2\text{O}_3 / 35.36; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} R/10^6 \text{ ат. Si} &= (\alpha - \alpha_0) \cdot 367500 \\ \alpha &= \alpha_0 + R/367500, \end{aligned} \quad (2)$$

где:  $c_0 = 5.40395 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_0 = 4.91215 \text{ \AA}$  (при  $18^\circ\text{C}$ );  $c_0 = 5.40423 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_0 = 4.91262 \text{ \AA}$ , (при  $25^\circ\text{C}$ );  $R$  — суммарное количество атомов Na, Ca, Mg на  $10^6$  атомов Si.

В методе расчета Дж. К. Брайса [2, 5]:

1) рассматривается вклад каждого из основных ЭП в увеличение параметра  $\alpha$

$$\alpha = \alpha_0 + \sum b_i C_i; \quad (3)$$

$\alpha_0 = 4.91269 \text{ \AA}$  при  $25^\circ\text{C}$ ;  $C_i$  — концентрация  $i$  примеси;  $b_i$  — коэффициент ( $\mu \text{ \AA/ат. ppm}$ ), постоянный при небольших значениях  $C_i$  (см. табл. 2)

2) осевое отношение  $c/\alpha$  рассматривается как функция  $\alpha$ , которая уменьшается с увеличением концентрации примесей

$$c/\alpha = 1.10013 - 0.20 (\alpha - \alpha_0), \quad (4)$$

$$\text{или } d(c/\alpha)/d\alpha = -(0.20 \pm 0.03) \text{ \AA}^{-1}. \quad (5)$$

Таблица 2 [2]

ЭП	Fe	Ti	Al*	Ca	M*	Na	Li
$b_i$	1	0.05	0.2	0.3	0.2	0.2	0.01

Примечание. \*Значения применимы только при  $C$  до 2000 ат. ppm.

Коэффициент  $b_i$  рассчитан Брайсом на основании 50 определений ПЭЯ природного и синтетического кварца с известным содержанием ЭП. Зависимость (4) определена на основании 57 измерений ПЭЯ природного кварца.

Она совпадает с аналогичной зависимостью для синтетического кварца, отличаясь лишь значением  $\alpha_0$ . Использованы наиболее достоверные данные из зарубежных и российских (Н. А. Афанасьева, И. Е. Каменцев, В. А. Франк-Каменецкий, 1960, 62; В. П. Бутузов, В. С. Коваленко, Е. М. Ташкер, Л. И. Цинобер, 1975) публикаций.

### 3. Расчет структурных констант природного кварцевого сырья

При использовании двух вышеприведенных способов вычисления ПЭЯ в качестве примера рассчитаны предельные (соответствующие содержанию химических примесей) структурные характеристики сортов природных кварцевых концентратов для плавки согласно ТУ 5726-002-11496665-97.

Расчеты параметра  $\alpha$  по методу Каменцева производились с учетом содержания Li дополнительно к указанным в формуле (2) элементам (Na, Ca, Mg). Влияние Li на параметр  $\alpha$  оценивалось в соответствии с публикацией [15] (см. п. 1). При этом формула (2) принимает вид

$$\alpha = \alpha_0 + R/367500 + R_1/107000, \quad (6)$$

где  $R_1$  — число атомов Li на  $10^6$  атомов Si.

В расчетах по методу Брайса учитывались концентрации указанных в ТУ примесных элементов с известными коэффициентами  $b_i$ . В том случае, когда содержания отдельных элементов в ТУ превышали предельно допустимые концентрации для структурных примесей, использовались максимальные значения из табл. 1. Для Mg и Al в качестве предельной концентрации при расчетах констант рассматривалось значение 2000 ат. ppm (Al в сортах КПО и КГО 1-4, Mg в сортах КПО-2 и КПО-4) поскольку, как указывалось

Таблица 3

Расчетные значения структурных констант концентратов из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. Кварц промежуточной чистоты (предварительно обогащенный)

Сорт		КПО-1 QS-1	КПО-2 QS-2	КПО-3 QS-3	КПО-4 QS-4	КПО-5 QS-5
C, $n \times 10^{-6}$ ат. %	Fe	1076*	1614*	2152*	3228*	3228
	Al	11136	6682	11136	33408*	22272*
	Ti	627	376	1254	1254	627
	Ca	750	1499*	1499*	1499	1199*
	Mg	1236	2472	1236	3708	1236
	Na	5227*	2614*	2614	26137*	10455
	Li	8659*	8659*	4329	4329	4329
$R = \frac{\Sigma \text{Ca, Mg, Na}}{10^6 \text{Si}}$		72.13	65.85	53.49	313.44	128.90
$R_1 = \text{Li}/10^6 \text{Si}$		86	86	43	43	43
$\text{Al}_2\text{O}_3,$ $n \times 10^{-4}$ вес. %		94.5	56.7	94.5	283.4	189.0
I	$\alpha, \text{Å}$	4.9136	4.9136	4.9132	4.9139	4.9134
	$c, \text{Å}$	5.4045	5.4044	5.4045	5.4050	5.4048
	$V, \text{Å}^3$	113.00	113.00	112.98	113.02	113.00
II	$\alpha, \text{Å}$	4.9148	4.9150	4.9148	4.9150	4.9148
	$c, \text{Å}$	$5.4048 \pm 3$	$5.4049 \pm 3$	$5.4048 \pm 3$	$5.4049 \pm 3$	$5.4048 \pm 3$
	$c/a$	$1.09972 \pm 6$	$1.09967 \pm 7$	$1.09970 \pm 6$	$1.09967 \pm 7$	$1.09971 \pm 6$
	$V, \text{Å}^3$	$113.06 \pm 1$	$113.07 \pm 1$	$113.06 \pm 1$	$113.07 \pm 1$	$113.06 \pm 1$

Примечания. \*Концентрации, превышающие максимальные значения для структурных примесей (см. табл. 1); C – содержание химических примесей согласно ТУ 5726-002-11496665-97; I – структурные константы по И. Е. Каменцеву (1975); II – Структурные константы по Дж. К. Брайсу (1985).

выше, большие содержания этих элементов в структуре кварца не способствуют увеличению ПЭЯ. Очевидно, что в кварцевых концентратах низкой (промежуточной) чистоты часть химически определяемых примесных элементов (Fe,

Расчетные значения структурных констант концентратов  
из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол.  
Кварц высокой чистоты (глубоко обогащенный)

Сорт		КГО-1 LQ-1	КГО-2 LQ-2	КГО-3 LQ-3	КГО-4 EQ-1	КГО-5 EQ-2
C, $n \times 10^{-6}$ ат. %	Fe	323	215	108	75	43
	Al	4454	3341*	2227*	2227*	1782
	Ti	251	251	251	251	188
	Ca	750	450	300	75	60
	Mg	494	494	247	74	37
	Na	2091	1307*	1307*	392	261
	Li	4329	2598	866	520	346
$R = \frac{\Sigma \text{Ca, Mg, Na}}{10^6 \text{Si}}$		33.35	22.51	18.54	5.41	3.58
$R_1 = \text{Li}/10^6 \text{Si}$		43	26	9	5	3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $n \times 10^{-4}$ вес. %		37.8	28.3	18.9	18.9	15.1
I	$\alpha$ , Å	4.9131	4.9129	4.9128	4.9127	4.9127
	$c$ , Å	5.4043	5.4043	5.4043	5.4043	5.4043
	$V$ , Å <sup>3</sup>	112.97	112.96	112.96	112.95	112.95
II	$\alpha$ , Å	4.9139	4.9137	4.9134	4.9133	4.9132
	$c$ , Å	$5.4047 \pm 2$	$5.4047 \pm 1$	$5.4047 \pm 1$	5.4047	5.4047
	$c/a$	$1.09989 \pm 4$	$1.09994 \pm 3$	$1.09998 \pm 2$	$1.10001 \pm 2$	$1.10003 \pm 1$
	$V$ , Å <sup>3</sup>	113.02	113.01	112.99	112.99	112.99

Примечания. \*Концентрации, превышающие максимальные значения для структурных примесей (см. табл. 1); C — содержание химических примесей согласно ТУ 5726-002-11496665-97; I — структурные константы по И. Е. Каменцеву (1975); II — Структурные константы по Дж. К. Брайсу (1985).

Ca, Na, Li, Al в сортах КПО-4, 5) входит в состав не удаленных микровключений либо коллоидно-дисперсных частиц, а в кварцах, соответствующих чистоте КГО-1 и выше, все примесные ионы (за исключением Na в сортах КГО-1,

Таблица 5

Расчетные значения структурных констант концентратов из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. Кварц ультравысокой чистоты (суперглубокое обогащение)

Сорт		КГО-6 EQ-3	КГО-7 EQ-4	КГО-8 EQ-5
Содержание химических примесей согласно ТУ 5726-002-11496665-97 ( $n \times 10^{-6}$ ат. %)	Fe	32	22	11
	Al	1782	445	33
	Ti	75	50	50
	Ca	60	60	22
	Mg	25	17	12
	Na	261	131	39
	Li	346	346	173
$R = \Sigma \text{Ca, Mg, Na} / 10^6 \text{ Si}$		3.46	2.08	0.73
$R_1 = \text{Li} / 10^6 \text{ Si}$		3	3	2
$\text{Al}_2\text{O}_3, n \times 10^{-4} \text{ вес. \%}$		15.1	3.8	0.3
Структурные константы по И. Е. Каменцеву (1975)	$\alpha, \text{ \AA}$	4.9127	4.9127	4.9126
	$c, \text{ \AA}$	5.4043	5.4042	5.4042
	$V, \text{ \AA}^3$	112.95	112.95	112.95
Структурные константы по Дж. К. Брайсу (1985)	$\alpha, \text{ \AA}$	4.9132	4.9129	4.9127
	$c, \text{ \AA}$	5.4047	5.4047	5.4046
	$c/a$	1.10004±1	1.10010	1.10012
	$V, \text{ \AA}^3$	112.98	112.97	112.96

2, 3) могут размещаться непосредственно в атомной структуре и оказывать влияние на величину ПЭЯ.

Результаты расчетов представлены в табл. 3–5. Предельные (максимальные) значения структурных констант кварцевых концентратов различной чистоты меняются в интервале от  $\alpha = 4.9139 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4050 \text{ \AA}$ ,  $V = 113.02 \text{ \AA}^3$  (у сорта КПО-4) до  $\alpha = 4.9126 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4042 \text{ \AA}$ ,  $V = 112.95 \text{ \AA}^3$  (у сорта КГО-8) согласно расчету по методу Каменцева или от

$\alpha = 4.9150 \text{ \AA}$ ,  $c = (5,4049 \pm 3) \text{ \AA}$ ,  $V = (113.07 \pm 1) \text{ \AA}^3$ ,  
 $c/\alpha = 1.09967 \pm 7$  (КПО-2, 4) до  $\alpha = 4.9127 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4046 \text{ \AA}$ ,  
 $V = 112.96 \text{ \AA}^3$ ,  $c/\alpha = 1.10012$  (КГО-8) согласно расчету по  
методу Брайса. Сопоставление реальных (измеренных) кон-  
стант с расчетными поможет ответить на вопрос о локализа-  
ции примесных элементов в каждом исследуемом объекте.

Вероятно, использование метода компьютерного модели-  
рования, предполагаемое в дальнейшем, позволит более кор-  
ректно подойти к определению количественных взаимосвя-  
зей между содержанием примесей и константами решетки  
кварца и получить более достоверные результаты.

Автор выражает признательность Г. И. Крыловой и  
Б. А. Колбину за помощь при постановке проблемы и ее об-  
суждение, а также Л. И. Циноберу за ценные замечания.

### Список литературы

1. *Фрэнк-Кампенеций В. А.* Природа структурных примесей в мине-  
ралах. Л.: Изд. ЛГУ, 1964. 239 с.
2. *Brice J. C.* The lattice constants of  $\alpha$ -quartz // *J. of materials science.*  
1980. № 15. P. 161—167.
3. *Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. Т. 3.  
Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966. 430 с.
4. *Лукашев А. Н., Ташкер Э. М., Колбин Б. А., Ступаков Г. П.*  
Влияние вмещающих пород на содержание элементов-примесей в  
кристаллах кварца и флюорита // *ЗВМО.* 1970. Вып. 3.
5. *Brice J. C.* Crystals for Quartz Resonator // *Reviews of Modern Phys-*  
*ics.* 1985. V. 57. № 1. P. 105—146.
6. *Paterson M. S.* The Thermodynamics of water in quartz // *Phys. and*  
*Chem. Miner.* 1986. V. 13. № 4. P. 245—255.
7. *Passaret M., Regreny A.* Mise en evidence par analyse thermique dif-  
ferentielle de deux possibilites d'insertion du germanium dans le quartz  
de synthese // *J. Cryst. Growth.* 1974. V. 22. № 2. P. 80—84.
8. *Iwasaki F., Iwasaki H.* Impurity Species in Synthetic and Brazilian  
Natural Quartz // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 32. № 2. P. 893—901.
9. *Румянцев В. Н.* Структурный алюминий в кварце как индикатор  
физико-химических условий кристаллизации // *ЗВМО.* 1979.  
Вып. 6. С. 647—657.

10. *Uchida Y., Isoya Y., Weil J. A.* Dynamic interchange among three states of phosphorus 4+ in  $\alpha$ -quartz // *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 26. P. 3462—3467.
11. *Раков Л. Т.* Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых // *Минеральное сырье.* 1997. № 1. С. 74—84.
12. *Юргенсон Г. А.* Типоморфизм, условия образования и рудоносность жильного кварца. Дисс. на соиск. уч. ст. доктора геол.—мин. наук. Чита, 1997.
13. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М.: Недра, 1978. 144 с.
14. *Cohen A. J., Sumner C. G.* Relationship among impurity contents color centers and lattice constant in quartz // *Amer. Mineral.* 1958. V. 43. № 1—2. P. 58.
15. *Кузьмина М. А., Пушиц Ю. О., Мошкин С. В., Зиборова Т. А.* Примесный состав и метрика решетки кристаллов кварца гидротермальных жил Урала // *ЗВМО.* 1996. № 2. С. 79—88.
16. *Вертушков Г. Н.* Параметры элементарной ячейки жильного кварца с Южного и Среднего Урала // *Тр. ИГиГ УФАИ СССР.* Свердловск, 1968. № 8.
17. *Кайнов В. И.* К вопросу о колебании ПЭЯ кварца // *Жильный кварц восточного склона Урала.* Ч. 3. Тр. СИИ. Свердловск, 1970. Вып. 80. С. 92—94.
18. *Афанасьева Н. А., Каменцев И. Е., Франк-Каменицкий В. А.* Коллания ПЭЯ кварца различного генезиса // *Кристаллография.* 1959. Вып. 3.
19. *Картеико Н. Ф., Сидоренко Г. А., Соломкина С. Г., Дудыкина А. С.* О структурных типоморфных особенностях кварца // *Минер. сб. Львовского гос. ун-та.* 1967. № 21. Вып. 2. С. 134—141.
20. *Франк-Каменицкий В. А., Каменцев И. Е.* Рентгеновское исследование синтетического кварца // *Рост кристаллов.* М., 1961. С. 468—474.
21. *Ташкер Э. М., Цыганов Е. М.* Особенности вхождения примесей в кристаллы кварца в процессе моделирования природного хрусталеобразования. *ЗВМО.* 1979. Вып. 6. С. 658—665.
22. *Кайнов В. И.* Минералогия хрусталепосных кварцевых жил Южного Урала. Екатеринбург, 1998.
23. *Василецко В. Б., Холодова Л. Д.* Параметры элементарной ячейки кварца разного генезиса // *Геология и геофизика.* Новосибирск, 1973. № 5. С. 57—63.

24. *Вертушков Г. П., Емлин Э. Ф., Ситкевич Г. А. и др.* Жильный кварц восточного склона Урала. Ч. 1. // Тр. СГИ. Свердловск, 1969. Вып. 58.
25. *Бутузов В. П., Коваленко В. С., Ташикер Э. М., Цилюбер Л. И.* Изменение содержания примесей и колебания ПЭЯ в кристаллах кварца под действием электролиза // Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 11. С. 2091—2093.
26. *Каменцев И. Е.* О влиянии температуры кристаллизации на включение примеси алюминия в структуру природного кварца // Геохимия. 1965. № 3.
27. *Каменцев И. Е.* О положении примесей в структуре кварца // Зап. Всесоюзн. минер. общ. 1965. Ч. 94. Вып. 6.
28. *Руководство по рентгеновскому исследованию минералов.* Л.:Недра, 1975. 399 с.

# КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДАХ РТУТИ

С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

## 1. Общие черты строения редких минералов гипергенного происхождения с $[\text{Hg}_3]^{4+-}$ , $[\text{Hg}_2]^{2+-}$ и $\text{Hg}^{2+-}$ катионами

Кристаллические структуры минералов, включающих ртуть, содержат кластерные группировки  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  с короткими расстояниями  $\text{Hg}-\text{Hg} = 2.48-2.71 \text{ \AA}$ . Нами было показано, что с позиций классической кристаллохимии неорганических соединений такие группировки, которые имеют место не только в минералах, целесообразно рассматривать как один крупный катион, центр которого совпадает с геометрическим центром гантели  $\text{Hg}_2$  или треугольника  $\text{Hg}_3$ . Было предположено, что по размеру, по координационному окружению, по типу координационных полиэдров и по роли в образовании кристаллических структур катионы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  и  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  эквивалентны катиону  $\text{Cs}^{1+}$ , и это предположение нашло ряд подтверждений [1].

Наши исследования строения кузнецовита  $[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$  [2] и поярковита  $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  [3] привели нас к проблеме взаимной упаковки крупных и средних структурных фрагментов ( $[\text{Hg}_3]^{4+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) в известных структурах ртутных минералов. В качестве метода анализа упаковок был использован пакет оригинальных программ КАП-ПЛАТС [4], который выделяет кристаллографические плоскости структуры, наиболее плотно упакованные атомами или структурными фрагментами. Вычисляется величина  $\rho_{hkl}$  — нормированная на 1 (относительная) плотность заполнения данной кристаллографической плоскости ( $hkl$ ) атомами или фрагментами (при  $\rho_{hkl} = 1$  все центры атомов или фрагментов точно лежат на плоскости ( $hkl$ ), отклонения центров от плоскости ( $\delta$ ) учитываются с весовым фактором  $\cos(2\pi\delta/d_{hkl})$ ).

Согласно нашей концепции кристаллического состояния [4, 5] семейства плотно упакованных кристаллографических плоскостей, пересекаясь друг с другом, определяют позиции атомов (вблизи точек пересечения) и таким образом являются основными структурообразующими факторами. Такой подход дал интересные результаты при исследовании кристаллических структур сульфидов редкоземельных элементов и других соединений [6].

Для известных кристаллических структур минералов кузнецовита  $[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$  [2], эглестонита  $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{HCl}_3$  [7], поярковита  $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  [3], ханавалтита  $[\text{Hg}_2]_3\text{HgO}_3\text{Cl}_3$  [8], терлингуайта  $[\text{Hg}_3]\text{HgO}_2\text{Cl}_2$  [9] и пинчита  $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$  [10] были рассчитаны относительные плотности заполнения кристаллографических плоскостей центрами группировок  $[\text{Hg}_3]^{4+}$ ,  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ . Расчет был выполнен для кристаллографических плоскостей в интервале  $4.0 > d_{hkl} > 2.5 \text{ \AA}$ , где можно ожидать максимальных величин по абсолютной плотности заполнения, т. е. по количеству центров атомов или фрагментов, приходящихся на единицу поверхности плоскости ( $hkl$ ). Результаты расчета даны в табл. 1 вместе с общими характеристиками исследованных структур.

В структуре кубического кузнецовита  $[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$ , имеющего симметрию одной из 9 пространственных групп с непересекающимися тройными осями  $P2_13$ , все три составляющие структуру фрагмента  $[\text{Hg}_3]^{4+}$ ,  $[\text{AsO}_4]^{3-}$  и  $\text{Cl}^-$  близки по размерам, и их компоновка достаточно проста:  $[\text{Hg}_3]^{4+}$ -катионы и  $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -анионы образуют единую укладку с кубической примитивной подъячейкой, ребро которой составляет  $a_f = a/2 = 4.19 \text{ \AA}$ . Вдоль каждой из координатных осей эти два фрагмента чередуются, а анионы  $\text{Cl}^-$  центрируют кубы этих подъячеек по алмазному закону, т. е. через один по всем координатным направлениям (рис. 1, *a*). Тройные оси проходят через центры треугольников  $[\text{Hg}_3]$ , через центры тетраэдров  $\text{AsO}_4$  и через ионы  $\text{Cl}^-$ . В результате в структуре кузнецовита на 36 атомов в ячейке всего 9 независимых координатных параметров, что говорит о высоком совершенстве и стабильности этой постройке. Вакантные центры кубиче-

Таблица 1

Относительные плотности заполнения  $\rho$  для наиболее  
плотнозаполненных семейств кристаллографических плоскостей

Название	Формула	$z$	Пр. группа	Пар-ры решет-ки, Å	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho$
Кузнецовит	[Hg <sub>3</sub> ]AsO <sub>4</sub> Cl	4	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	$a=8.38$	022	2.96	0.97
					004	2.09	0.94
Эггестонит	[Hg <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> O <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	16	<i>Ia3d</i>	$a=16.06$	044	2.83	0.95
					008	2.00	0.90
Поярковит	[Hg <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	<i>C2/c</i>	$a=18.993,$ $b=9.016,$ $c=16.849,$ $\beta=110.8^\circ$	2-24	3.07	0.65
					600	2.96	0.90
					330	2.68	0.83
					424	2.21	0.60
					4-08	2.10	0.65
Ханавальтит	[Hg <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> HgO <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	4	<i>Pbma</i>	$a=11.790,$ $b=13.881,$ $c=6.450$	201	4.35	0.58
					002	3.23	0.50
					102	3.11	0.58
					041	3.06	0.80
					240	2.99	0.55
Терлингуаит	[Hg <sub>3</sub> ]HgO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	<i>C2/c</i>	$a=11.953,$ $b=5.904,$ $c=9.466,$ $\beta=105.6^\circ$	3-11	3.27	0.51
					020	2.95	0.64
					400	2.88	0.50
					4-02	2.80	0.60
					3-13	2.51	0.60
					113	2.50	0.80
Пинчит	Hg <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	4	<i>Ibam</i>	$a=11.619,$ $b=6.105,$ $c=11.710$	004	2.93	1.00
					400	2.90	0.55
					022	2.71	0.96
					402	2.60	0.50
					404	2.06	0.55

Примечание. \*При расчете  $\rho$  участвуют центры [Hg<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>, [Hg<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-групп, атомы Hg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>)

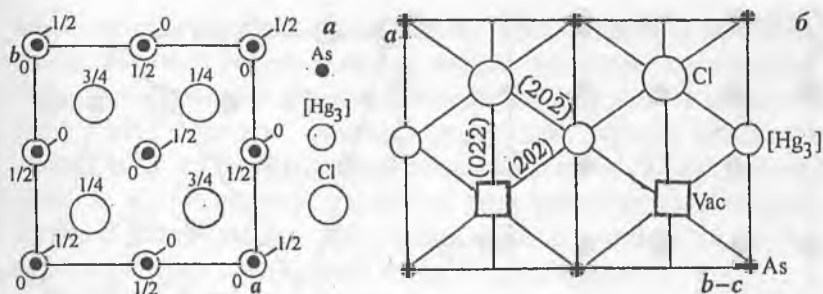
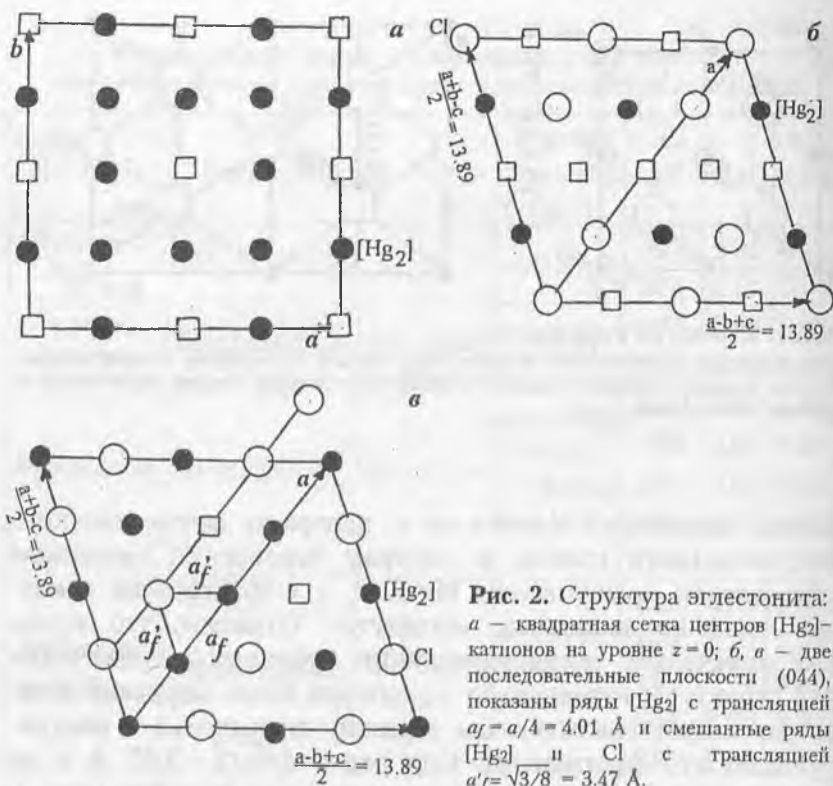


Рис. 1. Структура кузнецовита:

а)  $xy$ -проекция,  $z$ -координаты центров  $[\text{Hg}_3]$ ,  $[\text{AsO}_4]$  и  $\text{Cl}$  написаны в долях ячеек; б) сетка атомных позиций в плоскости  $(022)$ , образованная следами пересечений ее другими плоскостями.

ческой подъячейки совпадают с центрами почти плоского гексагонального кольца, в котором чередуются связанные ковалентной связью атомы Hg и O, т. е. фактически вакансия частично заполнена, «затянута». Отметим, что кроме уже отмеченной псевдотрансляции кубической подъячейки для структуры кузнецовита характерна более короткая псевдотрансляция, связывающая вершину подъячейки с центрирующим куб фрагментом. Она равна  $a\sqrt{3}/2 \sim 3.63 \text{ \AA}$  и на ней может быть построена примитивная подъячейка (рис. 1, б), которая объединяет все фрагменты структуры.

Аналогичную упаковку  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -катионов и анионов  $\text{Cl}^-$  имеет структура кубического элестонита  $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{HCl}_3$ , симметрия которого также с непересекающимися тройными осями ( $Ia3d$ ). Центры гантелей  $[\text{Hg}_2]$  образуют кубическую примитивную подъячейку с параметром  $a_f = a/4 \approx 4.01 \text{ \AA}$ , но  $1/4$  узлов этой подъячейки вакантна. Анионы  $\text{Cl}^-$  центрируют  $3/4$  подъячеек и из-за вакансий в них имеют реально в своем ближайшем окружении 6 соседей  $[\text{Hg}_2]$ . Расположение вакансий на нулевом уровне квадратной сетки  $[\text{Hg}_2]$  показано на рис. 2, а, следующая сетка накладывается со сдвигом, так что над вакансией окажется занятый узел и т. д. Характерная для объемноцентрированной подрешетки, включающей центры  $[\text{Hg}_2]$  и  $\text{Cl}^-$ , плоскость  $(044)$  показана на



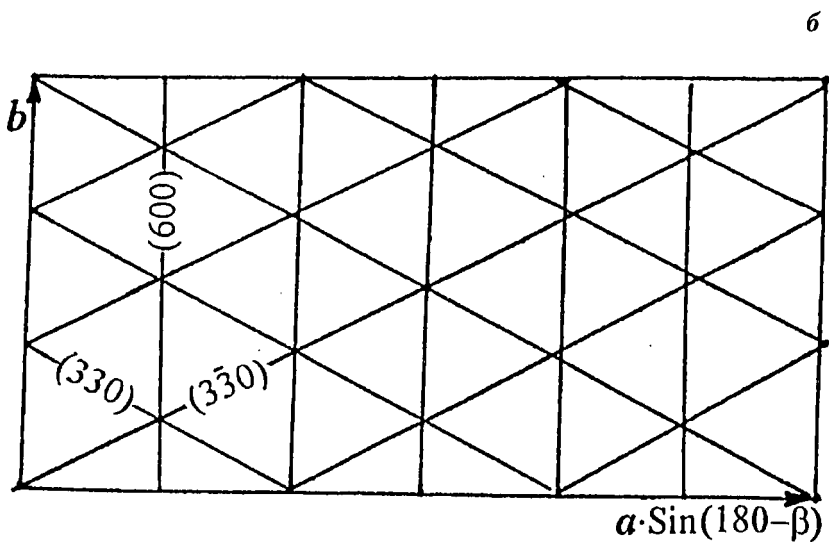
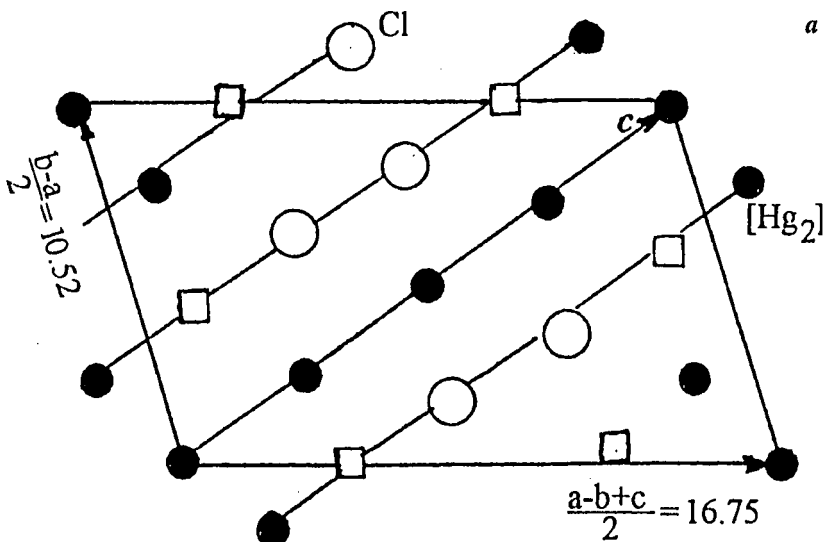
**Рис. 2.** Структура эгглестонита:  $a$  – квадратная сетка центров [Hg<sub>2</sub>]-катионов на уровне  $z = 0$ ;  $b$ ,  $a$  – две последовательные плоскости (044), показаны ряды [Hg<sub>2</sub>] с трансляцией  $a_f = a/4 = 4.01$  Å и смешанные ряды [Hg<sub>2</sub>] и Cl с трансляцией  $a'_f = \sqrt{3}/8 = 3.47$  Å.

рис. 2, б, в. В ней одна из трансляций тригонной сетки определяется рядом [Hg<sub>2</sub>] – он совпадает с трансляцией квадратной сетки и имеет размер  $a_f = 4.01$  Å, а две другие трансляции сетки вдоль смешанных [Hg<sub>2</sub>], Cl-рядов равны  $a\sqrt{3}/8 \approx 3.47$  Å (рис. 2, в). В структуре эгглестонита две разные по распределению вакансий плоскости (044). Структура еще более симметрична, чем кузнецовит: на 176 атомов элементарной ячейки приходится всего 6 независимых координатных параметров. Идентичные плоскости семейства {044} имеют 6 разных ориентаций граней ромбододекаэдра. Взаимно пересекаясь, они дают в точках пересечения высоко-симметричное пространственное распределение вакансий и

центров структурных фрагментов. В результате имеем комплекс взаимно согласованных плотно упакованных плоскостей, включающий кроме 6 вышеупомянутых плоскостей типа {044} еще три взаимно перпендикулярных плоскости типа {400} с квадратными сетками атомов и фрагментов (рис. 2, а). Отдельные элементы этой устойчивой и симметричной конструкции прослеживаются в структурах низкосимметричных соединений с Hg,  $[\text{Hg}_2]$ ,  $[\text{Hg}_3]$  и Cl.

В структуре моноклинного поярковита  $\text{Hg}_3\text{ClO} = [\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_2\text{O}_2$  центры гантелей и атомов Cl упорядочены системами кристаллографических плоскостей (330), (330), (600). На рис. 3, а показана одна из трех плоскостей (330), где хорошо виден идущий вдоль *c*-оси ряд центров  $[\text{Hg}_2]$ -катионов. Среднее расстояние между центрами  $a_f$  около 4.21 Å, что сопоставимо с расстояниями между центрами  $[\text{Hg}_2]$ -ряда в эггестоните (4.01 Å, рис. 2, в). Близки и сами размеры трансляций (16.04 и 16.85 Å). Наиболее существенное отличие структуры поярковита в том, что ряды  $[\text{Hg}_2]$ -центров разделены двумя смешанными рядами, где уже в меньшем порядке размещены  $\text{Cl}^-$ , вакансии и часть  $[\text{Hg}_2]$ -центров. В эггестоните же ряды ртутных гантелей в соответствующей плоскости (044) переложены одиночными рядами  $\text{Cl}^-$ , чередующимися с вакансиями (рис. 2, в). Снижение симметрии проявилось в том, что в поярковите есть только две симметрично равные сетки в плоскостях (330) и (330), пересекающихся под углом, близким к 60° (рис. 3, б), в то время как в эггестоните их шесть.

В структуре ромбического ханавальтита  $[\text{Hg}_2]_3\text{HgCl}_2\text{O}_3$  также сохраняются плотноупакованные плоскости, характерные как для псевдокубической, так и для тригонной подъячеек. К первой относятся пересекающиеся под углом, близким к 90°, плоскости (201) и  $(\bar{2}01)$ , ко вторым — самые интенсивные по отражениям (041) и  $(0\bar{4}1)$ , угол между которыми близок к 60° (рис. 4, а). Третьей в этом комплексе будет плоскость (002), для которой характерно весьма симметричное расположение основных фрагментов (рис. 4, б). Кроме гантельных групп  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  одна седьмая часть атомов



**Рис. 3.** Структура поярковита.

а) расположение центров [Hg<sub>2</sub>] и Cl в одной из плоскостей (330). Диагональ плоской ячейки есть трансляция с поярковита и узловой ряд, по которому пересекаются плоскости (330), (330) и (600);

б) следы плоскостей (330), (330), (600) на проекции элементарной ячейки вдоль с-оси.

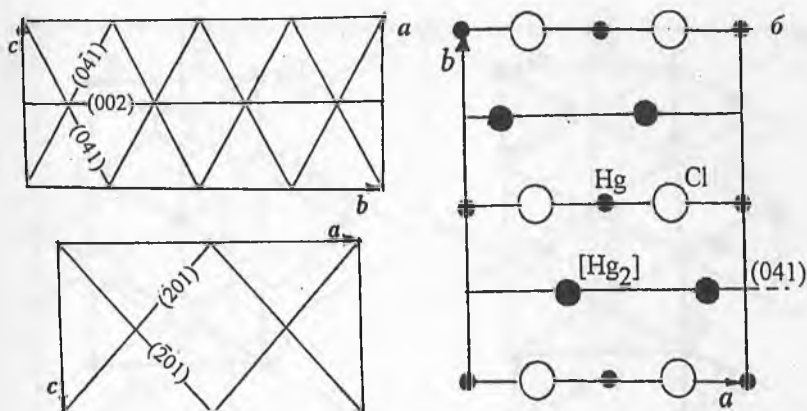


Рис. 4. а) следы плотнозаполненных атомных плоскостей  $(201)$  и  $(\bar{2}01)$  на  $ac$ -проекции и  $(041)$ ,  $(0\bar{4}1)$ ,  $(002)$  на  $bc$ -проекции ханавальтита; б) сетка центров  $[Hg_2]$ ,  $Hg$  и  $Cl$  на  $(002)$ -плоскости ханавальтита.

ртути присутствует в структуре в виде двухвалентного катиона  $Hg^{2+}$ , который существенно меньше по размерам, чем  $[Hg_2]^{2+}$ . Этот атом при малом содержании в ячейке занимает ключевое частное положение в центрах симметрии и образует вместе с  $Cl^-$  ряды вдоль оси  $a = 11.78 \text{ \AA}$  с расстояниями между атомами  $2.95 \text{ \AA}$ . Два таких расстояния равны трансляции в соседнем  $[Hg_2]$ -ряду (рис. 4, б).

Моноклинный терлингуаит  $[Hg_3]HgCl_2O_2$  имеет в своем составе равное число крупных катионов  $[Hg_3]^{4+}$  и средних  $Hg^{2+}$  при количестве крупных анионов  $Cl^-$ , равном их сумме. В его структуре имеет место полное расслоение  $[Hg_3]^{4+}$  и  $(Hg^{2+} + 2Cl^-)$  на два уровня в соседних плоскостях  $(400)$ . Достаточно большое расстояние  $Hg-Hg$  в треугольнике  $[Hg_3]^{4+}$  — а оно равно  $2.70 \text{ \AA}$  — допускает укладку в одну сетку (с небольшими искажениями сетки из-за стягивания в  $Hg$ -треугольники) всех трех основных фрагментов структуры. На рис. 5, а, б показаны оба независимых сечения структуры плоскостью  $(400)$ . Следы пересечения их комплексом плотно упакованных плоскостей  $(113) = (\bar{1}\bar{1}3)$  и производной  $(020)$  образуют в  $bc$ -проекции тригонную

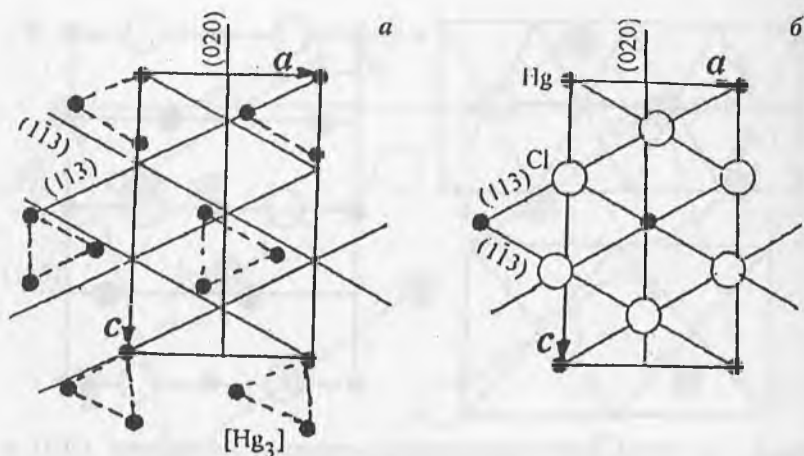


Рис. 5. Терлингуаит.

а) сечение структуры плоскостью (400), проходящей вблизи атомов  $[\text{Hg}_3]^{4+}$ ;

б) следующее сечение (400), содержащее  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

На обоих сечениях показаны следы пересечений плоскостей (113),  $(\bar{1}\bar{1}3)$  и (020).

сетку с трансляциями  $c/3 = 3.15 \text{ \AA}$  и  $[(3b)^2 + c^2]^{1/2}/6 = 3.33 \text{ \AA}$ . С учетом плоскостей (400) имеем подъячейку, образованную кристаллографическими плоскостями [(113), (113), (400)], все 24 узла которой заняты структурообразующими фрагментами:  $16\text{Hg} + 8\text{Cl}$ . Заметим, что это первый пока случай среди рассмотренных нами соединений, когда вакантных узлов в подрешетке нет.

Структура терлингуаита весьма тесно связана с пинчитом  $\text{Hg}_5\text{Cl}_2\text{O}_4$  [10], где все атомы ртути изолированы друг от друга, т. е. присутствуют в виде катиона  $\text{Hg}^{2+}$ . Рассмотрим упаковку  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в этой ромбической структуре. Их расположение упорядочено в первую очередь комплексом «интенсивных» плоскостей  $(022) \equiv (0\bar{2}\bar{2})$  и (004), которые пересекаются под углом, близким к  $60^\circ$ , как это видно на рис. 6, а. Ряды атомов вдоль линий их пересечений, т. е. вдоль оси  $a$ , двух типов: половина рядов только из атомов ртути со средним периодом вдоль ряда, равным  $a/3 = 3.87 \text{ \AA}$ , и перекладывают их ряды, где ртуть чередуется с хлором и где на

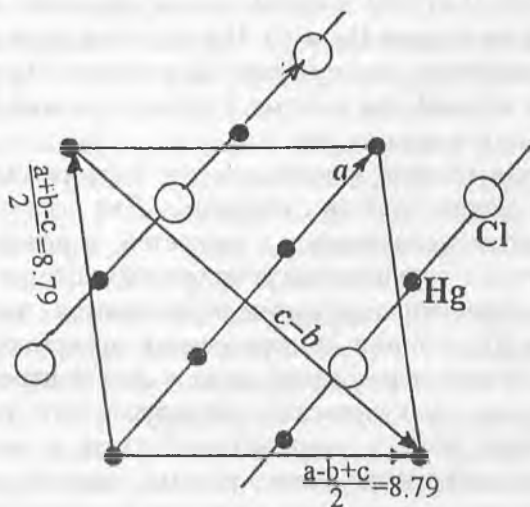
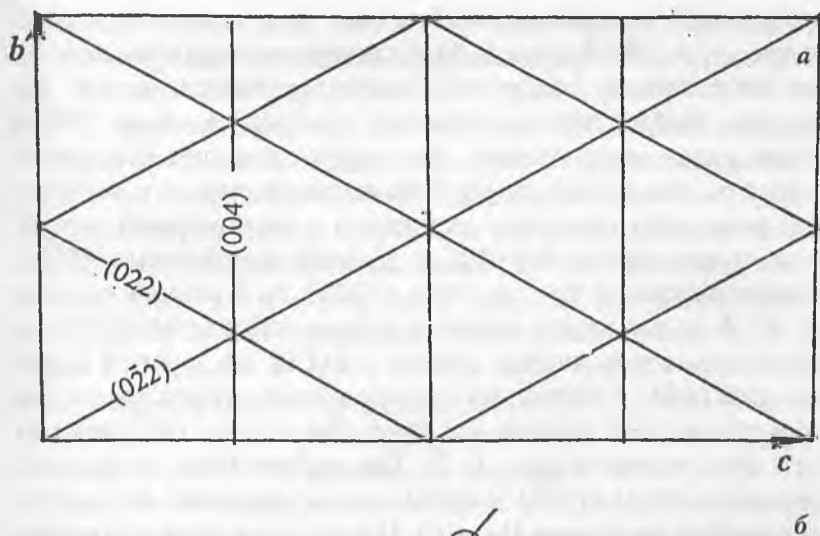


Рис. 6. Пинчит.

*a* — следы плотнотолненных плоскостей  $(022) \equiv (0\bar{2}2)$  и  $(004)$  на *bc*-проекции; *b* — сетка атомов Hg и Cl на плоскости  $(022)$ . Малая диагональ — *a*-трансляция, большая  $c-b = 13.2$  Å; перпендикулярно ей чередуются ряды Hg—Hg—Hg... ( $a_f = a/3$ ) и ряды Hg—Cl—Hg—Cl... ( $a_f = a/4$ ).

трансляцию  $a$  приходится 4 атома, т. е. средний период равен  $a/4 = 2.90 \text{ \AA}$  (рис. 6, б). Становится понятным, почему нет интенсивных плоскостей, перпендикулярных  $a$ -оси. Из рисунка видно, что межатомные расстояния вдоль обоих типов рядов распределены равномерно, т. е. нет оснований говорить, что в ряду из Hg есть вакансии или, что в соседнем ряду один из атомов вклинился в равномерный ряд. И если трансляция  $c-b = 13.2 \text{ \AA}$  делится плоскостями  $(022)$ , совпадающими на  $bc$ -проекции с  $(004)$ , на 4 равных отрезка по  $3.3 \text{ \AA}$ , и все атомы лежат на следах плоскостей  $(022)$ , то вторая диагональ ячейки, равная  $a$  ( $11.62 \text{ \AA}$ ), делится плоскостями  $(400)$  с большими отклонениями атомов от следов этих плоскостей, причем как будто бы в ряду  $\text{Hg}^{2+}$  должна быть одна вакансия (рис. 6, б). Так должно быть, если взять плоскости  $(022) \equiv (022)$  и  $(400)$  за координатные плоскости подъячейки из атомов Hg и Cl. Число узлов этой подъячейки на элементарную ячейку будет 32, а атомов Hg и Cl всего 28 и, таким образом, на каждые 7 атомов должна быть одна вакансия, что и видно на рис. 6, б.

В качестве общего заключения по всем рассмотренным структурам можно сказать следующее. Для всех характерно наличие плотно заполненных плоскостей, в которых лежат центры ртутных группировок и отдельных атомов Hg и Cl. В пространстве эти плоскости пересекаются под углами, близкими к  $60^\circ$ , а линии их пересечений представляют ряды с разным законом чередования атомов или центров их компактных групп. В кубических структурах эти ряды идут вдоль тройных осей и, следовательно, есть 4 одинаковых системы параллельных рядов разных направлений. Как следствие, возникают взаимно перпендикулярные плоскости с квадратными сетками атомов. В моноклинных и ромбических структурах представлено, как правило, одно направление регулярных рядов — линий пересечений трех плоскостей, составляющих угол около  $60^\circ$ , но более низкая симметрия допускает разнообразные вариации их заполнения. Таким образом, главным структурообразующим фактором в рассмотренных структурах следует считать концентрацию

основных атомов или центров их компактных фрагментов на симметрично связанных кристаллографических плоскостях с межплоскостными расстояниями в интервале 3.23—2.50 Å, пересекающимися под углом около 60°. Эти плоскости часто дают интенсивные рефлексы на порошкограммах и могут быть выделены по этим признакам, даже если кристаллическая структура вещества неизвестна. Атомные позиции концентрируются возле линий пересечения таких плоскостей, образуя линейные ряды, характер заполнения которых определяется химическим составом соединения. В то же время стремление к минимальным трансляциям, свойственное всем структурам, принуждает разные по составу атомные ряды к соразмерности, что наблюдалось в анализируемых структурах и отмечалось в тексте и на рисунках.

Если в кубических кузнецовите и эггстоните жесткие рамки симметрии оставляют одну возможность соразмерять ряды разных по величине структурных фрагментов, а именно, образовать вакансию, то в моноклинном поярковите вдоль трансляции  $c = 16.849$  Å размещаются либо 4 группы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , либо в рядах другого состава  $2\text{Cl}^- + [\text{Hg}_2]^{2+}$  и вакансии (рис. 3, а). В ханавальтите, как уже говорилось выше, вдоль трансляции  $a = 11.790$  Å ряд содержит либо две группы  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , либо  $2\text{Cl}^- + 2\text{Hg}^{2+}$  (рис. 4, б).

Наиболее напряженная ситуация с соразмерностью структурных фрагментов в терлингуайте, где сокращенные в треугольниках расстояния Hg—Hg тем не менее удовлетворительно сочетаются с тригонной сеткой, образуемой в соседнем слое ионами  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  (рис. 5 а, б). И, наконец, в более однородном по составу пинчите проблема совместной упаковки крупных атомов двух сортов, упорядоченных системой плотно упакованных плоскостей  $(022) \equiv (0\bar{2}2)$  и  $(004)$ , решается без образования вакансий, но за счет сопряжения  $a = 3(\text{Hg}-\text{Hg}) = 4(\text{Hg}-\text{Cl}) = 11.619$  Å (рис. 6, б). При анализе структур не обсуждались позиции анионов  $\text{O}^{2-}$ , которые и по размеру и по весу не играют существенной роли во взаимном расположении крупных и тяжелых фрагментов. Они образуют ближайшее окружение катионов, определяют ха-

рактер связи координационных полиэдров  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  и  $[\text{Hg}_2]^{2+}$  друг с другом, но их самостоятельная роль в образовании конкретной кристаллической структуры вторична.

## II. Модульный принцип в структурообразовании халькогенгалогенидов ртути

Рассмотренные выше структуры демонстрируют роль катионных и анионных составляющих в образующихся при кристаллизации пространственных композициях: Как было показано, крупные анионы галогенов выступают с тяжелыми катионами на паритетных началах, занимая ключевые позиции. Представляет интерес проанализировать их роль в структурообразовании для другого класса ртутных соединений.

Одной из особенностей структур халькогенгалогенидов ртути (II) принято считать присутствие линейных группировок  $\text{X}-\text{Hg}-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и «зонтиков»  $[\text{X}'\text{Hg}_3]$  ( $\text{X}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), которые совместно образуют разнообразные одномерные, двумерные и трехмерные мотивы [11]. Роль крупных одновалентных галогенов ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в описаниях структур сводится обычно к наполнению пространства между цепочками, лентами, каркасами этих стереохимически активных элементов структуры и к компенсации положительного заряда. В ряде структурных работ отмечается, что атомы халькогенов и галогенов расположены по закону объемоцентрированной кубической упаковки [12, 13], в той или иной степени искаженной.

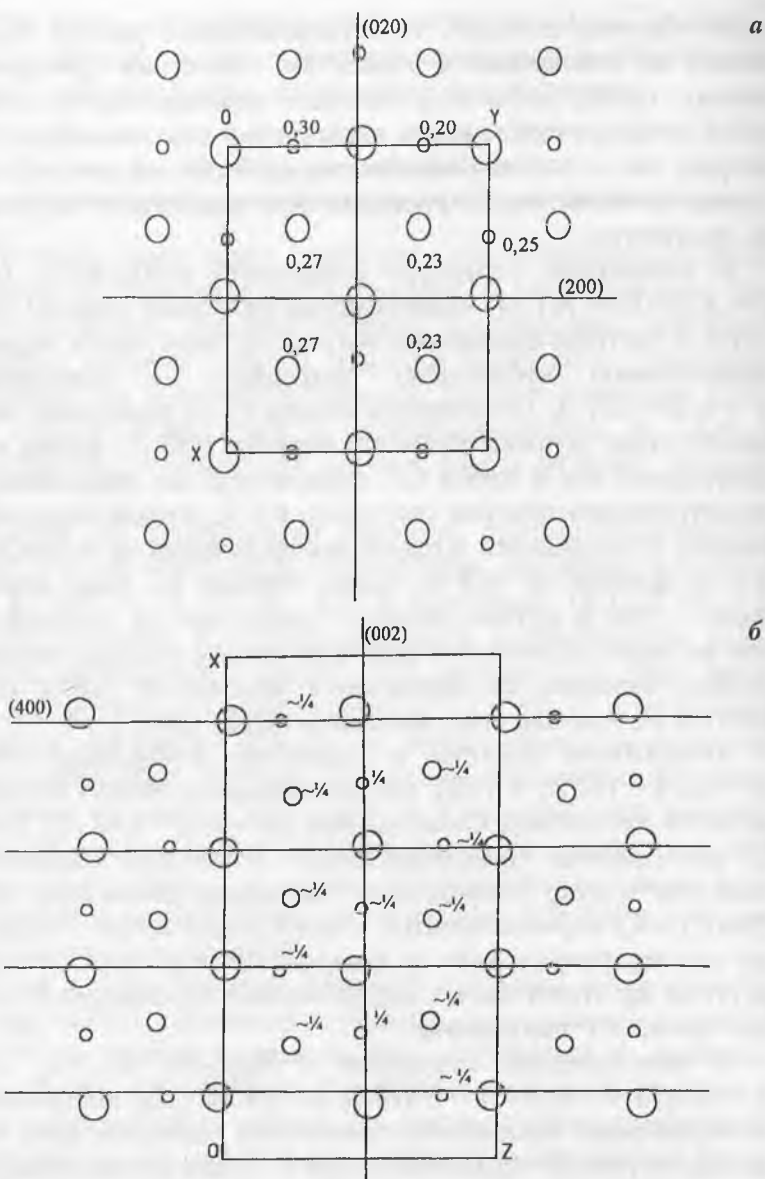
Имея в распоряжении комплекс программ КАП-ПЛАТС [4], мы могли объективно оценить кристаллообразующую роль всех сортов атомов в этих структурах и выделить общие черты их строения. В качестве исходного постулата, как и в предыдущих работах по другим классам соединений [6], считалось, что ключевыми в структурообразовании будут атомы, которые имеют наиболее плотноупакованные атомные плоскости в интервале  $d_{hk'l}$ , близком к кратчайшим межатомным расстояниям. Анализировалось также и распреде-

ление частных позиций, т. е. расположение разных сортов атомов по отношению к элементам симметрии пространственных групп, поскольку частные позиции представляют собой геометрические места пересечений как элементов симметрии, так и плотноупакованных атомных плоскостей, т. е. служат естественными реперами при разбиении структуры на фрагменты.

В кубической структуре кордерита  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  ( $I2_13$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.94 \text{ \AA}$  [14]) единственный базисный атом Cl находится в частном положении  $8(a)$  на тройной оси и образует примитивную кубическую подрешетку с трансляцией  $a' = a/2 = 4.47 \text{ \AA}$ . Отклонения атомов Cl от идеальных положений узлов подрешетки не превышают  $0.15 \text{ \AA}$ . Атомы серы центрируют все 8 кубов  $\text{Cl}^-$  подрешетки, но отклонения от геометрических центров уже около  $0.3 \text{ \AA}$ . Атомы ртути центрируют 3 сходящихся в одной вершине грани из 6, отклоняясь от центров на  $\sim 0.5 \text{ \AA}$ . Таким образом Cl, имея возможность — как и другие атомы — смещаться по тройной оси, тем не менее оказывается наиболее жестко упорядоченным в ячейке, находясь на пересечении плоскостей (200), (020), (002) и их производных, например, (222) (рис. 7, а).

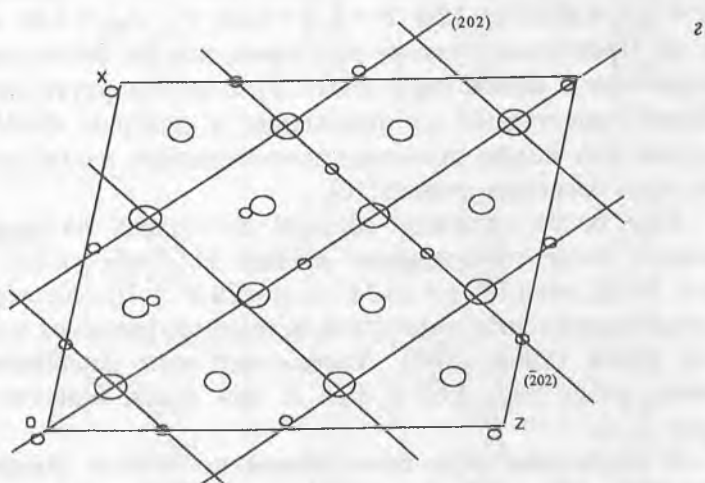
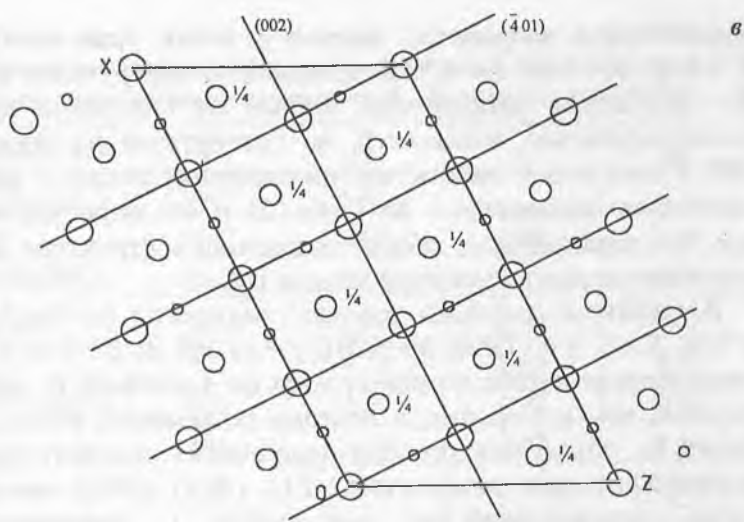
Аналогичная картина в структуре  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  ( $Pm3n$ ,  $Z = 32$ ,  $a = 17.925 \text{ \AA}$  [15]), где элементарная ячейка составлена из 64 кубических Cl-подъячеек ( $a' = a/4 = 4.48 \text{ \AA}$ ). Атомы Cl расположены преимущественно в частных позициях и наиболее жестко упорядочены системами плоскостей {004}, {044}, {444}, пересекающихся в узлах подъячейки. Почти так же жестко упорядочены в центрах Cl-подъячеек атомы S, ртутные же атомы имеют существенные отклонения от центров граней Cl-подъячейки.

В моноклинной структуре  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  ( $C2/m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 17.273$ ;  $b = 9.374$ ;  $c = 9.473 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 89^\circ 78'$  [16]) все атомы Br на зеркальных плоскостях симметрии, определяющих один из параметров Br-подъячейки как  $b/2$ . Два других определяются как  $a/4$  и  $c/2$ , поскольку точки пересечений наиболее полно заполненных Br кристаллографических плоскостей (400), (020), (002) (рис. 7, б) образуют псевдокубическую



**Рис. 7.**

*a* — частичная проекция  $0 \leq z < 1/2$  структуры  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  на плоскость  $xy$ ; здесь и дальше самый крупный кружок — атом Hal (Cl, Br, I), средний — атом X (S, Se, Te), малый — атом Hg; сплошными линиями показаны границы ячейки и следы пересечения



ния проекции с семействами кристаллографических плоскостей (200) и (020), плоскость (002), проходящая на уровне  $z = 0$  и  $z = 1/2$ , не показана; высоты, отличающиеся от 0, подписаны возле соответствующих атомов,  $b$  – частичная проекция  $0 \leq y < 1/2$  структуры  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  на плоскость  $xz$ ; кристаллографические плоскости (400), (002) и (020) (последняя на чертеже не показана, она проходит на уровне  $z = 0$  и  $z = 1/2$ ) высекают  $\text{Br}$ -подъядейку, составляющую  $1/16$  часть элементарной ячейки,  $a$  – частичная проекция  $0 \leq y < 1/2$  структуры  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  на плоскость  $xz$ ;  $\text{Br}$ -подъядейка высекается плоскостями  $(\bar{4}01)$ , (020), (002);  $z$  – проекция структуры  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$  на плоскость  $xz$ ;  $\text{I}$ -подъядейка высекается плоскостями (202),  $(\bar{2}02)$ , (020).

примитивную подрешетку именно с этими трансляциями:  $a' = 4.42$ ;  $b' = 4.69$ ;  $c' = 4.72$  Å. Атомы S, центрирующие кубы Br-подрешетки, упорядочены такими же системами кристаллографических плоскостей, но сдвинутыми по фазе на  $180^\circ$ . Снова можно видеть, что упорядочение атомов S менее жесткое по сравнению с Br (табл. 2) и это коррелирует с тем, что сера занимает общие положения в структуре. Еще менее регулярно размещение атомов Hg.

В структуре  $\alpha$ -формы того же соединения ( $\alpha$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) ( $C2/m$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 17.996$ ;  $b = 9.281$ ;  $c = 10.289$  Å;  $\beta = 116^\circ$  [16]) элементарная ячейка комплектуется из подъячеек Br иным образом, чем в  $\beta$ -форме, и поэтому подрешетка узлов, занятых Br, образуется точками пересечения семейств кристаллографических плоскостей ( $\bar{4}01$ ), (020), (002), высекающих псевдокубические подъячейки с параметрами  $a' = a/4 = d(\bar{4}01) = 4.50$ ;  $b' = b/2 = 4.64$ ;  $c' = d_{002} = 4.62$  Å (рис. 7, в). Практически так же регулярно, как Br, расположены в структуре и атомы серы (табл. 2), а атомы ртути смещены более существенно по отношению к центрам граней Br-кубов. Это можно непосредственно оценить из таблицы координат базисных атомов [16].

Еще более сложным образом составлена из подъячеек атомов йода элементарная ячейка Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ( $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 14.22$ ;  $b = 9.70$ ;  $c = 14.34$  Å,  $\beta = 79.9^\circ$  [17]). Ее образуют точки пересечения семейств кристаллографических плоскостей (202), (020), ( $\bar{2}02$ ). Высекаемый ими параллелепипед имеет ребра 5.47; 4.85 и 4.58 Å при углах, близких к  $90^\circ$  (рис. 7, г).

В структурах двух аналогичных по составу соединений CuHgSCl ( $Pbam$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 9.84$ ;  $b = 17.75$ ;  $c = 4.09$  Å [12]) и CuHgSeCl ( $Pbam$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 6.944$ ;  $b = 12.756$ ;  $c = 4.253$  Å [13]) авторами фиксируется наличие искаженных объемцентрированных упаковок атомов Cl и халькогенов. Как можно видеть из проекций этих структур (рис. 8, а, б), Hg и Cu, в первом приближении, центрируют грани деформированных Cl-кубов, усредненные размеры ребер которых для первой структуры  $a' = a/2 = 4.92$ ;  $b' = b/4 = 4.44$ ;  $c' = c = 4.09$  Å, для

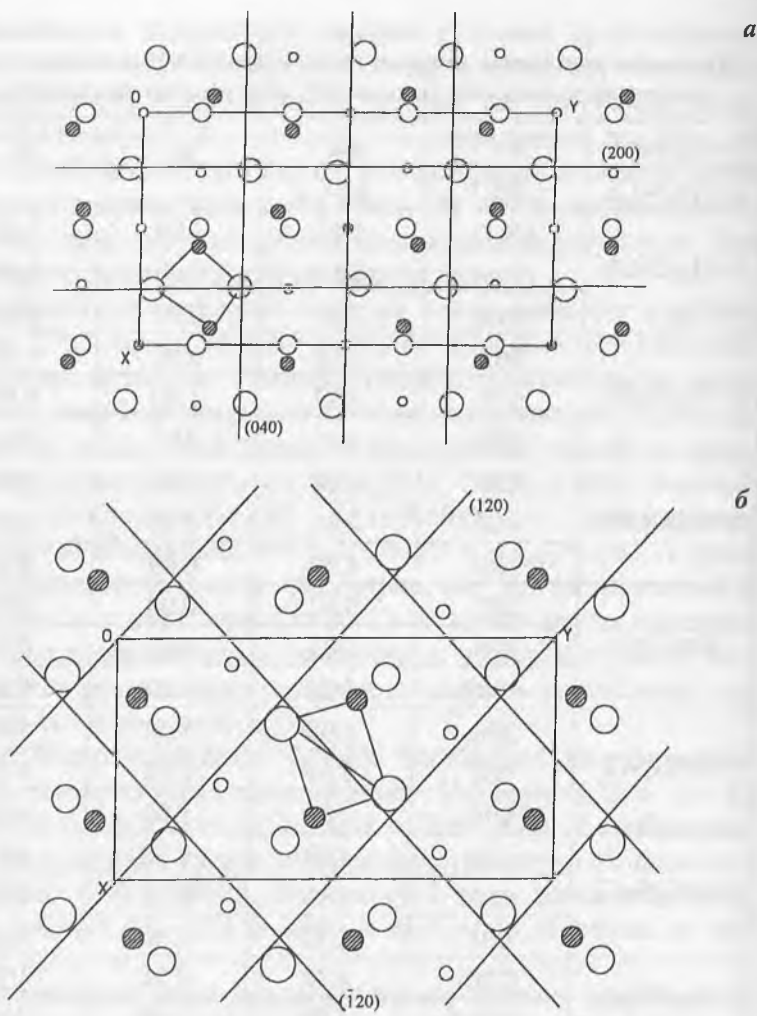
Таблица 2

Плотности заполнения атомами галогенов ( $\rho_x$ ) и халькогенов ( $\rho_a$ ) кристаллографических плоскостей, образующих подъячейку

Соединение	$hkl$	$d_{hkl}$	$\rho_x$	$\rho_a$
$\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	{200}*	4.47		
$\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	{004}	4.48	1.00	0.98
	{044}	3.17	0.99	0.96
	{444}	2.60	0.99	0.95
$\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$	002	4.74	0.96	1.00
	020	4.69	1.00	0.96
	400	4.32	0.97	0.84
$\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$	020	4.64	1.00	1.00
	002	4.62	1.00	0.99
	-401	4.50	0.99	0.98
$\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$	202	5.47	0.98	0.99
	020	4.85	0.97	0.96
	-202	4.58	1.00	0.90
$\text{CuHgSCl}$	200	4.92	1.00	1.00
	040	4.44	0.85	0.93
	001	4.09	1.00	1.00
$\text{CuHgSeCl}$	120	4.70	0.79	0.83
	-120	4.70	0.79	0.83
	001	4.25	1.00	1.00
$\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$	{220}	4.77	0.74	0.55
	001**	4.59	1.00	1.00
$[\text{Hg}_3]\text{AsO}_4\text{Cl}$	{200}	4.19	0.97	—
$[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$	{400}	4.01	0.97	—

Примечания. \*В фигурных скобках записано все множество симметрично-эквивалентных плоскостей, например, для кубической симметрии {200} включает (200), (020), (002).

\*\*Указана плотность заполнения с учетом объединения атомов с соседних двух плоскостей (002).



**Рис. 8.**

*a* — проекция структуры  $\text{CuHgSeCl}$  на плоскость  $xy$ ;  $\text{Cl}$ -подъязычка высекается плоскостями  $(200)$ ,  $(040)$ ,  $(001)$ , все  $\text{Cl}$ - и  $\text{Cu}$ - атомы имеют координату  $z = 1/2$ ,  $\text{Se}$  и  $\text{Hg}$ -атомы —  $z = 0$  ( $\text{Cu}$ -атомы заштрихованы); *б* — проекция структуры  $\text{CuHgSeCl}$  на плоскость  $xy$ ;  $\text{Cl}$ -подъязычка высекается плоскостями  $(120)$ ,  $(\bar{1}20)$ ,  $(001)$ , все  $\text{Cl}$ - и  $\text{Cu}$ -атомы имеют координату  $z = 1/2$ ,  $\text{Se}$ - и  $\text{Hg}$ -атомы —  $z = 0$  ( $\text{Cu}$ -атомы заштрихованы). Показан эффект сокращения общего  $\text{Cl}$ - $\text{Cl}$ -ребра  $\text{Cu}$ -тетраэдров на рисунках *a* и *б*.

второй  $a' = 1/4(2a + b) = 4.714$ ;  $b' = 1/4(2a - b) = 4.714$ ;  $c' = c = 4.25$  Å. Иная стехиометрия — на каждый анион Cl приходится два катиона — приводит к тому, что из 6 граней Cl-подъячейки центрированы 4, в то время как в структурах состава  $Hg_3X_2Na_{12}$  центрировались 3 грани, сходящиеся в одной вершине. Одним из источников искажения подъячейки оказывается сокращенное общее Cl-Cl ребро координационных тетраэдров Cu, равное 3.74 Å (при среднем Cl-Cl расстоянии около 4.5 Å). Присутствие в структуре еще одного катиона (Cu) с частично ковалентным характером связи, о чем говорят укороченные расстояния Cu-Se = 2.379 Å и Cu-Cl = 2.268 Å [13], существенно искажает простую исходную схему расположения атомов в двух последних структурах. Следствием более активной роли Cl в химических связях стала его меньшая по сравнению с (S, Se) упорядоченность (см. табл. 2).

Необходимо отметить, что известная структура минерала капгароннита  $HgAg(Cl, Br, I)S$  ( $P2_12_12$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 6.803$ ;  $b = 12.87$ ;  $c = 4.528$  Å) [18] очень близка к  $CuHgSeCl$ . Это видно и по параметрам решетки, и по симметрии, поскольку группа  $P2_12_12$  является подгруппой  $Pbam$ , а также из сопоставления координат базисных атомов (табл. 3), опубликованных соответственно в [18] и [13], если учесть, что к  $z$ -координатам капгароннита можно прибавить  $1/2$ . В структурах как капгароннита, так и  $CuHgSeCl$  хорошо прослеживается связь параметров ячейки с параметрами искаженной NaI-подрешетки. Если за размер ее ребра взять параметр  $c$ , то  $a$ - и  $b$ - параметры близки к  $c\sqrt{2}$  и  $2c\sqrt{2}$ .

Весьма любопытную картину представляет высокосимметричная структура  $Hg_2PbI_2S_2$  ( $P4/mbm$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 13.50$ ;  $c = 4.594$  Å [19]), где атомы йода занимают частные позиции в центрах ребер, центре объема и на пересечении зеркальных плоскостей симметрии, близких к точкам, делящим диагонали основания ячейки на 4 части (на уровне  $z = 1/2$ , рис. 9, а). Системы кристаллографических плоскостей (220), (220) и (002) упорядочивают положение атомов йода и делят ячейку на 16 подъячеек с периодами  $a' = b' = a\sqrt{2}/4 = 4.75$ ;

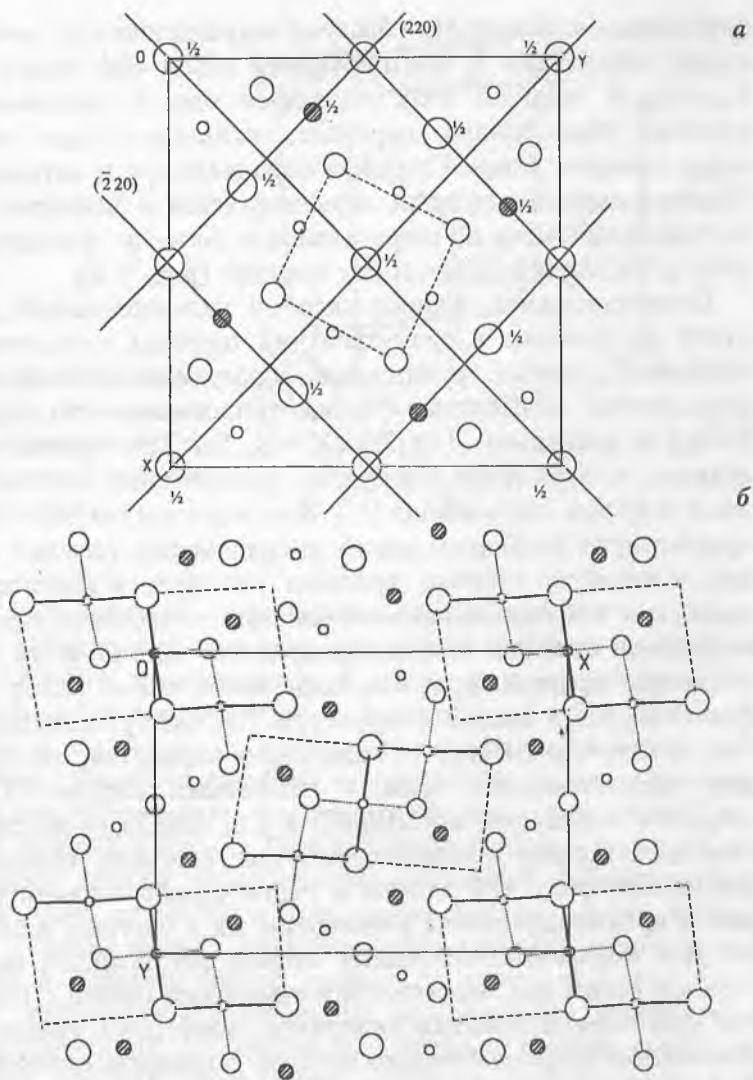
Координаты базисных атомов в структурах  $\text{CuHgSeCl}$  [13] и  
кашпаронита  $\text{HgAg}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})\text{S}$  [18]

$\text{CuHgSeCl}$				$\text{HgAg}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})\text{S}$			
атом	$x$	$y$	$z$	атом	$x$	$y$	$z$
Hg	0.10824	0.26060	0.5	Hg	0.134	0.253	0.464
Se	0.3394	0.1118	0.5	S	0.390	0.114	0.468
Cu	0.2445	0.0461	0	Ag	0.291	0.044	-0.010
Cl	0.3345	0.3767	0	X*	0.383	0.355	0.031

Примечание. \*X = 0.8Cl + 0.2Br.

$c' = c/2 = 2.30 \text{ \AA}$ . Атомов йода хватает только на половину узлов этой подъячейки, остальные вакантны. Можно считать, что объединенная ковалентными связями компактная циклическая группировка  $[\text{Hg}_4\text{S}_4]$  занимает два вакантных узла  $000$  и  $1/2 \ 1/2 \ 0$  — именно с ними совпадают центры тяжести этих группировок. Из-за небольшого расстояния между зеркальными плоскостями симметрии ( $2.30 \text{ \AA}$ ), перпендикулярными  $c$ -оси, квадратная сетка атомов I в плоскости  $(002)$  расщепляется на две дополняющие друг друга по заполнению атомами и вакансиями, как это наблюдалось в структурах сульфидов [6]. Можно, таким образом, констатировать существенную трансформацию структуры, сохраняющую черты исходной простой схемы, но реализующую индивидуальные особенности состава: большой объем аниона I и стереохимию Hg—S ковалентных связей.

Характерный параметр  $c = 4.35 \text{ \AA}$  структуры минерала перрудита ( $\text{Hg}_{4.6}\text{Ag}_{4.4}\text{S}_{4.6}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_{4.8}$ ,  $P2_12_12$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 17.43$ ;  $b = 12.24$ ,  $c = 4.35 \text{ \AA}$  [20]) привлек наше внимание. В ней также есть существенные фрагменты Hal-подрешетки, которая фрагментирована на сдвоенные колонки подъячеек вдоль оси  $c$ . Третья часть узлов этой подрешетки вакантна (рис. 9, б), центры полноценных, параллельных оси  $c$  граней занимают атомы Hg, в перпендикулярных  $c$ -оси гранях с вакантной Hal-вершиной размещаются атомы Ag, которые в



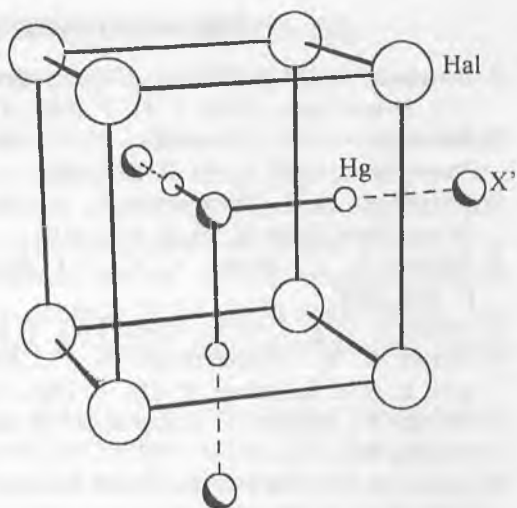
**Рис. 9.**

*a* — проекция структуры  $\text{Hg}_2\text{Pb}_{12}\text{S}_{22}$  на плоскость  $xy$ ; I-подъячейка высекается плоскостями  $(220)$ ,  $(\bar{2}20)$  и плоскостью  $(001)$ , расщепленной на 2 уровня  $z = 0$  и  $z = 1/2$ ; атомы Pb зачернены, показана компактная группировка  $\text{Hg}_4\text{S}_4$  в центре ячейки;  
*b* — проекция структуры перрудита на плоскость  $xz$ ; бездефектные грани  $\text{Hal}$ -подъячейки, перпендикулярные чертежу, показаны жирными линиями; грани, параллельные чертежу, о контурены штриховыми линиями; пунктиром показаны связи S—Hg—S (Ag-атомы заштрихованы).

дополнение к атомам Hg образуют тетраэдрическую координацию для атомов S, центрирующих объем Hal-подъячеек. Сдвоенные колонки этих подъячеек одного направления проходят через начало координат, антипараллельные им — через середину ячеек. Стыковка параллельных и антипараллельных двойных колонок осуществляется с помощью несколько необычных по стереохимии, а также по заполнению ( $0.8\text{Hg} + 0.2\text{Ag}$  и  $0.5\text{S}$ ) атомных позиций (рис. 9, б).

Принципиальное отличие оксо- и халькогенгалогенидов ртути заключается в существовании прочных ковалентно-связанных атомных группировок, образуемых кислородом с ртутью (так называемых оксоцентрированных тетраэдров  $[\text{OHg}_4]$  и «зонтиков»  $[\text{Hg}_3\text{X}']$  ( $\text{X}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), причем, как правило, из этих групп образуются протяженные мотивы и в тех и в других соединениях [11]. Жесткие ковалентные связи препятствуют индивидуальному упорядочению тяжелых атомов, в какой-то степени фрагмент участвует в построении структуры как единое целое. Иное дело — атомы галогенов, их степени свободы не фиксированы так жестко, и их упорядочение кристаллографическими плоскостями более эффективно, как и показали структуры  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ -соединений. При изменении состава — включении элементов, образующих «анизотропные» связи с галогенами (общее Cl—Cl ребро Cu-тетраэдров в  $\text{CuHgSCl}$  и  $\text{CuHgSeCl}$ ) — наблюдается значительное искажение решетки галогенов. Показателем особой роли Hal-атомов в структурообразовании служит и преимущественное размещение их в частных позициях. Для ковалентно-связанных атомов эти позиции могут быть неудобны при несовпадении симметрии связей с точечной симметрией позиции (например, известный запрет на совмещение тетраэдрического катиона с центром инверсии). С точки зрения повышения устойчивости кристаллической постройки заполнение частных позиций, безусловно, выгодно, поскольку находящиеся в них атомы лишаются степеней свободы и тем самым понижают энергию системы.

Суммируя итоги анализа, отметим, что структуры  $\text{Hg}_3\text{X}'_2\text{Hal}_2$ -соединений при всем их формальном разнообра-



**Рис. 10.** Псевдокубический блок-модуль подрешетки атомов галогенов в идеализированном виде.

зии построены из «кубических» блоков-модулей с атомами Hal в вершинах, атомами халькогена в центре и ртути в центрах трех сходящихся в общей вершине граней (рис. 10). Такой кубический модуль с выходящими из трех граней связями на центры соседних модулей стыкуется с соседями, причем каждый может быть связан общей гранью в 4-х возможных ориентациях, отличающихся поворотами на  $90^\circ$  вокруг связи  $X'-Hg-X'$ . При дальнейшей сборке по этому алгоритму можно получить разнообразные гофрированные ленточные, слоистые и трехмерные мотивы. Легко видеть, что размеры модуля определяют размеры элементарных ячеек и, отчасти, общую симметрию структуры, хотя здесь уже превалируют особенности распределения ковалентных взаимодействий. В большей или меньшей степени сохранившиеся реликты модульного строения имеют место и в структурах ряда оксогалогенидов ртути и более сложных по составу соединений. Работа поддержана РФФИ, грант 01-05-65104.

## Список литературы

1. *Borisov S. V., Magarill S. A., Romanenko G. V., Pervukhina N. V.* // *J. Struct. Chem.* 2000. V. 41. P. 335—342.
2. *Romanenko G. V., Pervukhina N. V., Borisov S. V. et al.* // *J. Struct. Chem.* 1999. V. 40. P. 324—329.
3. *Pervukhina N. V., Romanenko G. V., Magarill S. A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 1999. V. 40. P. 187—191.
4. *Bliznyuk N. A., Borisov S. V.* // *J. Struct. Chem.* 1992. V. 33. P. 284—305.
5. *Borisov S. V.* // *J. Struct. Chem.* 1992. V. 33. P. 871—877.
6. *Borisov S. V., Podberezhskaya N. V., Pervukhina N. V., Magarill S. A.* // *Z. Kristallogr.* V. 213. P. 253—258.
7. *Mercier K., Zemann J., Hewat A. W.* // *Amer. Mineral.* 1992. V. 77. P. 839—842.
8. *Roberts A. C., Grice J. D., Gault R. A. et al.* // *Powder Diffract.* 1996. V. 11. P. 45—50.
9. *Brodersen K., Gobel G., Liehr G.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. V. 575. P. 145—153.
10. *Hawthorne F. C., Cooper M., Sen Gupta P. K.* // *Amer. Mineral.* 1994. V. 79. P. 1199—1203.
11. *Борисов С. В., Магарилл С. А., Романенко Г. В., Первухина Н. В.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 1999. Т. 7. С. 497—503.
12. *Guillo M., Mergey B., Deschanvres A.* // *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. P. 947—954.
13. *Guillo M., Mergey B., Labbe Ph., Deschanvres A.* // *Acta Cryst.* 1980. B. 36. № 11. P. 2520—2523.
14. *Aurivillius K.* // *ArkivKemii.* 1967. V. 26. № 42. P. 497—505.
15. *Ворошилов Ю. В., Худолій В. А., Панько В. В.* // *Журн. неорг. химии.* 1996. Т. 41. № 2. С. 287—293.
16. *Ворошилов Ю. В., Худолій В. А., Панько В. В., Мишец Ю. В.* // *Журн. неорг. химии.* 1996. Т. 32. № 12. С. 1466—1472.
17. *Ляховицкая В. А., Сорокина Н. И., Сафонов А. А. и др.* // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. С. 835—883.
18. *Mason B., Mumme W. G., Sarp H.* // *Amer. Mineralog.* 1992. № 77. P. 197—200.
19. *Blachnik R., Buchmeier W., Dreisbach H. A.* // *Acta Cryst.* 1986. C42. P. 515—517.
20. *Mumme W. G., Nickel E. H.* // *Amer. Mineralog.* V. 72. P. 1257—1262.

## IODIDE SYNTHESIS OF InSb AND InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>

*R. Assenov, A. V. Mahln, V. A. Moshnikov, D. A. Yaskov*

Для целей инфракрасной оптоэлектроники перспективными являются твердые растворы InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> с составом  $x$  в интервале 0.4–0.5 мольных долей InAs. Синтез твердых растворов такого состава традиционными методами связан с существенными трудностями из-за почти горизонтального хода линии солидуса в системе InAs–InSb и высокими давлениями паров мышьяка и сурьмы при температурах синтеза.

Настоящая работа посвящена изучению возможности синтеза InSb и твердых растворов InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> по иодидной методике в среде растворителя. Полученные результаты указывают, что иодидная методика получения InAs для синтеза InSb неприменима. В связи с этим возникла необходимость исследования взаимодействия иодидов индия с антимонидом индия для разработки иодидной методики получения индия и твердых растворов InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>.

Полученный результат характерен для сплавов, образующихся при прямом синтезе твердых растворов InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> в интервале составов от 0.3 до 1.0 мольных долей InSb, в том числе InAs<sub>0.4</sub>Sb<sub>0.6</sub>. На основе этого можно предполагать, что на гомогенность конечного продукта при иодидном синтезе оказывают влияние те же ограничивающие факторы, что и при прямом синтезе — почти горизонтальная линия солидуса в интервале 0.3–1.0 мольных долей InSb.

Under iodide synthesis a method is understood for obtaining semiconductor compounds in a medium of iodide solvent (Kwestro). The method provides a significant reduction of the synthesis temperature in comparison to other methods, a possibility of using more simple technological equipment, reduces the possibility of polluting the synthesized materials with oxygen, making possible additional purification, and finally obtaining a high priority product using initially low purity materials (Assenov).

The iodide method was applied for obtaining a lot of  $A^4B^6$  and  $A^2B^6$  compounds (Kwestro, Assenov, Trifonova). In the article of Trifonova et al. a synthesis of InAs made by the iodide method is described. We must mention that for the infrared optoelectronic purposes the  $InAs_{1-x}Sb_x$  solid solutions are perspective with a composition  $x$  within the interval 0.4–0.5 mol. fraction InAs. The solid solution synthesis of such a composition by the traditional methods is connected with significant difficulties because of nearly horizontal solidus line in the system InAs–InSb (Vigdorovich et al.) and high vapor pressure of the As and Sb by the synthesis temperature.

The present work is dedicated to the possibility of studying the synthesis of InSb and  $InAs_{1-x}Sb_x$  made by the iodide method.

Taking into account the physico–chemical properties analogy between the InSb and  $InAs_{1-x}Sb_x$ , the authors tried to get InSb by the method used by Trifonova et al. for the InAs synthesis. The results obtained showed that the method used by Trifonova et al. for the InSb synthesis is not applicable. In this connection a necessity appears to investigate the interaction between indium–iodides and indium antimonides for developing the iodide method by obtaining InSb and  $InAs_{1-x}Sb_x$ .

In an ampoule were placed single crystalline lamellae of InSb and a blend of preliminary synthesized indium iodides  $InI_2$  and  $InI_3$  in a ratio 1:1 (by mol. fractions). The color of this blend was yellow–green. The ampoules were evacuated till  $10^{-5}$  and placed in a furnace in such a manner that the iodide blend temperature was lower than the InSb lamella temperature (to exclude the iodide condensation on the lamellae) and keeping the furnace during 28 hours (table). After the annealing, the iodide blend obtained the characteristic for the single iodide red–brown color. A slightly visible layer was created on the samples' surface. An X–ray spectral microanalysis on the samples' cross–section showed that the layer created in all four cases was stibium. The intensity analytical lines distribution of the X–ray characteristic radiation of the stibium  $SbL_{\alpha}$  and the indium

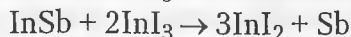
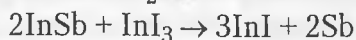
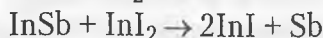
Mass of samples, blend and parameters of the treatment process

№	$T_s$ , °C	$T_b$ , °C	$m$ , g	$m_a$ , g	$\Delta m$	$m_c$ , g	$m_b$ , g
1	480	452	1.120	0.711	0.409	0.407	1.020
2	450	382	1.126	0.673	0.453	0.452	1.135
3	420	360	1.417	1.046	0.371	0.373	0.936
4	382	346	1.132	0.708	0.424	0.421	1.056

$T_s$  — temperature of the samples;  $T_b$  — temperature of the blend;  $m$  — InSb mass till the experiment;  $m_a$  — mass after the experiment;  $m_c$  — calculated mass;  $m_b$  — blend mass till the experiment.

$\text{InL}_\alpha$  across the sample section is given on fig. 1 (for sample № 3).

The possible reactions on the InSb surface leading to a stibium layer creation could be:



Analogical reactions can take place also by interaction in a liquid phase. In any case, in the iodide synthesis conditions energetically more advantageous is the existence of free stibium and indium single iodide. By this the final product as a dependence from the initial quantity ratio are Sb or a blend of Sb with InSb. It follows from the above mentioned that for the providing of InSb iodide synthesis it is necessary to use as a solvent medium indium single iodide InI. But the InI usage does not give a significant temperature advantage. The iodide synthesis is carried out by temperatures higher than the solvent melting point (for InI — 364°C), i. e. in our case not lower than 380°C—400°C. The direct synthesis of InSb can be realized by 530°C.

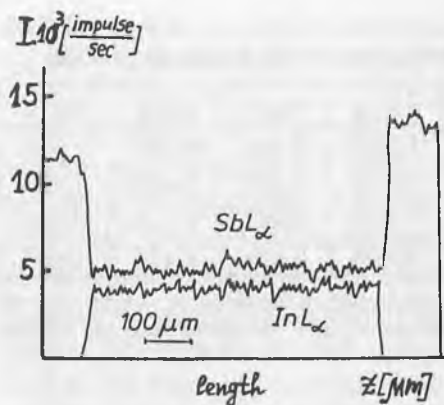


Fig. 1. The intensity analytical lines distribution of the X-ray characteristic radiation of the stibium  $SbL_{\alpha}$  and the indium  $InL_{\alpha}$  across the sample section (Sample № 3).

To obtain  $InAs_{1-x}Sb_x$  in the ampoules we place 7.2382 gram  $I_2$  and in the first one 9.824 gram In, 0.8646 gram As and 2.0834 gram Sb, but in the second ampoule — 6.5492 gram In, 2.1646 gram InAs and 4.048 gram InSb. The blend composition corresponds to the solid solution  $InAs_{0.4}Sb_{0.6}$  composition and the ratio  $InAs_{0.4}Sb_{0.6}:InI=1:2$ .

The obtained in both ampoules ingots consist of two parts. The above parts have a typical for the InI color, but the under parts have a metallic tinge. The

ingot's mass synthesized by binary compounds was 6.192 gram, that is well corresponding blend masses of InSb and InAs. The ingot's mass synthesized from elements was less — 5.830 grams. But in the upper ampoule's part were observed metallic precipitates whose mass compensates the mass disadvantage of the lower parts. Its composition was determined by an X-ray spectral microanalysis (RSMA). As specimen were used InAs and InSb. On fig. 2 are shown the intensity analytical lines distribution of the characteristic X-ray radiation  $AsL_{\alpha}$  and  $SbL_{\alpha}$  with the sample movement under the electron probe. In both cases the iodine separation was not observed (the intensity of the  $IL_{\alpha}$  lines remain on a background level). It should be underlined that those ingot's parts to which correspond different intensities of the analytical  $AsL_{\alpha}$  and  $SbL_{\alpha}$  lines are different in color also.

The intensity of the line  $SbL_{\alpha}$  in the maxima zone corresponds to the intensity of this line in the specimen InSb. At the same time the intensity of the line  $AsL_{\alpha}$  in this zone follows the

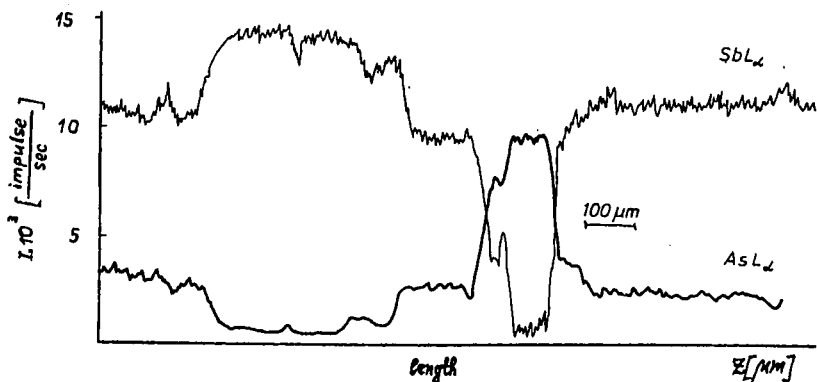


Fig. 2. The intensity analytical lines distribution of the characteristic X-ray radiation  $SbL_{\alpha}$  and  $AsL_{\alpha}$  with the sample movement under the electron probe.

background level. This is a proof that this line's part corresponds to pure InSb. On the basis of an analogical consideration we establish that the line's part corresponding to the maxima intensity  $AsL_{\alpha}$  line corresponds to InAs (the intensity of  $SbL_{\alpha}$  line is on the background level). At the same time in the alloy there are regions with an intermediate composition.

The treatment of the results we accomplish in the following manner: the intensity interval was divided in 20 equal parts. We count the length of the cuttings corresponding to each intensity interval with respect to the whole length of the way of the sample under the electron probe. Such kind of operation we realize for several casually elected ways. According to the principle of Kavalieri-Acker (Saltikov), the volume content in the alloy of the solid solution to which corresponds a given intensity interval is equal to the cutting length, cut in the way of the sample of the corresponding interval. For the determination of the composition corresponding to each intensity interval, we calculate the dependence of the relative intensity ratio (RIR) of the analytical lines  $InL_{\alpha}$  and  $SbL_{\alpha}$  from the solid solution composition (Moshnikov), fig. 3.

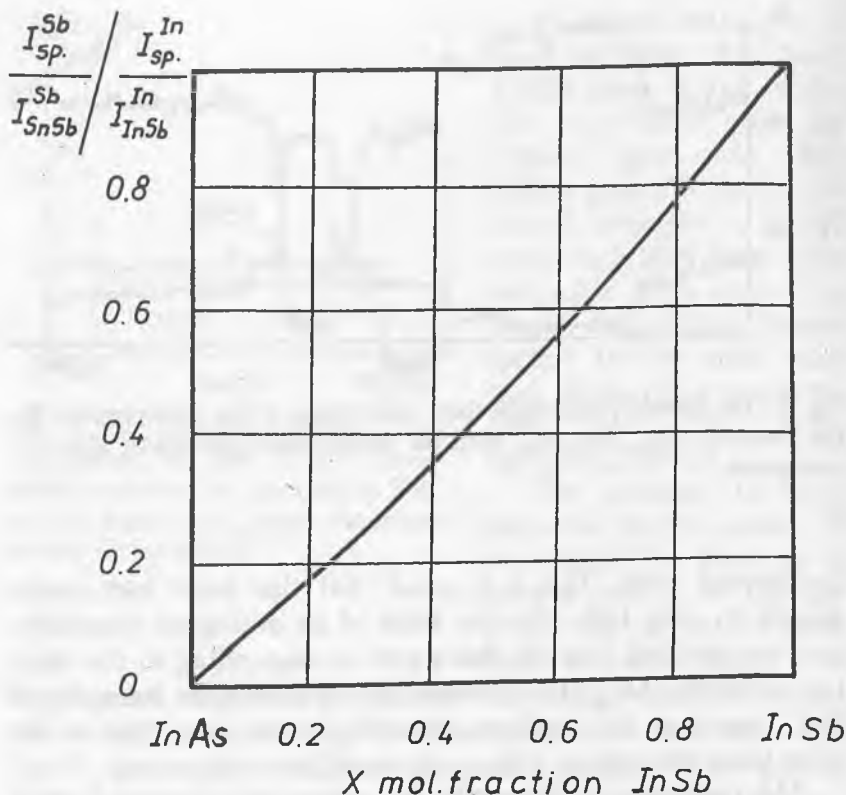


Fig. 3. Dependence of the relative intensity ratio(RIR) of the characteristic X-ray radiation analytical lines  $SbL_{\alpha}$  and  $InL_{\alpha}$  from the composition X of the  $InAs_{1-x}Sb_x$  solid solution.

The nearness of the In and Sb atomic numbers assures the nearness of the results in calculating the composition X of  $InAs_{1-x}Sb_x$  methods RIR and ZAF for the homogenous samples with a flat surface. At the same time the method RIR slightly depends on changing such experimental factors as accelerating voltage, current force of the electron probe the sample's thickness and the selection angle of the X-ray radiation. This made the method RIR more perspective for the analysis of nonhomo-

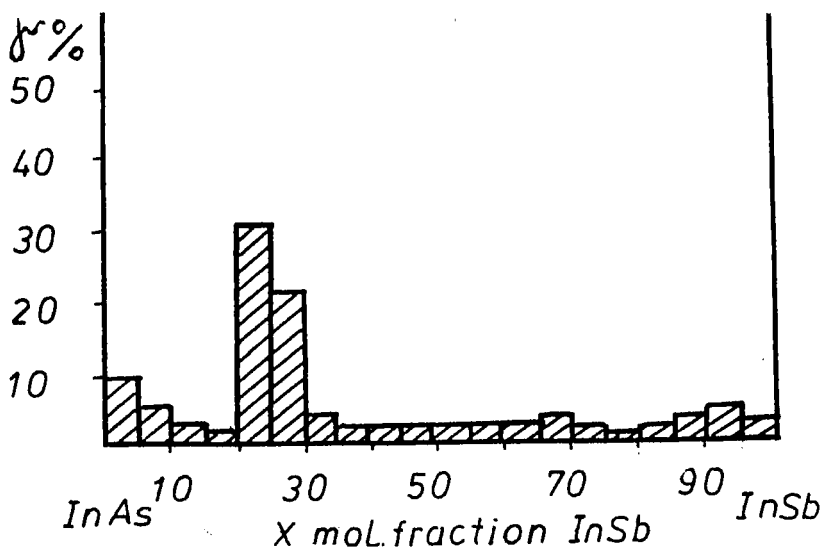


Fig. 4. Histogram of the volume part of the solid solution as a function from the composition X.

genous samples. The biggest volume part has the composition close to 0.25–0.30 mole fraction InSb corresponding to the sloping border part of the solidus line on the phase-diagram InAs–InSb (Vigdorovich).

The histogram of the volume part of the solid solution as a function of the composition X is shown on fig. 4. A similar situation is characteristic for alloys built by the direct synthesis of  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  in the interval 0.3–1 mol. fraction InSb including  $\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$ .

### Conclusion

On this basis we can suppose that in the last, final products homogeneity by the iodide synthesis exert influence on the same limiting factors as by the direct synthesis, almost horizontal solidus line in the interval 0.30–1 ml. fraction InSb.

## References

1. *Assenov R.* Summary of the Ph. D. Thesis «Low temperature methods for obtaining lead and tin tellurides and investigating their properties». Electrotechnical Institute of St. Petersburg (1987).
2. *Vigdorovich V. N., Pinchuk V. N. Furmanov G. P.* «Obzori po elektronnoi tehnike», seria «Materiali». 1981. No. 4. P. 809.
3. *Karagiozov L., Trifonova E. P.* *Crystal Res. & Technol.* 1984. V. 19. No.4. P. 447.
4. *Kvestro V.* Obtaining chalcogenides and pnictides by low temperatures. // In the book «Preparative Methods in Solid State Chemistry» P. Hagenmuller (Ed.), Academic Press, New York, London, 1972.
5. *Moshnikov V. A.* Summary of the Ph. D. Thesis «Issledovanie neodnorodnostey v tverdiy rastvorah tellurida svintza—tellurida olova» Electrotechnical Institute of St. Petersburg, 1981.
6. *Salitkov S. A.* Steriometricheskaya metalografia. Moskva, Metalurgizdat, 1958.
7. *Trifonova E. P. Karagiozov L., Hitova L.* // *Crystal Res. & Technol.* 1983. V.18. No.11. P. 1341.

## METHODICAL PECULIARITIES IN THE X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS OF THE SOLID SOLUTIONS $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

*R. Assenov, D. R. Lagkuev, V. A. Moshnikov, D. A. Yaskov*

Предложена методика количественного рентгеноспектрального состава твердых растворов  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Методика основана на работе по экспериментальным данным относительных интенсивностей аналитических линий  $\text{SbL}_\alpha$  и  $\text{InL}_\alpha$ . Показано, что в этом случае возможно вести количественный анализ состава без предварительных расчетов поправочных функций на эффекты взаимодействия электронного пучка с анализируемым материалом. Проведено сравнение результатов расчета с данными, полученными по методу ZAF. Получено удовлетворительное согласие. Особенностью предложенной методики является слабая зависимость значения отношения относительных интенсивностей от таких факторов эксперимента, как ускоряющее напряжение и угол отбора рентгеновского излучения. Эти особенности позволили провести анализ распределения состава на образцах с рельефной поверхностью.

The perfection of the solid solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  crystallization technology is closely connected with the development methods of the local qualitative measurement of the investigated material composition. As a rule, for these purposes they use X-ray spectral microanalysis (RSMA). In the quantitative RSMA are usually separated three formed directions [1] (Siderov):

- 1) the ZAP method reporting the generation effect of the characteristic X-ray radiation, taking into account the difference between the elements atomic numbers of the sample and the specimen, the absorption effect of this radiation by leaving the sample and the effect of creating the fluorescence in the analyzed material.

- 2) The calculations methods grounded on the Monte-Carlo methods (Shimizu) or the Boltzman kinetic equation (Brown).

- 3) Empirical methods  $\alpha$ -coefficients (Moshnikov). As a rule the quantitative determination of the chemical composition they

made through the comparison of the intensity of the analytical lines of the analysed element characteristic X-ray radiation in the sample and the specimen:

$$I_i^{sam}/I_i^{sp} = K_i(U, \theta) \cdot C_i^{sam}/C_i^{sp}, \quad (1)$$

where  $I_i$  is the radiation intensity of the  $i$ -element,  $C_i$  — mass concentration of the  $i$ -element. The abbreviation «sp» and «sam» are specimen and sample, respectively. In the method ZAF the coefficients  $K_i(U, \theta)$  are multiplications of the correcting functions:

$$K(U, \theta) = P_Z P_A P_F P_T, \quad (2)$$

where  $P_Z$  — correcting function corresponding to the effect of difference between atomic numbers in the sample and the specimen;  $P_A$  — correcting function of the absorption effect;  $P_F$   $P_T$  — correcting functions of the fluorescence connected by the characteristic and the continuous spectra, respectively.

For the correcting function calculations were suggested a lot of expressions with modified empirical coefficient (Siderov), but the effectivity and applications very often are determined by the measurement conditions and the investigated material properties.

In this paper are observed the methodological peculiarities in the RSMA of the solid solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  reporting the physico-chemical properties of the investigated materials by the method of the «relative intensities ratio» created by Moshnikov. The physico-chemical properties of the system  $\text{In-As-Sb}$ , the atomic number of In and Sb nearness and the existing solid solutions in the quasibinary section  $\text{InAs-InSb}$  provided the reduction of the analysis influencing experimental conditions upon the data of quantitative RSMA results.

Actually mass concentration of the basic components  $C_i$  is a simple monotonic function of the composition  $x$  and can be expressed as follows:

$$\begin{aligned}
 C_{\text{In}} &= \frac{A_{\text{In}}}{A_{\text{In}} + (1-x)A_{\text{As}} + xA_{\text{Sb}}}; \\
 C_{\text{As}} &= \frac{(1-x)A_{\text{As}}}{A_{\text{In}} + (1-x)A_{\text{As}} + xA_{\text{Sb}}}; \\
 C_{\text{Sb}} &= \frac{x A_{\text{Sb}}}{A_{\text{In}} + (1-x)A_{\text{As}} + xA_{\text{Sb}}};
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

where  $A_i$  — atomic mass of the  $i$ -element. Consequently every ratio  $C_i : C_j$  is a simple function of the composition  $x$ . Then for  $C_{\text{Sb}} : C_{\text{In}}$  we can write

$$C_{\text{Sb}} : C_{\text{In}} = x A_{\text{Sb}} : A_{\text{In}}. \tag{4}$$

By missing the fluorescence effect it is true for the expression with serial numbers  $Z_i$  and  $Z_j$ :

$$\lim_{i \rightarrow j} K_i = K_j \tag{5}$$

for elements with close atomic numbers  $K_i \approx K_j$ . Then the relative intensity ratio for these elements  $\Phi_j^i$  is equal to:

$$\begin{aligned}
 \Phi_j^i &= \frac{C_i^{\text{sam}} C_j^{\text{sp}}}{C_i^{\text{sp}} C_j^{\text{sam}}}; \\
 \Phi_j^i &= \left( \frac{I_i^{\text{sam}}}{I_i^{\text{sp}}} \right) : \left( \frac{I_j^{\text{sam}}}{I_j^{\text{sp}}} \right);
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

For the solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  by using specimens from pure In and Sb, the expression gets a kind of:

$$\Phi_{\text{In}}^{\text{Sb}} \approx x A_{\text{Sb}} : A_{\text{In}}. \tag{7}$$

In the practice of analyzing the manycomponent solid solutions are used as a specimen binary compounds. By using InSb as a specimen for  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  the expression (6) gets the kind of:

$$x \approx \Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}. \tag{8}$$

Calculations results  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  for different composition  $x$  of the solid solutions  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  by different values of the accelerating voltage  $U$  and the selection angles  $\theta$

$x$	$\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}} (\theta = 18^\circ)$					$\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}} (U_0 = 25 \text{ kV})$		
	$U_0 = 15 \text{ kV}$	$U_0 = 20 \text{ kV}$	$U_0 = 25 \text{ kV}$	$U_0 = 30 \text{ kV}$	$U_0 = 35 \text{ kV}$	$\theta = 13^\circ$	$\theta = 23^\circ$	$\theta = 40^\circ$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.10313	0.10403	0.10469	0.10514	0.10547	0.10493	0.10442	0.10380
0.2	0.20548	0.20706	0.20820	0.20902	0.20960	0.20877	0.20774	0.20663
0.3	0.30707	0.30913	0.31060	0.31166	0.31243	0.31130	0.30999	0.30852
0.4	0.40796	0.41026	0.41194	0.41314	0.41401	0.41272	0.41125	0.40965
0.5	0.50815	0.51052	0.51225	0.51349	0.51438	0.51307	0.51155	0.50991
0.6	0.60771	0.60995	0.61160	0.61277	0.61362	0.61236	0.61094	0.60938
0.7	0.70664	0.70858	0.71001	0.71103	0.71177	0.71067	0.70944	0.70807
0.8	0.80500	0.80646	0.80751	0.80828	0.80885	0.80802	0.80709	0.80607
0.9	0.90277	0.90358	0.90416	0.90460	0.90481	0.90446	0.90394	0.90338
1.0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

As it is seen from the expressions (6)–(8), the composition  $x$  can be defined without the calculation of the correcting coefficients  $P_i$ . By this  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  practically does not depend on the value of the accelerating voltage  $U$  and the selection angle  $\theta$ , that is why this improves the reproduction of experimental results. That means that the change in the generation conditions and the excitation of the radiation in the analyzed region for each analyzed element does not exert a significant influence upon the determination of punctuality of the solid solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  composition  $x$  by calculation according to the experimentally obtained value  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$ . So far by extraction of the equation (6) we use the approximation (5), let us evaluate the influence of the made assumptions. For that purpose let us calculate  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  for different conditions of analysis by the traditional method ZAF and compare  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  and  $x$ . In the table are given the results

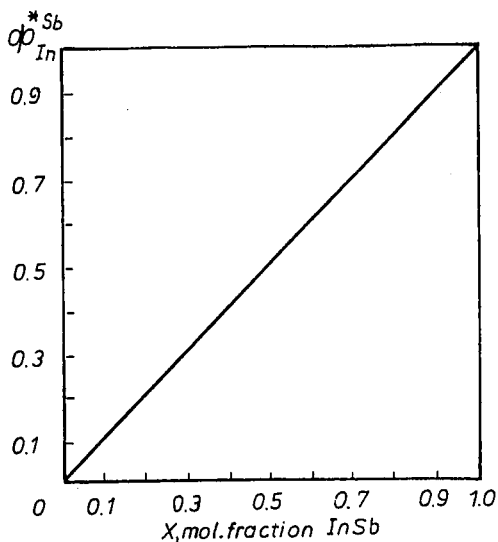


Fig. 1. Dependence of the relatively intensity ratio  $\Phi_{In}^{*Sb}$  as a function from the composition  $x$  for the solid solutions  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ .

for  $\Phi_{In}^{*Sb}$  about different compositions  $x$  of the solid solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  by different values of the accelerating voltage  $U$ , equal to 15, 20, 25, 30 and 35 kV. The values of the X-ray selection angle were chosen as  $18^\circ$ , corresponding to the Microanalyser Cameca MS-46 technical parameters. The calculation algorithms is analogical to the one given by Andrustenko. Analytical lines by the calculations are  $\text{InL}_\alpha$  and  $\text{SbL}_\alpha$ . In the table are given the  $\Phi_{In}^{*Sb}$  calculation values for X-ray selection angles  $\theta$  equal to  $13^\circ$ ,  $23^\circ$  and  $40^\circ$  and accelerating voltage 25 kV. On fig. 1 the table results are given as a dependence  $\Phi_{In}^{*Sb} = f(x)$  generally for different analysis conditions.

It is seen that between  $\Phi_{In}^{*Sb}$  and  $x$  in all cases of  $U$  and  $\theta$  change there is a sufficient for the technological purposes concord with expression (8). The suggested method was tested by investigating the obtaining of the solid solution  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  through annealing the crystal  $\text{InSb}$  in vapor of  $\text{As}$ . The elements and composition of the distribution analysis in the diffusion zone was made by RSMA. On fig. 2 is shown the composition  $x$  distribution in the surface layers of the  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . We

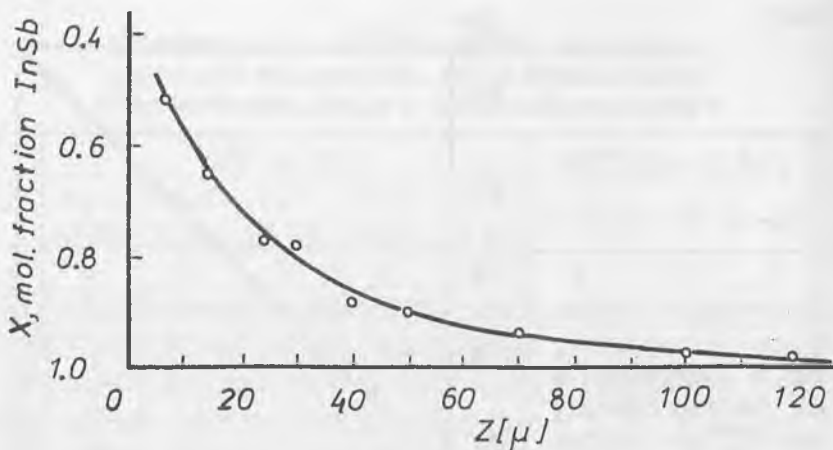


Fig. 2. Distribution of the composition  $x$  along the diffusion direction in the layer obtained through annealing the InSb sample in As vapour.

must declare that they were far from the structural perfection and were like rough material with a big quantity micropore and cracks. By that the analysis of the composition through the traditional methods RSMA is very difficult, because the conditions of excitation and absorption characteristic X-ray radiation are nonhomogenous in the layer depth. The suggested method RSMA gives the possibility to show the monotonous character of changing the composition  $x$  through carrying out the diffusion. Let us mention that the quantitative RSMA advantages, taking into account the physico-chemical properties of investigated materials, significantly enlarged the number of decided technological problems. Some of those possibilities were realized by  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  at the same time with determination of the composition and the thickness of thin films (Dedegkaev), and by taking into account the absorption effect influencing the microanalysis punctuality (Dedegkaev).

## Conclusions

1) In the  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  solid solutions quantitative RSMA to the chemical composition, we can make with the help of relative intensity ratio value  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  lines, characteristic X-ray radiation  $\text{SbL}_\alpha$  and  $\text{InL}_\alpha$ . By using as a specimen  $\text{InSb}$ ,  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  is practically equal with the composition  $x$  value, calculated by traditional method ZAF (the difference of  $\Delta \approx 0.01$  mol. part  $\text{InSb}$  for the interval  $x = 0-1.0$ ).

2) The relative intensity ratio  $\Phi_{\text{In}}^{*\text{Sb}}$  is weakly depending on such factors as accelerating voltage and selection angle values of the X-ray radiation. This provides the benefit and perspectivity of suggested method for the composition  $x$  analysis in the specimen  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , not satisfying the necessity of structural perfection, necessary by using the traditional method ZAF.

## References

1. *Andruschenko N. S.* // Proceedings «Apparatura i metodi rentgenovskogo analiza» Publishers «Mashinostroenie», St. Petersburg. 1975. № 5. P. 179.
2. *Brown D. B. J.* Appl. Phys. 1966. V. 37. № 12. P. 4429.
3. *Dedegkaev T. T., Moshnikov V. A., Yaskov D. A.* // Proceedings «Polucheniya i svoystva tonkih plenok», Kiev, 1981. P. 75.
4. *Dedegkaev T. T., Moshnikov V. A., Yaskov D. A.* // Elektronnaia Technika, seria «Materiali». 1981. № 1. P. 70.
5. *Moshnikov V. A.* Summary of the Ph.D. Thesis «Issledovanie neodnorodnostey v tverdiy rastvorah tellurida svintza—tellurida olova», Electrotechnical Institute of St. Petersburg, 1981.
6. *Sidorov A. F.* // Proceedings «Apparatura i metodi rentgenovskogo analiza», Publishers «Mashinostroenie», St. Petersburg, 1960. № 23. P. 152.
7. *Shimuzu R., Nishigori N., Hurata K.* Technological Reports, Osaka—University. 1972. V. 22. P. 401.

## ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

К. П. Семенов

В отсутствие экспериментальных методов определения электронных структур кристаллов современная теория квантовой химии не в состоянии рассчитывать их даже для простых атомов [1]. В неоклассической аксиоматической физике [2] структуры всех объектов микромира ( $R < 100 \text{ \AA}$ ) формируются тремя законами мгновенных силовых взаимодействий центров масс и зарядов, основным из которых является обобщенный закон Кулона

$$\vec{F}_{12}(R_{12}) = \varphi(R_{12}) \cdot q_1 \cdot q_2 \vec{R}_{12} / R_{12}, \quad (1)$$

в котором единая для всех законов безразмерная кулоновская функция макромира  $\varphi_K(R_{12}) = +(4\pi \cdot \epsilon_0)^{-1} / R_{12}^2$  в микромире становится знакопеременной (рис. 1), т. е. ловушечной на расстояниях  $R_m^\varphi$ , где  $\varphi(R_m^\varphi) = 0$ , для пар зарядов одного (четные  $m$ ) и разного знака (нечетные  $m$ ). Почти точечные (меньше  $10^{-18}$  м [3]) свободные электроны, захватываясь в результирующие силовые ловушки, потенциальные ямы всех их  $N$  парных электрон-электронных и электрон-ядерных взаимодействий в атомах, молекулах, кристаллах, остаются почти точечными. На дне ловушек — в центрах колебаний электронов сумма векторов сил действий на них всех остальных зарядов  $\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q,q} = 0$ . Установив точный вид функции

$\varphi(R)$  микромира, можно, согласно этому универсальному условию захвата в ловушки всех электронов и ядер стабильных структур, устанавливать пространственное распределение в межионном пространстве кристалла валентных электронов его атомов.

Целями настоящей работы являются: 1) уточнение функции  $\varphi(R)$  микромира и электронно-ядерных структур простейших атомов и молекул [2, 4]; 2) критический анализ основного инструмента современной квантовой химии — урав-

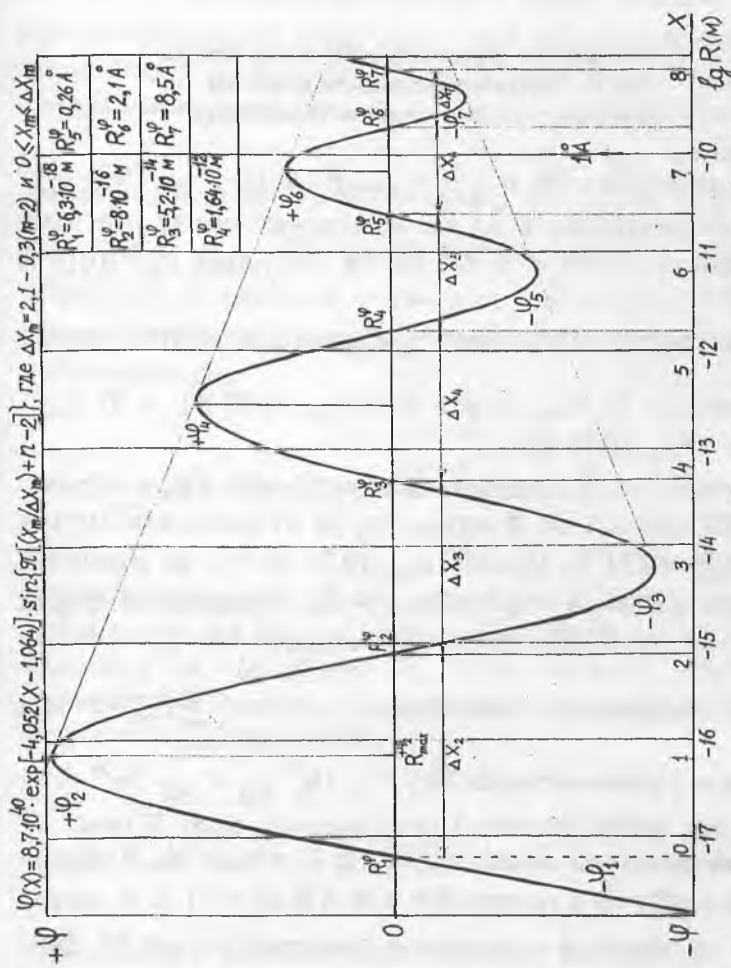


Рис. 1. Безразмерная знакопеременная функция  $\varphi(X)$  зависимости силы взаимодействия центров зарядов от расстояния между ними (линейная безразмерная шкала расстояний  $X$  связана с логарифмической шкалой  $\lg R$ ) в микромире.

нения Шредингера; 3) замена ошибочных представлений кристаллохимии новыми, физически обоснованными, 4) качественное определение электронно-ионных структур около 90 кристаллов.

### 1. Уточнение функции $\varphi(R)$ микромира по экспериментальным данным для простейших атомов и молекул

В двух молекулах  $\text{H}_2^+ p^+ \frac{e^-}{0.525} p^+$  и  $\text{H}_2 p^+ \frac{2e^-}{0.37} p^+$  (числа — расстояния в Å) все расстояния между центрами колебаний протонов,  $e^-$  и  $2e^-$  в  $e^- - e^-$  ловушках  $R_4^0 \cong 0.016$  Å

(рис. 1) известны. Из условия  $\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q_i p^+} = 0$  для центров колебаний протонов: 1)  $F_{p^+ - e^-} (0.525 \text{ Å}) = F_{p^+ p^+} (1.05 \text{ Å})$  и 2)  $F_{p^+ 2e^-} (0.37 \text{ Å}) = F_{p^+ p^+} (0.74 \text{ Å})$ .

Из равенства 1) и симметрии максимумов  $\pm \varphi_m$  в масштабе  $\lg R$  [2] следует, что функция  $+\varphi_6(\lg R)$  имеет максимум в точке  $R_{\text{max}}^{+\varphi_6} \cong 0.74$  Å. Приняв  $\varphi_{6\text{max}}(0.74 \text{ Å}) = 1$ , из равенства 2) имеем  $\varphi(0.37 \text{ Å}) = \varphi(1.475 \text{ Å}) = 0.5$ . Правильная форма максимума  $+\varphi_6(\lg R)$ , три точки которого мы установили,

должна обеспечивать выполнение условия  $\sum_{i=1}^4 F_{q_i} = 0$  для

электронов и ионов молекулы  $\text{He}_2^+ e^- \frac{e^-}{y} \text{He}^{2+} \frac{e^-}{0.54} e^- \frac{e^-}{0.54} \text{He}^{2+} \frac{e^-}{y} e^-$ . Связав ось  $\lg R$  с линейной безразмерной осью  $X$  (рис. 1), мы установили, что максимум  $+\varphi_6(\lg R)$  в виде  $\sin X$  пересекает ось  $\varphi(R_m^0) = 0$  в точках  $R_5^0 \cong 0.26$  Å и  $R_6^0 \cong 2.1$  Å, и данное условие выполняется с приличной точностью для  $y \cong R_5^0$ . Зная ширину максимума  $+\varphi_6(x)$   $\Delta X_m$  и точку  $R_2^0 \cong 0.8 \cdot 10^{-15}$  м (радиус  $p^+$  [3]), мы подобрали эмпирическую закономерность уменьшения ширины максимумов  $\Delta X_m$  с ростом  $m$ :  $\Delta X_m = \Delta X_2 - 0.3 \cdot (m - 2) = 2.1 - 0.3(m - 2)$  (рис. 1).

Зная работу отрыва электрона от протона  $P_{отр}^H = E_n = 13.6$  эВ/ $n^2$  в атоме  $H^1$ , уточним высоту максимума  $+\varphi_6$ . Электрон и  $p^+$  колеблются в атоме в асимметричных парных ловушках  $R_5^0$ , соосно синхронно сближаясь в сфере действия узкого отталкивающего их максимума  $-\varphi_5$  и удаляясь в сфере действия широкого притягивающего их максимума  $+\varphi_6$ , с максимальными кинетическими энергиями в центрах колебаний — на дне ловушек  $T_{e_{max}}^- = m_e \cdot V_{e_{max}}^2 / 2 = 1837 \cdot T_{p_{max}}^+$ , согласно равенству импульсов  $m_{p^+} \cdot V_{p_{max}}^+ = m_{e^-} \cdot V_{e_{max}}^-$  и  $m_{p^+} = 1837 \cdot m_{e^-}$  [2]. На расстоянии  $R_{p^+e^-} = R_5^0$  потенциальная энергия атома  $H^1$   $U^H(R_5^0) = 0$ . В моменты остановки колеблющихся друг от друга  $p^+$  и  $e^-$  вся их кинетическая энергия перекачивается в потенциальную

$$T_{e_{max}}^- = U^H(R_5^0 + R_{e_{max}}^{y^0}) \cong q_{e^-}^2 \cdot \int_{R_5^0}^{R_5^0 + R_{e_{max}}^{y^0}} +\varphi_6(R) dR -$$

работу против силы (1) их притяжения (рис. 2). Если с момента остановки  $p^+$  и  $e^-$  продолжить работу сил растяжения диполя  $p^+e^-$  до длины  $R_6^0$ , когда сила их притяжения уменьшается до нуля, то потенциальная энергия атома  $H^1$  становится максимальной

$$U_{p^+e^-}^H(R_6^0) = q_{e^-}^2 \cdot \int_{R_5^0}^{R_6^0} +\varphi_6(R) dR = T_{e_{max}}^- + \frac{13.6 \text{ эВ}}{n^2}. \quad (2)$$

Амплитуда максимального удаления электрона от дна ловушки  $R_{e_{max}}^{y^0}$  с ростом квантового числа  $n = 1, 2, 3, \dots$  должна закономерно возрастать. Эмпирический подбор этой закономерности, согласующейся с энергетической закономерностью (2)

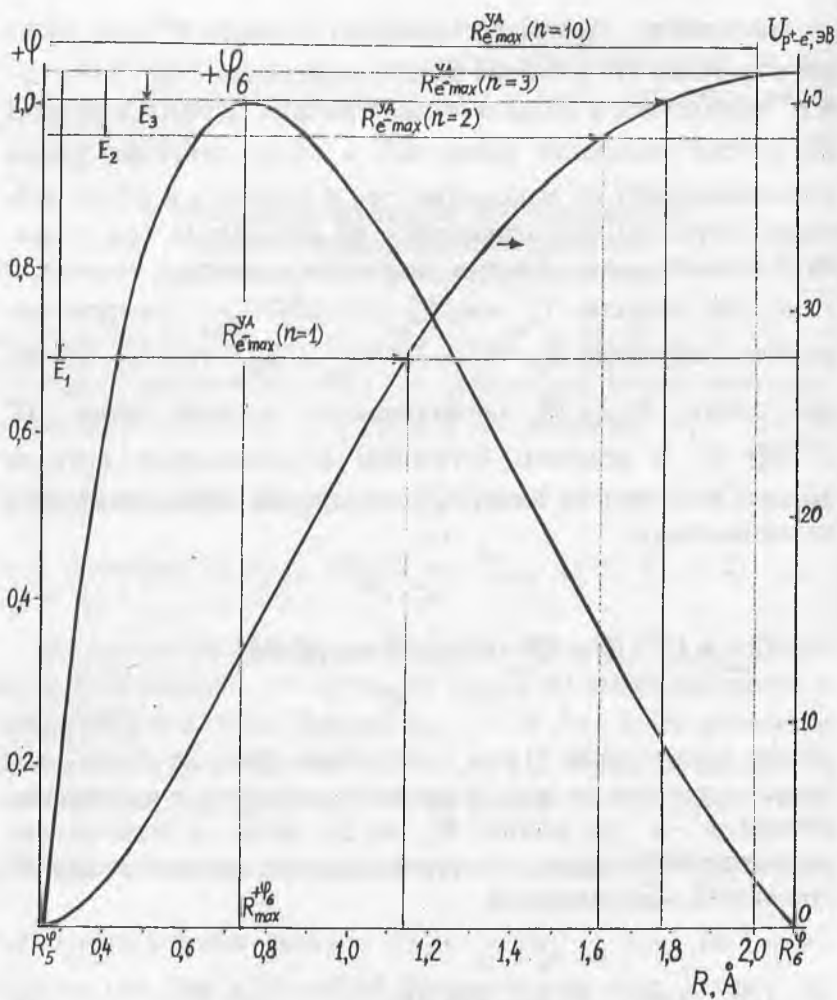


Рис. 2. Вид максимума  $+\varphi_6(R)$  в линейной шкале расстояний  $R$  (величина  $+\varphi_{6\max}$  принята за 1) и потенциальная энергия атома  $H^1$

$$U_{p^+e^-}(R) = q_e^2 \cdot \int_{R_5^\varphi}^R +\varphi_6(R) dR \text{ — в сфере его действия.}$$

$$\int_{R_5^{\phi} + R_{e_{\max}^{\phi}}}^{R_6^{\phi}} +\varphi_6(R) dR = \frac{13.6 \text{ эВ}}{n^2 \cdot q_e^2},$$

дает следующее выражение

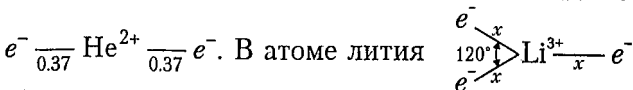
$$R_{e_{\max}^{\phi}}(n) \cong (R_6^{\phi} - R_5^{\phi}) \cdot \left[ 1 - \frac{0.52 \text{ \AA}}{n} \right].$$

Методом графического интегрирования оценив площадь максимума  $+\varphi_6(R)$  (рис. 2) и зная, что, согласно (2), часть ее  $0.3278 \cdot S_{+\varphi_6} = 13.6 \text{ эВ}/q_e^2$  при  $n=1$ , оценим величину  $U_{p^+e_{\max}^-}^H(R_6^{\phi}) \cong 41.49 \text{ эВ}$  и  $+\varphi_{6\max} \cong 2.4 \cdot 10^{30}$ . Определим теперь

площадь максимума  $+\varphi_2(R)$  (рис. 1)  $S_{+\varphi_2} = \int_{R_1^{\phi}}^{R_2^{\phi}} +\varphi_2(R) dR$  при

$\varphi_{2\max} = 1$  и, зная величину  $U_{e^-e^+}(R_2^{\phi}) = 1.022 \text{ МэВ}$  для диполя  $e^- - e^+$  в парных ловушках  $R_1^{\phi}$  частицы вакуума, настоящую величину  $+\varphi_{2\max} \cong 8.7 \cdot 10^{40}$ . Полагая, что величины максимумов  $\pm \varphi_m$  убывают с ростом их номера  $m$  по экспоненциальному закону [2], из равенства  $+\varphi_{6\max} = +\varphi_{2\max} \cdot \exp[-k \cdot (X - 1.064)]$  оценим коэффициент  $k = 4.052$  и уточним аналитическое выражение функции  $\varphi(X)$  в [2] (рис. 1).

Зная структуру молекулы  $H_2 p^+ \frac{1}{0.37} 2e^- \frac{1}{0.37} p^+$ , установим зарядово полярно-симметричную ей структуру атома He



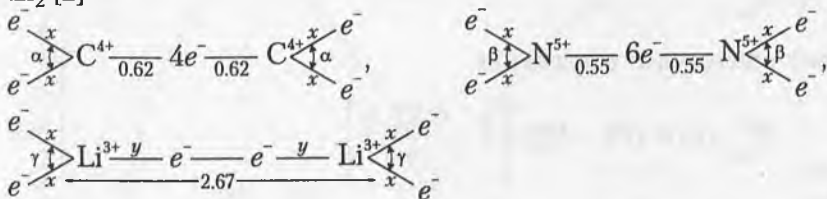
расстояния  $x$  оцениваются из условия равенства сил

$$F_{e^-Li^{3+}}(x) = \sqrt{3} \cdot F_{e^-e^-}(\sqrt{3} \cdot x)$$

ИЛИ

$$\sqrt{3} \cdot \varphi_6(x) = \varphi_6(\sqrt{3} \cdot x),$$

выполняемого при  $x \cong 0.39 \text{ \AA}$  (рис. 2). В молекулах  $C_2$ ,  $N_2$  и  $Li_2$  [2]



оценка неизвестных расстояний и углов из условия

$$\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q,q} = 0 \text{ требует привлечения компьютера.}$$

## 2. Несостоятельность вероятностно-волнового уравнения Шредингера квантовой химии

Физика, как известно, является наукой о силах [5]. В соответствие с этой абсолютно правильной установкой аксиоматическая физика определяет электронно-ядерные структура атомов, молекул и кристаллов, исходя только из уни-

версальных силовых законов типа (1) и условия  $\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q,q} = 0$

для центров колебаний зарядов в ловушках. В современной квантовой химии принято, что распределение электронов в атомах, молекулах, кристаллах описывается **несиловым** стационарным уравнением Шредингера

$$(\hat{T} + \hat{U}) \Psi = E \Psi, \quad (3)$$

имеющим энергетическую и вероятностно-волновую составляющие. Согласно (3), полная энергия атома  $H^1$   $E_n = T_{e^-} + U_{p^+e^-} = 13.6 \text{ эВ}/n^2$ . Однако в разделе 1 мы показали, что  $E_n$  — работа отрыва электрона — является, согласно (2), лишь частью полной энергии атома  $U_{p^+e^-}^{\max} \cong 41.49 \text{ эВ}$  (рис. 2), т. е. уравнение (3) должно иметь вид

$$(T_{e^-} + E_n) \Psi = U_{p_{e_{\max}}}^H \Psi.$$

Причина допущенной путаницы — отсутствие в чисто формальной квантовой механике анализа физического, геометро-динамического смысла используемых понятий, незнание причин квантования частот и энергий колебаний микрообъектов, вызванных незатухающими колебаниями частиц  $e^- - e^+$  сверхплотной ( $\sim 2.5 \cdot 10^{15}$  кг/м<sup>3</sup>) сверхтекучей при 0 К (т. е. не оказывающей никакого сопротивления нерелятивистским объектам) среды вакуума [2].

Понятие кинетической энергии  $T = m \cdot \vec{V} \cdot \vec{V} / 2 = \vec{p} \cdot \vec{p} / 2m$  вводилось в классической физике, как динамическая характеристика центра масс объекта, к которому приложены векторы скорости  $\vec{V}$  и импульса  $\vec{p} = m \cdot \vec{V}$ . Центр масс электрона совпадает с центром его заряда, вокруг которого по круговой спиральной траектории с радиусом большой окружности спирали  $R_{e^-} \cong 5 \cdot 10^{-19}$  м вращается со скоростью  $\sim 1.7 \cdot 10^6$  шар кванта массы [2]. В квантовой механике эту абсолютно стабильную частицу — квант заряда размазали вместе с массой  $m_{e^-}$ , зарядом  $q_{e^-}$ , внутренним моментом импульса — спином  $\vec{S}_{e^-} = m_{e^-} \cdot \vec{V}_{R_{e^-}} \times \vec{R}_{e^-} / 2$  (природа которых была неизвестна) по произвольно заданному объему  $V_a$  атома. Никаких физических сил, осуществляющих в атоме эту мистическую трансформацию почти точечного электрона в облако плотности вероятности  $|\Psi|^2$  (и задающих границы объема  $V_a$ ), при этом не дается, т. е. более чем странная метаморфоза электрона в атоме происходит лишь в головах теоретиков. Если в каждый момент времени  $e^-$  с ненулевой вероятностью находится в любой из непрерывного бесконечного множества точек объема его облака  $V_{e^-}$ , то каждая из этих точек содержит бесконечно малые части массы, заряда, спина и импульса  $\vec{p}$  электрона, что физически абсурдно. В абсурдистской квантовой механике физический вектор  $\vec{p}$  подменяется математической конструкцией  $\hat{p} = -i\hbar \cdot \partial / \partial R$  [6], не имеющей с этим вектором ничего общего. В [2] мы показали, что мнимое «число»  $i = \sqrt{-1}$  является следствием аксиомы умноже-

ния  $(-a) \cdot (-b) = -c$  или  $(-1) \cdot (-1) = -1$ . Однако только полярно-симметричная ей аксиома  $(-a) \cdot (-b) = +c$  применима к описанию физической реальности времени. Символ  $\partial/\partial R$  сам по себе в отрыве от величины, на которую он действует, никакого физического, да и математического, смысла не имеет. Понятие скаляра кинетической энергии  $T_{e^-} = \vec{p} \cdot \vec{p} / (2m) = p^2 / (2m)$  было некорректно подменено конструкцией  $T_{e^-} = -[\hbar^2 / (2m_{e^-})] \cdot \partial^2 \Psi / \partial R^2$ , являющейся чисто статической характеристикой одной из бесконечного множества точек объема  $V_{e^-}$ , тогда как энергия  $T_{e^-}$  служит динамической характеристикой центра масс всего электрона.

При определении потенциальной энергии атома  $H^1 U_{p^+e^-}$  в (3) используется кулоновская сила (1) для макромира

$$F_{p^+e^-} = q_{e^-}^2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon_0)^{-1} / R_{p^+e^-}^2.$$

Под действием ее почти точечные свободные  $p^+$  и  $e^-$  должны скатываться при  $R_{p^+e^-} \rightarrow 0$  на дно одной бесконечно глубокой ловушки  $U_{p^+e^-} = -q_{e^-}^2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon_0)^{-1} / R_{p^+e^-}$  [6]. Поскольку в современной физике на лептон электрона до расстояния  $\sim 10^{-18}$  м (начало действия поля слабых сил [5, 6]) никакие силы, кроме кулоновской, не действуют,  $p^+$  должен поглотить  $e^-$ . Однако размер атома  $H^1$  порядка 1 Å говорит о наличии силы, препятствующей их сближению. Вместо поиска этой реально действующей силы (сфера действия максимума  $-\phi_5$  в (1) у нас (рис. 1)) создатели квантовой механики «забывают», что кулоновской силе им нечего противопоставить, и привлекают в качестве псевдообъяснения трактуемое в духе абсурда соотношение  $\Delta p_{e^-} \cdot \Delta R_{e^-} = \hbar$  неопределенности, связывающее на самом деле не разбросы импульса и координат электрона, а амплитудные значения  $p_{e^- \text{max}}$  на дне ловушки и  $R_{e^- \text{max}}^{y\partial}$  в момент остановки колеблющегося электрона (рис. 2)  $p_{e^- \text{max}} \cdot R_{e^- \text{max}}^{y\partial} = \hbar$  при  $n = 1$  — квантовое условие абсолютно упругого (без потерь энергии) взаимодействия с незатухающими колебаниями частиц сверхплотной среды вакуума [2, 7]. Это условие действует на  $p^+$  и  $e^-$  и до их сближения и потому никак не может объяснить появление силы, противо-

положительной кулоновской. Совершенно нелеп вывод [6] о том, что рост кинетической энергии  $T_e$ - ускоряемого кулоновской силой к протону электрона с уменьшением  $R_{p^+e^-}$  якобы мешает, а не помогает электрону упасть на протон. Итак, вся энергетическая составляющая (3) и формально, и физически абсолютно несостоятельна.

Вероятностно-волновая идеология квантовой механики является следствием формального, нефизического истолкования результатов рассеивания электронов двумя близкими узкими щелями. Полная аналогия картин рассеивания электронов и фотонов заставила де Бройля приписать электрону свойства макроволны, т. е. способность ее проходить сразу через две макрощели и интерферировать после рассеивания ими двум ее частям. Однако физики не обратили внимания на принципиальную разницу: рассеянная макрощелями макроволна интерферирует на всей площади экрана, а каждый рассеянный  $e^-$  всегда регистрируется только в одной точке экрана весь целиком [8], что ясно свидетельствует о том, что никакого размывания его в облако со свойствами макроволны нет. Вопрос «почему волна электрона, проходящая сразу через две щели, не поглощается частично металлом между щелей?» — не имеет ответа.

Волна, как известно,— это процесс распространения по эстафете в большом коллективе упруго связанных частиц энергии их колебаний относительно неподвижных центров. Волны, в отличие от частиц, не переносят массу, заряд, импульс и не имеют этих характеристик частиц. Сочтя  $e^-$  волной, его тем самым лишили массы, заряда, спина и импульса. Фотон является волновым возбуждением колебаний растяжения-сжатия диполей  $e^-e^+$  частиц вакуума, ортогональных направлению распространения этого возбуждения среды вакуума со скоростью  $C$  [2]. Под действием незатухающих колебаний частиц этой среды с частотой  $\nu_0$  движущийся в вакууме электрон также вынужден колебаться с частотой, кратной  $\nu_0$ , ортогонально скорости его движения  $\vec{V}_{e^-}$ . Силовые взаимодействия поперечных колебаний электрона и диполей  $e^-e^+$  фотона с квантованными колебаниями

атомных электронов металла у щелей аналогичны, как и результаты рассеивания их на квантованные углы с максимальной вероятностью.

И  $e^-$ , и фотон всегда проходят только через одну щель. За время ее прохождения они возбуждают в структуре межзонных электронов металла продольную волну [2, 4], распространяющуюся ко второй щели. Когда следующие  $e^-$ , фотон проходят через последнюю, они взаимодействуют с колебаниями электронов этой волны, т. е. на процесс их рассеивания прохождение через соседнюю щель предыдущих электрона, фотона оказывает непосредственное влияние, ошибочно трактуемое ныне, как интерференция раздвоившегося электрона, фотона с самим собой. Если щели прорезать не в металле, а в хорошем диэлектрике, где волны в структуре межзонных электронов затухают очень быстро, то влияние прохождения электрона, фотона через одну щель на прохождение следующих электрона, фотона через соседнюю щель практически исчезнет.

Применение теории вероятности для описания поведения больших коллективов частиц или больших чисел их силовых взаимодействий вполне оправдано. Но для описания одиночной частицы аппарат этой теории был применен совершенно безосновательно из-за неспособности формально, нефизически мыслящих теоретиков дать классическое, т. е. геометрико-динамическое объяснение необычных результатов взаимодействий микрообъектов при активном влиянии на них среды вакуума, само существование которой отрицалось. Подмена реального электрона математической функцией  $\Psi$  знаменовало начало скатывания физики в болото непродуманных абстракций, абсурдных представлений о микромире, плоды которого в полной мере пожинает современная кристаллохимия.

### 3. Заблуждения современной и общие представления аксиоматической кристаллохимии

Присущие всем школам структурной химии Полинга, Гиллеспи, Лебедева и т. д. фундаментальные заблуждения заключаются:

1) в размазывании валентных электронов в облака плотности вероятности в молекулах и кристаллах;

2) в экстраполяции на микромир кулоновской зависимости силы от расстояния;

3) в том, что основные ковалентные и ионно-ковалентные связи рассматриваются как результат частичного перекрывания 2-х, 4-х или 6-ти, т. е. только четного числа атомных облаков-орбиталей электронов;

4) в том, что подавляющее большинство связей в кристаллах считают смесями нескольких, а то и всех чистых типов связей: ионной, ковалентной, металлической, водородной, ван-дер-ваальсовской (ВДВ) и донорно-акцепторной [9].

Поскольку чисто ионная связь не реализуется ни в одном из известных кристаллов [9], она представляет умозрительную абстракцию. Кулоновское отталкивание валентных электронов почему-то не мешает им спариваться между ионами. Отсутствие реальных некулоновских сил взаимодействия электронов и ионов вынудило кристаллохимиков подгонять под экспериментальные данные громоздкие теоретические конструкции, физический смысл которых либо весьма расплывчат, либо вообще не ясен. Каждый исследователь ныне волен смешивать  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -облака атомных электронов в кажущиеся правильным ему гибридные облака-орбитали и затем также субъективно смешивать чистые типы связей в гибриды, наиболее с его точки зрения соответствующие совокупности экспериментальных данных. Из этого махрового субъективизма естественно вытекает множество разных оценок ионных радиусов, эффективных зарядов и координационных чисел ионов, степеней ионности связей, электроотрицательностей и т. д.

Общепринято, что атомы V—VII групп таблицы Менделеева в молекулах, кристаллах захватывают валентные электроны атомов I—IV групп, становясь ионами  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $P^{3-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ . Это заблуждение осознано авторами [10, 11], справедливо считающими, что атомы всех групп в молекулах, кристаллах отдают в связи валентные электроны, становясь ионами  $N^{3+}$ ,  $O^{2+}$ ,  $F^+$  и т. д. Однако и у них перекрывающиеся облака—орбитали валентных электронов не отрываются полностью от атомов, что обуславливает эффективные заряды ионов, фактически сохраняя в связях свою атомную форму, т. е. говорить о превращении атомов в ионы при сохранении вероятностно-волновой идеологии не приходится. Беспомощность современной кристаллохимии ярко иллюстрирует объяснение ею природы связей в таком наиболее, пожалуй, изученном и простом кристалле, как кремний. Хотя сверхчистый кремний представляет серо-голубой металл с высокой электро- и теплопроводностью [12], а длина Si—Si связи 2.32 Å значительно больше длины ковалентной S—S связи 2.10 Å (т. е. ковалентная Si—Si связь должна быть не длиннее 2 Å), считается, что эта связь ковалентна. Но тогда чистый кремний должен быть отличным диэлектриком!

Относительно природы металлической связи существует по меньшей мере два разных представления:

1) валентные электроны атомов металла становятся свободными, т. е. почти точечными и свободно мигрируют между ионами (электронный газ);

2) эти электроны не отрываются от атомов, осциллируя между всеми соседними атомами и слабо прекрываясь на короткое время с их орбиталями [9].

Какие силы удерживают ионы в строго определенных позициях в хаосе электронного газа в 1) непонятно, да и считать свободными электроны в непосредственной близости от электронов ионных остовов невозможно. Идея 2) непрерывного переключения валентных орбиталей атомов на 6—12 связей не подкреплена силами, вынуждающими их постоянно разрывать возникающие связи. Расстояния между атома-

ми многих металлов столь велики (4–6 Å), что орбитали практически не перекрываются, хотя металлическая связь достаточно сильна.

В аксиоматической кристаллохимии все электроны в атомах, молекулах, кристаллах остаются почти точечными, а валентные электроны отрываются из атомных ловушек при сближении атомов, захватываясь в новые межзонные ловушки, на дне которых силы всех  $e^-e^-$  и  $e^-$ -ядерных взаимодействий одиночного электрона ( $f=1$ ) или компактного электронного комплекса  $fe^-$  ( $f=2, 3, 4, 5, 6$ ) на базе  $e^-e^-$  ловушек  $R_4^{\Phi} \cong 0.016 \text{ \AA}$  (рис. 1) взаимно скомпенсированы

$$\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q,fe^-} = 0. \text{ Когда } fe^- \text{ захватывается между двумя ионами,}$$

реализуется линейная  $A^{n+} — fe^- — B^{m+}$  связь, где  $n, m$  — числа отданных в связи валентных электронов ионов. В связях этого типа  $fe^-$  колеблется в ловушке вдоль оси связи. Поэтому, когда в структуре  $fe^-$  всех линейных связей кристалла возбуждаются продольные волны тока, переносящие его энергию, то они очень быстро затухают, теряя энергию на возбуждение тепловых колебаний ионов. И, наоборот, тепло плохо распространяется в кристаллах, все связи которых линейные, т. к. энергия колебаний ионов эффективно перекачивается в энергию колебаний межзонных  $fe^-$  (теплопроводность этих кристаллов  $\rho_T$ , обратное теплопроводности, велико).

Чем больше заряды  $n+, m+$  ионов и  $f-$  комплексов  $fe^-$  линейной связи, тем, согласно (1), она сильнее и короче. В  $A^{n+} — fe^- — A^{n+}$  связях  $fe^-$  колеблется в центре связи, а в

$A^{n+} — fe^- — B^{m+}$  связях — ближе к одному из ионов. Степень смещения центра колебаний  $fe^-$  от центра линейной связи или ее ионность равна

$$\lambda_{AB} = 1 - (r_{fe^-A} / r_{fe^-B}), \quad (4)$$

где  $r_{fe^-A} \leq r_{fe^-B}$  и  $0 \leq \lambda_{AB} < 1$ . Ионность линейной связи определяется действием на  $fe^-$  в центре связи разницы сил (1):

1) притяжения его ионами  $A^{n+}$  и  $B^{m+}$ ;

2) отталкивания его ближайшими к нему электронами ионных остовов с разными радиусами и

3) притяжения ( $R > R_6^0 \cong 2.1 \text{ \AA}$ ) или отталкивания ( $R < R_6^0$ ) его ближайшими к нему  $fe^-$  других связей ионов

данной связи. Согласно условию  $\sum_{i=1}^N \vec{F}_{q_i, fe^-} \cong 0$   $fe^-$  смещается от центра связи:

1) к иону с меньшим зарядом при длине связи больше  $2 \cdot R_{\max}^{+q_6} \cong 1.48 \text{ \AA}$  (рис. 2) и к иону с большим зарядом при меньшей длине связи;

2) к иону с меньшим радиусом электронного остова и

3) к иону с большим числом связей  $K$  при расстояниях  $fe^- - fe^-$ , больших  $R_6^0$  и к иону с меньшим  $K$  при меньших расстояниях. Учет силовых взаимодействий (1)  $fe^-$  со всеми зарядами в сфере с радиусом 5–6  $\text{\AA}$  от него позволит установить величины  $\lambda_{AB}$  всех линейных связей кристалла.

Во многих кристаллах реализуются одноэлектронные и значительно реже трехэлектронные связи ( $f=1, 3$ ), игнорируемые современной кристаллохимией. Пары  $2e^-$ , треугольники  $3e^-$  и тетраэдры  $4e^-$  связей синхронно с квантованными частотами пульсируют относительно сфер с диаметрами  $R_4^0$ ,  $2R_4^0/\sqrt{3}$  и  $R_4^0 \cdot \sqrt{6}/2$  соответственно. Внутренние гравимагниты их электронов ориентированы на центры этих сфер так, что их гравимагнитное, спин-спиновое взаимодействие [2, 7] взаимно скомпенсировано уже на расстояниях  $\sim 1 \text{ \AA}$  от  $fe^-$ . В одноэлектронной линейной связи  $A^{n+} - fe^- - B^{m+}$  действие жестко ориентированного вдоль связи гравимагнита электрона компенсируется гравимагнитами окружающих эту связь других одноэлектронных связей кристалла на расстояниях порядка 10  $\text{\AA}$  (кристаллы с такими связями — диамагнетики).

В кристаллах проводниках и полупроводниках тока валентные электроны атомов захватываются в результирующие силовые ловушки в центрах объемных и плоских ионных полиэдров: тетраэдров, октаэдров, тригональных, тетрагональных и гексагональных бипирамид, тригональных призм, кубов, треугольников, квадратов, гексагонов. Комплекс  $3e^-$  в центре октаэдра золота  $Au_6^{3+}$  почти не взаимодействует с ядрами ионов на расстоянии  $\sim R_0^0$  ( $a/2 = 2.04 \text{ \AA}$ ), но отталкивается ближайшими к нему электронами больших остовов ионов. Удаление электрона от этого центра сопровождается усилением отталкивания его электронами тех остовов, с которыми он сближается, и ослаблением отталкивания электронами остовов, от которых он удаляется. Таким образом, комплекс  $3e^-$  находится в октаэдре не в ионной, а в электронно-остовной ловушке объемной, металлической связи.

В объемных и в меньшей степени в планарных связях межионные  $fe^-$  не имеют выделенных направлений колебаний, как в линейных связях. Неупругая связь их волновых колебаний, передающихся в структурах  $fe^-$  металлов и переносящих энергию (не заряд) тока со скоростями  $(1-14) \cdot C$ , с тепловыми колебаниями ионов (связь распространения тепла в металлах с электронами ошибочна) очень слаба, и затухание продольных волн тока мало (удельное сопротивление току  $\rho_l < 300 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), как и затухание тепловых волн в ионной структуре ( $\rho_T < 100 \cdot 10^{-3} \text{ м}\cdot\text{К}/\text{Вт}$ ). В кристаллах-полупроводниках ионы отдают валентные электроны, как правило, и в линейные, и в планарные, объемные связи. В самом общем случае универсальное условие образования в полиэдре, состоящем из  $l_{A_i}$  ионов  $A^{n+}$  и  $l_{B_i}$  ионов  $B^{m+}$ , линейной, планарной или объемной связи  $i$ -го типа имеет вид

$$l_{A_i} \left( \frac{n_i}{K_{A_i}} \right) + l_{B_i} \left( \frac{m_i}{K_{B_i}} \right) = f_i, \quad (5)$$

где  $n_i, m_i$  — части от полных чисел  $n, m$  валентных электронов ионов, делегируемых ими в  $i$ -е связи, а  $K_{A_i}$  и  $K_{B_i}$  — числа связей  $i$ -го типа образуемых с участием этих ионов (для линейных связей  $l_{A_i} = l_{B_i} = 1$ ). Ионы отдают, конечно, не дробные числа  $n_i/K_{A_i}, m_i/K_{B_i}$  электронов во все свои связи, а лишь целые числа в часть их, но так, что условие (5) всегда выполняется для целых чисел  $f_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  для каждой связи в каждом кристалле.

В молекулярных соединениях валентность кислорода 2, а фтора — 1 [12]. Однако вследствие больших координационных чисел атомов в кристаллах атомы O и F могут становиться в них ионами  $O^{2+}, O^{4+}, O^{6+}, F^+, F^{3+}, F^{5+}$ . Для элементов 2-го, 3-го периодов таблицы Менделеева их валентности в кристаллах нечетные для нечетных групп и четные для четных групп, в результате чего электронные остовы ионов содержат четное число электронов (условие их стабильности). Для элементов следующих периодов валентности в кристаллах могут быть и четные, и нечетные ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ).

Помимо сильных линейных, планарных, объемных связей, заменивших в аксиоматической кристаллохимии существующие ионные, ковалентные, металлические, водородные (одноэлектронные) связи и все их смеси и реализуемых в сфере действия максимума  $+φ_6$  (рис. 2) для пар  $fe^- - A^{n+}$ , в сфере действия значительно более слабого максимума  $-φ_7$  (рис. 1) реализуются слабые (сотые, тысячные доли эВ) ВДВ и межслоевые связи. При сближении молекул  $H_2$  между ними образуется ВДВ связь с диаметром 2.4 Å [13]

$$p^+ - 2e^- - p^+ \dots p^+ - 2e^- - p^+$$

| ← 0.74 → | ← 2.4 → | ← 0.74 → |

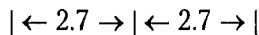
кул — на дне межмолекулярных ловушек

$$F_{p^+-p^+}^{2.4} + F_{p^+-p^+}^{3.14} + F_{p^+-p^+}^{3.88} + F_{2e^--2e^-}^{3.14} = 2 \cdot (F_{p^+-2e^-}^{2.77} + F_{p^+-2e^-}^{3.51})$$

или, согласно (1),

$$φ_7(2.4) + 6 \cdot φ_7(3.14) + φ_7(3.88) = 4 \cdot φ_7(2.77) + 4 \cdot φ_7(3.51).$$

Это равенство выполняется с хорошей точностью, свидетельствуя о правильности определения функции  $\phi(R)$  микромира (рис. 1). При сближении и удалении молекул от центров их колебаний в сфере действия слабого максимума  $-\phi_7$  возникают слабые силы отталкивания и притяжения молекулы соответственно. В межслоевой связи в мелкие ловушки этого максимума захватываются параллельные плоскости зарядов, например в кристалле фторфлогопита  $(\text{Si}^{4+}) \text{Al}^{3+} - 2e^- - \text{O}^{2+} \dots \text{K}^+ \dots \text{O}^{2+} - 2e^- - \text{Al}^{3+} (\text{Si}^{4+})$ ,



где доноры — ионы  $\text{K}^+$  — отдают  $e^-$  в связи  $\text{Al}-\text{O}$ . Одномерная ВДВ и двумерная межслоевая связи слабо проводят волны тока и имеют в сущности одну природу.

Для многих кристаллов условие (5) образования связей может выполняться для разных комбинаций целых зарядовых чисел  $n^+$ ,  $m^+$ ,  $f^-$ , типов связей (линейных, планарных, объемных), полных координационных чисел  $K$  всех связей ионов. Правильно установить эти числа и электронно-ионные структуры таких кристаллов позволяет учет всего комплекса экспериментальных данных [9, 11, 12, 14—23]: проекции атомных структур с межатомными расстояниями; величины  $\rho_B$ ,  $\rho_T$  и магнитной восприимчивости  $\chi_V$  для чистых кристаллов; твердость (растущая с ростом концентрации и чисел  $f$  связей и с уменьшением их длины); температура плавления  $T_{np}$ ; показатели оптического преломления (для полупроводников и металлов  $n \geq 2.3$ ); блеск, степень прозрачности (непрозрачность кристалла для фотонов отнюдь не означает, что межионные электроны свободны, свидетельствуя лишь о сильном поглощении энергии фотонов  $fe^-$  планарных и объемных связей). Чем шире круг кристаллов и их физических свойств, которые мы объясняем с единых позиций, тем меньше альтернативных вариантов их электронно-ионных структур. Ряд кристаллов-диэлектриков: алмаз, цинкит, сфалерит и т. д. относят к полупроводникам [14] потому, что обычно они содержат значительные концентрации примесных и собственных дефектных центров, представляющих планарные или объемные связи. Так, в самых совер-

шенных кристаллах ZnO величина  $\rho_I$  достигает  $10^{13}$  Ом·см, а в типичных кристаллах она обычно ниже (нередко значительно)  $10^{10}$  Ом·см [17]. Чтобы правильно определить электронно-ионные структуры кристаллов, нужно базироваться на физических свойствах только достаточно чистых, бездефектных кристаллов.

#### 4. Электронно-ионные структуры конкретных кристаллов

##### Проводники

**Металлы с ГЦК решеткой.** Четыре иона, принадлежащие кубу решетки, могут отдавать электроны в центры: октаэдров (ребер куба и его центра) —  $4fe^-$ , восьми тетраэдров —  $8fe^-$ , восьми граней центрального октаэдра куба —  $8fe^-$  (табл. 1). В четырех диамагнетиках с отрицательными  $\chi_V$  парамагнитные (одноэлектронные планарные и объемные) связи отсутствуют. Низкие значения  $\rho_I$  для Cu, Ag и Au свидетельствуют о захвате комплексов  $2e^-$ ,  $3e^-$  в самых проводящих октаэдрических связях. Наличие лишь четырех таких связей на куб объясняет относительно небольшие твердости и  $T_{пл}$  трех этих металлов. Значительно большее  $\rho_I$  и меньшие твердость и  $T_{пл}$  свинца объясняются захватом комплексов  $2e^-$  в менее проводящих планарных треугольных связях. Ионы  $Pb^{4+}$  в вершинах куба слабо притягиваются треугольниками  $Pb_3^{4+}$  центрального октаэдра (табл. 1) в сфере действия слабого максимума  $-\phi_7$  ( $R > 2.1 \text{ \AA}$ ) (рис. 1).

Во всех остальных металлах  $\chi_V$  положительна, т. е. имеются парамагнитные одноэлектронные планарные и объемные связи. Максимальное число таких связей — 12 в ферромагнетике никеле. Малая величина  $\rho_I$  стронция объясняется очень большим объемом куба решетки.

**Металлы с ОЦК решеткой.** Ионы щелочных металлов отдают в куб решетки всего 2 электрона. В кубе имеются центры: тетрагональных бипирамид (центры ребер и граней куба), восьми деформированных вдоль осей 3 тригональных бипирамид и двенадцати треугольников (табл. 1). Однородно распределить по этим центрам 2 электрона невозможно.

Поэтому в качестве куба для этих металлов следует брать куб со стороной  $2a$ , содержащий 8 обычных кубов. Из 16 электронов большого куба 12 захватывается на его гранях в центрах внешних граней малых кубов (тетрагональных бипирамид), а 4 электрона — в центрах четырех тригональных бипирамид центрального малого куба в тетраэдрической координации.

Два иона  $Va^{2+}$  куба отдают электроны в центры четырех треугольников в тетраэдрической координации. В группе четырех трехвалентных металлов одиночные электроны заполняют центры ребер и граней куба, обеспечивая сильные парамагнитные свойства этих металлов (табл. 1). В четырехвалентных металлах электроны захватываются на осях 3 куба в центрах восьми деформированных вдоль этих осей тригональных бипирамид. В шестивалентных металлах комплексы  $3e^-$  захватываются в центрах граней, а  $e^-$  — ребер куба.

**Металлы с гексагональной решеткой.** Каждый ион в этих металлах может делегировать электроны в центры:

1) шести октаэдров,  $fe^-$  которых связывают ионы соседних плоскостей (0001);

2) трех треугольников в той же плоскости,  $fe^-$  которых связывают ионы лишь в этой плоскости;

3) шести равнобедренных треугольников,  $fe^-$  которых связывают ионы соседних плоскостей (табл. 1).

Для вариантов 1), 2)  $f = n$ , а для 3)  $f = n/2$ . Для металлов с небольшими твердостью и  $T_{nl}$  либо все электроны ( $Tl$ ), либо часть их захвачены в  $f_3$  центрах. В твердых и тугоплавких металлах все электроны захватываются в  $f_6$  и  $f^{TP}$  центры (табл. 1). Большие значения  $\rho_I$  говорят о заполнении электронами  $f^{TP}$  или (в меньшей степени)  $f_3$  центров планарных связей. Уточненные оценки скоростей распространения волн тока в металлах приводятся в табл. 2.

**Мышьяк As** (РМЭ решетка,  $a = 4.13 \text{ \AA}$ ; твердость по Моосу 3.5;  $\chi_V = -0.53 \cdot 10^{-5}$ ; показатель оптического преломления  $n_m = 3.6$ ;  $\rho_I = 26 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $T_{nl} = 817^\circ\text{C}$ ). Ион  $As^{3+}$  отдает два электрона в центры трех сильно сплюснутых октаэдров (планарно-объемные связи) гофрированного слоя, где

Характеристики объемных и планарных связей  $fe^- - A7^+$

Решетка	Элемент	Z	Параметры решетки, Å		$\rho_l$ (298 K) [12], $10^{-6}$ Ом·см	Магнитная восприимчивость $\chi_v, 10^{-5}$	
			a	c/2		[12]	[14]
ГЦК	Cu	29	3.62		1.67	-0.97	-0.08
	Ag	47	4.09		1.59	-2.38	-0.19
	Au	79	4.08		2.35	-3.44	-0.27
	Pb	82	4.95		20.65	-1.59	-0.13
	Al	13	4.05		2.65	+2.08	+0.16
	Ca	20	5.60		4.60	+2.17	+0.16
	Pt	78	3.92		10.6	+27.9	+2.08
	Pd	46	3.89		10.8	+80.5	+6.41
	Sr	38	6.08		23.0	+3.35	+0.28
	Ni	28	3.52		6.84	ферромагнетик	
	Rh	45	3.80		4.33	+1.69	+1.28
Ir	77	3.84		5.3	+3.76	+0.31	
ОЦК	Li	3	3.51		8.55	+1.37	+0.18
	Na	11	4.23		4.2	+0.86	+0.06
	K	19	5.33		6.15	+0.58	+0.04
	Rb	37	5.59		13.5	+0.38	+0.03
	Cs	55	6.04		21.4	+0.53	+0.04
	Ba	56	5.03		50	+0.68	+0.05
	Eu	63	4.58		81.3	+1472	
	Fe	26	2.87		9.71	ферромагнетик	
	Nb	41	3.30		12.5	+23.7	+2.0
	Ta	73	3.31		12.45	+17.82	+1.42
	V	23	3.03		24.8	+3.84	+3.16
	Cr	24	2.88		12.7	+31.2	
	Mo	42	3.15		5.2	+1.23	+0.95
W	74	3.02		5.65	+7.72	+0.56	

## в металлах и их физические свойства

Твердость по Бриннелю [14, 19], МПа	$T_{пл}$ [19], °C	$n$	$f$	
400	1083	2	$2_4^{OK}$	
247.5	962	3	$3_4^{OK}$	
220	1064	3	$3_4^{OK}$	
$32.5 \pm 7.5$	327.5	4	$2_8^{TP}$	
170	660	3	$1_4^{TET}, 2_4^{OK}$	
$250 \pm 50$	842	2	$1_4^{TET}, 1_4^{OK}$	
470	1172	2	$1_8^{TET}$	
480	1554	2		
190	768	2	$1_4^{TET}, 1_4^{TP}$	
800	1453	3	$1_8^{TET}, 1_4^{OK}$	
$1165 \pm 185$	1963	4	$1_4^{TET}, 3_4^{OK}$	
$1950 \pm 250$	2410	4		
5	180.7	1	$1_4^{BP_3}, 1_{12}^{BP_4}$	
	97.8	1		
	63.8	1		
0.22	39.3	1		
	28.4	1		
42	727	2	$1_4^{TP}$	
	826	3	$1_6^{BP_4}$	
800	1535	3		
500	2477	3	$1_8^{BP_3}$	
500	3014	3		
800	1920	4	$1_8^{BP_3}$	
1060	1890	4		
1800	2617	6	$1_3^{BP_4}, 3_3^{BP_4}$	
3200	3407	6		

Решетка	Элемент	Z	Параметры решетки, Å		$\rho_l$ (298 K) [12], $10^{-6}$ Ом·см	Магнитная восприимчивость $\chi_v$ , $10^{-5}$	
			a	c/2		[12]	[14]
ГЕК	Be	4	2.28	1.79	$\perp 3.12$ ; $\parallel 3.58$	-2.40	$\parallel -0.44$ ; $\perp -0.15$
	Zn	30	2.66	2.47	$\perp 5.39$ ; $\parallel 5.59$	-1.57	$\parallel -0.14$ ; $\perp -0.10$
	Cd	48	2.98	2.81	$\perp 6.35$ ; $\parallel 7.73$	-1.91	$\parallel -0.21$ ; $\perp -0.12$
	Tl	81	3.46	2.76	18	-3.71	$\parallel -0.50$ ; $\perp -0.19$
	Mg	12	3.21	2.60	$\perp 4.22$ ; $\parallel 3.58$	+1.18	$\parallel +0.08$ ; $\perp +0.08$
	La	57	3.77	3.02	57	+6.76	+0.52
	Y	39	3.65	2.86	65	+12.07	+0.96
	Zr	40	3.23	2.57	44	+10.93	+0.89
	Hf	72	3.20	2.53	35.1	+7.05	+0.52
	Re	75	2.76	2.23	19.3	+9.59	+0.76
	Sc	21	3.31	2.63	51.4	+26.3	+2.09
	Ti	22	2.95	2.34	42	+18.2	$\parallel +1.51$ ; $\perp +1.38$
	Tc	43	2.74	2.20	22.6	+35.7	+3.10
	Ru	44	2.71	2.14	28.3	+6.64	+0.42
Os	76	2.73	2.16	8.1	+1.47	+0.12	

захватываются тетраэдры  $4e^-$ , а один электрон — в центры трех значительно менее сплюснутых октаэдров между слоями, где захватываются комплексы  $2e^-$  более слабых объемных связей (рис. 3, а).

**Графит С** (ГЕК,  $a = 2.464$  Å;  $c = 6.736$  Å; твердость 1.5;  $\chi_v = -1.42 \cdot 10^{-5}$ ;  $\rho_l^{\parallel} = 1375 \cdot 10^{-6}$ ;  $\rho_l^{\perp} = 1.38 \cdot 10^{-6}$  Ом·см;  $\rho_T^{\perp} = 0.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\rho_T^{\parallel} = 175 \cdot 10^{-3}$  м·К/Вт;  $n_m = 2.42$ ;  $T_{nn} = 3850^\circ\text{C}$ ). Ион  $\text{C}^{4+}$  отдает один электрон в плоскости (0001) в центры трех гексагонов  $\text{C}_6^{4+}$ , где захватываются комплексы  $2e^-$  (рис. 3, б), сильно связывающие ионы в этой плоскости. Связь между плоскостями (расстояние  $c/2 = 3.37$  Å) слабая межслоевая.

Таблица 1. Окончание

Твердость по Бриннелю [14, 19], МПа	$T_{пл}$ [19], °C	$n$	$f$	
1060	1287	2	2 <sub>6</sub>	
412	419.6	2		
235	321.1	2		
20	303	2	2 <sub>3</sub>	
325±25	649	2	1 <sub>3</sub> , 1 <sub>6</sub>	
363	921	3	1 <sup>TP</sup> , 1 <sub>6</sub>	
628	1528	3		
662	1855	4	1 <sup>TP</sup> , 2 <sub>3</sub>	
1600	2230	4	1 <sup>TP</sup> , 2 <sub>6</sub>	
2000	3180	5	1 <sup>TP</sup> , 3 <sub>6</sub>	
550	1541	3	2 <sub>3</sub> , 1 <sub>6</sub>	
600	1660	4	1 <sup>TP</sup> , 1 <sub>6</sub> , 1 <sub>3</sub>	
	2200	4		
2500±50	2334	6	1 <sup>TP</sup> , 4 <sub>6</sub>	
3500±50	3054	8	1 <sup>TP</sup> , 6 <sub>6</sub>	

## Полупроводники

Кремний Si, германий Ge ( $\rho_l$  — 0.1 и 46 Ом·см;  $\rho_T$  —  $6.76 \cdot 10^{-3}$  и  $16.7 \cdot 10^{-3}$  м·К/Вт;  $T_{пл} = 1410$  и  $937.6^\circ\text{C}$ ; Si—Si = 2.32 Å, Ge—Ge = 2.41 Å;  $\chi_V = -0.42 \cdot 10^{-5}$  и  $-0.71 \cdot 10^{-5}$ ;  $n_m$  — 3.42 и 3.99). Ионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  отдают по 2 электрона в 4 линейные одноэлектронные (в отличие от планарных и объемных непарамагнитные, т. к. внутренние гравимагниты электронов (спины) жестко ориентированы вдоль осей связей)

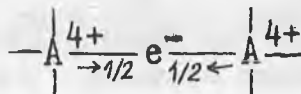


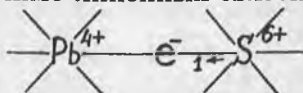
Таблица 2

Экспериментально установленные скорости  $V_l^{ion}$  распространения упругих продольных волн в ионных структурах поликристаллических металлов [14] и теоретические оценки аналогичных скоростей в их  $fe^-$  структурах  $V_l^{ion} \cong (m_{ион}/m_{fe}) V_l^{ion}$  [2, 4] с учетом данных табл. 1

Металл	Cu	Ag	Au	Pb	Al	Pt	V	Fe	Be	Zn	Mg	Ni
$V_l^{ion}, 10^3 \text{ м/с}$	4.70	3.60	3.24	2.16	6.26	3.96	6.0	5.85	12.55	4.17	5.78	5.63
$V_l^{ion}, 10^8 \text{ м/с}$	2.74	2.38	3.91	4.11	1.86	14.2	5.62	6.0	1.04	2.50	2.58	6.08

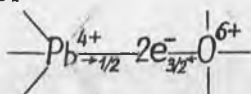
связи и по 2 электрона в центры четырех тетраэдров  $A_4^{4+}$  (рис. 3, в).

Галенит  $PbS$  (КУБ,  $a = 5.93 \text{ \AA}$ ; твердость 2.5;  $n_\infty = 4.0$ ;  $\rho_l \cong 0.6 \text{ Ом·см}$ ;  $\rho_T = 385 \cdot 10^{-3} \text{ м·К/Вт}$ ;  $T_{nl} = 1114^\circ\text{C}$ ;  $\chi_V = -0.3 \cdot 10^{-5}$ ). Помимо линейных связей



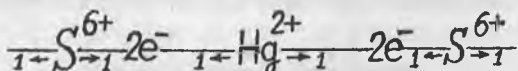
в кристалле образуются кубические связи (рис. 3, г).

Глёт (плюмбоксит)  $PbO$  (твердость 2–2.5;  $n = 2.62$ ;  $T_{nl} = 890^\circ\text{C}$ ;  $\chi_V = -0.18 \cdot 10^{-5}$ ;  $Pb-O = 2.30 \text{ \AA}$ ). В вафельных слоях ионы связывают



линейные связи, а ион  $Pb^{4+}$  отдает два электрона в центры четырех немного сплюснутых тетраэдров  $Pb_4^{4+}$  между слоями (рис. 3, д).

Киноварь  $HgS$  ( $K_{Hg} = 2S$ ,  $K_S = 2H + 6S_3$ ,  $\rho_l \cong 55 \text{ Ом·см}$ ; твердость 2–2.5;  $n_o = 2.905$ ,  $n_e = 3.256$ ;  $T_{nl} = 345^\circ\text{C}$ ;  $\chi_V = -0.19 \cdot 10^{-5}$ ;  $Hg-S = 2.535 \text{ \AA}$ ). Ион  $S^{6+}$  отдает два электрона в две линейные



связи цепочки, а четыре остальных — в центры шести тре-

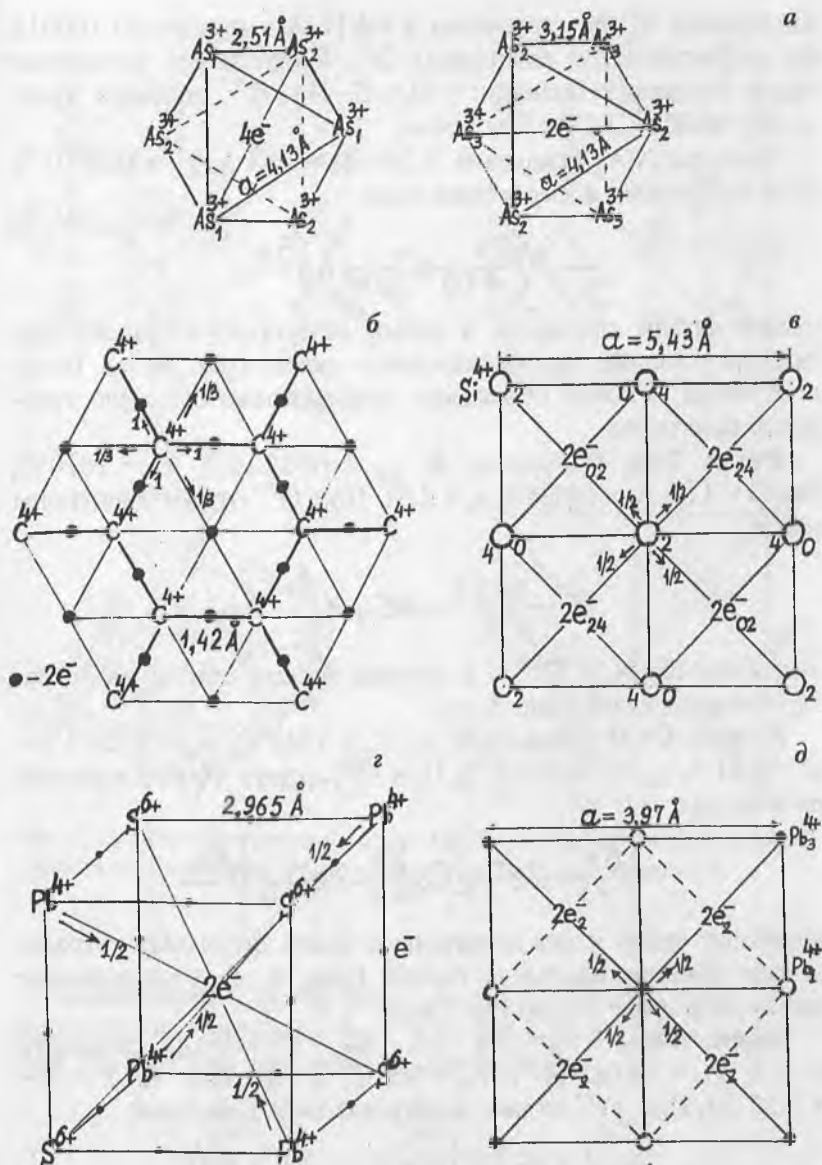
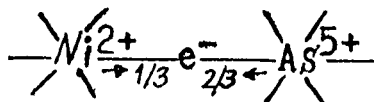


Рис. 3. Электронно-ионные структуры объемных и планарных связей в кристаллах мышьяка (а), графита (б), кремния (в), галенита (г), глета (д).

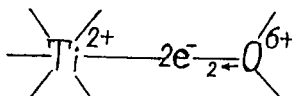
угольников  $S_3^{6+}$  со сторонами  $a = 4.17 \text{ \AA}$  в плоскости (0001), где захватываются комплексы  $2e^-$ . Треугольные планарные связи соединяют цепочки  $-Hg-S-Hg-S-$ , сообщая кристаллу свойства полупроводника.

**Никелин NiAs** (твердость 5;  $Ni-As = 2.43 \text{ \AA}$ ;  $\chi_V = 0.24 \cdot 10^{-5}$ ). Ион  $As^{5+}$  отдает в шесть линейных



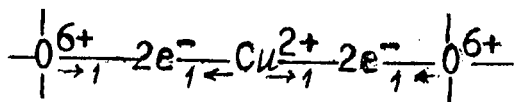
связей четыре электрона, а пятый делегирует в три планарные треугольные одноэлектронные связи, (рис. 4, а). Большие числа  $K$  ионов объясняют относительно высокую твердость кристалла.

**Рутил  $TiO_2$**  (твердость 6;  $\chi_V = +0.03 \cdot 10^{-5}$ ;  $T_{nl} = 1870^\circ C$ ;  $Ti-O = 1.96 \text{ \AA}$ ;  $n_o = 2.62$ ,  $n_e = 2.9$ ). Ион  $O^{6+}$  отдает электроны в три



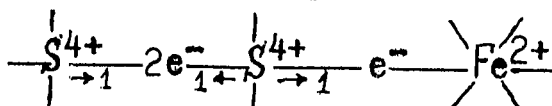
линейные связи, а  $Ti^{2+}$  — в центры восьми объемных тетраэдрических связей (рис. 4, б).

**Куприт  $Cu_2O$**  (твердость 4;  $T_{nl} = 1242^\circ C$ ;  $n_m = 2.79$ ;  $Cu-O = 1.84 \text{ \AA}$ ;  $\chi_V = -0.13 \cdot 10^{-5}$ ). Ион  $O^{6+}$  отдает четыре электрона в четыре



линейные связи и два электрона в шесть объемных тетрагонально-бипирамидальных связей (рис. 4, в), соединяющих две независимые структуры  $Cu_2O$ .

**Пирит  $FeS_2$**  ( $K_S = 3Fe + 1S$ ,  $K_{Fe} = 6S + 8Fe_4$ ; твердость 6–6.5;  $\chi_V = +0.042 \cdot 10^{-5}$ ;  $T_{nl} = 689^\circ C$ ;  $S-S = 2.10 \text{ \AA}$ ;  $Fe-S = 2.26 \text{ \AA}$ ). Ион  $Fe^{2+}$  отдает электроны не в линейные



связи, а в центры восьми тетраэдров  $Fe_4^{2+}$  (рис. 4, г).

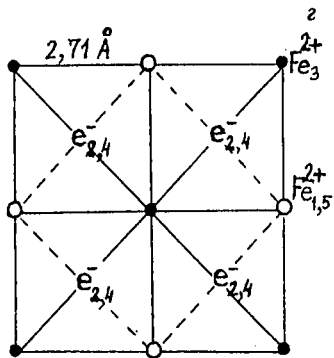
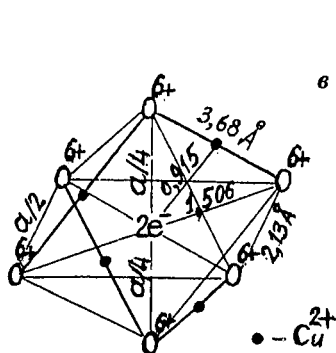
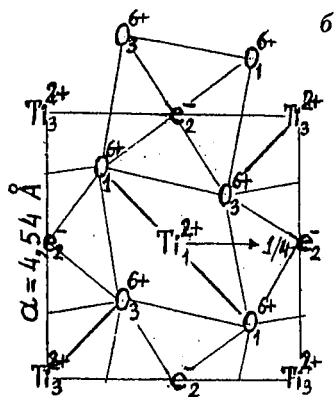
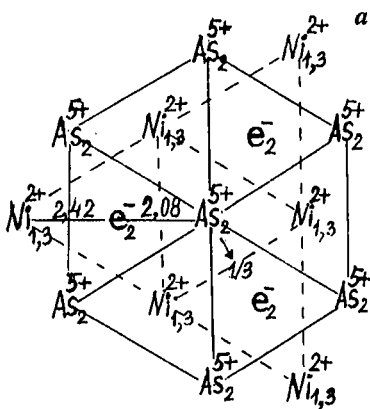
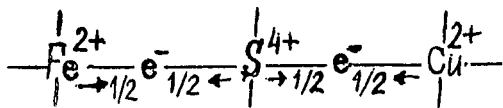


Рис. 4. Электронно-ионные структуры объемных и планарных связей в кристаллах никелина (а), рутила (б), куприта (в), пирита (г).

Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  ( $K_{\text{Cu}} = K_{\text{Fe}} = 4S$ ,  $K_S = 2\text{Cu} + 2\text{Fe} + 4S_4$ ; диамагнетик; твердость 3–4;  $\text{Cu-S} = 2.32 \text{ \AA}$ ;  $\text{Fe-S} = 2.2 \text{ \AA}$ ). Ион  $S^{4+}$  дает два электрона в линейные



связи и два электрона в центры четырех тетраэдров  $\text{Si}_4^{4+}$  (рис. 5, а).

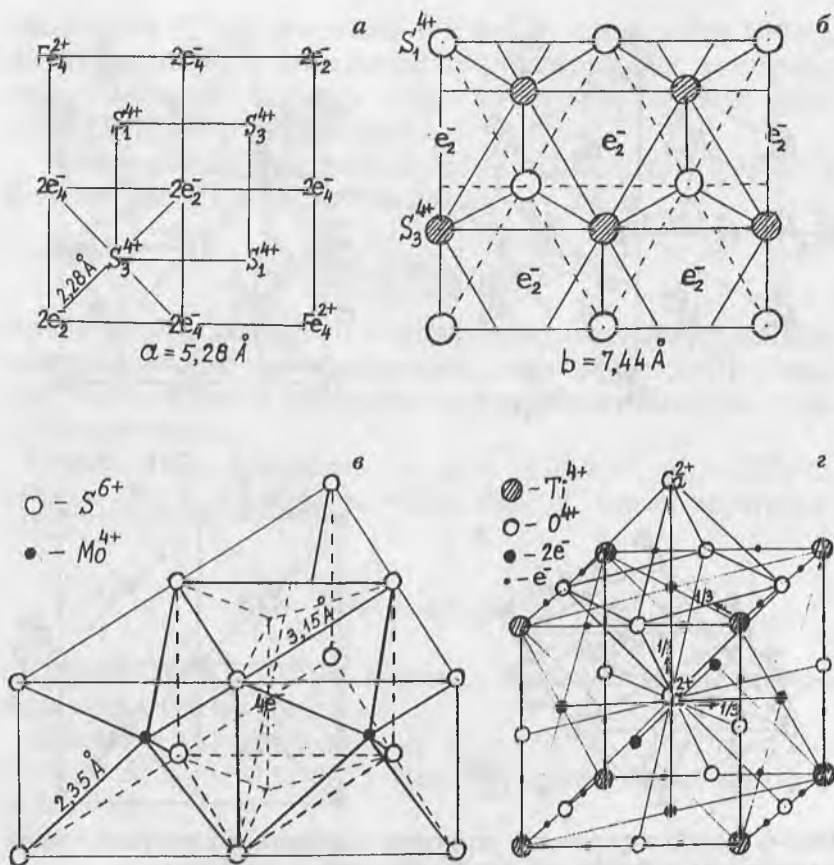
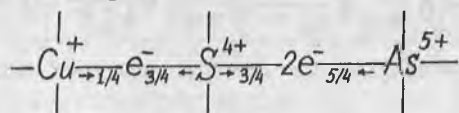


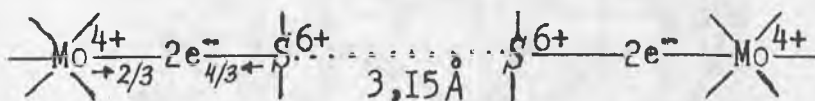
Рис. 5. Электронно-ионные структуры объемных связей в кристаллах халькопирита (а), энаргита (б), молибденита (в), перовскита (з).

Энаргит  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  ( $K_{\text{Cu}} = K_{\text{As}} = 4S$ ,  $K_S = 3\text{Cu} + 1\text{As} + 6S_6$ ; твердость 3;  $\text{As}-\text{S} = 2.23 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu}-\text{S} = 2.32 \text{ \AA}$ ). Ион  $\text{S}^{4+}$  отдает три электрона в четыре линейные



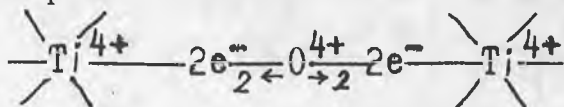
связи, а один электрон — в центры шести искаженных октаэдров  $S_6^{4+}$  (рис. 5, б).

**Молибденит  $MoS_2$**  (твердость 1.5;  $T_{nl} = 1185^\circ C$ ;  $\rho_I^\parallel \cong 10^3 \cdot \rho_I^\perp$ ;  $\chi_V = -0.23 \cdot 10^{-5}$ ;  $n = 2.71$ ;  $Mo-S = 2.35 \text{ \AA}$ ). Ион  $S_6^{6+}$  отдает четыре электрона в три линейные связи



и 2 электрона в центры трех тригональных призм  $S_6^{6+}$  (рис. 5, в). Призматические слои связывают слабые межслоевые связи.

**Перовскит  $CaTiO_3$**  (твердость 5.5–6;  $n = 2.34$ ; диамагнетик;  $T_{nl} = 1960^\circ C$ ;  $Ca-O = 2.70 \text{ \AA}$ ,  $Ti-O = 1.92 \text{ \AA}$ ). Ион  $Ti^{4+}$  отдает электроны не в линейные



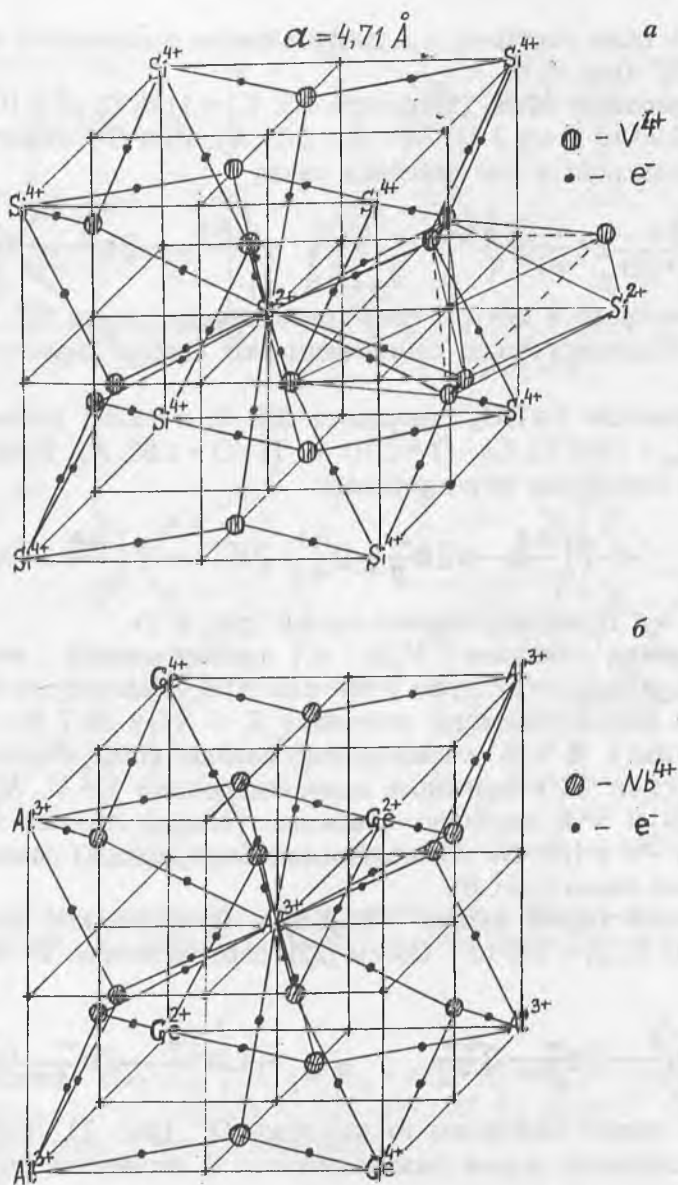
связи, а в 12 октаэдрических связях (рис. 5, г).

**Силицид ванадия  $V_3Si$  и алломогерманат ниобия  $Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$**  (структуры  $\beta-W$  или F15; температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 17$  и  $20.7 \text{ K}$ ; парамагнетики). В куб элементарной ячейки ионы отдают 30 электронов: 24 в линейные одноэлектронные  $Si-V$ ,  $Al-Nb$ ,  $Ge-Nb$  и 6 в планарно-объемные (сильно сжатые вдоль осей  $V-V$  и  $Nb-Nb$  гексагональные бипирамиды) одноэлектронные связи (рис. 6).

**Иттрий-барий купрат  $YBa_2Cu_3O_7$**  (ромбическая фаза I;  $T_c = 93 \text{ K}$ ;  $\rho_I \cong 200 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [22], парамагнетик). В линейные



связи отдают электроны только ионы  $O^{4+}$  (рис. 7). Электроны остальных ионов захватываются в незанятые ионами кислорода и меди позиции в центрах октаэдров  $Ba_2^+O_4^{4+}$ ,  $Ba^{2+}Y^{3+}O_4^{4+}$ , и тетрагональных бипирамид четырех типов (одноэлектронные объемные связи). При отсутствии в плос-



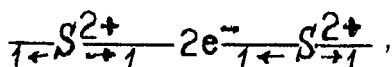
**Рис. 6.** Электронно-ионные структуры кристаллов со структурой F15  $V_3Si$  (а) и  $Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$  (б).



кости (001) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  одного из двух ионов  $\text{O}^{4+}$  реализуется ромбическая фаза II  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  и температура  $T_c$  снижается до 60 К [23]. При этом электроны двух, лежащих выше и ниже по оси  $C$  этого иона, объемных связей не могут находиться в центрах асимметричных полиэдров  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_3^{4+}$  захватываясь в комплексы  $2e^-$  в позиции этого иона в центре тетрагональной бипирамиды  $\text{Cu}_2^{2+}\text{Ba}_4^{2+}$  (рис. 7). При удалении и второго иона  $\text{O}^{4+}$  в этой плоскости образуется тетрагональная фаза  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , не обладающая свойством сверхпроводимости [23]. Позиции двух отсутствующих ионов занимают комплексы  $2e^-$ , а четыре электрона выше и ниже их отсутствуют. Ясно, что именно октаэдры  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_4^{4+}$  с одиночными электронами в их центрах обеспечивают сверхпроводимость ромбических структур при  $T < T_c$ , когда векторы внутренних моментов импульса, спинов этих электронов ориентируются попарно антипараллельно на расстояниях около 4 Å, а не  $10^3$ – $10^4$  Å, как предполагается в общепринятой ныне ошибочной теории Бардина–Купера–Шриффера (кристаллы становятся диамагнетиками). Никакого выталкивания магнитного поля из сверхпроводника нет, так как полей в природе не существует [2, 4].

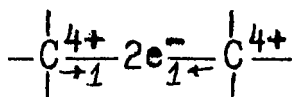
#### Диэлектрики

**Сера  $\alpha$ -S** ( $\rho_I = 2 \cdot 10^{17}$  Ом·см;  $n_m = 2.04$ ,  $n_p = 1.96$ ). В кольцах  $S_8$  связь линейная ( $S-S = 2.1$  Å)



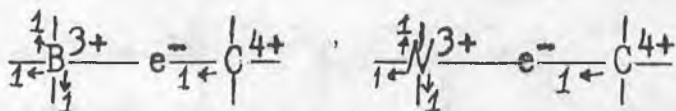
а между кольцами — слабая ВДВ связь.

**Алмаз C** (твёрдость 10;  $n_m = 2.15$ ,  $n_p = 1.81$ ; работа отрыва  $e^-$  связи или ширина запрещенной зоны  $E_g = 5.48$  эВ;  $C-C = 1.54$  Å). Величину  $\rho_I > 10^{15}$  Ом·см совершенных кристаллов с линейными



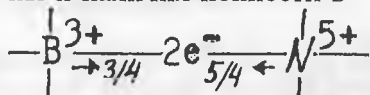
связями наиболее сильно снижают вакансии атомов, представляющие объемные связи — тетраэдры  $4e^-$  в центрах тет-

раздров  $C_4^{4+}$ . Эти дефекты и примесные одноэлектронные связи



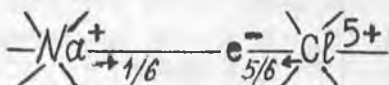
уменьшают твердость алмаза.

**Нитрид бора BN** (твердость 9;  $B-N = 1.565 \text{ \AA}$ ). Вследствие большей длины и наличия ионности в



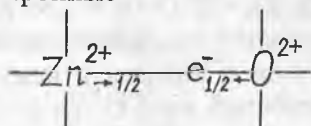
связи она заметно слабее на разрыв  $C-C$  связи в алмазе.

**Галит NaCl** (твердость 2;  $n_D = 1.54$ ;  $Na-Cl = 2.81 \text{ \AA}$ ). Слабые на разрыв заметно ионные связи



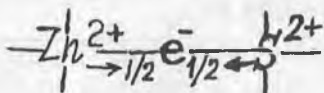
имеют большую работу отрыва электрона  $E_3 = 8.9 \text{ эВ}$ .

**Цинкит ZnO** (твердость 4;  $\rho_I \cong 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [17];  $\chi_V = -0.32 \cdot 10^{-5}$ ;  $n = 2.02$ ,  $T_{nl} = 1975^\circ\text{C}$ ;  $Zn-O = 1.97-1.99 \text{ \AA}$ ). В кристалле реализуются одноэлектронные



связи. Наиболее сильно снижают  $\rho_I$  кристаллов вакансии  $O$  — комплексы  $2e^-$  в центрах тетраэдров  $Zn_4^{2+}$ .

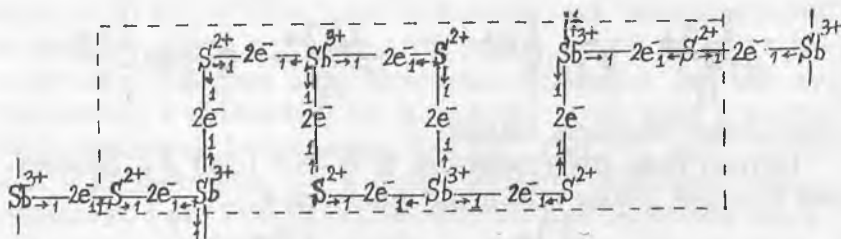
**Сфалерит, вюртцит ZnS** (твердость 3.5–4;  $n = 2.35-2.5$ ;  $\chi_V = -0.11 \cdot 10^{-5}$ ;  $T_{nl} = 1830^\circ\text{C}$ ;  $Zn-S = 2.34 \text{ \AA}$ ). Наличие прозрачных кристаллов [16, 18] заставляет предполагать присутствие лишь линейных связей



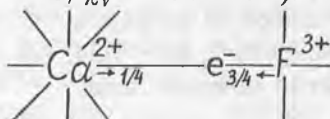
заметно менее ионных, чем  $Zn-O$  связи.

**Антимонит  $Sb_2S_3$**  ( $K_{Sb} = 3S$ ;  $K_S = 2Sb$ ; твердость 2;  $T_{nl} = 546^\circ\text{C}$ ;  $\rho_I^{||b} \cong 3 \cdot 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $\rho_I^{||c} \cong 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ;  $Sb-S = 2.5-2.7 \text{ \AA}$ ; расстояние между слоями (010)  $3.38-3.65 \text{ \AA}$ ). В этом

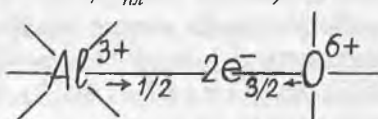
кристалле имеются лишь линейные двухэлектронные и слабые межслоевые связи.



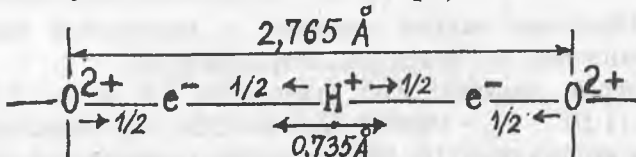
**Флюорит  $\text{CaF}_2$**  ( $K_{\text{Ca}} = 8$ ;  $K_{\text{F}} = 4$ ; твердость 4;  $E_s = 12.5$  эВ;  $\text{Ca}-\text{F} = 2.36$  Å;  $n = 1.43$ ;  $\chi_v = -0.11 \cdot 10^{-5}$ ).



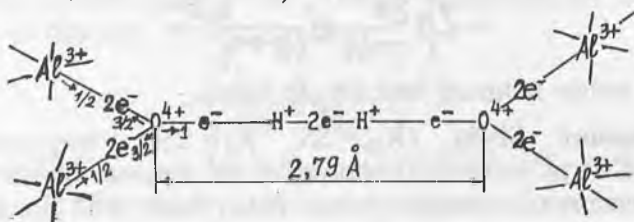
**Корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  ( $K_{\text{Al}} = 6$ ;  $K_{\text{O}} = 4$ ; твердость 9;  $E_s = 9.5$  эВ;  $\text{Al}-\text{O} = 1.91$  Å;  $n = 1.77$ ;  $T_{\text{пл}} = 2046^\circ\text{C}$ ).



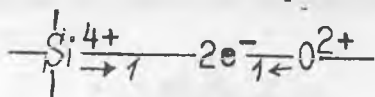
**Лед  $\text{H}_2\text{O}$**  ( $K_{\text{H}} = 2$ ;  $K_{\text{O}} = 4$ ;  $\text{O}-\text{H} = 1.38$  Å). Связь, называемая водородной, является одноэлектронной линейной, в которой центр колебания  $e^-$  смещен к иону  $\text{O}^{2+}$  в силу большой амплитуды колебаний иона  $\text{H}^+$  ( $p^+$ ).



**Гиббсит  $\text{Al}(\text{OH})_3$**  ( $K_{\text{Al}} = 6\text{O}$ ;  $K_{\text{O}} = 2\text{Al} + 1\text{H}$ ; твердость 2.5–3.5;  $n = 1.58$ ;  $\text{Al}-\text{O} = 1.94$  Å).

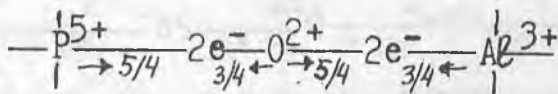


**Кварц  $\text{SiO}_2$**  (твёрдость 7;  $\text{Si}-\text{O} = 1.62 \text{ \AA}$ ). Меньший радиус электронного остова и меньший заряд иона  $\text{O}^{2+}$  в



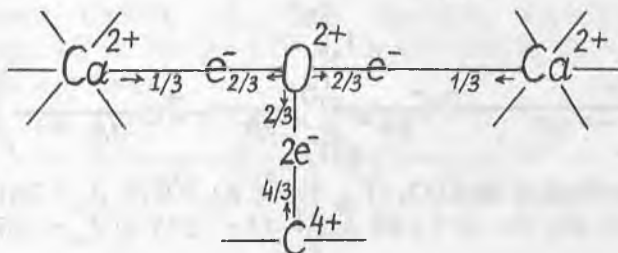
связи вызывают смещение к нему комплекса  $2e^-$  от центра связи.

**Берлинит  $\text{AlPO}_4$**  (твёрдость 6.5;  $\text{P}-\text{O} = 1.52 \text{ \AA}$ ;  $\text{Al}-\text{O} = 1.74 \text{ \AA}$ ). Хотя длины связей

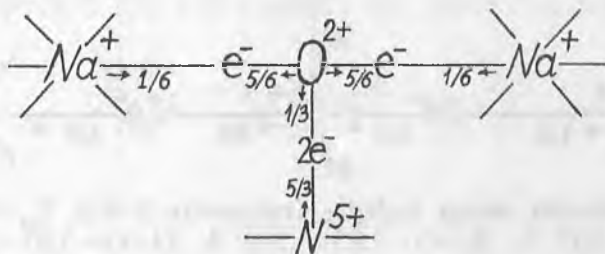


берлинита меньше, чем корунда, меньшие числа  $K$  ионов и значительная ионность  $\text{P}-\text{O}$  связи объясняют меньшую твёрдость берлинита.

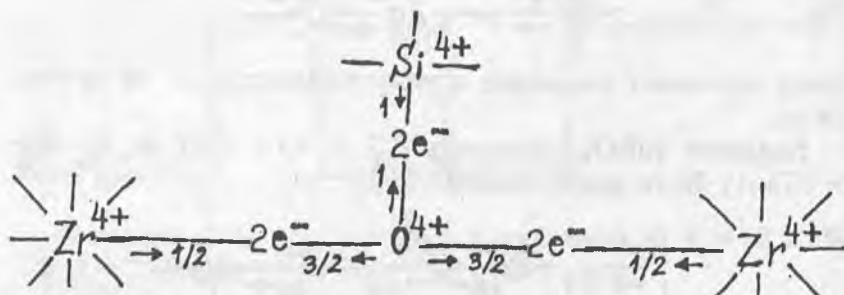
**Кальцит  $\text{CaCO}_3$**  ( $K_{\text{Ca}} = 60$ ;  $K_{\text{C}} = 30$ ;  $K_{\text{O}} = 2\text{Ca} + 1\text{C}$ ; твёрдость 3;  $\text{Ca}-\text{O} = 2.36 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}-\text{O} = 1.28 \text{ \AA}$ ;  $T_{\text{пл}} = 1339^\circ\text{C}$ ).



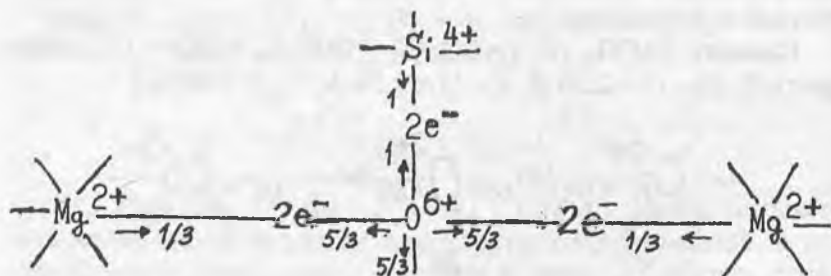
**Нитратин  $\text{NaNO}_3$**  ( $K_{\text{Na}} = 60$ ;  $K_{\text{N}} = 30$ ;  $K_{\text{O}} = 2\text{Na} + 1\text{N}$ ; твёрдость 1.5–2;  $n_o = 1.59$ ;  $n_e = 1.34$ ;  $\text{Na}-\text{O} = 2.40 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}-\text{O} = 1.19 \text{ \AA}$ ;  $T_{\text{пл}} = 306.5^\circ\text{C}$ ).



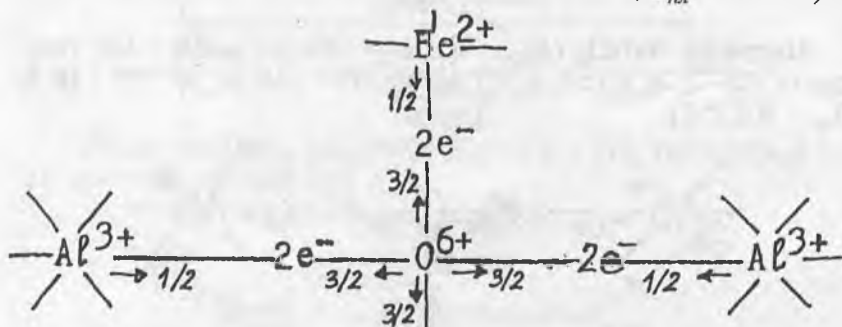
**Циркон**  $ZrSiO_4$  ( $K_{Zr} = 8 O$ ;  $K_{Si} = 4 O$ ;  $K_O = 2Zr + 1Si$ ; твердость 7.5–8;  $n_o = 1.94$ ;  $Si-O = 1.62 \text{ \AA}$ ;  $Zr-O = 2.2 \text{ \AA}$ ;  $T_{пл} = 2430^\circ C$ ).



**Форстерит**  $Mg_2SiO_4$  ( $K_{Mg} = 6 O$ ;  $K_{Si} = 4 O$ ;  $K_O = 3Mg + 1Si$ ; твердость 6.5–7;  $Mg-O = 2.12 \text{ \AA}$ ;  $Si-O = 1.63 \text{ \AA}$ ;  $T_{пл} = 1890^\circ C$ ).

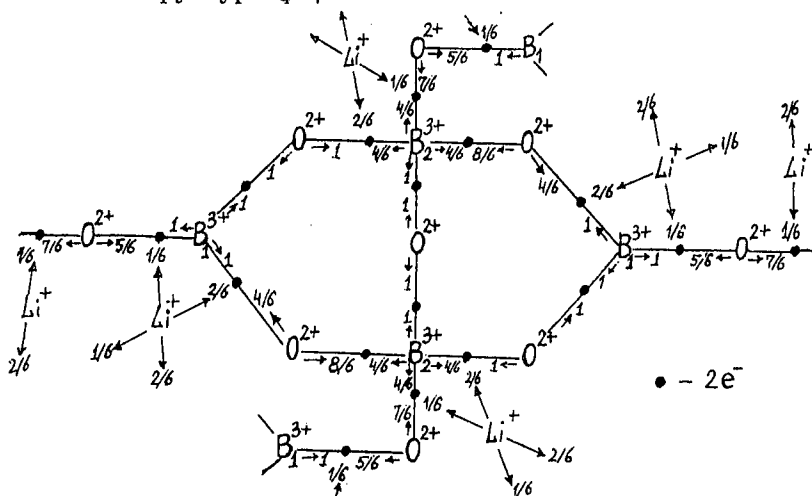


**Хризоберилл**  $BeAl_2O_4$  ( $K_{Be} = 4 O$ ;  $K_{Al} = 6 O$ ;  $K_O = 3Al + 1Be$ ; твердость 8.5;  $Be-O = 1.63 \text{ \AA}$ ;  $Al-O = 1.915 \text{ \AA}$ ;  $T_{пл} = 1870^\circ C$ ).

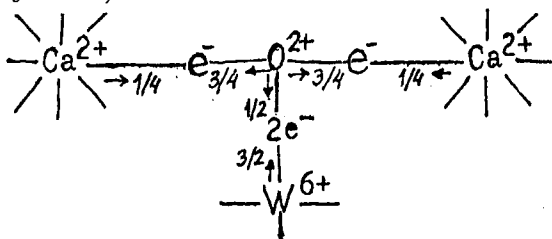


**Тетраборат лития**  $Li_2B_4O_7$  (твердость 6–6.5;  $T_{пл} = 920^\circ C$ ;  $B_1-O = 1.37 \text{ \AA}$ ;  $B_2-O = 1.45-1.506 \text{ \AA}$ ;  $Li-O = 1.97-2.17 \text{ \AA}$

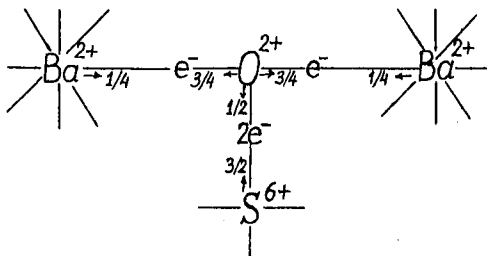
[20]). Отдающие в связи В-О электроны ионы  $\text{Li}^+$  связывают ближайшие к ним остовные электроны ионов  $\text{O}^{2+}$  двух независимых структур  $\text{B}_4\text{O}_7$ .



**Шеелит  $\text{CaWO}_4$**  ( $K_{\text{Ca}} = 8 \text{ O}$ ,  $K_{\text{W}} = 4 \text{ O}$ ,  $K_{\text{O}} = 2\text{Ca} + 1\text{W}$ ; твердость 4.5-5;  $\text{W-O} = 1.79 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca-O} = 2.46 \text{ \AA}$ ;  $T_{\text{пл}} = 1580^\circ\text{C}$ ;  $n_o = 1.92$ ,  $n_e = 1.94$ ).

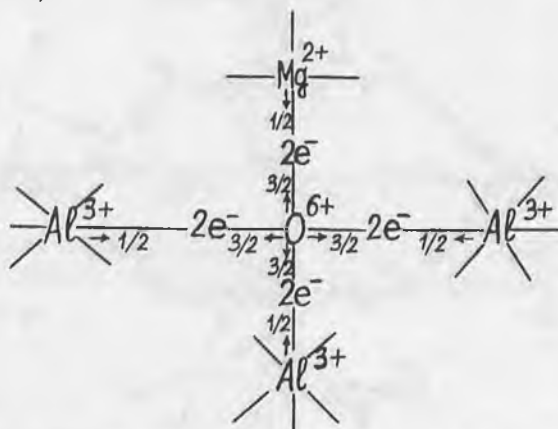


**Барит  $\text{BaSO}_4$**  ( $K_{\text{O}} = 2\text{Ba} + 1\text{S}$ ; твердость 3-3.5;  $\text{S-O} = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ba-O} = 2.77$  (2), 2.83 (4), 2.91 (2), 3.08 (2) и 3.30 (2)  $\text{ \AA}$

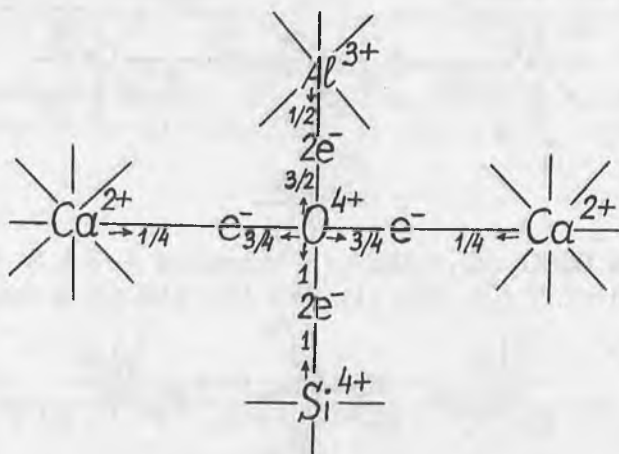


[15];  $n = 1.64$ ). Мы полагаем, что ион  $Ba^{2+}$  образует не 12, а всего 8 Ba—O связей длиной от 2.77 до 2.91 Å.

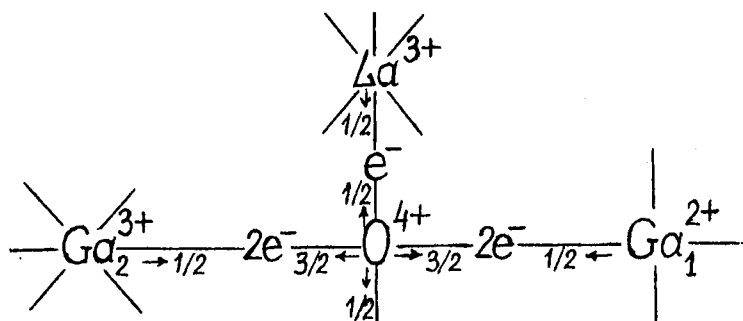
**Шпинель  $MgAl_2O_4$**  ( $K_{Mg} = 4 O$ ,  $K_{Al} = 6 O$ ,  $K_O = 3 Al + 1 Mg$ ;  $n = 1.72$ ; твердость 8; Mg—O = 1.92 Å, Al—O = 1.96 Å;  $T_{пл} = 2115^\circ C$ ).



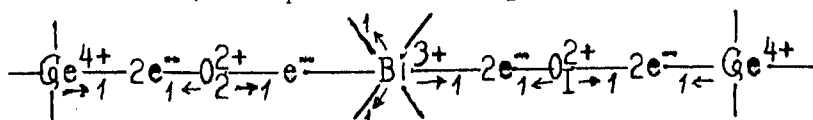
**Гроссуляр  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$**  ( $K_{Ca} = 8 O$ ,  $K_{Al} = 6 O$ ,  $K_{Si} = 4 O$ ,  $K_O = 2Ca + 1Si + 1Al$ ; твердость 7.0–7.5; Ca—O = 2.40 Å, Al—O = 1.93 Å; Si—O = 1.65 Å).



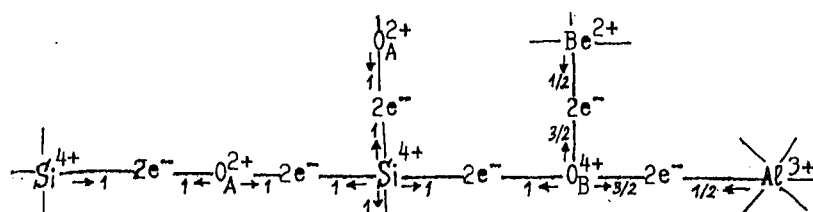
**Лангасит  $La_3Ga_5SiO_{14}$**  ( $K_{La} = 6 O$ ,  $K_{Ga_1} = 4 O$ ,  $K_{Ga_2} = 6 O$ ,  $K_O = 2La + 1Ga_1 + 1Ga_2$ ; твердость 6.5; La—O = 2.5 Å,  $Ga_1$ —O = 1.86 Å;  $Ga_2$ —O = 2.0 Å).



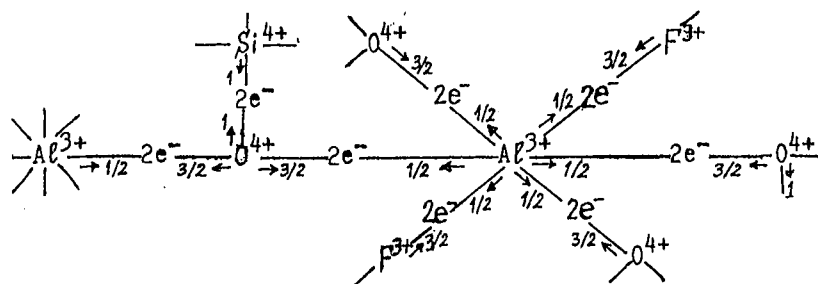
**Германозвлинтин  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$**  ( $K_{\text{Bi}} = 3\text{O}_1 + 3\text{O}_2$ ; твердость 6;  $\text{Ge}-\text{O} = 1.75 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi}-\text{O}_1 = 2.16 \text{ \AA}$ ;  $\text{Bi}-\text{O}_2 = 2.62 \text{ \AA}$  [21]).



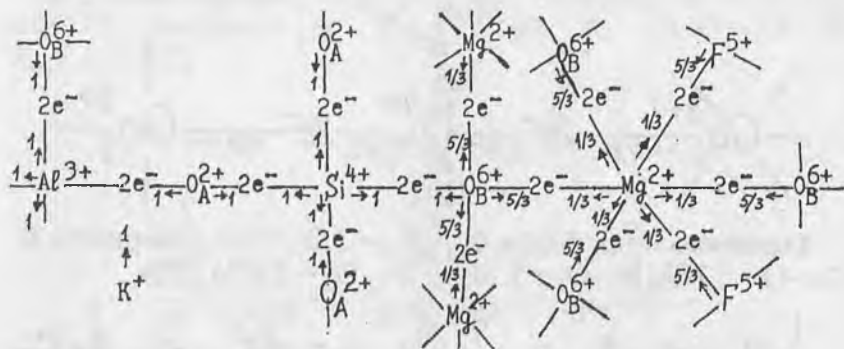
**Берилл  $\text{Be}_3\text{AlSi}_6\text{O}_{18}$**  ( $K_{\text{Be}} = 4\text{O}_B$ ;  $K_{\text{Al}} = 6\text{O}_B$ ;  $K_{\text{Si}} = 2\text{O}_B + 2\text{O}_A$ ;  $K_{\text{O}_B} = 1\text{Si} + 1\text{Al} + 1\text{Be}$ ;  $K_{\text{O}_A} = 2\text{Si}$ ; твердость 7.5–8;  $\text{Be}-\text{O} = 1.64 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}-\text{O} = 1.95 \text{ \AA}$ ;  $\text{Si}-\text{O} = 1.60 \text{ \AA}$ ).



**Топаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$**  ( $K_{\text{Al}} = 4\text{O} + 2\text{F}$ ;  $K_{\text{Si}} = 4\text{O}$ ;  $K_{\text{F}} = 2\text{Al}$ ,  $K_{\text{O}} = 2\text{Al} + 1\text{Si}$ ; твердость 8;  $\text{Si}-\text{O} = 1.64 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}-\text{O} = 1.90 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}-\text{F} = 1.80 \text{ \AA}$ ).



**Фторфлогопит**  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$  ( $K_{\text{Mg}} = 4 \text{O}_B + 2\text{F}$ ;  $K_{\text{Si, Al}} = 3\text{O}_A + 1\text{O}_B$ ;  $K_{\text{F}} = 3\text{Mg}$ ;  $K_{\text{O}_A} = 1\text{Si} + 1\text{Al} = 2\text{Si}$ ;  $K_{\text{O}_B} = \text{Mg} + 1\text{Si}$ ;  $\text{K}-\text{O} = 3.1 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg}-\text{O} = \text{Mg}-\text{F} = 2.12 \text{ \AA}$ ;  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O} = 1.65 \text{ \AA}$ ).



### Заклучение

Итак, мы показали, что:

1) подменив реальный почти точечный электрон с массой, зарядом, внутренним моментом импульса математической функцией плотности вероятности  $|\Psi|^2$  его присутствия одновременно в каждой точке объема атома и вдобавок наделив его свойствами макроволны, т. е. лишив массы, заряда, спина;

2) безосновательно экстраполировав безловущечную кулоновскую функцию  $\phi_K(R_{12}) = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \cdot R_{12}^{-2}$  макромира на микромир, но фактически игнорируя действие кулоновской силы на чисто математические облака, орбитали электронов в атомах, молекулах, кристаллах;

3) умозрительно, субъективно смешивая эти облака в гибридных орбиталях атомов и в гибридах связей разных типов в молекулах, кристаллах, исключив их силовое взаимодействие с другими электронами и ядрами и подменив его вероятностно-волновыми и энергетическими спекуляциями, физически бессодержательными и насквозь ошибочными;

4) игнорируя наличие сверхплотной сверхтекучей среды вакуума, незатухающие колебания частиц которой (пар  $e^- - e^+$  в ловушках  $R_1^\Phi$  (рис. 1) глубиной 1.022 МэВ) с частотой

$\nu_0$  и энергией  $E_0 = h \cdot \nu_0$  навязывают всем стабильным микрообъектам, колеблющимся в результирующих силовых ловушках в этой среде, кратные этой частоте колебания, не влияя при этом на глубину этих ловушек и их распределение в пространстве кристалла, современная структурная химия оказалась неспособной дать универсальную и объективную методику определения электронно-ионных структур кристаллов, просто, наглядно объясняющую их физические свойства.

В предлагаемой работе заложены основы новой неоклассической кристаллохимии, с единой позиций объясняющей эти свойства на качественном уровне. Объяснение на количественном уровне требует:

1) дальнейшего уточнения функции  $\phi(R)$  микромира (рис. 1, 2);

2) определения радиусов центров колебаний электронов в атомах тяжелее Li и электронных остовов ионов;

3) квантования частот, максимальных кинетических энергий на дне ловушек и амплитуд колебаний в них  $fe^-$ ;

4) учета действия на  $fe^-$  помимо закона (1) законов электро- и гравитационной динамики движущихся зарядов и масс [2, 7].

Решение этих первоочередных задач потребует участия всех заинтересованных специалистов.

Автор благодарен Е. В. Полянскому и Ю. А. Беляковой за поддержку и возможность публикации работ нетрадиционного плана.

### Список литературы

1. Сухоруков Г. И., Сухоруков Э. Г., Сухоруков Р. Г. Единая концепция познания макро- и микромира. Труды Конгресса-98 «Фундаментальные проблемы естествознания». Т. II. СПб, 2000. С. 244—248.
2. Семенов К. П. Аксиоматическое естествознание: повал физическая картина мира и основы математики. Александров: ВНИИСИМС, 2000. 83 с.

3. Мостовой Ю. А., Мухли К. Н., Патаракин О. О. Нейтрон вчера, сегодня, завтра // УФН. 1996. Т. 166. № 9. С. 987—1022.
4. Семенов К. П. Диэлектрики, полупроводники, металлы: новые представления об электронных структурах и электропроводности. Труды IV междунар. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 107—119.
5. Дэвис П. Суперсила. М.: Мир, 1989. 272 с.
6. Физика микромира. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1980. 528 с.
7. Семенов К. П. Основы акеноматической физики // Труды ВНИИСИМС. Т. 15. Александров, 1998. С. 160—182.
8. Грибов Л. А., Муштакова С. П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999. 390 с.
9. Вацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог—МГУ, 2000. 292 с.
10. Гиллеспей Р., Харгиттаи И. Метод оттапливания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992.
11. Зуев В. В. Конституция и свойства минералов. Л.: Наука. 1990. 279 с.
12. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
13. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М.: Выс. шк. 1984. 295 с.
14. Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
15. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
16. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
17. Дашилова Г. В., Семенов К. П., Филиппов И. М. Электрические и акустические свойства, химические связи и дефектные центры кристаллов цинкита // В кн. «Синтез минералов». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000. С. 419—427.
18. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. М.: Мир, 1987. 592 с.
19. Химическая энциклопедия. В 5-ти томах. М.: Советская энцикл. Большая Российская энцикл. 1988—1999.
20. Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Малахова Л. Ф. и др. Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 6. С. 1400—1407.
21. Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Каргин Ю. Ф. и др. Нейтронграфическое исследование монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Se}_3\text{O}_{12}$  со структурой эв-литина // Кристаллография. 1990. Т. 35. Вып. 2. С. 361—364.

22. Макаренко И. П., Мелешина В. А., Уварова Т. Г. Морфология двойниковой структуры и электропроводность монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 896—900.
23. Симонов В. И., Молчанов В. Н., Сорокина П. И. Рентгеноструктурные исследования сверхпроводящих монокристаллов Y-фаз // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 620—625.

## ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ВТСП

К. П. Семенов

В [1] мы показали ошибочность базиса современной кристаллохимии, сформулировали общие принципы построения новой кристаллохимии, базирующейся на аксиоматической физике [2], и определили, согласно этим принципам, электронно-ионные структуры около 90 кристаллов. В предлагаемой работе аналогичные структуры высокотемпературных сверхпроводников, исследованию которых за последние 10 лет во всем мире уделяется очень большое внимание, рассматриваются отдельно.

Аксиоматическая кристаллохимия [1] имеет три принципиальных отличия от общепринятой [3, 4]. Во-первых, электроны в атомах, молекулах и кристаллах не подменяются у нас математической функцией плотности вероятности нахождения их в любой точке объема, а остаются, как и в свободном состоянии, почти точечными (радиус  $R_e \cong 5 \cdot 10^{-19}$  м [2]). Во-вторых, безразмерная кулоновская зависимость силы взаимодействия зарядов от расстояния макромира  $\varphi_K = (4\pi \cdot \epsilon_0)^{-1} \cdot R_{12}^{-2} \cdot 1$  Ф·м в микромире ( $R_{12} < 100$  Å) не действует. Там справедлив обобщенный закон Кулона

$$\vec{F}_{12}(R_{12}) = \varphi(R_{12}) \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \vec{R}_{12} / R_{12}, \quad (1)$$

в котором безразмерная функция  $\varphi(R_{12})$  неоднократно меняет знак (рис. 1 в [1]), т. е. имеет ловушечный характер для взаимодействующих мгновенно, функционально-информационно на любом расстоянии зарядов. На базе парных  $e^- - e^-$  ловушек  $R_4^{\varphi} \cong 0.0164$  Å валентные электроны атомов кристаллов могут захватываться в результирующих межионных силовых ловушках в виде компактных комплексов  $2e^-$ ,  $3e^-$  (треугольник),  $4e^-$  (тетраэдр). Межионные комплексы  $f e^-$  ( $f = 1, 2, 3, 4$ ) на дне этих ловушек, в центрах их колебаний имеют равную нулю сумму векторов сил (1) всех их парных

взаимодействий  $\sum_{i=1}^N \vec{F}_{qi}$ , что позволяет с помощью компьюте-

ра рассчитывать положения всех комплексов  $fe^-$  в межионном пространстве кристалла. В-третьих, частоты, максимальные кинетические энергии и амплитуды колебаний комплексов  $fe^-$  в ловушках квантованы потому, что происходят в сверхплотной, сверхтекучей среде вакуума, незатухающие колебания частиц которой (пар  $e^-e^+$  в ловушках  $R_1^0 \cong 6 \cdot 10^{-18}$  м [1]) с частотой  $\nu_0$  навязывают всем колеблющимся в этой среде микрообъектам кратные  $\nu_0$  частоты колебаний (условие абсолютно упругого взаимодействия их с вакуумом).

Комплексы  $fe^-$  могут захватываться в ловушки между двумя ионами (линейные  $A^{n+}-fe^- - B^{m+}$  связи) и в центрах ионных полиэдров: треугольника, ромба, квадрата, гексагона (планарные связи), тетраэдра, октаэдра, куба, тетрагональной бипирамиды (объемные связи). В линейных связях колебания  $fe^-$  ориентированы к ионам, т. е. имеют одну степень свободы. Поскольку энергии электрического тока переносят со скоростями  $(1-10) \cdot 10^8$  м/с продольные волны в структурах межионных комплексов  $fe^-$  [1, 2], неупругое взаимодействие колебаний  $fe^-$  линейных связей с колебаниями ионов делает эти связи плохими проводниками тока. В объемных связях  $fe^-$  имеют три степени свободы и неупругая связь их колебаний с колебаниями ионов слаба, что делает их хорошими проводниками тока. Планарные связи проводят ток значительно лучше, чем линейные, но хуже, чем объемные связи. Ясно, что сверхпроводимость может иметь место только на базе объемных или, в крайнем случае, планарно-объемных связей (сплюснутые объемные полиэдры).

В настоящее время надежно определяются лишь взаимное расположение и симметрия центров колебаний ионов кристаллов. Истинные заряды ионов, которые могут находиться в кристаллах в разных валентных состояниях [1] ( $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{4+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Tl^{3+}$ ) устанавливаются, при отсутствии универсальных принципов образования связей, далеко не всегда правильно. И совсем беспо-

мощна современная структурная химия в определении меж-ионных электронных структур кристаллов [5, 6], которые она подменяет изолиниями одинаковой плотности вероятности нахождения электронов, размазывая их массы, заряды и внутренние моменты импульса (о природе которых она ничего не знает) в меж-ионном объеме кристалла. Применить универсальные законы силовых взаимодействий зарядов к электронным облакам невозможно, что лишает всякого физического содержания математические манипуляции современных кристаллохимиков. Используя общие принципы аксиоматической кристаллохимии [1], определим электронно-ионные структуры кристаллов ВТСП, атомные структуры которых установлены.

**Купраты  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**  [6–8]. Структура типичного представителя  $T'$ -фазы  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  помимо линейных двух-

электронных (ионно-ковалентных)  $-\text{Cu}^+ - 2e^- - \text{O}^{4+}$  и одно-

электронных (полуодинарных)  $-\text{Pr}^{3+} - e^- - \text{O}^{2+}$  — связей име-

ет объемные тетрагонально-бипирамидальные  $\text{Pr}_2^{3+}\text{O}_4^{4+}/3e^-$  трехэлектронные связи (рис. 1, а). При комнатной температуре этот кристалл должен быть диамагнетиком, т. к. спины одиночных электронов линейных связей жестко ориентированы вдоль них, а в треугольниках  $3e^-$  объемных связей — на их центры. В структуре представителя  $T$ -фазы диамагнетике  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  имеются линейные двухэлектронные

$-\text{O}^{2+} - 2e^- - \text{Cu}^+ - 2e^- - \text{O}^{4+}$  — связи и объемные тетрагональ-

но-бипирамидальные  $\text{La}_2^{3+}\text{O}_4^{4+}/3e^-$  трехэлектронные и кубические  $\text{La}_4^{3+}\text{O}_4^{2+}/2e^-$  двухэлектронные связи (рис. 1, б). В производной от этой структуре  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$   $T_c = 39$  К, тогда как в  $T$ -структуре  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$   $T_c = 22$  К, т. е.

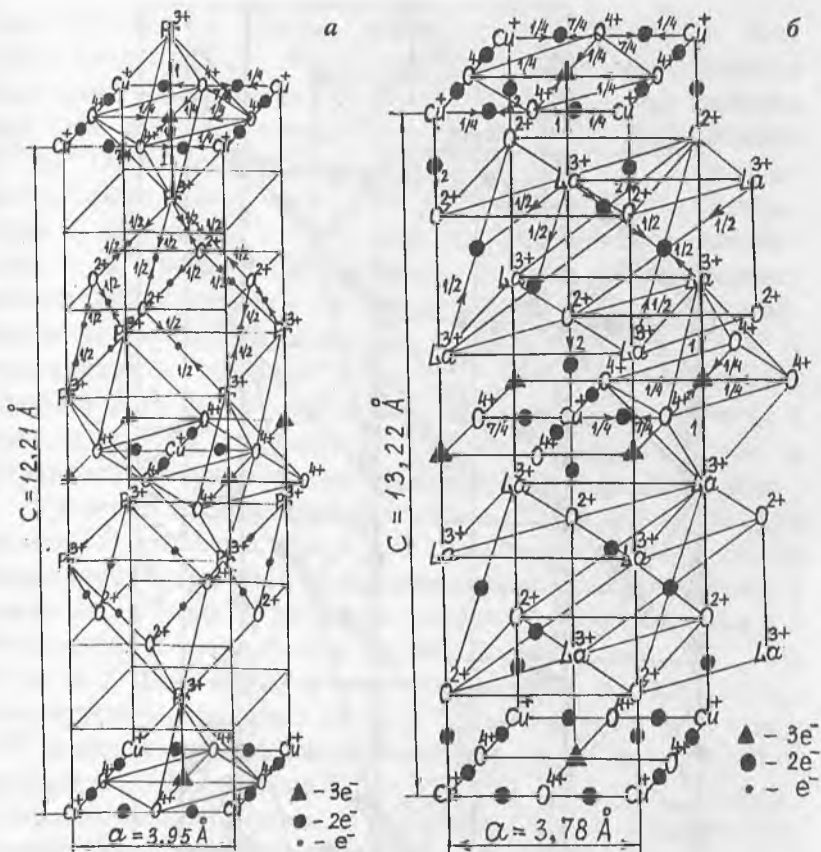


Рис. 1. Электронно-ионные структуры кристаллов  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (а) и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (б).

уменьшение числа электронов в сверхпроводящих объемных связях увеличивает максимальную величину температуры  $T_c$ .

Купраты  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Первоначальная трактовка нами этих структур [1] в данной работе пересмотрена. Линейные двухэлектронные  $\text{Cu}-\text{O}$  связи (рис. 2) в сверхпроводимости ромбической структуры  $\text{YBa}_2\text{CuO}_7$  при  $T < T_c = 93$  К не участвуют. Одиночный электрон планарной квадратной связи  $\text{Ba}_2^+ \text{O}_2^{4+} / e^-$  находится

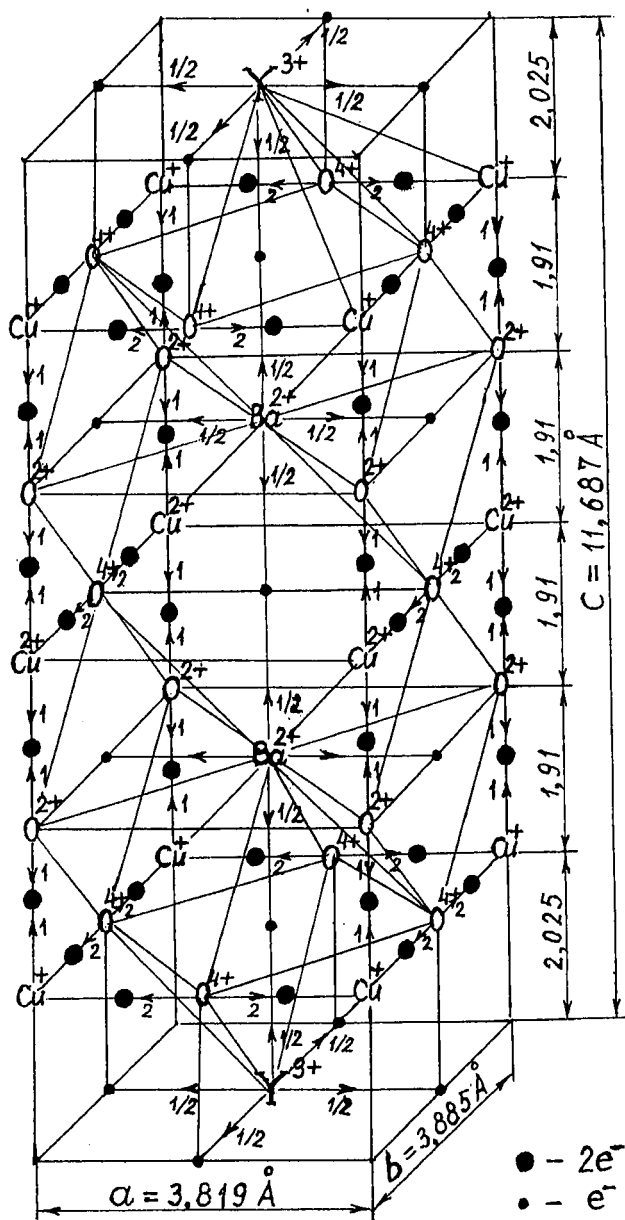
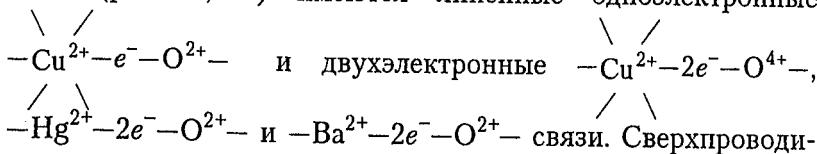


Рис. 2. Электронно-ионная структура кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

одновременно в центре ортогонального плоскости этой связи квадрата  $\text{Cu}_4^{2+}$ , т. е. фактически данная связь является планарно-объемной  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_2^{4+}(\text{Cu}_4^{2+})/e^-$ . В структуре имеются два типа объемных связей: тетрагонально-бипирамидальные  $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{O}_4^{4+}/e^-$  и октаэдрические  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_2^{2+}\text{O}_2^{4+}/e^-$ . Более симметричные последние связи обеспечивают высокую температуру  $T_c$  структуры, которая при  $T > T_c$  является парамагнитной, т. к. гравимагниты одиночных электронов объемных связей ориентируются преимущественно также, как гравимагниты электронов внешнего магнита. При  $T < T_c = 93$  К гравимагниты соседних объемных связей на расстояниях около  $4 \text{ \AA}$  (а не  $10^3-10^4 \text{ \AA}$ , как ошибочно предполагается в теории БКШ) становятся попарно антипараллельны и структура превращается из парамагнитной в диамагнитную.

Удаление в элементарной ячейке (рис. 2) одного из двух ионов  $\text{O}^{4+}$  в плоскости ионов  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к исчезновению октаэдрических ловушек для одиночных электронов выше и ниже этого иона и планарно-объемной ловушки в данной плоскости. В результате ионы  $\text{Ba}^{2+}$  отдадут не по  $1/2e^-$ , а по  $3/2e^-$  в  $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{O}_4^{4+}/2e^-$  в связи. Величина  $T_c$  для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  структуры уменьшается до 60 К. Удаление сразу двух ионов  $\text{O}^{4+}$  в плоскости ионов  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к тому, что ионы  $\text{Ba}^{2+}$  отдадут по  $3/2e^-$  в связи  $\text{Y}^{3+}\text{Ba}^{2+}\text{O}_4^{4+}/2e^-$  и по  $1/2e^-$  в центры тетрагональных бипирамид  $\text{Ba}_2^{2+}\text{Cu}_4^{2+}/e^-$  (рис. 2), представляющих своего рода линейно ( $\text{Ba}^{2+}-e^--\text{Ba}^{2+}$ ) объемные связи (площадь квадрата  $\text{Cu}_4^{2+}$  велика для достаточно глубокой ловушки электрона в его центре). Отсутствие в тетрагональной фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  сверхпроводящих октаэдрических  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_2^{2+}\text{O}_2^{4+}/e^-$  связей лишает ее свойства сверхпроводимости.

Купраты  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  (Hg-1201),  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$  (Hg-1212) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (Hg-1223) [11, 12]. В структуре Hg-1201 (рис. 3, а) имеются линейные одноэлектронные



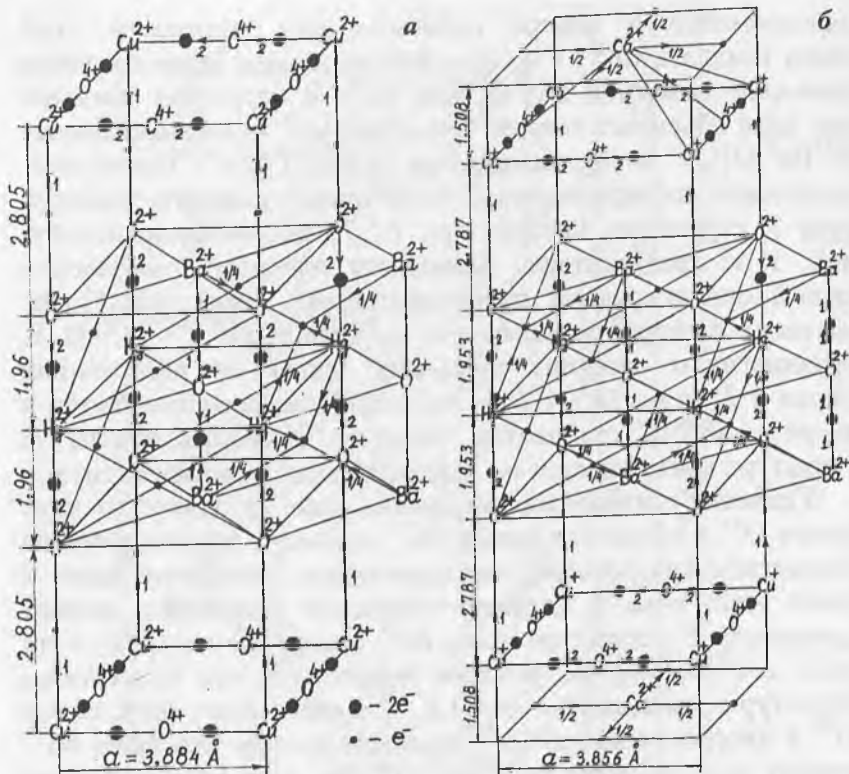


Рис. 3. Электронно-ионные структуры кристаллов HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Hg-1201) (а) и HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Hg-1212) (б).

мость структуры при  $T < T_c = 94 \text{ K}$  обеспечивают сплюсненные вдоль оси  $C$  кубические связи Hg<sup>2+</sup>Ba<sup>2+</sup>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>/ $e^-$  параллельно плоскости (001).

В структуре Hg-1212 (рис. 3, б) помимо этих связей присутствуют планарно-объемные (ромб Ca<sub>2</sub><sup>2+</sup>O<sub>2</sub><sup>4+</sup> и прямоугольник Cu<sub>4</sub><sup>+</sup>, ортогональный ему) Ca<sub>2</sub><sup>2+</sup>O<sub>2</sub><sup>4+</sup>(Cu<sub>4</sub><sup>+</sup>)/ $e^-$  связи. Максимальная величина  $T_c$  структур, производных от Hg-1212, достигает 127 K [11].

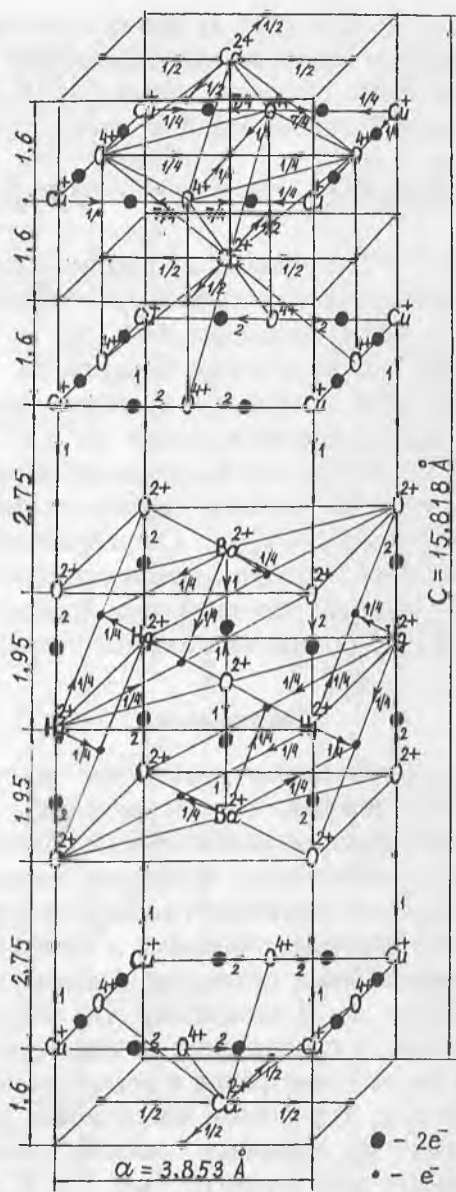


Рис. 4. Электронно-ионная структура кристалла  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (Hg-1223).

В структуре Hg-1223 (рис. 4) помимо сплюснутых кубических и планарно-объемных связей имеются тетрагонально-бипирамидальные объемные связи  $\text{Ca}_2^{2+}\text{O}_4^{4+}/e^-$ , а максимальное значение  $T_c$  производной от этой структуры достигает 133 К [11].

Купраты  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  (Tl-2201) и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Tl-2212) [6, 13].

В структуре Tl-2201 (рис. 5, а) помимо линейных одно- и двухэлектронных связей есть планарно-объемные (сильно сплюснутые по оси *C* тетраэдры  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_2^{2+}/e^-$  и  $\text{Tl}_2^{3+}\text{O}_2^{2+}/e^-$ ) и объемные связи (тетрагональные бипирамиды  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_4^{4+}/2e^-$ ). В структуре Tl-2212 линейные и планарно-объемные связи те же (рис. 5, б), а объемные связи  $\text{Ba}^{2+}\text{Ca}^{2+}\text{O}_4^{4+}/e^-$  менее симметричны, но зато не двух-, а одноэлектронные. Кроме того в этой структуре имеются дополнительно планарно-объемные связи  $\text{Ca}_2^{2+}\text{O}_2^{4+}(\text{Cu}_4^+)/e^-$ . Сверхпроводимость производных от этих двух структур с максимальными значениями  $T_c = 110$  К обеспечивают, по-видимому, планарно-объемные  $\text{Ba}_2^{2+}\text{O}_2^{2+}/e^-$  и  $\text{Tl}_2^{3+}\text{O}_2^{2+}/e^-$  одноэлектронные связи.

### Заключение

В процессе установления электронно-ионных структур купратов, более сложных, чем рассмотренные в работе [1] структуры, выработался дополнительный принцип формирования связей — ионы отдают валентные электроны в **ближайшие к ним** результирующие силовые ловушки в линейных, планарных, планарно-объемных и объемных **достаточно симметричных** ионных полиэдрах. Анализ структур кристаллов ВТСП (рис. 1—5) показывает, что максимальные величины  $T_c$  для них и производных от них структур растут с уменьшением числа  $f$  электронов в легких компактных комплексах  $fe^-$  ( $f = 1, 2, 3$ ) и ростом массы ионов металлов планарно-объемных и объемных связей, обеспечивающих сверхпроводимость этих структур. При  $T < T_c$  упругие продольные волны в структурах  $fe^-$  этих связей, переносящие энергию (не заряд) электрического тока [1, 2], перестают рас-



сеивать ее на неупругое взаимодействие с колебаниями ионов. По-видимому, замена в структурах купратов легких ионов кислорода более тяжелыми ионами серы, селена или, лучше всего, теллура позволит значительно увеличить максимальные значения  $T_c$ . Хотя исследованием кристаллов ВТСП занимаются многие ученые, успехи в понимании механизма сверхпроводимости в купратах оставляют желать лучшего [14]. Причина, на наш взгляд, заключается в ошибочности вероятностно-волновой, полевой идеологии физики, на которой базируются современные теории сверхпроводимости [1, 2]. Переход к новой неоклассической силовой идеологии [2] позволит, как мы надеемся, добиться существенного прогресса в получении и исследовании кристаллов ВТСП.

Автор благодарит В. А. Муханова за предоставление ксерокопий работ по исследованию сверхпроводящих структур.

### Список литературы

1. *Семенов К. П.* Электроно-ионные структуры кристаллов // Труды V междунар. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2001. С. 560—603.
2. *Семенов К. П.* Аксиоматическое естествознание: новая физическая картина мира и основы математики. Александров: ВНИИСИМС, 2000. 83 с.
3. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. В 3-х томах, М.: Мир, 1988.
4. Химическая энциклопедия. В 5-ти томах. М.: Советская энцикл., Большая Российская энцикл. 1988—1999.
5. Структурные исследования кристаллов. М.: Наука, Физматлит, 1996. 496 с.
6. *Демьянец Л. Н.* Высокотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов // УФН. 1991. Т. 161. № 1. С. 71—142.
7. *Ворошич В. И., Карыкин А.Е., Гоцицкий Б. Н. и др.* Взаимосвязь  $T_c$  и дефектной структуры неодим-цериевого куприта  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  // ФТТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 177—183.
8. *Паршин П. П., Землянов М. Г., Иванов А. С. и др.* Колебания атомов меди в  $Pr_2CuO_4$  // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 7. С. 1149—1153.

9. Макаренко И. П., Мелешина В. А., Уварова Т. Г. Морфология двойниковой структуры и электропроводность монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 5. С. 896—900.
10. Симонов В. И., Молчанов В. Н., Сорокина Н. И. Рентгеноструктурные исследования сверхпроводящих монокристаллов Y-фаз // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 620—625.
11. Путилин С. Н. Новые ртутьсодержащие высокотемпературные сверхпроводники. Автореф. дисс... канд. хим. наук. М.: Химфак МГУ, 1994. 26 с.
12. Putilin S. N., Antipov E. V., Abakumov A. M. et al. Effect of fluorination and high pressure on the structure and properties of the Hg-bearing superconducting Cu mixed oxides // Physica C. 2000. V. 338. P. 52—59.
13. Симонов В. И., Молчанов В. Н. Атомная структура и сверхпроводимость Tl-фаз высокотемпературных сверхпроводников // В сб. «Структурные исследования кристаллов». М.: Наука, Физматлит, 1996. С. 296—313.
14. Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 1033—1061.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- |  |  |
|--|--|
| <p>Александров И. В. 491, 494<br/>                     Алимтшев А. И. 170<br/>                     Аписимали И. В. 24<br/>                     Аппидиги В. Д. 170<br/>                     Архипгеева С. И. 224<br/>                     Астапова Е. С. 491, 494<br/>                     Байков Ю. М. 346, 351<br/>                     Базаров Б. Г. 224, 235, 243<br/>                     Базарова Ж. Г. 207, 224, 235, 243<br/>                     Базарова Ц. Т. 224<br/>                     Балсанова Л. В. 224<br/>                     Барышников С. В. 477<br/>                     Батуева И. С. 224<br/>                     Бахарев В. И. 59, 346, 351<br/>                     Белозерова О. Ю. 133<br/>                     Беляев Р. А. 484<br/>                     Борисов С. В. 291, 520<br/>                     Бородин В. Л. 53<br/>                     Бурков В. И. 87, 100<br/>                     Вировец А. В. 83<br/>                     Вышатко Н. П. 251<br/>                     Герасимов В. П. 458<br/>                     Гец В. А. 183, 197<br/>                     Голыков В. В. 281<br/>                     Гольдман Е. И. 450<br/>                     Горелик В. С. 100<br/>                     Гуляев И. Б. 439<br/>                     Гуляев Ю. В. 24<br/>                     Гусейнов Ф. Х. 458<br/>                     Демина Т. В. 133<br/>                     Егорышева А. В. 87, 100<br/>                     Ждан А. Г. 439, 450<br/>                     Журавлева О. Л. 508<br/>                     Журков С. И. 78<br/>                     Зазнобин Т. О. 270<br/>                     Иванов В. В. 260<br/>                     Ильина О. С. 183, 197<br/>                     Исаенко Л. И. 70, 78, 83<br/>                     Казакова Л. И. 164<br/>                     Калининков В. Т. 310, 324<br/>                     Каменских И. А. 31<br/>                     Каргин Ю. Ф. 87, 100</p> | <p>Картеико Н. Ф. 59, 346, 351<br/>                     Кислова И. Л. 270<br/>                     Клевирова Е. А. 260<br/>                     Кожихаева Т. Н. 19<br/>                     Козловский В. Х. 358, 373<br/>                     Колобанов В. Н. 31<br/>                     Колупова Н. Г. 207<br/>                     Коржин И. В. 59<br/>                     Кох А. Е. 153<br/>                     Кравченко Э. А. 87<br/>                     Кухарская Н. Ф. 439<br/>                     Лапкин С. В. 477, 484, 491, 494<br/>                     Ларина И. А. 78<br/>                     Левин Д. М. 458<br/>                     Леонюк Н. И. 53<br/>                     Лютин В. И. 53<br/>                     Магарилл С. А. 291, 520<br/>                     Макаров В. В. 260<br/>                     Мамин Д. В. 464<br/>                     Манюхин В. М. 484<br/>                     Марьяна Е. А. 19<br/>                     Медовой А. И. 439, 450, 477, 484, 491, 494<br/>                     Мелех Б. Т. 59, 346, 351<br/>                     Мельник Н. Н. 324<br/>                     Меркулов А. А. 70, 78, 83<br/>                     Михайлов М. А. 133<br/>                     Мокеев А. А. 391<br/>                     Мокеев Ал. А. 391<br/>                     Мотчаный А. И. 31, 45<br/>                     Наумов Д. Ю. 83<br/>                     Нефедова И. В. 53<br/>                     Олехович Н. М. 251<br/>                     Палатников М. Н. 310, 324<br/>                     Пальчик Н. А. 500<br/>                     Пашиков В. М. 83<br/>                     Педько Б. Б. 270, 281<br/>                     Первухина Н. В. 291, 520<br/>                     Подберезская Н. В. 291<br/>                     Попов В. В. 346, 351<br/>                     Потапов А. С. 164<br/>                     Прохин В. П. 464</p> |
|--|--|

<i>Пыльнева Н. А.</i>	207	<i>Цветков Е. Г.</i>	170
<i>Родный П. А.</i>	164	<i>Циркина Н. Л.</i>	207
<i>Румянцева В. Н.</i>	3	<i>Цыренова Г. Д.</i>	243
<i>Салак А. Н.</i>	251	<i>Чучева Г. В.</i>	439, 450
<i>Семенов К. П.</i>	560, 604	<i>Шабуров В. А.</i>	351
<i>Сидоров Н. В.</i>	310, 324	<i>Швапский П. П.</i>	31, 45, 53
<i>Скориков В. М.</i>	87	<i>Шилин А. Д.</i>	251
<i>Смирнов А. Б.</i>	281	<i>Шикарев А. Ю.</i>	281
<i>Смирнов Ю. П.</i>	351	<i>Штыльков И. Н.</i>	31
<i>Смирнова С. А.</i>	164	<i>Шульженко С. Г.</i>	500
<i>Совестнов А. Е.</i>	351	<i>Щедрина Т. В.</i>	458
<i>Солицев В. П.</i>	170	<i>Юркин А. М.</i>	207
<i>Сорокина И. И.</i>	270	<i>Юрков В. В.</i>	484
<i>Стефанович С. Ю.</i>	324		
<i>Столтовская В. Н.</i>	500		
<i>Тимофеева Л. М.</i>	500	<i>Assenov R.</i>	545, 553
<i>Тушинова Ю. Л.</i>	207	<i>Lagkuev D. R.</i>	553
<i>Тюпис А. В.</i>	351	<i>Mahin A. V.</i>	545
<i>Филин Ю. Н.</i>	59, 346, 351	<i>Moshnikov V. A.</i>	545, 553
<i>Франко Н. Ю.</i>	270, 281	<i>Yaskov D. A.</i>	545, 553
<i>Хажеева З. И.</i>	235		

## СОДЕРЖАНИЕ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦА В РАСТВОРАХ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{NaHCO}_3$ <i>В. Н. Румянцев</i> . . . . .	3
ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОЙ КРУПКИ <i>Т. Н. Кожбахтеева, Е. А. Марьина</i> . . . . .	19
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИНЧАТЫХ МОД В КВАРЦЕ <i>И. В. Анисимкин, Ю. В. Гуляев</i> . . . . .	24
РОСТ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $\text{AlPO}_4$ <i>А. И. Мотчаный, П. П. Шванский, И. А. Каменских, В. Н. Колобанов, И. Н. Штительков</i> . . . . .	31
ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ <i>А. И. Мотчаный, П. П. Шванский</i> . . . . .	45
О V-ОБРАЗНЫХ СВИЛЯХ В СИНТЕТИЧЕСКОМ КАЛЬЦИТЕ <i>И. В. Нефедова, В. И. Лютин, В. Л. Бородин, П. П. Шванский, Н. И. Леонюк</i> . . . . .	53
МЕТОД ПРЯМОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ: РЕАЛИЗОВАННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ <i>Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, И. В. Коркин, Н. Ф. Картенко, В. И. Бахарев</i> . . . . .	59
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЗИЦИЙ КАТИОННЫХ УЗЛОВ МЕТОДОМ РАЗБИЕНИЯ АНИОННЫХ УПАКОВОК КРИСТАЛЛОВ НА ПОЛИЭДРЫ ДИРИХЛЕ-ВОРОНОГО И СИМПЛЕКСЫ ВОРОНОГО-ДЕЛОНЕ <i>А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко</i> . . . . .	70
ИССЛЕДОВАНИЕ ВХОЖДЕНИЯ $\text{Nd}^{3+}$ В МАТРИЦУ ВВО ( $\text{Ba}_2\text{VO}_4$ ) <i>С. И. Журков, А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко, И. А. Ларина</i> . . . . .	78

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $KRb_2Cl_5$ <i>А. В. Вировец, Д. Ю. Наумов, А. А. Меркулов, Л. И. Исаенко, В. М. Пашков</i> . . . . .	83
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $Vi_2O_3—V_2O_3$ <i>А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин, В. И. Бурков, Э. А. Кравченко, В. М. Скориков</i> . . . . .	87
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СИЛЛЕНИТА <i>В. И. Бурков, А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин, В. С. Горелик</i> . . . . .	100
ОБ ЭФФЕКТЕ ГРАНИ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ БЕРИЛЛА <i>М. А. Михайлов, Т. В. Демина, О. Ю. Белозерова</i> . . . . .	133
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗУМРУДА В УСЛОВИЯХ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ <i>А. Е. Кох</i> . . . . .	153
РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИКОРА <i>Л. И. Казакова, А. С. Потапов, П. А. Родный, С. А. Смирнова</i> . . . . .	164
ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ И КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В КРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛА И ХРИЗОБЕРИЛЛА <i>В. П. Солнцев, А. И. Алимбиев, Е. Г. Цветков, В. Д. Анцигин</i> . . . . .	170
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА—РАСПЛАВА И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\beta-VaV_2O_4$ НА УСТАНОВКАХ С ДАТЧИКОМ МАССЫ <i>В. А. Гец, О. С. Ильина</i> . . . . .	183
ХАРАКТЕР ПОВЕДЕНИЯ МЕНИСКА РАСПЛАВА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДИАМЕТРА КРИСТАЛЛА, ВЫРАЩИВАЕМОГО МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО <i>В. А. Гец, О. С. Ильина</i> . . . . .	197
ФИЗИКО—ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ЛИТИЙ—ЦЕЗИЕВОГО БОРАТА <i>А. М. Юркин, Н. А. Пыльнева, Ж. Г. Базарова, Н. Г. Кононова, Ю. Л. Тушинова, Н. Л. Циркина</i> . . . . .	207

ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СОЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ТАЛЛИЯ: ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФАЗ <i>Б. Г. Базаров, Ц. Т. Базарова, Л. В. Балсанова, С. И. Архинчеева, И. С. Батуева, Ж. Г. Базарова</i> . . . . .	224
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$ <i>З. И. Хажеева, Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова</i> . . . . .	235
СУБСОЛИДУСНОЕ СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ $K_2MoO_4—CdMoO_4—Zr(MoO_4)_2$ И НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ <i>Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова, Г. Д. Цыренова</i> . . . . .	243
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $RbY_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ <i>А. Н. Салак, Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, А. Д. Шилин</i> . . . . .	251
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ТГС <i>В. В. Иванов, Е. А. Клевцова, В. В. Макаров</i> . . . . .	260
ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ НАВЕДЕННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПОЛЯРНЫХ СРЕЗАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ <i>Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, И. И. Сорокина, И. Л. Кислова, Т. О. Зазнобин</i> . . . . .	270
ВЛИЯНИЕ $\gamma$ , $n$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОДНОРОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$ <i>А. Ю. Шикарев, Б. Б. Педько, Н. Ю. Франко, А. Б. Смирнов, В. В. Голиков</i> . . . . .	281
СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ПАРАМЕТРЫ ФТОРИДОВ И ПОЛИДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РЗЭ <i>Н. В. Подберезская, Н. В. Первухина, С. А. Магарилл, С. В. Борисов</i> . . . . .	291
СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ <i>Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин</i> . . . . .	310

<p>КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>Li_xNa_{1-x}Ta_{0.1}Nb_{0.9}O_3</math> <i>М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, Н. Н. Мельник,</i> <i>С. Ю. Стефанович, В. Т. Калинин</i> . . . . .</p>	324
<p>ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>Ln_{1-x}Ba_xMnO_3</math> (<math>Ln = La-Nd</math>) <i>Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филлин, Н. Ф. Картенко, В. И. Бахарев,</i> <i>В. В. Попов, Ю. М. Байков</i> . . . . .</p>	346
<p>ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ <math>Ce_{1-x}Sr_xMnO_3-Pr_{1-x}Sr_xMnO_3</math>: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕРИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА <i>Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филлин, Н. Ф. Картенко, В. И. Бахарев,</i> <i>В. В. Попов, Ю. М. Байков, В. А. Шабуров, А. Е. Совестьянов,</i> <i>Ю. П. Смирнов, А. В. Тюнис</i> . . . . .</p>	351
<p>КРИТИКА КРИТИКИ ТЕОРИИ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ ДЕБАЯ <i>В. Х. Козловский</i> . . . . .</p>	358
<p>ДИНАМО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИПОЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ <i>В. Х. Козловский</i> . . . . .</p>	373
<p>ДИСПЕРСИЯ И НЕОДНОРОДНОЕ РАЗМЫТИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ <i>А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев</i> . . . . .</p>	391
<p>РАСШИРЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ РАВНОВЕСНОЙ ВОЛЬТ-ЕМКОСТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МДП-СТРУКТУР ЗА СЧЕТ ИСКЛЮЧЕНИЯ ВКЛАДА В НАБЛЮДАЕМЫЕ СИГНАЛЫ НЕЕМКОСТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОКА <i>И. Б. Гуляев, А. Г. Ждан, Н. Ф. Кухарская, А. И. Медовой,</i> <i>Г. В. Чучева</i> . . . . .</p>	439
<p>ФОРМИРОВАНИЕ В ДИЭЛЕКТРИКЕ У МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ С ПОЛУПРОВОДНИКОМ НАНОМАСШТАБНЫХ ИОННЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СГУСТКОВ, ГЕНЕРИРУЮЩИХ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ СПЕЦИАЛЬНЫЙ КВАНТУЮЩИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ РЕЛЬЕФ <i>Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. И. Медовой, Г. В. Чучева</i> . . . . .</p>	450

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРОСВЕТЛЕНИЕ В АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ САФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ He-Ne ЛАЗЕРА <i>Д. М. Левин, В. П. Герасимов, Ф. Х. Гусейнов, Т. В. Щедрина</i>	458
ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКООМНЫХ СЛОЕВ <i>Д. В. Мамин, В. П. Пронин</i>	464
ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ <i>С. В. Барышников, С. В. Ланкин, А. И. Медовой</i>	477
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ <i>Р. А. Беляев, С. В. Ланкин, В. М. Манохин, А. И. Медовой, В. В. Юрков</i>	484
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ <i>Е. С. Астапова, И. В. Александров, С. В. Ланкин, А. И. Медовой</i>	491
КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ <i>Е. С. Астапова, И. В. Александров, В. С. Ланкин, А. И. Медовой</i>	494
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ В ЖЕЛЧНЫХ КАМНЯХ <i>Н. А. Пальчик, В. Н. Столповская, С. Г. Шульженко, Л. М. Тимофеева</i>	500
ПОИСК КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ И МЕТРИКОЙ РЕШЕТКИ ПРИРОДНОГО КВАРЦА <i>О. Л. Журавлева</i>	508
КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДАХ РТУТИ <i>С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина</i>	520

IODIDE SYNTHESIS OF InSb AND InAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> <i>R. Assenov, A. V. Mahin, V. A. Moshnikov, D. A. Yaskov</i> . . . .	545
METHODICAL PECULIARITIES IN THE X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS OF THE SOLID SOLUTIONS InAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> <i>R. Assenov, D. R. Lagkuev, V. A. Moshnikov, D. A. Yaskov</i> . . . .	553
ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ <i>К. П. Семенов</i> . . . . .	560
ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ВТСП <i>К. П. Семенов</i> . . . . .	604
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .	616