



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 2**

**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 2. Александров: ВНИИСИМС, 2001. 536 с.

# РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА, ОБРАЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ФАЗЫ И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗАТРАВОЧНЫХ СТЕРЖНЕЙ В РАСТВОРАХ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{NaOH}$ В ОБЛАСТИ Т-Р ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

*В. С. Балицкий, М. Курашиге, Л. В. Балицкая, Х. Ивасаки*

## Введение

Растворимость кварца изучена весьма полно как в чистой воде, так и в растворах самого различного состава в широком интервале температур и давлений [1—4, 6 и др.]. Это связано с той огромной ролью кварца, которую он играет как в процессах природного минералообразования, так и в современных технологиях.

Особое место среди исследований по растворимости кварца занимают работы, связанные с выращиванием его монокристаллов в растворах гидроксида натрия и карбоната натрия. В целом закономерности растворимости и роста кристаллов кварца в указанных растворах уже установлены. Тем не менее до сих пор не выяснено влияние некоторых дополнительных компонентов в растворе на растворимость кварца. В частности, это относится к неорганическим солям лития и особенно к карбонату лития. С другой стороны, до последнего времени не уделялось должного внимания кинетике растворения кварца и накопления кремнезема в растворах и моменту появления в них «тяжелой» фазы на стадии ввода автоклава в рабочий режим до начала роста кристаллов. Очевидно, что это во многом предопределяет состояние поверхности затравочных пластин — характер рельефа растворения, глубину ямок и каналов травления, присутствие посторонних фаз и т. п., от которых, как известно [7], зависит качество выращенных кристаллов. Поэтому в данной работе основное внимание уделено не столько самой растворимости кварца в выбранных технологических растворах, сколько кинетике накопления и состоянию в них кремнезема, а также определению областей существования тяжелой

фазы и изучению характера и интенсивности травления поверхности кварцевых блоков в процессе их растворения.

### Методы исследований

Эксперименты по растворимости кварца и определению состояния кремнезема в растворах — отсутствию или присутствию в них тяжелой фазы — проводили методом закалки (потери веса образцов), детально описанным в работах [1—3 и др.]. Этот метод позволяет определять истинные значения растворимости только для тех веществ, которые обладают конгруэнтным характером растворения. Ранее было показано [1], что при температурах  $\leq 300^\circ\text{C}$  и заполнениях автоклавов от 30 до 95 % растворение кварца в содовых растворах концентраций 5 и 10 мас. % происходит конгруэнтно, без образования посторонних фаз. Растворимость кварца, определенная методом закалки, при указанных параметрах, имеет истинное значение. Но при более высоких температурах ( $310\text{--}400^\circ\text{C}$ ) и заполнениях, меньших 75—79 %, растворение кварца в тех же растворах сопровождается расслоением раствора с образованием «легкой» и «тяжелой» силикатных фаз с различным соотношением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . Легкая фаза представляет собой истинный раствор, в котором концентрация кремнезема отражает растворимость кварца. Тяжелая фаза является силикатным стеклом, от полужидкого (в условиях опыта) до твердого (после охлаждения автоклава) состояния. В случае ее присутствия метод закалки может дать только приблизительные, завышенные на 10—30 мас. %, значения «растворимости» кварца. Но при этом метод закалки позволяет установить области существования легкой и тяжелой фаз.

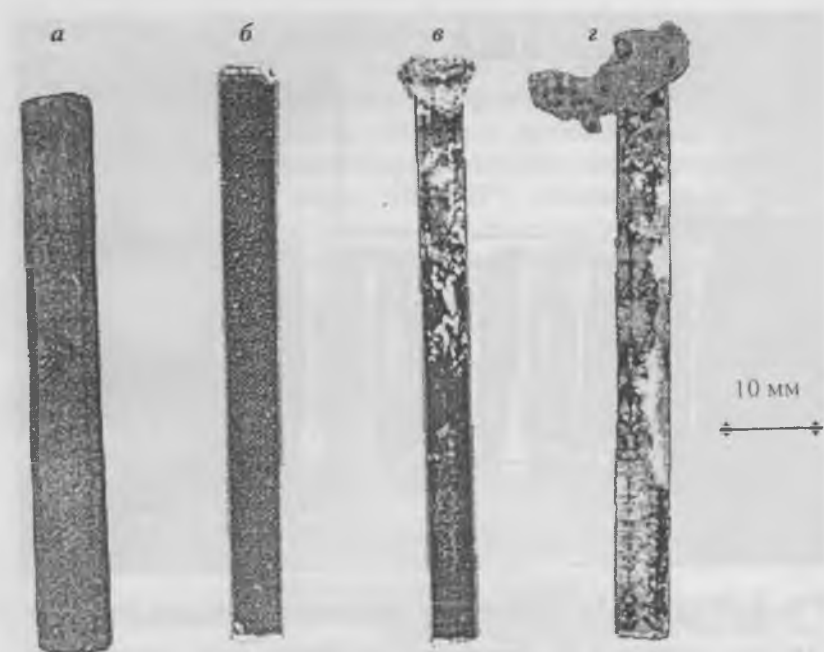
В техническом отношении метод закалки весьма прост. Сущность его состоит в следующем. Взвешенные блоки монокристалльного кварца помещали в стальные автоклавы, предварительно пассивированные в силикатном растворе при  $350^\circ\text{C}$  и давлении 150 МПа для покрытия стенок автоклавов антикоррозионной пленкой акмита ( $\text{NaFe}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ).

Автоклавы заливали раствором заданного состава с заполнением ( $F$ ), обеспечивающим создание необходимого давления в процессе опыта. Зависимость между заполнением и давлением определяли по  $P-V-T$  диаграммам для растворов данного или близкого состава [5]. Далее автоклавы закрывали и помещали в печи. Для полного исключения переноса кремнезема в растворах, автоклавы, как правило, размещались в нагревательных печах в горизонтальном положении. По окончании опытов автоклавы быстро извлекали из печи, закачивали в проточной холодной воде и вскрывали. Операция по закаливанию и вскрытию автоклава в реальных условиях не превышала 5–10 мин. После этого из автоклавов извлекали кварцевые блоки. Присутствие «тяжелой» фазы устанавливалось визуально, после вскрытия резко охлажденного автоклава, по присутствию в нем полужидкого или затвердевшего прозрачного силикатного стекла. Кварцевые стержни при этом, как правило, прочно приклеивались к нижней стенке автоклава. Извлечь их из автоклавов без повреждений можно было только после 15–40-минутной (в зависимости от количества тяжелой фазы) выдержки в кипящей воде. В отсутствие тяжелой фазы кварцевые блоки находились в свободном состоянии на дне автоклавов. После извлечения из автоклавов, кварцевые блоки тщательно промывались в горячей (50–60°C) дистиллированной воде, сушились при температуре 60–80°C и осматривались под бинокулярным микроскопом для изучения характера фигур растворения, выявления посторонних фаз и возможных сколов и взвешивались. Для определения растворимости использовались только блоки без повреждений и посторонних фаз. Равновесие считалось достигнутым, после того как потеря веса, отнесенная к единице объема раствора, оставалась постоянной. Величина растворимости определялась как среднее арифметическое минимум из 3 экспериментальных точек. При отсутствии тяжелой фазы потеря веса кварцевого блока, отнесенная к объему залитого раствора при комнатной температуре, являлась растворимостью кварца, которую выражали в г/л. Аналогичные операции проводи-

лись при наличии тяжелой фазы. Однако полученные значения потери веса в этом случае характеризовали только кинетику инконгруэнтного растворения кварца.

Для более достоверного определения появления тяжелой фазы часть опытов дублировали в вертикально установленных автоклавах. В этом случае автоклавы помещали в нагревательную печь в перевернутом (затвор книзу) положении, как это предлагалось в работах [1, 2]. Более того, для приближения к реальным условиям роста кристаллов, в автоклавах создавалось небольшое ( $5-10^{\circ}\text{C}$ ) различие температур между нижней и верхней их частью. Закаливание автоклавов проводилось в том же перевернутом положении, а вскрытие — в нормальном (затворверху) положении. При образовании тяжелой фазы последняя во время опыта накапливалась в призатворной части автоклавов и отчетливо фиксировалась на внутренней поверхности обтюраторной линзы в виде затвердевшего бесцветного силикатного стекла (рис. 1). При обильном накоплении тяжелой фазы кварцевый блок находился здесь же, приклеенный к обтюраторной линзе. Если количество тяжелой фазы было недостаточно для удержания кварцевого блока, последний, после вскрытия автоклава, находился на его дне. Но верхний торец блока при этом всегда содержал следы отколовшегося силикатного стекла (см. рис. 1). В отсутствие тяжелой фазы поверхности обтюраторной линзы и кварцевого блока оставались чистыми.

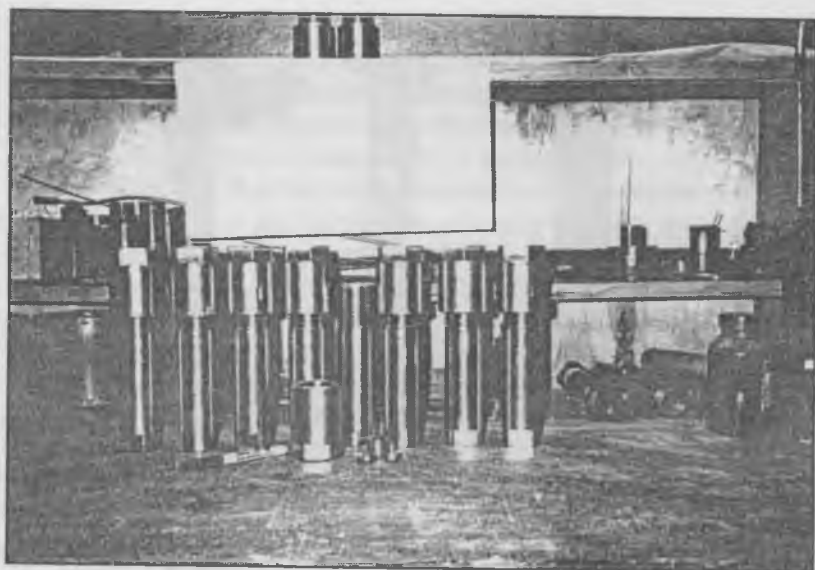
Кинетику накопления кремнезема в растворах изучали путем определения потери веса кварцевых стержней через фиксируемые промежутки времени в интервале от 1 до 1440 часов. Во всех опытах исходные образцы кварца имели форму прямоугольных стержней размером ( $4\times 4\times 120$  мм) с одинаковой (ZX) кристаллографической ориентировкой. Это позволяло не только проследивать изменение потери веса во времени, но и сопоставлять результаты различных опытов. Для полного исключения переноса кремнезема в растворах автоклавы в этом случае размещались в нагревательных печах также в горизонтальном положении. Процедура опре-



**Рис. 1.** Исходный блок кварца (а); блок после опыта в отсутствие «тяжелой» фазы (б); блок после опыта в присутствии «тяжелой» фазы вблизи границы с легкой фазой (в); блок после опыта с большим количеством «тяжелой» фазы (г).

деления присутствия тяжелой фазы была аналогична описанной выше. Поверхность кварцевых стержней после всех опытов тщательно изучалась под бинокулярным и поляризационным микроскопами, описывалась и документировалась путем фотографирования.

При составлении исходных растворов использовали дистиллированную воду и химреактивы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с содержанием основных компонентов 99.9 мас. %. Основные исходные растворы были представлены 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.01\text{N Li}_2\text{CO}_3$  и 4 мас. %  $\text{NaOH} + 0.005\text{N LiNO}_3$ . Опыты с карбонатно-натриевыми растворами провели при



**Рис. 2.** Автоклавы для изучения растворимости кварца при температурах 100–400°C и давлении до 150 МПа.

температурах от 100 до 400°C и давлениях до 140 МПа, а с растворами гидроксида натрия — при температурах от 100 до 320°C и давлениях до 50 МПа. Причем опыты при 100–320°C и до 50 МПа проводились в обоих типах растворов, в основном, для выяснения кинетики растворения кварца и характера изменения при этом поверхности травления кварцевых стержней.

В первых опытах равновесие достигалось как «снизу» (т. е. подъемом температуры до заданного значения), так и «сверху» (т. е. понижением температуры до заданного значения). Но затем, поскольку результаты были идентичными, равновесие достигалось только подходом «снизу». Продолжительность опытов по определению растворимости кварца и установлению областей существования легкой и тяжелой фаз в растворах карбоната натрия составляла 96 ч. Такая

продолжительность опытов существенно превышала (особенно при температурах более  $320^{\circ}\text{C}$ ) время, необходимое для установления в системе равновесия, но она позволяла более надежно определять появление тяжелой фазы.

Для опытов использовались автоклавы, изготовленные из нержавеющей стали марки 1X18H9T, объемом от 20 до 30 мл, рассчитанные для работы при температурах до  $500^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 150 МПа (рис. 2). Контроль температуры осуществлялся с помощью стандартных измерительных приборов на обоих торцах каждого автоклава. Автоклавы размещались в групповых печах с одним (при горизонтальном расположении) или двумя (при вертикальном расположении) нагревателями. Точность измерений температуры составляла  $0.5-1^{\circ}\text{C}$ .

## Результаты исследований и их обсуждение

### 1. Растворимость кварца и образование тяжелой фазы в растворах карбоната натрия

Основные результаты исследований по изучению растворимости кварца и образованию тяжелой фазы в растворах карбоната натрия приведены на графиках рис. 3 и 4. Как видно, визуально установленное появление тяжелой фазы в закалочных растворах и данные по потере веса кварцевых стержней позволили определить области существования легкой и тяжелой фаз в  $T-P$  координатах. При обнаружении в системе тяжелой фазы устанавливалось, что количество ее всегда, так же, как потеря веса кварцевых блоков, возрастало с понижением давления. В отсутствие тяжелой фазы, наоборот, потеря веса обнаруживала некоторое увеличение с возрастанием давления. В связи с этим кривые зависимости потери веса от давления имеют противоположный характер. Пересечение их находится на границе раздела легкой и тяжелой фаз. В общих чертах полученные результаты находятся в хорошем соответствии с ранее проведенными исследованиями по изучению растворимости кварца в сильнощелочных растворах [1, 2]. Незначительные добавки к растворам

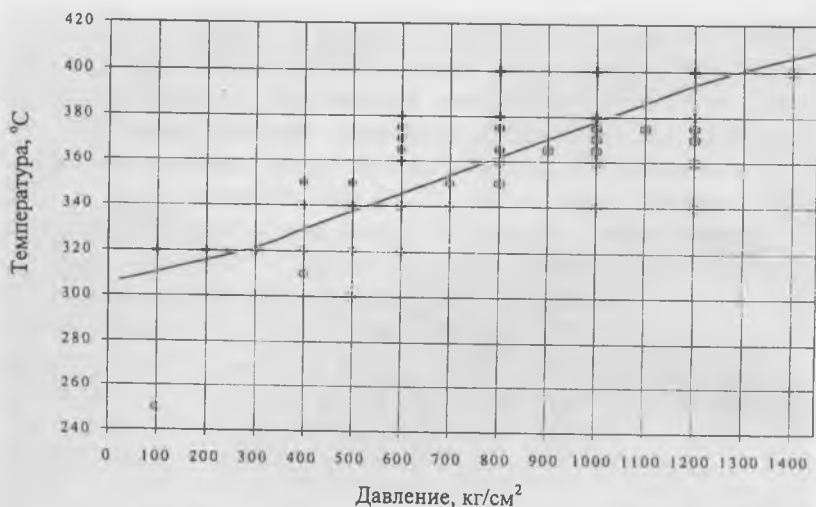
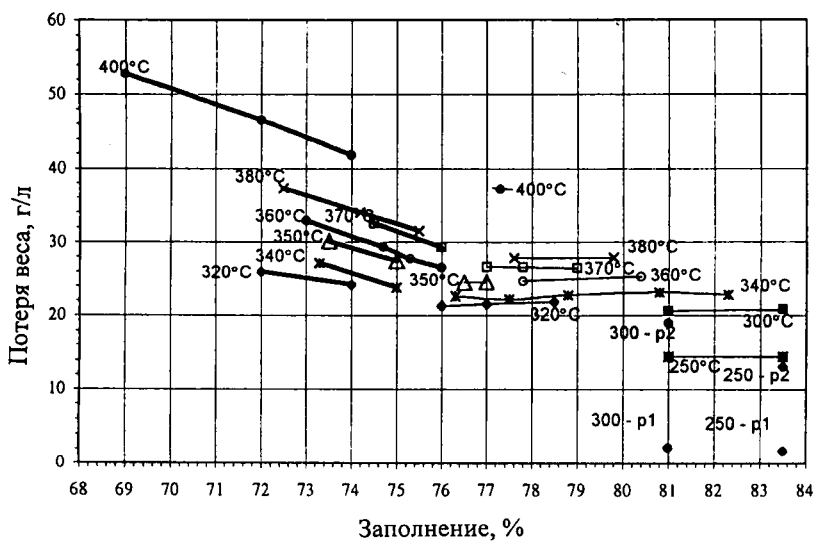


Рис. 3. Области существования легкой (●) и тяжелой (○) силикатных фаз.

солей лития не оказывают заметного влияния на растворимость кварца.

## 2. Кинетика накопления кремнезема в растворе

Как следует из кинетических кривых растворения кварца (рис. 5 и 6), в опытах с раствором состава 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.01N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при всех заданных температурах (100, 200 и 320°C) и заполнении автоклавов, равном 79 %, в растворах достигалось равновесие. Тяжелая фаза в закалочных растворах всех опытов отсутствовала. Поэтому данные по потере веса, после установления равновесия, отражают истинную растворимость кварца. Время достижения равновесия при 100, 200 и 320°C составляло соответственно не менее 800, 50 и 24 ч. Концентрация кремнезема в первые часы опытов (время, необходимое для ввода автоклава в рабочий режим при выращивании кристаллов кварца) не превышала 0.1—

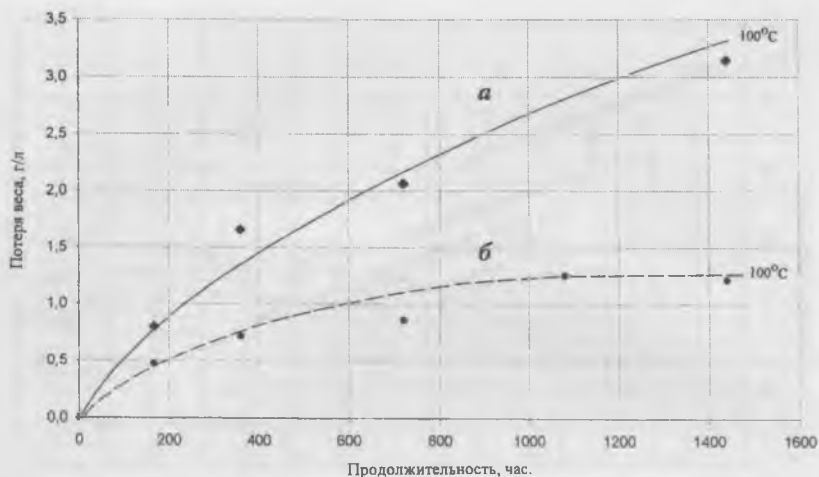


**Рис. 4.** Изотермы потери веса кварца в растворах 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.01N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Потеря веса кварца в растворах 0.1N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (250 – p1, 300 – p1) и 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (250 – p2, 300 – p2) при температурах 250 и 300°C и давлении 10 и 30 МПа, соответственно. Жирная линия – потеря веса кварца в условиях существования «тяжелой» фазы; тонкая линия – потеря веса кварца в условиях отсутствия «тяжелой» фазы.

0.15, 2–4 и 15–20 г/л при температурах 100, 200 и 320°C соответственно.

Тяжелая фаза также не фиксировалась в опытах, проведенных при тех же температурах в вертикально установленных автоклавах. Наряду с этим необходимо заметить, что закалочные растворы из опытов, проводимых в растворах карбоната натрия при температурах выше 200°C, являлись весьма неустойчивыми и после закалки сразу же превращались в густой («творожистый») силикатный гель. Это позволяет полагать, что в процессе ввода автоклава в рабочий режим и во время роста кристаллов в условиях температурного градиента в относительно менее горячей (верхней) зоне авто-

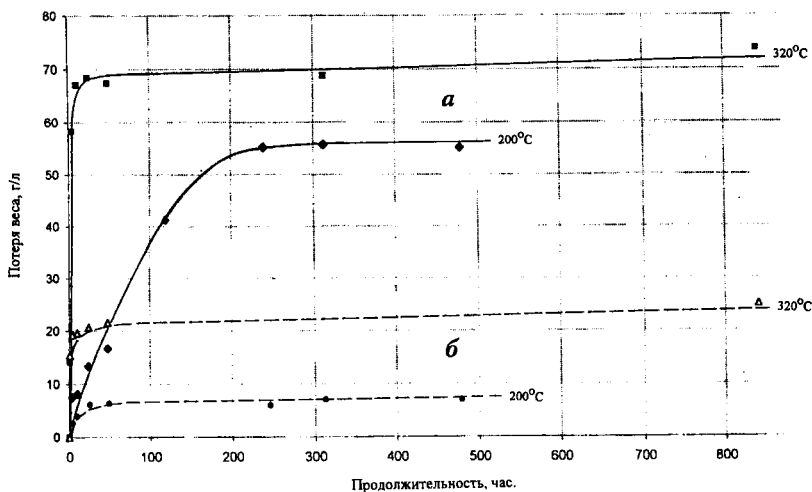


**Рис. 5.** Изотермы потери веса кварца в растворах 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub> (а) и 7.5 мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.01N Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (б) при температуре 100°C.

Заполнение автоклава 79 %.

клава в растворе должно образовываться некоторое количество гелеобразного кремнезема. Последний может осаждаться на поверхности затравочных пластин и способствовать зарождению дислокаций, флюидных и твердых включений. Поэтому не случайно, что кристаллы кварца, выращенные в подобных условиях, практически всегда содержат включения твердых фаз. Подобные включения, как отмечалось многими исследователями [4, 6—8 и др.], представлены частицами водосодержащего силикатного геля или другими силикатными фазами более сложного состава.

В опытах с 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub> растворы после закалки и вскрытия автоклавов во всех случаях были бесцветными и гомогенными. В опытах при 100 и 200°C тяжелая фаза отсутствовала. Но при 320°C исходные кварцевые стержни, несмотря на визуальную прозрачность и гомогенный раствор, всегда были прочно приклеены к нижней (по



**Рис. 6.** Изотермы потери веса кварца в растворах 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub> (а) и 7.5мас. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.01N LiCO<sub>3</sub> (б) при температурах 200 и 320°C.

Заполнение автоклавов 79 %.

положению в пространстве) стенке автоклава затвердевшей тяжелой фазой. Однако количество ее было очень ограничено. И только в опытах продолжительностью более 100 часов прозрачное силикатное стекло наблюдалось уже не только в виде клеящего материала, но и на поверхности стенок автоклава и кварцевых стержней.

Тяжелая фаза не фиксировалась также в опытах при 100 и 200°C, проведенных в перевернутых, вертикально установленных, автоклавах. Но она всегда обнаруживалась в аналогично проведенных опытах при температуре 320°C. Закалочные растворы после опытов в растворах гидроксида натрия длительное время (наблюдения проводились в течение 2 месяцев) оставались однородными и бесцветными. Это подтверждает ранее установленный факт их более высокой устойчивости по сравнению с растворами карбоната натрия.

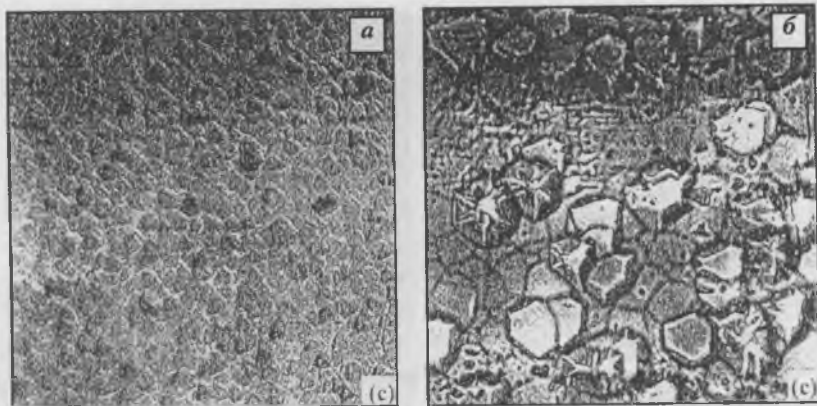
Характер кинетических кривых накопления кремнезема в растворе свидетельствует о следующем. При температуре  $100^{\circ}\text{C}$  равновесие в системе еще нельзя считать достигнутым. Но при  $200^{\circ}\text{C}$  равновесие в системе достигалось уже при продолжительности опытов более 300 ч. Концентрация кремнезема в растворе в первые часы опытов при  $100^{\circ}\text{C}$  не превышала 0,5 г/л, но при  $200^{\circ}\text{C}$  достигала порядка 10 г/л. Что касается  $320^{\circ}\text{C}$ , то здесь можно полагать, что, несмотря на расслоение раствора, концентрация кремнезема в нем в первые часы опытов может достигать порядка 50–60 г/л, поскольку количество тяжелой фазы весьма незначительно.

Потери веса кварцевых стержней в растворах гидроксида натрия, как видно на рис. 5 и 6, превышают в 3–4 раза потери веса стержней из опытов с растворами карбоната натрия при тех же температурах и давлениях. Однако, несмотря на это, скорости роста кристаллов кварца в растворах указанных составов при близких значениях  $T$ – $P$  параметров практически не отличаются.

### 3. Состояние поверхности кварцевых стержней после опытов

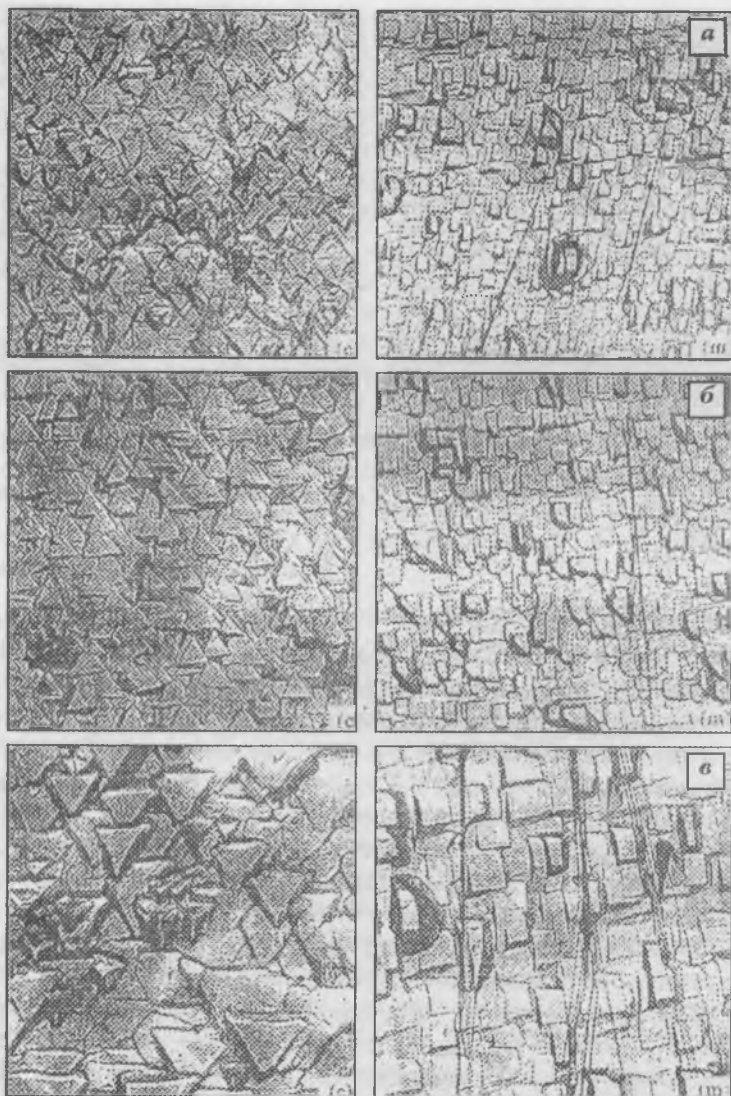
В результате растворения поверхность кварцевых стержней претерпевает те или иные изменения. Как указывалось выше, исходные кварцевые стержни имели прямоугольное сечение ( $2-4 \times 4 \times 120$  мм) и в подавляющем большинстве были вытянуты в направлении оси  $X$ . Поэтому растворение стержней происходило по поверхностям, параллельным базисному пинакоиду ( $c$ ) и грани гексагональной призмы ( $m$ ). Ничтожное количество кремнезема поступало в раствор за счет поверхностей, параллельных граням тригональных призм ( $+x$ ) и ( $-x$ ). В тех редких случаях, когда в опытах использовались кварцевые стержни  $ZY$ -ориентаций, роль поверхностей ( $+x$ ) и ( $-x$ ) увеличивалась, а ( $m$ ), соответственно, уменьшалась.

В растворах карбоната натрия при  $100^{\circ}\text{C}$  в опытах продолжительностью до 168 ч на поверхности ( $c$ ) наблюдался рельеф, сложенный мелкими фигурами растворения в виде ямок треугольной формы (рис. 7–12). Поверхности ( $m$ ), ( $+x$ ) и ( $-x$ ) не имели четких фигур растворения. В интерва-



**Рис. 7.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.  
 Раствор: 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub>;  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ; продолжительность опытов 168 ч (а) и 720 ч (б).

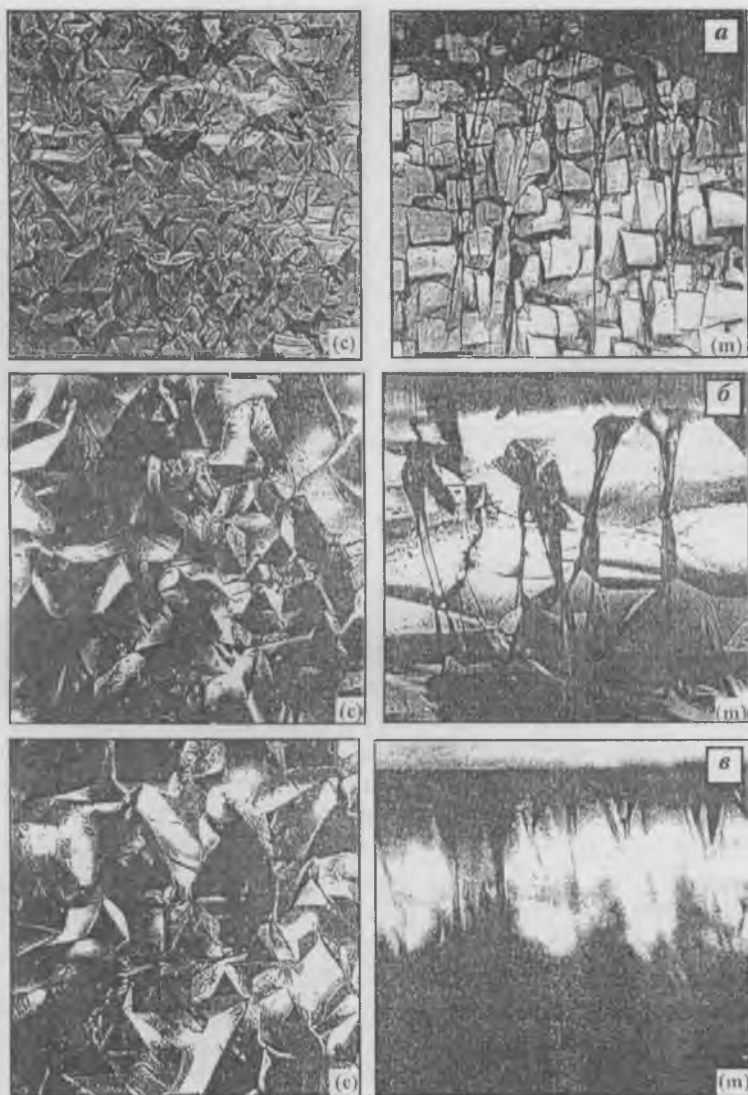
ле времени от 360 до 1440 ч поверхность (с) приобретала рельеф типа отрицательной булыжной мостовой с отдельными более глубокими ямками растворения в виде усеченных гексагональных пирамид с неодинаковыми размерами сторон основания. Остальные поверхности не имели четко выраженных форм травления. В опытах при  $200^{\circ}\text{C}$ , продолжительностью до 10 ч, поверхности (с), (+x) и (-x) не имели четких фигур растворения. Но на поверхности (m) появлялись вытянутые в направлении оси Y усеченные тетрагональные пирамидки. По истечении 25 ч поверхность (с) приобретала ячеистый рельеф типа отрицательной булыжной мостовой. Многие ячейки имели гексагональные очертания. Элементы рельефа поверхности (m) увеличились примерно в 2 раза. В более длительных опытах (от 246 до 479 ч) на поверхности (с) появлялось большое количество мелких ямок в форме гексагональных пирамид. На поверхностях (+x) возникал рельеф, сложенный веретенообразными вытянутыми вдоль оси C пирамидками и набегающими друг на друга ямками в форме вогнутых черепиц. В опытах про-



**Рис. 8.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.

Раствор: 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub>;

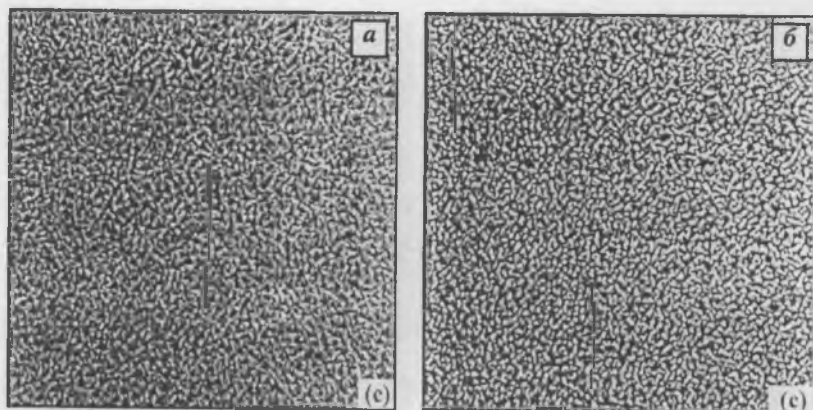
T = 200°C; продолжительность опытов 3 ч 45 мин (а), 10 ч (б) и 24 ч (в).



**Рис. 9.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.

Раствор: 4 мас. % NaOH + 0.005N LiNO<sub>3</sub>;

$T = 320^{\circ}\text{C}$ ; продолжительность опытов 1 ч (а), 3 ч 45 мин (б) и 10 ч (в).



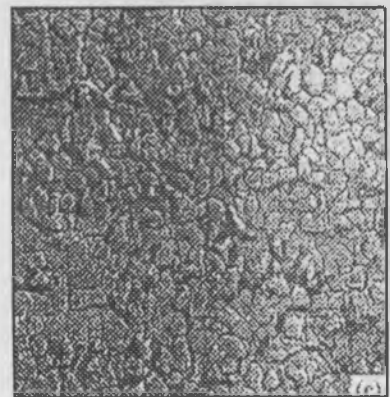
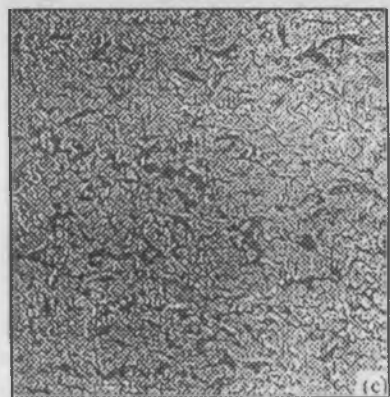
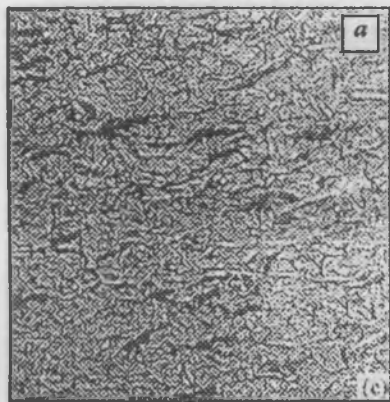
**Рис. 10.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.

Раствор: 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.01N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;

$T = 100^\circ\text{C}$ ; продолжительность опытов 168 ч (а) и 720 ч (б).

должительностью более 312 ч поверхности кварцевых стержней приобретали матовый оттенок, сквозь который просматривались описанные выше фигуры растворения.

При  $320^\circ\text{C}$  на поверхности (с) уже через 1 час наблюдались крупные ячейки треугольной формы с криволинейными границами и закругленными углами. На поверхности (т) формировался рельеф, сложенный такими же по форме, как в опытах при  $100$  и  $200^\circ\text{C}$ , усеченными тетрагональными пирамидками. Но размеры их были более крупными. В опытах продолжительностью 10 и 24 ч на поверхности (с) на фоне обычных крупных усеченных треугольных пирамидок с изогнутыми границами появилось множество мелких ямок в виде треугольных пирамидок. Элементы рельефа поверхности (т) еще более увеличились. В опытах продолжительностью 48, 100 и 840 ч на поверхности (с) на фоне рельефа отрицательной булыжной мостовой появилось большое количество разрозненных и сгруппированных конусов растворения овальной, слегка полигонизированной формы. В самом продолжительном опыте (840 ч) рельеф поверхности (с) ста-



**Рис. 11.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.

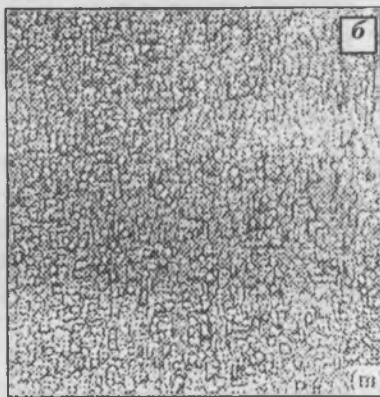
Раствор:

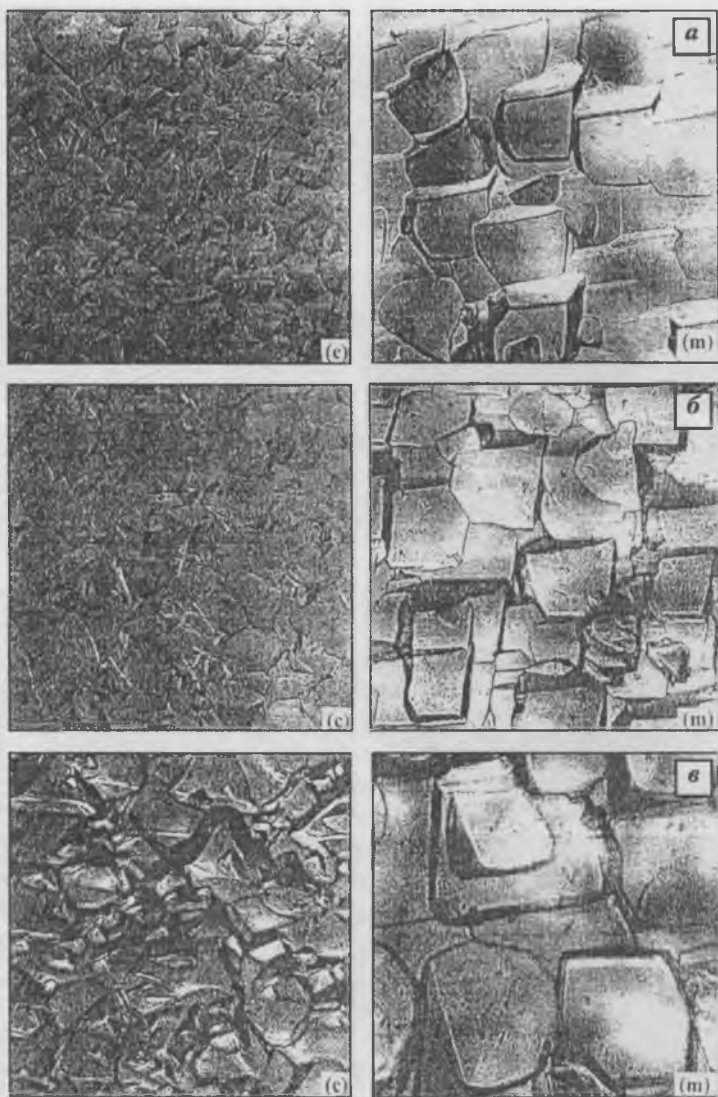
7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.01N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;

$T = 200^\circ\text{C}$ ;

продолжительность опытов 4 ч (а),

10 ч (б) и 25 ч 40 мин (в).





**Рис. 12.** Формы рельефа и каналы травления, образующиеся в результате растворения кварцевых стержней.

Раствор: 7.5 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.01N  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;

$T = 320^\circ\text{C}$ ; продолжительность опытов 1 ч (а), 4 ч (б) и 10 ч (в).

новился тонкоячеистым (с рисунком типа кожи ящерицы). Среди этого рельефа находились глубокие конусы растворения.

Иной характер растворения имели кварцевые стержни в растворе гидроксида натрия. При  $100^{\circ}\text{C}$  и продолжительности опытов 10 ч поверхность (с) приобретала тонкоячеистый рельеф, сложенный мелкими треугольными ямками растворения различной глубины. На поверхностях ( $m$ ), ( $+x$ ) и ( $-x$ ) фигуры растворения правильной формы отсутствовали, но проявлялась грубая шероховатость. Через 100 ч размеры фигур растворения на поверхности (с) увеличились в 2—3 раза, хотя правильные фигуры растворения на всех других поверхностях еще не проявились. В более продолжительных опытах (200 ч) на поверхности (с) уже развился ячеистый (типа отрицательной булыжной мостовой) рельеф, на фоне которого наблюдались ямки травления в форме усеченных тригональных пирамидок. На поверхностях ( $m$ ), ( $+x$ ) и ( $-x$ ) правильные фигуры растворения так и не появились, но шероховатость их возросла.

И только в опыте продолжительностью 400 ч на поверхности ( $m$ ) обозначился рельеф растворения, сложенный фигурами в виде усеченных тетрагональных пирамид. На поверхностях ( $+x$ ) и ( $-x$ ) также начали зарождаться веретенообразные ямки травления.

При  $200^{\circ}\text{C}$  ячеистый рельеф с треугольными фигурами растворения возник уже в опыте продолжительностью 3 ч 45 мин. Треугольные фигуры имели прямолинейные границы. Поверхность ( $m$ ) была сформирована совокупностью тетрагональных усеченных пирамидок с трапециевидным основанием. Помимо фигур растворения, здесь уже видны одиночные тончайшие каналы травления. Они ориентированы в направлении оптической оси, хотя нередко отклоняются от нее на  $5-10^{\circ}$ . В более продолжительных опытах фигуры растворения разрастались и приобретали более сглаженные очертания. Количество, глубина и диаметр каналов травления также возрастали. Они часто образовывали скопления и пучки. С ростом продолжительности опытов фигу-

ры растворения становились более контрастными и на их поверхности обнаруживались следы тяжелой фазы.

При 320°C фигуры растворения на всех поверхностях кварцевых стержней становятся грубыми и крупными уже при продолжительности опытов 1 час. При этом тип фигур и их размеры практически оставались неизменными в 10–20-часовых опытах.

Состояние поверхности кварцевых стержней после опытов позволяет оценивать интенсивность растворения кварца и устанавливать типы и глубины фигур травления, а также характер их изменения от времени,  $T$ – $P$  параметров и состава растворов.

Исследования показали, что интенсивности растворения кварцевых стержней, а также характер рельефа их поверхности в растворах гидроксида натрия и карбоната натрия при одних и тех же температурах и давлениях существенно отличаются. В растворах гидроксида натрия интенсивность травления стержней всегда выше, чем в растворах карбоната натрия. Фигуры травления на поверхностях базисного пинакоида из опытов гидроксида натрия имеют более правильные кристаллографические очертания в виде усеченных тригональных пирамид. Размер их по мере увеличения температуры и продолжительности опытов возрастает от долей мм до 1.5–2 мм. Другая особенность растворения кварцевых стержней в опытах с гидроксидом натрия состоит в образовании, помимо крупных фигур растворения, тончайших каналов травления. Они часто представлены пучками и декорируют дислокации. Их диаметр составляет сотые и тысячные доли мм, а длина — 2–3 мм. Наиболее тонкие каналы травления образуются при 200°C. Количество их возрастает по мере увеличения продолжительности опытов. При 320°C тонкие каналы исчезают и на смену им приходят более грубые воронкообразные каналы.

## Заключение

В результате проведенных исследований изучена растворимость кварца в двух типах технологических растворов, показана кинетика накопления в них кремнезема на стадии ввода автоклавов в рабочий режим. Для растворов карбоната натрия определены области существования легкой и тяжелой фаз в широком диапазоне  $T$ – $P$  параметров. Кроме того, изучено состояние поверхности кварцевых стержней в процессе их растворения. Однозначно установлено, что в растворах карбоната натрия при  $T$ – $P$  параметрах ввода автоклава в рабочий режим тяжелая фаза не образуется. Растворимость в них кварца в 3–4 раза ниже, чем растворимость в растворах гидроокиси натрия при тех же значениях  $T$  и  $P$ . Тем не менее растворы карбоната натрия являются весьма нестабильными и в условиях температурного градиента способны образовывать в относительно менее горячей зоне водосодержащий гель кремнезема. Последний может осаждаться на поверхности затравочных пластин и захватываться растущими кристаллами кварца. В растворах гидроксида натрия при температурах 100 и 200°C тяжелая фаза также отсутствует, но при 320°C она уже появляется в растворе. Вместе с этим в проведенных опытах нашла подтверждение чрезвычайно высокая устойчивость подобных растворов, благоприятно влияющая на качество кристаллов кварца.

## Благодарности

Авторы благодарят компанию Кинсеки ЛТД и Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку этой работы. (Грант № 00–05–64525).

## Список литературы

1. Брятов Л. В. Некоторые вопросы растворимости и выращивания кристаллов кварца. Канд. дисс. М., 1955. 121 с.
2. Брятов Л. В., Бутузов В. П. // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 5. С. 670.

3. *Balitsky V. S., Kurashige M., Balitskaya L. V. et al.* Study of quartz solubility and «heavy» phase formation under industrial synthetic quartz growth conditions (in press).
4. Синтез минералов. Александров: ВНИИСИМС, 2000. Т. 1. Изд. 2. 662 с.
5. *Самойлович Л. А.* Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 47 с.
6. *Laudise R., Ballman A. A.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 8. P. 1396.
7. *Kirov G. K.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 3. P. 335.
8. *Kirov G. K., Neykov H. N.* // Cryst. Res. Technol. 1991. V. 26. № 5. P. 591.

## ВЛИЯНИЕ ИНДИЯ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

*Е. В. Картунова, В. И. Лютин, П. П. Шванский*

Монокристаллы цинкита обладают одновременно пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, при этом коэффициент электромеханической связи у них значительно выше, чем у кварца, что делает их весьма перспективными для применения в пьезотехнике, опто- и акустоэлектронике.

В последнее время в мире возник большой интерес к подложкам из цинкита, на которые напыляют нитрид галлия для изготовления лазерных диодов. При этом для промышленного применения требуются пластины размером не менее двух дюймов. Поскольку в природе цинкит встречается крайне редко и только в виде мелких кристаллов, затравочные пластины для гидротермального синтеза изготавливают из ранее выращенных кристаллов. В настоящее время во ВНИИСИМС выращивают моноэдрические кристаллы цинкита весом порядка 200 г, из которых можно вырезать затравочные пластины размером до 40×40 мм.

Одним из вариантов увеличения площади затравочных пластин может быть увеличение скоростей роста граней призмы, отрицательного моноэдра и положительной пирамиды.

Особенности структуры и химических свойств позволяют кристаллам цинкита легко захватывать различные примесные элементы, в результате чего может меняться соотношение скоростей роста разных граней. Ранее изучалось влияние на кристаллообразование цинкита примесей Mn, Fe, Co, Ni [1].

Целью работы является рассмотрение влияния примеси индия на рост и свойства кристаллов цинкита.

Основные принципы гидротермального выращивания кристаллов цинкита были изложены в [2, 3]. Выращивание кристаллов цинкита проводили из растворов щелочей  $\text{KOH} + \text{LiOH}$  при температуре кристаллизации 350°C, дав-

лении 30–40 МПа, перепаде температур между камерами роста и растворения 6–15°C. Примесные добавки вводили в раствор в виде солей или окисных соединений в количестве 0.02–1 % от объема раствора. В качестве затравочных пластин использовали шлифованные и протравленные срезы кристаллов, ориентированные параллельно плоскостям (0001), (1010), (1011).

На морфологию кристаллов и скорость роста граней большое влияние оказывает наличие примесных ионов в растворе, которые могут вводиться в раствор специально или поступать в него из шихты, реактива или материала автоклава. Присутствие в растворе ионов железа приводит к увеличению скоростей роста граней моноэдров на 30–50 %, ионы титана в растворе практически полностью блокируют рост грани отрицательного моноэдра ( $-c$ ). Ионы никеля практически не изменяют скорость роста грани положительного моноэдра ( $+c$ ), но скорость роста грани отрицательного моноэдра увеличивается вдвое, достигая значений скорости роста положительного моноэдра.

Введение в раствор 0.08 вес. %  $\text{In}_2\text{O}_3$  приводит к захвату ионов индия в количестве 0.1–0.3 % сектором роста ( $+c$ ) и 0.01 % секторами роста призмы ( $m$ ) и пирамиды ( $s$ ). При этом происходит полное двойникование грани ( $+c$ ) таким образом, что на поверхности положительного моноэдра, являющейся условно цинковой гранью, осаждаются частицы  $\text{ZnO}$ , с осями 6-го порядка, развернутыми по отношению к затравке на 180°. Поскольку в данных условиях грань ( $-c$ ) практически не растет, то на поверхности затравки возникает очень тонкий слой двойника и рост кристалла в направлении 6-ой оси практически прекращается (рис. 1). Кристалл приобретает таблитчатую форму и ограняется только гранями гексагональной призмы и двумя гранями отрицательного моноэдра. На схеме изображен след двойниковых плоскостей, проходящих по грани положительного моноэдра и граням положительной пирамиды. Двойниковая граница выходит на грани призмы в виде четкого прямолинейного шва.

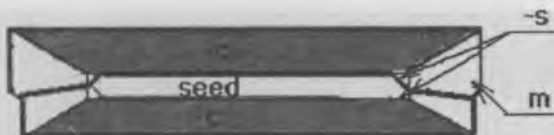


Рис. 1. Схематический рисунок секторов роста кристалла ZnO, выращенного в присутствии 0.08 % примеси  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Ориентация затравочной пластинки — (0001).

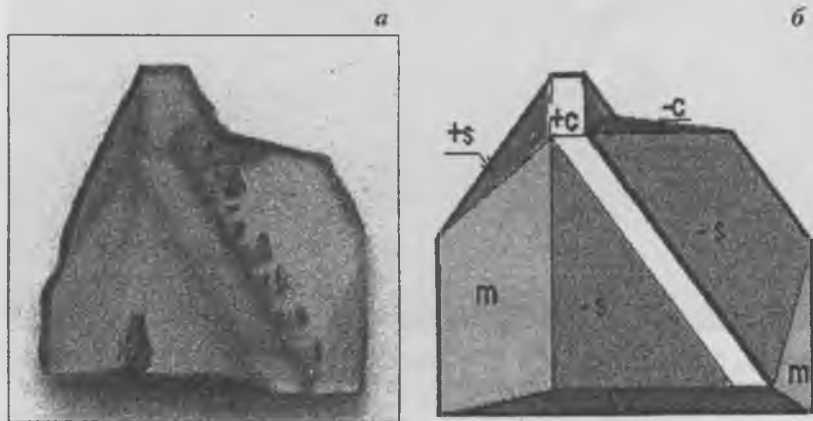
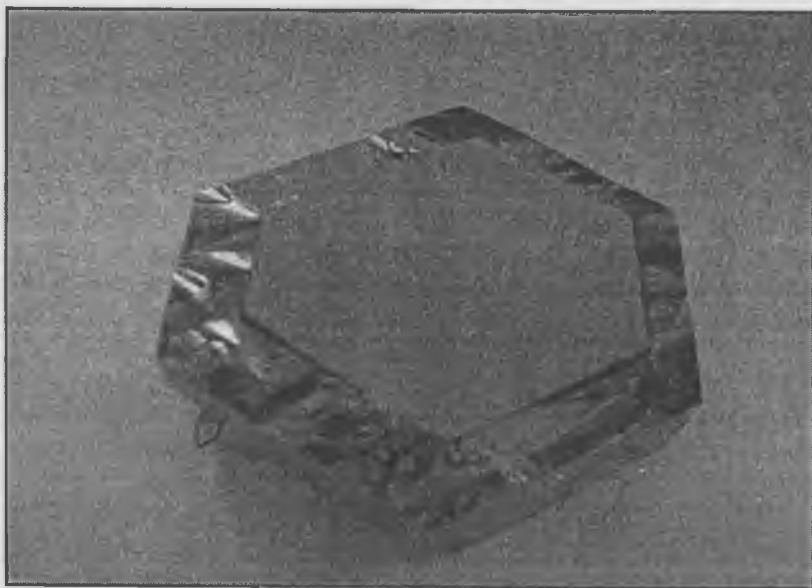


Рис. 2. *a* — пластинка, выпиленная из кристалла параллельно грани призмы (1010), затравка ориентирована параллельно граням пирамид; *б* — схема секторов роста.

При концентрации индия в растворе менее 0.02 % двойникования грани положительного моноэдра не происходит и она растёт с обычной скоростью роста. Однако в этом случае отмечается интенсивное двойникование положительной пирамиды (+*s*), на которой формируется сектор роста отрицательной пирамиды (-*s*), обладающей самой высокой скоростью роста. На рис. 2 представлена пластинка, выпиленная из кристалла, выращенного на пирамидальной затравке в присутствии 0.02 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *a*), и схема секториального строения кристалла (рис. 2, *б*). В результате габитус



**Рис. 3.** Габитус кристалла цинкита, выращенного в присутствии примеси индия.

кристаллов, выращенных в присутствии ионов индия, приобретает нехарактерный призматический вид (рис. 3) из-за отсутствия граней пирамиды, в обычных условиях всегда присутствующих в огранке кристаллов.

В присутствии примеси индия грань отрицательного моноэдра растет очень медленно, в то же время отмечается высокая скорость роста (до 0.2 мм в сутки) граней призмы и отрицательной пирамиды.

Таким образом установлено, что наличие ионов индия в растворе весьма существенно (в отличие от большинства других примесей) влияет на процессы кристаллизации и морфологию кристаллов цинкита.

### Список литературы

1. Дубовская В. М., Кортюнова Е. В., Лютин В. И. Исследования кристаллов цинкита, легированных примесями. Александров, 1997. 200 с.
2. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 166 с.
3. Кортюнова Е. В., Лютин В. И. Выращивание кристаллов цинкита. Разведка и охрана недр. М.: Недра, № 3, 1995. С. 9—11.

## ПОБОЧНЫЕ ФАЗЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ВТСП КРИСТАЛЛОВ

Л. П. Козеева, Н. В. Подберезская, Ю. И. Миронов,  
С. А. Громилов, В. П. Шабурова

### Введение

Для дальнейшего развития одного из важнейших научных направлений физики твердого тела — сверхпроводимости, получение высококачественных монокристаллов сверхпроводящих материалов является первостепенной задачей. К сожалению, определить условия монофазной кристаллизации сверхпроводящего соединения  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  (123-R, где  $R = \text{Y}, \text{Ln}$ ) в системах  $\text{R}_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}$  довольно трудно, поскольку компонентность реально существующей системы в расплаве увеличивается, в частности, из-за сильного взаимодействия с материалом тигля. Наряду с кристаллами сверхпроводящего соединения в продукте кристаллизации реализуется ряд побочных фаз. Идентификация, изучение структуры, свойств побочных фаз и условий их образования важны при оптимизации условий роста основной фазы. Выращивание кристаллов высокотемпературных сверхпроводников 123-R проводят, как правило, в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [1–3]. В результате коррозии тигля расплав обогащается  $\text{Al}^{3+}$ , присутствие которого ведет к двум нежелательным последствиям: 1) появлению Al-содержащих фаз, что непрерывно меняет состав расплава; 2) внедрению Al в структуру 123-R фаз, приводящему к уменьшению температуры сверхпроводимости. Как показано нами, оба процесса взаимосвязаны. Образование Al-содержащих фаз составляет конкуренцию росту кристаллов 123-R. Для одной из таких фаз авторами [4, 5] дается состав  $\text{Ba}_3\text{LnAl}_2\text{O}_{7.5}$ . Иногда паразитный рост этой фазы может полностью подавить рост кристаллов 123-R (табл. 1, оп. 6, 8).

В данной работе приведены результаты изучения кристаллов алюминийсодержащих фаз, образовавшихся при выращивании 123-R ВТСП кристаллов методом спонтанной

Условия и результаты выборочных экспериментов  
по выращиванию кристаллов  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

№	R	Изотермическая выдержка		$T_0, ^\circ\text{C}$	Основные фазы в продукте кристаллизации	Содерж. Al в 123-R, мас. % $\pm 0.01$
		$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$			
1	Nd	1140	24	950	123-Nd до $9 \times 6 \times 1$ мм $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ (много), $\text{Cu}_2\text{O}$	1.35
2	Gd	1060	45	930	123-Gd до $10 \times 7 \times 1$ мм $\text{BaAl}_2\text{O}_4$	1.14
3	Ho	1005	24	900	123-Ho до $6 \times 3 \times 0.5$ мм $\text{HoBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x$	0.6
4	Ho	980	24	895	123-Ho до $5 \times 46 \times 0.1$ мм	0.6
5	Er	1005	24	900	123-Er до $5 \times 3 \times 0.5$ мм $\text{ErBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x$	0.6
6	Y	1055	24	955	$\text{YBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x$ — осн. фаза $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ — единичные кр.	
7	Y	1020	20	920	123-Y до $5 \times 5 \times 1$ мм $\text{YBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x$	0.4
8	Tm	1070	20	890	$\text{TmBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x$ — осн. фаза $\text{Tm}_2\text{BaCuO}_5$	
9	Tm	1005	24	880	123-Tm до $5 \times 8 \times 0.8$ мм, $\text{TmBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x, \text{BaCuO}_2, \text{CuO}$	$0.2 \geq$
10	Lu	1005	25	885	123-Lu до $3 \times 2 \times 0.3$ мм $\text{LuBa}_3\text{Al}_{2.5}\text{O}_x, \text{BaCuO}_2, \text{CuO}$	$0.2 \geq$

кристаллизации из нестехиометрических расплавов систем  $R_2\text{O}_3\text{—BaO—CuO}$  ( $R = \text{Y, Er, Tm}$ ) в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Экспериментальная часть

Детальное описание установки и проведения экспериментов по выращиванию кристаллов в системах  $R_2\text{O}_3\text{—BaO—}$

CuO приведены в [1, 6, 7]. Тщательно перемешанную смесь исходных оксидов помещали в тигель и нагревали в печи сопротивления до максимальной начальной температуры. После изотермической выдержки ( $t$ ) при этой температуре систему медленно охлаждали до температуры ( $T_0$ ), при которой декантированием отделяли образовавшиеся кристаллы от жидкости. Продукт кристаллизации, как правило, состоял из кристаллов нескольких фаз, визуальное разделение которых и выбор кристаллов для дальнейших исследований проводили с использованием оптического микроскопа. Рентгенографические исследования проводили на установках ДРОН-УМ-1 и фирмы «ФИЛЛИПС» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Катионный состав определяли методами химического анализа: для определения Y и Ln применяли спектрофотометрический метод с использованием арсеназо-III (спектрофотометр СФ-46), Ba анализировали методом пламенной фотометрии, Cu — атомно-абсорбционным методом (пламя-воздух-ацетилен, спектрофотометр Z-8000 фирмы Хитачи), Al определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрограф PGS-2, Германия).

### Результаты и обсуждение

Нами выращены кристаллы 123-R для Y и практически всего ряда РЗЭ [1, 6, 8]. В табл. 1 приведены условия и результаты некоторых экспериментов, проведенных при оптимизации основных параметров процесса выращивания кристаллов. Эксперименты 6 и 8 для  $R = Y$  и  $T_m$  соответственно, были одними из первых, когда оптимальные условия роста кристаллов ВТСП фаз не были определены, в частности, исходные температуры были неоправданно высокими.

Вместо искомых черных пластинчатых кристаллов ВТСП здесь были получены кристаллы разных цветовых оттенков (почти бесцветные, зеленовато-желтые, бледно-коричневые) и различного габитуса (тонкие иглы до 0.01 мм, удлиненные и уплощенные призмы, иногда сростки кристаллов разного габитуса, рисунок).



Рис. Вид кристаллов  $Ba_3YAl_{25}O_y$ .

Были отобраны кристаллы всех перечисленных форм, выросшие в иттриевой системе, и призматические кристаллы из эрбиевой и тулиевой систем. Рентгенофазовым анализом установлена изоструктурность всех образцов. Для кристаллов разных габитусов из иттриевой системы выполнен химический анализ, результаты которого приведены в табл. 2. Число параллельных анализируемых проб для каждого образца было не меньше трех. Результаты анализа показали высокую воспроизводимость, что позволило сделать вывод о близости катионного состава всех образцов. Нами найдено более высокое, чем в [4, 5, 9, 10], содержание Al.

Сравнение результатов исследования соединений  $Ba_3RAl_{2+x}O_{7.5}$ , полученных нами и авторами цитируемых работ, приводит к выводу о том, что состав, окраска, габитус, кристаллографические свойства и структурное совершенство кристаллов существенно зависят от условий их получения. Так, Рютер и др. [9] в системе  $BaCO_3-Dy_2O_3$ , используя ло-

Результаты химического анализа кристаллов  
исследуемой побочной фазы

Форма кристаллов	Содержание элементов, %			Формула
	Y	Ba	Al	
Уплощенные призмы	12.55	57.21	9.40	$Ba_{2.96 \pm 0.02} Y Al_{2.47 \pm 0.03} O_x$
Удлиненные призмы	12.70	57.28	9.29	$Ba_{2.93 \pm 0.02} Y Al_{2.41 \pm 0.03} O_x$
Иглы	12.61	57.68	9.38	$Ba_{2.96 \pm 0.02} Y Al_{2.45 \pm 0.03} O_x$

дочки из  $Al_2O_3$  в качестве контейнера и  $BaCl_2 + NiO$ , как минерализатор, получили пластинчатые красно-коричневые шестиугольные кристаллы  $Ba_6Dy_2Al_4O_{15}$ , которые, несмотря на совпадающий с приведенным в [4] состав, имеют другую, неизвестную ранее структуру. Еще один новый структурный тип получен теми же авторами [10] для Nd в условиях, несколько отличающихся от приведенных в [9].

Нами предпринимались неоднократные попытки отбора монокристаллов с помощью поляризационного микроскопа с целью изучения их кристаллической структуры. Однако практически всегда наблюдали свечение кристаллов красно-зелеными полосами при смене угла отражения. Этот эффект наблюдался даже для кристаллов очень малых размеров. Затруднение с определением структуры по причине сложного двойникования отмечено и в [5].

Наконец, была найдена очень тонкая иголочка ( $< 0.01$  мм) иттрий-бариевого алюмината, для которой мы не увидели в поляризационном микроскопе эффекта разноцветного свечения или разного потемнения. Однако при попытке получения экспериментального массива  $I_{hkl}$  на автоматическом дифрактометре выяснилось, что и этот кристалл оказался двойником с частично перекрывающимися или разрешающимися пиками от разных компонентов. При этом по одиночным пикам определяется ромбическая ячейка, по всем — моноклинная, но величина угла моноклинности зависит от

Кристаллографические характеристики исследованных соединений  
состава  $\text{Ba}_3\text{RAl}_2.5\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$ )

Параметры	Y	Er	Tm
$a$	7.772(2)	7.841(2)	7.787(2)
$b$	5.880(1)	5.905(1)	5.870(1)
$c, \text{Å}$	18.31(1)	18.351(5)	18.28(1)
$\beta, ^\circ$	91.42(2)	91.63(2)	91.48(2)
$V, \text{Å}^3$	837	849	835
$Z$	4	4	4
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	5.466	5.996	6.110
Пр. гр.	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$

набора рефлексов, выбранных для уточнения параметров и меняется от  $1.06$  до  $91.35^\circ$ . В настоящее время нами предпринимаются усилия для выделения рефлексов одного из составляющих с целью определения структуры: по типу разделяющихся и совпадающих рефлексов нами предложена схема двойникового, применяя которую для выделения рефлексов одного из составляющих двойник компонента мы надеемся найти объяснение причин столь устойчивого двойникового.

В результате рентгенографических исследований на данном этапе мы, в дополнение к [4], уточнили для наших образцов параметры элементарных ячеек Y и Tm-соединений и впервые определили таковые для Er-соединения (табл. 3). Сравнение наших данных с результатами определения параметров авторами [4] показывает, что различия превышают пределы допустимых ошибок, и это, вероятно, может быть объяснено переменным (по Al) составом кристаллов.

При выращивании кристаллов 123-R в условиях раствор-расплавной кристаллизации мы обратили внимание на то, что фаза лантаноид-бариевого алюмината наиболее легко образуется для  $\text{R} = \text{Y}$  и тяжелых РЗЭ. Для легких

РЗЭ более характерно вхождение Al в кристаллическую структуру фазы 123-R и образование другого алюминийсодержащего соединения  $BaAl_2O_4$  (табл. 1, оп. 1 и 2). Вследствие этого содержание алюминия в кристаллах 123-R для R конца ряда РЗЭ значительно меньше, чем для R начала ряда, причину чего ранее связывали только с величиной температуры и длительностью процесса кристаллизации. По нашему мнению, меньший выход кристаллов 123-R для систем с Y и тяжелыми РЗЭ и меньшее содержание алюминия в них связано с тем, что кристаллизация алюминийсодержащей побочной фазы предшествует кристаллизации фазы 123-R, что совпадает с выводом автора в [11].

### Список литературы

1. Козеева Л. П., Ивашикова Н. В., Павлюк А. А. Выращивание кристаллов ВТСН. Новосибирск, 1988. 12 с. (Препринт)
2. Licci F., Frigeri C., Scheel H. J. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. P. 606—611.
3. Einarsrud M.-A., Mardal Moe A. M., Julsrud S. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 182. P. 363—374.
4. Ковба Л. М., Лыкова Л. Н., Аминов Е. В., Розова М. Г. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3137—3143.
5. Wolf Th., Goldoeker W., Obst B. et al. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 1010—1018.
6. Козеева Л. П., Павлюк А. А., Юдашова Л. И. // Сб. статей Улан-Удэ: БНЦ СОРАН. 1993. С. 106—114.
7. Козеева Л. П., Юдашова Л. И., Лавров А. Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 9. С. 1413—1415.
8. Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. П., Сокол Э. В. // Неорган. матер. 1998. Т. 34. № 10. С. 1255—1263.
9. Rutter J., Muller-Buschbaum Hk. // Monatshefte Chemie. 1989. B. 120. S. 1069—1074.
10. Rutter J., Muller-Buschbaum Hk. // Z. anorg. allg. chem. 1989. B. 573. S. 89—94.
11. Палыковская А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 6. С. 1088—1091.

# ВЫРАЩИВАНИЕ ИАГ: Zr, Ti МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА В ГРАФИТОВОМ ТЕПЛОМ УЗЛЕ

О. А. Иванова, С. А. Смирнова

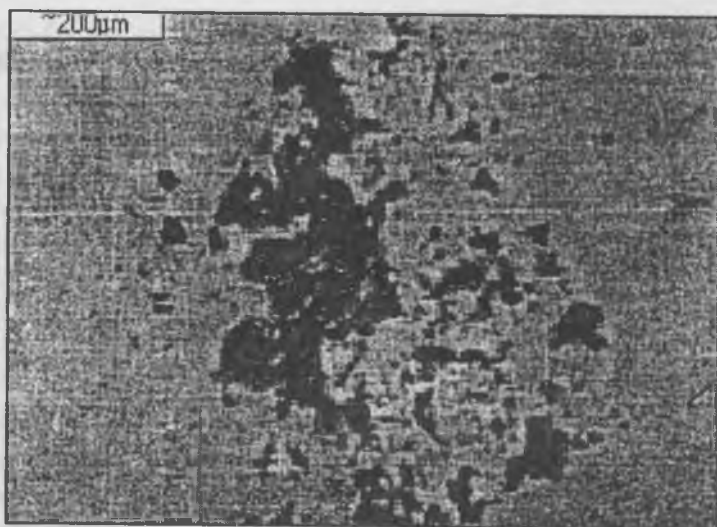
Кристаллы ИАГ с цирконием и титаном выращивались в графитовом тепловом узле на установке «Сапфир-2МГ» в молибденовом контейнере-лодочке в атмосфере аргона марки «ОСЧ». Избыточное давление газа составило 0.2 атм, что способствовало значительному подавлению диссоциации оксида титана и увеличению вхождения титана в структуру граната. Концентрации  $ZrO_2$  варьировались от 0.04 мас. % до 0.15 мас. %, концентрации  $TiO_2$  — от 0.03 мас. % до 0.15 мас. %. Соотношения концентраций оксидов менялись. Проведенные эксперименты показали, что прозрачные однородно окрашенные кристаллы красновато-коричневого цвета получаются при концентрациях  $ZrO_2$  меньших 0.1 мас. % и концентрациях  $TiO_2$  0.04 мас. %—0.07 мас. %. (таблица).

При увеличении концентраций получаются кристаллы непрозрачные в слитке черного цвета. В тонком срезе (тол-

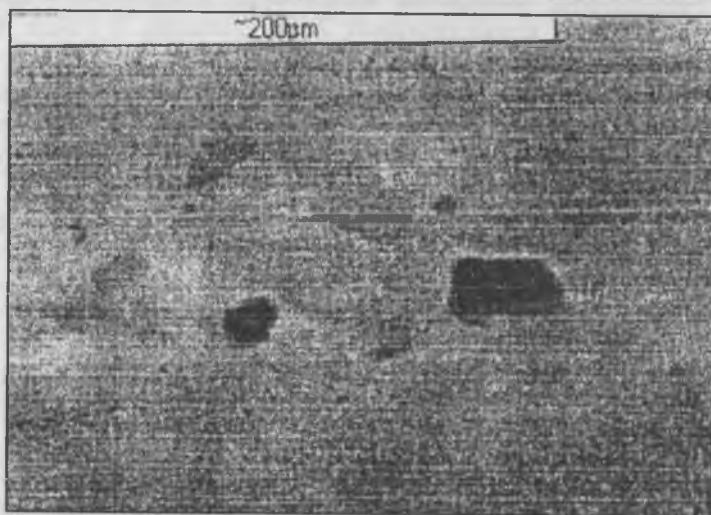
Таблица

Кристаллы ИАГ: Zr, Ti,  
выращенные в аргоне в графитовом тепловом узле

Концентрация в шихте, мас.%		Результаты
ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
0.04—0.1	0.04—0.07	Прозрачные однородно окрашенные кристаллы красновато-коричневого цвета
0.04—0.07	0.04—0.07	В слитке непрозрачные кристаллы черного цвета. В тонком срезе (3 мм) цвет красно-коричневый, насыщенный
0.1—0.15	0.07—0.15	Отсутствие монокристаллической области



а



б

Рис. 1. Примесные фазы, содержащие углерод, в образцах ИАГ: Zr, Ti.  
а) увеличение  $\times 10$ , б) увеличение  $\times 40$ .

Elmt	O K	Al K	Ca K	Ti K	Cu K	Y L	Zr L	Au M	Всего
Элемент, %	33.41	20.70	0.11	0.10	0.42	44.33	-0.30	-1.93	100.70
Сигма, %	0.97	0.21	0.09	0.10	0.22	0.82	0.68	0.63	

щиной 3 мм) цвет красно-коричневый насыщенный. Проведенные рентгенофазовые, а также рентгенорадиометрические анализы не обнаружили других примесных элементов кроме циркония и титана и присутствия посторонних фаз. Снятые оптические спектры выявили сильный фон, который уменьшает пропускание. Этот фон значительно устраняется при отжиге в вакууме, при этом улучшается пропускание, и образцы просветляются. Это свидетельствует о плохом качестве кристаллов и возможном присутствии неструктурной примеси, но, по-видимому, в очень малых количествах, не чувствительных к рентгенофазовому анализу. Рентгенорадиометрический анализ не может обнаружить углерод, который наиболее вероятно и может быть причиной образования такой примеси.

С целью выявления посторонних фаз в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИГЕМ АН были проведены дополнительные исследования образцов ИАГ, содержащих цирконий и титан, выращенных на установках с графитовым тепловым узлом. Образцы изучались методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM5300, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Link ISIS, позволяющим проводить качественный и количественный анализ. Образцы изучались под микроскопом с увеличением в 10 и 40 раз (рис. 1, а, б) и определялся их количественный элементарный состав. Ошибка метода не позволила определить точное процентное содержание циркония и титана в самих кристаллах, т. к. ошибка сопоставима с концентрацией этих элементов. Однако при увеличении в 10 и 40 раз четко наблюдаются неструктурные фазы, содержащие углерод (рис. 1 (а, б) — пятна черного цвета). Но определить наличие в этих фазах циркония и титана данным методом не представляется возможным по вышеназванным причинам.

Были исследованы также образцы, взятые из поликристаллической «хвостовой» части слитков. Под микроскопом хорошо видны примесные фазы в виде вытянутых кристалликов (рис. 2).

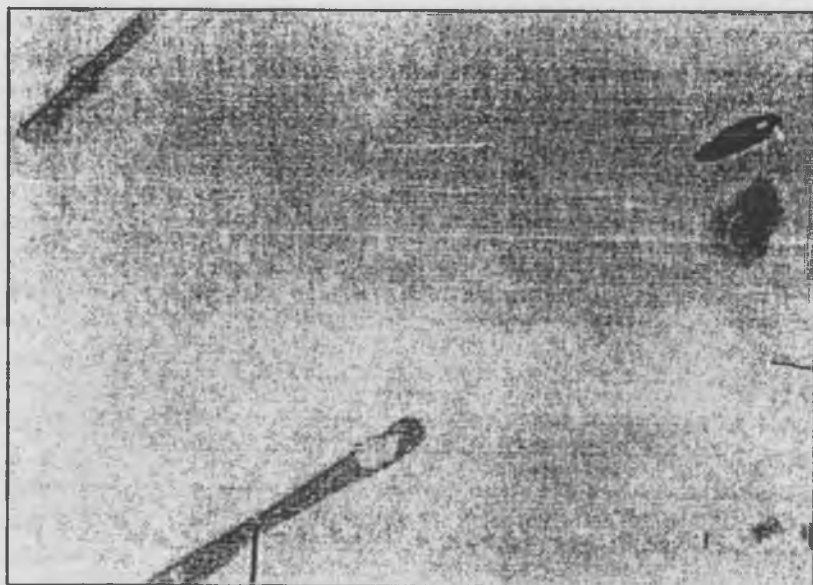


Рис. 2. Примесные фазы, содержащие цирконий, и поликристаллической «хвостовой» части кристаллов ИАГ: Zr, Ti.

Elmt	O K	Al K	Ca K	Ti K	Cu K	Y L	Zr L	Au M	Всего
Элемент, %	40.35	37.01	0.27	0.02	0.39	10.49	5.33	1.09	94.94
Сигма, %	0.87	0.27	0.08	0.09	0.19	0.58	0.63	0.51	

Elmt	O K	Al K	Ca K	Ti K	Cu K	Y L	Zr L	Au M	Всего
Элемент, %	34.53	20.65	-0.03	0.01	0.28	43.96	0.38	1.19	100.98
Сигма, %	0.97	0.21	0.09	0.10	0.22	0.82	0.69	0.64	

Проведенный количественный анализ показал, что помимо основной гранатовой фазы (на рисунке основное поле серого цвета), присутствует большое количество оксида алюминия с повышенным содержанием циркония, в количествах, определение которых доступно данному методу и составило 5.33 %.

На установке «Сапфир-2МГ» в графитовом тепловом узле были выращены кристаллы ИАГ, легированные только

цирконием и только титаном. Слитки, выращенные из шихты, содержащей оксид титана 0.68 мас. %, представляют собой зеленовато-коричневые прозрачные монокристаллы с красными бликами при искусственном освещении. Концентрация титана в монокристалле по данным рентгенорадиометрического анализа 0.146 мас. %.

При выращивании ИАГ из шихты, содержащей оксид циркония 1 мас. %, был получен черный непрозрачный поликристаллический слиток. Содержание циркония по данным рентгенорадиометрического анализа составило 0.1 мас. %. Таким образом, можно предположить, что наличие неструктурной примеси, ухудшающей оптическое качество образцов, выращенных в графитовом тепловом узле, связано именно с присутствием в расплаве ионов циркония.

# ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-КАЛЬЦИЕВЫХ БОРАТОВ

Н. И. Леонюк, Е. В. Копорулина, Ж. Ю. Ванг, К. Б. Ху,  
А. В. Мохов

## Введение

Редкоземельно-алюминиевые ортобораты  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (RAB) и редкоземельно-кальциевые оксиортобораты  $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  (RCOB,  $\text{R} = \text{Y, Gd}$ ) относятся к группе новых полифункциональных материалов [1–3]. Благодаря возможности широкого изоморфизма в катионной позиции, появилась перспектива изготовления с использованием этих нецентросимметричных кристаллов не только нелинейно-оптических элементов, разработки высокоэффективных мини-лазеров, но, что особенно важно, создания уникальных активно-нелинейных устройств. Особый интерес представляют твердые растворы на основе иттрий-алюминиевого, а также иттрий-кальциевого боратов с примесями  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  [4].

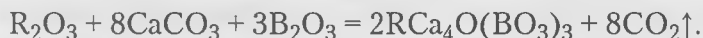
YCOB кристаллизуется в пространственной группе  $Cm$  [5], в то время как большинство RAB имеют микросимметрию  $R32$  [6]. По мере изучения, однако, выяснилось, что в последнем случае существует несколько структурных модификаций. В частности,  $\text{NdAl}$ -,  $\text{GdAl}$ - и  $\text{PrAl}$ -бораты, синтезированные при повышенных температурах, являются моноклинными (пр. гр.  $C2/c$ ,  $C2$  и  $C2/c$ ,  $C2$  соответственно) [6]. Эти структурные особенности в значительной степени ограничивают возможности изоморфизма.

В данной работе исследовано распределение редкоземельных элементов при кристаллизации твердых растворов RAB и RCOB, принимая во внимание, что от реального состава и однородности кристаллов в значительной степени зависят их функциональные свойства.

## Экспериментальная часть

Инконгруэнтно плавящиеся  $(R, Y)Al_3(BO_3)_4$  ( $R = Nd, Gd, Pr, Yb, Tm, Ho$ ) и  $(Tm, Nd)Al_3(BO_3)_4$  бораты были получены из раствора в расплаве на основе  $K_2Mo_3O_{10}$ , как в процессе спонтанной кристаллизации, так и на затравках (табл. 1). Концентрация бората в растворе-расплаве составляла 17 и 20 мас. %. Кроме того, кристаллы  $(Pr, Y)Al_3(BO_3)_4$  (PYAB) и  $PrAl_3(BO_3)_4$  (PAB) так же выращивались из 20-процентных (мас. %) растворов этих ортоборатов в  $PbO-V_2O_5$ . В опытах по спонтанной кристаллизации тигель с шихтой выдерживался при температуре 1060–1100°C до полной гомогенизации расплава. Затем температура понижалась до 900°C со скоростью 0.5–2°C/ч, а с 900°C до 350°C — по 10°C/ч. В экспериментах по выращиванию кристаллов на затравках степень насыщения раствора-расплава предварительно уточнялась по изменению массы и характеру поверхности пробной затравки.

Кристаллы YCOB, активированные ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ , а также гадолиний-кальциевый борат (GCOB) с добавками  $Yb^{3+}$  в силу практически конгруэнтного характера плавления были получены из близкого к стехиометричному расплава методом Чохральского (см. табл. 1). Исходная шихта RCOB была синтезирована в результате твердофазных реакций при 1200°C в течение 12 ч по схеме:



Расплав RCOB тщательно перемешивался до полной его гомогенизации. Перемешивание также способствовало удалению пузырьков газов из высоковязкого расплава и сокращению метастабильной области, которая могла достигать 100°C. GdCOB и YCOB плавятся при 1480°C и 1510°C соответственно. Затравки, ориентированные вдоль  $\langle 010 \rangle$ , погружались в расплав на 20°C выше этих температур с целью их оплавления и ограничения дефектов в растущем кристалле. Максимальная скорость вытягивания составляла 0.5 мм/ч, а скорость вращения затравки — 8–10 об/мин.

Таблица 1

## Режимы роста кристаллов (RE, Y)AB и (RE, Y)COB

Состав бората в исходной шихте	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$V_0, ^\circ\text{C/сут}$	$V_3, \text{об/мин}$
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1070–1045	2–5	20
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1050–1020	2.5	20
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1055–1010	2.5–5	20
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1030–1015	0.5–0.8	70
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1048–1031	1–2	18
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1059–1010	4	
$(\text{Nd}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1070–850	3	
$(\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.9})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)*	1080–1020	0.2–0.5	16
$(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB)** $x = 0.6, 0.65, 0.7, 0.75$	1080–900	2.5–5	
$(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (GYAB)** $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75$	1120–900	2–4	
$(\text{Tm}_{0.08}\text{Nd}_{0.92})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (TNAB)*	1025–950	1–2	
$(\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (HYAB)** $x = 0.01, 0.03, 0.05$	1080–900	2–4	
$(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (YbYAB)** $x = 0.005, 0.025, 0.05$	1060–900	2–5	
$(\text{Tm}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (TYAB)** $x = 0.005, 0.025, 0.05$	1060–900	2–5	
$(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (LYAB)** $x = 0.005, 0.025, 0.05$	1060–900	2–5	
$(\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (PYAB)** $x = 0.005, 0.025, 0.05$	1100–900	2–5	
$(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (NYCOB)*** $x = 0.025, 0.05, 0.1$	~1300–1260	5–12	15
$(\text{Cr}_{0.01}\text{Y}_{0.99})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (CrYCOB)***	~1300–1260	5–12	15
$(\text{Ti}_{0.01}\text{Y}_{0.99})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (TiYCOB)***	~1300–1260	5–12	15
$(\text{Yb}_{0.15}\text{Gd}_{0.85})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YbGCOB)***	~1300–1260	5–12	15

Примечания.  $\Delta T$  – температурный интервал;  $V_0$  – скорость охлаждения;  $V_3$  – скорость вращения затравки; \* – выращивание из раствора в расплаве на затравках; \*\* – спонтанная раствор–расплавная кристаллизация; \*\*\* – метод Чохральского.

Состав, однородность и морфология кристаллов изучались с помощью рентгеновского микроанализатора CAMECA SX50, сканирующего электронного микроскопа JSM-5300+Link ISIS. Коэффициенты распределения рассчитывались по формуле  $K = C_{\text{тв}}/C_{\text{р}}$  где  $C_{\text{тв}}$  — концентрация R в кристалле, а  $C_{\text{р}}$  — количество R в растворенном борате.

### Обсуждение результатов

Концентрация неодима в кристаллах  $(\text{Nd}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  NYAB прямо зависит от величины  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  в исходном растворе-расплаве и температуры кристаллизации и обратно — от скорости охлаждения, а коэффициент его распределения  $K$  меньше единицы (табл. 2). В случае празеодима он также невелик и составляет 0.36—0.65. Значения  $K$  для Gd, Ho, Tm, Yb и Lu близки к единице и практически не зависят от состава кристаллизационной среды (см. табл. 2). Полученные экспериментальные данные согласуются с расчетными. Так, оценка энергий смещения для исследуемых твердых растворов по методике, описанной в работе [7], показала, что наибольшей зависимости  $K$  от состава раствора-расплава и максимального его отклонения от единицы можно было ожидать при наибольших различиях размеров замещаемого и замещающего атомов.

Содержание Nd в кристаллах NYCOB также отличается от его количества в исходной шихте. Так, при концентрации неодима (атомные проценты от позиции редкоземельного элемента) в расплаве NYCOB 2.5, 5 и 10 значения  $K$  составляют 0.49, 0.94 и 0.8 соответственно. Состав же кристаллов YbYCOB практически отвечает заданному.

В кристаллах  $(\text{Tm}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (TYAB),  $(\text{Yb}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (YbYAB) и  $(\text{Tm}, \text{Nd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (TNAB) нередко отмечается повышенное содержание тулия и иттербия. Величина  $K$  зачастую превышает 1.5. Предположительно, одной из причин подобного эффекта может быть вхождение редкоземельных элементов со сравнительно небольшими радиусами не только в позицию  $\text{R}^+$ , но также и в позицию  $\text{Al}^{3+}$ . Подобное за-

Таблица 2

## Состав кристаллов REYAB и REYCOB

Состав бората в расплаве (растворе-расплаве)	Состав кристаллов	K
$(Nd_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^*$	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.42
$Nd_{0.06}Y_{0.94}Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.35
$(Nd_{0.1}Y_{0.9})Al_3(BO_3)_4^*$	$(Nd_{0.08}Y_{0.92})Al_3(BO_3)_4$	0.82
$(Nd_{0.6}Y_{0.4})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Nd_{0.41}Y_{0.59})Al_3(BO_3)_4$	0.68
$(Nd_{0.65}Y_{0.35})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Nd_{0.59}Y_{0.41})Al_3(BO_3)_4$	0.92
$(Nd_{0.7}Y_{0.3})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Nd_{0.66}Y_{0.34})Al_3(BO_3)_4$	0.94
$(Nd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Nd_{0.71}Y_{0.29})Al_3(BO_3)_4$	0.94
$(Gd_{0.2}Y_{0.8})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.19}Y_{0.81})Al_3(BO_3)_4$	0.93
$(Gd_{0.3}Y_{0.7})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.29}Y_{0.69})Al_3(BO_3)_4$	0.96
$(Gd_{0.4}Y_{0.6})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.38}Y_{0.52})Al_3(BO_3)_4$	0.95
$(Gd_{0.6}Y_{0.4})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.59}Y_{0.41})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Gd_{0.7}Y_{0.3})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.68}Y_{0.32})Al_3(BO_3)_4$	0.97
$(Gd_{0.75}Y_{0.25})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Gd_{0.72}Y_{0.28})Al_3(BO_3)_4$	0.96
$(Ho_{0.01}Y_{0.99})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Ho_{0.01}Y_{0.99})Al_3(BO_3)_4$	1.0
$(Ho_{0.03}Y_{0.97})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Ho_{0.03}Y_{0.97})Al_3(BO_3)_4$	1.00
$(Ho_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Ho_{0.051}Y_{0.949})Al_3(BO_3)_4$	1.01
$(Yb_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Yb_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.0
$(Yb_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Yb_{0.026}Y_{0.974})Al_3(BO_3)_4$	1.02
$(Yb_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Yb_{0.046}Y_{0.954})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Lu_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Lu_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	1.00
$(Lu_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Lu_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Pr_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Pr_{0.003}Y_{0.997})Al_3(BO_3)_4$	0.60
$(Pr_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Pr_{0.013}Y_{0.987})Al_3(BO_3)_4$	0.53
$(Pr_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Pr_{0.038}Y_{0.952})Al_3(BO_3)_4$	0.76
$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.00
$(Tm_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Tm_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Tm_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4^{**}$	$(Tm_{0.051}Y_{0.949})Al_3(BO_3)_4$	1.01

Таблица 2. Окончание

Состав бората в расплаве (растворе-расплаве)	Состав кристаллов	K
$(\text{Sr}_{0.01}\text{Y}_{0.99})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ***	$\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	—
$(\text{Ti}_{0.01}\text{Y}_{0.99})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ***	$\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	—
$(\text{Yb}_{0.15}\text{Cd}_{0.85})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ***	$(\text{Yb}_{0.16}\text{Gd}_{0.84})\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	1.05

**Примечания.** K — коэффициент распределения; \* — выращивание из раствора в расплаве на затравках, \*\* — спонтанная раствор-расплавная кристаллизация, \*\*\* — метод Чохральского.

мещение было отмечено авторами [8] при исследовании кристаллов  $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . В пользу этого свидетельствуют близкие к единице значения K Yb в случае YbYCOB.

Распределение редкоземельных элементов по объему кристаллов, выращенных на затравках, преимущественно равномерное. По данным микрорентгеноспектрального анализа, содержание Ti и Sr в кристаллах YCOB ниже предела обнаружения анализатора.

У ряда кристаллов (RE, Y)-алюминиевого бората (RE = Nd, Gd, Pr) проявляется отчетливая штриховка на гранях тригональных призм. Полированные срезы этих боратов при съемке в отраженных электронах характеризуются хорошо выраженным чередованием слоев (в шахматном порядке), различающихся величиной  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ . Так, более светлые области обогащены редкоземельными элементами, по сравнению с темными участками. Штриховка соответствует границам слоев с различным соотношением RE/Y. Впервые такие эффекты отмечались в кристаллах (Gd, Y)- и (Nd, Y)-алюминиевых боратов [9, 10]. Дальнейшие работы показали, что подобные слои присутствуют и в кристаллах  $(\text{Pr}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (рисунок а, б). Так, светлым областям с повышенным содержанием празеодима соответствуют значения K порядка 1.3–1.9. Этот факт подтверждает заключение о том, что проявляющееся в неравновесных условиях спонтанной кристаллизации закономерное разупорядочение твердых

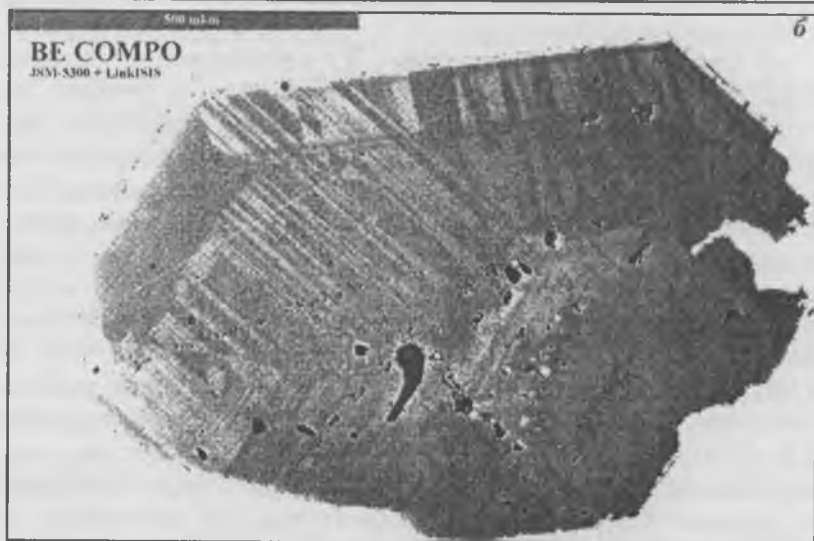
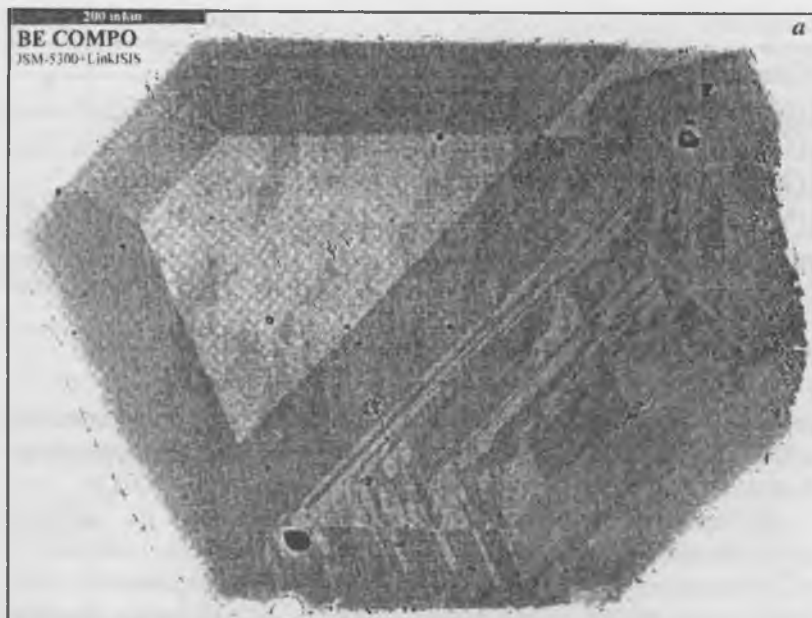


Рис. Характерная неоднородность состава кристаллов  $(Pr_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ ,  $x = 0.05$  (а), 0025 (б) (отраженные электроны, режим COMPO).

растворов в пределах одного кристалла связано с принадлежностью крайних членов этих серий к разным структурным типам. Кроме описанных «шахматных» структур, наблюдается зонарное и секториальное распределение редкоземельных элементов по объему кристаллов, связанное с флуктуациями условий роста и неравномерным захватом примесей различными пирамидами роста.

### Заключение

В результате анализа кристаллов  $(RE, Y)Al_3(BO_3)_4$  ( $RE = Nd, Gd, Pr, Yb, Tm, Ho$ ), полученных из раствора в расплаве, и  $(RE, Y)Ca_4O(BO_3)_3$  ( $RE = Nd, Ti, Cr$ ) и  $(Yb, Gd)Ca_4O(BO_3)_3$ , выращенных из близкого к стехиометричному расплава, установлено, что:

- количество неодима в твердых растворах NYAB и NYCOB отличается от исходного, и  $K$  меньше единицы. В первом случае оно прямо зависит от величины  $Nd_2O_3/Y_2O_3$  в исходном растворе-расплаве и температуры кристаллизации и обратно — от скорости охлаждения.  $K$  для  $Pr^{3+}$  тоже невелико и составляет 0.36—0.65. Полученные данные позволяют внести коррективы в составы исходной шихты для выращивания кристаллов с заданным соотношением;
- при замещении иттрия редкоземельными элементами, по своим размерам близкими к  $Y^{3+}$ , состав кристаллов практически совпадает с составом боратов в расплаве (растворе-расплаве);
- неоднородность кристаллов NYAB, GYAN и PYAB свидетельствует о том, что, помимо геометрических причин, на их состав и совершенство в значительной степени влияют и структурные особенности этих твердых растворов.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Коротаевой и А. И. Цепину за микрорентгеноспектральный анализ кристаллов. Работа выполнена при частичной финансовой под-

держке проектов РФФИ № 00-05-65350 и «Интеграция» А0109-683.

### Список литературы

1. *Leonyuk N. I., Leonyuk L. I.* // Prog. Crystal. Growth and Charact. 1995. V. 31. P. 179.
2. *Iwai M., Mori Yu., Sasaki T. et al* // Advanced Solid State Lasers. Feb. 1995. P. 76.
3. *Wang C., Gallagher H. G., Han T. P., Henderson B.* // J. Crystal Growth. 1995. V. 153. P. 169.
4. *Hong H. Y.-P., Dwight K.* // Mat. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 1661.
5. *Iwai M., Kobayashi T., Furuya H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. L276.
6. *Белоконева Е. Л., Тимченко Т. И.* // Кристаллография. 1983. V. 28. P. 1118.
7. *Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В.* Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
8. *Leask M. J. M., Maxwell K. J., Wanklyn B. M.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3665.
9. *Копорулина Е. В., Леонюк Н. И., Молхов А. В., Самородский П. Н.* // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 18—22 октября, 1999. С. 169.
10. *Koporulina E. V., Leonyuk N. I., Mokohov A. V. et al.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. P. 491.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

*Д. Е. Кожбахтева, Ю. Ф. Каргин, Н. И. Леонюк, А. А. Марьин*

Кристаллы ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  являются структурным аналогом редкого минерала эвлитина  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и принадлежат к пространственной группе  $I-43d$ . В последние годы они привлекли к себе внимание перспективой использования в качестве сцинтилляторов, взамен широко применяемых в ядерной и других областях физики и техники кристаллов  $\text{NaI(Tl)}$  [1–3].

Синтез в гидротермальных условиях  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , как и самого эвлитина, представляется перспективным для массового производства дешевых и совершенных монокристаллов, тем более, что этот метод является аналогом природного процесса, где эвлитин образуется в гидротермальных растворах по реакции [4]:



Опыты проводились в автоклавах Б-23 объемом 250 мл, при температуре 280–310°C и давлении 50 МПа. Давление определялось по коэффициенту заполнения с использованием таблиц, связывающих  $P-T-V$  зависимости растворов. Автоклавы футеровались контактными вкладышами, изготовленными из фторопласта-4, для защиты их стенок от коррозии, а кристаллы — от загрязнения ее продуктами. В средней части футеровка разделялась перфорированной диафрагмой на зоны роста и растворения. Исходным материалом служила стехиометрическая смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$  марки ОСЧ. Растворы солей, кислот и оснований приготавливались из реактивов марки ХЧ или ЧДА.

Выращивание монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  осуществлялось в два этапа в условиях температурного перепада: сперва в результате спонтанного зародышеобразования, а затем они выращивались на ориентированных затравках. В первом случае общий вес шихты составлял 100 г, а продолжитель-

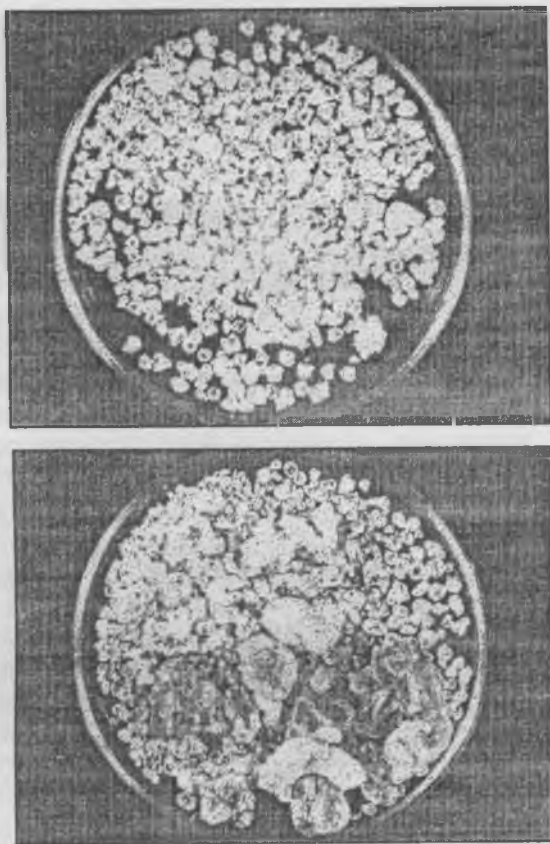
ность экспериментов — 10 сут. На втором этапе в качестве шихты использовались спонтанные кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Из гидротермальных растворов фторида аммония выход спонтанных кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  возрастает с увеличением пересыщения, а также с ростом концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$ . Бесцветные прозрачные кристаллы ортогерманата висмута были получены при следующих параметрах процесса: количество исходной шихты — 100 г, отношение компонентов в шихте (в граммах)  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$  — 70:30, концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$  13.0 мас. %, коэффициент заполнения автоклава 0.85, температурный градиент между зонами роста и растворения  $80^\circ\text{C}$  (рис. 1).

В дальнейшем затравками служили ориентированные пластинки, вырезанные из монокристаллов (буль), полученных по методу Чохральского. Для выращивания ориентированных кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  наиболее приемлемы условия: концентрация раствора — 7.5 мас. %, коэффициент заполнения автоклава 0.85, температурный перепад —  $75^\circ\text{C}$ . В результате формируется бесцветный слой  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  размером  $60 \times 25 \times 10$  мм (рис. 2).

Внешний облик кристаллов, удлинённых по [111], представляет собой вытянутый многогранник, заканчивающийся с обеих сторон тригонритетраэдрами. У стержневидных (вдоль [100]) кристаллов развито 8 граней тетрагексаэдра {310} и 4 ромбододекаэдра {110}. Скорости роста граней {310} в 5 раз выше, чем у тригонритетраэдров, и в 1.5–2 раза ниже скоростей роста граней {110}. Вполне вероятно, что это связано с окружением простой формы {110} быстро растущими ребрами [310] в отличие от медленно растущих [211]. Таким образом, основной кристаллографической формой ортогерманата висмута является комбинация тригонритетраэдров {211} и  $\{2\bar{1}1\}$ .

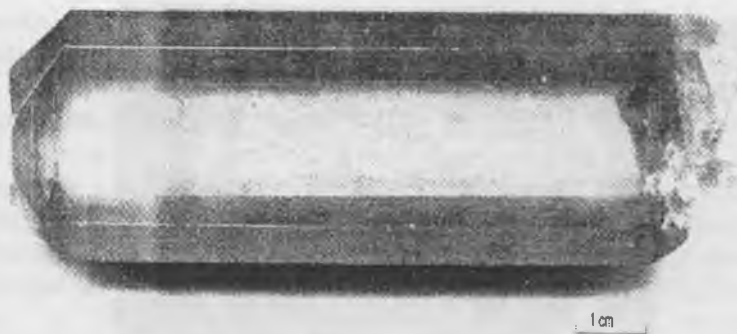
Основными дефектами в монокристаллах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , выращенных из гидротермальных растворов, являются трещины, открытые и закрытые газово-жидкие включения. Их появление обуславливается нестабильностью условий кристаллизации и отклонением от кристаллографической ориенти-



**Рис. 1.** Спонтанные кристаллы ортогерманата висмута, полученные в гидротермальных условиях.

ровки затравок от морфологически устойчивых направлений в кристалле.

Таким образом, синтез  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в гидротермальных условиях обеспечивает дополнительную очистку исходных компонентов от примесей и существенно упрощает получение монокристаллов, а также снижает требования к чистоте исходных компонентов при сохранении сцинтилляционных



**Рис. 2.** Монокристалл  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , выращенный в автоклаве объемом 250 мл.

свойств кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  на том же уровне. Ухудшение этих характеристик могут провоцировать примеси, окрашивающие кристалл, а также неконтролируемые макродефекты: пузыри, пустоты и др.

### Список литературы

1. *Адам И., Гонусек М., Кривоустов М. И.* Основные характеристики сцинтилляторов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) и их применение в ядерной физике и других областях науки и техники. Дубна: Объед. Ин-т ядерных исследований. Препр. 13-83-748, 1983. С.12.
2. *Blanc G., Diell H., Lorenz E. et al.* Bismuth germinate a novel material for electromagnetic shower detectors // Max Planck Institute Report. MPI-PAE. Exp. El. 94. 1981, September. P. 33.
3. *Buskirk F., Cavalli-Sforza M., Coyne D. et al.* Energy resolution measurements on a large single BGO crystal from 1 MeV to 50 MeV // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1982. V. NS.-29. № 1. P. 346-350.
4. *Суржина В. С., Литвин Б. И.* Кристаллизация в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  // Изд. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. Вып. 9. С. 1695-1697.

# СИНТЕЗ $\text{CaFeO}_3$ ПОД СВЕРХВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА: НОВАЯ МЕТОДИКА

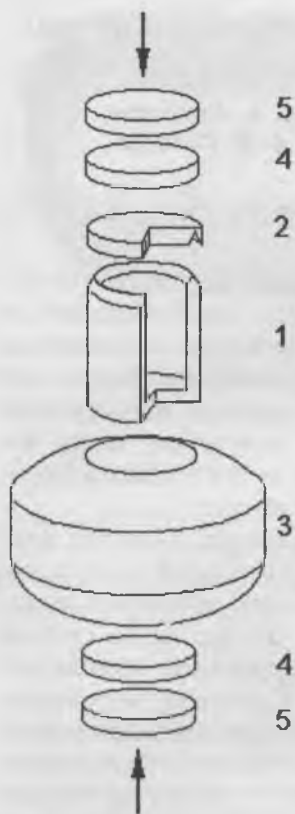
*В. А. Муханов, С. К. Дедушенко, Е. А. Кеменова,  
К. В. Похолок, И. А. Пресняков, А. В. Соболев*

## Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованию соединений со структурами, производными от структуры перовскита. Интерес к подобным соединениям обусловлен разнообразием свойств этих веществ. Однако определенная группа этих соединений изучена недостаточно вследствие определенной трудности получения таких веществ. Речь идет о соединениях, которые пока удается получать лишь под высоким давлением кислорода.

Классическим примером таких соединений является феррат (IV) кальция,  $\text{CaFeO}_3$ . Впервые полученный японскими учеными в 1971 году [1], он до настоящего времени привлекает внимание исследователей [2—12]. Однако метод синтеза этого вещества не претерпел существенных изменений.  $\text{CaFeO}_3$  получали путем нагревания в течение нескольких десятков минут при 600—1100°C сжатых до давлений порядка 1—6 ГПа золотых или платиновых капсул, содержащих браунмиллерит ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ) и вещество — донор кислорода. В качестве последнего применяли оксид хрома (VI) [1, 2], пероксид кальция [2, 6, 9, 10], хлорат [7, 8] и перхлорат калия [3, 11, 12]. Обычно вещества разделяют прокладками, например, из диоксида циркония [1, 2, 12] или золотой фольги.

Недостатками указанного подхода являются малый реакционный объем, возможность загрязнения целевого продукта продуктами разложения веществ — доноров кислорода, необходимость использования высоких температур для термического разложения вещества-окислителя, необходимость использования высоких давлений и/или длительных выдержек для ускорения реакции и стабилизации целевого продукта.



**Рис. 1.** Ячейка для химического синтеза под сверхвысоким давлением кислорода:

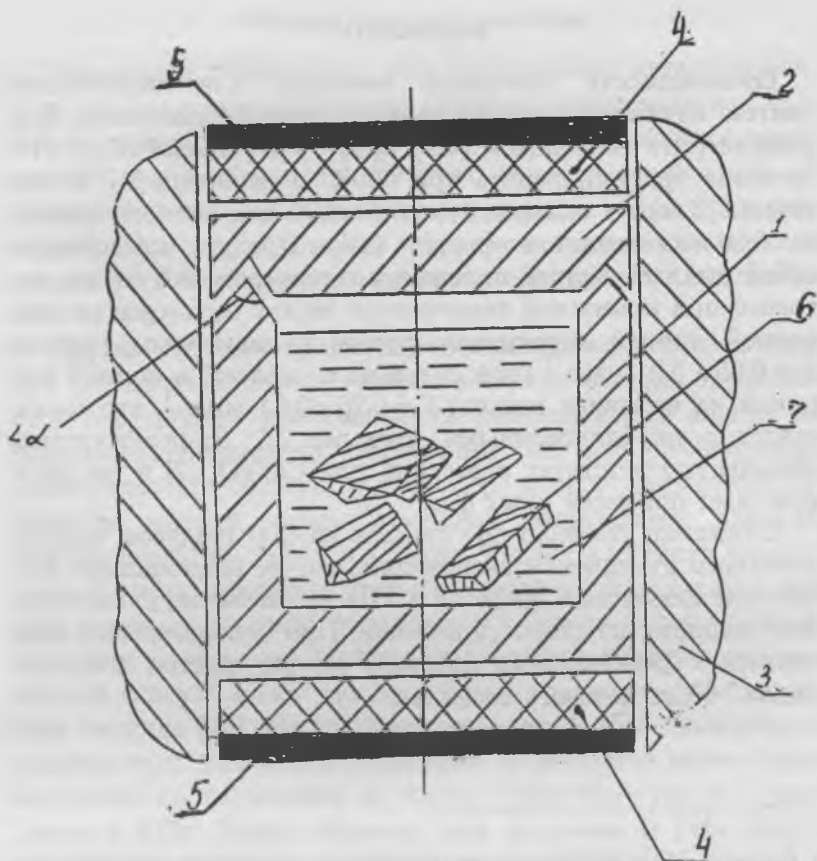
- 1 — алюминиевый контейнер с ножевым уплотнением (изометрический разрез);
- 2 — крышка алюминиевого контейнера (изометрический разрез);
- 3 — корпус ячейки из литографического камня;
- 4 — графитовые нагревательные элементы;
- 5 — графитовые токоподводящие шайбы.

В настоящей работе мы предлагаем новую методику синтеза перовскитов под сверхвысоким давлением кислорода.

### Эксперимент

Синтез под сверхвысоким давлением кислорода проводился нами в ячейке специальной конструкции (рис. 1) в аппарате высокого давления типа «чечевица» на прессе производства Рязанского механического завода 1971 года выпуска по следующей методике [13, 14].

В алюминиевый контейнер с ножевым уплотнением (рис. 1) помещают вещество, закрывают контейнер крышкой и охлаждают его, а также все другие детали ячейки, жидким азотом. Когда детали охлаждаются, в контейнер с веществом заливают жидкий кислород и собирают ячейку, не допуская ее отогрева. Затем ячейка размещается между двумя наборными твердосплавными матрицами аппарата высокого давления (рис. 1, 2). Ячейка быстро сжимается до давления около 2 ГПа для герметизации, а затем отогревается и выводится на рабочее давление. Калибровка давления производится по обычным методикам. Нагревание реакционного объема осуществляется при пропускании через ячейку электрического тока (рис. 2). Контроль температу-



**Рис. 2.** Ячейка для химического синтеза под сверхвысоким давлением кислорода в сборе  $\alpha = 45-135^\circ$ :

1 — алюминиевый контейнер с ножевым уплотнением; 2 — крышка алюминиевого контейнера; 3 — корпус ячейки из литографского камня; 4 — графитовые нагревательные элементы; 5 — графитовые токоподводящие шайбы; 6 —  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ; 7 — сжатый кислород.

ры определяется по проходящей через ячейку мощности тока, с предварительной калибровкой этой мощности по стандартным методикам.

## Результаты

Применимость описанной методики для химического синтеза изучалась нами на примере реакции окисления браунмиллерита кислородом ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaFeO}_3$ )<sup>1</sup>. Нагревание браунмиллерита при 600°C и давлении 3.7 ГПа в течение 2 минут оказалось достаточным для полного перехода браунмиллерита в феррат (IV). Продукт представлял собой рыхлый черный порошок, мессбауэровский спектр которого при комнатной температуре может быть описан одиночной линией лоренцевой формы с изомерным сдвигом  $\delta = 0.05 \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$  (относительно  $\alpha$ -железа) и полной шириной на половине высоты  $\Gamma = 0.26 \pm 0.01 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ , что согласуется с опубликованными данными [2]. Дифрактограмма образца соответствует известной для  $\text{CaFeO}_3$  [2] и не обнаруживает примесей иных фаз.

Снижение температуры синтеза на 200 градусов требует заметного увеличения экспозиции, что не рационально. Изменение давления в пределах 1 ГПа не оказывает существенного влияния на скорость реакции. При использовании контейнера с реакционным объемом 0.5 мл удается получить около 100 мг целевого вещества.

---

1 В данной работе мы использовали  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , полученный по известной методике [15] путем нагревания в корундовых тиглях смесей оксида железа (III) с карбонатом соответствующего щелочноземельного металла, взятых в стехиометрических соотношениях. Взаимодействие проводилось в течение 48 ч при температуре около 1200°C. Индивидуальность полученного браунмиллерита была подтверждена рентгенографическим и мессбауэровским исследованиями.

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на мессбауэровском спектрометре МС1101Э российского производства с равноускоренным режимом работы вибратора. Калибровка скоростей осуществлялась по стандартным образцам нитропруссиды натрия и  $\alpha$ -железа. В качестве источников  $\gamma$ -излучения использовали стандартные источники  $^{57}\text{Co}$  в матрице металлического хрома активностью до 35 мКи производства ЗАО «Циклотрон» (г. Обнинск).

Рентгенографическое исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{Co K}\alpha$ -излучение, Fe-фильтр).

## Обсуждение результатов

Результаты показывают, что предлагаемая методика синтеза под давлением кислорода обладает существенными преимуществами, главным из которых, пожалуй, является принципиальная возможность синтеза веществ, свободных от примесей, в особенности примесей веществ — доноров кислорода. При необходимости вещество может дополнительно помещаться в капсулы из инертных материалов (пластиков, металлов и т. п.).

Другим важным преимуществом является довольно низкая стоимость процесса, которая в первую очередь определяется отсутствием необходимости использования капсул из благородных металлов. Алюминий, обладая необходимой пластичностью, образует в атмосфере кислорода плотную защитную пленку, препятствующую разрушению капсулы (плотность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  почти в 1.3 раза больше плотности алюминия, поэтому поверхностный оксидный слой находится под действием сжимающих напряжений и быстро восстанавливается при повреждении). Установлено, что синтез в алюминиевой капсуле можно вести вплоть до температуры плавления металла [13]. По крайней мере до 6 ГПа зависимость температуры плавления алюминия от давления может быть выражена соотношением  $T_{\text{пл. Al}}(^{\circ}\text{C}) = 660 + 65 \cdot P$ , где  $P$  — давление в ГПа. Таким образом, при давлении 6 ГПа синтез можно проводить при температурах до  $1050^{\circ}\text{C}$  [13].

Кроме того, предлагаемая методика обладает преимуществами с точки зрения воспроизводимости эксперимента. Так, например, кислород, изначально вводимый в ячейку в жидком состоянии, присутствует в системе в избытке. Можно предположить, что при нагревании под давлением веществ — доноров кислорода реакция их разложения проходит в незначительной степени, а процесс окисления идет за счет медленной перекачки кислорода от вещества-донора к изучаемому веществу. Это и определяет необходимость длительного нагревания под давлением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования России.

### Список литературы

1. *Kanamuru F., Miyamoto H., Kanamuru F. et al.* Synthesis of a new perovskite  $\text{CaFeO}_3$  // *Mat. Res. Bull.* 1970. V. 5. P. 257—262.
2. *Takeda Y., Naka S., Takano M. et al.* Preparation and characterization of stoichiometric  $\text{CaFeO}_3$  // *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. P. 61—66.
3. *Takano M., Nasu S., Abe T. et al.* Pressure-induced high-spin to low-spin transition in  $\text{CaFeO}_3$  // *Phys. Rev. Letters.* 1991. V. 67. № 23. P. 3267—3270.
4. *Nasu S., Abe T., Yamamoto K. et al.* Mossbauer study of  $\text{CaFeO}_3$  under external high-pressure // *Hyp. Int.* 1992. V. 70. P. 1063—1066.
5. *Nasu S.* High pressure Mossbauer spectroscopy using diamond anvil cell // *Hyp. Int.* 1994. V. 90. P. 59—75.
6. *Gibb T., Herold A. J., Munro D. C., Peng N.* Synthesis under high pressure and characterisation by Mossbauer spectroscopy of non-stoichiometric  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.12}$  // *J. Mater. Chem.* 1994. V. 4. P. 1451—1455.
7. *Darracq S., Demazeau G., Fabrichnyi P. et al.* Etude par spectrometrie Mossbauer de la perovskite  $\text{Ca}^{\text{IV}}\text{Fe}(\text{IV})\text{O}_3$  a l'aide d'une sonde diamagnetique  $^{119}\text{Sn}$  // *Solid State Commun.* 1994. V. 91. № 9. P. 681—685.
8. *Demazeau G., Fabrichnyi P., Fournas L. et al.*  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  disproportionation ( $2\text{Fe}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + \text{Fe}^{\text{V}}$ ) in  $\text{AFeO}_3$  (A = Ca, Sr) perovskite lattices studied by  $^{119}\text{Sn}$  diamagnetic probe Mossbauer spectroscopy // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. № 4. P. 553—556.
9. *Gibb T. A., Herold A. J., Munro D. C., Peng N.* Synthesis under high pressure of vacancy-ordered phases in the system  $\text{CaFeO}_{3-y}$  // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. № 11. P. 1909—1917.
10. *Morimoto S., Yamanaka T., Takana M.* Structure and electron density distribution of  $\text{CaFeO}_3$  in the «charge disproportionate» state // *Physica B.* 1997. V. 237. P. 66—67.
11. *Kawasaki S., Takano M., Takeda Y.* Physical properties of Co-substituted iron perovskite systems // *Solid State Ionics.* 1998. V. 108. P. 221—226.

12. Woodward P. W., Cox D. E., Moshopoulou E. et al. Structural studies of charge disproportionation and magnetic order in  $\text{CaFeO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. P. 844—855.
13. Муханов В. А. Разработка методики сжатия газов и жидкостей до сверхвысоких давлений // *Разведка и охрана недр*. 1996. № 1. С. 35—37.
14. Муханов В. А. Химические превращения при сверхвысоких газовых давлениях // Труды III Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» / под ред. Медового А. И., Полянского Е. В. Александров: ВНИИСИМС, 1997. Т. 1. С. 171—187.
15. Демазо Ж., Фабрициий П. Б., Фурнес Л. и др. Исследование методом мессбауэровской спектроскопии катионного окружения ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в  $\text{CaFeO}_3$  // *Журн. неорг. химии*. 1995. Т. 40. № 4. С. 616—620.
16. Алюминий: свойства и физическое металловедение / под. ред. Хетча Дж. Е. М.: Металлургия, 1989. С. 27.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

*Е. М. Кожбахтеев, В. А. Муханов, А. А. Марьин,  
Р. Л. Дунин-Барковский, Н. Н. Мельник*

Авторами были проведены экспериментальные исследования, связанные с изучением образования аллотропных форм углерода, в частности алмаза, в гидротермальных условиях.

В настоящее время существует несколько способов получения синтетических алмазов: получение при высоких давлении и температуре и метод химического осаждения. Однако эти методы наряду с большими возможностями сталкиваются с рядом проблем и ограничений. В последние годы проводятся работы по изучению осаждения различных форм углерода в системе С—Н—О(Si). Гидротермальное происхождение некоторых природных кристаллов алмазов и возможность выращивания кристаллов алмаза из гидротермальных растворов рассмотрены в [1]. Сообщения об образовании плохо раскристаллизованных тетраэдрического углерода и алмаза в гидротермальных условиях были опубликованы тремя исследовательскими группами [2—10]. Выход кристаллов алмаза из SiC очень низок, а размеры зерен алмаза слишком малы, даже для того, чтобы их можно было видеть под электронным микроскопом [8, 9]. А. Szymansky et al. [6, 7] в опытах продолжительностью до 40 сут получили тетраэдрические кристаллы алмаза до 10 мкм.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в стальных автоклавах, футерованных фторопластом-4, объемом 250 мл при температурах до 280°C и давлении до 30 МПа в условиях температурного градиента. Растворителями служили растворы неорганических и органических кислот или их смеси разной концентрации. Источником углерода являлся графит марки МГ, помещаемый в зону растворения, и углерод органических

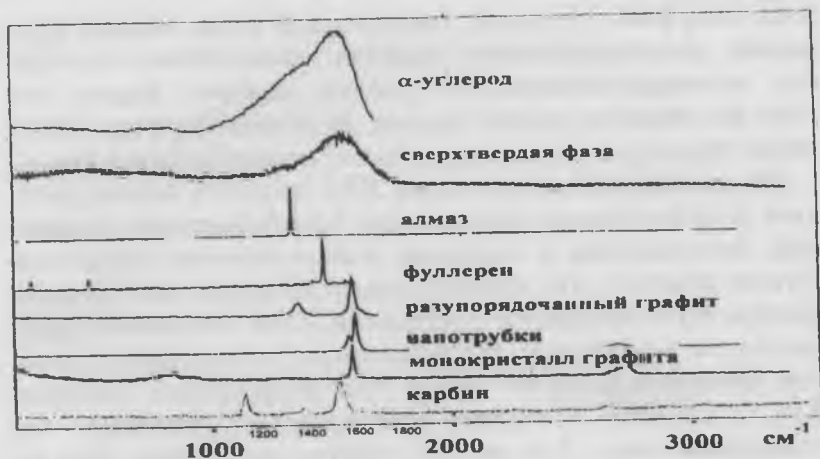


Рис. 1. КРС углеродных соединений.

соединений. Продолжительность опытов составляла от 10 до 70 сут.

Продукты, образованные в результате опытов, идентифицировались методом комбинационного рассеяния света. В основе метода комбинационного рассеяния света лежит эффект неупругого рассеяния света. При облучении среды (твердое тело, жидкость, газ) монохроматическим излучением, в результате взаимодействия излучения и вещества в спектре рассеянного излучения может появиться дополнительное излучение с частотой  $\omega = \omega_L \pm \Omega$ , где  $\omega$  — частота рассеянного излучения,  $\omega_L$  — частота излучения возбуждающего лазера,  $\Omega$  — собственная частота колебания исследуемой среды. Обычно в КРС проявляются частоты собственных колебаний атомов и групп атомов, т. е. частоты (энергии) колебаний атомов в положении равновесия. Для любой среды набор собственных колебаний, зависящий от сорта атомов, структуры и сил взаимодействия между атомами, строго индивидуален и является своего рода «отпечатком пальцев» данной среды. Для примера на рис. 1. приведены спектры КРС различных полиморфных модификаций угле-

рода: аморфного углерода, сверхтвердой фазы, алмаза, фуллерена, разупорядоченного графита, однослойных нанотрубок, монокристаллического графита, карбина. Видно, что хотя все образцы состоят только из атомов углерода, изменение структуры образца радикально меняет спектр КРС.

Во многих случаях методика КРС является весьма удобным и эффективным методом для идентификации соединений, исследования и контроля технологических процессов. Нужно отметить, что идентификация возможна при наличии спектра КРС эталонного соединения. Если соединение неизвестно, то необходимы дополнительные исследования (рентген, элементный анализ и др.) Для исследования спектров КРС в качестве источника возбуждающего излучения используется лазер. Для анализа спектра рассеянного излучения обычно используется монохроматор или спектрометр. В проведенных экспериментах спектры КРС регистрировались на оснащенном микроскопом спектрометре U-1000 Jobin-Yvon в режиме исследования микрообразцов. Это позволяло выбирать однородные участки исследуемой поверхности образца и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. Для возбуждения использовалось излучение 488 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром  $d$  до  $20 \times 20$  мкм, что давало возможность наводить пятно на однородную область исследуемого вещества. При исследовании спектров КРС разрешение прибора составляло  $\sim 1-5 \text{ см}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

Исследование продуктов взаимодействия углерода с растворами кислот в гидротермальных условиях методом КРС показало, что образцы представляют собой различные модификации углерода.

А) В одном из опытов на рамке обнаружены единичные частицы треугольной формы, бесцветные или черные, размер в максимальном измерении до  $25-30$  мкм. Спектр КРС одной из частиц приведен на рис. 2. Кроме спектра частицы

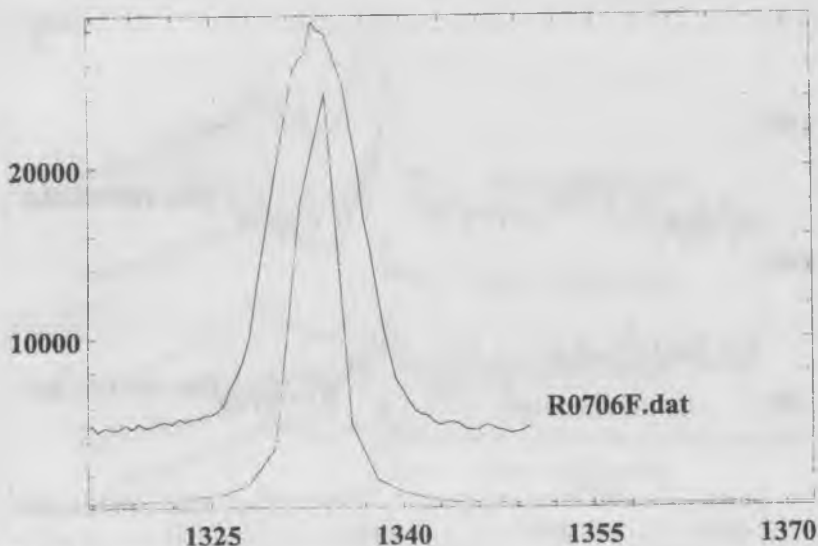


Рис. 2.

приведен для сравнения спектр технического алмаза. Очевидно, что данная частица является алмазом. Полуширина основного колебания  $1332\text{ см}^{-1}$  образца больше, чем у технического алмаза, что указывает на несовершенство кристаллической решетки синтетического алмаза.

В) Спектры КРС (рис. 3, а, б) показывают на наличие графитовой модификации углерода. Интенсивность довольно узкой полосы  $sp^2$ -связи ( $1580\text{ см}^{-1}$ ) в этих образцах значительно больше, чем полосы  $sp^3$ -связи ( $1340\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на монокристалличность решетки. Кроме того, обнаружены образцы сильно разупорядоченного углерода (рис. 4, а, б). Разупорядочение проявляется в значительном уширении полос  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей. Максимум полосы  $sp^3$ -связи претерпевает значительный сдвиг до  $80\text{ см}^{-1}$ , что можно объяснить наличием различных соотношений углеродных кластеров, обладающих промежуточными углеродными связями.

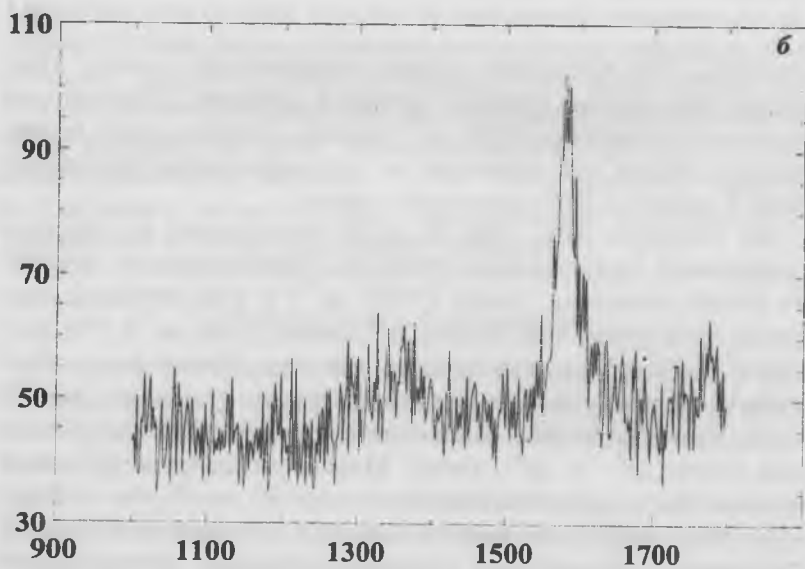
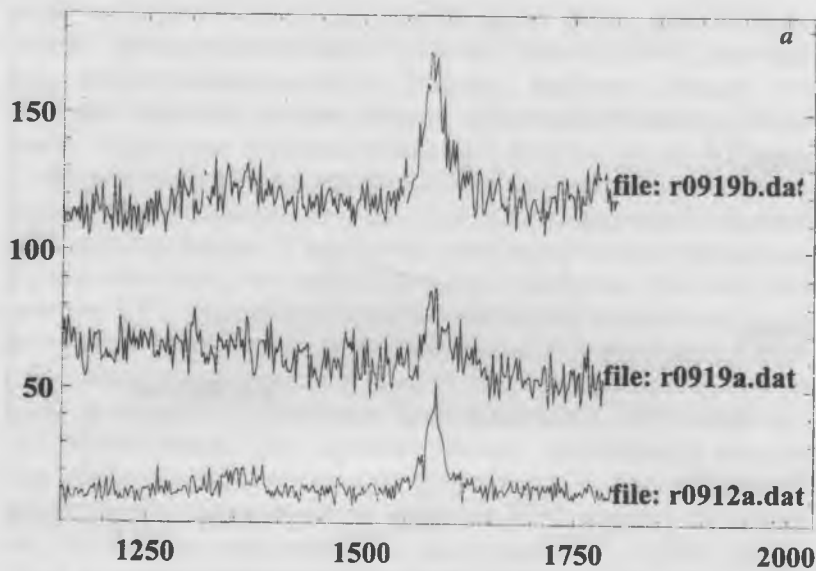


Рис. 3.

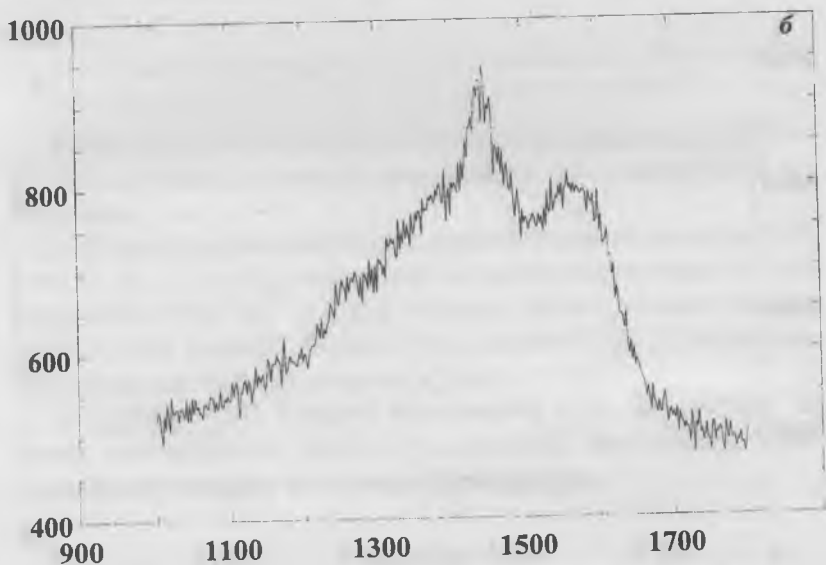
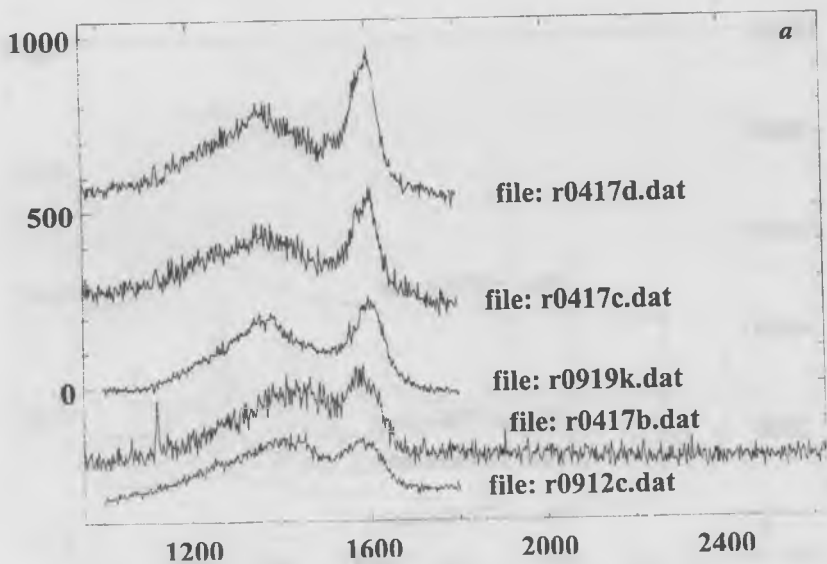


Рис. 4.

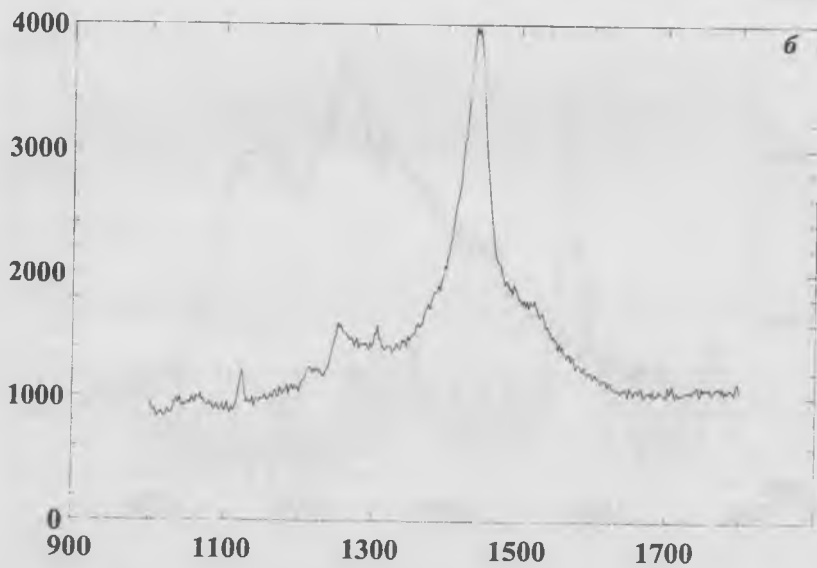
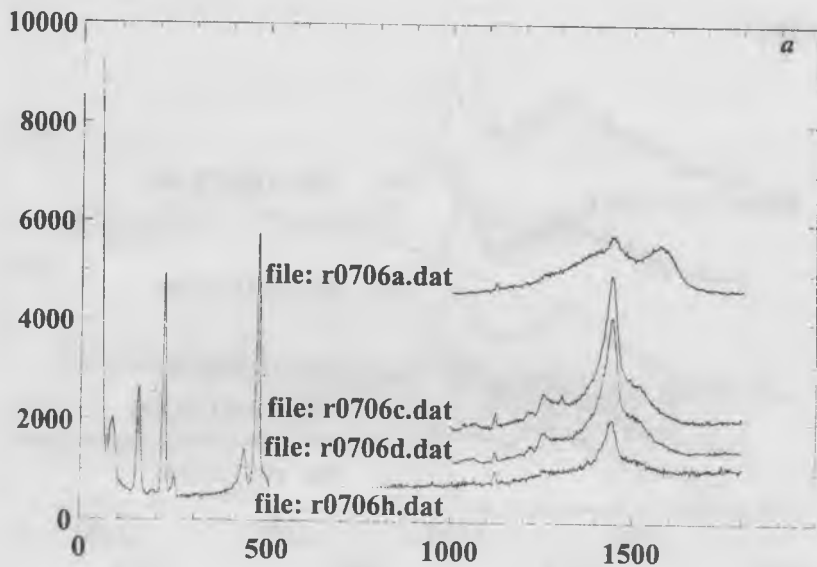


Рис. 5.

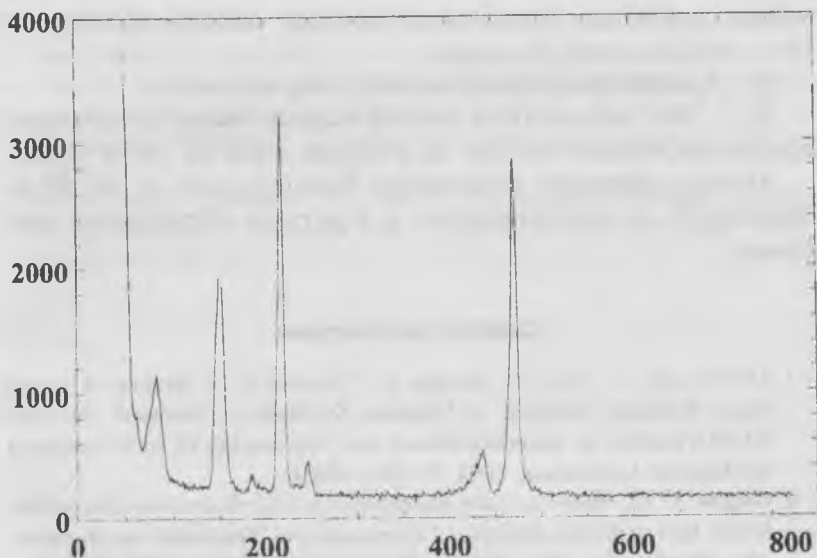


Рис. 6.

Кроме надежно идентифицируемых модификаций углерода в полученных образцах обнаружены два неизвестных соединения.

1. Первое характеризуется сложной полосой спектра КРС (рис. 3, 4, а, 5, а, б), состоящей из центрального пика на частоте  $1342\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  и ряда боковых полос. Можно предположить, что данный образец представляет собой модификацию углерода типа фуллерена  $C_n$ , где  $n < 60$ .

2. Спектр КРС второго соединения (рис. 6) состоит из узких интенсивных полос, что присуще кристаллам с несколькими атомами в элементарной ячейке.

### Выводы

На основании сравнения и анализа этих спектров можно сделать вывод, что в гидротермальных условиях в зависи-

мости от физико-химических условий опытов образуются пять модификаций углерода:

1 — графит, разупорядоченный углерод и алмаз;

2 — две неизвестные модификации, одна из которых предположительно состоит из углерода типа  $C_n$ , где  $n < 60$ .

Авторы приносят искреннюю благодарность к. ф.-м. н. Лаптеву В. за сотрудничество и участие в обсуждении проблемы.

### Список литературы

1. DeVries R. C., Roy R., Somiya S., Yamada S. A Review of Liquid Phase Systems Pertinent to Diamond Synthesis // *Advoiced Materials* 93, VI/Frontiers in materials Science and Engineering, Ed. by S.Somiya et al. (Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 641—663).
2. Gogotsi Y. G. Hydrothermale Korrosion von SiC—Betrachtung der schadlichen und ntzlichen Aspekte // *Korrosion und Verschleib von keramischen Werkstoffen*, Eds. R.Telle, P.Quirmbach (DKG, 1994. P. 144—122.)
3. Gogotsi Y. G., Yoshimura M., Kakihana M et al. Hydrothermal Synthesis of Carbon Films on SiC Fibers and Particles, in *Ceramic Processing Science and Technology* / ed. by H.Hausner, G.L.Messing, S.I.Hirano, Ceramic Tranaction, V. 51 ,Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1995. P. 243—245.
4. Gogotsi Y. G., Kofstand P., Nickel K. G., Yoshimura M. Formation of  $sp^3$ -Bonded Carbon upon Hydrothermal Treatment of SiC // *Diamond and Relat. Mater.* 1996. V. 5. № 2. P. 151—162.
5. Gogotsi Y. G., Nickel K. G., Kofstand P. Hydrothermal Synthesis of Diamond from Diamond-seeded  $\beta$ -SiC Powder // *Jnater. Chem.* 1995. V. 5. № 12. P. 2312—2314.
6. Szymanski A. Geochemical Conditions of Diamond Crystallization in the Hydrothermal Processes // *Archiwum Mineral.* 1994. V. 50 № 2. P. 11—30.
7. Szymanski A., Abrugovicz E., Bakon A. et al. Diamond formed at Low Pressures and Temperatures Through Liquid-Phase Hydrothermal Synthesis // *Diam. Relat. Mater.* 1995. V. 4. P. 234—235.
8. Roy R., Ravichandran D., Ravindranathan P. Diamond Synthesis via Hydrothermal Pirolysis of Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons on Diamond Seeds // *Proc. Applied Diamond Conference*. Gaithersburg,

USA, August 21—24, 1995 / ed. by Feldman A. et al. (NITS. Gaithersburg, 1995). P. 355—359.

9. Roy R., Ravichandran D., Ravindranathan P., Badzian A. Evidence for Hydrothermal Growth of Diamond in the C—H—O and C—H—O—Halogen System // J. Mater. Res. 1996. V. 11. № 5. P. 1164—1168.
10. Zhao X.-Z., Cherian K. A., Roy R. Hydrothermal Synthesis of Diamond Particles // Abstracts Amer. Ceram. Soc. Meeting. April 1996. Paper SXII-22-96.

## ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПОНИЖЕННЫХ P, T-ПАРАМЕТРАХ

*В. Г. Балакирев, В. А. Муханов, В. С. Коваленко*

Кубический нитрид бора (КНБ) — сверхтвердый материал, уступающий по твердости только алмазу. В работе В. Л. Соложенко [1] установлено, что КНБ является термодинамически стабильной при нормальных условиях модификацией нитрида бора.

Целью этой части работы было получение кубического нитрида бора в максимально возможном количестве при наиболее низких параметрах перекристаллизацией гексагонального нитрида бора (ГНБ) во флюидной среде аммиака или гидразина.

Поставленная цель была достигнута проведением процесса в самоуплотняющейся медной ампуле объемом 2.5 см<sup>3</sup> перекристаллизацией смеси 3.2 г ГНБ и 0.35 г диборида магния MgB<sub>2</sub> в присутствии 0.4—0.7 г аммиака или гидразина (или их смеси 1:1 по весу). (Для сжатия ампулы с аммиаком ее предварительно охлаждали сухим льдом или жидким азотом.)

Процесс проводили при начальном давлении 2.5—3.0 ГПа и температуре 1100°C в течение 5 мин. Степень превращения ГНБ в КНБ близка к 100 %, а количество полученного КНБ может превосходить вес исходного ГНБ на 8—10 %, так как часть взятого диборида магния превращается в КНБ.

Полученный КНБ представляет собой желтый порошок с размером частиц от 1 до 50 мкм (в основном 5—20 мкм). Выход КНБ может составлять до 17.5 карат с одного опыта (обычно 14—15 карат).

Полученный порошок может быть использован при шлифовке твердых материалов.

Существенным недостатком этого способа получения КНБ является чрезвычайная ядовитость гидразина и неудобство работы со сжиженным аммиаком [2].

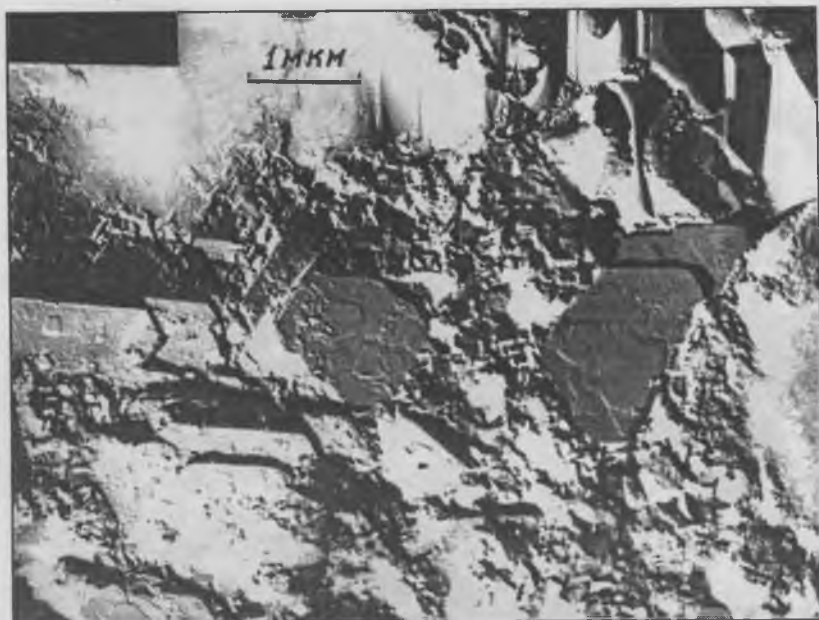


Рис. 1.

Методами электронной микроскопии (реплики, режим просвечивания, микродифракция) изучались полученные образцы  $VN_{куб}$ . По методу реплик производился свежий скол. В вакуумной установке напылялась платиноугольная реплика. Так как микрорельеф имеет очень грубый характер, реплика дополнительно укреплялась слоем углерода на установке с вращением образца и с наклоном. Для изучения на просвет препарат готовился путем дробления. Образец представляет собой многофазный агрегат и в просвечивающей электронной микроскопии является очень трудным объектом исследования. Во-первых, невозможно идентифицировать все фазы. Во-вторых, трудно определить морфологические особенности основной фазы, и, наконец, в-третьих, самое главное, теряется основная электронномикроскопическая информация.

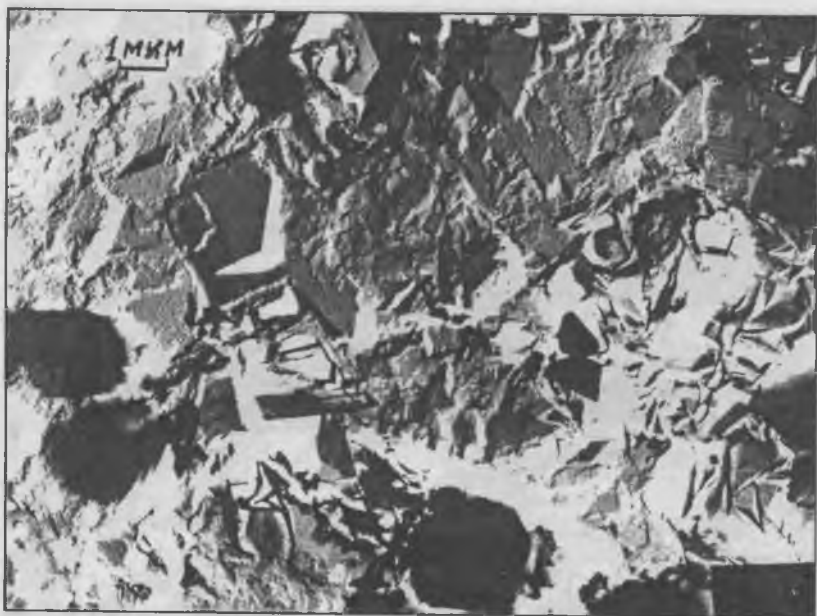


Рис. 2.

На электронномикроскопических изображениях наблюдаются 4 фазы, имеющие различную морфологию: псевдогексагональная фаза 1 (рис. 1–3), листоватые (рис. 2, 4, 5), волокнистые (рис. 1, 2) и очень мелкие частицы, у которых с трудом прослеживается форма (наблюдаются на всех снимках, кроме на просвет). Особенно наглядно фаза 2 представлена на снимках 4 и 5. На увеличенном снимке 5 прослеживаются и тетраэдрическая огранка, и эпитаксиальное расположение. Размер частиц составляет 40–60 нм. На рис. 1 на поверхностях псевдогексагональных граней наблюдаются слои роста, имеющие округлый характер и высоту 40–60 нм (размер частиц второй фазы). Черные частицы представляют собой микрокристаллы кубического нитрида бора, извлеченные на реплику, и поэтому непрозрачные для электронного луча. Они имеют тетраэдрический габитус, но вследст-

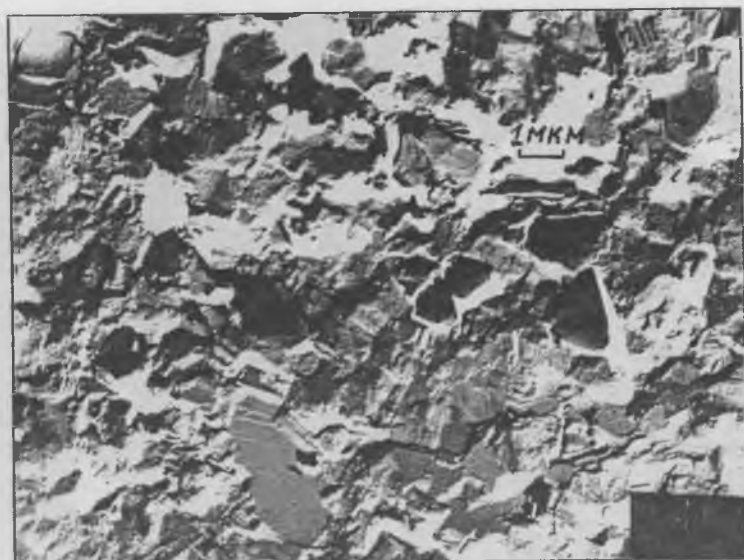


Рис. 3.



Рис. 4.

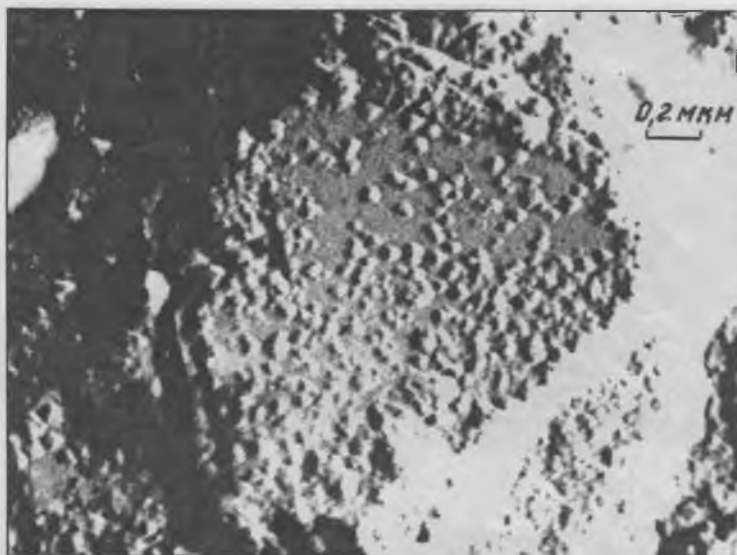


Рис. 5.



Рис. 6.



Рис. 7.

вие усечения вершин (рис. 3, 7) они приобретают морфологию октаэдрического габитуса.

На рис. 7 изображены осколки  $\text{BN}_{\text{куб}}$  в режиме просвечивания. В морфологии микрокристаллов прослеживается тетраэдрический габитус, но он осложнен наличием индукционных граней. Картины микродифракций нечеткие, так как имеют небольшие прозрачные области. На рис. 8 наблюдается на большом протяжении грань микрокристалла  $\text{BN}_{\text{куб}}$  на котором видно большое количество треугольных ямок неизвестного происхождения. Мы предполагаем, что ямки образовались вследствие скелетного роста кристалла.

Из полученных данных можно сделать вывод, что параметры синтеза КНБ (в частности давление) могут быть значительно снижены.

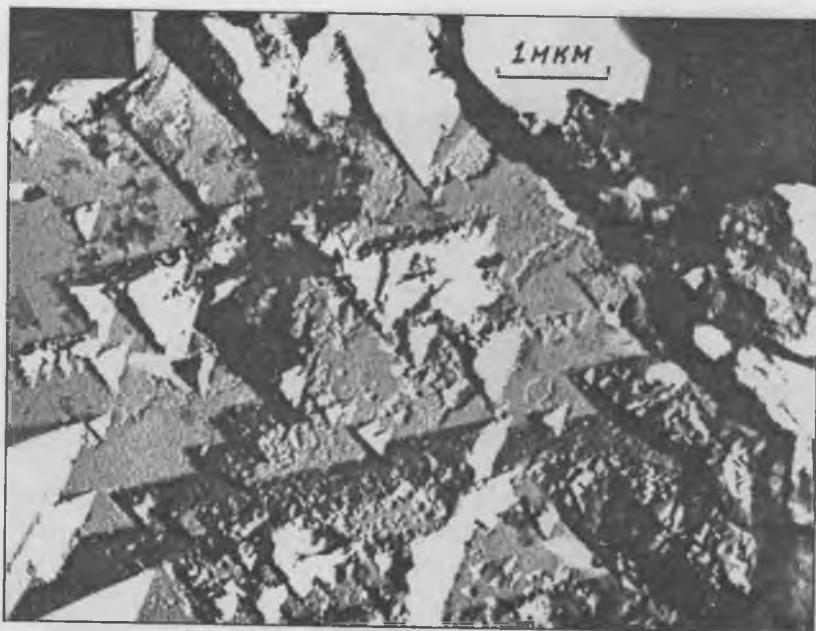


Рис. 8.

### Список литературы

1. Соложенко В. Л. О фазовой диаграмме нитрида бора // ДАН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 147—149.
2. Муханов В. А., Соложенко В. Л. Аммонийтермальное получение кубического нитрида бора // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 18—19.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ И ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛМАЗА НА ЕГО ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 700—1000°С

*В. А. Муханов, Л. Б. Заднепровская, Н. Г. Санжарлинский*

Процессы изготовления алмазного инструмента проводят, как правило, при температурах 700—900°С, иногда допускается кратковременный нагрев до 1100°С. Проведено изучение изменения прочности алмазов разных зернистостей в зависимости от температуры. Термообработку в течение 1 ч проводили в закрытых графитовых тиглях, засыпанных графитовой крошкой.

Результаты представлены в табл. 1. Из полученных данных следует, что алмазы, полученные в двухминутном режиме, зернистости 125/63 теряют прочность после термообработки незначительно (на 10—30 %), прочность алмазов 250/200 мкм марки АС 32, полученных в 40-минутном режиме, даже увеличивается при термообработке до 800°С, далее идет снижение прочности, но не более чем на 10 %, причем прочность уцелевших от растрескивания зерен даже увеличивается по сравнению с исходной в 1.5 раза. С увеличением размера кристаллов и снижением их начальной прочности наблюдается большее падение прочности после термообработки. Немагнитные кристаллы алмаза (СМ-1, ток 10 А) теряют гораздо меньше свою прочность при часовой обработке при 1000°С, чем магнитные (ток 1 А) (табл. 1).

Интересен немонотонный ход зависимости прочности алмаза от степени окисления (табл. 2): при небольших степенях окисления алмаза до 3 % (а иногда и выше) прочность алмаза несколько возрастает, по-видимому, за счет отжига и окисления поверхностных дефектных областей, причем это особенно заметно для высокопрочных качественных алмазов.

Поверхность окисленных алмазов покрыта кратерами — оспинками, что увеличивает удельную поверхность алмаза и

Таблица 1

Прочность алмазов после термообработки в инертной атмосфере  
в течение 1 ч

Зернистость, мкм	Прочность, Н					
	исходная	700°С	800°С	900°С	950°С	1000°С
80/63	14.1	15.0	13.5	13.0	13.2	12.5
100/80	12.3	12.0	11.2	10.8	11.7	11.1
125/100	15.6	16.2	13.0	12.9	11.2	10.7
250/200 (40 мин)	37.8	—	52.9	—	38.4	56.7(34)
200/160	31.2	—	—	—	22.4	13.3
200/160	39.0	—	—	—	55.9	29.7
250/200	56.1	—	—	—	40.9	38.8
250/200	39.0	—	—	—	32.9	14.4
315/250	39.5	—	—	—	31.5	28.4
315/250	67.1	—	—	—	53.9	58.8
400/315	88.3	—	—	—	—	55.2
500/400	128	—	—	—	—	35.0
500/400 немаг.	123.0	—	—	—	—	108.9
500/400 немаг.	36.5	—	—	—	—	34.5
500/400 магн.	111.5	—	—	—	—	46
500/400 магн.	58.3	—	—	—	—	31.0
315/250 немаг.	140.7	—	—	—	—	103.9
315/250 магн.	76.5	—	—	—	—	40.6
315/250 магн.	41.0	—	—	—	—	25.0
315/250 немагн.	47.1	—	—	—	—	41.2

его удерживаемость в металлической и органической связке алмазного инструмента.

Нами обрабатывались методики получения термостойких алмазов в продолжение работ предыдущих лет по двум направлениям:

1. Режим синтеза продолжительностью 2 мин в прессованных на бакелитовом лаке контейнерах в камере УОС-20

Таблица 2

**Зависимость прочности разных зернистостей алмазов  
от степени окисления (потери массы)  
при температуре 680–700°С в течение 0.5–1 ч**

80/63 мкм		100/80 мкм		125/100 мкм		250/200 мкм	
$\Delta m, \%$	P, Н	$\Delta m, \%$	P, Н	$\Delta m, \%$	P, Н	$\Delta m, \%$	P, Н
0	14.1	0	12.3	0	15.6	0	37.8
5.78	11.8	1.68	13.9	1.00	16.0	1.28	52.0
6.86	11.4	4.83	13.8	3.59	14.7	—	—
28.00	7.7	9.32	9.7	9.00	—	—	—

Таблица 3

**Распределение по зернистостям, прочность на сжатие  
и коэффициент термостойкости опытной партии кристаллов алмаза  
(550 карат), полученных в отделе СВД\***

Зернистость, мкм	Доля зернистости, вес. %	Прочность, Н	Марка (Н)	Коэффициент термостойкости
200/160	1.2	27.0	АС20 (20.6)	0.70
160/125	6.0	28.0	АС32 (25.9)	0.72
125/100	21.7	28.4	АС32(21.6)	0.75
100/80	22.3	32.8	АС65 (32.6)	0.80
80/63	20.1	23.1	АС50(22.1)	0.82
63/50	16.8	14.8	АС32(14.0)	0.83
50/40	6.8	12.6	АС32(12.6)	0.85
–40	5.1	—	—	—

**Примечание.** \*Средний выход 1.53 карат со спека; полезный объем контейнера 1см<sup>3</sup>; прочность на сжатие по ГОСТ 9206–80.

с полезным реакционным объемом 1 см<sup>3</sup>. Гомогенная шихта: графит ГМЗ ОСЧ (315/100 мкм 25 вес. %), сплав никель–марганец ПРГН 40А (100 мкм 75 вес. %).

2. Режим синтеза продолжительностью 40 мин (в качестве вариантов – 20 и 30 мин), послойное снаряжение контей-

Таблица 4

Распределение по зернистостям и по группам кристаллов алмаза, полученных по новой технологии в 40-минутных циклах\*

Зернистость, мкм	Д, вес. %	Р, Н	Марка (Н)	$K_m$	Г	$D_z$ , %	Р, Н	Марка (Н)	$K_m$
1000/800	1	—	—	—	—	—	—	—	—
800/630	6	155	АС65 (149)	0.61	1	35	252	АС100, АС125	0.85
					2	30	130	АС50— АС65	0.63
					3	35	106	АС20— АС32	0.47
630/500	20	162	АС80 (157)	0.65	1	57	281	АС125, АС160	0.89
					2	11	105	АС50	0.65
					3	32	74	АС32	0.52
500/400	20	204	АС125 (198)	0.78	1	63	280	АС160	0.94
					2	7	130	АС80	0.71
					3	30	65	АС32, АС50	0.55
400/315	10	140	АС100 (136)	0.84	1	50	220	АС160	0.95
					2	20	116	АС80	0.78
					3	30	45	АС32, АС50	0.72
315/250	8	128	АС100 (112)	0.88	1	49	184	АС160	0.95
					2	25	77	АС65	0.80
					3	26	44	АС32	0.74
250/200	6	88	АС80 (78)	0.85	1	34	142	АС125, АС160	0.94
					2	13	57	АС50— АС65	0.81
					3	53	33	АС20— АС32	0.70
-200 100	29	Термостойкость не менее 0.80							

Примечания. \*Выход 4 карата со спека;  $V_{\text{палец}} = 4 \text{ см}^3$ , приведены средние результаты по трем партиям; Г — группа вибростола;  $K_m$  — коэффициент термостойкости; Д — доля;  $D_z$  — доля зернистости.

Таблица 5

Распределение по зернистостям и по группам кристаллов алмаза, полученных по новой технологии в 20-минутных циклах\*

Зернистость, мкм	Доля, вес. %	Прочность, Н	Средняя марка	Г	Доля, вес. %	Марка
800/630	1	—	—	—	—	—
630/500	6	165	АС80(157)	1	57	АС 125
				2	5	АС50
				3	38	АС20
500/400	13	168	АС100(159)	1	44	АС125, АС160
				2	18	АС80
				3	38	АС20, АС32
400/315	20	142	АС100(136)	1	60	АС160
				2	18	АС65
				3	22	АС20, АС32
315/250	18	114	АС100(112)	1	49	АС125
				2	25	АС50, АС65
				3	26	АС20, АС32
250/200	10	83	АС80(78)	1	55	АС125
				2	15	АС50
				3	30	АС20, АС32
-200	32	—	—	—	—	—
100						

Примечания. \*Камера УОС-40, выход 3 карата со спека; Г — группа вибростолла.

нера из точеного литографского камня, полезный реакционный объем 4 см<sup>3</sup>.

В ходе работы было получено несколько опытных партий алмазов. Алмазы ряда партий испытывались на термостойкость при температуре 1000°C в инертной атмосфере (алмазы помещались в графитовый тигель и засыпались порошком графита, т. е. в атмосфере СО, СО<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>). Опыт прово-

Таблица 6

Распределение по зернистостям и по группам кристаллов алмаза, полученных по новой технологии в 30-минутных циклах\*

Зернистость, мкм	Доля, вес. %	P, Н	Марка, Н	Г	Доля, вес. %	Марка
800/630	5	155	АС65(149)	—	—	—
630/500	12	159	АС80(152)	1	53	АС125, АС160
				2	15	АС50
				3	32	АС32, АС20
500/400	18	208	АС125(198)	1	60	АС160
				2	13	АС80
				3	27	АС32
400/315	15	149	АС100(136)	1	59	АС125, АС160
				2	19	АС65
				3	22	АС32, АС50
315/250	11	120	АС100(112)	1	48	АС125, АС160
				2	17	АС80
				3	35	АС32, 50
250/200	8	82	АС80(78)	1	37	АС125, АС160
				2	27	АС65
				3	36	АС32
-200	31					
	100					

Примечание. \*Камера УОС-40, выход 3.5 карата со спека; Г — группа вибростола.

дили в течение 30 мин после достижения 1000°C (время прогрева большого тигля составляло 25—30 мин и не входило в продолжительность опыта). Выбор температуры 1000°C определялся тем, что 99 % синтетических алмазов при изготовлении из них инструмента не подвергаются воздействию более высоких температур.

Было проведено определение прочности кристаллов алмаза на сжатие до ( $P_1$ ) и после ( $P_{исх}$ ) термообработки. Коэффициент термостойкости  $t_s$  определили как отношение  $P_1/P_{исх}$ . Полученные данные представлены в табл. 3—6.

Сепарация на вибростоле способствует эффективному разделению по качеству полученных по этой технологии кристаллов.

Из представленных данных (табл. 3, 4) следует, что подавляющее большинство из полученных партий алмазов имеет термостойкость при  $1000^\circ\text{C}$  в пределах 0.7—0.9 и может быть использовано при изготовлении высокоэффективного инструмента при высоких температурах без существенной потери работоспособности.

Следует отметить, что с помощью магнитной сепарации из каждой группы кристаллов можно выделить еще более термостойкие алмазы, близкие по термостойкости к алмазам, производимым «General Electric» и «DeBeers».

На основе полученных данных разработана технология синтеза термостойких алмазов с литерой «О», получена опытная партия термостойких алмазов, из которых был изготовлен высокопроизводительный алмазный инструмент.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛМАЗА И ГРАФИТА

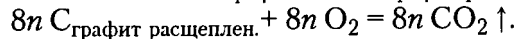
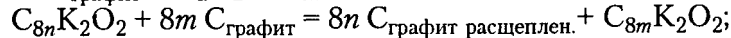
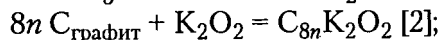
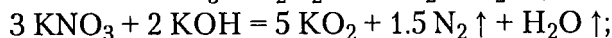
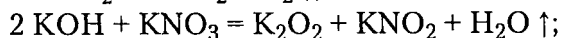
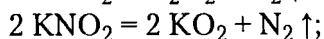
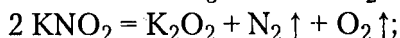
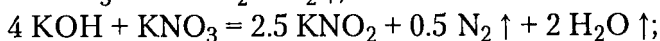
*В. А. Муханов, Т. Б. Соловьева*

Проведено изучение термического окисления порошков графита и алмаза на воздухе при температурах 560–660°C на дериватографе «Orion» на плоских платиновых чашках диаметром 18.5 мм, причем навески алмаза составляли около 100 мг, навески графита с активаторами окисления 40 мг. Время выхода на режим (15 °/мин) ~40 мин, выдержка 2 ч.

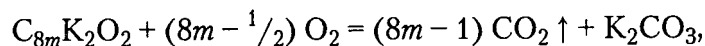
Было установлено, что скорость окисления алмаза становится заметной при 560°C, а выше 624°C резко увеличивается, при 580°C скорость окисления порошков алмаза марки АС20 практически не зависит от зернистости в диапазоне 50/40 – 250/200 мкм и составляет  $0.24 \pm 0.04$  %/ч, скорость окисления алмазов других более низких марок (для зернистости 100/80 мкм) увеличивается обратно пропорционально прочности на сжатие: для кристаллов АС6 она составила  $0.70 \pm 0.1$  % в час (для АС10  $0.5 \pm 0.1$  % в час, для АС15  $0.30 \pm 0.07$  % в час). Для более прочных алмазов наблюдается уменьшение скорости окисления (до  $0.10 \pm 0.02$  % для алмазов АС50 и  $0.15 \pm 0.03$  % для АС32).

Графит ГМЗ ОСЧ зернистостью 50/40 мкм при 580°C окисляется со скоростью  $3.4 \pm 0.2$  % в час (40 мг). При добавлении активаторов окисления графита (таких, как  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 1 вес. % скорость окисления графита при 580°C увеличивается не более чем в 1.5–2 раза. Активаторы окисления  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaOH}$  и их смеси вызывают в количестве всего 1 % от веса графита резко увеличение скорости окисления, в 10–100 раз. Заметное окисление в некоторых случаях начинается уже при 390°C и бурно протекает при более высоких температурах. Увеличение скорости окисления вызывает даже 0.01 % смеси  $\text{KNO}_3$ : $\text{KOH}$  (1:4 по весу) к весу графита. При добавлении активатора более 5 % от веса графита окисление неполное из-за явления кальцинации, т. е. механического заграждения графита от воздуха продуктами взаимодействия активатора. Следует отметить, что для эф-

эффективного действия активатора необходимо его равномерное распределение по поверхности графита. Это достигается пропитыванием графита раствором активатора с последующей сушкой. Механизм действия активаторов объясняется, по-видимому, образованием в ходе процесса перекисей щелочных металлов [1] и интеркалированных соединений графита, распад которых расщепляет графитовую матрицу, за счет чего увеличивается эффективная площадь взаимодействия: графит в ходе процесса разбухает и расщепляется.



После окончания расщепления графита



где  $m$  и  $n$  — номера ступеней образующихся соединений графита, обычно 1–5.

Номер ступени соединения внедрения в графит определяется как количество углеродных слоев между двумя последующими слоями внедренного вещества.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  являются хорошими активаторами, правда, температура максимального окисления  $T_{\text{max}}$  при их использовании 570–580°C, а не 540°C, как для вышеперечисленных активаторов.

Следует отметить, что средними активаторами окисления (увеличение скорости окисления в 3–5 раз) являются даже поваренная соль — хлористый натрий — и борная кислота ( $T_{\text{max}} = 580^\circ\text{C}$ ), что может свидетельствовать о возможности

внедрения в графит этих соединений или продуктов их распада (например,  $B_2O_3$ , а также  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$ ).

Кроме того, можно предположить, что ускорение окисления может быть вызвано не только расщеплением графита в ходе процесса, но и стабилизацией пористой структуры образца за счет активатора после испарения воды, а также ускорением взаимодействия за счет электрохимической коррозии графита (значения химических потенциалов разных частей углеграфитового материала несколько различны), причем расплав активатора является ионным проводником.

Рассчитанные из дериватограмм эффективные энергии активации окисления  $E_a$  при 500–700°C для чистого графита  $120 \pm 15$  кДж/моль, а для графита со щелочными активаторами  $50 \pm 5$  кДж/моль.

Следует отметить, что вещества, связывающие щелочные активаторы ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $B_4C$ , BN, WC, TiC и другие), являются ингибиторами окисления графита; в их заметном присутствии щелочные активаторы практически не действуют.

Таким образом, щелочные активаторы снижают температуру заметного окисления графита на 150–200°C, а эффективную энергию активации при температуре 500–700°C в 2.5 раза. Они увеличивают скорость окисления графита в 10–100 раз в температурном интервале 500–600°C.

Активаторы окисления графита практически не изменяют скорость окисления алмаза при 560–600°C, что может быть использовано при выделении алмаза из графитовых шламов.

### Список литературы

1. *Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН, 1999. 140 с.
2. *Mordkovich V. Z., Ohki Y., Yoshimura S. et al.* Potassium Oxygen Graphite Intercalation Compounds // *Synth. Metals*. 1994. V. 6. № 1. P. 79–83.

## ЭФФЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ СПЕКОВ

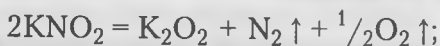
В. А. Муханов

Изучена возможность снижения затрат химреагентов для выделения алмазов из промышленных алмазосодержащих спеков при использовании модифицированного кислотного способа с последующей щелочной доработкой [1]. Основное внимание обращалось на повышение эффективности удаления части графита из спеков с помощью обжига при 580–590°C в течение 1 ч в муфельной печи. За счет удаления трети графита и окисления части металла значительно увеличивается реакционная способность дробленных спеков. Это позволило снизить на 10–13 % расход соляной кислоты, необходимой для удаления металла (с 1.35–1.40 кг в пересчете на 100 % HCl до 1.22 кг на 1000 карат алмаза при выходе алмаза 14 вес. % из спеков с 70 вес. % металла).

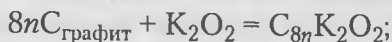
Благодаря использованию (после удаления металла) при окислении графита на воздухе катализатора, равномерно распределенного по концентрату (калийная селитра или ее смеси с калиевой щелочью в соотношении по весу  $\text{KNO}_3:\text{KOH} = 0.01-100$ ) в количестве 1–5 вес. % от веса графита в окисляемой смеси, удалось добиться степени окисления графита на 95–99 % при температуре 560–580°C за 1.0–1.5 ч (скорость окисления за первый час превышает 0.15 г графита с 1 см<sup>2</sup> в час при толщине насыпанной смеси 15–20 мм). Окисление графита с катализатором  $\text{KNO}_3-\text{KOH}$  протекает и при более низких температурах (высота до 400°C), но с меньшими скоростями.

Следует отметить, что скорость окисления алмаза в присутствии  $\text{KNO}_3$  при 580°C не увеличивается и составляет для порошка АС6 40/28 мкм 1 вес. % в час при толщине насыпки 100–150 мкм.

Механизм взаимодействия «катализатора», по-видимому, следующий: в ходе нагревания происходит разложение азотнокислого калия и его взаимодействие с гидроокисью калия с образованием перекиси калия [2].



Перекись калия при 370°C внедряется в графит с образованием соединения внедрения  $\text{C}_8\text{K}_2\text{O}_2$  [3], которое при 400°C разрушается с образованием соединений графита  $\text{C}_{8n}\text{K}_2\text{O}_2$ , где  $n = 2-20$  в зависимости от соотношения реагентов и температурных условий. В общем виде процесс можно представить



При образовании соединений графита и особенно при их разложении графитовая матрица расслаивается, резко увеличивается удельная поверхность графита и, соответственно, его реакционность.

В присутствии 1 вес. %  $\text{KNO}_3:\text{KOH}$  (1:1) скорость окисления графита 50/40 мкм «ГМЗ ОСЧ» при 580°C за первый час составляет до 0.15 г с 1 см<sup>2</sup> поверхности при засышке толщиной до 20 мм, что в 10 раз больше, чем в отсутствие катализатора. Другие «катализаторы» менее активны: 1 вес. % ( $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$  1:1 по весу) в 2.5–3 раза увеличивает активность: 1 вес. %  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 2 раза, 1 вес. %  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 1.5 раза.

Таким образом, нам удалось резко увеличить скорость и степень окисления графита на воздухе.

При щелочной плавке мы осуществили замену дорогой калиевой щелочи на дешевую натриевую щелочь, однако для доокисления графита лучше использовать все-таки  $\text{KNO}_3$ ,

так как соединения калия интеркалируют графит, и процесс окисления идет более плавно.

Если в обрабатываемом материале незначительное количество графита, то при окислении его образуется немного карбоната натрия, очень плохо размываемого водой, в отличие от поташа.

Размыв щелочного плавня практически не ухудшился.

Расходы химреактивов на выделение 1000 карат алмаза из промышленных спеков разного состава и нейтрализацию отработанных растворов до pH 9.5 и сопоставление по экономической эффективности с щелочно-солевой технологией, использовавшейся во ВНИИСИМС в 1979—1993 гг., приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, удалось значительно снизить расход химреактивов и на выделение алмаза по сравнению с щелочно-солевым методом выделения алмаза (примерно в 20—30 раз), удельные энергозатраты снижаются в 2.5—8 раз.

Благодаря новой эффективной методике окисления графита удалось с очень малыми затратами выделить алмазы АС6 из алмазосодержащих графитовых шламов (доля алмаза 4—6 вес. %): шламы обжигаются при 580°C в течение 10 ч при помешивании в муфельной печи при доступе воздуха, затем к обожженным шламам (их вес составляет около 40 % от исходного) добавляют 1—2 вес. % смеси  $\text{KOH}+3\text{KNO}_3$ , и за следующие 5—6 ч выжигается основная масса графита (90—95 %), полученный концентрат подвергают обработке соляной кислотой (для удаления оксидов металлов), а затем остаток сплавляют с натриевой щелочью с добавлением небольшого количества калиевой селитры. Удельные затраты химреактивов на 1000 карат алмаза (85 % — это фракция менее 40 мкм) составляют  $\text{KNO}_3$  — 0.1 кг,  $\text{NaOH}$  0.5 кг,  $\text{HCl}$  (30 %) 0.5 кг, т. е. 5.1 руб. Расход электроэнергии не более 60 кВт·ч на 1000 карат алмаза или 25.8 рублей на 1000 карат, в итоге общие материальные затраты всего 3 коп. на 1 карат.

Стоимость и расход химреагентов на выделение 1000 карат алмаза из спеков и нейтрализацию отработанных растворов до pH 9.5

Химреагент	Цена*, руб/кг	А			Б			В		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
КОН	30	8	0.8	0.005	11.2	0.7	0.012	8	0.6	0.018
KNO <sub>3</sub>	13	3.5	0.22	0.1	5.5	0.2	0.2	4	0.2	0.25
NaOH для плавки	7	—	—	0.45	—	—	0.55	—	—	0.55
NaOH для нейтрализации	7	—	1.0	0.75	—	1.0	0.75	—	0.52	0.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> для нейтрализации	2.5	—	1.3	0.98	—	1.4	0.98	—	0.7	0.53
HCl (30 %)	0.6	13	4.5	4.07	18.2	3.7	3.0	14	2.8	2.2
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54	0.5	—	—	0.7	—	—	0.5	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)	7	1.5	—	—	2.1	—	—	1.5	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	0.5	—	—	0.7	—	—	0.5	—	—
Электроэнергия, кВт·ч	0.43	30	12	10	42	10	8	30	9	7
Материальные затраты, руб/1000 карат алмаза										
Нейтрализ. с NaOH	—	348.7	41.72	16.6	497	37.82	17.3	355.8	29.8	14.77
Нейтрализ. с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	348.7	37.97	13.8	497	33.62	14.5	355.8	27.9	13.3

**Примечания.** \* — ноябрь 1999 г.; А — спекы с содержанием металла-катализатора 70 вес. % и алмаза (AC20) 14 вес. %; Б — спекы с содержанием металла-катализатора 50 вес. % и алмаза (AC6) 20 вес. %; В — спекы с содержанием металла-катализатора 40 вес. % и алмаза (AC4) 30 вес. %; 1 — щелочно-солевая технология; 2 — модифицированный кислотный способ с щелочной доработкой; 3 — усовершенствованный способ.

Затраты химреагентов (кг) на выделение 1000 карат алмаза из спеков гомогенного сваряжения  
(с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5)

Химреагент	Цена*, руб/кг	А			Оценка по минимуму расхода					
					Б			В		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
HCl (30 %)	0.6	9.3	6.7	6.7	5.0	3.5	3.5	2.5	1.5	1.5
HNO <sub>3</sub> (58 %)	20	2.6	—	—	1.5	—	—	0.7	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)	7	4.25	4.5	0.6	6.5	6.8	1.2	4.5	4.8	0.7
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54	1.35	1.5	0.2	2.0	2.25	0.4	1.4	1.6	0.22
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	1.35	1.5	0.2	2.0	2.25	0.4	1.4	1.6	0.22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.5	11.0	7.5	3.1	10.23	9.17	2.85	6.33	6.06	1.44
NaOH	7.0	8.3	5.66	2.34	7.72	6.92	2.17	4.78	4.57	1.05
Электроэнергия, кВт·ч	0.43	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Материальные затраты руб. на выделение 1000 карат алмаза										
Нейтрализация NaOH	—	164.58	175.44	41.70	264.85	241.94	55.59	174.36	173.19	26.01
Нейтрализация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	133.98	154.57	33.07	236.38	220.43	47.58	156.73	156.35	21.98

Примечания. \* — ноябрь 1999 г.; А — спекы с содержанием металла-катализатора 70 вес. % и алмаза (АС20) 14 вес. %; Б — спекы с содержанием металла-катализатора 50 вес. % и алмаза (АС6) 20 вес. %; В — спекы с содержанием металла-катализатора 40 вес. % и алмаза (АС4) 30 вес. %; 1 — кислотный с использованием HNO<sub>3</sub> способ [4]; 2 — кислотный без использования HNO<sub>3</sub> [4]; 3 — кислотный с флотацией и отмучиванием графита (потери алмаза до 3–5 %).

Таблица 3

Затраты химреагентов (кг) на выделение 1000 карат алмаза из спеков послойного снаряжения с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5 (выход алмаза 10 вес. %)

Химреагенты	Цена*, руб./кг	Способы выделения алмаза				
		Щелочно- солевой	Кислотный** с большим использова- нием HNO <sub>3</sub>	Кислотный*** с малым использова- нием HNO <sub>3</sub>	Усовершен- ствован- ный кис- лотный	Усовершенств. кислотный с использовани- ем NaOH
KOH	30	8.0	—	—	1.6	—
KNO <sub>3</sub>	13	0.5	—	—	0.5	0.5
HCl (30 %)	0.6	11.67	16.0	15.0	6.0	6.0
HNO <sub>3</sub> (58 %)	20	0.4	8	2.0	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)	7.0	2.0	2.3	2.5	—	—
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54.0	0.5	0.6	0.65	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10.0	0.5	0.6	0.65	—	—
Na <sub>2</sub> OH	7.0	—	10.26	8.3	0.8	1.6 пл 0.35 н
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (нейтрализ.)	2.5	—	13.6	11.0	1.07	0.46
Электроэнергия, кВт·ч	0.43	30	10	10	10	10
Стоимость выделения, руб. на 1000 карат						
Нейтрализация NaOH		378.9	300.22	170.16	68.0	28.05
Нейтрализация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		378.9	262.4	139.56	65.08	26.61

Примечания. \* — ноябрь, 1999 г.; \*\* — фактические затраты во ВНИИСИМС в 1977 году [4]; \*\*\* — затраты после предварительной электрогидравлической и ультразвуковой обработки спеков [4]; пл — плавка; н — нейтрализ.

В перспективе энергозатраты могут быть снижены в 3—5 раз за счет создания установок для более эффективного выжигания графита.

В табл. 2 и 3 приведены удельные затраты химреагентов на выделение алмазов из спеков гомогенного и послойного снаряжения с использованием различных способов. Применяемая нами методика — самая экономически эффективная и экологически чистая.

### Список литературы

1. Мулюнов В. А. Усовершенствование выделения алмаза из алмазосодержащих спеков // Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 360—368.
2. Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН, 1999. 140 с.
3. Mordkovich V. Z., Ohki Y., Yoshimura S. et al. Potassium Oxygen Graphite Intercalation Compounds // Synth. Metals. 1994. V. 60. № 1. P. 79—83.
4. Суттеля В. В., Мартынов С. А., Безделкин В. В. и др. Отчет по НИР «Исследование возможности выделения алмаза из алмазосодержащих спеков» М.: МИРЭА, 1977. 108 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТНОСТИ

*О. В. Репина*

Тепловая деструкция алмазов рассматривается в ряде работ и представляет собой совокупность процессов графитизации, окисления, движения примесных и структурных дефектов [1—4]. Многочисленными исследователями установлено, что термостойкость синтетических алмазов зависит от окислительно-восстановительных характеристик среды, содержания примесей, зернистости [5, 6]. Наличие металлической пленки на алмазном зерне изменяет при нагревании взаимодействие со средой, поведение примесей. Влияние различия в морфологической дефектности исходных алмазных порошков на термостойкость металлизированных алмазов составляет тему настоящего сообщения. В рамках работ по отработке технологии нанесения титана методом конденсации с ионной бомбардировкой была предложена дополнительная классификация исходных алмазов по морфологическим дефектам с помощью микроскопа на 3 группы [7]: совершенные, среднего качества, разупрочненные. Партия исходных (до металлизации) порошков АС 50 630/500 содержит совершенных — 1.6 %, разупрочненных — 24.9 %, зерен среднего качества — 73.4 %, партия АС 50 500/400 соответственно: 2.8 %, 22.5 %, 74.7 %. Методика металлизации приводится в [8]. Нагревание на воздухе навесок ( $37.9 \pm 0.5$  мг) металлизированных алмазов проводилось в платиновой тарелочке дериватографа «Орион» инженером Т. Б. Соловьевой. Условия проведения дифференциально-термического анализа поддерживались постоянными для всех образцов.

Микроскопические исследования термообработанных до  $750^\circ\text{C}$  образцов не обнаруживают существенных различий, происходит лишь изменение цвета покрытия — от блестящего металлического через сине-, пурпурно-, золотистые оттенки до тусклого серо-золотистого цвета. При дальнейшем повышении температуры проявляются нарушения однород-

**Описание образцов  
термообработанных металлизированных алмазных порошков**

Т, °С (τ, мин)	Совершенные	Среднего качества	Разупрочненные
800 (30)	форма и размеры зерен не изменены, цвет — тусклый, серый	зерна без изменения формы и размеров, светло-серого цвета, в покрытии появились мелкие трещины, вздутия	в покрытии трещины, разрывы
950 (30)	10 зерен размером до 360 мкм золотистого цвета с единичными черными точками (менее 2 мкм), 5 зерен темно-серого цвета сложной формы, 3 зерна с трещинами, фрагменты покрытия размером до 400 мкм золотисто-серого цвета	в основном фрагменты зерен алмаза золотисто-коричневого цвета размером до 200 мкм, 4 зерна без четких граней и ребер размером до 450 мкм, элементы покрытия до 320 мкм	элементы непрозрачных зерен размером до 80 мкм, одно зерно пористой (воздушной) архитектуры, частицы пленки серого и желтого цвета размером до 240 мкм

ности пленки: появляются поры, трещины, разрывы, вздутия (табл. 1). Начало разрушения разупрочненной группы устанавливается при 20-минутной выдержке при 600°C, совершенных — при температуре выше 600°C. После нарушения сплошности покрытия ( $\geq 900^\circ\text{C}$ ) на совершенных зернах происходит отслаивание пленки, на алмазной поверхности появляется штриховка и треугольники, затем по очагам начинается графитизация, при 1000°C — окисление. Для разупрочненных зерен после нагрева до 800°C начинается распад на отдельные фрагменты, затем графитизация поверх-

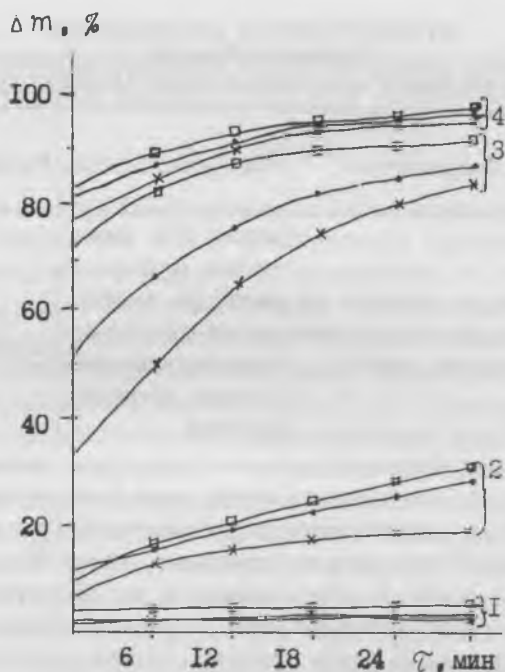


Рис. Кинетические кривые потерь веса ( $\Delta m$ ) АС 630/500 + 1.9 % Ti: x — совершенные; ● — разупрочненные; □ — среднего качества; 1 — 600°C; 2 — 800°C; 3 — 950°C; 4 — 1000°C;

ности и отслаивание покрытия (при более высоких температурах, чем для совершенных). Для зерен среднего качества механизм деструкции осложняется движением примесей и взаимодействием их со средой и покрытием. Поэтому при температурах выше 800°C деструкция этой группы порошков происходит более интенсивно. Однако при длительных выдержках при высоких температурах различие в термостойкости не столь велико — после отслаивания пленки графитизация преобладает над кинетическими факторами устойчивости алмаза.

Кинетические кривые потерь веса, представленные на рисунке, свидетельствуют об этапности деструкции металлизи-

Таблица 2

Величина энергии активации деструкции металлизированных алмазов,  
кДж/моль град

Группа исходных зерен	600–800°С (уравнение)	800–1000°С (уравнение)
совершенные	$2.04(\ln \frac{1}{1-\Delta m} = K_E \tau)$	$274.89((1 - \sqrt[3]{1-\Delta m})^2 = K_{Я} \cdot \tau)$
	$10.75(\sqrt[3]{-\lg(1-\Delta m)} = K_{A_3} \cdot \tau)$	$223.52(\Delta m^2 = K_{II} \tau)$
среднего качества	$2.53(\ln \frac{1}{1-\Delta m} = K_E \tau)$	$191.38(\Delta m^2 = K_{II} \tau)$
	$10.34(\sqrt[3]{-\lg(1-\Delta m)} = K_{A_3} \cdot \tau)$	$262.87((1 - \sqrt[3]{1-\Delta m})^2 = K_{Я} \cdot \tau)$
разупрочненные	$2.91(\sqrt[3]{-\lg(1-\Delta m)} = K_{A_3} \cdot \tau)$	$213.00(1 - \sqrt[3]{1-\Delta m} = K_p \cdot \tau)$
	$0.54(1 - \sqrt[3]{1-\Delta m} = K_p \cdot \tau)$	$427.16((1 - \sqrt[3]{1-\Delta m})^2 = K_{Я} \cdot \tau)$ $342.05(\Delta m^2 = K_{II} \tau)$

рованных порошков. При 600°С кинетика подчиняется линейным зависимостям, в диапазоне 600–800°С — уравнениям Рогинского, Ерофеева–Колмогорова, в диапазоне 800–1000°С — параболической зависимости и уравнению Яндера. Рассчитанные величины энергии активации деструкции приводятся в табл. 2. Подчинение кинетических кривых указанным зависимостям свидетельствует о лимитирующей роли процессов на границе раздела фаз в диапазоне 600–800°С, в диапазоне 800–1000°С — диффузии через объем зерна и покрытие.

Таким образом, чем однороднее партия порошков по морфологическим дефектам, тем определеннее изменение в термической устойчивости. Пленка титана замедляет термическую деструкцию до 850°С для совершенных зерен алмаза. Интенсивность разрушения металлизированных порошков соответствует ряду исходных: среднего качества, разупрочненные, совершенные. После отслаивания покрытия разли-

чия в морфологической дефектности исходных зерен существенного влияния на термостойкость не оказывают.

### Список литературы

1. Друй М. С., Сохор М. И., Мгеладзе В. Ф. Исследование структурных изменений в зерне природных и синтетических алмазов после термической обработки в восстановительной среде // Тр. ВНИИАШ. 1970. Т. 10.
2. Федосеев Д. В., Буховец В. Л. и др. Поверхностная графитизация алмаза при высоких температурах // Поверхность. 1986. № 1. С. 92—99.
3. Phaal S. Surface studies of diamond // JDR 1965. V. 25. P. 300.
4. Шульженко А. А., Гарчин В. Г. и др. Полукристаллические матрицы на основе алмаза. Киев. Наук. думка. 1989. С. 189.
5. Отопков Я. Д., Пожжика А. В. и др. Влияние термообработки на физико-химические свойства алмазов. // Тр. ВНИИАЛМАЗа. 1974. № 3. С. 15—32.
6. Кирова И. Ф. Роль среды при высокотемпературном отжиге алмазов марки САМ // Тр. ВНИИАЛМАЗа. 1974. № 3. С. 33—39.
7. Ретина О. В., Длинных Э. М. Соотношение прочности и морфологии металлизированных алмазных порошков // Кристаллы. Т. 2. Александров, 1997. С. 174—177.
8. Ретина О. В., Аверина Е. А., Сергеева Л. А. Поведение металлизированных алмазов при их термообработке // Кристаллы. Т. 2. Александров, 1999. С. 290—294.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

*Е. В. Картунова, В. И. Лютин, П. П. Шванский, С. А. Мартынов,  
А. В. Помчалов, В. А. Лаптев, Е. В. Полянский*

Монокристаллы цинкита считаются [1] сильнолегированным, слабокомпенсированным полупроводниковым материалом типа  $A^2B^6$  с шириной запрещенной зоны около 3.2 эВ, донорами в котором служат собственные дефекты — междоузельный цинк и в меньшей степени вакансии кислорода с энергией ионизации 0.02—0.05 эВ. Отмечается также [2], что удельное сопротивление монокристаллов имеет величину около 0.1 Ом·см и слабо зависит от температуры. И все же электрофизические свойства цинкита и особенно их связь с условиями выращивания монокристаллов исследованы еще недостаточно. При этом даже для керамического полупроводникового материала на основе ZnO, который широко применяется для изготовления варисторов и рынок которых достигает сотен миллионов штук в год, механизм нелинейной проводимости до сих пор еще не ясен [2].

Как известно, монокристаллы цинкита могут быть получены выращиванием из растворов в расплаве, с применением газотранспортных реакций, однако наиболее значимые результаты достигнуты гидротермальным методом. В последнем случае рост кристаллов осуществляют [3] в сильнощелочных растворах 4М КОН + 1М LiОН на моноэдрических затравках методом прямого температурного перепада при температуре кристаллизации 330—350°C, давлении 30—40 МПа и прямом перепаде температур между камерами роста и растворения автоклава 8—15°C. Учитывая высокую агрессивность растворов, процесс проводят обычно в коррозионно-защитных вкладышах. В качестве шихты чаще всего применяют таблетки, спрессованные из порошкообразного реактива оксида цинка, отожженные при 800—1000°C. Для повышения качества цинкита предпочтительнее использовать шихту в виде кристаллического материала. С этой целью специально разработана технология получения крис-

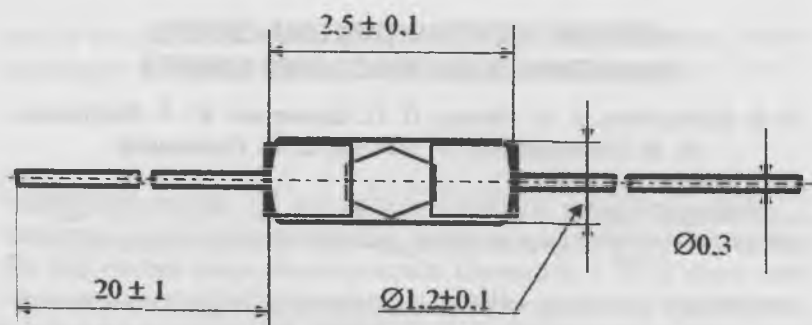


Рис. 1. Схема металлостеклянного корпуса.

таллов спонтанного зарождения, отличающаяся тем, что процесс перекристаллизации шихты в виде таблеток ведется при повышенной температуре и ее перепаде около 25–30°C.

Цель настоящей работы заключалась в изучении электрофизических свойств монокристаллов цинкита спонтанного зарождения размером 0.3–0.4 мм, которые предварительно корпусировались в герметичное металлостеклянное устройство (рис. 1) по технологии изготовления и методике определения параметров алмазных терморезисторов марки ТРА. Следует отметить, что процесс корпусирования предусматривает нагрев и охлаждение устройства от 850 до 50°C в течение 20 с.

Изучавшиеся образцы были представлены тремя группами:

- к первой отнесены кристаллы из опытов по выращиванию цинкита на затравку в присутствии примеси индия в количестве около 0.1 мас. %;
- ко второй и третьей — отнесены кристаллы из специальных опытов по спонтанной кристаллизации ( $T = 375^\circ\text{C}$ ,  $P = 36$  МПа), проведенных без легирующих добавок в платиновых вкладышах с использованием шихты в виде таблеток спеченного при 800°C порошка реактива ZnO квалификации «Ч».

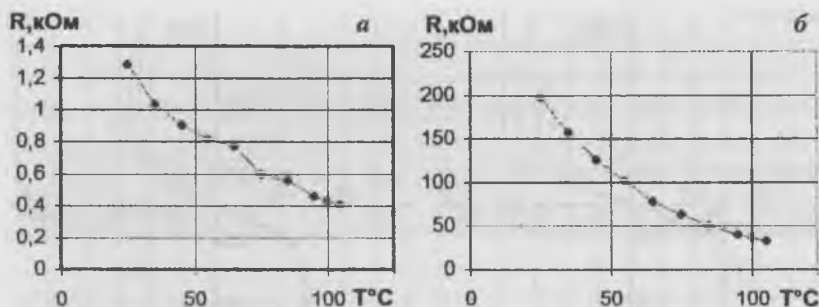


Рис. 2. Зависимость электросопротивления от температуры для образцов 1-10 (а) и 1-11 (б).

Кристаллы второй группы, в отличие от третьей, перед корпусированием подвергались отжигу на воздухе при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин.

Из этих трех партий образцов было изготовлено 15 приборов, для которых определены основные электрофизические параметры:

- номинальное сопротивление  $R_n$ ;
- зависимость сопротивления от температуры  $R(T)$ ;
- температурный коэффициент сопротивления  $\alpha$ ;
- коэффициент температурной чувствительности  $B$ ;
- энергия активации носителей  $\Delta E$ ;
- вольт-амперные характеристики (ВАХ).

Установлено, что разброс величины  $R_n$  для всех трех партий кристаллов примерно одинаковый и имеет пределы от 0.5 до 200  $\text{k}\Omega$ . На рис. 2 и 3 приведены типичные зависимости  $R(T)$ , ВАХ, а в таблице — расчетные параметры изучавшихся приборов.

Из этих результатов следует, что изучавшиеся монокристаллы цинкита независимо от условий роста, в отличие от упоминавшихся в литературе [1, 2], представляют собой средне- и слабелегированный полупроводниковый материал с удельным сопротивлением не менее 1  $\text{k}\Omega\text{-см}$  и достаточно сильной зависимостью этой величины от температуры.

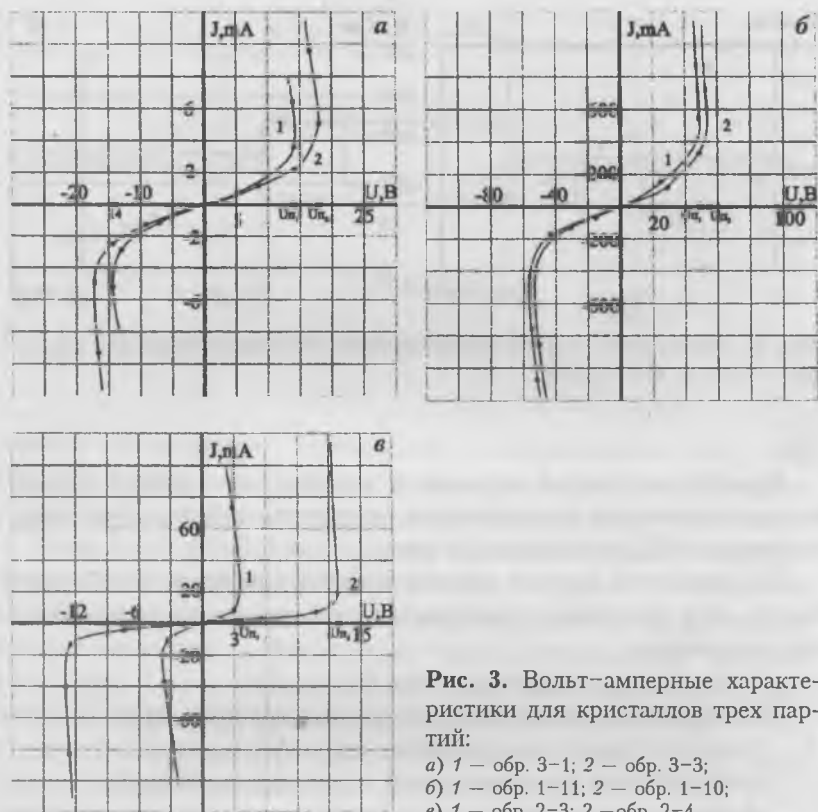


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для кристаллов трех партий:

- а) 1 — обр. 3-1; 2 — обр. 3-3;  
 б) 1 — обр. 1-11; 2 — обр. 1-10;  
 в) 1 — обр. 2-3; 2 — обр. 2-4.

При этом  $\alpha$  и  $\Delta E$  закономерно возрастают с увеличением  $R_n$ . Исключение составляют только образцы 2-3 и 2-4, что, возможно, связано с их необычной кристаллографической ориентацией относительно контактных площадок корпуса или с присутствием двойниковой границы в этих кристаллах. Особый интерес представляют ВАХ приборов, которые для подавляющего числа образцов имеют отчетливую симметричную варисторную форму. Как можно видеть из рис. 3, величина порогового напряжения  $U_n$  принимает значения от 2.5 до 50 В, а коэффициент нелинейности  $\beta$  вблизи тун-

Таблица

№ обр.	1-10	1-11	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4
$R_{25}$ , кОм	1.28	196.5	138.0	0.53	0.51	1.77	9.34	0.89	7.86	10.2
$\alpha$ , %/град	1.16	1.79	1.41	0.61	1.95	0.71	1.18	1.22	1.86	1.8
$V$ , К	1624	2489	1962	848	2713	983	1642	1697	2589	2504
$\Delta E$ , эВ	0.14	0.21	0.17	0.07	0.23	0.08	0.14	0.15	0.22	0.22

нельного участка достигает величины, близкой к 100, и на самом этом участке даже меняет знак.

С учетом указанных особенностей ВАХ эти приборы можно рассматривать в качестве практически идеальных варисторов, необходимых для защиты от перенапряжений электронных схем различных радио- и электротехнических изделий, например, бортовой аппаратуры воздушного и наземного транспорта, бытовой и специальной техники.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы:

- спонтанные кристаллы гидротермального цинкита представляют собой полупроводниковый материал с относительно небольшим количеством ростовых электрически активных дефектов в виде междоузельных атомов цинка;
- корпусированные в металлостеклянные устройства кристаллы цинкита являются полупроводниковыми приборами, которые могут эффективно применяться в качестве, например, варисторов и терморезисторов.

### Список литературы

1. Квасков В. Б. Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. М.: Энергоатомиздат, 1988. 126 с.
2. Валеев Х. С., Квасков В. Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 158 с.
3. Кортунова Е. В., Лютиш В. И. Выращивание кристаллов цинкита. Разведка и охрана недр. М.: Недра. № 3. 1995. С. 9—11.

4. *Бондаренко М. Г., Лаптев В. А., Мартынов С. А. и др.* Терморезисторы на основе монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза: характеристики, параметры, применение // Труды ВНИИСИМС. Александров, 1998. Т. XV. С. 92—96.

## О ВЛИЯНИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, А. В. Помчалов, П. А. Егоров,  
Е. В. Полянский*

Обеспечение электронной техники радиационно-стойкими полупроводниковыми материалами и изделиями из них является одной из важнейших задач [1] современной прикладной науки.

Алмаз, обладая целым рядом уникальных физико-химических свойств, обоснованно считается полупроводниковым материалом XXI века, в том числе и в связи с высокой (на несколько порядков большей, чем у кремния) радиационной стойкостью [2]. Однако влияние  $e^-$ ,  $\gamma$ - и  $n^0$ -излучения на образование дефектов различной структуры в алмазе исследовано [3–5] еще в малой степени.

В настоящей работе приводятся результаты изучения некоторых характеристик радиационной стойкости в полях нейтронного, гамма и электронного излучений синтетических нелегированных и полупроводниковых монокристаллов алмаза  $p$ - и  $n$ -типа проводимости [6], а также поликристаллических CVD алмазных пленок [8] и изготовленных из монокристаллов терморезисторов марок ТРА-1 и ТРА-2 в металлокерамическом корпусе [7].

В качестве объектов исследования в условиях реакторного излучения использовались спонтанные монокристаллы алмаза размером 0.5–0.8 мм как диэлектрические ( $R_{ii} \sim 10^{14}$  Ом) с содержанием примеси дисперсного азота (С-центров)  $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , так и полупроводниковые  $p$ -типа, легированные бором ( $R_{ii} \sim 10^2 - 10^5$  Ом), среди которых имелись образцы сильно легированные и компенсированные ( $B^+N^+$ ), сильно легированные и слабо компенсированные ( $B^+N^-$ ), слабо легированные и компенсированные ( $B^-N^+$ ), а также кристаллы  $n$ -типа проводимости, легированные мышьяком с  $R_{ii} \sim 10^6 - 10^8$  Ом. Следует отметить, что условия выращивания полупроводниковых алмазов обеспечивали существенно

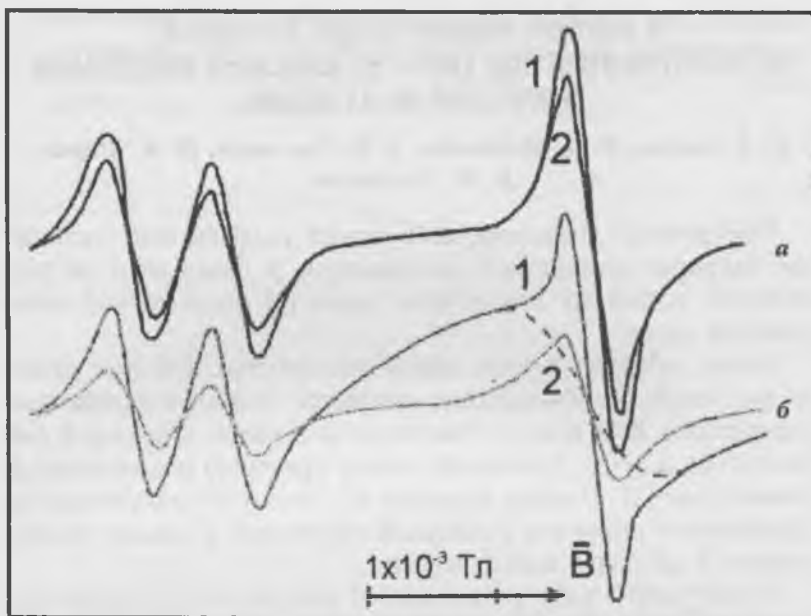


Рис. 1. Спектры ЭПР азота в диэлектрических кристаллах, необлученных (а) и облученных нейтронами дозой  $3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$  (б) до (1) и после (2) термобарической обработки при температуре  $1800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Пунктиром выделена линия радиационных центров.

пониженное в них содержание примеси парамагнитного азота (менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Реакторное излучение характеризовалось [9] непрерывным спектром энергий нейтронов от 1.5 до 14 МэВ (преимущественно 2.0 МэВ). При этом низкоэнергетическая (тепловая) часть спектра отсекалась кадмиевым фильтром, а величина дозы изменялась в интервале  $10^{20} - 10^{22} \text{ н}^0/\text{м}^2$ .

Исходные образцы изучались методом ЭПР (радиоспектрометр ER-200D «Bruker», частота 9.8 ГГц), измерялось также их номинальное электросопротивление, а затем часть кристаллов подвергалась термобарической обработке при температуре  $1300 - 2000^\circ\text{C}$ , давлении 70 кбар в течение 0.3—

3 ч. Другая часть образцов отжигалась в этих же условиях после реакторного облучения.

Как видно из рис. 1, в результате нейтронного облучения в диэлектрических азотсодержащих алмазах появляются парамагнитные дефекты типа «разорванных связей», например, вакансии, количество которых с увеличением дозы растет и при ее наибольшем значении может достигать величины, сравнимой с содержанием атомов примесного азота. При этом наведенные радиационные дефекты так же, как и примесь дисперсного азота не влияют на электросопротивление образцов. Известно [10], что термобарическая обработка кристаллов, содержащих азот преимущественно в виде С-центров, приводит к агрегации его атомов по диффузионному механизму в более сложные комплексы типа А-, NЗ-, NЗ-, В<sub>1</sub>- и В<sub>2</sub>- центров с участием других точечных дефектов, например, вакансий. Этот процесс проявляется в снижении интенсивности азотных линий в спектре ЭПР (кривые 1а и 2а на рис. 1), а также в появлении в алмазах дислокационных петель размером 30–40 нм с плотностью до  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> [10] в результате захлопывания дискообразных скоплений вакансий. При этом присутствие радиационных дефектов существенно увеличивает скорость процесса преобразования дисперсного азота в его агрегированные формы (см. кривые 2а и 2б на рис. 1), а сами радиационные дефекты практически полностью отжигаются. Следует отметить, что в результате отжига облученных кристаллов плотность дефектов в виде дислокационных петель возрастает более чем на порядок.

Что касается полупроводниковых кристаллов алмаза, в которых азот содержится либо преимущественно в виде непарамагнитных В–N комплексов (*p*-тип), либо практически отсутствует (*n*-тип), то в их ЭПР-спектрах азотных линий не наблюдается. В облученных образцах имеют место радиационные дефекты, которые отчетливо проявляются в спектрах ЭПР и их количество при максимальной дозе может достигать  $2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Установлено также, что при равных дозах облучения концентрация радиационных центров в

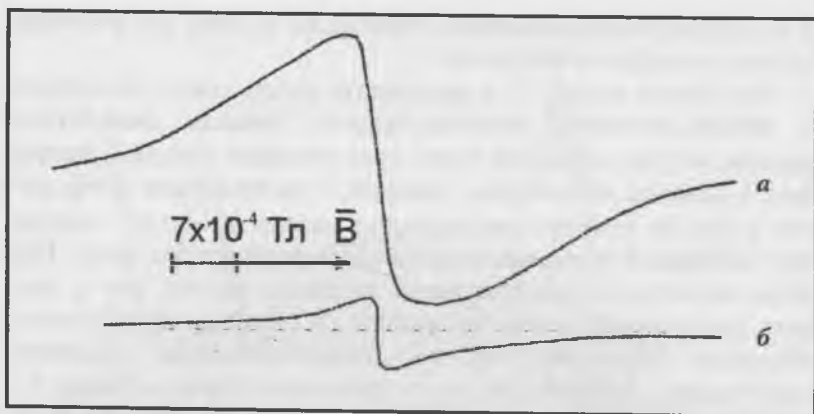


Рис. 2. Спектры ЭПР радиационных дефектов в полупроводниковых алмазах после их облучения нейтронами ( $D = 3.3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ ):  
*a* — кристаллы *p*-типа; *б* — кристаллы *n*-типа.

кристаллах *n*-типа проводимости на порядок меньше, чем в алмазах *p*-типа (рис. 2).

Такое отличие может быть объяснено существенно меньшим содержанием ростовых структурных (в том числе примесных) дефектов в кристаллах *n*-типа. Важно подчеркнуть, что заметного влияния облучения на электросопротивление кристаллов не обнаружено до доз  $5 \cdot 10^{21}$  для *n*-типа и  $10^{22} \text{ н}^0/\text{м}^2$  для *p*-типа. Термобарическая обработка таких образцов приводит к практически полному отжигу радиационных дефектов, по крайней мере, парамагнитных и появлению новых дефектов в виде дислокационных петель [10]. Электросопротивление кристаллов *p*-типа после отжига не изменяется, а нагрев образцов *n*-типа как до, так и после облучения до температур  $1500^\circ\text{C}$  и выше приводит к существенному увеличению электросопротивления, причем для облученных образцов в большей мере.

Для изучения влияния  $\gamma$ -излучения использовалась установка «Исследователь» с источником  $\text{Co}^{60}$  активностью 125 Ки. Объектами исследования в этом случае являлись алмаз-

Таблица 1

Доза, Р	R, кОм		T <sub>y</sub> , °С
	ТРА-1 (В <sup>+</sup> N <sup>-</sup> )*	ТРА-2**	
0	1.4	307	4
5.5×10 <sup>6</sup>	1.43	308	5
5.5×10 <sup>7</sup>	1.27	212	8
5.5×10 <sup>8</sup>	1.31	239	7
5.5×10 <sup>9</sup>	1.28	196	11
2.4×10 <sup>10</sup>	1.24	148	12

**Примечания.** \* — до облучения  $R_{25} = 0.99$  кОм,  $\alpha = -1.1$  %/град, после облучения  $R_{25} = 1.03$ ,  $\alpha = -1.12$ ; \*\* — до облучения  $R_{25} = 118$  кОм,  $\alpha = -2.98$  %/град, после облучения  $R_{25} = 1.14$ ,  $\alpha = -2.95$  %/град.

ные терморезисторы в металлостеклянных корпусах [7], деталями которых служат два платинитовых вывода и капилляр из стекла, марки С95-2. Для изготовления терморезисторов ТРА-1 применялись кристаллы  $p$ -типа (В<sup>+</sup>N<sup>-</sup>, В N<sup>+</sup>), а для ТРА-2 алмазы  $n$ -типа, легированные мышьяком. Кроме того, облучался бескорпусной терморезистор, изготовленный на основе свободной, легированной бором алмазной пленки, (толщина около 10 мкм) с контактами и выводами из серебросодержащих материалов.

Первая партия терморезисторов размещалась на торце штока гамма-установки, который погружался в активную зону. При этом удлинительные провода от выводов терморезисторов, проходя через шток, обеспечивали возможность измерения электросопротивления непосредственно в процессе облучения. Важно отметить, что, как оказалось, температура в активной зоне изменяется в зависимости от погодных условий и точное ее значение нам оставалось неизвестным. Поэтому в процессе измерений электросопротивления терморезисторов фиксировалась температура вблизи установки T<sub>y</sub> (на пульте управления). Основные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 2

№ обр	Характеристика кристаллов	$R_{25}^0/R_{25}^\gamma$ , кОм	$R_{100}^0/R_{100}^\gamma$ , кОм	$-\alpha^0/-\alpha^\gamma$ , %/град
1	$V^+N^-$	0.105/0.16	0.1/0.13	0.1/0.19
2	$V^+N^-$	0.11/0.16	0.09/0.09	0.28/0.32
3	$V^+N^-$	0.1/0.11	0.07/0.07	0.36/0.42
4	$V^-N^+$	67.0/64.0	5.3/5.0	2.7/2.7
5	$V^-N^+$	72.2/70.4	7.0/6.02	2.5/2.6
6	$V^-N^+$	67.3/67.0	4.9/4.6	2.8/2.8

Примечания. Индекс «0» — до облучения, « $\gamma$ » — после облучения.

Видно, что в изученном интервале доз  $\gamma$ -излучение практически не влияет на электросопротивление терморезисторов в пределах погрешности температурных измерений до и после облучения, а изменения  $R$  в процессе облучения связаны, скорее всего, с колебаниями температуры в активной зоне. Этот вывод в большей степени подтверждается результатами облучения второй партии образцов. В табл. 2 приведены сравнительные характеристики терморезисторов ТРА-1 до и после облучения максимальной дозой  $2.4 \cdot 10^{10}$  Р. Как и для первой партии, выявленные изменения, вероятно, связаны с погрешностью измерения температуры на фоне сравнительно большой температурной чувствительности сопротивления изучавшихся приборов.

Что касается бескорпусного терморезистора на основе свободной алмазной пленки, то установлено заметное увеличение его электросопротивления (рис. 3) с ростом дозы. Этот предварительный результат свидетельствует о структурных изменениях, преимущественно в объеме алмазной пленки, и, скорее всего, межкристаллитных границ, так как эти изменения сопровождаются заметным снижением упругих свойств образца.

Облучение электронами с энергиями 6.0 МэВ в интервале доз  $4 \cdot 10^{21}$ – $2 \cdot 10^{24}$  см<sup>-2</sup> проводилось на ускорителе ЭЛУ-4

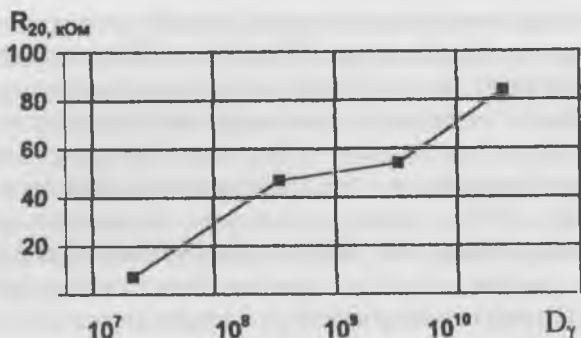


Рис. 3. Зависимость электросопротивления алмазного пленочного терморезистора от дозы  $\gamma$ -облучения.

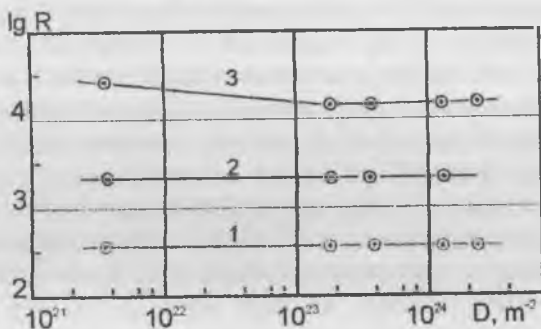


Рис. 4. Зависимость электросопротивления от дозы облучения электронами терморезисторов, изготовленных из кристаллов  $B^+N^+$  (1, 2) и  $B^-N^+$  (3).

«Электроника». В качестве образцов использовались терморезисторы ТРА-1 и ТРА-2. На рис. 4 приведены графики зависимости электросопротивления от дозы облучения для алмазных терморезисторов ТРА-1, изготовленных из кристаллов с различным уровнем легирования и степени компенсации.

Видно, что для всех образцов характерна устойчивость их электрофизических характеристик к электронному облуче-

нию. С аналогичной максимальной дозой проводили облучение терморезисторов марки ТРА-2, которое так же не выявило изменения их исходного электросопротивления. Что касается вольт-амперных характеристик образцов, то линейные их участки до и после облучения всегда совпадали, а нелинейные, связанные с саморазогревом кристаллов до температур 200—300°C, имели отклонения неоднозначно зависящие от дозы. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать в качестве одной из причин этих отклонений неодинаковые условия теплообмена терморезистора с окружающей средой при измерении ВАХ до и после облучения.

Анализируя полученные результаты, следует иметь в виду, что пороговая энергия образования точечных радиационных дефектов [12] в алмазе имеет величину около 60—80 эВ (для кремния — 20, германия — 15 эВ), а температура Дебая  $T_D = 1900$  К (соответственно 640 и 400 К). Поэтому, если в традиционных полупроводниковых материалах радиационные дефекты приводят к снижению электросопротивления уже при дозе  $10^{16}$   $n^0/m^2$ , то в алмазе подобное влияние наблюдается для  $n$ -типа при дозах около  $5 \cdot 10^{21}$ , а  $p$ -типа при дозах, превышающих  $10^{22}$   $n^0/m^2$ . Сравнительно меньшая радиационная и термическая стойкость алмазов с проводимостью  $n$ -типа связана, на наш взгляд, с более сложным строением электрически активного многозарядного центра, представляющего собой [11] междоузельный атом мышьяка в дивакансии (VAsV). Такой ростовой центр под действием температуры и высокоэнергетичных нейтронов, когда вероятна активация локальной термодиффузии большого числа вакансий, может изменить свою конфигурацию в направлении более стабильного электрически нейтрального дефекта. Поскольку относительно простой электрически активный дефект  $p$ -типа (атом бора в замещающем углерод положении) проявляет термическую устойчивость вплоть до  $T_D$ , то не удивительна его повышенная радиационная стойкость по сравнению с As-центрами.

Известно, что облучение  $\gamma$ -квантами или быстрыми электронами сопровождается образованием простейших дефек-

тов в кристалле в виде вакансий и междоузельных атомов. Сравнительно слабое влияние этих типов излучений в изученных условиях на электрофизические свойства монокристаллов алмаза можно объяснить тем, что, во-первых, концентрация радиационных дефектов недостаточно велика из-за высокой пороговой энергии их образования; во-вторых, эти дефекты практически неподвижны в алмазной решетке до температур 1300–1500°C, когда уже активируются диффузионные процессы. Ограниченная концентрация точечных дефектов в алмазе, облученном быстрыми электронами и  $\gamma$ -квантами, косвенно подтверждается отсутствием дислокационных петель после их термобарической обработки, как это имеет место в кристаллах облученных нейтронами.

Таким образом, достигнутые результаты позволяют сделать вывод о сравнительно высокой радиационной стойкости ростовых электрически активных центров, как  $p$ -, так и  $n$ -типа в синтетических алмазах. Дальнейшие исследования должны быть связаны с оценкой влияния ионизирующих излучений на подвижность носителей и качество сложных полупроводниковых структур типа  $p$ - $n$  переходов.

Авторы выражают признательность Кудряшовой И. В. и Балакиреву В. Г. за помощь в проведении экспериментов.

### Список литературы

1. Кулаков В. М., Ладыгин Е. А., Шаховцев В. И. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники. М.: Сов. Радио, 1980. 224 с.
2. Баженов В. К., Видулов И. М., Гоитарь А. Г. Синтетические алмазы в электронике // ФТГ. 1985. Т. 19. В. 8. С. 1345.
3. Герасименко Н. П., Леждейко Л. В. и др. Облучение искусственных алмазов быстрыми электронами // ФТП. 1970. Т. 4. В. 6. С. 1064—1067.
4. Bourgon J. C., Massarani B. Threshold energy for atomic displacement in diamond // Phys. Rev. 1976. V. 14. № 8. P. 3690—3694.
5. Алмаз в электронике: Сборник статей. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
6. Лаптев В. А., Помчалов А. В., Мартышов С. А. и др. Электрофизические свойства легированных монокристаллов алмаза // Труды

- III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства реальная структура, примеси». 20—24 октября 1997. Александров. Т. 2. С. 119—131.
7. *Бондаренко М. Г., Лаптев В. А., Мартышов С. А. и др.* Терморезисторы на основе монокристаллов полупроводникового синтетического алмаза: характеристики, параметры, применение // Труды ВНИИСИМС. Александров, 1998. Т. XV. С. 92—98.
  8. *Полянский Е. В., Лаптев В. А., Мартышов С. А. и др.* Получение и исследование алмазных структур монокристалл—эпитаксиальная пленка и приборных эффектов на их основе // Труды ВНИИСИМС. Александров, 1997. Т. XIV. С. 64—80.
  9. *Новожилов А. И., Лаптев В. А., Помчалов А. В. и др.* Влияние нейтронного облучения и последующей термобарической обработки на образование и превращение структурных дефектов в синтетическом алмазе // Всесоюзная конференция «Радиационная физика полупроводников и родственных материалов». Ташкент, 30 октября — 1 ноября 1984. Тезисы докладов. Изд-во «Фан», 1984. С. 97.
  10. *Беллименго Л. Д., Ключев Ю. А., Лаптев В. А. и др.* Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов // ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1360—1363.
  11. *Ротлер С. М., Ротлер Ю. М., Лаптев В. А. и др.* О природе донорного центра в синтетическом алмазе // ФТП. 1983. Т. 17. В. 2. С. 198—201.
  12. Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск: Наука, 1977. 254 с.
  13. *Баранский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В.* Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 703 с.

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ—МИКРОСТРУКТУРА—СВОЙСТВО» КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ (В КЛАССЕ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ)**

*Б. И. Кидяров*

Выявление взаимосвязи физических, физико-химических и микроструктурных свойств кристаллов является существенной частью научного материаловедения и основой для классификации, поиска и дизайна новых материалов [1—4]. Полный объем такого исследования предполагает также многосторонний, междисциплинарный анализ и установление множественных эмпирических корреляций в кватернионе характеристики материалов: «состав—структура—параметр—свойство», где в качестве информационного параметра (или критерия системного анализа) используется одна характерная величина (например, анизотропия кристаллической ячейки) или комплекс различных микроструктурных и физических свойств составных компонентов вещества [1—6]. Более достоверно обсуждаемые взаимосвязи и закономерности могут быть установлены только при достаточно большой эмпирической выборке, включающей обязательно данные по всем изученным представителям данного класса веществ и наибольшему числу свойств материала. Поэтому программа исследований вначале охватывает вещества с наиболее изученными свойствами, а затем по мере накопления данных проводится анализ более сложных и многокомпонентных кристаллических соединений и физических свойств высшего порядка (в тензорном рассмотрении).

Кроме того, постановка таких работ инициируется теоретическим анализом в установлении взаимосвязей «параметр—структура», «параметр—свойство», «структура—свойство», «свойство—свойство» [1—3, 8—10]. В этом случае системный анализ эмпирических взаимосвязей является также оценкой истинности выдвигаемых теоретических моделей [2—7]. Ранее нами была предложена феноменологическая модель «ацентричных» свойств кристаллов и показано, что системный анализ накопленных данных по свойствам и

структуре простых и бинарных оксидных кристаллов позволяет обнаружить новые закономерности во взаимосвязи микро- и макросвойств неорганических кристаллов и существенно ограничить априорную область поиска новых материалов с заданными свойствами [5, 6]. Такой анализ для «ацентричных» свойств кристаллов тернарных оксидов ранее был проведен только для ограниченного класса материалов, поскольку достаточно приемлемую выборку данных даже в настоящее время можно собрать только для не более чем десяти классов этих кристаллов и прежде всего для ниобатов и танталатов.

Многие сложные кристаллы ниобатов и танталатов имеют ацентричную структуру и высокие нелинейно-оптические, электрооптические, пьезоэлектрические и другие свойства [1–3]. Ранее ряд полезных взаимосвязей физических свойств кристаллов был частично выявлен преимущественно в этом классе материалов:

1) взаимосвязь температуры фазового превращения и анизотропии кристаллической ячейки оксидов со структурой вольфрамовой бронзы;

2) взаимосвязь нелинейно-оптических свойств и температуры Кюри;

3) взаимосвязь пьезоэлектрических и диэлектрических свойств;

4) взаимосвязь рефракционных и нелинейно-оптических свойств;

5) взаимосвязь линейного и квадратичного электрооптического коэффициента [2, 3].

В данной работе в соответствии с подходом [5–7] составлена сводка «ацентричных» и структурных свойств кристаллов простых и бинарных ниобатов и танталатов и установлена взаимосвязь их с длинами кратчайших химических связей кристаллов.

## 1. Корреляция «состав–структура–свойство»

Все кристаллические материалы прежде всего разделяются на два больших таксона: ацентричные и центросимметричные. Ацентричные кристаллы обладают дополнительными «ацентричными» свойствами: пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, электрооптическими и оптической активностью. Они являются основой для создания многочисленных устройств оптоэлектроники, выделяемых в отдельное направление «ацентричной» диэлектроники [3]. Поэтому проблема априорного предсказания структуры и свойств ацентричных и центросимметричных кристаллических материалов и поиска наиболее эффективных из них давно изучается с использованием различных физических и структурных полиэдрических моделей [4, 11].

Известны несколько кристаллохимических критериев для бинарных оксидов и других химических соединений, в пределах которых существуют определенные кристаллические структуры или их совокупность (карты структурных полей, фактор толерантности Гольдшмидта, правила Пирсона и Полинга и другие) [12, 13]. Эти критерии обязательно включают в себя размерный фактор: соотношения эффективных радиусов катионов и анионов в исследуемом кристаллическом многокомпонентном оксидном соединении. Величину объемных свойств материала практически невозможно предсказать на основании только одной структуры. Однако более детальные и точные микроструктурные данные позволяют получать полезные оценки некоторых свойств и находить, в частности, сегнетоэлектрические материалы [4].

В общем случае величина физических свойств кристаллического соединения предопределяется группой из шести физических свойств химических элементов, входящих в данное соединение: (I) размерный фактор, (II) фактор атомного номера элемента в периодической системе, (III) электрохимический фактор, (IV) электронно-валентный фактор, (V) фактор энергии когезии, (VI) орбитально-угловой валентный фактор [14]. Микрогеометрические факторы изучаются на основе рентгеноструктурных и других данных и заключа-

ются в измерении степени отклонения (искажения) правильных полиэдров в кристаллической структуре и оценке средней величины дисторсии межатомных расстояний или смещения катиона от центрального положения в полиэдре [4, 15]. Кроме того, более симметричная кристаллическая структура искажается при взаимном повороте полиэдров относительно друг друга.

Ранее нами показано, что в первом приближении совокупность кратчайших химических связей и их длина ( $L(B-O)$ ,  $L(A-O)$ ) в кристаллическом оксидном соединении  $A_nB_mO_p$  являются главными критериями, предопределяющими образование ацентричных кристаллов и их физические свойства [5–7]. Ацентричные кристаллы располагаются внутри и на линии вытянутого эллипса «ацентричности» на графике с координатами длин кратчайших химических связей, а кристаллы, имеющие максимальные «ацентричные» свойства располагаются точно на линии эллипса. В соответствии с [5–7] бинарные оксидные кристаллы типа  $A_nB_mO_p$  могут быть ацентричными, если только длина кратчайшей оксидной связи  $L(B-O)$  менее, чем 196 пм, в то время как при  $L(B-O) > 197$  пм все оксидные кристаллы имеют центросимметричную структуру. Тернарные оксидные кристаллы также могут быть «ацентричными», если только длина химической связи хотя бы для одного компонента будет менее 196 пм. Эта кратчайшая химическая связь, в первую очередь, предопределяет класс материала и его физические свойства [5–7].

Было показано, что для бинарных оксидов максимальная величина «ацентричных» свойств ( $P_a$ ) может быть оценена в первом приближении по длине кратчайшей оксидной связи  $L(B-O)$ : в интервале  $124 < L(B-O) < 160$  пм преобладает влияние  $\pi$ -связей (координационное число минимального катиона ( $N_c$ ) равно IV) и «ацентричные» свойства уменьшаются с увеличением  $L(B-O)$ ; в интервале  $160 < L(B-O) < 196$  пм (для  $N_c = VI$ ) «ацентричные» свойства возрастают, и их величина предопределяется кратчайшей длиной  $\sigma$ -связей (рис. 1.) Ниже точки пересечения этих двух антибатных вет-

вей (пунктирные линии, рис. 1) расположены соответствующие ацентричные кристаллы с низкими «ацентричными» свойствами.

Поэтому  $L(B-O)$ , микро-размерный фактор, является ключевым критерием в квартернионе характеристики веществ «состав-параметр-структура-свойство» и лучшим информационным параметром для дизайна «ацентричных» кристаллов. Для более детального анализа свойств тернарных оксидов необходимо, в первую очередь, провести системный анализ по методике работ [5–7] в наиболее изученном классе «ацентричных» кристаллов, которыми в настоящее время являются бинарные ниобаты.

## 2. Феноменологическая модель «ацентричных свойств» кристаллов бинарных ниобатов и танталатов

Данные о максимальных компонентах тензора нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка ( $\chi^{(2)}$ ), электрооптического коэффициента ( $r$ ), пьезоэлектрического модуля ( $d$ ), величине спонтанной поляризации ( $P_s$ ), структуре и длинах химической связи простых и бинарных ацентричных кристаллов ниобатов и танталатов представлены в табл. 1 и 2. Эти данные взяты из многих источников, а также из программы первой Азиатской конференции по росту и технологии выращивания кристаллов (Сендай–2000) [1–7, 10, 16–31]. Многие свойства «ацентричных»

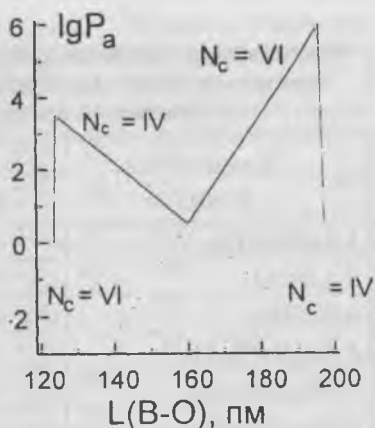


Рис. 1. Схема зависимости «ацентричных» свойств ( $P_a$ ) бинарных оксидных кристаллов  $A_nB_mO_p$  от длины химической связи  $L(B-O)$ .  $N_c$  — координационное число катиона В.

Таблица 1

Максимальные пьезоэлектрические ( $d$ ), сегнетоэлектрические ( $P_s$ ), электрооптические ( $r$ ) и нелинейно-оптические ( $\chi^{(2)}$ ) свойства кристаллов простых и бинарных ниобатов

№	Химическая формула	$\Gamma$	L(B-O), пм		$P_s$	$d \cdot 10^{-2}$ Кл/В	$r$ , пм/В	$\chi^{(2)}$ , пм/В
			A-O	B-O				
1	LiNbWO <sub>6</sub>		206	186	-20			-60
2	LiNbO <sub>3</sub>	$C_{3v}$	206	206	71	32.2	78	30.3
3	KNbO <sub>3</sub>	$C_{2v}$	278	278	30	450	107	20.1
4	Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{2v}$	275	240	40	92	52	20
5	Pb <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{2v}$	259	278	40			20
6	Ba <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{2v}$	275	278	50			17.5
7	Ba <sub>2</sub> K <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{2v}$	275	278	45	50		17.5
8	Ba <sub>2</sub> LiNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{2v}$	275	206		80-85		17.5
9	Ba <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>30</sub>	$C_{4v}$	275	196	22	47	18	15.1
10	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C_{2v}$	240	240	—	25.5	40	15
11	Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O	$C_{4v}$	255	275	36	218		12.8
12	K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{4v}$	278	206	25	78		12.7
13	KNbSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		278	160				-12
14	PbNb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	$C_{2v}$	259	259			52	10.1
15	TiNbWO <sub>6</sub>	$C_{4v}$	292	186	20			-6.2
16	SrLaTiNbO <sub>7</sub>		243	196	9.4			6.1
17	SbNbO <sub>4</sub>		216	216	20	8.4		5.8
18	RbNbWO <sub>6</sub>	$C_{4v}$	290	186				-4
19	K <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>23</sub>		278	160				-4
20	RbNbW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{2v}$	290	186	8			-3
21	Ba <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{2v}$	275	275	2			1.8
22	KNbW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{2v}$	278	186	5			-1.3
23	CaLaTiNbO <sub>7</sub>	$C_{2v}$	240	196				-1.1
24	$\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>		242	242	2.0			-0.9
25	K <sub>6</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>26</sub>		278	160				-0.9
26	Tl <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	$D_2$	292	292	0			-0.9
27	Sr <sub>0.75</sub> Ba <sub>0.25</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$C_{4v}$	255	275	17	1410	95	

Таблица I. Окончание

№	Химическая формула	Г	L(B-O), пм		$P_s$	$d \cdot 10^{-2}$ Кл/Н	$r$ , пм/В	$\chi^{(2)}$ , пм/В
			A-O	B-O				
28	$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	$C_{2v}$	278	190	17	450		
29	$\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$	$C_{2v}$	259	214	28	300		
30	$\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$	$C_{4v}$	259	212	24	167		
31	$\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$	$C_{4v}$	255	278	29	130		
32	$\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$	$C_{2v}$	259	212		69		
33	$\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$C_{4v}$	255	275		50	65	
34	$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$		235	235	60			
35	$\text{K}_2\text{LiSr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$		206	255	28			
36	$\text{K}_2\text{Sr}_9\text{Nb}_{20}\text{O}_{30}$		278	255	24			
37	$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		255	242	20			
38	$\text{NaLiSr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$		206	240	18			
39	$\text{Ba}_4\text{ZrNb}_6\text{O}_{21}$		275	212	16			
40	$\text{Pb}_{1.8}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_{6.65}$		193	196	8.4			
41	$\text{Pb}_{1.7}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_{6.3}$		259	196	6.3			
42	$\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$	$C_{2v}$	259	205	6.7			
43	$\text{CsNbB}_2\text{O}_6$		307	136				
44	$\text{LiNbGeO}_5$		206	174				

Примечания.  $d$  — пьезомодуль;  $P_s$  — величина спонтанной поляризации; Г — симметрия.

кристаллов еще не изучены, или мало доступны вследствие отсутствия более полных и современных справочных изданий, поскольку число работ по синтезу и исследованию свойств перспективных материалов непрерывно возрастает. Поэтому с целью уточнения и повышения достоверности выводов такой анализ будет продолжен позднее по мере накопления новых данных.

На рис. 2 представлены проекции координат всех известных нелинейно-оптических кристаллов бинарных оксидов

Таблица 2

Пьезоэлектрические ( $d$ , К), сегнетоэлектрические ( $P_s$ )  
и нелинейно-оптические свойства ( $\chi^{(2)}$ ) кристаллов танталатов

№	Химическая формула	$\Gamma$	L(B-O), пм		$r$ , пм/В	$d \cdot 10^{-2}$ Кл/Н	$P_s$	$\chi^{(2)}$ , пм/В
			A-O	B-O				
1	LiTaO <sub>3</sub>	$C_{3v}$	206	206	44	26	50	19.4
2	SbTaO <sub>4</sub>	$T_d$	216	216			17	~5
3	GdTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{6v}$	234	234			12	-3.6
4	SmTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{6v}$	236	236			14.2	-3.5
5	PrTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	239	239			8.5	-3.1
6	SrPrTiTaO <sub>15</sub>	$C_{2v}$	239	196			5.5	~3
7	TbTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	232	232			11.2	-2.9
8	SrLaTiTaO <sub>15</sub>	$C_{2v}$	243	196			8.7	-2.5
9	YTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	230	230			8.5	-2.2
10	DyTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	231	231			8.5	-2.1
11	SrNdTiTaO <sub>15</sub>	$C_{2v}$	238	196			9.5	-1.6
12	Bi <sub>3</sub> TiTaO <sub>9</sub>	$C_{4v}$	242	196			1	-1.3
13	NdTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	238	238			5	-1.2
14	ErTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	229	229			4.4	-1.1
15	TmTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	$C_{2v}$	228	228				~0.4
16	PbTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	$C_{2v}$	259	259			10	
17	SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		255	242			5.8	
18	Pb <sub>2</sub> FeTaO <sub>6</sub>	$T_d$	259	205			2.9	
19	Sr <sub>7</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$C_{4v}$	255	255			0.14	
20	K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ta <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	$C_{4v}$	278	206				
21	KTa <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	$C_{2v}$	278	190	41			
22	Pb <sub>3</sub> ZnTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{2v}$	259	214				
23	Pb <sub>3</sub> MgTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{4v}$	259	212				
24	Pb <sub>3</sub> MgTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$C_{2v}$	259	212				
25	KTaB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		278	136				
26	RbTaB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		290	136				
27	CsTaB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		307	136				
28	LiTaWO <sub>6</sub>		206	186				

Таблица 2. Окончание

№	Химическая формула	Г	L(B-O), пм		r, пм/В	d 10 <sup>-2</sup> Кл/Н	P <sub>s</sub>	χ <sup>(2)</sup> , пм/В
			A-O	B-O				
29	RbTaWO <sub>6</sub>		290	186				
30	TlTaWO <sub>6</sub>		292	186				
31	KTaWO <sub>6</sub>		278	186				
32	PbBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		259	242				
33	BaBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		275	242				
34	CaBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		240	242				
35	K <sub>0.5</sub> Pr <sub>0.5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		278	239				
36	K <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		278	241				
37	K <sub>4</sub> BaW <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>4v</sub>	275	184				
38	Pb <sub>2</sub> ScTaO <sub>6</sub>		259	215				
39	K <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		278	238				
40	La <sub>3</sub> Ga <sub>5.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> O <sub>14</sub>		242	195				

Примечания. P<sub>s</sub> — спонтанная поляризация, мКл/Н; Г — симметрия.

на плоскость длин химических связей, заключенных в розетку из двух вытянутых эллипсов с фокальными осями, пересекающимися в нижнем фокусе с линией простых оксидов, являющихся линией симметрии этой розетки [5–6]. В общем случае длины химических связей в ацентричных кристаллах неэквивалентны и связаны в координационном полиэдре в соответствии с теоремой дисторсии [15, 32]. Длины октаэдрической оксидно-ниобатной и оксидно-танталатной L(B-O) связи в кристаллах изменяются в интервале 188–208 пм, а смещения центрального катиона в октаэдрическом полиэдре — в интервале 10–30 пм [2, 15]. Соответственно, на рис. 2 позиции простых ацентричных и центросимметричных кристаллов ниобатов приблизительно расположены внутри четырех прямоугольников, наложенных на розетку из двух эллипсов «ацентричности». Более длинные прямоугольники, сторона которых находится в интервале

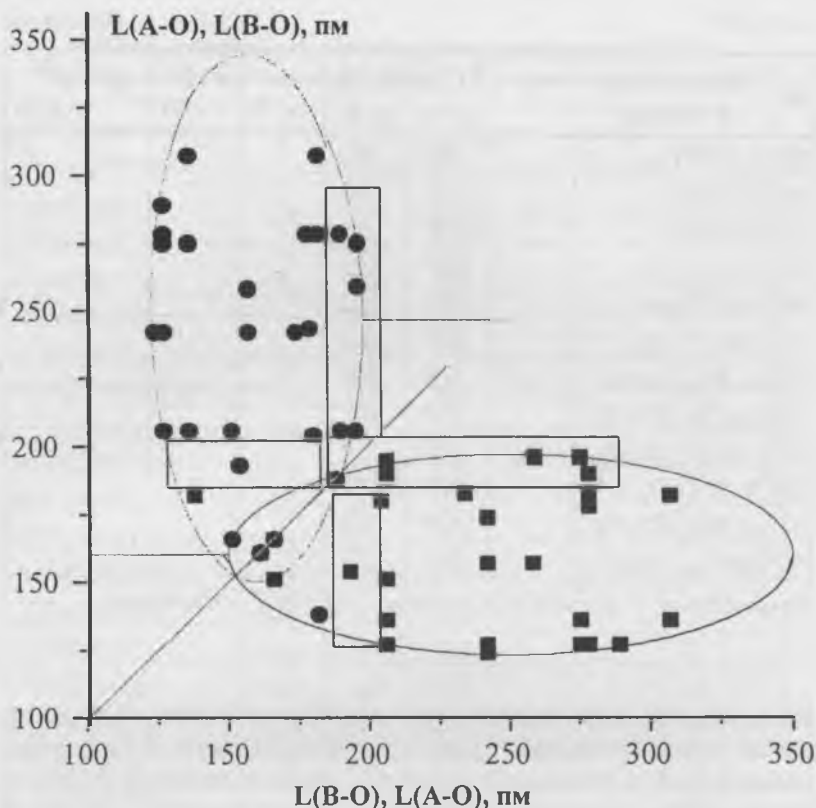
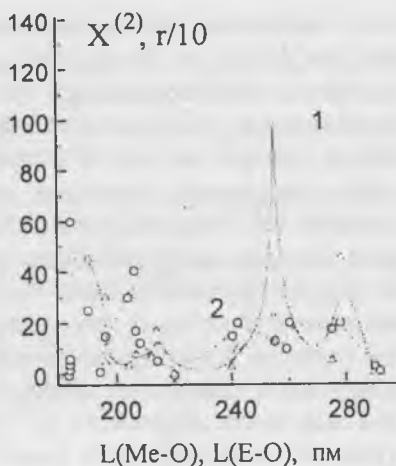


Рис. 2. Координаты наиболее эффективных нелинейно-оптических бинарных оксидных кристаллов  $A_nB_mO_p$  на плоскости длин химических связей  $L(A-O)-L(B-O)$ , пм.

292–184 пм, выделяют класс ниобатов, расположенных, в основном, выше (или правее) линии простых оксидов. В них находятся как centrosимметричные, так и «acentричные» кристаллы простых ниобатов типа  $Me_nNb_mO_p$ , имеющие одну оксидно-ниобатную связь с длиной  $L(E-O)$ , находящейся в интервале 184–196 пм; в то время как длина другой  $Me-O$  связи находится в основном в интервале 196–

**Рис. 3.** Зависимость электрооптического коэффициента  $r$  (кривая 1,  $r/10$  — пм/В) и нелинейно-оптической восприимчивости  $\chi^{(2)}$  (кривая 2,  $\chi^{(2)}$  — пм/В) наиболее эффективных ацентричных кристаллов простых и бинарных ниобатов  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n\text{Nb}_p\text{O}_t$  от длины кратчайшей химической связи  $L(\text{Me}-\text{O})$  и  $L(\text{E}-\text{O})$ .



292 пм [5]. В более коротких прямоугольниках расположены ниобаты типа  $\text{E}_n\text{Nb}_m\text{O}_p$ , имеющие две связи короче 196 пм (184–136 пм) [5]. Для бинарных ниобатов, образованных на основе этих двух типов оксидов, необходимо строить отдельные эллипсы «ацентричности» (в эллипсе I типа находятся ниобаты, в основном, с формулой  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_t\text{O}_p$  и частично —  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_t\text{O}_p$ , в эллипсе II типа — в основном, ниобаты с формулой  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_t\text{O}_p$  [5].

Последующий анализ данных таблиц позволяет установить более детальную корреляцию между свойствами и микроструктурой кристаллов. Поскольку данных для всех «ацентричных» свойств в настоящее время пока недостаточно, прежде всего рассмотрим оптические свойства. Из табл. 1 следует, что нелинейно-оптическая восприимчивость эффективных «ацентричных» кристаллов ниобатов находится в интервале  $(10-60) \cdot 10^{-12}$  м/В, а электрооптический коэффициент —  $(50-1400) \cdot 10^{-12}$  м/В.

На рис. 3 представлена зависимость нелинейно-оптической восприимчивости  $\chi^{(2)}$  (кривая 2) и электрооптического коэффициента  $r$  (кривая 1) от длины более короткой оксидной связи  $L(\text{B}-\text{O})$  в кристаллах простых и бинар-

ных ниобатов, преимущественно имеющих формулу типа  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_t O_p$  и  $Me_n E_m Nb_t O_p$ . Видно, что эти зависимости являются немонотонными (экстремальными), но не вполне симбатными. Координаты экстремумов и их высота для обеих кривых не всегда коррелируют между собой. Сравнение компонентов тензоров нелинейно-оптической восприимчивости и электрооптического коэффициента для различных классов «ацентричных» материалов хотя и обнаруживает в ряде случаев близкое соответствие этих величин, все же выявляет некоторые несовпадения, обусловленные различием ионного и электронного вклада в области высоких и низких частот электромагнитных полей, а также возможностью резонансного изменения  $\chi^{(2)}$  [33]. Хотя для анализа аналогичных зависимостей в классе ниобатов типа  $E_n^1 E_m^2 Nb_t O_p$  в настоящее время данных недостаточно, однако и в этом случае  $\chi^{(2)}$  и  $r$  изменяются немонотонно с увеличением  $L(B-O)$  (табл. 1). Экстремумы при  $L(B-O) = 184-190; 206-210$  и  $280$  пм расположены вблизи или точно на линиях эллипсов «ацентричности». Поэтому они обусловлены кристаллохимическими особенностями кристаллов, расположенных на границе перехода между эллипсами «ацентричности» или в области centrosymmetricheskikh фаз [5-7]. Экстремумы при  $240-255$  пм располагаются вблизи малой оси эллипса «ацентричности» и, по-видимому, также обусловлены кристаллохимическими факторами. Повышенные значения «ацентричных», рефракционных и акустооптических свойств наблюдаются также для кристаллов различных классов веществ, содержащих более поляризуемые катионы свинца, висмута и других катионов с 18-электронными оболочками [7].

Координаты известных простых и бинарных ацентричных кристаллов ниобатов, в основном, с формулами  $Me_n Nb_p O_t$ ,  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_t O_p$ ,  $Me_n E_m Nb_p O_t$  на плоскости длин химических связей  $L(M-O)-L(E-O)$  представлены на рис. 4. Видно, что «ацентричные» кристаллы находятся внутри трех эллипсов «ацентричности» I-III. Это обусловлено способом построения сечений розетки из двух эллипсоидов «ацентрич-

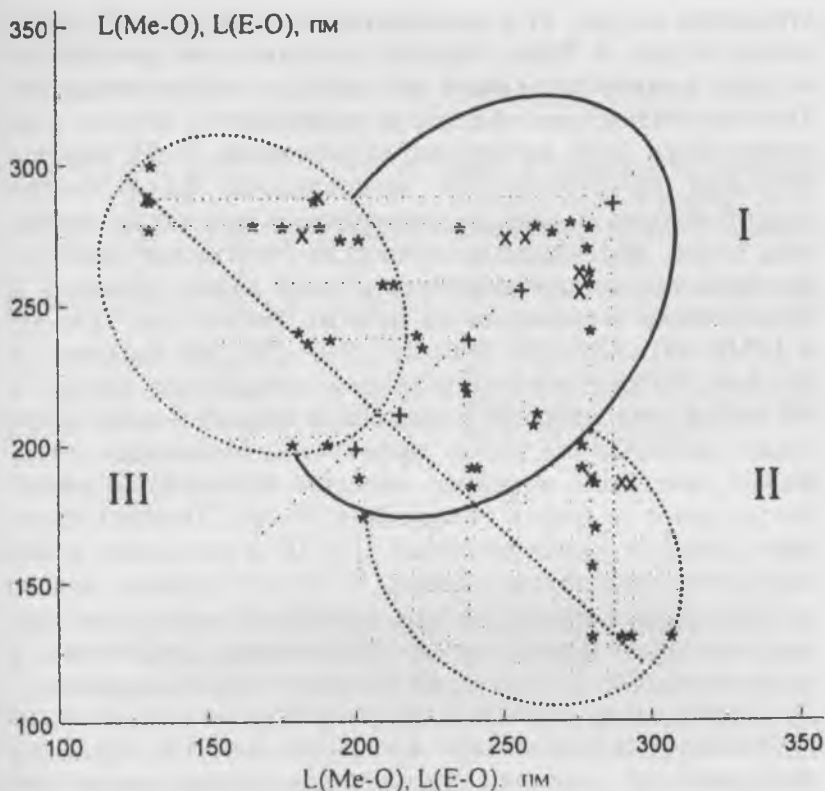
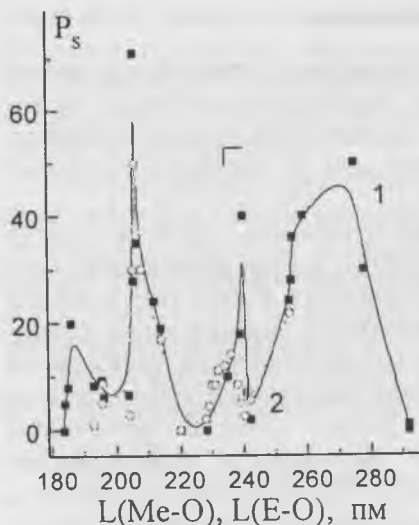


Рис. 4. Эллипсы «ацентричности» I, II, III и координаты наиболее эффективных нелинейно-оптических кристаллов простых и бинарных ниобатов  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_p\text{O}_t$  на плоскости длин химических связей  $L(\text{Me}-\text{O})-L(\text{E}-\text{O})$ , пм.

ности», симметричных относительно линии равных расстояний (рис. 2). Все ацентричные кристаллы ниобатов типа  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_p\text{O}_t$ , имеющие высокую нелинейно-оптическую восприимчивость, размещаются внутри I эллипса «ацентричности». Точки, расположенные вне эллипса «ацентричности» I, относятся к ниобатам типа  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_p\text{O}_t$ , находящимся в малом сечении эллипсоида «ацентричности» (малые прямо-

угольники на рис. 2) и соответственно во II-м и III-м эллипсах на рис. 4. Таким образом, в трехмерном пространстве длин химических связей все наиболее эффективные нелинейно-оптические кристаллы размещаются вблизи и на поверхности двух вытянутых эллипсоидов [5-7]. Вне эллипсоида «ацентричности» располагаются более слабые «ацентричные» и centrosимметричные кристаллы ниобатов. Более эффективные нелинейно-оптические кристаллы ниобатов концентрируются вблизи линии эллипсов I, II и III и на четырех-шести прямых линиях при  $L(E-O)$  и  $L(Me-O) \cong 184-190; 206-210; 240-255; 280$  пм (рис. 4), которые соответствуют координатам экстремумов на рис. 3. На линии этих эллипсов и указанных прямых линиях могут также располагаться новые эффективные нелинейно-оптические кристаллы, например ниобатов-алюминатов, ниобатов-галлатов и других бинарных ниобатов. Точное построение эллипсов «ацентричности» II и III в настоящее время затруднено недостатком данных. С другой стороны, именно в этих эллипсах можно ожидать выявления новых ацентричных кристаллических многокомпонентных соединений в классе ниобатов-фосфатов, ниобатов-сульфатов и других.

Близость длин оксидной химической связи для ниобатов и танталатов предопределяет достаточно заметное подобие в корреляции их «ацентричных» и микроструктурных свойств (табл. 1 и 2). Однако в настоящее время свойства кристаллов танталатов изучены существенно меньше, чем кристаллов ниобатов [1-3]. Тем не менее накопленные данные по величине спонтанной поляризации ( $P_s$ ) для обоих классов материалов и ее зависимость от длины кратчайшей химической связи подтверждают этот вывод (рис. 5). Построенные кривые являются также немонотонными, а положения экстремумов хотя и не всегда совпадают, но достаточно близки для обеих кривых (кривая 1 — непрерывная линия, ниобаты; кривая 2 — пунктирная кривая, танталаты). Хотя данных по величине  $P_s$  для построения кривой 2 на всем интервале недостаточно, пик при 236 пм выявляется очень четко ( $SmNb_7O_{19}$ ). Отмеченное несовпадение координат экстре-



**Рис. 5.** Зависимость величины максимальной спонтанной поляризации ( $P_s$ , мкКл/см<sup>2</sup>) от длины кратчайшей оксидной связи  $L(\text{Me}-\text{O})$  и  $L(\text{E}-\text{O})$  в кристаллах простых и бинарных ниобатов  $\text{Me}_n\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_p\text{O}_t$  (кривая 1) и танталатов  $\text{Me}_n\text{Ta}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Ta}_p\text{O}_t$ ,  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Ta}_p\text{O}_t$  (кривая 2).

мов характерно и для кривых различных «ацентричных» свойств кристаллов (рис. 3). Величина «ацентричных» свойств кристаллов ниобатов выше, чем кристаллов танталатов. Отметим также, что некоторые ацентричные свойства (электрооптические, нелинейно-оптические) являются более высокими в кристаллах бинарных ниобатов, чем в кристаллах простых ниобатов и танталатов. С другой стороны, наиболее высокие пьезоэлектрические свойства достигаются только в кристаллах тройных и четверных ниобатов (коэффициент электромеханической связи приближается к 1,  $K = 0.9-0.95$ ) [34]. Поэтому более полный и детальный анализ множественных корреляций в кватернионе характеристики ниобатов и танталатов «состав—параметр—структура—свойство» с теоретическим обоснованием наблюдаемых эмпирических зависимостей еще предстоит провести в наступившем XXI столетии.

### 3. Заключение

Таким образом, длина и специфика химических связей обуславливают закономерные кристаллохимические принципы образования оксидных кристаллов, сложную модель взаимозависимости их физических и микроструктурных свойств.

Корреляции величины «ацентричных» свойств между собой, а также их зависимостей от длины химических связей не являются строго определенными в выбранном классе материалов, а, как правило, нечеткими (размытыми), описываемыми недоопределенными математическими функциями [35]. Такие корреляции являются типичными при описании многих физических и химических свойств материалов вследствие многофакторности процессов и полиаргументности изучаемых зависимостей [1–3]. В частности, величина нелинейно-оптических свойств (второго и третьего порядка) преимущественно определяется электронной подсистемой сложного кристалла, в то время как пьезо- и электрооптические свойства — также катионной и анионной подсистемой кристаллов, и соответственно особенностями электрон-фононных взаимодействий [1, 24]. Другие физические свойства кристаллов (рефракционные и акустооптические) также немонотонно изменяются с длиной химических связей и различаются внутри и вне эллипса ацентричности [7]. Системный анализ эмпирических данных по указанным свойствам полезен для развития физики конденсированных сред и решения многих проблем прикладной физики. Полученные при этом результаты уточняют принципы образования и модель физических свойств ацентричных и центросимметричных кристаллов, выявленные нами в предыдущих работах [5–7].

Развитая в данной работе методология анализа «ацентричных» свойств и выявления областей поиска новых ацентричных кристаллов тройных оксидов уже апробирована при систематизации таких данных в классе бинарных боратов (найден новый ацентричный бинарный борат  $\text{Ba}_3\text{SrB}_4\text{O}_6$ ) и может в дальнейшем использоваться для аналогичной систе-

матризации данных в классах бинарных вольфраматов, молибдатов, силикатов, германатов и других соединений [36—39]. Априорный и экспериментальный дизайн новых материалов на основе изложенной методологии проводится нами в классе бинарных иодатов.

Таким образом, предложенная феноменологическая модель позволяет приблизительно предсказывать ожидаемые физические свойства и оптимизировать поиск и дизайн новых эффективных многокомпонентных кристаллов для акустооптики, акустоэлектроники, лазерной физики, квантовой и оптоэлектроники.

Данная работа поддержана Сибирским Отделением РАН (интеграционный проект № 49).

### Список литературы

1. *Lines M. T., Glass M. L.* Properties and application of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon press, 1977.
2. *Кузьминов Ю. С.* Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
3. *Рез И. С., Поплавко Ю. М.* Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989.
4. *Abrahams S. C.* Systematic prediction of new ferroelectric inorganic materials in point group 6 // *Acta Cryst.* 1990. B46. P. 311.
5. *Кидяров Б. И.* Взаимосвязь физических свойств и микроскопических параметров оксидных кристаллов — основа классификации и поиска новых материалов // Труды IV международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 3—20.
6. *Кидяров Б. И., Пестряков Е. В.* Феноменологическая модель поиска новых нелинейно-оптических кристаллов // Изв. РАН. Сер. физическая. 1999. Т. 63. № 6. С. 1080—1089.
7. *Kidyarov B. I., Makukha V. K., Semenov V. I.* Interrelation into microstructural, refractive and acoustooptical properties of oxide materials use in optoelectronics // *Proceedings. The 4th Korean—Russian Int. symp. on science and technology, University of Ulsan, Republic of Korea.* 2000. Part 1. P. 139—144.
8. *Levine B. F.* Origin of the unusual dependence of the nonlinear optical susceptibility on bond length for ionic ferroelectrics // *Phys. Rev.* 1974. V. 10. № 4. P. 1655—1664.

9. *Jarmen R. H., Munovitz M., Harrison J. E.* Approach to understanding structure-property relationships in nonlinear materials // *J. Crystal Growth*. 1991. V. 109. P. 353—360.
10. *Wiegel M., Blasse G., Ouwerkerk M.* Bond-orbital calculations of the non-linear optical response of lithium niobate-related compounds // *J. Physics: condensed matter*. 1995. V. 7. № 3. P. 675—582.
11. *Безносиков Б. В., Александров К. С.* Закономерности образования и прогноз новых слоистых перовскитоподобных кристаллов // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 66—78.
12. *Huhey J. H.* Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity. New York, Harper & Row Publishers, 1983.
13. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Издательство МГУ, 1987.
14. *Jin H. M., Li Y., Wu P.* // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14. P. 1791.
15. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A 32. P. 751—767.
16. *Стефанович С. Ю.* Исследования в материаловедении сегнетоэлектриков с помощью второй гармоники на отражение // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 48—65.
17. *Кузьминов Ю. С.* Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
18. *Dmitricv V. G., Gurgazyan G. G., Nikogosyan D. N.* Handbook of nonlinear optical crystals // Springer series in optical sciences. V. 64. Berlin. Springer-Verlag, 1991.
19. Справочник по лазерам. Т. 2. М.: Советское радио, 1978. С. 237—271, 292—319.
20. *Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др.* Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, Гл. ред. ф.-м. лит.-ры, 1982. 632 с.
21. *Becker P., Bohaty L., Froelich R.* CsNbOB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: the basic structure type of the borates AMOB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A = K, Cs, Rb, Tl, M = Nb, Ta) // *Acta cryst.* 1995. C 51. № 9. P. 1721—1723.
22. *Wiegel M., Blasse G.* Nonlinear optical properties and luminescence of K<sub>2</sub>NbB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and RbNbGeO<sub>5</sub> // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994. V. 31. № 11. P. 985—993.
23. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.

24. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
25. Иванова Л. А., Пополитов В. И., Стефанович С. Ю. и др. Монокристаллы  $\text{SbNbO}_4$  и  $\text{SbTaO}_4$ : выращивание и свойства // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 3. С. 573—579.
26. Kagaki Tomodaki. Growth and optical properties of ferroelectric  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  single crystal // Japan J. Appl. Phys. 1998. P. 1. V. 37. № 9B. P. 5227—5279.
27. Jian Tijian Co. Single crystal growth and ferroelectric properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{NbO}_3$  — solid solution // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 9. P. 5140—5146.
28. Xia H. R., Yoi H. Vibrational spectra of a  $\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{0.48}\text{Ba}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystal studied by raman and infrared reflectivity spectroscopy // Phys. Stat. Sol. 1998. V. 210. № 1. P. 47—59.
29. Zgonik M., Schlessler R., Biaggio I. et al. Materials constants of  $\text{KNbO}_3$  relevant for electro- and acousto-optics // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 2. P. 1287—1297.
30. Myeongkyun Lee, Robert S. Feigelson. Ferroelectric properties of tetragonal lead barium niobate // J. Mater. Res. 1998. V. 13. № 5. P. 1345—1350.
31. Jean Revez. Ferroelectricity in solid state chemistry // Compt. Rend. Ac. Sci. 2000. V. 3. № 4. P. 267—284.
32. Урусов В. С., Орлов И. П. Теорема дисторсии и взаимозависимость длин связей в координационном полиэдре // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: Казанский государственный университет, 1997. С. 3—10.
33. Рапопорт И. В. Электрооптический эффект на квадратичной и кубической нелинейностях. Автореферат кандидатской диссертации. Хабаровск, ДВГУПС, 2000. 18 с.
34. Kuvata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 579.
35. Наршьяни А. С., Семенов А. Л., Телерман В. В. и др. Недоопределенные модели и их применение // Системная информатика: сб. науч. трудов. Новосибирск, 5, 1997. С. 124—187.
36. Kidyarov B. I. Principles of predicable design of novel oxide materials // The 1<sup>st</sup> Asian conference on crystal growth and crystal technology. Abstract book. Sendai, Japan, 2000. P. 192—193.
37. Кидяров Б. И. Модели априорного дизайна оксидных кристаллов с предсказуемыми свойствами // IX Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. С. 54.

38. *Кидяров Б. И.* Поиск и кристаллизация новых соединений податов и боратов из нитратных и смешанных расплавов // IX Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. М.: ИК РАН. С. 54.
39. *Рза-Заде Ш. Ф., Рустамов Ш. Г., Гайдарова Э. А.* // Азерб. хим. ж. 1961. Т. 5. С. 113.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТАХ

*В. Н. Беломестных, А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов*

В одновалентных нитратах типа  $MNO_3$ , где  $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4$ , установлены основная последовательность твердофазных превращений и изменение термодинамических [1, 5], электрических и спектроскопических [2] свойств от структурных факторов. Все известные ФП в нитратах связываются с реориентированными и (или) вращательными движениями анионов  $NO_3^-$ . Нитраты одновалентных металлов и аммония имеют, по крайней мере одну разупорядоченную фазу, но ни одна пара из восьми не обладает полностью аналогичным фазовым поведением, что отражает его чувствительность к размеру катиона. Некоторые из структурных данных в рассматриваемых солях вместе с температурами и энтропиями переходов приведены в таблице.

Следует признать, что механизм и степень разупорядочения анионной подрешетки нитратов исследованы еще недостаточно. При этом одновалентные нитраты (за исключением натриевой селитры в ограниченном температурном интервале [2]) не изучались методами ультразвуки. Этот доклад будет посвящен нашим результатам по термоакустическим свойствам нитратов одновалентных ионов лития, натрия, калия, рубидия, цезия, серебра и аммония. Интервалы температур, в пределах которых были исследованы нитраты, были ограничены их термической неустойчивостью.

1.  $LiNO_3$ . Среди одновалентных нитратов  $LiNO_3$  является единственным, возможность структурной перестройки решетки которого при изменении температуры дискутируется до настоящего времени. При комнатной температуре и атмосферном давлении  $LiNO_3$  имеет тригональную ( $a = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 48^\circ 3'$ ) решетку со структурным типом кальцита: пространственная группа  $R\bar{3}c$  ( $\theta_{3d}^6$ ),  $z = 2$ . Рентгеновские исследования кристаллов нитрата лития предполагают, что их  $R\bar{3}c$  структура сохраняется вплоть до плавления ( $T_{пл} = 254$  (261) $^\circ C$ ) [3]. Вместе с тем аномалии электрического сопро-

Термодинамические и структурные данные по нитратам  
одновалентных металлов [1]

Нитрат	$T_c; \Delta S$		$T_c; \Delta S$		$T_c; \Delta S$	
	IV	III	II			I
NaNO <sub>3</sub>				548.6; 1.05 Ромбоэдри- Ромбоэдри- ческая чская <i>R3c</i> <i>R3m</i>		
KNO <sub>3</sub>				401; 1.50 Орторомби- Ромбоэдри- ческая чская <i>Pnma</i> <i>R3m</i>		
RbNO <sub>3</sub>	437; 1.07 Орторомби- ческая		493; 0.78 Кубическая (CsCl)		564; 0.21 Ромбоэдри- Кубическая ческая (NaCl)	
CsNO <sub>3</sub>				427; 1.09 Орторомби- Кубическая ческая (CsCl)		
AgNO <sub>3</sub>				432.6; 0.67 Орторомби- Ромбоэдри- ческая чская <i>Pnca</i> <i>R3m</i>		
TlNO <sub>3</sub>		348; 0.35 Орторомби- ческая <i>Pnma</i>		416; 1.10 Орторомби- Кубичес- ческая кая <i>P31m</i> (CsCl)		

Примечания.  $T_c$  — температура превращения, К;  $\Delta S$  — энтропия превращения, в единицах R.

тивления, диэлектрической проницаемости LiNO<sub>3</sub> при температурах 263, 503 К [7] и УФ абсорбции при 443 К связывают со структурными ФП. Температурные изменения скорости  $\nu$  и затухания (внутреннего трения  $Q^{-1}$ ) продольного

ультразвука в поликристалле  $\text{LiNO}_3$  в интервале 77–515 К измеряли методом двухсоставного пьезокварцевого вибратора на частоте  $\sim 100$  кГц. Образцы для исследований в виде стержней размерами  $16 \times 2 \times 2$  мм вырезались из прессованных таблеток  $\text{LiNO}_3$  марки ХЧ под давлением  $\sim 300$  атм. При этом плотность образцов лежала в пределах  $2.04\text{--}2.10$  г/см<sup>3</sup>, что составляет 86–89 % от рентгеновской. Относительная амплитуда деформации  $\sim 10^{-6}$ .

Акустические параметры нитрата лития при скорости нагрев–охлаждение 2 К/мин представлены на рис. 1. Как видно, зависимости  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$   $\text{LiNO}_3$  существенно нелинейные. Кривая  $v(T)$  содержит три основных особенности: аномальный температурный ход с петлей гистерезиса при низкотемпературном термоциклировании, резкий спад при температурах чуть выше комнатных (300–310 К) и последовательный ряд нерегулярностей в высокотемпературном пределе (425–515 К). При этом спектр  $Q^{-1}(T)$  представлен двумя сложными максимумами, температурное расположение которых соответствует двум из названных особенностей  $v(T)$ . На низкотемпературной ветви пика  $Q^{-1}$  при 300 К регистрируются сравнительно незначительные максимумы непосредственно за точкой перегиба  $v$  и вблизи азотных температур.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу структурной нестабильности решетки  $\text{LiNO}_3$  при изменении температуры. По характеру нерегулярных изменений  $v$  и  $Q^{-1}$  можно предположить, что в  $\text{LiNO}_3$  при охлаждении ниже 240 К реализуется сегнетоупругий ФП, а при нагревании чуть выше комнатных температур — структурный ФП непрерывного типа. Немонотонный характер  $v$  и высокотемпературный максимум  $Q^{-1}$  в интервале 425 К до предплавления, возможно, связаны с перманентной разупорядоченностью  $\text{NO}_3^-$  из-за термостимулированного дефектообразования в решетке  $\text{LiNO}_3$ . Указанные выше температуры 263, 443 и 503 К, при которых наблюдались аномалии электрических и оптических свойств  $\text{LiNO}_3$  [4, 7], совпадают с установленными особенностями термоупругого и неупругого поведения

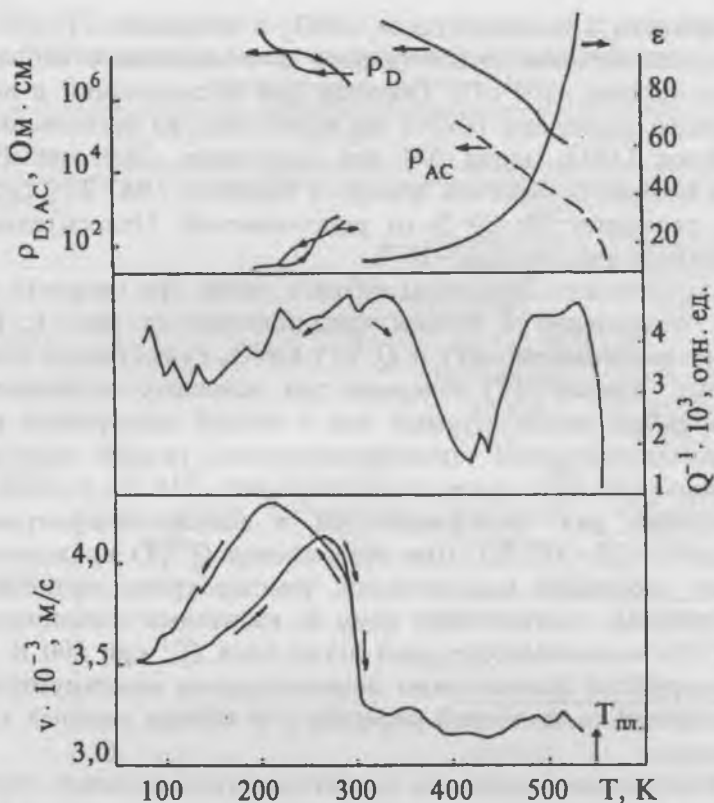


Рис. 1. Температурный спектр скорости звука  $v$ , внутреннего трения  $Q^{-1}$  и электрические свойства [7]  $\text{LiNO}_3$ :

$\rho_D(\rho_{AC})$  — удельное электрическое сопротивление на постоянном (переменном) токе,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

$\text{LiNO}_3$ . В этом плане по поводу аномалий  $v$  и  $Q^{-1}$  в окрестности 300 К можно сказать следующее.

Нами проведены более детальные исследования изменений  $v$  и  $Q^{-1}$  нитрата лития вблизи комнатных температур (293–314 К) в режиме нагрев—охлаждение со скоростью  $\sim 0.1$  К/мин (рис. 2). Установлено, что ФП частично необратимого типа.

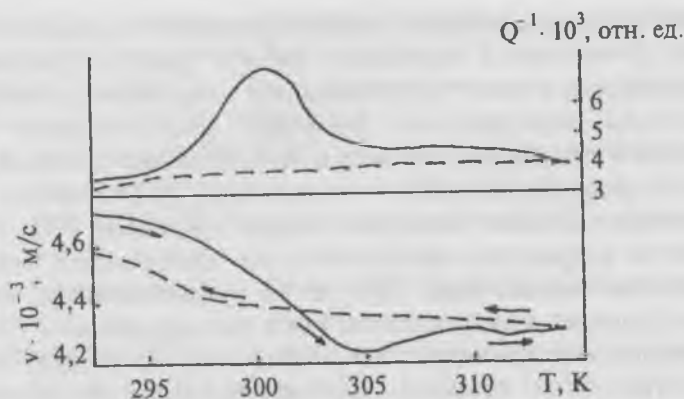


Рис. 2. Акустические свойства  $\text{LiNO}_3$  при термоциклировании вблизи комнатных температур.

Таким образом, в решетке  $\text{LiNO}_3$  при изменении температуры происходит сложная динамика процесса порядок—беспорядок групп  $\text{NO}_3^-$ , а состояние вещества при стандартных условиях может быть далеким от термодинамического равновесия при весьма малых внешних воздействиях.

**2.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ .** При нормальных условиях в ряду одновалентных нитратов структура кристаллической решетки чувствительна к размерам катионов и замена натрия калием приводит к смене типа их низкотемпературных упорядоченных структур:  $\text{NaNO}_3$  II (пространственная группа  $R\bar{3}c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 6.33 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 47^\circ 15'$ , число молекул в элементарной ячейке 2) — тип кальцита,  $\text{KNO}_3$  II ( $P_{nma}$ ,  $a = 5.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.46 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$ ) — тип арагонита. Псевдогексагональная орторомбическая структура арагонита предпочтительна для больших катионов и имеет координационное число для них 9 против 6 в ромбоэдрической решетке кальцита. В фазах II нитратов плоские группы  $\text{NO}_3$  в последовательных слоях имеют две кристаллографические ориентации, различающиеся поворотом на угол  $\pi$  по отношению друг к другу, и образуют упорядоченные подрешет-

ки. Высокотемпературные разупорядоченные формы  $\text{NaNO}_3\text{I}$  и  $\text{KNO}_3\text{I}$  считаются подобными ( $R3m$  с одной молекулой в элементарной ячейке) и возникают с повышением температуры при атмосферном давлении соответственно при  $T_c = 549$  и  $401$  К (см. таблицу). Исчезновение дальнего порядка в подрешетках нитрат-ионов выше  $T_c$  понимается как отсутствие всякого различия между группами  $\text{NO}_3$  — в любой из подрешеток каждая из групп может иметь одну из возможных ориентаций. При этом представляется, что в фазах I нитрат-ионы статистически разупорядочены по окружающим позициям как структуры типа арагонита, так и структуры типа кальцита. Соответствующие заселенности двух типов положений зависят от температуры кристаллов и составляют, например, для  $\text{NaNO}_3\text{I}$  при  $563$  К приблизительно 55 и 45 %, для  $\text{KNO}_3\text{I}$  при  $563$  К — 66 и 34 %. Несмотря на подобие высокотемпературных форм нитратов натрия и калия, характер ФП в них при указанных выше температурах установлен разный. Переход  $\text{NaNO}_3\text{II} \rightarrow \text{NaNO}_3\text{I}$  является постепенным и считается типичным примером  $\lambda$ -перехода. Переход  $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$  в значительной мере изотермичный, относится к ФП 1-го рода, но сопровождается относительно малым увеличением объема ( $\sim 0.7$  %) и может происходить в монокристалле без его разрушения [1]. Кроме этого, на кривой ДТА для нитрата калия наблюдались экзотермические эффекты при  $381$  и  $393$  К, которые связывались с существованием в узком интервале температур третьей промежуточной модификации  $\text{KNO}_3\text{III}$ ; рентгенографически это подтвердить не удалось. Однако метастабильную фазу  $\text{KNO}_3\text{III}$  можно получить охлаждением  $\text{KNO}_3\text{I}$  в отсутствие влаги [1]. Обычно она появляется при  $396$  К, а ФП  $\text{KNO}_3\text{III} \rightarrow \text{KNO}_3\text{II}$  происходит при температурах  $388$ – $378$  К. При охлаждении в вакууме  $\text{KNO}_3\text{III}$  сохраняется до комнатной температуры и ниже. В связи с тем, что  $\text{KNO}_3\text{III}$  является сегнетоэлектриком и используется в качестве переключающих приборов, элементов памяти и датчиков теплового излучения, к вопросам стабильности этой фазы в последнее время наметился повышенный интерес.

Имеются данные, свидетельствующие о структурной перестройке в нитратах натрия и калия и при низких температурах ( $T < 300$  К). Так, например, методом рентгеновской дифракции в  $\text{NaNO}_3$  обнаружен ФП с замедленной кинетикой в окрестности 268 К [6], а по изменению диэлектрической проницаемости предполагают ФП в  $\text{NaNO}_3$  при 243 К, в  $\text{KNO}_3$  при 213 К [5]. Высокотемпературный ФП в монокристалле  $\text{NaNO}_3$  акустическими методами изучался в работе [7]. Было установлено, что в точке ФП среди постоянных податливости  $s_{11}$ ,  $s_{44}$ ,  $s_{12}$ ,  $s_{33}$  скачок испытывает только последняя. Теоретически ФП 2-го рода в натриевой селитре рассмотрен в [7]. Здесь фигурирующую в общей теории ФП 2-го рода функцию плотности  $\rho(x, y, z)$  понимают как плотность распределения атомов кислорода. Изменение функции плотности  $\delta\rho(x, y, z)$ , соответствующее данному переходу, имеет симметрию, совпадающую с симметрией функции  $\sin \pi(x + y + z)$ , где  $x, y, z$  — координаты, отнесенные к осям ромбоэдрической ячейки. Поэтому рассматриваемый переход описывается одним параметром порядка  $\eta$ , который можно определить как  $\eta = (\omega_1 - \omega_2)/(\omega_1 + \omega_2)$ , где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — вероятности двух ориентаций группы  $\text{NO}_3$  в каком-нибудь из узлов решетки. Отсюда следует сразу, что в разложении термодинамического потенциала  $\Phi(p, T, \eta)$  будет отсутствовать член, пропорциональный  $\eta^3$ , так что переход действительно может осуществляться как ФП 2-го рода.

Для определения изменений констант податливости в точке перехода запишем термодинамический потенциал вблизи этой точки в виде

$$\begin{aligned} \hat{O} = & \hat{O}_0(T) + A(T - T_c)\eta^2 + 1/2 c\eta^4 + a\eta^2(u_{xx} + u_{yy}) + b\eta^2 u_{zz} - \\ & - \alpha_1(T - T_c)(u_{xx} + u_{yy}) - \alpha_3(T - T_c)u_{zz} - 1/2 s_{11}(u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + 2u_{xy}^2) - \\ & - 1/2 s_{33}u_{zz}^2 - 1/2 s_{44}(u_{xz}^2 + u_{yz}^2) - s_{12}(u_{xx}u_{yy} - u_{xy}^2) - s_{13}(u_{xx} + u_{yy})u_{zz} - \\ & - s_{14}[(u_{xx} - u_{yy})u_{zz} - 2u_{xz}u_{xy}]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь учтена ромбоэдрическая симметрия упругих свойств кристалла и конкретная симметрия параметра порядка  $\eta$ .

ФП происходит в точке обращения в нуль коэффициента при  $\eta^2$ , то есть при температуре

$$T_c = T_c - (a/A) (u_{xx} + u_{yy}) - bu_{zz}/A. \quad (2)$$

Определяя величину  $\eta^2$  из условия минимума термодинамического потенциала при  $T < T_c$  и подставляя ее в (1), находим потенциал низкотемпературной фазы

$$\begin{aligned} \hat{O} = \hat{O}_0 - (A^2/2c) (T - T_c)^2 - (\alpha_1 + aA/c) (T - T_c) (u_{xx} + u_{yy}) + \\ + (\alpha_3 + bA/c) (T - T_c) u_{zz} - 1/2 (s_{11} + a^2/c) (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + 2u_{xy}^2) - \\ - 1/2 (s_{33} + b^2/c) u_{zz}^2 - 1/2 s_{44} (u_{xz}^2 + u_{yz}^2) - (s_{12} + a^2/c) (u_{xx}^2 u_{yy}^2 - u_{xy}^2) - \\ - (s_{13} + ab/c) (u_{xx} + u_{yy}) u_{zz} - s_{14} [(u_{xx} - u_{yy}) u_{zz} - 2u_{zx} u_{xy}]. \quad (3) \end{aligned}$$

Сравнивая (1) и (3), определяем скачки констант податливости и коэффициентов теплового расширения:

$$\begin{aligned} \Delta s_{11} = \Delta s_{12} = a^2/c; \\ \Delta s_{33} = b^2/c; \\ \Delta s_{13} = ab/c; \\ \Delta s_{14} = \Delta s_{44} = 0; \\ \Delta \alpha_1 = aA/c; \\ \Delta \alpha_3 = ba/c. \end{aligned} \quad (4)$$

В области высоких температур ( $T > 300$  К) коэффициенты теплового расширения  $\text{NaNO}_3$  отличаются на порядок:  $\alpha_1(\alpha_1) \sim 0.1 \alpha_3(\alpha_{II})$ .

Естественно считать, что и скачки  $\Delta \alpha_1$  и  $\Delta \alpha_3$  находятся по крайней мере в таком же соотношении, то есть  $a \leq 0.1c$ . Тогда для скачков констант податливости получается

$$\begin{aligned} \Delta s_{11} = \Delta s_{12} \leq 0.01 s_{33}; \\ \Delta s_{13} \leq 0.1 s_{33}. \end{aligned} \quad (5)$$

Константы  $s_{14}$  и  $s_{44}$ , которые не претерпевают скачка в точке перехода, имеют в ней излом как функции температуры.

Современные эксперименты, в основном, подтверждают выводы рассмотренной выше теории ФП Ландау.

Упругая анизотропия орторомбического монокристалла  $\text{KNO}_3$  при комнатной температуре изучалась в [7], а в ограниченном интервале температур (260–398 К) в [7]. Были определены значения 9 констант упругости с соотношениями между ними, характерными для слоистых кристаллов.

Несмотря на определенный прогресс в изучении полиморфных свойств нитратов натрия и калия, многое в их фазовом поведении остается еще дискуссионным или противоречивым. В частности, высказывается мнение, что рентгеновские измерения завышают симметрию их решетки. Спектроскопические исследования (КРС, ИК) предполагают наличие в нитратах двух типов неэквивалентных групп  $\text{NO}_3$ , один из которых не связан с упорядочением решетки. Незавершенными являются сведения по эволюции переходов  $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$  или  $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III}$  при термоциклированиях в нитрате калия. Особенно это касается метастабильной фазы  $\text{KN O}_3\text{III}$ .

Ниже представлены наши экспериментальные результаты изучения структурных и изоструктурных ФП в поликристаллах нитратов натрия и калия по акустическим данным в широком интервале температур (77–575 К). Для монокристаллов нитрата калия получены и анализируются высокотемпературный спектр  $\nu$  и  $Q^{-1}$ , а также амплитудные зависимости декремента затухания и дефекта модуля Юнга в трех его структурных формах (при температурах 293, 413 и 393 К). Поликристаллы получали прессованием диспергированных порошков нитратов марки ХЧ. Максимальная плотность образцов достигла величины  $\rho = 2.19 \text{ г/см}^3$  в случае  $\text{NaNO}_3\text{II}$  и  $\rho = 2.05 \text{ г/см}^3$  в случае  $\text{KNO}_3\text{II}$ , что лишь незначительно (~3 %) меньше табличных значений плотности данных веществ [3]. Температурные спектры акустических параметров снимались в области амплитудно-независимого внутреннего трения при относительной амплитуде колебательной деформации  $\varepsilon \cong 10^{-6}$ . Рабочий режим изменения температуры составил 1 К/мин, вблизи точек ФП ( $T_c \pm 10 \text{ К}$ )

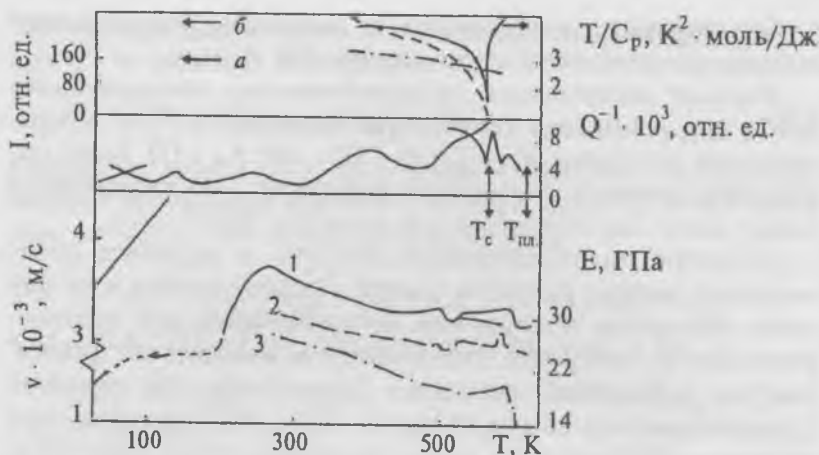


Рис. 3. Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, модуля Юнга, интенсивностей основного (110) (а) и сверхструктурного (123) (б) рефлексов рассеяния рентгеновских лучей, термического коэффициента устойчивости в  $\text{NaNO}_3$ :  
 1 -  $v$ , 2 -  $E$ , 3 -  $E_{\text{брх}}$ .

$\sim 0.1$  К/мин. Измерения выполнялись в вакууме  $\sim 10^{-2}$  мм. рт. ст.

Монокристаллы нитрата калия выращивали методом испарения водного раствора при температуре  $45^\circ\text{C}$ . При этом отдельные хорошо ограниченные призмы достигали размеров  $6 \times 8 \times 30$  мм. Образцы монокристаллов ориентировались параллельно длинной грани. При этом колебания распространялись в направлении, перпендикулярном плоскости треугольных  $\text{NO}_3^-$ , что соответствует направлению наибольшего расширения кристалла.

**Нитрат натрия.** Температурный спектр скорости продольных упругих волн и внутреннего трения в поликристалле  $\text{NaNO}_3$  представлен на рис. 3. Как и ожидалось, графики  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  содержат аномалии, характер которых сохраняет хорошую воспроизводимость от образца к образцу (на примере исследований пяти образцов). При нагреве нитрата

натрия на температурной зависимости скорости ультразвука последовательно регистрируются излом ( $T = 425$  К), минимум ( $T = 460$  К) и скачок ( $T = 550$  К), сопровождающиеся максимумами затухания колебаний. Таким образом, переход к беспорядку в решетке исследуемого нитрата непрерывно растянут в интервале более ста градусов, и по совокупности наших измерений и имеющихся сведений по электро-, теплофизике, ИК-спектрам, КРС, ЯМР, ЯКР включает в себя разупорядочение катионной подрешетки, деформацию треугольных плоских ионов  $\text{NO}_3^-$  из-за эффекта Яна-Теллера и, наконец, разупорядочение анионной подрешетки в результате винтообразного движения  $\text{NO}_3^-$  групп [1, 7].

Кроме названных, в высокотемпературном поведении акустических параметров  $\text{NaNO}_3$  наблюдалась еще одна особенность: в интервале 460–535 К регистрировались два близких по частоте резонанса при фиксированной температуре, расчет по которым приводит к разным значениям скорости распространения упругих волн в данном веществе в указанном температурном интервале.

Измеренная скорость звука в «стержне» позволяет при известной плотности образца  $\rho$  найти модуль Юнга  $E$ . С другой стороны, средние значения этого модуля можно вычислить из данных по упругим свойствам монокристалла. Нами выполнен такой расчет по методу Фохт-Ройс-Хилла (ФРХ) для кристаллов тригональной симметрии [8]

$$E_{\text{ФРХ}} = \frac{9B_{\text{ФМХ}}G_{\text{ФМХ}}}{3B_{\text{ФМХ}} + G_{\text{ФМХ}}}, \quad (6)$$

где  $B_{\text{ФМХ}} = \frac{1}{2}(B_{\text{Ф}} + B_{\text{Р}})$ ,

$$G_{\text{ФМХ}} = \frac{1}{2}(C_{\text{Ф}} + G_{\text{Р}}),$$

$$B_{\text{Ф}} = \frac{1}{9}(2c_{11} + c_{33} + 4c_{13} + 2c_{12}),$$

$$B_{\text{Р}}^{-1} = 2s_{11} + s_{33} + 2s_{12} + 4s_{13},$$

$$C_{\text{Ф}} = \frac{1}{30}(7c_{11} + 2c_{33} - 5c_{12} - 4c_{13} + 12c_{44}),$$

$$G_{\text{Р}}^{-1} = \frac{2}{15}(7s_{11} + 2s_{33} + 3s_{44} - 5s_{12} - 4s_{13}).$$

Между поведением  $E(T)$  и  $E_{ФРХ}(T)$  установлено качественное согласие (рис. 3; при вычислении модуля значение  $\nu$  экстраполировали на результат для образца с нулевой пористостью, в области расщепления использовалось среднее значение  $\nu$ ), однако с разной степенью критического изменения модуля Юнга непосредственно вблизи  $T_c$  (из данных монокристалла предпереход значительно уже, хотя минимум вблизи  $T_c$  сохраняется). Возможно, что в случае поликристалла  $\text{NaNO}_3$  более развитые акустические аномалии связаны с дисперсным кристаллитным состоянием образца.

При низких температурах ( $T < 300$  К) наши данные также подтвердили наличие ФП в  $\text{NaNO}_3$ . При охлаждении нитрата инверсия знака  $dv/dT$  происходит вблизи 280 К и далее, вплоть до температуры жидкого азота, наблюдается смягчение решетки. При этом в окрестности  $T \cong 140$  К регистрируется раздвоение резонансной частоты вибратора, близкое в начальный момент к удвоению. Возможной причиной ФП в этом случае считают вращение  $\text{NO}_3$  групп вокруг оси  $a_2$  [6], так что дополнительные атомы кислорода оказываются в плоскостях 104. Метастабильное же состояние анионной подрешетки, вероятно, связано с замораживанием таких движений  $\text{NO}_3^-$ , а термодинамическое равновесие в нашем эксперименте заведомо не достигалось, так как для этого в области ФП изменение температуры на  $5^\circ\text{C}$  требует не менее 24 ч [6].

**Нитрат калия.** Поскольку при нагревании и охлаждении данного нитрата регистрируется разное число ФП, то термодинамическое циклирование играет принципиальную роль при изучении фазовой стабильности этого вещества. На рис. 4 приведены изменения  $\nu$  и  $Q^{-1}$  поликристалла  $\text{KNO}_3$  в режимах нагрев—охлаждение для  $T > 300$  К и охлаждение—нагрев для  $T < 300$  К. Высокотемпературные ФП II  $\rightarrow$  I ( $T_c^{2,1} \cong 400$  К) и III  $\rightarrow$  I ( $T_c^{1,3} \cong 370$  К) сопровождаются скачками на зависимостях  $\nu(T)$  в виде «ступенек», а аномалии  $Q^{-1}(T)$  при этом имеют характер раздвоенного максимума с меньшими по величине пиками со стороны предперехода. Наличие пиков  $Q^{-1}$  — предшественников основному, наблюдаемому в точке ФП, в

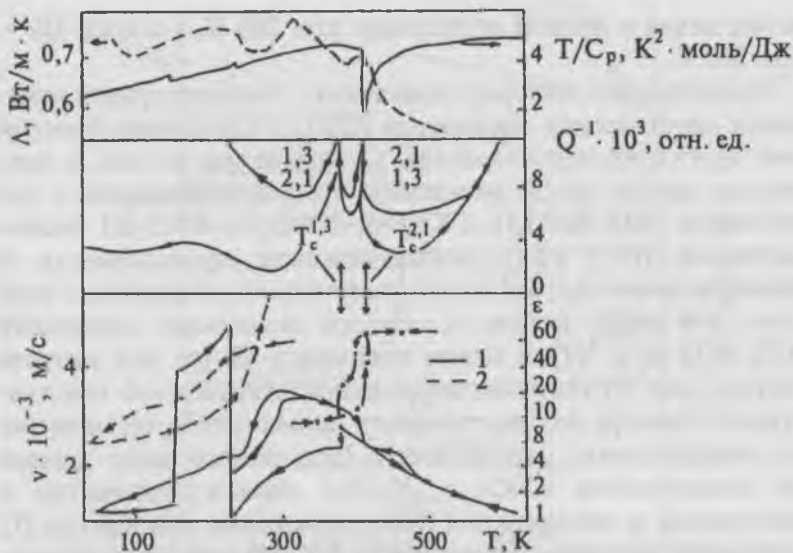


Рис. 4. Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, теплопроводности, термического коэффициента устойчивости и диэлектрической проницаемости [5] в поликристалле  $\text{KNO}_3$ :

1, 2 — значения  $v$  по раздвоенным частотам резонанса. Направления температуры указаны стрелками.

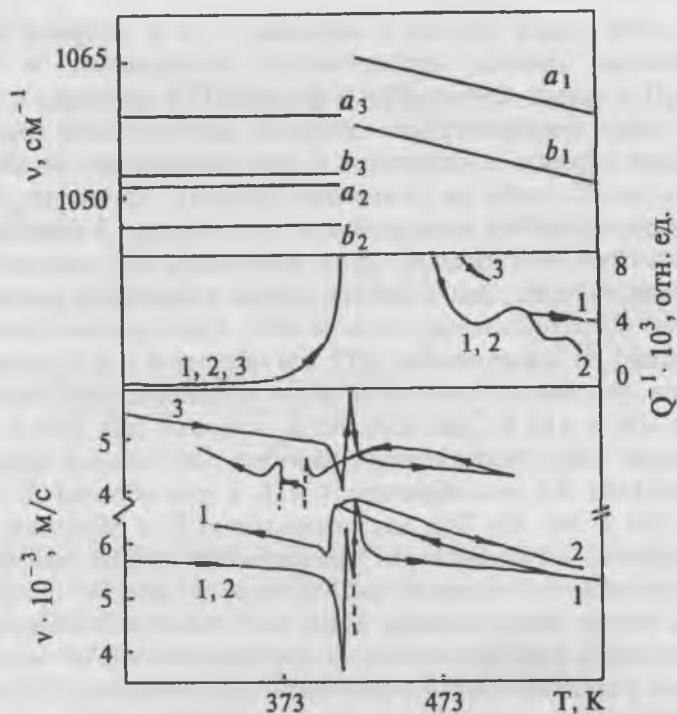
точности совпадающих с температурами переходов уже в обратном направлении изменения температуры, — пока не совсем понятно. Как видно из рис. 4, упорядоченная метастабильная фаза  $\text{KNO}_3\text{II}$  и частично упорядоченная метастабильная фаза  $\text{KNO}_3\text{III}$  отличаются не только самой величиной скорости звука, но и характером ее температурной зависимости.

Низкотемпературное термоциклирование  $\text{KNO}_3\text{II}$  ( $T < 300$  К) обнаруживает более развитую по сравнению с  $\text{NaNO}_3\text{II}$  картину акустического расщепления, что в принципе следовало ожидать, так как именно на нитрат калия приходится смена типа решетки кальцит-арагонит в ряду нитратов щелочных металлов. При этом в режиме понижения температуры начало раздвоения резонансной частоты вибратора с нит-

ратом калия в фазе II происходит при 260 К, а в фазе III — при 300 К.

Представляет интерес сопоставить температурные изменения акустических параметров  $\text{KNO}_3$  с поведением некоторых других его характеристик. С этой целью на рис. 4 приведены взятые из [5] результаты термоциклирования в окрестности ФП  $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$ ,  $\text{KNO}_3\text{I} \rightarrow \text{KNO}_3\text{III}$  низкочастотной ( $f = 1$  кГц) диэлектрической проницаемости 8 поликристалла нитрата калия, полученного из расплава этой соли. Как видно из рис. 4, области аномальных изменений  $\epsilon(T)$ ,  $\nu(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  в целом совпадают. Выше для нитрата натрия (рис. 3) показана корреляция особенностей температурного спектра его акустических параметров и термического коэффициента устойчивости. Полученные нами данные по теплоемкости  $\text{KNO}_3$  в области низких температур и имеющиеся в литературе в области высоких температур [7], позволяют построить зависимость  $T/C_p(T)$  для этого вещества (рис. 4). Видно, что термический коэффициент устойчивости нитрата калия фактически имеет только одну явно выраженную особенность — глубокий минимум при переходе  $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$ .

На рис. 5 приведены температурные изменения скорости и затухания упругих колебаний в трех образцах монокристаллов  $\text{KNO}_3$  для  $T \geq 293$  К с одинаковой скоростью изменения температуры для всех образцов в окрестности ФП и разной за его пределами: для образца 3 рабочий режим 1 К/мин, для образцов 1 и 2 — в два раза меньше (0.5 К/мин). Основные особенности в поведении  $\nu$  и  $Q^{-1}$  при термоциклировании монокристаллов  $\text{KNO}_3$  сводятся к следующему. В фазе II нитрата результаты для трех образцов в пределах разброса идентичны, в фазе I существенно различны: скорость  $\nu_I$  может быть как больше, так и меньше  $\nu_{II}$ ; на высокотемпературной ветви максимума  $Q^{-1}$  наблюдается разное число сателлитов. На наш взгляд, эти данные являются отражением разной степени беспорядка в анионной подрешетке  $\text{KNO}_3\text{I}$  от образца к образцу, вызванной в условиях данного эксперимента неодинаковой скоростью на-



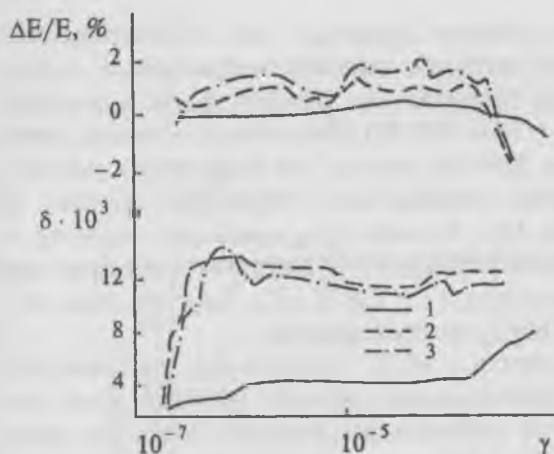
**Рис. 5.** Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, положений пиков аномального дублета в спектре КРС [7] монокристалла  $\text{KNO}_3$ :

1, 2, 3 — номера образцов; a, b — пики дублета.

грева образцов 1–3. Как было показано в серии работ по исследованию механизма полиморфных превращений в нитрате калия оптическим методом [7], деформации и напряжения, образовавшиеся в результате изменения температуры кристалла и при ФП, через процессы релаксации и рекристаллизации существенно регулируют рост новой фазы при превращении. При «отдыхе» кристалла в условиях  $T > T_c$  восстановительная роль указанных процессов тем полнее, чем продолжительнее время «отдыха».

С этой точки зрения в образцах 1 и 2 нитрата калия сравнимые уровни механических напряжений в фазе  $\text{KNO}_3\text{II}$  и время пребывания в фазе  $\text{KNO}_3\text{I}$  приводят к сходному виду температурных спектров акустических параметров (для образца 2 изменения  $\nu$  при охлаждении не показаны на рис. 5, чтобы не усложнять график). Другие же, более «жесткие» условия эксперимента для образца 3 приводят к принципиально отличному виду изменения  $\nu(T)$  при его термоциклировании. Эти отличия, кроме названных, непосредственно затрагивают окрестность ФП. При прямом ходе (нагревании) на зависимости  $\nu(T)$  для образцов 1 и 2 регистрируются два близко расположенных минимума при температурах 406 и 412 К, для образца 3 — только при 406 К. При обратном ходе (охлаждении), наоборот,  $\nu(T)$  имеет один минимум (401 К) для образцов 1 и 2, а для образца 3 — два (при 396 и 381 К). Так как аномалии  $\nu(T)$  в обратном ходе термоцикла соответствуют приведенным выше известным структурным состояниям нитрата калия, можно предположить, что и обнаруженные нами два последовательных минимума  $\nu(T)$  при относительно медленном нагреве этого вещества указывают на возможность существования промежуточной фазы нитрата в интервале 406–412 К между общепринятыми фазами II и I. Наличие аномального дублета в спектре КРС из области симметричных валентных колебаний группы  $\text{NO}_3$  в нитрате калия (рис. 5) и в связи с этим предположения о двух близких неэквивалентных типах анионов [7] могут быть также увязаны с нашими данными, но уже в представлении о последовательности ФП порядок—беспорядок для этих двух  $\text{NO}_3$ -групп.

Таким образом, акустические эксперименты показали, что структурная перестройка в нитрате калия сложнее, чем считается в литературе, и весьма чувствительна к внешним воздействиям; решетка этого соединения склонна к метастабильным состояниям. Последнее обстоятельство должно приводить к широкому спектру времен релаксации уже при низких величинах деформации твердого нитрата и проявляться в амплитудной зависимости внутреннего трения. Для



**Рис. 6.** Амплитудные зависимости декремента и дефекта модуля Юнга нитрата калия. Т, К: 1 — 293, 2 — 413, 3 — 393.

выяснения этого вопроса нами выполнены эксперименты по влиянию амплитуды колебательной деформации  $\gamma$  на упругие и неупругие свойства трех структурных форм  $\text{KNO}_3$  (рис. 6: представлены результаты для образца 1, аналогичные данные получены для образцов 2 и 3).

Для  $\text{KNO}_3\text{II}$  (кривая 1 на рис. 6) график  $\delta = f(\gamma)$  содержит одну амплитудно-независимую область (от  $\gamma = 10^{-6}$  до  $\gamma = 10^{-4}$ ) и две амплитудно-зависимые ( $\gamma < 10^{-6}$  и  $\gamma > 10^{-4}$ ). При этом дефект модуля Юнга становится заметным только при  $\gamma > 10^{-4}$ . Поведение  $\delta$  и  $\Delta E/E$  в  $\text{KNO}_3\text{II}$  при амплитудах деформации  $\gamma \geq 10^{-6}$  в целом согласуется с представлениями о микропластичности, связанной с протяженными дефектами (дислокациями и межзеренными границами). Изменения же  $\delta$  при микродеформации ( $\gamma < 10^{-6}$ ) пока не совсем понятны. Возможно, природа этой неупругости связана с переходами дислокационных сегментов между метастабильными состояниями аналогично наблюдаемой неупругости при малых деформациях в металлах, когда неупругое поведение обнаружено на уровне разрешения по деформации  $\Delta\gamma \sim 10^{-9}$ .

**3.  $\text{RbNO}_3$ .** Считается [7], что среди одновалентных нитратов полиморфизм  $\text{RbNO}_3$  наиболее интересен. В качестве ар-

гументов при этом обычно приводят два обстоятельства. Во-первых, наличие четырех высокотемпературных модификаций нитрата до перехода его твердой фазы в расплав (см. табл. 3.5 [3],  $T_m = 583-589$  К). Во-вторых, степень разупорядочения формы  $\text{RbNO}_3\text{I}$  такова, что аналогична пластическим молекулярным кристаллам (структура «близка к структуре расплава» [1]). Кроме того, имеются сведения о диэлектрических трансформациях в нитратах рубидия при пониженных температурах ( $T = 228$  К [5]). Акустических исследований ФП в  $\text{RbNO}_3$  не проводилось.

Температурный спектр  $\nu$  и  $Q^{-1}$  продольных ультразвуковых колебаний в поликристалле нитрата рубидия нами получен в интервале от температуры жидкого азота до предплавления ( $T = 580$  К). Образцы прессовались из порошка нитрата марки ОСЧ и достигали плотности  $\rho = 3.02$  г/см<sup>3</sup> (на 3 % меньше табличного значения плотности монокристалла  $\text{RbNO}_3$  [3]). Результаты экспериментов (рис. 7) демонстрируют сложную динамику структурных перестроек в решетке исследуемого нитрата. При этом аномальное поведение  $\nu$  и  $Q^{-1}$  наблюдается, в основном, в области повышенных температур, что соответствует известному фазовому состоянию данного вещества. Последовательность высокотемпературных ФП в  $\text{RbNO}_3$  реализуется в акустическом эксперименте, как следует из рис. 7, в виде смены двух идентичных по виду, но разных по величине аномального изменения параметров  $\nu$  и  $Q^{-1}$  графиков. Действительно, в каждом из них четко прослеживаются чередующиеся разрывные скачки скорости и «бесконечные» максимумы затухания звука с непрерывными конечными минимумами для  $\nu$  и максимумами для  $Q^{-1}$ . Три из четырех регистрируемых акустикой аномалий скорости и затухания звука соответствуют указанным в таблице точкам ФП IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  I. Однако виды изменения  $\nu(T)$  в окрестности  $T_c$  в  $\text{RbNO}_3$  отличны от установленных нами ранее изменений скорости звука вблизи  $T_c$  в нитратах лития, натрия и калия. Это обстоятельство не совсем согласуется с высказываемыми в литературе [5] соображениями об идентичности механизмов разупорядочения анион-

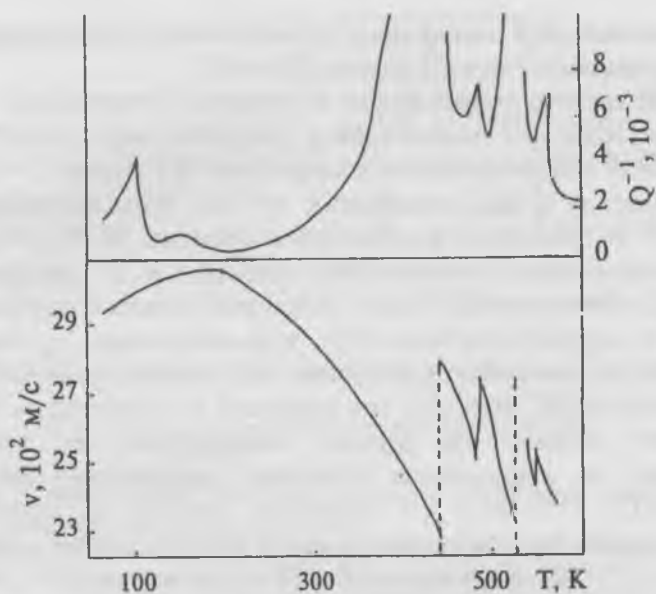


Рис. 7. Температурный спектр скорости и затухания продольного ультразвука в нитрате рубидия

ной подрешетки в отдельных фазах  $\text{RbNO}_3$  и нитратов натрия и калия.

Кроме того, совершенно непонятным пока остается происхождение достаточно развитой акустической аномалии в  $\text{RbNO}_3\text{II}$  при  $T = 535$  К. Фаза  $\text{RbNO}_3\text{II}$ , по сведениям [1], напоминает высокотемпературные формы  $\text{NaNO}_3\text{I}$  и  $\text{KNO}_3\text{I}$ . Следовательно, группы  $\text{NO}_3$  разупорядочены по позициям типа кальцита и арагонита. Возможно, регистрируемая акустикой аномалия в промежутке между двумя кубическими модификациями  $\text{RbNO}_3\text{III}$  и  $\text{RbNO}_3\text{I}$  при  $T = 535$  К связана с перераспределением между ориентированными по этим позициям нитрат-ионов в рамках одной и той же пространственной группы  $R\bar{3}m$ . Не исключено также, что аномалия акустических параметров при  $T = 535$  К является отражени-

ем особенностей медленного установления термодинамического равновесия между фазами III  $\rightarrow$  II.

При низких температурах в спектре акустических параметров  $\text{RbNO}_3\text{IV}$  наблюдаются инверсия знака  $dv/dT$  при  $T = 175$  К и сравнительно небольшой пик  $Q^{-1}$  вблизи  $T = 100$  К. Уменьшение  $v$  при охлаждении нитрата рубидия начиная с  $T = 175$  К указывает на смягчение решетки  $\text{RbNO}_3\text{IV}$ . Низкотемпературные особенности в спектре  $v$  и  $Q^{-1}$  нитрата рубидия, обнаруженные нами, некоторым образом перекликаются с диэлектрическими ФП, установленными в этом веществе по изменению проводимости и диэлектрической проницаемости [5]. Вместе с тем сведений о структурных ФП в нитрате рубидия при низких температурах нет, хотя на предмет их обнаружения ставились специальные эксперименты [7]. Учитывая, что смягчение решетки по акустическим данным мы наблюдали в ранее исследованных нитратах лития ( $T < 263$  К), натрия ( $T < 280$  К) и калия ( $T < 280$  К), следует, видимо, говорить о существовании в одновалентных нитратах при низких температурах изоструктурных ФП, природа которых подлежит выяснению. В заключение отметим, что при  $T > 400$  К в опытах регистрировались, кроме основного, дополнительные акустические резонансы, свидетельствующие о частичном перекрытии ФП в нитрате рубидия.

4.  $\text{CsNO}_3$ . Температура ФП в нитрате цезия по литературным сведениям колеблется от 425 до 434 К [1, 7]. Орторомбическая структурная форма  $\text{CsNO}_3\text{II}$  из-за близости к гексагональной симметрии считается «псевдогексагональной», и монокристаллы этой фазы превращаются в кубическую форму  $\text{CsNO}_3\text{I}$  (тип  $\text{CsCl}$ ) без разрушения. Это обстоятельство, а также то, что ФП происходит между высокосимметричными структурами и при сравнительно небольшой температуре, делают полиморфизм в  $\text{CsNO}_3$  перспективным для изучения кооперативных ФП. Акустические исследования структурной перестройки в данном веществе нам неизвестны.

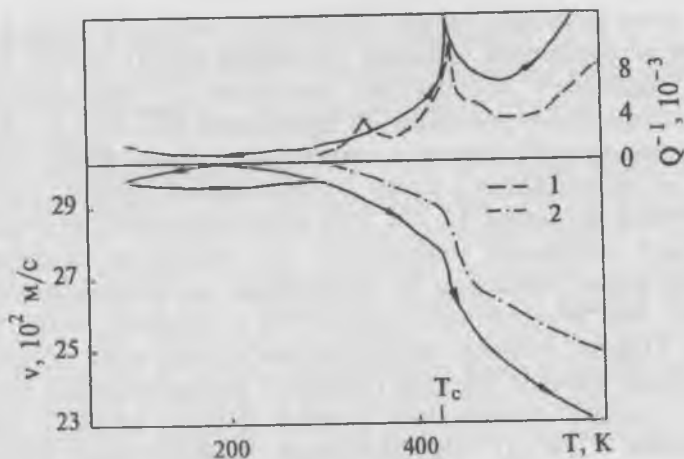


Рис. 8. Температурные изменения скорости продольного ультразвука и внутреннего трения в нитрате цезия: сплошная линия — поликристалл, пунктирная — монокристалл (1 — нагрев, 2 — охлаждение). Стрелки указывают направление изменения температуры.

Температурные изменения  $v$  и  $Q^{-1}$  получены в интервале 77–570 К для поликристалла и 295–595 К для монокристалла. Последние выращены спонтанной кристаллизацией при медленном испарении водного раствора этой соли. Лучшие образцы достигали размеров  $3 \times 7 \times 15$  мм. Ультразвуковые колебания распространялись вдоль гексагональной оси (перпендикулярно слоям решетки с плоскими анионами  $\text{NO}_3^-$ ). Поликристаллы получали прессованием из порошка марки ОСЧ. Плотность поликристаллов составила  $3.5 \text{ г/см}^3$ , монокристаллов  $3.7 \text{ г/см}^3$ , что близко к табличному значению плотности  $\text{CsNO}_3\text{II}$  ( $\rho = 3.685 \text{ г/см}^3$ ).

Экспериментальные результаты для  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  поли- и монокристалла  $\text{CsNO}_3$  представлены на рис. 8. В обоих случаях в окрестности  $T_c$  акустические параметры нитрата цезия испытывают аномальные изменения — на кривой  $v(T)$  регистрируется непрерывная «ступенька» (отрицательный скачок скорости звука), а  $Q^{-1}(T)$  проходит через максимум.

При этом величина скачка скорости в точке перехода в изотропном состоянии образца (поликристалле) почти в два раза превышает аналогичное изменение  $v$  в выбранном направлении монокристалла. За пределами ФП при  $T > 300$  К зависимость  $v(T)$  близка к линейной в обеих фазах  $\text{CsNO}_3$ , чего не наблюдается в ранее исследованных нитратах легких щелочных металлов Li, Na. Это обстоятельство, по-видимому, дает основание утверждать, что катионная подрешетка  $\text{CsNO}_3$  более стабильна по отношению к тепловому воздействию, чем аналогичные подрешетки в нитратах лития и натрия. Однако степень упорядоченности анионной подрешетки весьма тесным образом связана с ангармонизмом колебаний в разных структурных формах нитрата цезия: в упорядоченном  $\text{CsNO}_3\text{II}$  температурный коэффициент скорости звука  $dv/dT$  почти в три раза меньше, чем в неупорядоченном  $\text{CsNO}_3\text{I}$ . Такое изменение данной характеристики, скорее всего, в своей основе имеет причиной структурный аспект: в фазе I сумма ионных радиусов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  оказывается меньше минимального расстояния между этими ионами, в фазе II — больше. Температурное изменение скорости звука в окрестности  $T_c$  в  $\text{CsNO}_3$  среди исследованных нами ФП в нитратах щелочных металлов оказалось сходным только с поведением  $v(T)$  при переходе  $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$ . Таким образом, следуя терминологии [1] для ФП в нитрате калия, высокотемпературный ФП в  $\text{CsNO}_3$  можно считать в значительной части изотермичным и, учитывая классификацию структурных ФП по характерному ходу температурной зависимости упругих модулей [7, 8], отметить близость полученного вида  $v(T)$  при переходе  $\text{CsNO}_3\text{II} \rightarrow \text{CsNO}_3\text{I}$  тому типичному случаю, когда с линейной координатой параметра порядка связана квадратичная деформация.

Переход между фазами  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  в нитрате цезия принято сравнивать с переходом между структурными формами  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  в нитрате рубидия ( $T_c = 437$  К), так как фазы I в первом и III во втором нитратах структурно эквивалентны. Проведенные нами ранее акустические эксперименты для  $\text{RbNI}_3$  и настоящие данные для  $\text{CsNO}_3$  не выявляют анало-

гий между видами аномальных изменений  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  вблизи  $T_c$  указанных ФП. Термоциклирование монокристалла  $\text{CsNO}_3$  показывает, что высокотемпературный ФП обратного типа.

При низких температурах ( $T < 300$  К) смена знака  $dv/dT$  в поликристалле  $\text{CsNO}_3$  происходит при 170 К (охлаждение) и 225 К (нагрев). Последнее значение близко к температуре проявления диэлектрических аномалий в нитрате цезия ( $T = 238$  К [5]). Падающий участок на кривой  $v(T)$  и гистерезис при низкотемпературном термоциклировании, зафиксированные в  $\text{CsNO}_3$ , наблюдались нами в других нитратах щелочных металлов и предположительно имеют стеклокерамическую природу (замораживание ориентационных движений  $\text{NO}_3$ -групп).

**5.  $\text{AgNO}_3$ .** Фазовое поведение нитрата серебра среди одновалентных нитратов изучено сравнительно слабо, в результате чего нет единого мнения о его полиморфных свойствах. Обычно указывают на наличие в этом веществе с изменением температуры при атмосферном давлении единственного твердофазового перехода  $\text{AgNO}_3\text{I} \rightarrow \text{AgNO}_3\text{II}$  в точке  $T_c = 432.6$  К (таблица). Однако в [9] в дополнение к этому ФП сообщается об обнаружении в нитрате серебра еще одного высокотемпературного ФП при  $T_c = (354.5 \pm 1.5)$  К. При этом отмечается, что ФП между фазами  $\text{AgNO}_3\text{II}' \rightarrow \text{AgNO}_3\text{II}$  очень похож на  $\lambda$ -переход в  $\text{NaNO}_3$ . В высокотемпературной разупорядоченной форме I нитрата серебра, как и в  $\text{NaNO}_3\text{I}$ , имеется окружение нитрат-ионов как типа кальцита, так и типа арагонита. Однако, хотя структурные формы I этих двух солей несомненно очень похожи, калориметрическое исследование показало, что переход  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  в  $\text{AgNO}_3$ , по крайней мере, частично изотермический, а связанный с ним прирост энтропии лежит в пределах нескольких процентов от  $R \ln 2$ . Упорядоченная форма нитрата серебра  $\text{AgNO}_3\text{II}$  имеет структуру, уникальную для нитратов металлов. Правда, нет ничего необычного в том, что существуют различия между кристаллическими структурами солей серебра и соответствующих солей щелочных металлов,

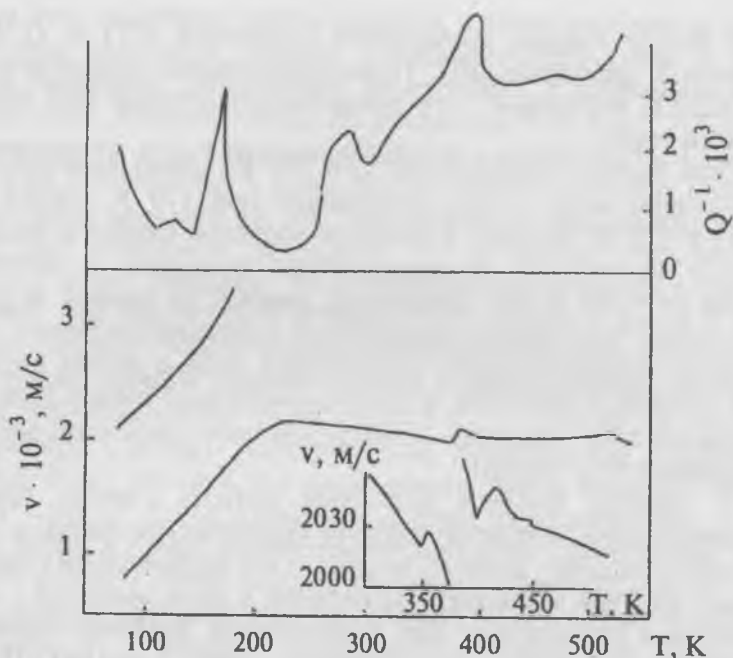


Рис. 9. Температурные изменения скорости ультразвука и внутреннего трения в нитрате серебра.

так как они отражают большую склонность серебра к образованию ковалентных связей.

Температурный спектр скорости и затухания ультразвуковых волн поликристалла  $\text{AgNO}_3$  измерен нами в интервале 77–510 К (рис. 9). В высокотемпературной области обнаружена последовательность слабо выраженных минимумов  $v$  при температурах 357 К, 368 К, 379 К, которые сопровождаются максимумом  $Q^{-1}$ . Первая аномалия акустических параметров, согласно [9], соответствует переходу между упорядоченной фазой  $\text{AgNO}_3\text{II}$  и метастабильной фазой  $\text{AgNO}_3\text{II}'$ . По виду изменения  $v(T)$  в окрестности перехода можно заключить, что данный ФП относится к частично изотермическим непрерывным ФП. Вместе с тем наши дан-

ные не обнаружили в этом веществе ожидаемых аномалий  $\nu(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  при  $T=433$  К. Возможно, что ФП  $\text{AgNO}_3\text{II}' \rightarrow \text{AgNO}_3\text{I}$  в условиях проводимого эксперимента (прессованные образцы) происходит при меньших температурах и проявляется в аномальном изменении  $\nu(T)$  при 379 К, так как интервал существования формы I нитрата может быть значительно расширен под давлением [1].

В области низких температур ( $T < 300$  К) акустические данные свидетельствуют о двух особенностях решетки нитрата серебра. Смена знака  $dv/dT$  происходит вблизи  $T = 230$  К и коррелирует с диэлектрическим ФП в этом веществе ( $T_c = 238$  К, [5]). Ниже 175 К регистрируется раздвоение резонансной частоты, что в структурном плане объединяет  $\text{AgNO}_3\text{I}$  с формами I нитратов натрия и калия.

### Список литературы

1. Парсонидж П., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть I. / Пер. с англ. Под ред. Жижина Г. П. М.: Мир, 1982. 434 с.
2. Craft W. L., Echardt R., Slutsky L. J. Ultrasonic and infrared studies of the X-transition in  $\text{NaNO}_3$  // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 26. Suppl. P. 184—186.
3. Справочник химика. Изд. 3-е испр. Т. 1, 2. Л.: Химия, 1971.
4. Rhodes E., Ubbelohde A. R. Melting and crystal structure: effects of thermal transformations of ionic crystals on their ultra-violet absorption. // Proc. Roy. Soc. (London). 1959. V. A251. № 1265. P. 156—171.
5. Fermor J. H., Kjekshus A. A dependence of transitions properties of the univalent nitrates upon structural entities. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. № 3. P. 915—923.
6. Johnson E. R., Frances A., Wu C. Cm. Phase transition in  $\text{NaNO}_3$  // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 5. P. 1827—1828.
7. Беломестных В. И., Похолоков Ю. П., Ульянов В. Л., Хасанов О. Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск: STT, 2001. 228 с.
8. Кушин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристалла. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
9. William K., Jr. X-transition in  $\text{AgNO}_3$  at high pressures // J. Chem. Soc. Faraday Franc. Pt. 1. 1976. V. 72. № 2. P. 303—306.

## ВНУТРЕННЯЯ КОНИЧЕСКАЯ РЕФРАКЦИЯ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов

При распространении акустической волны вдоль акустической оси [111] в кубических кристаллах луч для сдвиговых волн отклоняется от направления распространения волны, причем отклонение потока энергии зависит от поляризации волны. Это явление называется внутренней конической рефракцией: при повороте плоскости поляризации поперечной волны акустический луч также поворачивается, описывая при этом конус, являющийся геометрическим местом возможных направлений потока энергии [1]. Нами разработан способ решения обратной задачи Кристоффеля, который может использоваться при описании конической рефракции. Целью данной работы является описание рефракции медленной и быстрой сдвиговых волн в кубических кристаллах.

Найдем волновой вектор по заданному направлению поляризации. Для этого запишем систему уравнений Грина—Кристоффеля совместно с условием нормировки волнового вектора

$$\begin{aligned} an_1^2 A_1 + bn_1 n_2 A_2 + bn_1 n_3 A_3 &= H A_1 ; \\ bn_1 n_2 A_1 + an_2^2 A_2 + bn_2 n_3 A_3 &= H A_2 ; \\ bn_1 n_3 A_1 + bn_2 n_3 A_2 + an_3^2 A_3 &= H A_3 ; \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= 1 . \end{aligned} \tag{1}$$

Эта система четырех уравнений второй степени с четырьмя неизвестными —  $H$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , является однородной относительно компонентов волнового вектора. Поэтому при решении сначала исключаем неизвестную  $H$ . Для этого умножаем второе уравнение из (1) на  $A_1$ , а первое на  $A_2$  и вычитаем одно уравнение из другого. Аналогично исключаем неизвестную  $H$  из третьего уравнения. В итоге получаем

$$\begin{aligned}
 & an_1^2 A_1 A_2 + bn_1 n_2 (A_2^2 - A_1^2) + bn_1 n_3 A_2 A_3 - an_2^2 A_1 A_2 - bn_2 n_3 A_1 A_3 = 0; \\
 & an_1^2 A_1 A_3 + bn_1 n_2 A_2 A_3 + bn_1 n_3 (A_3^2 - A_1^2) - bn_2 n_3 A_1 A_2 - an_3^2 A_1 A_3 = 0; \quad (2) \\
 & n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1.
 \end{aligned}$$

Система (2) однородная относительно компонент волнового вектора. Для ее решения вводим параметры пропорциональности  $x = \frac{n_2}{n_1}$ ,  $y = \frac{n_3}{n_1}$ .

Обозначая в уравнениях (2) коэффициенты при неизвестных, как  $K_{11} = aA_1A_2$ ,  $K_{12} = b(A_2^2 - A_1^2)$ , получаем

$$\begin{aligned}
 & K_{11} + K_{12}x + K_{13}y + K_{14}x^2 + K_{15}xy = 0; \\
 & K_{21} + K_{22}x + K_{23}y + K_{24}xy + K_{25}y^2 = 0; \quad (3) \\
 & l^2 = \frac{1}{1 + x^2 + y^2}.
 \end{aligned}$$

Выражая из первого уравнения системы (3)  $y$  и подставляя во второе уравнение, мы получаем уравнение четвертой степени относительно  $x$ , которое в общем случае имеет четыре различных решения.

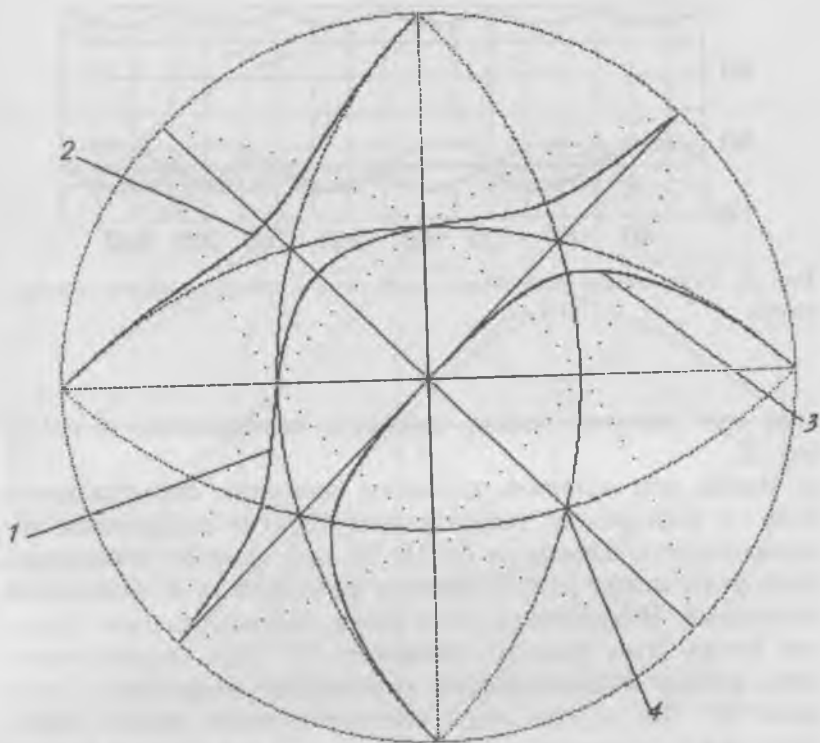
$$\begin{aligned}
 & (K_{11}K_{11}K_{25} + K_{11}K_{13}K_{23} - K_{11}K_{13}K_{23})x^4 + (K_{11}K_{15}K_{23} - \\
 & - K_{13}K_{14}K_{24} - K_{13}K_{15}K_{24} + K_{15}K_{15}K_{22} - 2K_{12}K_{14}K_{21})x^3 + \\
 & + (K_{13}K_{13}K_{15} + K_{15}K_{15}K_{21} - K_{12}K_{12}K_{21} - K_{12}K_{15}K_{22} +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

Таким образом, одному направлению поляризации в общем случае соответствуют четыре направления волнового вектора. Полученное уравнение четвертой степени неудобно для решения классическим способом Декарта, так как корни этого уравнения близки по величине, и дискриминант уравнения близок к нулю. Мы решали это уравнение численным

способом. Для этого вычисляли первую и вторую производные от уравнения четвертой степени. Вторая производная представляет собой квадратный трехчлен, корни которого находились обычным способом. Между этими корнями лежит корень кубического уравнения, соответствующего первой производной. Этот корень находился способом дихотомии (деления отрезка пополам). Кубический многочлен делился на одночлен, содержащий найденный корень, и получался квадратный трехчлен, корни которого находились обычным способом. Между корнями первой производной лежат наиболее близкие по величине корни уравнения четвертой степени. Особенностью внутренней конической рефракции является наличие обязательного решения — вектора  $[111]$ . Для этого вектора  $x = y = 1$ . Поэтому можно делить уравнение (4) на  $(x - 1)$ . При этом получается кубическое уравнение, которое можно решать тригонометрическим способом. При решении уравнений Кристоффеля в плоскости  $(111)$  возникают проблемы при направлении поляризации  $(101)$ . Этому направлению поляризации соответствует одна квазипродольная волна, одна волна, испытывающая внутреннюю коническую рефракцию, и квазипоперечная волна, у которой всем волновым векторам из плоскости  $(101)$  соответствует поляризация в  $[10\bar{1}]$ . В этом случае система уравнений (1) будет иметь множество решений  $x = y$ , то есть бесконечное количество решений.

Для описания конической рефракции мы построили систему координат в плоскости  $(001)$ . Ось абсцисс выбрана в направлении  $(10\bar{1})$ , ось ординат — в  $(1\bar{2}1)$ , ось аппликат — в  $[111]$ . С этой декартовой системой координат мы связали сферическую систему координат. В качестве нулевого меридиана был выбран меридиан, проходящий через направления  $[10\bar{1}]$  и  $[111]$ , полярный угол отсчитывался от  $[111]$ .

Для описания конической рефракции решались следующие задачи. Для направлений поляризации, лежащих в плоскости  $(111)$ , были построены волновые нормали. Стереографические проекции этих волновых нормалей приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Стереографические проекции волновых векторов упругих волн, имеющих направление поляризации в плоскости (111).

На рис. 1 обозначены границы базовых треугольников. Пунктиром нарисованы кристаллографические плоскости типа  $\langle 111 \rangle$ . 1 — направления волнового вектора, соответствующие квазипродольной упругой волне; 2, 3 — квазипоперечной не рефрагирующей; 4 — направление  $[111]$  — волновые векторы квазипоперечных волн, испытывающих коническую рефракцию. Чтобы более полно описать поляризацию упругих волн, мы вычислили углы между волновым вектором и направлениями поляризации для всех возмож-

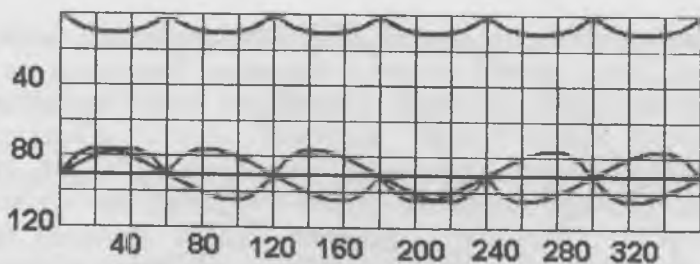
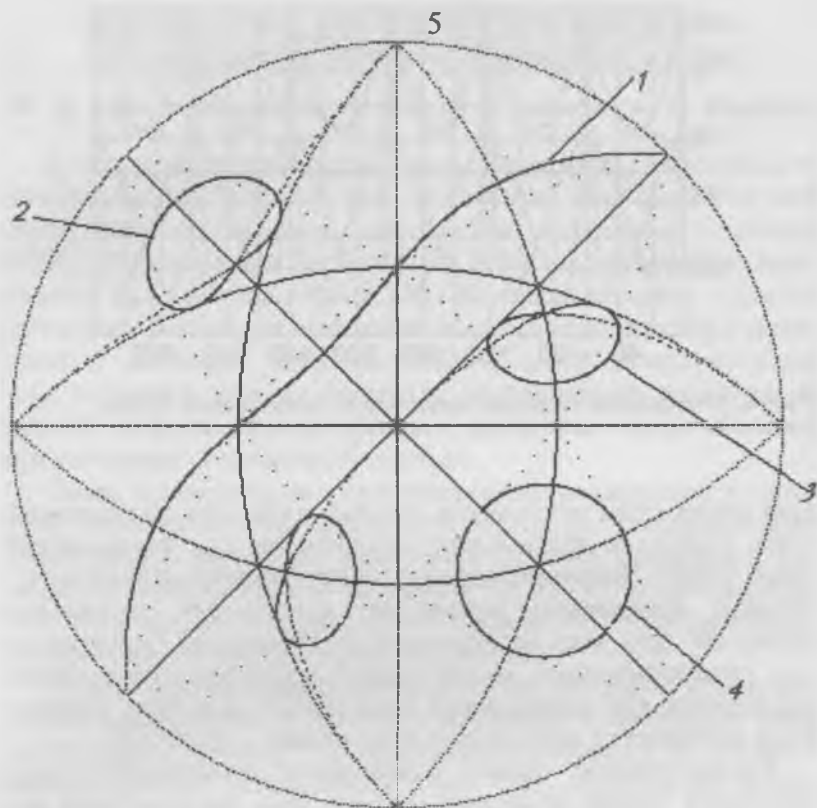


Рис. 2. Углы между волновыми векторами и направлениями поляризации.

ных мод упругой волны, имеющей поляризацию в (111), рис. 2.

Вдоль оси абсцисс отложены значения азимутального угла — угла между направлением (101) и выбранным направлением в плоскости (111). По оси ординат откладывались углы между направлениями поляризации и волновыми векторами. Наименьший угол имеет квазипродольная упругая волна. Этот угол не превышает  $10^\circ$ . Для квазиперечной волны, испытывающей коническую рефракцию, этот угол  $90^\circ$ . Две другие моды квазиперечной волны имеют угол между направлениями поляризации и волновой нормалью, близкий к  $90^\circ$ . По известным направлениям волновой нормали и фазовым скоростям упругих волн были рассчитаны групповые (лучевые) скорости. Стереографические проекции направлений лучей упругих волн приведены на рис. 3.

Цифрой 1 на рис. 3 обозначена квазипродольная упругая волна, которая имеет направления лучей, близких к плоскости (111). Эти направления близки к направлениям волновых нормалей. При повороте вектора поляризации в плоскости (111) лучи квазиперечных волн 2 и 3 описывают замысловатые траектории с самопересечениями. Квазиперечная волна 4 испытывает коническую рефракцию. Поэтому ее лучи образуют конус, который на стереографической проекции представлен окружностью 4. Расчеты показывают,



**Рис. 3.** Стереографические проекции направлений лучей упругих волн, имеющих направления поляризации в плоскости (111).

что за время одного оборота направления поляризации в плоскости (111) луч описывает два оборота. Для более полной картины мы построили график зависимости угла, образованного лучом и волновой нормалью, от азимутального угла.

На рис. 4 приведены углы, образованные между лучами и волновыми векторами упругих волн. Наименьшее отклонение, около  $14^\circ$ , испытывает квазипродольная упругая волна.

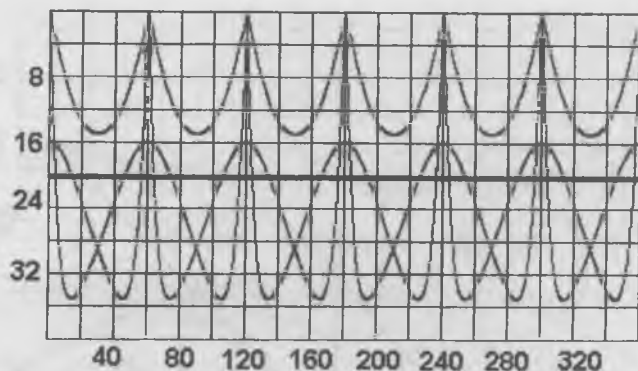


Рис. 4. Отклонения волновых векторов от направлений лучей.

Она имеет углы отклонения, равные нулю для направлений типа  $\langle 101 \rangle$ , и наибольшие отклонения для направлений типа  $\langle 112 \rangle$ . Квазипоперечная волна, испытывающая внутреннюю коническую рефракцию, испытывает отклонение около  $20^\circ$  для всех направлений поляризации. Оставшиеся две квазипоперечные волны имеют чередующиеся нулевые отклонения для направлений типа  $\langle 101 \rangle$ . Для этих упругих волн достигается наибольшее отклонение — около  $30^\circ$ .

Таким образом, одному направлению поляризации соответствуют четыре волновых вектора. При исследовании конической рефракции в кристалле могут возникать дополнительные лучи, которые могут интерферировать с рефрагирующим лучом и затемнять картину внутренней конической рефракции.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДАХ

*В. Н. Беломестных, А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой*

В большинстве твердых неорганических соединений с полиатомными ионами при изменении внешних условий происходят структурные перестройки — фазовые переходы (ФП). Акустические методы, как известно, широко используются при исследованиях ФП в твердых телах. Однако изучение ФП этими методами в многокомпонентных материалах, особенно представляющих собой поликристаллы или керамики, еще не получило необходимого развития. С другой стороны, именно фазовое поведение таких объектов представляет повышенный интерес.

Нами проведены экспериментальные исследования акустических параметров (скорости и затухания ультразвуковых волн) азидов щелочных, некоторых тяжелых металлов и аммония в температурном интервале от 77 К до предплавления. Рассмотрим температурные спектры акустических параметров перечисленных выше соединений.

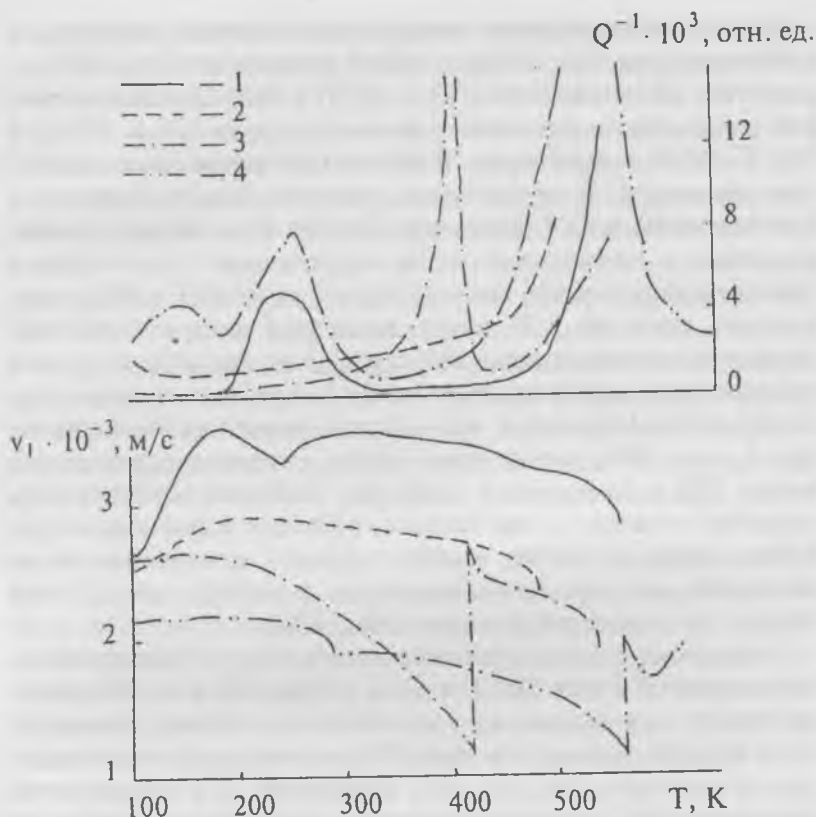
Полиморфизм азидов одновалентных металлов при изменении температуры и давления изучается в последние годы достаточно интенсивно различными методами [1, 2]. К настоящему времени установлены точки ФП, структурные модификации и энергетика ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) твердофазных превращений в азиды щелочных металлов (кроме  $\text{KN}_3$ ), таллия и серебра. Эти сведения представлены в таблице. Кроме температур структурных ФП здесь представлены также температуры плавления, разложения и взрыва. Значения последних в литературных источниках существенно различаются и в связи с этим указаны границы интервалов возможных их величин. Температурные спектры  $v$  и  $Q^{-1}$  исследованных азидов целесообразно, на наш взгляд, проанализировать по трем группам — азиды с решеткой типа  $\text{KN}_3$  (азиды К, Rb, Cs, Tl), азид серебра и азид натрия.

**1.  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{CsN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$ .** Изменения скорости и затухания продольных упругих волн в образцах изоструктурных

Характеристики полиморфных превращений  
и некоторые термодимические свойства неорганических азидов

Азид	Структура и твердо- фазные переходы	$T_c$ , К	$T_{пл}$ , К	$T_{разл.}$ , К	$T_{взр.}$ , К	$\frac{\Delta H,}{кДж}$ МОЛЬ	$\frac{\Delta S,}{Дж}$ МОЛЬ·К
NaN <sub>3</sub>	$c_2/m \rightarrow R3m$	284		548			0.42
	монокл. $\rightarrow$ триг.	292.7	683	600	603	0.11*	0.03*
KN <sub>3</sub>	$I4/mcm$		618	593			
	тетр.		623	633			
RbN <sub>3</sub>	$I4/mcm \rightarrow Pm3m$			533			
	тетр. $\rightarrow$ куб	588	590	668		5.24	8.88
CsN <sub>3</sub>	$I4/mcm \rightarrow Pm3m$			503			
	тетр. $\rightarrow$ куб	424	599	663		3.23	7.54
TlN <sub>3</sub>	ромб $\rightarrow$ тетр.	248				0.25	1.01
		238	609	613	703		
	$I4/mcm \rightarrow Pm3m$ тетр. $\rightarrow$ куб	568	625	623	625	2.72	4.82
AgN <sub>3</sub>	$Ibam$		582	433	485		
	ромб $\rightarrow$ куб	458	525	533	550	1.59	3.52
CaN <sub>6</sub>	$Fddd$ ромб			373	400		
SrN <sub>6</sub>	$Fddd$ ромб			408	440		
BaN <sub>6</sub>	$P2_1/m$				420		
	монокл.			393	498		

Примечание. \* Данные наших измерений [3].



**Рис. 1.** Температурные спектры акустических параметров азидов с решеткой типа  $\text{KN}_3$ :

1 —  $\text{KN}_3$ , 2 —  $\text{RbN}_3$ , 3 —  $\text{CsN}_3$ , 4 —  $\text{TlN}_3$ .

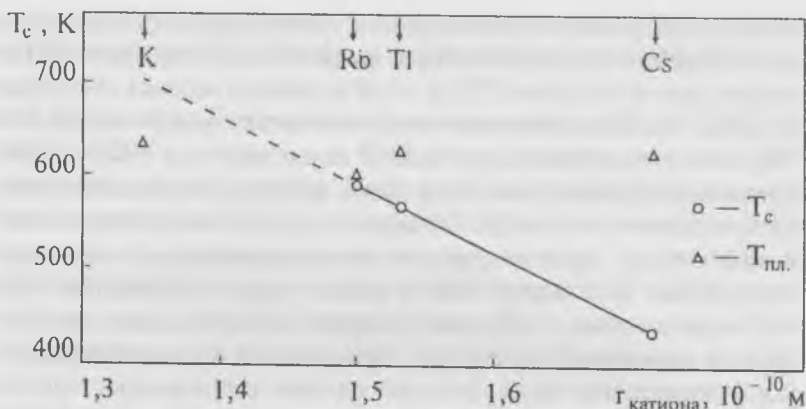
азидов калия, рубидия, цезия и таллия при их нагревании и охлаждении показаны на рис. 1 (результаты для поперечных волн имеют аналогичные особенности и потому не приводятся). Нетрудно видеть, что на кривых  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  для всех азидов имеются отступления от типичных линейных зависимостей, некоторые совпадают с известными точками ФП (таблица).

Высокотемпературные спектры акустических параметров идентичны для  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ , с одной стороны, и  $\text{CsN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$  — с другой. Нелинейность  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  при нагревании первой пары азидов возникает при температурах 550 К ( $\text{KN}_3$ ) и 500 К ( $\text{RbN}_3$ ), достаточно близких к температурам плавления этих солей. В случае азида рубидия резкие изменения  $v$  (уменьшение) и  $Q^{-1}$  (рост) при  $T > 500$  К включают в себя, вероятно, и аномальные части акустических параметров в области предперехода, так как структурный ФП в  $\text{RbN}_3$  происходит лишь на 2 К ниже плавления данного вещества. Разделить вклады в аномалии  $v$  и  $Q^{-1}$  от указанных процессов при этом затруднительно из-за большой величины затухания звука. Напомним, что и в рентгеновских экспериментах  $T_c$  для  $\text{RbN}_3$  установлена только путем экстраполяции точки ФП в смеси его с  $\text{CsN}_3$  [4]. Учитывая идентичность структур в низко- и высокосимметричных фазах азидов рубидия, цезия и таллия, следует ожидать одинакового вида аномалий акустических параметров в окрестности  $T_c$  для  $\text{RbN}_3$  и изоструктурных с ним  $\text{CsN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$ .

Разрывные «положительные» скачки  $v$  и «бесконечные» максимумы  $Q^{-1}$  при 425 К в  $\text{CsN}_3$  и при 560 К в  $\text{TlN}_3$  соответствуют, по-видимому, характерным видам аномалий акустических параметров для ФП первого рода типа порядок—беспорядок, так как вид изменения  $T_c$  в окрестности указанных ФП совпадает с видом аномального поведения обобщенной константы упругости при ФП первого рода в монокристаллах [5]. В высокотемпературных кубических фазах азидов  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  и  $\text{Tl}$  предполагается, что азид-ионы статистически распределены по ориентациям  $T_c$  вдоль трех осей элементарной ячейки. Однако энтропия превращения в  $\text{CsN}_3$  (таблица) несколько меньше величины  $R \ln 3$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная) и в связи с этим предполагается, что взаимодействие между соседними анионами мешает одному из них полностью использовать три возможных положения. В  $\text{TlN}_3$  приращение энтропии при аналогичном ФП еще меньше ( $\sim 0.5R$ ), что может быть следствием частичной ковалентности связей в этом веществе [1, 4].

Наши эксперименты подтвердили идентичность механизмов разупорядочения решетки при высокотемпературных ФП в азиды цезия и таллия. При этом величина скачка  $\nu$  в точке  $T_c$   $\text{CsN}_3$  оказалась больше, чем соответствующий скачок  $\nu$  в  $\text{TlN}_3$  (их отношение равно 1.33 и коррелирует с величинами отношений приращений энтальпий переходов). При высокотемпературном термоциклировании азидов температуры аномалий  $\nu$  и  $Q^{-1}$  при нагревании и охлаждении не совпадают (гистерезис составляет  $\sim 10$  К), что также характерно для ФП первого рода. В [6] нами впервые отмечена одна особенность в акустическом спектре  $\text{CsN}_3$  вблизи  $T_c$  — одновременная регистрация двух (вместо одной) резонансных частот вибратора. Последующее изучение этого явления показало его универсальный характер для ионных молекулярных кристаллов, что можно связать с сосуществованием исходной и новой фаз при ФП.

Можно отметить, что в целом ФП изоморфных  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{CsN}_3$  и  $\text{TlN}_3$  при высоких температурах, в первую очередь, диктуются геометрическими соображениями ( $T_c$  линейно возрастает с уменьшением размера катиона) в азиды рубидия, цезия и таллия [4], а отсутствие ФП в  $\text{KN}_3$  при этом объясняется тем, что раньше наступает плавление. Рис. 2 наглядно демонстрирует такое фазовое поведение азидов с решеткой типа  $\text{KN}_3$ . Исходя из представленной на этом рисунке зависимости  $T_c$  от радиуса катиона, можно было ожидать в  $\text{KN}_3$  высокотемпературный ФП при температуре 736 К, которая действительно лежит уже за точкой плавления ( $T_{пл} = 623$  К). В области низких температур ( $T < 300$  К) в характере  $\nu(T)$  для всей группы азидов с решеткой типа  $\text{KN}_3$  наблюдается общая закономерность — «мягкая» акустическая мода. При этом инверсия знака  $d\nu/dT$  происходит вблизи 175 К в  $\text{KN}_3$  и  $\text{TlN}_3$ , 150 К в  $\text{RbN}_3$ , 125 К в  $\text{CsN}_3$ . Фазовые превращения при указанных температурах связаны не с изменениями симметрии кристаллов, а, по-видимому, с более упорядоченными ориентациями  $\text{N}_3^-$ , аналогично тому, как это имеет место в случае замораживания отдельных движений групп  $\text{NO}_3^-$  в нитратах или  $\text{CN}^-$  в цианидах [1].



**Рис. 2.** Температуры твердофазного превращения ( $T_c$ ) и плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) в одновалентных азиде структуры  $\text{KN}_3$  в зависимости от радиуса катиона.

Кроме описанной общей закономерности в температурном изменении скорости звука в четырех азиде обнаружены дополнительные аномалии  $v$  и  $Q^{-1}$  в окрестности 240 К в  $\text{KN}_3$  и 250 К в  $\text{TlN}_3$  (рис. 1). Акустические аномалии в  $\text{TlN}_3$  обусловлены известным низкотемпературным структурным ФП в данном веществе (таблица). При этом характер аномальных изменений скорости и затухания звука («отрицательная непрерывная ступенька» для  $v$  и «конечный» максимум для  $Q^{-1}$ ) отличен от акустических «портретов» высокотемпературных ФП в  $\text{TlN}_3$  и  $\text{CsN}_3$ . Исходя из наших данных и с учетом пониженной энергетики обсуждаемого полиморфного превращения в  $\text{TlN}_3$  (таблица) «орто-тетра»-переход вблизи 250 К в данном азиде следует считать плавным (частично изотермическим [1]) ФП 1-го рода. Механизм превращения еще окончательно не установлен, однако по изменению спектра комбинационного рассеяния света предполагают смягчение либрационной моды [1]. Установленный вид критического поведения  $v$  и  $Q^{-1}$  при низкотемпературном ФП в азиде таллия регистрируется вблизи  $T_c$  в

неорганических солях реже, чем при высокотемпературных ФП в  $TlN_3$  и  $CsN_3$ , однако наблюдается при ФП в  $AgN_3$ ,  $LiNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $CsNO_3$ ,  $KClO_4$  [7] и эти виды будут показаны ниже. Все названные вещества при изменении температуры склонны к образованию метастабильных фаз.

Аномалии  $\nu$  и  $Q^{-1}$  при 240 К в  $KN_3$  не имеют в литературе каких-либо подтверждений о наличии низкотемпературного ФП в данном веществе. Вид и величина полученных нами изменений акустических параметров вблизи 240 К в азиде калия указывают на существование в данном случае ФП 2 рода. При этом, учитывая характерный ход температурной зависимости  $\nu(T)$  [5], в качестве основного параметра порядка можно рассматривать деформацию и соответственно квалифицировать ФП как сегнетоупругий. Вместе с тем следует признать, что фазовое поведение  $KN_3$  в окрестности 240 К требует дополнительных детальных исследований.

2.  $AgN_3$ . Акустические свойства азида серебра представлены на рис. 3. С повышением температуры образца  $AgN_3$  на кривой  $\nu(T)$  регистрируется излом при 450 К и непрерывный «отрицательный» скачок при 470 К. На графике затухания звука при этом наблюдается обширный максимум с пиками  $Q^{-1}$  в точках 370, 425, 465 и 470 К. Полученные данные свидетельствуют об усложненном характере перехода к беспорядку в решетке азида серебра при его нагревании. Рассматриваемый ромбически-кубический ориентационный ФП является структурно необратимым. Кроме того, одновременно со структурной перестройкой в  $AgN_3$  протекает химическая реакция (термическое разложение) [2]. Последнее обстоятельство затрудняет расшифровку высокотемпературного спектра акустических параметров данного азида. Исходя из видов акустических аномалий для этой соли можно предположить, что переход к беспорядку в решетке  $AgN_3$  с повышением температуры происходит через последовательность разупорядочения вначале катионной (диффузионный ФП в составе подвижных ионов  $Ag^+$ ), а затем анионной (собственно ориентационный ФП групп  $N_3^-$ ) подрешеток. Первый из них может представлять собой релаксацион-

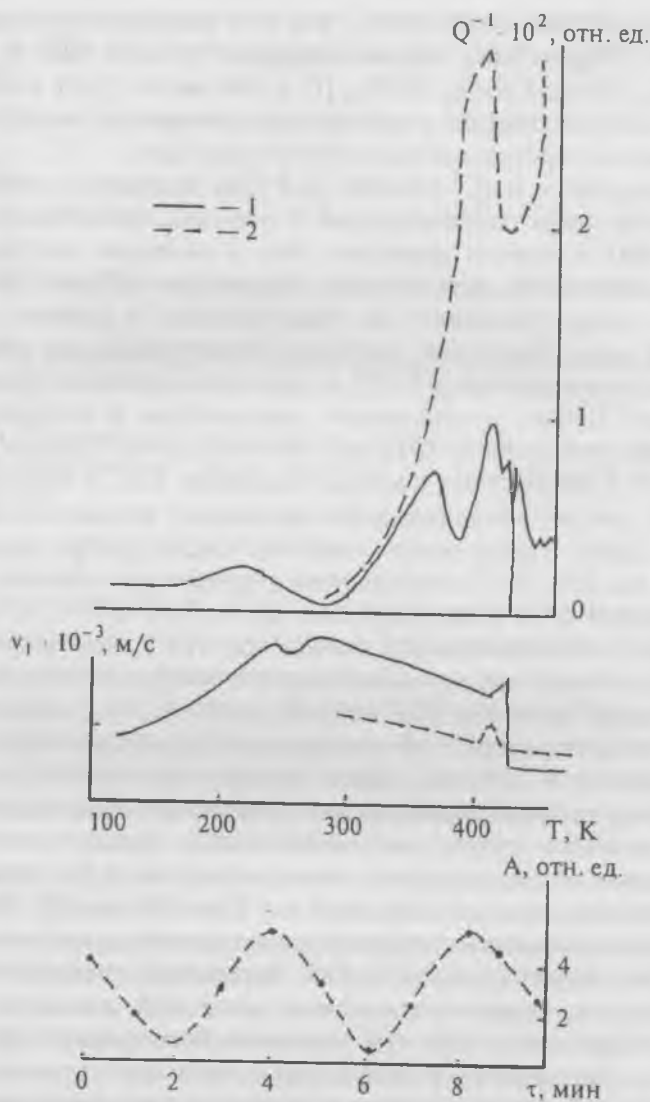


Рис. 3. Температурные и временные ( $T = 462$  К) изменения скорости и затухания звука в  $\text{AgN}_3$ :

1 — свежеприготовленный препарат, 2 — предварительно термически разложенный препарат.

ный процесс, связанный с термической активацией катионов в межузельные позиции при  $T > 450$  К. Это подтверждают независимые эксперименты по изучению электрических свойств поликристалла  $\text{AgN}_3$  [7]: в высокотемпературной модификации азиды не только более чем в 2 раза понижается энергия активации проводимости, но и происходит инверсия знака носителей заряда при 438 К. Ход температурных зависимостей  $\nu$  и  $Q^{-1}$  вблизи 470 К в азиде серебра совпадает по виду с аномалиями этих параметров в области низкотемпературного ФП в  $\text{TlN}_3$ .

Следовательно, высокотемпературный ФП в  $\text{AgN}_3$  является плавным ФП 1-го рода, и, вероятно, близок к типичному случаю, когда квадратичная деформация связана с линейной координатой параметра порядка [5].

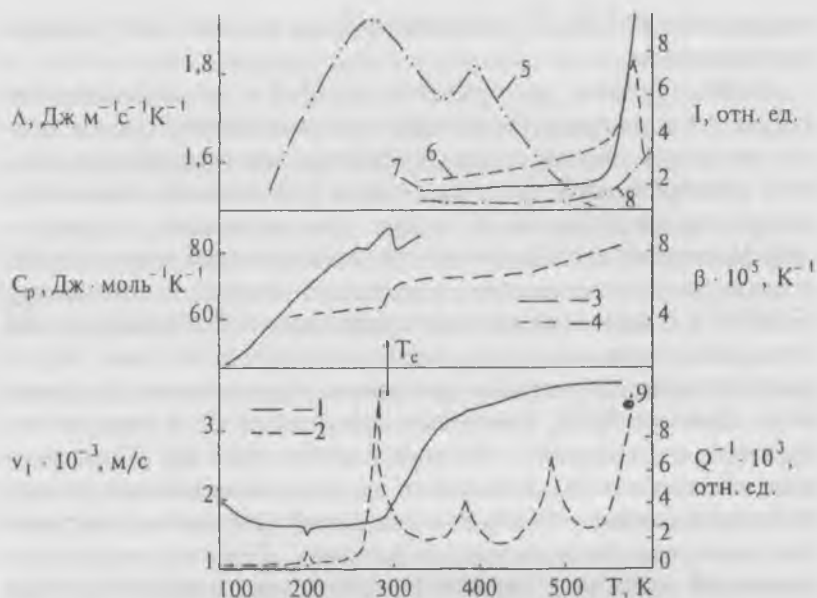
При повторном эксперименте на одном и том же образце азиды серебра (после первого нагревания до 500 К) в акустическом спектре исчезают аномалии  $\nu$  и  $Q^{-1}$ , обусловленные ориентационным ФП. Излом на кривой  $\nu(T)$  сохраняется, но происходит раньше (при 430 К), сама величина скорости заметно меньше. Затухание звука возрастает выше 400 К примерно в 3 раза, а вид аномальной части  $Q^{-1}$  упрощается. Все эти изменения качественно согласуются с представлениями о том, что в  $\text{AgN}_3$  после его нагревания выше  $\sim 475$  К стабилизируется высокотемпературная фаза и накапливаются продукты термораспада (в условиях эксперимента доля разложения вещества составляла  $\sim 30\%$ ). У азиды серебра вблизи ориентационного ФП проявилась еще одна интересная особенность — осцилляции внутреннего трения. Как видно из рис. 3, осцилляции  $Q^{-1}$  носят гармонический характер с периодом  $\sim 4$  мин и амплитудой 2.5 в относительных единицах. Впервые данный эффект описан нами в [8], впоследствии он наблюдался в перхлорате аммония, а также в сверхпроводящей иттрий-бариевой керамике и термохимически восстановленном оксиде кальция [7]. Как оказалось, зарегистрированная особенность  $Q^{-1}$  представляет собой не описанный ранее в литературе эффект нелинейных резонансов.

нансных колебаний образцов в области ФП и носит универсальный характер.

В области низких температур в азиде серебра, начиная с  $T \leq 275$  К, скорость звука падает, что указывает на смягчение его решетки по единому механизму с азидами типа  $\text{KN}_3$ . При этом вблизи 250 К на зависимости  $v(T)$  регистрируется слабовыраженный минимум, причина которого не выяснена.

**3.  $\text{NaN}_3$ .** ФП в азиде натрия, обнаруженный методом ЭПР, в дальнейшем активно изучался [1]. Нами проведены систематические исследования акустических, теплофизических, электрических и диэлектрических свойств  $\text{NaN}_3$  в широком интервале температур, включающем точку ФП ( $T_c \equiv 292.7$  К). Теплоемкость азиды натрия измеряли на прецизионной универсальной низкотемпературной теплофизической установке методом вакуумного адиабатического калориметра (УУНТ), температуру — платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-2А, изготовленным и градуированным во ВНИИФТРИ в интервале 13.81–273.15 К. Вычисление температуры выполнено по стандартной функции  $W_{\text{сст-68}}$ . Теплоемкость калориметра без вещества измеряли в интервале 90–320 К. Методика отработана на температурных зависимостях теплоемкости корунда и бензойной кислоты в интервале 90–273.15 К. При этом отклонение наших данных от стандартных значений теплоемкости указанных веществ не превышало 0.1 %.

На кривой теплоемкости  $\text{NaN}_3$  обнаружена аномалия, детальный вид которой представлен на рис. 4. Отклонение экспериментальных значений теплоемкости от ее регулярно хода наблюдается в интервале 225–296 К. При этом максимум отклонения приходится на 292.7 К и составляет 6.9 %. Температурный ход теплоемкости  $\text{NaN}_3$  в области перехода представляет  $\lambda$ -аномалию и, вызван, по-видимому, процессом упорядочения азид-ионов в кристаллической матрице. Как видно из рисунка, кроме пика теплоемкости наблюдается еще менее выраженный максимум  $C_p$  при 252 К, причина которого в настоящее время неясна. Интегрирование аномальной части теплоемкости исследованного



**Рис. 4.** Температурные изменения скорости (1), затухания звука (2), теплоемкости (3), коэффициента объемного термического расширения (4), теплопроводности (5) и данные масс-спектрального анализа для  $\text{NaN}_3$  (массы: 6 – 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 7 – 28 ( $\text{N}_2$ ), 8 – 44 ( $\text{CO}_2$ ); 9 – момент вспышки).

соединения приводит к следующим значениям энтропии и энтальпии соответственно:  $\Delta S = 0.42$  Дж/(моль·К),  $\Delta H = 112$  Дж/моль. При стандартных условиях теплоемкость азиды натрия составляет  $C_{p,298.15} = 78.20 \pm 0.18$  Дж/моль·К. Температурный коэффициент линейного расширения азиды натрия измерен методом емкостного dilatометра и на его температурной зависимости наблюдается «положительный» скачок в окрестности  $T_c$  (рис. 4).

Теплопроводность поликристаллических образцов  $\text{NaN}_3$  измерена на приборе ИТ-λ-400 в интервале 150–525 К с

погрешностью 5 %. В окрестности  $T_c$  на кривой  $\Lambda(T)$  обнаружен минимум.

Таким образом, акустические ( $v$ ,  $Q^{-1}$ ) и теплофизические ( $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $\Lambda$ ) характеристики азида натрия вблизи  $T_c$  испытывают аномалии. Вместе с тем температурные изменения удельной электрической проводимости и статической диэлектрической проницаемости  $\text{NaN}_3$  при этом не имеют особенностей. На основе комплексного изучения установлено, что ФП в азиде натрия происходит в широком интервале температур ( $\sim 100$  К), с малой энтропией превращения (таблица), глубоким минимумом скорости звука в окрестности точки ФП и фактическим отсутствием гистерезиса при термоциклировании образцов  $\text{NaN}_3$  (смещение максимума  $C_p$  в режиме нагревание—охлаждение составляет всего  $\sim 0.03$  К). Приведенные обстоятельства позволяют классифицировать структурное превращение в  $\text{NaN}_3$  как размытый ФП преимущественно 2-го рода сегнетоупругой природы. Впрочем, микроскопический механизм разупорядочения высокотемпературной фазы данного азида окончательно не установлен. Наиболее вероятным считается вариант, когда концевой атом азота наклоненного азид-иона перескакивает между тремя позициями, которые он занимает с одинаковой степенью заселенности [7]. Незначительные особенности в поведении  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  имеют место вблизи 200 К.

Кроме нерегулярностей в окрестности  $T_c$ , как видно из рис. 4, акустический спектр сложен для всей высокотемпературной фазы  $\text{NaN}_3$ : скорость звука вместо уменьшения с ростом температуры только увеличивается вплоть до воспламенения образца, а кривая  $Q^{-1}(T)$  содержит максимумы при 375, 480 К и резко возрастает при 555 К. Последнее, согласно данным масс-спектрометрии, связано с термическим разложением  $\text{NaN}_3$ . Два других пика  $Q^{-1}$  пока не нашли непротиворечивого объяснения. Можно предположить, что одним из механизмов, ответственных за пик внутреннего трения при 480 К, может быть периодическое изменение концентрации вакансий из-за изменения объема и температуры образца, сопровождающее продольную звуковую

волну. Сравнительно невысокий пик  $Q^{-1}$  при 375 К, возможно, обусловлен следами влаги в образце азида, а также ФП, происходящем на поверхности  $\text{NaN}_3$ :  $\text{Na}_{(\text{ТВ})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{Ж})}$  (температура плавления натрия  $T_{\text{пл}} = 371$  К). Последнее обстоятельство подтверждается скачкообразным изменением силы отдачи в динамическом эффекте в области 370–375 К [7].

Кроме рассмотренных выше аномалий характеристик азиды натрия несомненный интерес вызывает низкотемпературная ветвь кривой теплопроводности этого соединения. Как видно из представленного рис. 4, максимум  $\Lambda(T)$  приходится ~ на 220 К. Изменение теплопроводности с максимумом в области низких температур, обусловленным характером фонон-фононных взаимодействий (нормальными процессами и процессами переброса), типично для ионных кристаллов. Однако для всех изученных стабильных диэлектриков температура максимальной теплопроводности на порядок меньше той, что зарегистрирована нами в азиде натрия. Этот факт пока трудно объяснить и вряд ли он связан с возможностью прохождения температурных волн в твердом теле без затухания (пуазейлевское течение или «второй звук»). Имеется, правда, любопытный результат по химическому взаимодействию азиды натрия с водородом при низких температурах [7]. Методом измерения динамического эффекта и гравиметрическим методом показано, что в условиях нагрева от температуры жидкого азота в области 210–230 К происходит фазовое превращение  $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na}$  в результате реакции



Данные этого эксперимента представлены на рис. 5. Наглядно видно, что при  $T = 210$  К наблюдается резкое увеличение силы отдачи (кривая 1) и уменьшение массы образца (кривая 2). Появление в этих условиях новой фазы — металлического натрия подтверждено данными ЭПР. Визуально наблюдается также голубое окрашивание азиды натрия, затем появляются растущие темные пятна, и при 220 К весь образец темнеет.

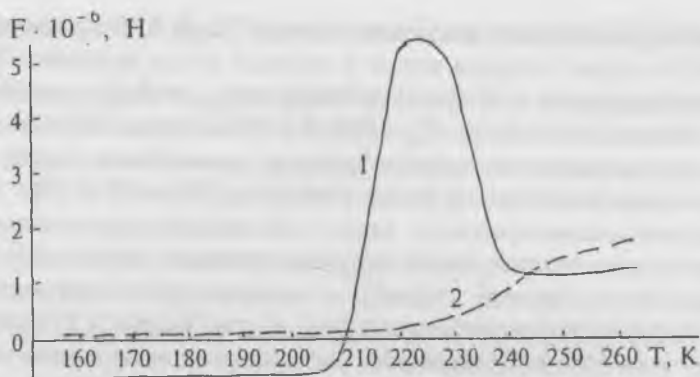


Рис. 5. Температурная зависимость динамического эффекта в ходе реакции  $\text{NaN}_3 + \text{H}$  (1) и уменьшение веса образца (2) [7].

В заключение заметим, что несмотря на коррелированное изменение  $\Lambda(T)$  азиды натрия с его химической стабильностью при низких температурах, в целом температурное поведение этого вещества остается еще далеким от полного понимания.

### Список литературы

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть I. / Пер. с англ. Под ред. Жижина Г. Н. М.: Мир, 1982. 434 с.
2. Energetic materials. V. 1. Physics and chemistry of the inorganic azides. ed. Fair H. D., Walker R. F. N.-Y.—L.: Plenum Press, 1977. 503 p.
3. Беломестных В. Н., Гришева М. Н., Шаров С. Р. Теплоемкость азиды натрия в области полиморфного превращения // Ж. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 503—505.
4. Mueller H. J., Joebstl J. A. High-temperature modification of alkali azides // Z. Kristallogr. 1965. V. 121. № 5. P. 385—391.
5. Rehwald W. The study of structural phase transitions by means of ultrasonics experiments // Adv. Phys. 1973. V. 22. № 6. P. 721—755.
6. Беломестных В. Н., Ботаник А. А. Изменение акустических свойств азиды цезия в области фазового перехода // Физ. тв. тела. 1976. Т. 18. № 1. С. 313—315.

7. Беломестных В. Н., Похолков Ю. П., Ульянов В. Л., Хасанов О. Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск: СГТ, 2001. 228 с.
8. Беломестных В. Н. Ритмический предпереход в азиде серебра // Изв. вузов. Физика. 1983. Т. 26. № 9. С. 124.

# РЕШЕНИЕ ТЕРМОУПРУГИХ ПОЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А. А. Абгарян

## Аннотация

Теоретически рассмотрены температурные и термоупругие поля при выращивании тугоплавких монокристаллов и их влияние на изменения оптической симметрии в кристаллах. Применяется математическое моделирование в трехмерных криволинейных координатах с постановкой замкнутой термоупругой задачи для векторов перемещений в монокристаллах в условиях малых деформаций. Учитывается изменяющийся характер теплофизических коэффициентов материалов от температуры, многослойности структуры среды, нелинейных и нестационарных процессов с произвольными граничными условиями. Полученные результаты в виде графиков полей деформаций, напряжений, перемещений и температуры открывают возможность вычислительного эксперимента для проектирования новых ростовых устройств или усовершенствования существующих. Показано, что нарушения оптической симметрии в кристаллах могут быть устранены.

## Введение

Для применения в современной оптике требуются сапфировые линзы особо крупных размеров диаметром ~1 м. В мировой практике кристаллы  $Al_2O_3$  получают высокого качества с размерами  $18 \times 14 \times 4$  см. Проблемы, которые необходимо решить для получения указанных кристаллов, можно разделить на два связанных между собой направления: первое направление обусловлено влиянием внешних факторов на процесс роста кристаллов, которые являются в основном флуктуациями электромагнитных полей и механических вибраций; второе — влиянием внутренних процессов, изменяющих термоупругие характеристики кристаллов. В насто-

ящей работе рассмотрены проблемы получения кристаллов крупных размеров и рассчитаны температурные и термоупругие волны при выращивании. Математическое моделирование осуществлено в трехмерных криволинейных координатах с учетом изменяющегося характера свойств теплофизических коэффициентов материалов, многослойности структуры среды, нелинейных и нестационарных теплофизических процессов с произвольными граничными условиями. Использован комбинационный численный метод, который апробирован в [1—3], и смоделирован рост монокристаллов по методу Багдасарова [4] для расчета характеристик нагревателей методом вычислительного эксперимента.

### Постановка задачи

Обзор теоретических и экспериментальных исследований [5—8] показывает, что при выращивании кристаллов важнейшей проблемой по увеличению их геометрических размеров является устранение всяких дефектов, например внутренних трещин, дислокаций, неоднородностей, областей высокой концентрации [7, 8]. Указанные «технические» дефекты существуют независимо от способов выращивания кристаллов. Цель настоящей работы — выявление причин изменений оптической симметрии в кристаллах и их влияния на изменение геометрии, что принципиально при решении проблемы выращивания крупных кристаллов. Оптическая симметрия выражается уравнением вектора Пойтинга  $S$  [9], в котором заключены два вышеуказанных направления — влияние внешних и внутренних факторов:

$$S = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re} [E \times B] - \frac{\omega}{16\pi} \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial k} E_i^* E_k. \quad (1)$$

Здесь  $E$  и  $B$  имеют комплексный вид;  $c$  — скорость света,  $\omega$  — частота,  $k$  — волновой вектор,  $\varepsilon_{ik}$  — тензор диэлектрической проницаемости, который при деформациях имеет вид:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon^{(0)}\delta_{ik} + \alpha_1 u_{ik} + \alpha_2 u_{ij}\delta_{ik}, \quad (2)$$

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — упругооптические постоянные,  $\delta_{ik}$  — единичный тензор. Отметим, что оптические свойства кристалла зависят, в первую очередь, от симметрии  $\varepsilon_{ik}$  [9], который, в свою очередь, зависит от деформаций, напряжений и смещений, т. е. от термоупругих свойств кристалла. Изменение деформационной энергии в итоге приводит к возникновению дислокаций. Таким образом, необходимо добиться технического уровня сохранения высокой степени стабильности оптической симметрии по всему объему кристалла. Известно, что в ростовых устройствах горизонтального или вертикального типов, получают необходимый градиент температуры на фронте кристаллизации путем механического движения, который и является причиной возникающих флуктуаций электромагнитных полей. На рис. 1 представлен вектор Пойтинга  $S$  [9] с иллюстрацией взаимного расположения всех векторов в кристалле ( $E$  и  $D$  — напряженность и индукция электрического поля,  $H$  — напряженность магнитного поля).

Соотношения характеристик, показанные на рис. 1, изменяются со временем, а значение угла  $\beta$  при этом определяется отношением  $\partial\varepsilon_{ik}/\partial k$ . Первая составляющая правой части уравнения (1) показывает, что изменения оптической симметрии связаны с изменением электромагнитных полей и при выращивании кристаллов в ростовых установках с подвижной платформой неизбежны, т. е. такие установки принципиально непригодны для получения кристаллов особо крупных размеров. Вторая составляющая правой части уравнения (1) отражает функциональную связь с термоупругими характеристиками. Актуаль-

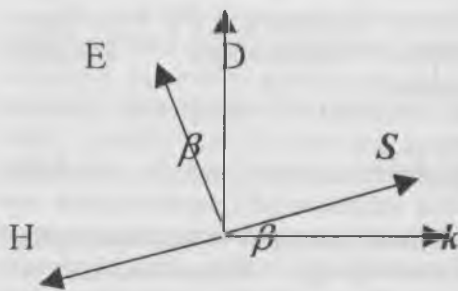


Рис. 1.

не являются для получения кристаллов особо крупных размеров. Вторая составляющая правой части уравнения (1) отражает функциональную связь с термоупругими характеристиками. Актуаль-

ной проблемой являются разработка новых методов выращивания кристаллов на неподвижной платформе и возможность управления полями деформаций. В настоящее время существуют методы выращивания кристаллов на неподвижной платформе со «средним» температурным режимом, однако и в этом случае указанная цель не достигается, поскольку не решаются две вышеупомянутые проблемы одновременно и изменения оптической симметрии остаются неизбежными. Волновой метод [1–3] отличается от существующих «неподвижных» вариантов, например от «зонных плавок», тем, что движущей силой в процессе кристаллизации является импульс пульсаций температуры на фронте в виде бегущей волны. Импульс пульсаций температуры энергетически эквивалентен градиенту температуры, который возникает при горизонтальных и вертикальных способах как результат механических движений. В уравнении (1) указаны медленно изменяющиеся пространственные параметры, которые косвенно описываются функцией взаимосвязанных физических величин, претерпевающих изменения во времени:  $\varepsilon_{ijk}(T, x, y, z, t)$  — деформация,  $u_{ijk}(T, x, y, z, t)$  — перемещение,  $\sigma_{ijk}(T, x, y, z, t)$  — напряжение,  $T(x, y, z, t)$  — температура. Уравнение (1) также показывает необходимость учета влияния теплоупругих величин на оптическую симметрию. Связь энергии дислокаций с флуктуационной энергией деформаций в кристаллах необходимо использовать в расчетах, как показано в [10]. Градиент температуры на фронте кристаллизации подчиняется закону второго начала термодинамики и является медленно изменяющимся параметром циклического процесса.

При проектировании вакуумной камеры с нагревателями для выращивания монокристаллов как существующими известными способами, так и новым волновым методом необходимо использовать математический аппарат для решения оптимизационных задач по конструкционным параметрам. Так как данная задача не может быть решена ни экспериментально, ни другими способами, для ее решения необходимо применять метод вычислительного эксперимента по

анализу температурных и термоупругих полей. Расчеты по проектированию конструкционных параметров нагревателей должны проводиться с учетом формирования температурных полей в кристалле. Поля температур должны быть сформированы с учетом полей деформаций, перемещений и напряжений в кристалле. Это означает, что математическое моделирование и расчеты должны проводиться по единому временному фактору для всех уравнений, входящих в систему. Допускается моделирование с симметричными нагревателями, но с прямоугольной геометрией. Необходимые уравнения теплопроводности и термоупругости выражаются как

$$\sigma_{ij} + F_i = \rho \cdot \ddot{u}_i; \quad (3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \left[ \nu \frac{\sigma_{kk}}{E} - \alpha_T (T - T_0) \right] \cdot \delta_{ij}; \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij} = 0.5 (u_{ij} + u_{ji}); \quad (5)$$

$$\rho \cdot C(T) \cdot \dot{T} = [K(T) \cdot T_k]_k. \quad (6)$$

В данной математической постановке задачи коэффициенты физических характеристик материалов зависят от значений температуры, и их аналитические выражения получены благодаря экспериментальным данным [11]. Решение уравнений (3)–(6) осуществляется в трехмерных криволинейных координатах с постановкой замкнутой термоупругой задачи для данных векторов в монокристаллах в условиях малых деформаций, с учетом временного фактора, многослойности среды и зависимости теплофизических коэффициентов материалов от температуры, нелинейных и нестационарных теплофизических процессов с произвольными граничными условиями. Исследуемая система состоит из вольфрамового нагревателя, молибденового тигля,  $Al_2O_3$  и вакуума (кристалл  $Al_2O_3$  рассматривается в твердом состоянии). Уравнение (3) — это второй закон Ньютона для трех компонентов вектора перемещений  $u_i$ . Уравнение (4) — закон Гука для тензора деформации, (5) — уравнение взаи-

мосвязи тензора деформаций с вектором перемещений, (6) — уравнение теплопроводности,  $i$  и  $j$  — индексы трехмерного пространства  $i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3$ . Тензоры напряжений  $\sigma_{ij}$  и деформации  $\varepsilon_{ij}$  имеют вид соответствующих матриц размерности  $3 \times 3$ ,  $\delta_{ij}$  — единичная матрица,  $i = 1$  соответствует оси  $x$ ,  $i = 2$  —  $y$ ,  $i = 3$  —  $z$ . Повторяющийся индекс означает суммирование, но  $\sigma_{12} = \sigma_{21}$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ ,  $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ , поскольку тензоры напряжений и деформаций симметричны. Аналогично:  $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ ,  $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$ ,  $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}$ ;  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $E$  — модуль Юнга;  $\alpha_T$  — коэффициент объемного расширения;  $\rho$  — плотность материала при  $20^\circ\text{C}$ ;  $F_i$  — сила, действующая на материал;  $C(T)$  — теплоемкость;  $K(T)$  — удельная теплопроводность;  $T_0$  — начальная температура.

Для перехода к безразмерным переменным введены следующие обозначения:  $T_{\min} = T_0$  — минимальная температура в системе;  $T_{\max}$  — максимальная температура в системе;  $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$  — перепад температур в системе;  $\theta = (T - T_{\min})/\Delta T$  — безразмерная температура;  $C_{\max}$  — максимальная теплоемкость;  $K_{\max}$  — максимальный коэффициент теплопроводности;  $C(\theta) = C(T)/C_{\max}$  — безразмерная теплоемкость;  $K(\theta) = K(T)/K_{\max}$  — безразмерный коэффициент теплопроводности ( $0 \leq \theta \leq 1$ ),  $V = K_{\max}/C_{\max}L$  характеризует скорость в системе [см/с];  $T_m = L/V = C_{\max}L^2/K_{\max}$  характеризует время [с],  $x = X/L$ ,  $y = Y/L$ ,  $z = Z/L$  — безразмерные координаты,  $\tau = t/T_m$  — безразмерное время,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}/E$  — безразмерный тензор напряжений,  $u_i = u_i/L$  — безразмерный тензор смещений;  $F_{\max}$  — максимальная сила, действующая в системе. Для решения уравнений (3)–(6) необходимы начальные распределения температур  $\theta_n = \theta(X, Y, Z)$ , вектора перемещений  $u_{1n} = u_1(X, Y, Z)$ ,  $u_{2n} = u_2(X, Y, Z)$ ,  $u_{3n} = u_3(X, Y, Z)$  и граничные условия перемещений на свободной поверхности:

$$\frac{\partial u_1}{\partial n} = \frac{\partial u_2}{\partial n} = u_3 = 0, \quad (7)$$

где  $n = (e_x \cos \alpha + e_y \cos \beta + e_z \cos \gamma)$  — вектор нормали к поверхностям. Граничные условия для температуры  $\theta$  принимаются первого рода:  $\theta = \theta_r$ . Для перемещений на твердой

поверхности имеем  $u_i = 0$ . На свободной поверхности кристалла напряжение будет  $\sigma_{ij} \cdot n_j = 0$ , а при замене напряжений на перемещения получается

$$\left[ \frac{1}{1+\nu} \frac{u_{ij} + u_{ji}}{2} + \frac{1}{1-2\nu} \left( \frac{\nu}{1+\nu} u_{kk} - \alpha_T \Delta T \cdot \theta \right) \delta_{ij} \right] \cdot n_j = 0. \quad (8)$$

Условия сшивки для температур имеют вид:

$$\begin{aligned} T_1(x, y, z) |_{x=x_1} &= T_2(x, y, z) |_{x=x_1}; \\ \left( K_1(T_1) \cdot \frac{\partial T_1}{\partial \chi} \right) \Big|_{x=x_1} &= \left( K_2(T_2) \cdot \frac{\partial T_2}{\partial \chi} \right) \Big|_{x=x_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Введены локальные координаты  $\chi, \upsilon, \lambda$ , которые являются производными от  $x, y, z$ . Для полной постановки задачи требуются граничные условия [12], имеющие обобщенный вид:

$$\mu \left( K(T) \frac{\partial T}{\partial \chi} - \varepsilon_G \sigma_G [T^4 - T_G^4] |_{\chi \in G} \right) \Big|_{\chi \in G} = \delta_G - \alpha_G T, \quad (10)$$

где  $\chi_i \in \bar{\chi} = \{X, Y, Z\} \in G$ ,  $\mu = \{1, 0\}$ . Излучения от нагревателей учитываются по закону  $\varepsilon_1 \sigma (T_1^4 - T_0^4)$ , где  $\sigma$  — постоянная Стефана-Больцмана. Переотраженные излучения

$$\int_{4\pi} I(r, \Omega, t) \frac{\cos \Omega}{\Omega} d\Omega$$

по телесному углу  $\Omega$  зависят от степени черноты стенок. Экспериментально можно добиться маленькой величины данного интеграла, и в данной задаче он не учитывается. Распределение температуры на торцах камеры и между нагревателями представляется:

$$T(x, y, z) = 0.9 \exp \left[ -\ln 0.9 \left( \frac{2}{\Delta} (x-b)^2 \right) \right], \quad (11)$$

где  $b = 1.2$  см — толщина вольфрама,

$$T(x, y, z) = 0.8 \exp \left[ -\ln 0.8 \left( \left( y - \frac{L_y}{2} \right)^2 + \left( z - \frac{L_z}{2} \right)^2 \right) \right]. \quad (12)$$

Кристалл нагревается со всех шести сторон. Для твердого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеем  $E = 4.97 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>;  $\alpha = 9.03 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>;  $\rho = 3.98$  г/см<sup>3</sup>.

Рассматривается кристалл  $8 \times 4 \times 3$  см и экспериментальные значения  $T_{\min} = 1845^\circ\text{C}$ ;  $T_{\max} = 1910^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T = T_{\max} - T_{\min} = 65^\circ\text{C}$ ;

$$L = \Delta L = 3 \text{ см}; \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{E}; \quad u_i = \frac{u_i}{\Delta L}; \quad F_i = \frac{F_i}{F_{\max}}; \quad \theta = \frac{(T - T_{\min})}{\Delta T};$$

$$RR_1 = 0.2224 \cdot 10^{-16}; \quad RR_2 = 2; \quad RR_3 = 0.02709; \quad RR_4 = 0;$$

$$u_{\min} = 0.317 \text{ мкм}; \quad u_{\max} = 7.6 \text{ мкм}; \quad \epsilon_{kk\min} = -4.8 \cdot 10^{-4};$$

$$\sigma_{kk\max} = -3.13 \cdot 10^{-2}.$$

С помощью экспериментальных результатов [11] и программного пакета Matlab получаются аналитические выражения для вольфрама и сапфира соответственно:

$$\begin{aligned} K(T) &= 129.7 (1 - 1.21 \cdot 10^{-4} \cdot T); \\ C(T) &= 131.9 (1 + 1.96 \cdot 10^{-4} \cdot T). \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} K(T)(\text{Al}_2\text{O}_3) &= 213.4 (1 - 5.9 \cdot 10^{-4} \cdot T); \\ C(T)(\text{Al}_2\text{O}_3) &= 106.7 (1 + 1.13 \cdot 10^{-4} \cdot T). \end{aligned} \quad (14)$$

### Метод решения

Для численного решения системы уравнений (3)–(6) применяется комбинационный численный метод (КЧМ), содержащий в себе свойства методов конечных элементов и конечных разностей. Суть КЧМ заключается в том, что используется двухшаговое построение разностной схемы, где вначале строится разностная сетка, а потом около каждой точки строятся конечные элементы, внутри которых уравнения моделируются в разностную схему. Раскрывая формулы связи между глобальными и локальными координатами конечного элемента, строят разностные уравнения, зависящие

только от первоначальных глобальных координат сетки. Использование конечных элементов позволяет построить однопериодные разностные уравнения для различных типов точек: граничных, шивных, внутренних и точек шивки. Построенные разностные нелинейные уравнения линеаризируются методом Ньютона, позволяющим получить решения с заданной точностью, где матрица системы линейных алгебраических уравнений сильно разрежена. Для эффективной обработки матриц применяется метод ORTHOMIN, который позволяет упростить вычислительный процесс систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Построение криволинейной сетки осуществляется методом Кука [13]. Внутренние точки кубов обозначаются  $W = \{(x, y, z)_{(i,j,k)}\}$ , точки шивки  $Q = \{(x, y, z)_{(i,j,k)}\}$ . Через них проходят границы материалов и внешние границы с точками  $G = \{(x, y, z)_{(i,j,k)}\}$ . Вычислительный аппарат строится независимо от геометрической формы рассматриваемой области.  $\xi, \eta, \zeta$  — локальные координаты равномерной ячейки [ $x = f(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $y = g(\xi, \eta, \zeta)$ ,  $z = h(\xi, \eta, \zeta)$ ], они изменяются от  $-1$  до  $1$ . Преобразование функций, входящих в систему уравнений (3)–(6), имеет вид:

$$\int_v C(\theta) \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} dv - \int_s CRT^g \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi^g} ds = 0. \quad (15)$$

где  $CRT^g = K(\theta) \cdot \frac{\partial \xi^g}{\partial x_p} \cdot n_p$ ;  $n_p$  — вектор нормали к поверхностям, откуда:

$$8 \left( JV \cdot C(\theta)^s \cdot \frac{\theta^{(s+1)} - \theta^s}{\tau} \right)_{i,j,k} - 4 \sum_{m>1}^6 \left( JS \cdot (CRT^g)^{(s)} \cdot \frac{\partial \theta^{(s+1)}}{\partial \xi^g} \right)_m = 0. \quad (16)$$

Здесь  $S$  — номер итерации Ньютона;  $JV$  — якобиан отображения криволинейной шестигранной призмы на куб;  $JS$  — якобиан отображения криволинейной четырехугольной поверхности на квадрат;  $m = 1, \dots, 6$  — индекс поверхностей, окружающих точку  $[i, j, k]$ . Полученные выражения для  $\theta^{s+1}$  подставляются в соответствующие уравнения. Применение

той же процедуры позволяет получить уравнения для перемещений в виде:

$$\int_v \frac{RR_1}{\tau^2} \cdot u_l^{(s+1)} dv - \int_s CRM_{lr}^g \cdot \frac{\partial u_r^{(s1)}}{\partial \xi_s^g} ds - FM_l = 0, \quad (17)$$

где

$$FM_l = \int_{\theta} \left[ RR_4 \cdot F_l + RR_1 \frac{2u_l^s - u_l^{s-1}}{\tau^2} \right] d\theta; \quad (18)$$

$$CRM_{lr}^g = \delta_{lr} \cdot \frac{\partial \xi_s^g}{\partial \chi_r} \cdot n_p + RR_2 \cdot \frac{\partial \xi_s^g}{\partial \chi_r} \cdot n_l; \quad (19)$$

$$\ddot{u}_l = \frac{u_l^{s+1} - 2 \cdot u_l^s + u_l^{s-1}}{\tau^2}. \quad (20)$$

Откуда:

$$[FM]_{i,j,k} = 8 \left[ |JV| \cdot \left( RR_4 \cdot F_l + RR_1 \frac{2u_l^s - u_l^{s-1}}{\tau^2} \right) \right]_{i,j,k} \quad (21)$$

Далее:

$$8 \left( |JV| \frac{RR_1}{\tau^2} u_l^{s+1} \right)_{i,j,k} - 4 \sum_{m=1}^6 \left( |JV| CRM_l^g \frac{\partial u_r^{s1}}{\partial \xi_s^g} \right)_m - [FM]_{i,j,k} = 0, \quad (22)$$

где  $[l, g, r] \equiv [i, j, k]$ . Аппроксимация граничных условий расписывается так же, как при теплопроводности. Применяется процедура линеаризации по Ньютону, которая приводит к системе линейных алгебраических уравнений:

$$A^s \cdot \delta \theta^{s+1} = -F^s; \quad (23)$$

$$\delta \theta^{s+1} = \theta^{s+1} - \theta^s, \quad (24)$$

где  $A^s$  — матрица Якоби,  $F^s$  — вектор правой части. Суть решения систему СЛАУ (23), (24) методом ORTHOMIN заключается в том, что берется начальное приближение  $X_0$ , вычисляется разность между правой частью и умножается на матрицу начального приближения, полученный вектор умножается на обратное разложение Холлеского. В результате получается вектор-невязка ( $r$ ) для начального приближения, после вычисляется коэффициент приращения альфа и новое приближение, а также новый вектор-невязка ( $r$ ). Если вектор-невязка меньше заданной погрешности (в данном случае  $\epsilon \sim 10^{-(3+4)}$ ), то процесс прекращается, и полученное приближение объявляется решением системы уравнений. Если вектор-невязка больше погрешности, то вычисляется новая правая часть и коэффициент  $Z$ , тем самым мы можем вычислить коэффициент приращения для нового приближения. Вычислительный процесс циклически повторяется до тех пор, пока вектор-невязка не станет меньше заданной величины, т. е. пока не установится условие:  $\max|\delta\theta^{s+1}/\theta^s| \leq \epsilon$ , порядок СЛАУ (23), (24) равен  $N$ , где  $N$  — число узлов сетки. СЛАУ решается следующим методом:

$$\begin{aligned}
 A \cdot X &= F; \\
 \check{r} &= F - AX_0; \\
 r_0 &= (\check{L} \cdot \check{U})^{-1} \cdot \check{r}; \\
 P_0 &= r_0; \\
 Z_0 &= (\check{L} \cdot \check{U})^{-1} \cdot A \cdot P_0; \\
 \gamma &= (Z^{(m)}, Z^{(m)}); \\
 \alpha^{(m)} &= \frac{(r^{(m)}, Z^{(m)})}{\gamma}; \\
 X^{(m+1)} &= X^{(m)} + \alpha^{(m)} \cdot P^{(m)}; \\
 r^{(m+1)} &= r^{(m)} - \alpha^{(m)} \cdot Z^{(m)}; \\
 F &= (\check{L} \cdot \check{U})^{-1} \cdot A \cdot r^{(m+1)};
 \end{aligned} \tag{25}$$

$$\beta^{(m)} = - \frac{(F, Z^{(m)})}{\gamma};$$

$$P^{(m+1)} = r^{(m+1)} + \beta^{(m)} \cdot P^{(m)};$$

$$Z^{(m+1)} = F + \beta^{(m)} \cdot P^{(m)},$$

где  $\tilde{L}$ ,  $\tilde{U}$  — соответственно нижняя и верхняя треугольные матрицы разложения матрицы  $A$  по множеству ненулевых элементов. Метод имеет вычислительную сложность  $O(\sqrt{N})$ . Для сходимости процесса по методу ORTHOMIN необходимо иметь диагональное преобладание неотрицательных элементов в матрице  $A$ . Данная методика обеспечивает устойчивость и быструю сходимость решений.

Уравнения теплопроводности и термоупругости решаются совместно с векторами перемещений  $u_i^{(s+1)}$ . Тогда линеаризация по Ньютону приводит к СЛАУ:

$$A^s \cdot \delta u_i^{s+1} = -F^s; \quad (26)$$

$$\delta u_i^{s+1} = u_i^{s+1} - u_i^s, \quad (27)$$

где  $A^s$  и  $F^s$  определяются, как и выше. Порядок СЛАУ равен  $3N$ . После определения  $u^{s+1}$  проводится перестройка и регуляризация разностной сетки, чтобы не допустить сильного искажения разностной сетки. После этого проводится интерполяция температур и векторов перемещений —  $\theta^{s+1}$ ,  $u_l^{s+1}$ ,  $u_l^s$ ,  $l = 1, 2, 3$  на новую сетку. Из уравнения (5) легко определяется тензор деформаций  $\varepsilon_{lg}$ . Интегрируя (5) по ячейке  $V$  и используя формулы интегрирования последовательно для объемных и поверхностных интегралов, получим:

$$\int_v \varepsilon_{lg} dv = 0.5 \cdot \int_s (u_l n_g + u_g n_l) ds, \quad (28)$$

откуда:

$$4 \cdot (JV) \cdot \varepsilon_{lg} = \sum_{m=1}^6 [JV] \cdot (u_l n_g + u_g n_l) \Big|_m. \quad (29)$$

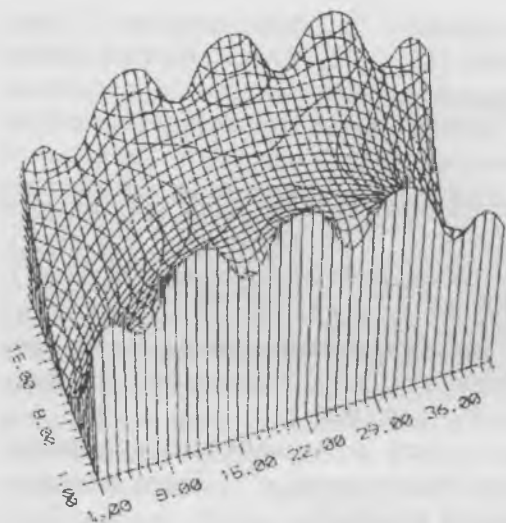


Рис. 2. Температурное поле в кристалле сапфира по  $XY$  ( $Z = k6$ ).

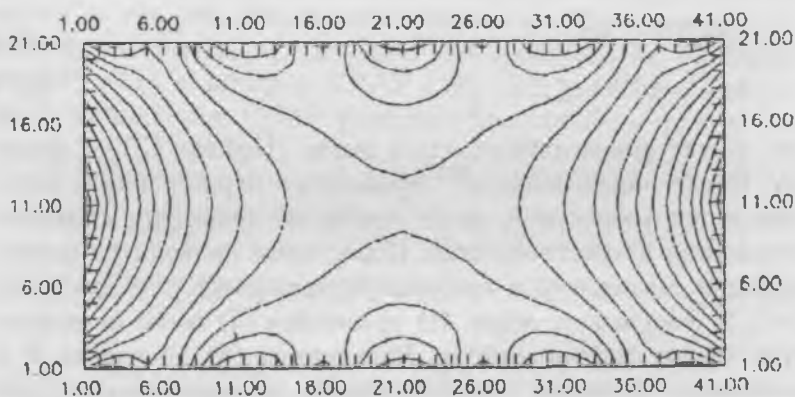
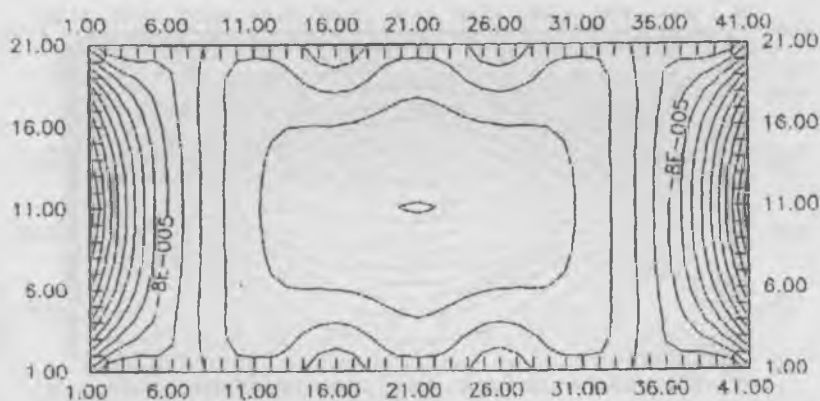
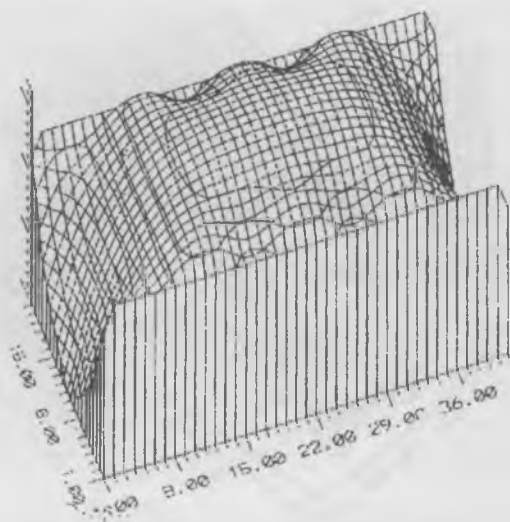


Рис. 3. Изолинии температур в кристалле сапфира по  $XY$  ( $Z = k6$ ).

Так определяется тензор деформаций для регулярных точек сетки. Граничные точки для уравнения (5) расписываются с помощью формул одностороннего дифференцирования. Для всех компонентов тензоры напряжения  $\sigma_{ij}$  определяются по формуле (3). Результаты решений уравнений (3)–(6) иллю-

**Рис. 4.** Поле деформации по компоненту  $\epsilon_{11}$  в сапфире.



**Рис. 5.** Изолинии деформаций по компоненту  $\epsilon_{11}$  в сапфире.

стрируют рис. 2–11. На рис. 3 изображено распределение значений температур в виде изолиний на срезе  $Z = kb$  по координатам  $XU$ , а рис. 2 является его 3-мерным изображением. На рис. 5, 7, 9, 11 изображены распределения термоупругих характеристик в виде изолиний по координатам  $XU$ , и

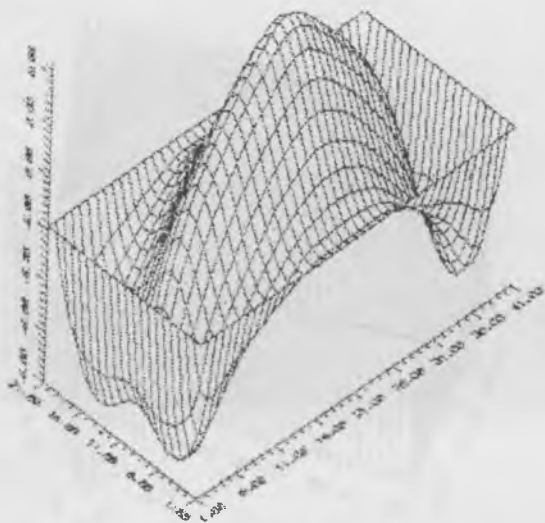


Рис. 6. Поле вектора перемещений по  $u_{11}$  в кристалле сапфира.

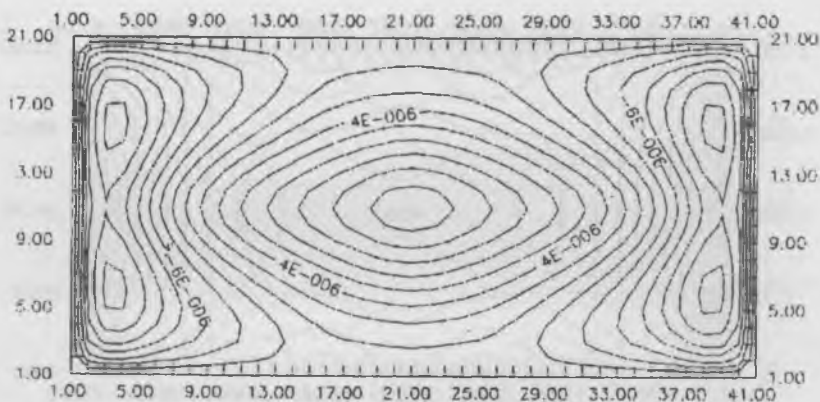


Рис. 7. Изолинии вектора перемещений по  $u_{11}$  в кристалле сапфира.

их трехмерные изображения представлены на рис. 4, 6, 8, 10. Здесь имеет место качественный анализ расчетов, поскольку в данной работе количественный анализ не рассматривается. На рис. 7 показан эллипсоидный вид изолиний перемещений в кристалле сапфира, соответствующий  $\beta \neq \text{const}$

Рис. 8. Поля вектора перемещений по  $u_{22}$  в кристалле сапфира.

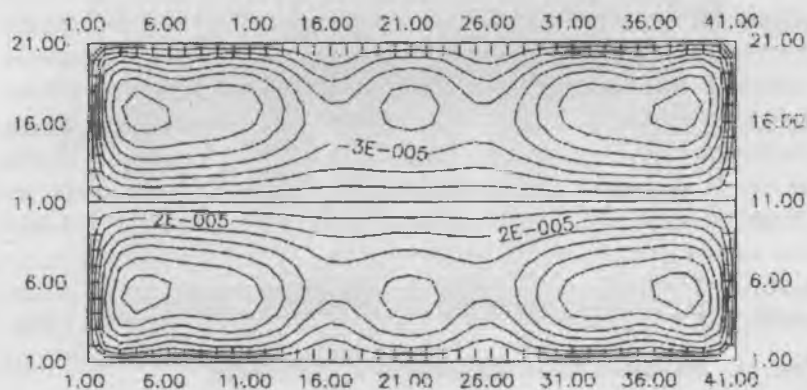
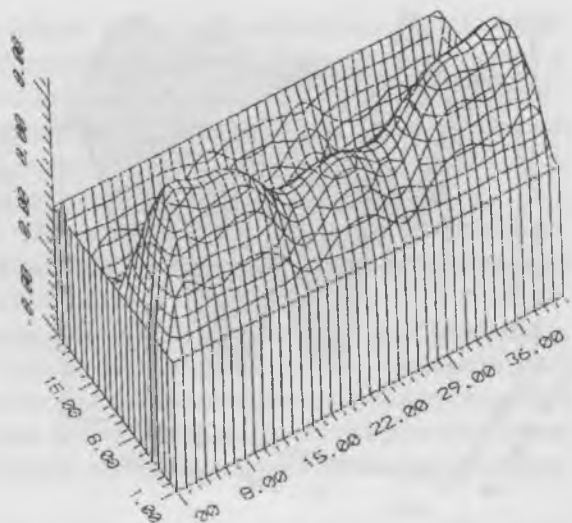


Рис. 9. Изолинии вектора перемещений по  $u_{22}$  в кристалле сапфира.

(рис. 1), что означает изменение оптической симметрии. Чтобы значение  $\beta = \text{const}$ , необходимо получить распределения в виде кругов вместо эллипсоидов методом вычислительного эксперимента.

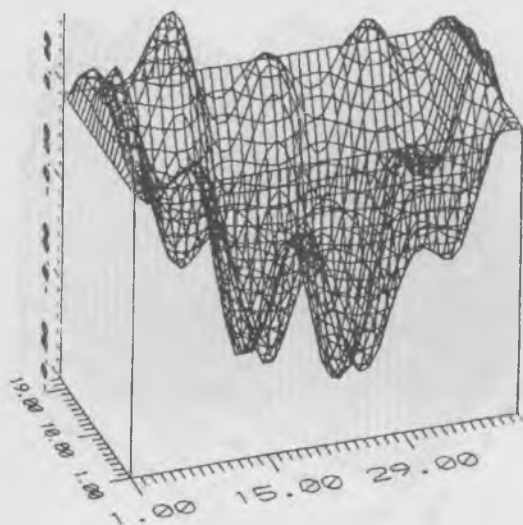


Рис. 10. Поля напряжений  $\sigma_{22}$  в сапфире.

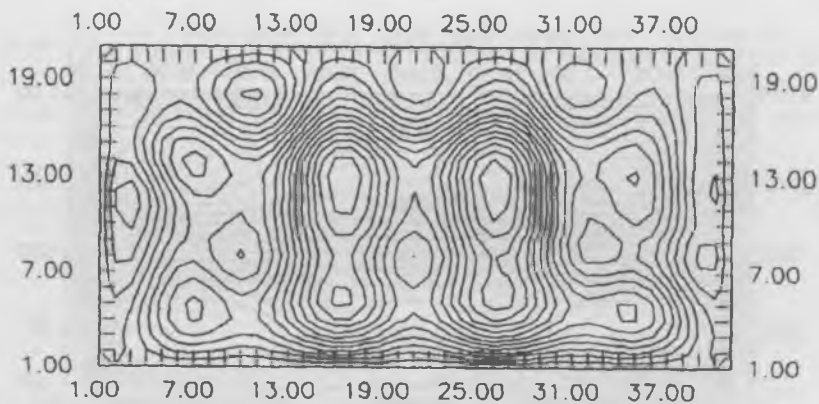


Рис. 11. Изолинии полей напряжений  $\sigma_{22}$  в сапфире.

### Заклучение

Сравнительный анализ процесса импульсного взаимодействия энергии с веществом [3] открывает возможность технологической реализации волнового метода. Разработан математический аппарат с вычислительным программным обес-

печением для расчетов полей температуры, напряжений, перемещений и деформаций в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в других кристаллах в трехмерных криволинейных координатах с учетом изменяющегося характера свойств теплофизических коэффициентов материалов от температуры, нелинейных и нестационарных процессов с произвольными граничными условиями.

Смоделирована четырехмерная задача в координатах  $(x, y, z, t)$  для выращивания монокристаллов, где одновременно рассмотрены температурные и термоупругие поля в кристалле (система уравнений (3)–(6)), тогда как, например, Г. Мюллер [14] и другие моделируют только температурные поля. Данная физическая постановка задачи может являться единственным путем реализации идеи регулирования оптических осей кристалла методом вычислительного эксперимента.

Установлено, что основной причиной невозможности получения сапфиров особо крупных размеров является нарушение оптической симметрии в кристаллах при их росте. Показано, что для решения проблемы получения кристаллов особо крупных размеров требуются новые методы выращивания кристаллов на неподвижной платформе. Волновой метод позволит решить проблемы, связанные с выращиванием кристаллов больших и произвольных размеров, а также повысить их качество. При этом возможно управление оптической симметрией путем контроля за температурными полями, который осуществляется через ПК с обратной связью между температурными полями и изменяющимися деформационными полями в кристаллах.

### Список литературы

1. Абгарян А. А. Численное моделирование термоупругих напряжений в кристаллах на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в трехмерных криволинейных координатах // Оптическая техника. Вестник Росс., Укр... отделений и национальных комитетов SPIE. 1995. Т. 7. № 3. С. 29–32.
2. Abgarian A. H. Simulation Of Temperature And Thermoelastic Fields In The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Crystal For The Set-Up Wave Method CGT // First Int.

- School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16. P. 751-752.
3. Абгарян А. А. Температурные пульсации в многослойных материалах анодов электронно-лучевых систем // Математическое моделирование. 1998. Т. 10. № 4. С. 23-29.
  4. Багдасаров Х. С. Синтез крупных монокристаллов корунда. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974. С. 20-35.
  5. Scheel H. J. Control of growth modes and in epitaxy from the vapor phase and from the liquid phase // First Int. School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16. P. 480-496.
  6. Abe T. History and future of silicon crystal growth // First Int. School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16, P. 66-86.
  7. Klapper H. Methods of structural characterization for technological important crystals // First Int. School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16. P. 46-66.
  8. Schmid F., Khattak Ch. P. Sapphire crystal growth technology using heat exchanger method (HEM)<sup>TM</sup> // First Int. School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16. P. 592-608.
  9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 620.
  10. Cottrell A. H. Dislocation and Plastic Flow in Crystals. Oxford University Press, Fair Lawn, New Jersey, 1953. P. 38.
  11. Touloukian Y. S., Vyaso E. H. Specific heat. Metallic elements and alloys. «Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials», Handbook IFI/Plenum Data Corp. N. Y. W. 1970. V. 4. P. 10.
  12. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука. 1983. С. 616.
  13. Cook W. A. Body oriented (natural) co-ordinates for generating three-dimensional meshes // Int. Journal for Numerical Method in Eng. 1974. V. 8. P. 27-43.
  14. Muller G. Growth of Low EPD-GaAs by the Vertical Gradient Freeze Method First Int. School on Crystal Growth Technology ISCGT-1. Beatenberg, Switzerland, 1998, September 5-16. P. 354-366.

# МЕХАНИЗМ НЕСОРАЗМЕРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ В СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Л. Е. Сошников, В. М. Трухан, Л. К. Орлик

Измеренные значения диэлектрической проницаемости вдоль и перпендикулярно оси  $c$  обнаруживают характерную для слоистых кристаллов анизотропию  $\epsilon_0(E \perp c) > \epsilon_0(E \parallel c)$ , обусловленную вкладом ИК-активных решеточных колебаний. В то же время аномальное смягчение испытывает внутрислоевой упругий модуль  $C_{11}$ , что может являться предвестником структурных искажений, имеющих характер несоизмеримой сверхструктурной модуляции кристаллической решетки. В рамках схемы «состав—структура—свойства» рассматривается механизм возникновения несоразмерной фазы в дифосфидах кадмия и цинка.

## Введение

Многие соединения типа  $MX_2$  кристаллизуются в виде слоистых структур с различными видами связи и организации слоев. Вследствие анизотропного окружения атомов физические и химические свойства таких структур достаточно необычны, для них характерны анизотропии электропроводности, диэлектрической проницаемости, колебаний решетки и упругих постоянных. У многих из слоистых соединений обнаруживаются дефекты упаковки, политипизм и решеточные искажения. И если в металлических кристаллах решеточные искажения обычно рассматриваются в рамках модели волны зарядовой плотности, где искажения вызываются электронами проводимости, то в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах искажения могут носить характер несоразмерной сверхструктурной модуляции решетки.

По формуле  $A^2B_5$  в системах цинк—фосфор и кадмий—фосфор образуются две модификации дифосфида кадмия  $CdP_2$  (орторомбическая  $\alpha$ - $CdP_2$  и тетрагональная  $\beta$ - $CdP_2$ ), а также две модификации дифосфида цинка (тетрагональная  $\alpha$ - $ZnP_2$  и моноклинная  $\beta$ - $ZnP_2$ ). Структура кристаллов

характеризуется тетраэдрической координацией атомов. Атомы металла М находятся в центре искаженного тетраэдра из атомов фосфора Р и соединяют цепочки фосфора в объемную трехмерную структуру.

В кристаллах дифосфидов наблюдается несоразмерная фаза с периодом сверхструктуры порядка 60 нм, что значительно превышает размеры элементарной ячейки  $c \approx 2$  нм вдоль оси симметрии 4-го порядка [1, 2]. Период сверхструктуры уменьшается от 60 нм при 80 К до 20 нм при 400 К, быстро изменяясь в области с близким к нулю значением коэффициента термического расширения (плато) и оставаясь почти постоянным в областях с обычным тепловым расширением. Это позволяет определить как несоразмерную фазу в области «плато» и как соразмерную — в интервалах между ними и сделать вывод о существовании в монокристаллах дифосфидов кадмия и цинка «дьявольской лестницы» [3].

С другой стороны, анализ оптических спектров [4] привел к представлениям о слоевых пакетах в кристаллах и о слабом влиянии атомов металла на колебания фосфорных цепей, что, в общем, говорит о меньшей силе химической связи металл—фосфор (М—Р) по сравнению со связью фосфор—фосфор (Р—Р). Элементарная ячейка кристаллов дифосфидов состоит из слоев, повернутых друг относительно друга на  $90^\circ$ . Последовательность упаковки слоев часто нарушается, и можно наблюдать мультиплеты из шести, реже — пяти слоев. Нарушение последовательности упаковки влечет за собой образование политипов в кристалле. Близость или кратность параметров элементарных ячеек различных модификаций приводит к тому, что в кристалле одной модификации можно наблюдать локально микрофазы другой [1].

### Экспериментальные результаты

Упругие свойства дифосфидов цинка и кадмия исследовались путем измерений скорости ультразвука вдоль крис-

Таблица 1

Скорости звука  $V_{k\ell m}^{jk}$  \* в  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>  
при комнатной ( $T_{комн} = 300$  К) температуре в единицах  $10^3$  м/с

Соединение	$V_{100}^{100}$	$V_{001}^{001}$	$V_{001}^{100}$	$V_{100}^{010}$	$V_{110}^{110}$	$V_{110}^{110}$
$\beta$ -CdP <sub>2</sub>	4.340	4.878	2.506	2.699	—	4.671
$\alpha$ -ZnP <sub>2</sub>	5.394	5.742	3.494	3.852	2.780	5.811

Примечание. \*Нижиний индекс означает направление волнового вектора упругой волны, верхний — направление вектора поляризации.

таллографических направлений [001], [100] и [110] совершенных монокристаллических образцов. Образцы имели форму параллелепипедов с плоскопараллельными гранями и рабочими размерами (5–10)×(5–7)×(5–6) мм для  $\beta$ -CdP<sub>2</sub>, (3–4)×(3–4)×(5–9) мм для  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> и (2.95–2.98)×(3.2–3.25)×9.16 мм для  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub>. Скорость ультразвука измерялась эхо-импульсным методом на частоте 10 МГц. Результаты измерений скорости звука в монокристаллах дифосфидов приведены в табл. 1.

Измеренные значения скоростей ультразвука являются основой для расчетов значений упругих модулей (компонентов тензора упругих постоянных  $C_{ij}$ ) при комнатной температуре по формуле  $C = \rho V^2$ , где  $\rho$  — плотность кристалла, которая для  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> составляет  $4.18 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а для  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> —  $3.51 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

В тетрагональных кристаллах единственно возможная ориентация слоев — перпендикулярно оси симметрии высшего порядка. Упругие модули  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{66}$  характеризуют силы связи внутри слоя (внутрислоевые модули), а упругие постоянные  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{44}$  — в значительной степени характеризуют силы связи между слоями (межслоевые постоянные). В тетрагональных  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> и  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> анизотропия упругих свойств необычна — хотя межслоевые и внутрислоевые сдвиговые упругие модули, в общем, соответствуют слоистой структуре кристаллов и  $C_{44} < C_{66}$ , однако межслоевой продольный упругий модуль  $C_{33}$  больше по величине внут-

Таблица 2

Упругие постоянные  $C_{ij}$  в единицах  $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> монокристаллов  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> и  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> при комнатной ( $T_{\text{комн}} = 300$  К) температуре

Соединение	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C'$	$C''$
$\beta$ -CdP <sub>2</sub>	7.873	9.946	2.625	3.045	4.279	9.121	3.273
$\alpha$ -ZnP <sub>2</sub>	10.212	11.573	4.285	5.208	3.076	11.853	2.713

Примечания.  $C = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{66}}{2}$ ;  $C'' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ .

рислового упругого модуля  $C_{11}$ . Этот факт наблюдался многими исследователями и отклонение выходит за ошибки эксперимента.

Статическая диэлектрическая постоянная  $\epsilon_0$  слоистых соединений обнаруживает значительную анизотропию  $\epsilon_0(E \perp c) > \epsilon_0(E \parallel c)$ . Это обусловлено вкладом ИК-активных решеточных колебаний, так как диэлектрическая постоянная при высоких частотах  $\epsilon_\infty$  и обусловленная, главным образом, электронным вкладом, примерно изотропна. Диэлектрические свойства кристаллов дифосфидов измерялись на частотах 50,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^6$  Гц. Значения величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , измеренные на частоте  $10^6$  Гц при 78 К для  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> вдоль и перпендикулярно  $c$  составляют  $\epsilon_{\parallel} = 6.53$  и  $\epsilon_{\perp} = 12.43$ , для  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> соответственно  $\epsilon_{\parallel} = 8.12$  и  $\epsilon_{\perp} = 11.89$ , что близко к значениям, полученным из оптических измерений [5].

Анизотропия диэлектрической проницаемости кристаллов дифосфидов имеет характер, типичный для слоистых кристаллов. Нужно заметить, что, за исключением диэлектрических, свойства дифосфидов не проявляют заметной анизотропии, свойственной слоистым кристаллам.

### Обсуждение результатов

Классическая ионная модель для вычисления энергии когезии предполагает, что кристалл состоит из ионов, взаимодействующих друг с другом посредством короткодействующей

щих отталкивающих и дальнедействующих кулоновских сил. В этой модели наиболее стабильной кристаллической структурой является структура с наибольшей постоянной Маделунга и симметричной координацией катионов и анионов.

Слоистые кристаллы не подпадают под эту категорию и их стабильность обеспечивается другим механизмом. Одной из причин стабильности слоистых соединений является высокая поляризуемость анионов [6]. Атомы цинка и кадмия имеют электронную структуру  $3d^{10}4s^2$  и  $4d^{10}5s^2$  соответственно. Наличие незаполненных  $4d$  и  $5d$  оболочек позволяет им образовывать соединения как с  $sp^3$ -, так и с  $sp$ -гибридными орбиталями. Деформация координационных тетраэдров является следствием гибридизации, включающей и  $sp^3$ -, и  $sp$ -тип. Длины связей в соединениях разнятся в среднем до 10 % и, чтобы образовать непрерывную пространственную сетку, углы связей достаточно широко варьируются, что приводит к искажению тетраэдров и изменению длин связи [7, 8]. В структурах дифосфидов анионы за счет разных углов и длин связи имеют асимметричную координацию, что приводит к возникновению электрических диполей на анионах. Локальное электрическое поле  $E_j$ , действующее на ион  $j$ , индуцирует электрический диполь  $\mu_j = \alpha_j E_j$ , где  $\alpha_j$  — поляризуемость иона. Таким образом, можно ожидать стабильности структуры в случае, если поляризуемость достаточно велика или мало расстояние между катионом и анионом.

Частоты решеточных колебаний определяются, с одной стороны, короткодействующими между ближайшими ионами ион-ионными взаимодействиями и силами ковалентных связей, с другой — дальнедействующими зарядовыми и дипольными взаимодействиями. Колебания катионов индуцируют осцилляции диполей на анионах. Эти колебания находятся в фазе с колебаниями заряда катиона для  $E_u$  моды, но в противофазе для  $A_{2u}$  моды. В результате присутствие статических диполей, ориентированных перпендикулярно слоям, приводит к понижению частоты оптических (ТО) ко-

лебаний, включающих смещения ионов в слоях. Если эффект достаточно силен, будет иметь место спонтанное искажение решетки.

В оптических спектрах кристаллов дифосфидов имеется ряд особенностей [9, 10], которые связываются с различными физическими механизмами. В инфракрасных спектрах  $ZnP_2$  наблюдаются [11] ИК-активные фононы, спектр которых состоит из трех полос оптических фононов типа  $A_2$ , поляризованных параллельно  $c$ -оси, и пяти полос фононов типа  $E$ , поляризованных перпендикулярно  $c$ -оси. В  $CdP_2$  имеется соответственно два и четыре таких фонона [12]. Вследствие действия кулоновских сил большая часть фононов расщепляется [5, 13] на продольные  $LO$ - и поперечные  $TO$ -фононы с более низкой частотой  $\omega_{TO}$ -колебаний. Наибольшее смягчение испытывают моды колебаний, связанные со связями катион-анион и связями анион-анион, длина которых увеличивается при увеличении атомного номера катиона. Смягчение расщепленных оптических колебаний, вызванное электростатическим взаимодействием между зарядами и диполями, может привести к структурным искажениям сложного типа, в которых участвуют катионы и определенная доля анионов.

В тетрагональных модификациях монокристаллов дифосфидов продольные внутрислоевые упругие постоянные  $C_{11}$  меньше по величине межслоевых упругих постоянных  $C_{33}$ , хотя в известных слоистых кристаллах наблюдается обратная картина. Малая величина упругого модуля  $C_{33}$  по сравнению с большим значением упругого модуля  $C_{11}$  в слоистых кристаллах обусловлена более слабыми, во многих кристаллах ван-дер-ваальсовыми, связями между слоями. В кристаллах с достаточно сильными межслоевыми связями отношение  $C_{11}/C_{33}$  составляет несколько единиц, однако (за исключением кристаллов дифосфидов), всегда больше единицы. Одной из причин смягчения упругой постоянной  $C_{11}$  может являться присутствие в фононном спектре низлежащих ветвей, что ведет к нестабильности решетки по отношению к структурным искажениям в слоях. Если анионную

подрешетку считать жесткой (подрешетка фосфора с сильными ковалентными связями), роль агента в искажениях решетки будут играть смещения катионов.

В модели поляризуемых ионов кристаллическая структура является следствием компромисса между энергией Маделунга, приводящей к большим расстояниям между катионами, и энергией поляризации, ведущей к асимметричной координации анионов. Вследствие асимметричного окружения ионов фосфора P(1) и энгармонизма тепловых колебаний, на анионах возникают диполи, вызывающие смягчение мод. Это смягчение решеточных мод можно рассматривать как предвестник решеточных искажений, нарушающих симметрию кристалла. Если эффект достаточно велик, как следует из малой величины эффективного заряда, рассчитанного из экспериментальных значений упругих модулей и диэлектрической проницаемости (для  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> величина  $e^*/e$  составляет  $e_v^*/e = 0.197$  и  $e_u^*/e = 0.089$ ), будет иметь место спонтанное искажение решетки, понижающее энергию поляризации. Изменение энергии решетки  $\Delta E$  будет представлять собой понижение упругой энергии Маделунга и Борна типа  $E_{elast} = Pu^2 + Qu^4$  на величину изменения энергии поляризации  $Su^2$ , обусловленной искажениями:  $\Delta E = Pu^2 + Qu^4 - Su^2$ .

Предполагая, что анионная подрешетка остается жесткой [4], основную роль в спонтанном искажении решетки будут играть смещения катионов. В искаженной структуре, таким образом, меняется координационное окружение анионов катионами и структура стабилизируется слоевыми искажениями. Это ведет к несоразмерным искажениям в структуре с появлением волны сверхструктурной модуляции, а также может привести к кластеризации катионов. Сверхструктурные искажения и разупорядочение катионов в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , наблюдавшиеся в [1], по-видимому, свидетельствуют о присутствии решеточных искажений типа связи катион—катион опосредованно через частично поляризованную анионную подрешетку. Следствием этого механизма является возникновение сложных сверхструктур в кристаллах дифосфидов. Смещение атомов в слоях, по-

видимому, будет также иметь и перпендикулярную к слоям составляющую, и искажение структуры в тетрагональных модификациях дифосфидов приобретает сложный характер с пространственной ориентацией волнового вектора сверхструктурной модуляции.

### Заключение

Вследствие особенностей электронной структуры атомов кадмия и цинка решетка дифосфидов формируется как пространственная сетка искаженных тетраэдров с образованием слоевой структуры в кристаллах. Асимметрия катионного окружения индуцирует диполи на анионах и электрическую поляризацию, что приводит к смягчению фононных частот и структурным искажениям (смещениям атомов) в плоскости слоев, компенсирующим энергию поляризации и имеющим характер несоизмерной сверхструктурной модуляции. Малая величина спонтанной поляризации вызывает слабые сверхструктурные искажения, и период модуляции в тетрагональных модификациях дифосфидов кадмия и цинка значительно (в десятки раз) превышает постоянную кристаллической решетки.

### Список литературы

1. Manolikas C., van Tendeloo J., Amelinckx S. The «Devil's staircase» in  $\text{CdP}_2$  and  $\text{ZnP}_2$  // Phys. Stat. Sol. 1986. V. a97. № 1. P. 87—102.
2. Шелег А. У., Зарецкий В. В. Исследование последовательности фазовых переходов соизмеримая—несоизмеримая фаза в  $\alpha\text{-ZnP}_2$  рентгенографическим методом // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. Вып. 4. С. 166—169.
3. Aubry S. Devil's staircase and order without periodicity in classical condensed matter // J. Phys. (Fr.) 1983. V. 44. № 2. P. 147—162.
4. Артамонов В. В., Березинский Л. И., Валах М. Я. и др. Резонансное взаимодействие колебательных состояний дифосфидов цинка и кадмия // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 5.
5. Сырбу Н. Н., Львин В. Э. Инфракрасные колебательные моды и характер химической связи в кристаллах  $\text{ZnP}_2$  и  $\text{CdP}_2$  // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. Вып. 7. С. 1136—1145.

6. Haas C. Lattice distortions in layered compounds // Phys. Intercal. Compounds. Proc. Int. Conf., Trieste. 1984. Berlin e. a. P. 158—167.
7. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гришберг Я. X., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$ . М.: Наука, 1978. 256 с.
8. White J. C. The crystal structure of the tetragonal modification of  $ZnP_2$  // Acta cryst. 1965. V. 18. № 2. P. 217—220.
9. Горбачь И. С., Губанов В. А., Саливои Г. И., Яичук З. З. Комбинационное рассеяние света и давидовское расщепление колебательных мод элементарных слоев пакетов в кристаллах  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  // УФЖ. 1985. Т. 30. Вып. 2. С. 202—211.
10. Горбачь И. С., Горыня В. А., Луговой В. И. и др. Колебательные состояния в кристаллах  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  // ЖХПС. 1976. Т. 25. Вып. 5. С. 935—936.
11. Бруква А. П., Горыня Л. М., Дмитрук Н. Л. и др. ИК-поглощение микрокристаллами тетрагонального  $ZnP_2$  // УФЖ. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 587—590.
12. Венгер Е. Ф., Горыня Л. М., Дмитрук Н. Л., Зуев В. А. Поверхностные фононные поляритоны в одноосных кристаллах  $ZnP_2$  и  $CdP_2$  // УФЖ. 1987. Т. 32. Вып. 9. С. 1334—1338.
13. Sugisaki H., Eguchi M., Arimoto O. et al. Infrared lattice vibration spectra at low temperature in  $\beta$ - $ZnP_2$  // J. Phys. Soc. Jap. 1993. V. 62. № 12. P. 4533—4534.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОЕДИНЕНИЙ $H_xLi_{1-x}NbO_3$ С УЧЕТОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ

*В. В. Атучин, Ю. Б. Волкова, Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг,  
И. Саватинова*

Волноводные слои на основе  $LiNbO_3$  (LN), полученные с помощью реакции ионного обмена в расплавах органических кислот или кристаллогидратов, широко применяются для построения приборных структур в интегральной оптике [1–4]. В результате взаимодействия поверхности LN с указанными расплавами содержащийся в кристалле литий частично замещается на водород с образованием ряда соединений состава  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  [5] с повышенным по отношению к LN необыкновенным показателем преломления. Фазовая диаграмма соединений  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  достаточно сложна, причем известно, что при  $0.56 < x < 0.75$  в области температур  $T < 200^\circ C$  возможно образование метастабильных фаз, параметры решетки которых существенно отличаются от соответствующих параметров стабильной при комнатной температуре фазы [6]. Дополнительное увеличение набора фаз до семи обнаружено в монокристаллических слоях состава  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  на Z-срезе LN, сформированных на поверхности подложек в результате протонного обмена и дополнительных термообработок [7].

Важнейшим требованием, предъявляемым к волноводным структурам, является высокая стабильность оптических параметров, в особенности, в структурах с квазисогласованием волноводных мод [3, 4]. В то же время известно, что в протоннообменных волноводных слоях на основе LN (H:LN) в зависимости от условий охлаждения после термообработок возможно образование метастабильных при  $T = 20^\circ C$  фаз с показателем преломления, отличным от показателя преломления соответствующей стабильной фазы [8–10]. Время релаксации данных фаз при  $T = 20^\circ C$  до полного перехода в стабильную фазу может составлять более 300 ч, обеспечивая тем самым длительное изменение показателя преломления [9]. Кроме того, вариации других характеристик слоев H:LN

в концентрационной области  $\beta$ -фаз, в частности спектров комбинационного рассеяния и формы контура полосы поглощения ОН-связей вблизи  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от условий охлаждения были обнаружены в [11]. Настоящая работа направлена на поиск высокотемпературных фаз в слоях Н:LN в практически важной области низких концентраций водорода  $x < 0.44$ . Конечной целью является построение фазовой диаграммы слоев  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , включающей существующие в данной системе метастабильные при комнатной температуре фазы.

Слои  $\alpha$ ,  $k_1$  и  $k_2$ -фаз на Z-срезе LN были получены протонным обменом в бензойной кислоте при  $T = 240^\circ\text{C}$  с последующими термообработками при температурах  $T = 260\text{--}340^\circ\text{C}$ . Время и температуры данных термообработок подбирались таким образом, чтобы за счет диффузии водорода вглубь подложки достигнутый в результате обмена уровень легирования снижался до образования выбранной фазы. Идентификация стабильных при комнатной температуре фаз производилась по значениям приращения необыкновенного показателя преломления  $\Delta n(0)$  на поверхности волноводного слоя после медленного ( $s$ ) охлаждения образца за 2–3 часа с помощью калибровки, приведенной в [7, 12]. Поиск фазовых переходов производился по зависимости  $\Delta n(0)$  от температуры термообработки в диапазоне  $T = 60\text{--}320^\circ\text{C}$ . В этом случае для сохранения высокотемпературного состояния после выдержки в течение 10 мин при заданной температуре применялось быстрое ( $q$ ) охлаждение образца за 5–7 мин (закалка). После цикла закалок проверялось наличие изменений в профиле концентрации водорода. С этой целью производилось  $s$ -охлаждение от  $T = 320^\circ\text{C}$ . Во всех случаях полученный таким образом профиль приращения необыкновенного показателя преломления  $\Delta n$  по глубине совпадал с исходным, что свидетельствует об отсутствии заметной диффузии водорода в результате цикла закалок. Эффективные показатели преломления волноводных мод  $N_m$  измерялись на  $\lambda = 0.6328 \text{ мкм}$  в условиях призматического ввода

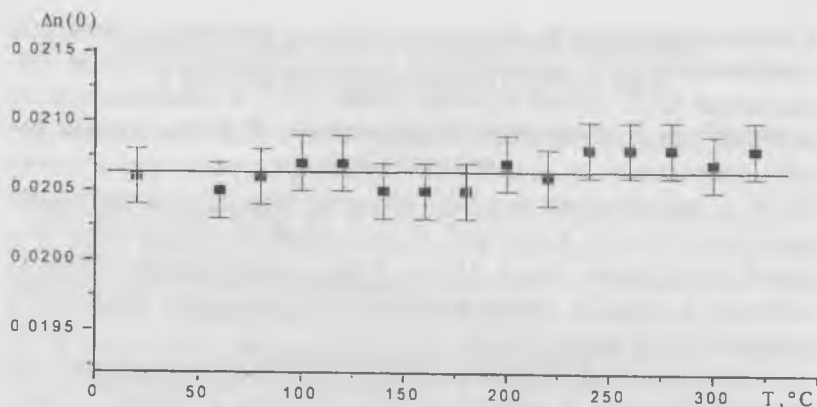


Рис. 1. Зависимость  $\Delta n(0)$  от температуры закалки в  $\alpha$ -фазе слоев H:LN ( $x = 0.10$ ).

с точностью  $\pm 0.0002$ . Профили  $\Delta n$  по глубине восстанавливались по набору  $N_m$  с помощью обратного ВКБ метода [13].

Зависимость  $\Delta n(0)$  от температуры закалки для образца  $\alpha$ -фазы или твердого раствора водорода в LN представлена на рис. 1. В данном случае образования высокотемпературных фаз не обнаружено. Исследование  $k_1$ - и  $k_2$ -фаз показало наличие нескольких фазовых переходов в каждой из них. При этом температурные интервалы переходов в  $k_1$ -фазе несколько отличаются от температур фазовых переходов в  $k_2$ -фазе, а общее количество интервалов изменения  $\Delta n(0)$  совпадает. В качестве примера на рис. 2 представлены изменения  $\Delta n(0)$  в зависимости от температуры закалки для фазы  $k_1$ . В этом случае наблюдаются, по крайней мере, четыре фазовых перехода, сопровождающиеся как нарастанием, так и спадом  $\Delta n$ . Амплитуда изменения  $\Delta n(0)$  при наиболее низкотемпературном переходе максимальна и достигает 0.003, что хорошо согласуется с величинами нестабильностей показателя преломления, оцененными ранее в [14–17].

Определено время жизни высокотемпературных фаз при комнатной температуре в концентрационном интервале  $k_2$ -

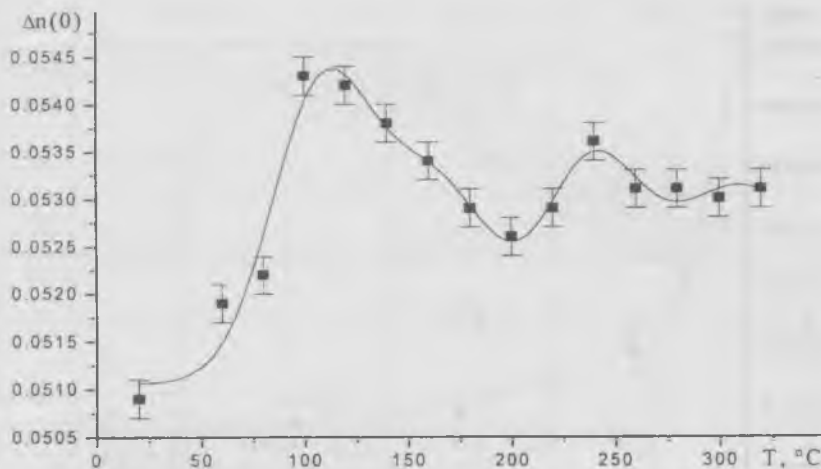
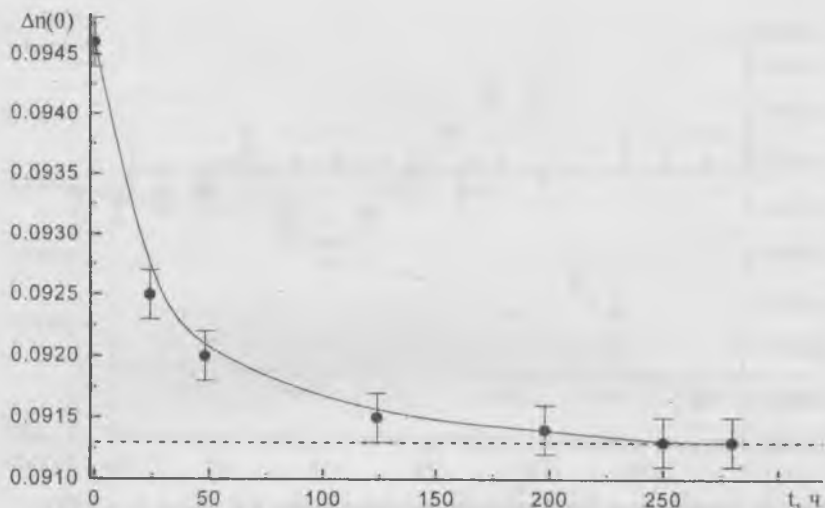


Рис. 2. Зависимость  $\Delta n(0)$  от температуры закалки в  $k_1$ -фазе ( $x = 0.23$ ).

фазы. Соответствующая зависимость  $\Delta n(0)$  от времени  $t$  представлена на рис. 3. Видно, что время релаксации метастабильных фаз до их полного распада и образования стабильной  $k_2$ -фазы достаточно велико и составляет около 250 часов, что близко к величине в 300 ч, полученной для времени жизни высокотемпературной метастабильной фазы в области  $\beta_1$ -фазы [9]. Время, необходимое для фазового перехода из метастабильной в стабильную фазу при фиксированной температуре 20°C в порошке  $\text{H}_{0.25}\text{Li}_{0.75}\text{NbO}_3$ , было ранее оценено по структурным данным как близкое к двум неделям [5]. Видимо, можно предположить, что близкие к 250–300 ч времена жизни типичны для метастабильных фаз состава  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ . Следует отметить, что показанная на рис. 3 функция  $\Delta n(0)$  от  $t$  достаточно гладкая и не содержит каких-либо периодических осцилляций, признаки которых были обнаружены ранее в [16].

На основе полученных данных и результатов работ [8–11] построен представленный на рис. 4 разрез фазовой диаграммы  $\text{LiNbO}_3$ – $\text{HNbO}_3$  для слоев в интервале concentra-



**Рис. 3.** Релаксация  $\Delta n(0)$  со временем в слое  $k_2$ -фазы, связанная с переходом из высокотемпературных, метастабильных фаз в стабильную при  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Пунктиром показан уровень  $\Delta n(0)$  стабильной  $k_2$ -фазы.

ций водорода от нуля до области  $\beta_3$ -фазы с учетом существования высокотемпературных, метастабильных при  $T = 20^\circ\text{C}$  фаз. Отметим, что результаты работ [8, 11] свидетельствуют только о наличии разницы между значениями  $\Delta n(0)$ , достигнутыми в результате медленного охлаждения и закалки. Температуры фазовых переходов из стабильной при  $T = 20^\circ\text{C}$  фазы в метастабильные определены не были.

Видно, что наличие высокотемпературных фаз в слоях  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  является скорее правилом, чем исключением. Только  $\alpha$ -фаза может претендовать на отсутствие соответствующих метастабильных фаз, однако в этом случае, учитывая ее практическую значимость для построения электрооптических волноводных систем, необходима дополнительная проверка с применением более чувствительных методик. Во всех остальных случаях температура первого фазового перехода весьма низка и неконтролируемые вариации показателя

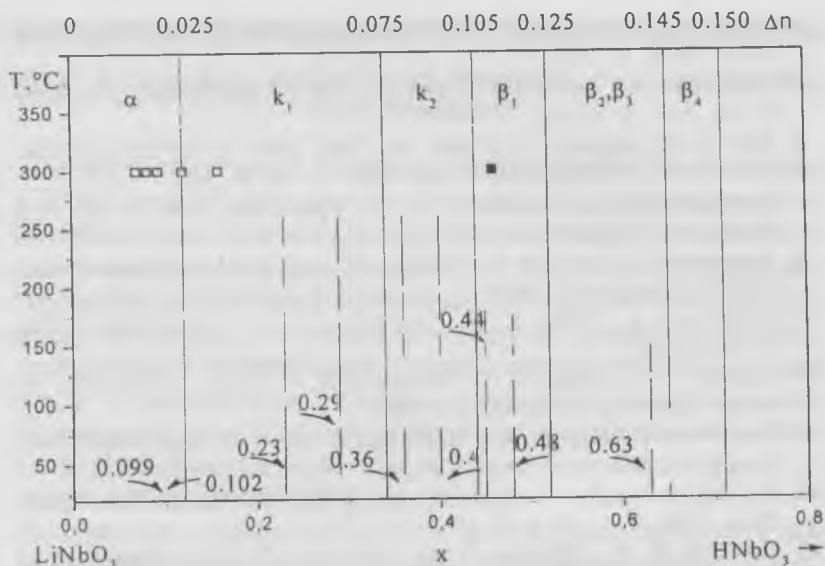


Рис. 4. Фазовая диаграмма слоев  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ .

Вертикальными отрезками показаны температурные интервалы формирования высокотемпературных фаз. Сверху приведены значения  $\Delta n$ , соответствующие концентрационным границам областей существования стабильных при  $T = 20^\circ\text{C}$  фаз [7]. Значками  $\square$  и  $\blacksquare$  отмечены величины  $\Delta n(0)$ , для которых эффект закалки был обнаружен в [8] и [11] соответственно.

преломления могут возникнуть при флуктуациях рабочих температур приборных структур. Таким образом, стабильная работа приборов на основе волноводов типа H:LN возможна только при условии их термостабилизации.

This investigation was realized partly due to the financial support from the Bulgarian Science Foundation through the Grant F-824.

### Список литературы

1. Suhara T., Fujiwara S., Nishihara H. // Appl. Optics. 1986. V. 25. P. 3379.
2. Rickermann K, Kip D., Gather B. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1995. V. 150. P. 763.

3. Baldi P., De Micheli M. P., El Hadi K. et al. // Opt. Eng. 1998. V. 37. № 4. P. 1193.
4. Chanvillard L., Aschieri P., Baldi P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 9. P. 1089.
5. Rice C. E., Jackel J. L. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. № 5. P. 591.
6. Rice C. E. // J. Solid State Chem. 1986. V. 64. P. 188.
7. Korhishko Yu. N., Fedorov V. A. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 2. P. 1.
8. Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al. // J. Lightwave Techn. 1996. V. 14. № 3. P. 403.
9. Savatinova L., Ziling C. C., Atuchin V. V. // Opt. Mater. 1999. V. 12. P. 157.
10. Atuchin V. V., Ziling C. C., Ibragimov D. V. et al. // Optoelect. Instrum. Data Proc. 2000. № 1. P. 85.
11. Savatinova I., Tonchev S., Liarokapis E. et al. // Appl. Phys. 1999. V. A68. P. 483.
12. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. // IEEE J. Select. Top. Quant. Elect. 1996. V. 2. № 2. P. 187.
13. Пащкин В. Г., Пчелкин В. Ю., Шашкин В. В. // Квант. элект. 1977. Т. 4. № 7. С. 1497.
14. Yi-Yan A. // J. Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 8. P. 633.
15. Wong K. K. // GEC J. Res. 1985. V. 3. № 4. P. 243.
16. Maciak T. // Int. J. Optoelect. 1990. V. 5. № 3. P. 227.
17. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., De Micheli M. P. et al. // J. Appl. Optics. 1996. V. 35. № 36. P. 7056.

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КTiOPO<sub>4</sub>

*В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Н. Ю. Маклакова, Л. Д. Покровский,  
В. Н. Семененко*

В настоящее время монокристаллы калийтитанилфосфата KTiOPO<sub>4</sub> (КТР) широко применяются в качестве исходного материала для создания нелинейнооптических элементов и оптических волноводных слоев [1, 2]. Такие технические параметры нелинейных элементов, как адгезия антиотражающих покрытий и оптические потери на границах раздела в значительной степени определяются структурным совершенством и химическим составом поверхности материала. Основным методом получения оптических поверхностей является механическая или механо-химическая полировка, в ходе которой неизбежен длительный контакт кристалла с абразивами и химически активными средами, что может вызвать изменения характеристик приповерхностных слоев. Однако свойства реальных поверхностей КТР, полученных данным методом, до сих пор не исследовались.

Волноводные слои на основе КТР могут быть синтезированы двумя путями. В первом из них увеличение показателя преломления кристалла в приповерхностной области, достаточное для ограничения волноводных мод, достигается за счет частичного замещения К на Rb или Cs методом ионного обмена в расплавах соответствующих нитратов. В этом случае уровень легирования вблизи поверхности может быть весьма велик, вплоть до полного замещения калия, что вызывает существенные изменения характеристик кристалла [3, 4]. Другим методом создания волноводов в КТР является ионная имплантация [5, 6]. Взаимодействие ионного пучка с оксидными материалами приводит к возникновению целого ряда эффектов [7], в частности, к потере части кислорода и изменению кристаллической структуры тонкого поверхностного слоя, что сопровождается ростом оптических потерь в волноводе [8].

Приведенные примеры наглядно показывают, насколько значимо адекватное описание характеристик поверхности

КТР для ряда прикладных и исследовательских задач. В данной работе проведен сравнительный анализ кристаллической структуры и химического состава ростовой грани (011) и механически полированной плоскости (001) нелегированного кристалла КТР. Основное внимание было уделено решению проблемы выбора эталона чистой поверхности КТР, что является необходимым шагом для перехода к исследованию легированных систем.

Кристалл КТР был выращен из раствора в расплаве фосфата калия (К4). Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кристалле при комнатной температуре было обнаружено только некоторое количество центров  $Fe^{3+}$ . Образец S1 с ростовой гранью (011) был вырезан немедленно после охлаждения кристалла. Образец S2 с механически полированной плоскостью (001) был приготовлен из той части кристалла, в которой не было обнаружено каких-либо оптических неоднородностей либо доменных границ. На финальных стадиях полировки применялась водная суспензия алмазного порошка АСМ 0.1. Полировка проводилась на смоляном полировальнике.

Кристаллографические характеристики поверхности исследовались методом дифракции электронов высокой энергии на отражение (ДЭВЭО) при энергии электронов 50 кВ. Для снятия заряда с поверхности применялся специальный источник медленных электронов.

Элементный состав и электронные параметры поверхности определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры фотоэлектронов были получены на анализаторе MAC-2 (RIBER) при возбуждении монохроматическим  $MgK_{\alpha}$  рентгеновским излучением с энергией 1253.6 эВ. Спектральное разрешение составляло 0.3 эВ. Произведенная абсолютная калибровка шкалы энергий фотоэлектронов по линиям  $Cu 2p$  (932.7 эВ) и  $Cu 3p$  (75.1 эВ) позволяла определять положение пиков по отношению к уровню Ферми меди с точностью не хуже  $\pm 0.1$  эВ. Дрейф энергий фотоэлектронов из-за накопления поверхностного заряда учитывался относительно положения середины

линии  $Ag\ 2p$  (242.3 эВ) [9]. Слабое легирование поверхности кристалла аргоном было получено путем ионной бомбардировки. Типовая методика учета дрейфа шкалы энергий относительно положения пика  $C\ 1s$  не применялась ввиду того, что в ходе подготовки образцов КТР возможно легирование поверхности различными соединениями углерода с отличающимися энергиями уровня  $C\ 1s$ .

Методом ДЭВЭО при дифракции от поверхности  $S1$  обнаружен только фоновый сигнал. Данное обстоятельство указывает на то, что поверхность ростовой грани (011) кристалла КТР непосредственно после роста покрыта слоем аморфного вещества толщиной по крайней мере  $\sim 50\ \text{Å}$ . Предположительно обнаруженный слой неизвестного химического состава образовался в результате взаимодействия поверхности кристалла КТР с атмосферой ростовой камеры на стадии охлаждения. Для удаления данного слоя образец  $S1$  был подвергнут химическому травлению до получения картины дифракции электронов в виде монокристалльных рефлексов КТР в комбинации со слабым фоном. При дифракции от поверхности образца  $S2$  была обнаружена картина Кикучи-линий со слабым фоном. В таком состоянии образцы были направлены на исследование химического состава поверхности.

Обзорные фотоэлектронные спектры, представленные на рис. 1, 2, показали на исходных поверхностях обоих образцов наличие элементов, входящих в соединение  $KTiOPO_4$ , и углерода (284.8 эВ) с энергией электронов, типичной для адсорбированных углеводородов. Содержащий углерод слой был удален практически полностью бомбардировкой ионами  $Ag$  с энергией 3 кэВ в течение 100 мин, после чего были определены энергии фотоэлектронов для элементов, входящих в КТР, Оже-параметры для уровней  $K\ 2p_{3/2}$  и  $P\ 2p$ , относительные концентрации элементов и структура валентной зоны. На очищенных поверхностях обоих образцов наряду с пиками основных элементов наблюдался слабый пик с энергией связи 90 эВ (предположительно  $Mg$ ), а на поверхности  $S1$  дополнительно пик  $Ca\ 2p$  (347.3 эВ). На обеих поверх-

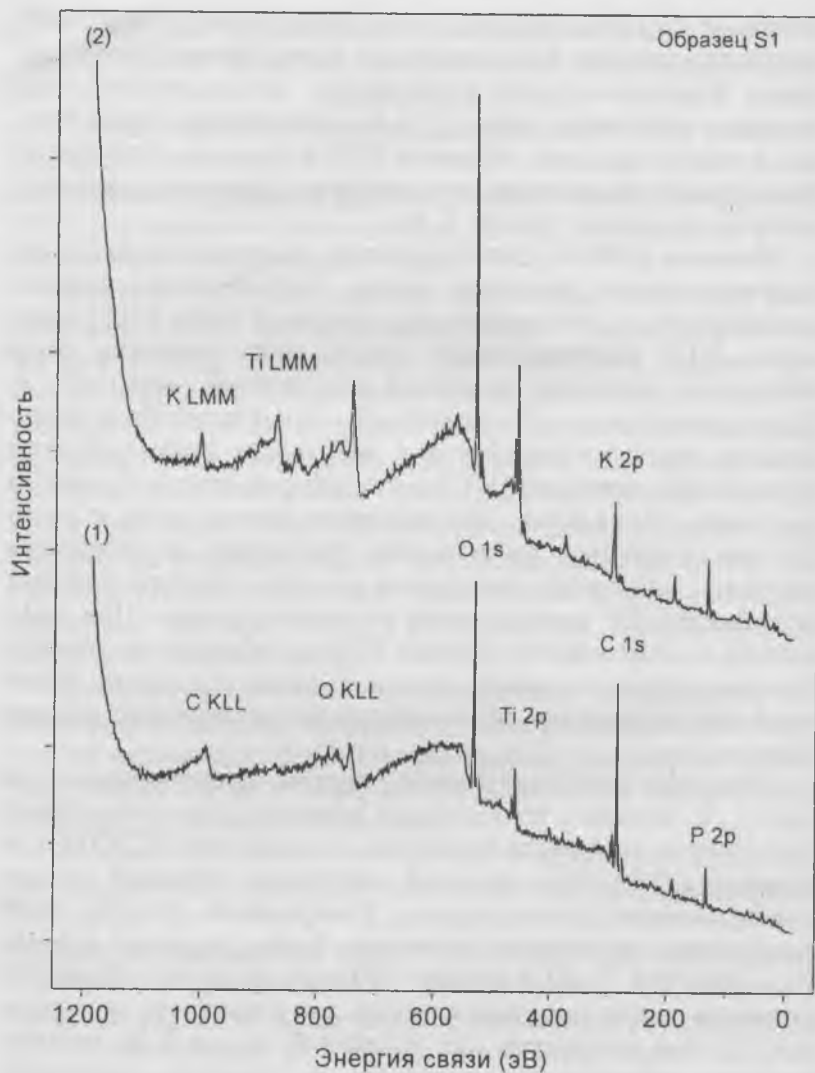
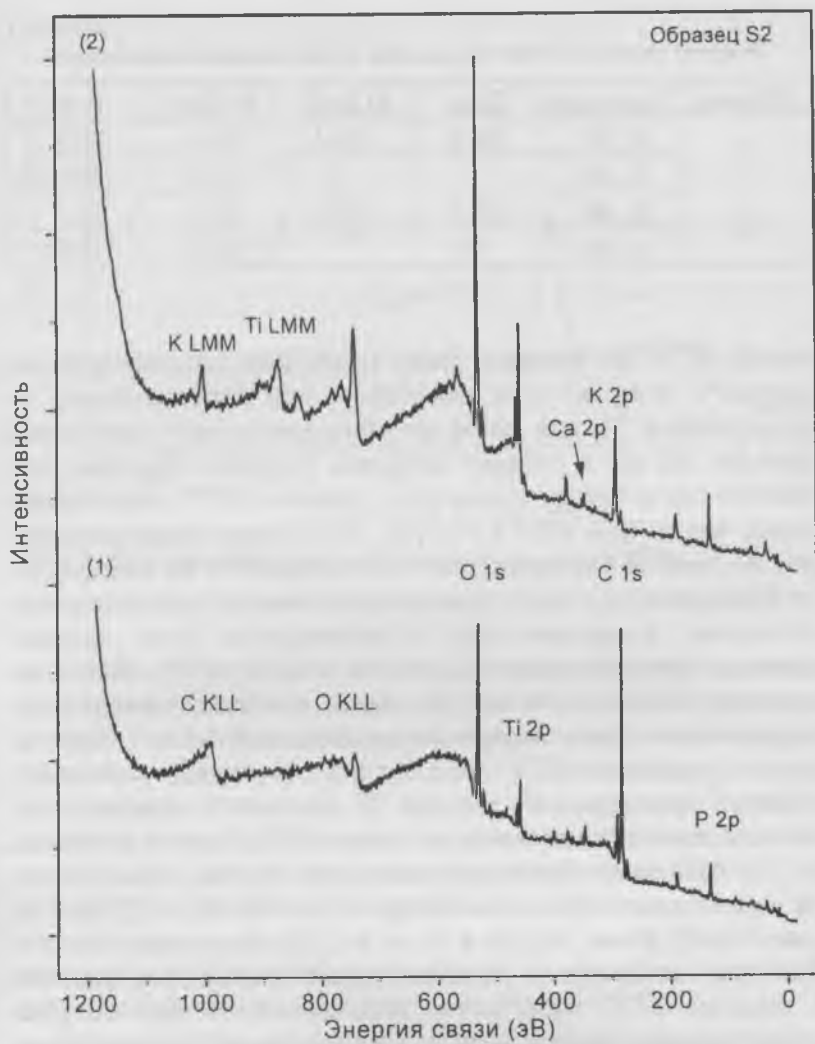


Рис. 1. Обзорные РФЭС спектры исходной (1) и очищенной ионной бомбардировкой (2) поверхности ростовой грани (011).



**Рис. 2.** Обзорные РФЭС спектры исходной (1) и очищенной ионной бомбардировкой поверхности (2) полированной плоскости (001).

Таблица 1

Энергии связи  $E$  и Оже-параметры  $\alpha$  для основных элементов

Образец	Параметр	O 1s	Ti 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>	P 2p
S1	$E$ , эВ	530.9	458.4	292.4	132.8
	$\alpha$ , эВ			543.4	1985.2
S2	$E$ , эВ	530.9	458.4	292.3	132.7
	$\alpha$ , эВ			543.3	1985.1

ностях S1 и S2 энергии связи отдельных элементов были одними и теми же и не изменились при бомбардировке, за исключением Ti, для которого обнаружен сдвиг максимума пика на 0.4 эВ в сторону меньших энергий. Отметим, что энергия связи четырехвалентного титана в КТР существенно ниже, чем в TiO<sub>2</sub> (459.3 эВ) [10, 11]. Можно предположить, что до ионной бомбардировки часть ионов Ti на поверхности была связана с некоторым количеством адсорбированного кислорода, вследствие чего и наблюдалось более высокое значение энергии связи Ti, чем в решетке КТР. Для очищенных поверхностей энергии связи основных элементов и определенные Оже-параметры приведены в табл. 1. Как известно, в решетке КТР имеются две структурно различных позиции для ионов К, две для Ti, две для Р и десять различных позиций для ионов кислорода [12]. Ранее в результате исследования структуры смешанных систем, образующихся при изовалентном замещении К на Rb [12, 13], Na [14] или Tl [15], Ti на Sn [16] и Р на As [12], было показано, что факторы заселенности ионами примеси различных позиций в решетке КТР существенно отличаются, то есть энергии связи катионов в данных позициях различны. В то же время для каждого из перечисленных элементов нами получено только одно значение энергии связи электронов внутренних оболочек. Видимо, вариации данного параметра в зависимости от позиции иона в решетке меньше чувствительности метода РФЭС.

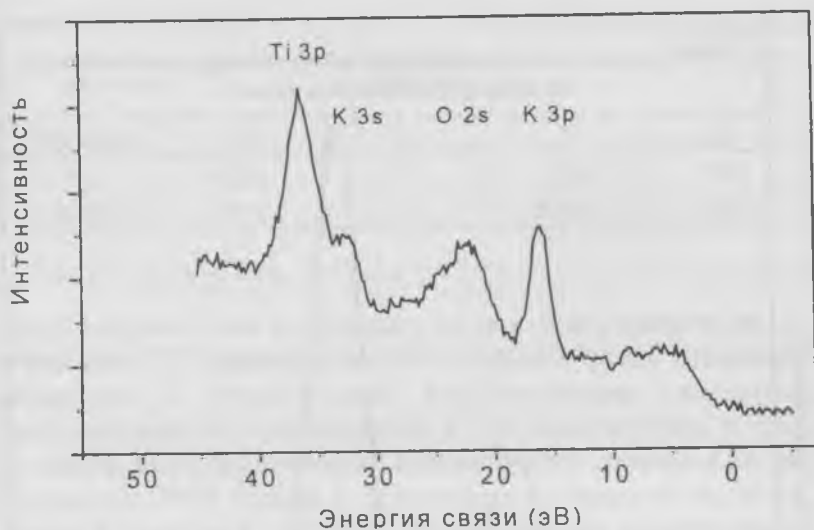


Рис. 3. Область низких энергий связи электронов в КТР.

РФЭС спектр КТР для области низких энергий связи электронов приведен на рис. 3. Видно, что валентная зона данного соединения образована тремя слабо выраженными пиками в области энергий до 13 эВ и прилегающими к ним состояниями уровня К 3р. Полученная структура в общих чертах вполне сопоставима с результатами имеющихся теоретических расчетов строения валентной зоны КТР [17, 18] и единственными известными нам экспериментальными результатами для данной области спектра (неопубликованные данные R. H. French, F. S. Ohuchi, M. K. Crawford, P. A. Morris), дополнительно приведенными в [18].

Из сравнения площадей пиков отдельных элементов обнаружено обеднение поверхности ростовой грани (011) по кислороду на 7 %, калию на 27 %, фосфору на 11 % относительно содержания перечисленных элементов на полированной поверхности (001). Как видно из рис. 4, площади пиков  $Ti\ 2p_{3/2}$  для обоих образцов различались сравнительно

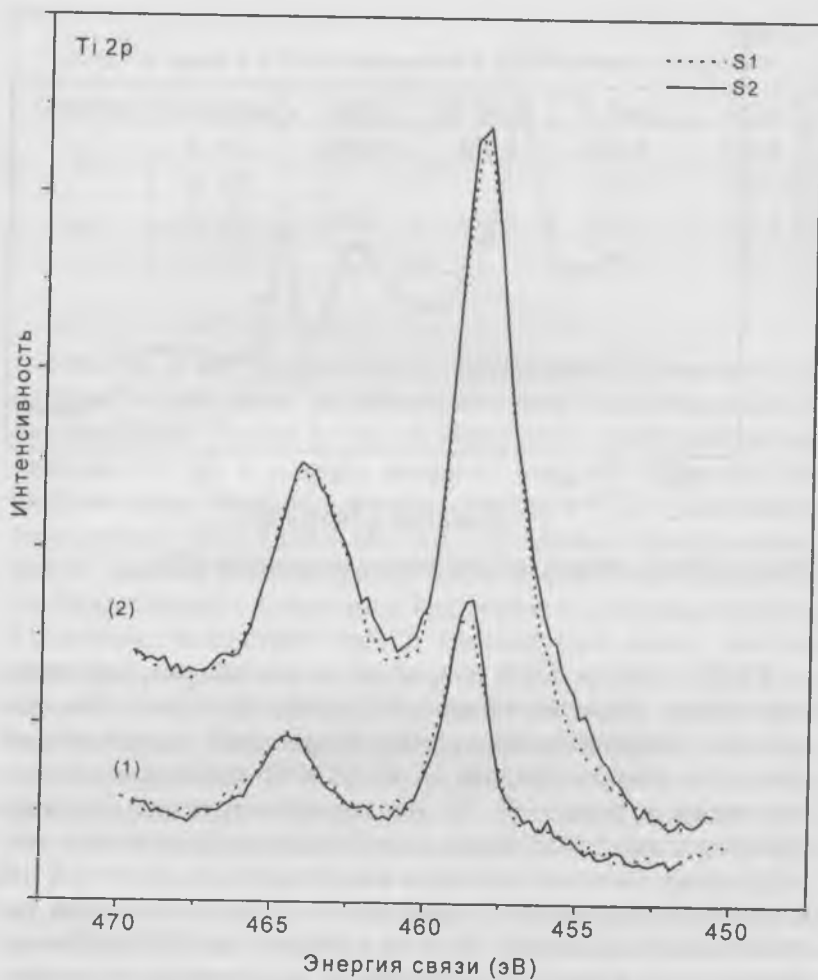


Рис. 4. Детальные РФЭС спектры уровня Ti 2p, полученные для исходных (1) и очищенных бомбардировкой (2) поверхностей.

слабо, по данному элементу обеднение ростовой грани не превышало 5 %. По-видимому, относительное содержание Ti изменяется в наименьшей степени при изменении состояния поверхности КТР. Относительные концентрации основ-

Относительная концентрация элементов на поверхности (001) КТР  
после ионной бомбардировки

Образец	K	Ti	P	O
S2	0.11	0.14	0.14	0.61
KTiOPO <sub>4</sub>	0.11	0.11	0.11	0.67

ных элементов для очищенной ионной бомбардировкой поверхности S2, определенные по площадям пиков отдельных элементов и относительным коэффициентам элементной чувствительности, приведенным в [19], представлены в табл. 2. Видно, что относительные концентрации элементов на поверхности (001) близки к соотношению, задаваемому номинальной формулой KTiOPO<sub>4</sub>. Таким образом, использование в качестве эталона полированной поверхности КТР, очищенной от примеси адсорбированного углерода путем бомбардировки ионами Ag, и пика Ti 2p<sub>3/2</sub> является оптимальным при сравнительном анализе химического состава и электронных параметров легированных поверхностей КТР.

### Список литературы

1. Bierlein J. D., Vanherzeele H. // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. B6. № 4. P. 622.
2. Cheng L. K., Bierlein J. D. // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 209.
3. Bierlein J. D., Ferretti A., Brixner L. H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. № 18. P. 1216.
4. Atuchin V. V., Bobkov I. N., Ziling C. C. et al. // Proc. SPIE. 1993. V. 1932. P. 152.
5. Bindner P., Boudrioua A., Loulergue J. C. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1996. V. B120. P. 88.
6. Wesch W., Opfermann Th., Bachmann T. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1998. V. B141. P. 338.
7. Townsend P. D. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 501.
8. Atuchin V. V., Nagata H., Kawamura K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. № 5A. P. 2653.

9. Practical surface analysis. V. 1. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy (second ed.) / ed. by Briggs D., Seah M. P. Chichester, England: John Wiley and Sons, 1995.
10. Howard A., Mitchell C. E. J., Morris D. et al. // Surf. Sci. 2000. V. 448. P. 131.
11. Morris D., Dou Y., Rebane J. et al. // Phys. Rev. 2000. V. B61. № 20. P. 13445.
12. Thomas P. A., Mayo S. C, Walls B. E. // Acta Cryst. 1992. V. B48. P. 401.
13. Thomas P. A., Duhlev R., Teat S. J. // Acta Cryst. 1994. V. B50. P. 538.
14. Ли Д. Ю., Сорокина Н. И., Воронкова В. И. и др. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 255.
15. Jannin M., Kolinsky C., Godefroy C. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1996. V. 33. P. 607.
16. Лю Вэнь, Сорокина Н. И., Воронкова В. И. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 429.
17. Довгий Я. О., Китык И. В., Дьяков В. А. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 11. С. 9.
18. Ching W. Y., Xu Y.-N. // Phys. Rev. 1991. V. B44. № 10. P. 5332.
19. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987.

## К ВОПРОСУ ОБ ЭНТРОПИИ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

В. Х. Козловский

Находится выражение для динамической энтропии газа, определяемой объемом, прочерчиваемым молекулой, принимаемой за шар определенного радиуса, на пути в несколько столкновений. Это выражение для энтропии при изобарно-изотермическом смешении газов обнаруживает непрерывную зависимость разности энтропии для начала и конца процесса от относительного отклонения радиусов молекул от их средней величины, обращаясь в ноль вместе с отклонением. Статистическая энтропия даже для газов с молекулами конечного размера обнаруживает разрывное поведение, которое определяется налагаемым условием тождественности или нетождественности молекул, независимо от их динамических характеристик. Регулярное поведение динамической энтропии обусловлено ее определением для коротких промежутков времени, для которых соблюдается динамическая причинность.

Особенности изобарно-изотермического смешения газов в плане поведения энтропии были обнаружены Гиббсом [1]. Пусть в обособленных объемах содержатся соответственно  $N_1$  и  $N_2$  молекул и выполнено условие равенства давлений (состояние I)

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \quad (1)$$

(последнее равенство выражает одно из свойств пропорций). В выражении для энтропии опускаем ее энергетическую часть, зависящую от температуры, и рассматриваем ее кинематическую часть, зависящую от объема, занимаемого молекулами при их движении. Эту часть энтропии, включающую постоянную Больцмана, обозначим  $\Delta S$ . Для однокомпонентного газа  $\Delta S = N \ln V$ , а для изменения энтропии при смешении, когда газы заполняют оба объема (состояние II), получается значение

$$\Delta S^{\text{II}} - \Delta S^{\text{I}} = N_1 \ln (V_1 + V_2) + N_2 \ln (V_1 + V_2) - N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2 = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}, \quad (2)$$

показывающее ее возрастание в процессе диффузии. Обращается внимание, что в результат не входят параметры, характеризующие природу газов, поэтому тот же результат должен быть получен при смешивании одинаковых газов, когда диффузия отсутствует, и энтропия не должна возрастать. При феноменологическом рассмотрении можно избежать трудностей, так как различие в природе газов определяется возможностью разделения смеси и восстановления исходного состояния. При невозможности разделения природа газов полагается одинаковой, и рассмотрение их смешения лишается основания. Планк замечает по этому вопросу [2]: «Отсюда следует, что химическое различие двух газов, и вообще двух субстанций, не может быть представлено непрерывно изменяющейся величиной, но здесь речь может идти о скачкообразном отношении: или о равенстве или о неравенстве, как это имеет место при сравнении двух целых чисел» (с. 96). Эта точка зрения разделяется в более поздних работах [3, 4].

При рассмотрении газа как молекулярной системы вопрос о природе газа решается независимо от происходящих с газом процессов и определяется природой молекул как материальных тел. Гиббсом был предложен статистический метод определения энтропии газа, заключающийся в делении статистического интеграла на число перестановок тождественных между собой молекул [5]. Для энтропии смеси двух газов в объеме  $V$  с числами молекул соответственно  $N_1$  и  $N_2$  находится выражение

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V}{N_1} + N_2 \ln \frac{V}{N_2}. \quad (3)$$

При смешивании газов с различными молекулами получается прежний результат (2), а если молекулы одинаковы, то, при учете (1)

$$\Delta S^{\text{II}} - \Delta S^{\text{I}} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} = 0. \quad (4)$$

Получающиеся результаты формально удовлетворительны, но, поскольку отношение между природой газов определяется уже не двоичным кодом, то возникает вопрос о возможном влиянии на результат степени различия природы газов. Молекула представляет собой агрегат атомов, поэтому относительные различия между молекулами могут быть меньше, чем между атомами. Например, замещение атома водорода атомом хлора в длинной углеводородной цепи приведет к незначительному различию в отношении масс и размеров молекул, тем меньшему, чем длиннее цепь, и в пределе бесконечно длинной цепи различие исчезает. Рассмотрение, чтобы быть полным, должно включать предельный случай, поэтому параметры молекулы можно рассматривать как непрерывно изменяющиеся величины. Если параметры молекул смешиваемых газов сближаются до совпадения, то в пределе, как представляется, должен получиться тот же результат, как для тождественных молекул (неизменность энтропии). Таким физическим представлениям следует эффект Гей-Люссака — расширение газов при наличии парциальной разности давлений [6]. Когда смешиваются газовые смеси одинаковых компонентов в разных концентрациях, то изменение энтропии при смешении непрерывно зависит от концентраций, обращаясь в ноль при их совпадении. Предполагалось, что решение вопроса о поведении энтропии при смешении газов достигается на основе принципов квантовой механики. Шредингер заметил, что с точки зрения квантовой механики объединение двух одинаковых газов в один объем радикально меняет состояние газа, так как меняется плотность состояния молекул [7]. «Что произойдет, если мы удвоим теперь также и объем? Мы произвольно изменяем

дозволенные квантовые состояния отдельной частицы, ибо мы удваиваем их плотность вдоль всей шкалы энергий» (с. 63). Однако радикально новый подход не привел к существенно (применительно к рассматриваемому вопросу) отличающемуся от (3) выражению (8.12) для энтропии. Представляется уместным вопросы, касающиеся разреженных газов, трактующихся как идеальные, рассматривать с точки зрения традиционных представлений, найдя в них необходимые предпосылки. Это обстоятельство подчеркивается в некоторых руководствах [6, 8], и с этих позиций предпринимается рассмотрение в фундаментальном трактате [9], хотя в дальнейшем автор склоняется к квантовым представлениям. Трактатка вопроса Шредингером нашла свое развитие в монографии [10], где полагается, что тождественность тел не может рассматриваться в рамках традиционных представлений — нет тождественных бильярдных шаров (это неверное положение, так как атомы, введенные античными атомистами, рассматривались для данного вещества как тождественные, а нетождественность бильярдных шаров обусловлена различием в числе и расположении атомов). Тожественность — абстракция, которая оправдала себя при решении традиционных вопросов (игра в бильярд).

Мы воспользуемся традиционным, но не часто употребляемым в физико-химических вопросах способом рассмотрения молекулярных движений, основанном на разделении движений на быстрые и медленные. Такой подход систематически проводился при рассмотрении твердых и жидких тел [11], движение молекул которых представляется слагающимся из быстрых колебаний в окружении других молекул с последующим выходом из окружения и медленной диффузией. Поведение вещества определяется временами колебаний в окружении и диффузионного движения. Если время воздействия на жидкость не превышает времени колебаний, то жидкость ведет себя как упругое тело, при более продолжительных воздействиях обнаруживается текучесть. Колебательное движение является динамическим процессом, и для его анализа привлекаются уравнения динамики. Диффузи-

онное движение описывается статистической функцией распределения, которая подчиняется кинетическому уравнению, содержащему производную по времени не выше первого порядка. Колебательно-диффузионное движение молекул жидкости (терминология [11]) с точки зрения используемых математических средств может именоваться динамо-статистическим. В твердом теле при невысоких температурах движение атомов практически полностью описывается динамическими уравнениями, а газов — кинетическими. Объединение этих видов закономерностей позволяет включить в рассмотрение широкий круг состояний вещества, в том числе реальные объекты [11]. «Наличие у кристаллического состояния этой черты сходства с газообразным состоянием позволяет рассматривать реальное твердое тело как своего рода синтез идеального кристалла и идеального газа» (с. 26). Отправляясь от противоположного твердому телу объекта, можно, аналогично, полагать, что в формировании свойств газа наряду со статистическими играют роль динамические эффекты — удары молекул, промежутки времени между которыми весьма малы. Для динамических эффектов может быть построен свой термодинамический формализм, который должен приводить к результатам, согласным с привычными представлениями о непрерывной зависимости результата процесса от параметров тел. Охарактеризуем кратко результаты расчета энтропии применяемыми средствами с точки зрения длительности протекания соответствующих процессов. Энтропия определяется областью конфигурационного пространства, заполняемого системой молекул при их движении, поэтому может иметь различные значения в зависимости от типа движения, длящегося то или иное время. Расчет энтропии по формуле  $\Delta S = N \ln V$  соответствует области, заполняемой молекулой, совпадающей с объемом газа, для чего требуется весьма значительное время. Деление статистического интеграла на число перестановок частиц резко сокращает область заполнения до объема, приходящегося на одну частицу, который может быть заполнен за короткое время, отвечающее немногим столкновениям. В слу-

чае двухкомпонентного газа деление статистического интеграла на число перестановок тождественных частиц приводит к выражению (3), куда входят парциальные объемы, приходящиеся на молекулы (как если бы компонент один занимал сосуд). Для смеси газов значимость этой величины не вполне ясна, действительный объем, приходящийся на молекулу есть  $V/(N_1 + N_2)$ , и можно попытаться записать для энтропии выражение

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{V}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{V}{N_1 + N_2} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V}{N_1 + N_2}. \quad (5)$$

Оно не обнаруживает изменения при смешении, так как такое по-прежнему представится выкладкой (4). Это происходит оттого, что в (5) игнорируется различие между молекулами и принимается в расчет только их общее количество — учитываются все перестановки. Существенное отличие формулы (3) от формулы (5) заключается в том, что первая принимает во внимание различие между молекулами — учитываются перестановки только внутри каждого вида частиц. Это приводит к появлению парциальных объемов, которые приобретают ясный смысл только при разделении газов, используемом при термодинамическом выводе выражения (3). Этот процесс существенно медленнее отдельных соударений, поэтому рассчитанная энтропия характеризует медленный процесс. Таким образом, извне вводимое различие молекул приводит к другому масштабу времени, так что между выражениями для энтропии одно- и двухкомпонентного газов нет определенной связи, и их не следует на равных основаниях использовать при рассмотрении процессов. Чтобы придти к выражению энтропии двухкомпонентного газа применительно к коротким промежуткам времени, воспользуемся известным из элементарного рассмотрения выражением длины свободного пробега молекулы однокомпонентного газа  $\lambda$  через радиус молекулы  $a$ , которое можно представить соотношением

$$4\pi a^2 \lambda = \frac{V}{N}. \quad (6)$$

Левая часть равенства представляет объем, который очерчивает молекула на пути в четыре длины пробега, оказывающийся равным объему газа, приходящемуся на молекулу. Соответственно, в выражении (3) парциальные объемы, приходящиеся на молекулы компонентов, заменим левыми частями (6), записанными для этих компонентов. Получающийся результат представит динамическую энтропию, характеризующую отдельные столкновения, отличную от статистической энтропии, описывающей медленные процессы.

Для определения длины свободного пробега молекулы в смеси газов воспользуемся приемом, обычно применяемым при рассмотрении рассеяния потока частиц. Пусть в объеме  $V$  находится  $N_1$  молекул с радиусом  $a_1$  и  $N_2$  молекул с радиусом  $a_2$ . Рассматривается прямолинейный пучок молекул первого вида, имеющий единичное сечение, который проходит через перпендикулярный пучку плоско-параллельный слой газа толщины  $dx$ . В этом слое площадь

$$\pi(2a_1)^2 dx \frac{N_1}{V} + \pi(a_1 + a_2)^2 dx \frac{N_2}{V}$$

будет преграждать путь молекулам пучка, что приведет к относительному уменьшению числа молекул, так что длина свободного пробега  $\lambda_1$  есть

$$\lambda_1 = \left[ 4\pi a_1^2 N_1 + \pi(a_1 + a_2)^2 N_2 \right]^{-1} V. \quad (7)$$

Аналогично

$$\lambda_2 = \left[ 4\pi a_2^2 N_2 + \pi(a_1 + a_2)^2 N_1 \right]^{-1} V. \quad (8)$$

Формулы (7), (8) могут быть получены использованием приема, применяемого при элементарном расчете пробегов молекул. Применительно к молекулам первого вида строим цилиндр радиуса  $2a_1$  единичной длины и коаксиальный с

ним цилиндр радиуса  $a_1 + a_2$ . В первом цилиндре расположится

$$S_1(2a_1)^2 \frac{N_1}{V}$$

центров молекул первого вида, во втором —

$$\pi(a_1 + a_2)^2 \frac{N_2}{V}$$

молекул второго вида. По оси цилиндров движется центр исходной молекулы, которая сталкивается со всеми указанными молекулами, а средняя длина пробега находится делением длины цилиндров на число столкновений, откуда следует (7). На основании изложенного получаем для динамической энтропии газовой смеси выражение

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{a_1^2 V}{a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2} + N_2 \ln \frac{a_2^2 V}{a_2^2 N_2 + \bar{a}_{12}^2 N_1}, \quad (9)$$

где  $\bar{a}_{12}$  — среднее арифметическое радиусов молекул обоих видов. Рассмотрим поведение энтропии (9) при объединении и смешении газов. Энтропия разделенных газов имеет значение

$$\Delta S^I = N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2}. \quad (10)$$

Энтропия смеси

$$\Delta S^{II} = N_1 \ln \frac{a_1^2(V_1 + V_2)}{a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2} + N_2 \ln \frac{a_2^2(V_1 + V_2)}{a_2^2 N_2 + \bar{a}_{12}^2 N_1}. \quad (11)$$

С учетом (1) находится ее изменение

$$\Delta S^{II} - \Delta S^I = N_1 \ln \frac{a_1^2(N_1 + N_2)}{a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2} + N_2 \ln \frac{a_2^2(N_1 + N_2)}{a_2^2 N_2 + \bar{a}_{12}^2 N_1}. \quad (12)$$

Если радиусы молекул сближаются до совпадения, то изменение энтропии непрерывно убывает до нуля, что естественно ожидать для динамических эффектов. Введем относительное отклонение радиусов от их средней величины

$$\begin{aligned} a_1 &= \bar{a}_{12}(1 + \eta); \\ a_2 &= \bar{a}_{12}(1 - \eta). \end{aligned} \quad (13)$$

Тогда (10) запишется как

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{(1 + \eta)^2 V}{(1 + \eta)^2 N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{(1 - \eta)^2 V}{(1 - \eta)^2 N_2 + N_1}, \quad (14)$$

а (12) представится в виде

$$\Delta S^{\text{II}} - \Delta S^{\text{I}} = N_1 \ln \frac{(1 + \eta)^2 (N_1 + N_2)}{(1 + \eta)^2 N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{(1 - \eta)^2 (N_1 + N_2)}{(1 - \eta)^2 N_2 + N_1}. \quad (15)$$

Это выражение можно разложить по степеням  $\eta$ , тогда в квадратичном приближении

$$\Delta S^{\text{II}} - \Delta S^{\text{I}} = -4 \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \eta^2. \quad (16)$$

Отрицательный знак означает, что энтропия смеси меньше энтропии исходных газов, но это заключение не является парадоксальным, так как возрастание энтропии при смешении обусловлено медленно идущим процессом диффузии, который не представлен в выражении динамической энтропии. Таковая определяется первичными проявлениями газового состояния — отдельными столкновениями, роль которых в этой связи отмечалась в [12]: «В идеальном газе среднее время смены состояний системы может быть, по-видимому, связано со временем свободного пролета (при конечном значении поперечного сечения молекулы).» Предмет исследования — идеальный газ понимается как объект, следующий простейшему уравнению состояния, не берущему в расчет размеров молекул, но с конечным значением длины

их свободного пробега. Эта несогласованность в представлении об идеальном газе не существенна, если собственный объем молекул много меньше объема газа.

Можно поставить вопрос о происхождении разрывного поведения энтропии, определенной для медленных процессов, в которую не входят параметры, характеризующие столкновения. В качестве такового можно указать на стирание динамических закономерностей, то есть причинных связей. В результате поведение энтропии становится обусловленным не причинными факторами, определяющими поведение молекул, а внешними требованиями — командами. Это обстоятельство продолжает действовать и в том случае, если в уравнении состояния учесть ненулевой размер молекул (ввести константу Ван-дер-Ваальса  $b$ ), но пользоваться выражением энтропии медленных процессов. Энтропия разделенных газов запишется в виде

$$\Delta S^I = N_1 \ln \frac{V_1 - b_1 N_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2 - b_2 N_2}{N_2}. \quad (17)$$

Энтропия смеси представится выражением

$$\begin{aligned} \Delta S^{II} = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2 - b_1 N_1 - b_2 N_2}{N_1} + \\ + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2 - b_1 N_1 - b_2 N_2}{N_2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Условие равенства давлений газов формулируется как

$$\frac{V_1 - b_1 N_1}{N_1} = \frac{V_2 - b_2 N_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2 - b_1 N_1 - b_2 N_2}{N_1 + N_2}. \quad (19)$$

Для изменения энтропии при смешении находится выражение

$$\Delta S^{II} - \Delta S^I = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}, \quad (20)$$

в которое не входят размеры молекул. Это означает, что если молекулы с одинаковыми размерами рассматривать как различающиеся и выполнить вышеприведенный расчет, то результатом будет возрастание энтропии. Можно, наоборот, молекулы с разными размерами рассматривать как одинаковые, тогда энтропия смеси представится выражением, не отличающимся от (17),

$$\Delta S^{\text{II}} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2 - b_1 N_1 - b_2 N_2}{N_1 + N_2}, \quad (21)$$

так что изменения энтропии при смешении не происходит. Здесь налицо следование командам, а не закономерностям, что, впрочем, отмечалось в [13]. Если в (9) вставить значение объема из уравнения состояния идеального газа (выражение длины свободного пробега пригодно только для разреженного газа), то определяется существенная часть свободной энергии Гиббса как функция чисел молекул

$$-\frac{\Delta G}{T} = N_1 \ln \frac{a_1^2(N_1 + N_2)}{a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2} + N_2 \ln \frac{a_2^2(N_1 + N_2)}{a_2^2 N_2 + \bar{a}_{12}^2 N_1} \quad (22)$$

и химического потенциала первого компонента

$$-\frac{\Delta \mu_1}{T} = \ln \frac{a_1^2(N_1 + N_2)}{a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2} + \quad (23)$$

$$+ \bar{a}_{12}^2 \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cdot \frac{(\bar{a}_{12}^2 - a_1^2)N_1^2 + (a_2^2 - a_1^2)N_1 N_2 + (a_2^2 - \bar{a}_{12}^2)N_2^2}{(a_1^2 N_1 + \bar{a}_{12}^2 N_2)(a_2^2 N_2 + \bar{a}_{12}^2 N_1)}$$

Это выражение не имеет сингулярности при  $N_1 = 0$ , характерной для обычно используемого, появление которой обусловлено тем, что в разделенных газах длина свободного пробега неограниченно растет при убывании концентрации молекул до нуля.

Изложенное относилось к идеальному газу, и может возникнуть вопрос о поведении энтропии в других агрегатных

состояниях, например в реальных твердых телах. Динамическая энтропия будет определяться величиной, аналогичной длине свободного пробега — амплитудой колебаний атомов. В смешанном кристалле, возникающем при взаимном замещении атомов, амплитуды отличаются от таковых в чистых, и с этим будет связано различие в динамической энтропии. Насколько велико это различие и какого оно знака, может показать только конкретный расчет, однако ясно, что при сближении свойств атомов обоих твердых тел это различие будет убывать до исчезновения. Статистическая энтропия ведет себя аналогично таковой газа, отличаясь малой скоростью изменения вследствие медленности процесса диффузии.

Таким образом, процедура разделения движений на быстрые и медленные позволяет осмысливать в традиционных представлениях поведение энтропии при смешении, являющееся предметом активного обсуждения практически до настоящего времени [14—21].

### Список литературы

1. Гиббс Д. В. Термодинамические работы. М.—Л.: ГИТТЛ, 1950.
2. Plank M. Einführung in die Theorie der Wärme. Leipzig, S.Hirzel, 1930.
3. Fast J. D. Entropie. Hilversum. (Holland): Philips Techn. Bibl., 1960.
4. Adam G., Hittmair O. Wärmetheorie. Braunschweig: Vieweg, 1978.
5. Гиббс Д. В. Основные принципы статистической механики. М.—Л.: Гостехиздат, 1946.
6. Базаров И. П. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М.: МГУ, 1979.
7. Шредингер Э. Статистическая термодинамика. М.: ИЛ, 1948.
8. Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1953.
9. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. I. Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1960.
10. Гельфер Я. М., Лобошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М.: Наука, 1975.

11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1945.
12. Сирота Н. Н. Время и энтропия изолированной молекулной системы // Доклады Академии Наук Беларуси. 1997. Т. 41. № 6. С. 49—53.
13. Rushbroок G. S. Introduction to statistical mechanics. Oxford: Clarendon Press, 1949.
14. Базаров И. П. Парадокс Гиббса и его решение // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 7. С. 1892—1895.
15. Лобошиц В. А., Подгорецкий М. И. О работе И. П. Базарова «Парадокс Гиббса и его решение» // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 7. С. 1896—1898.
16. Crawford F. H. Heat, Thermodynamics and Statistical Physics. New—York, Chicago, San—Francisco: Harcourt Brace—World'INC, 1963.
17. Van Kampen N. G. The Gibbs Paradox // Essays in theoretical Physics in honour of Dirk ter Haar / ed. by Parry W. E. Oxford, New—York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1984.
18. Robertson H. S. Statistical Thermodynamics. New Jersey: A. Simon—Schuster Comp. 1993.
19. Dii B., Guthmann C., Lederer D., Roulet B. Grundlagen der Statistischen Physik. W. Gruyter. Berlin, New—York, 1994.
20. Langkau R., Lindstrom G. Physik kompakt: Statistische Physik. Braunschweig. Wiesbaden: F. Vieweg, 1996.
21. Reichl L. E. A modern Course in Statistical Physics. New—York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley, Sons INC, 1998.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА

*В. В. Александровский, А. К. Аветисов, Н. У. Венковский,  
Т. Ю. Главатских, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, Е. Д. Политова,  
С. Ю. Стефанович*

### Введение

Требования, предъявляемые к параметрам твердых электролитов, обусловили интерес к исследованию оксидов, структуры которых допускают перемещение ионов  $O^{2-}$  по кислородным вакансиям. В [1–4] сообщалось о высокой ионной проводимости оксидов со структурой перовскита  $(La, Sr)(Ga, Mg)O_{3-\delta}$ , преимуществом которых является их высокая химическая стабильность. Частичное замещение катионов  $La^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  в перовските  $LaGaO_3$  катионами с более низкой степенью окисления  $Sr^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  повышает проводимость по кислороду вследствие образования значительного количества анионных вакансий. Согласно [1–3] наибольшая электропроводность  $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  достигается выше  $600^\circ\text{C}$  в керамике состава  $(La_{0.9}Sr_{0.1})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_y$ . Достигнутые значения выше типичных для ионно-проводящих оксидов на основе  $ZrO_2$  и  $CeO_2$ , хотя и несколько ниже, чем у  $\delta$ -модификации  $Bi_2O_3$ .

С другой стороны, высокая смешанная (ионная и электронная) проводимость, достигаемая путем гетеровалентных катионных замещений в структуре перовскита  $ABO_3$ , лежит в основе применения перовскитоподобных оксидов для создания материалов, используемых в мембранной технологии переработки природных газов, предложенной в [5].

Предполагая повышение электронной составляющей проводимости в результате допирования подрешетки В катионами переходных металлов, в данной работе мы изучили влияние замещения галлия железом на подвижность кислорода в решетке и электропроводящие свойства керамики  $(La_{0.9}Sr_{0.1})(Ga_{1-x}Fe_x)_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  при  $x = 0-1.0$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза двухстадийным обжигом из  $\text{La}_2\text{O}_3$  («Ч»),  $\text{SrCO}_3$  («ОСЧ»),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  («ХЧ»),  $\text{MgO}$  («ЧДА») и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  («Ч»). Температуры и длительности обжигов составляли  $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$  (6 ч) и  $T_2 = 1450\text{--}1500^\circ\text{C}$  (1–4 ч).

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), электронной микроскопии (JEOL-35CF), диэлектрической спектроскопии, термогравиметрии и дилатометрии. Дилатометрические измерения и исследование диэлектрических свойств проводились на установках с автоматизированным сбором данных, выводимых для последующей обработки на компьютер. Изучение дефицита кислорода в исследуемом материале, а также взаимозависимости между  $\delta$  и линейной деформацией материала оказалось возможным благодаря использованию автоматизированного комплекса, исполнительные элементы которого (микровесы и дилатометр) подключены к общей системе газонаполнения, что обеспечивает синхронность протекания окислительно-восстановительных процессов в двух идентичных образцах. Максимальная чувствительность микровесов составляет  $10^{-7}$  г, дилатометра —  $10^{-8}$  м. Измерения в интервале температур 300–1300 К проведены в режиме линейного изменения температуры в постоянной газовой среде либо в изотермическом режиме после замены нейтральной атмосферы на окислительную (кислород) или восстановительную (водород).

Методом рентгенофазового анализа в исследуемых образцах помимо основной фазы со структурой перовскита, выявлено менее 5 % примесной фазы  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ . Концентрационная зависимость объема ромбической ячейки подтверждает формирование твердых растворов в системе. Объем решетки слабо меняется при  $x < 0.5$  и закономерно возрастает при  $x > 0.5$ .

Согласно электронномикроскопическим снимкам поверхностей и сколов образцов средний размер зерен керамики составляет 2–3 мкм.

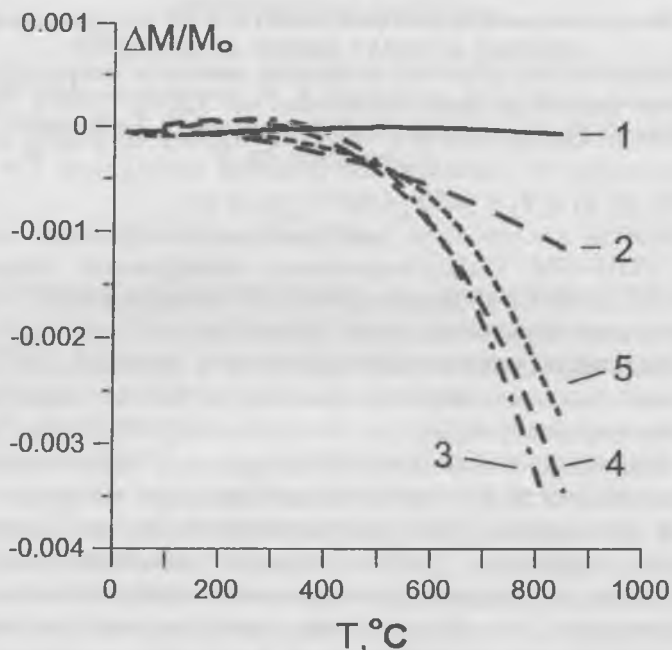


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы керамических образцов  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5) при нагреве на воздухе.

На рис. 1 представлены кривые потери массы при нагреве исследуемых образцов с постоянной скоростью на воздухе. Каждая кривая состоит из практически горизонтального участка при  $T < 400-500^\circ\text{C}$  и наклонного при более высоких температурах. Небольшое различие в положении горизонтальных частей кривых связано с различным начальным значением дефицита кислорода в образцах, обусловленным условиями его предварительного исследования (средой и температурой). Существенное различие в характере поведения термовесовых кривых выше  $500^\circ\text{C}$  в режимах нагрева и охлаждения, очевидно, связано с различным содержанием в образцах слабосвязанного кислорода.

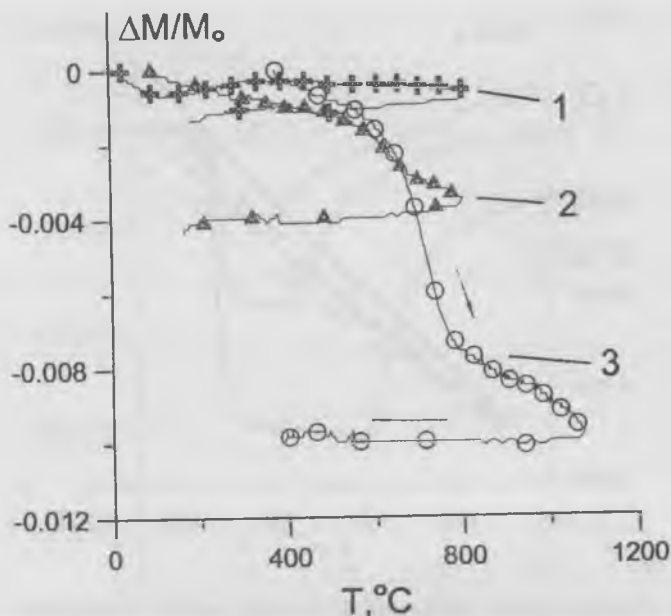


Рис. 2. Изменение массы образцов  $(La_{0.9}Sr_{0.1})(Ga_{1-x}Fe_x)_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  с  $x = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3) при нагреве и охлаждении в атмосфере водорода.

На рис. 2 показано изменение массы образцов при нагреве и охлаждении в атмосфере водорода, свидетельствующее о потере кислорода решеткой — дополнительном образовании анионных вакансий за счет изменения степени окисления у части катионов железа.

Дилатограммы образцов на воздухе (рис. 3) также можно разбить на участки линейного и нелинейного температурного поведения. Линейные участки до  $500^\circ C$  отвечают горизонтальным участкам термовесовых кривых на рис. 1, т. е. полному отсутствию абсорбции или десорбции кислорода. Дилатометрические кривые полностью обратимы в цикле нагрев—охлаждение, фазовые переходы до  $900^\circ C$  в исследованных образцах не обнаружены. В области температур

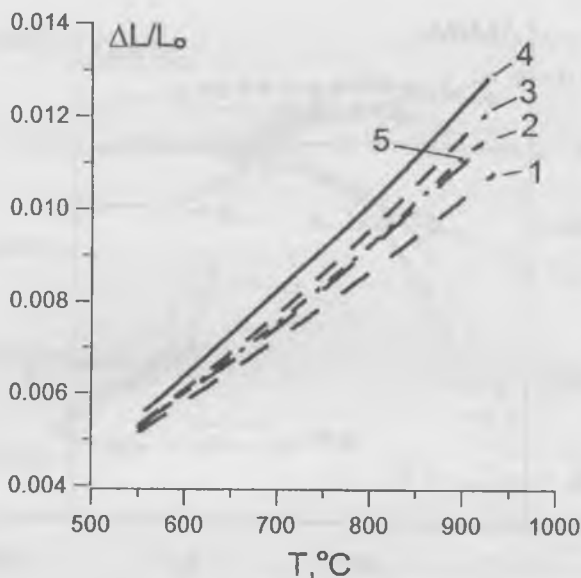
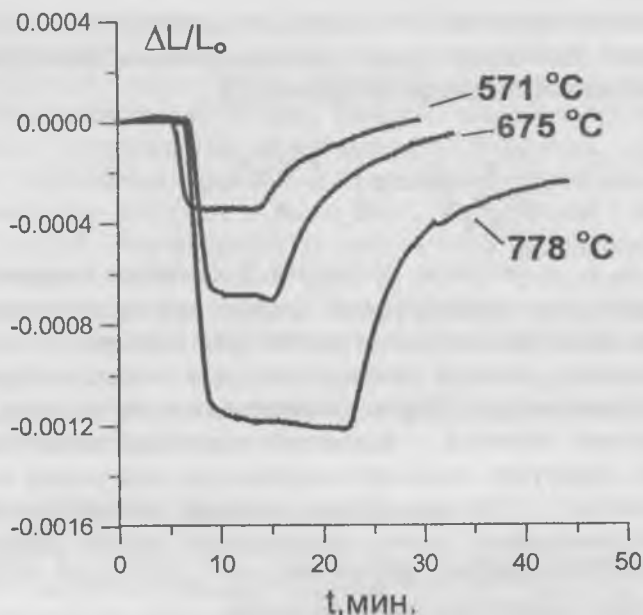


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  образцов  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$  с  $x=0.1$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5), измеренные в режиме охлаждения на воздухе.

выше  $500^\circ\text{C}$  характер поведения дилатометрических кривых обусловлен совокупностью эффектов обычного линейного температурного расширения и расширения материала, вызванного появлением кислородных вакансий. По мере увеличения содержания железа в образцах до значения  $x=0.4$  коэффициент теплового расширения  $\beta = d(\Delta L/L_0)/dT$  демонстрирует тенденцию к возрастанию, однако значения  $\beta$  для образцов с  $x > 0.5$  несколько ниже значений  $\beta$  для составов с  $x=0.3$  и  $0.4$ , для которых коэффициент теплового расширения максимален.

В связи с тем, что изотермические эксперименты в окислительно-восстановительном цикле с использованием микровесов не позволяют определить коэффициент диффузии образцов вследствие малой чувствительности этого метода,



**Рис. 4.** Изменение относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  образцов  $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{0.5}Fe_{0.5})_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3-8}$  в окислительно-восстановительном цикле, осуществляемом путем смены атмосферы: кислород-азот-кислород.

влияние содержания железа в образцах на коэффициент диффузии кислорода изучено по кинетическим кривым релаксации относительного удлинения образцов, вызванной сменой атмосферы (рис. 4). Обоснованием правомерности использования дилатометрического метода является линейная зависимость относительного изменения массы и деформации образцов (с коэффициентом пропорциональности  $\approx 0.5$ ), указывающая на то, что увеличение коэффициента теплового расширения обусловлено увеличением количества вакансий. Скорость протекания обоих процессов определяется подвижностью ионов кислорода, что позволяет по полученным данным о кинетике кислородного обмена отыскать

значения коэффициента диффузии кислорода  $D$ . Такие вычисления выполнены нами с использованием нижеприведенной расчетной формулы из работы [6]:

$$\frac{c - c_k}{c_0 - c_k} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{r^2}\right),$$

где  $c$ ,  $c_0$ ,  $c_k$  — текущая, начальная и конечная концентрации кислорода;  $r$  — эффективный радиус кристаллических частиц, из которых состоит керамический образец;  $\tau$  — время, прошедшее с момента смены атмосферы с окислительной на восстановительную. Серия экспериментов на эталонных керамических образцах с известной величиной ионно-кислородной диффузии позволила определить для нашей керамики значение  $r = 50$  мкм. Столь большой эффективный размер керамического зерна эквивалентен весьма небольшой удельной поверхности адсорбента, что может быть связано с частичным закрытием пор в керамике.

Из кривых потерь массы рассчитано максимальное количество кислородных вакансий  $\delta$ , а по скорости изменения размеров образца (рис. 4) — коэффициент кислородной диффузии  $D$ , составивший  $1.2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для образца с  $x = 0.5$  при 800°C. Это значение всего втрое ниже, чем у оксида  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ , проявляющего рекордные на сегодняшний день значения электропроводности и кислородной проницаемости [7]. Соответственно, величина ионной электропроводности  $\sigma$  возрастает по мере увеличения содержания железа в образцах от  $0.2 \cdot 10^{-3}$  ( $x = 0$ ) до  $5.9 \cdot 10^{-3}$  ( $x = 0.4$ ) (при  $T = 700^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, наблюдается повышение суммарной проводимости при замещении галлия железом. Частично это обусловлено увеличением электронной составляющей проводимости вследствие повышения концентрации электронов проводимости [8]. Данное предположение подтверждается результатами работы [9], согласно которым электронная составляющая проводимости образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$

сравнима по величине или даже может превышать ионную составляющую.

Повышение концентрации вакансий кислорода, регистрируемое по кривым  $\Delta M/M$  (рис. 1) и его подвижности, выражающееся в увеличении коэффициента диффузии, обеспечивают повышение ионной составляющей проводимости. Максимальные значения  $\sigma$  выше  $500^\circ\text{C}$  достигаются в образцах с  $x \sim 0.4$ . Уменьшение  $\sigma$  при  $x > 0.5$  коррелирует с уменьшением  $\Delta M/M$  и  $\Delta L/L$  (рис. 2, 4), что дает основания говорить о снижении ионной составляющей проводимости, вызванной закреплением части кислородных вакансий на структурных дефектах и уменьшением числа подвижных вакансий при слишком глубоком допировании железом керамики на основе галлата лантана.

### Список литературы

1. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 9. P. 3801—3803.
2. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite type oxide // *Solid State Ionics.* 1995. V. 79. № 7. P. 147—151.
3. *Huang K., Tichy R., Goodenough J.* Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO<sub>3</sub>: I, Phase Relationships and Electrical Properties // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 10. P. 2565—2575.
4. *Главатский Т. Ю., Венсковский Н. У., Калева Г. М. и др.* Синтез, исследование структуры, микроструктуры и электропроводности кислородопроводящей керамики (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3- $\delta$</sub>  // *Неорганические материалы.* 2001. Т. 37. № 4.
5. *Balachandran U., Dusec J. T., Sweeney S. M. et al.* Methan to Syngas via Ceramic Membranes // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. V. 74. № 1. P. 71—75.
6. *Chernyaev S., Rudnitsky L., Mozhaev A.* Oxygen non-stoichiometry and diffusion in RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> (R = Y, Gd, Ho) investigated by TG method // *J. Thermal Analysis.* 1997. V. 48. P. 941—950.
7. *Ma B., Balachandran U.* Phase stability of SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> in reducing environments // *Materials Research Bulletin.* 1998. V. 33. № 2. P. 223—236.

8. Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Viskup A. P. *et al.* Mixed electronic and ionic conduction in  $\text{LaCo(M)O}_3$  ( $M = \text{Ga, Cr, Fe, Ni}$ ) // *Solid State Ionics*. 1999. V. 120. P. 65–74.
9. Baker R. T., Charbage B., Marques F. M. B. Ionic and Electronic Conduction in Fe and Cr Doped  $(\text{La, Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$  // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 9. P. 3130–3134.

# РЕЛАКСОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА

*В. В. Шварцман, А. Ю. Туфлин, Г. М. Калева, Е. Д. Политова*

## Введение

Исследованию сложных свинецсодержащих перовскитов в последние годы уделяют значительное внимание как в связи с задачами установления механизмов формирования релаксорного поведения, так и учитывая перспективы практического применения этих оксидов в конденсаторостроении и пьезотехнике [1, 2]. Создание оксидов с повышенным электрокалорическим откликом (изменением температуры вещества при приложении электрического поля в адиабатических условиях) также связывают именно со свинецсодержащими перовскитами [3–6].

В данной работе исследованы сегнетоэлектрические (СЭ), релаксорные и электрокалорические свойства твердых растворов на основе титаната свинца:  $Pb[(Mg_{0.5}W_{0.5})_{1-x}Ti_x]O_3$  с  $x = 0.3–0.5$  (I) и составов вблизи морфотропных границ в системах  $Pb_{0.99}[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{0.99}Nb_{0.02}O_3$  с  $x = 0.4, y = 0.06–0.09$  (II),  $x = 0.5, y = 0.06–0.12$  (III) и  $x = 0.6, y = 0.08–0.2$  (IV). Керамические образцы получены твердофазным синтезом с последующим спеканием при  $1000–1380^\circ C$  [7, 8].

По результатам изучения температурного поведения диэлектрических характеристик, спонтанной и индуцированной поляризации построены  $x(y)–T$  и  $E–T$  диаграммы, рассчитаны параметры, описывающие релаксорное поведение керамики I, установлены температурные и концентрационные области сосуществования полярной СЭ и неполярных антисегнетоэлектрической (АСЭ) и параэлектрической (ПЭ) фаз в системах (II–IV), сделана оценка электрокалорического эффекта (ЭКЭ) для керамик I и II, измерен ЭКЭ для IV.

## Экспериментальные результаты

Температурное и частотное поведение диэлектрических параметров гетерозамещенных СЭ твердых растворов в системе I имеет выраженный релаксорный характер, проявляющийся в дисперсии и смещении температуры максимумов действительной ( $T_m$ ) и мнимой частей диэлектрической проницаемости в область более высоких температур при увеличении частоты измерительного поля. При охлаждении выявлен спонтанный переход из параэлектрического (ПЭ) в релаксорное, а затем — в СЭ состояние. Учитывая температурное поведение поляризации и наблюдение «вытянутых» петель диэлектрического гистерезиса на 5–30 К выше  $T_m$ , релаксорные свойства оксидов объяснены в рамках модели, предполагающей сосуществование полярных микрообластей и неполярной матрицы, и частотная дисперсия диэлектрических характеристик обусловлена колебанием границ полярных областей.

Частотное и температурное поведение диэлектрических параметров изученных составов хорошо описывается уравнением Фогеля—Фулчера

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k(T - T_f)}\right) \quad (1)$$

в предположении, что температура «замерзания»  $T_f$  отвечает формированию макродоменного состояния [9]. Температурные зависимости рассчитанной величины потенциального барьера для релаксирующих областей имеют минимум при температуре, совпадающей с  $T_m$ . Этот факт указывает на то, что максимум диэлектрической проницаемости достигается при максимальном числе релаксаторов. При повышении температуры фазового перехода (увеличении концентрации титана) температурная область релаксорного состояния сужается, свидетельствуя о формировании макродоменного СЭ состояния и вырождении релаксорных свойств.

По экспериментальным температурным зависимостям поляризации  $P(E, T)$  сделана оценка величины электрокалори-

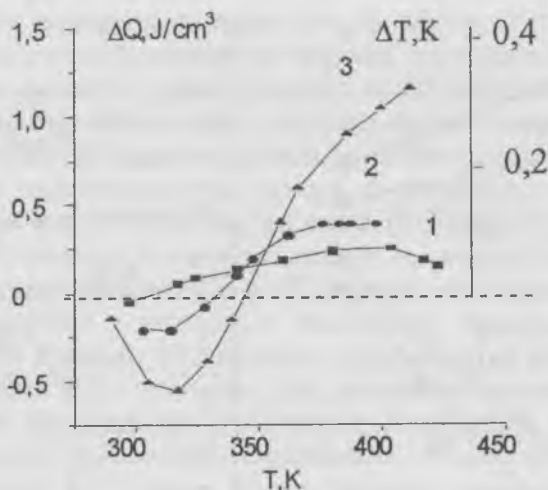


Рис. 1. Температурные зависимости  $\Delta Q(T)$  и  $\Delta T(T)$ , рассчитанные из зависимостей  $P(E, T)$  по формуле (1) для керамики  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.4$  (1), 0.45 (2), 0.5 (3).

ческого эффекта для оксидов  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с использованием формулы

$$\Delta T = \frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \quad (2)$$

где  $C_E$  — теплоемкость при постоянной напряженности электрического поля.

Установлено, что в керамике с выраженным релаксорным поведением заметный ЭКЭ наблюдается в широком температурном интервале, его значение повышается при увеличении содержания титана и снижается при усилении релаксорных свойств (рис. 1). При температуре, соответствующей переходу от релаксорного к СЭ поведению, наблюдается инверсия знака ЭКЭ.

Диэлектрические характеристики керамик II–IV изучены в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц, петли диэлектрического

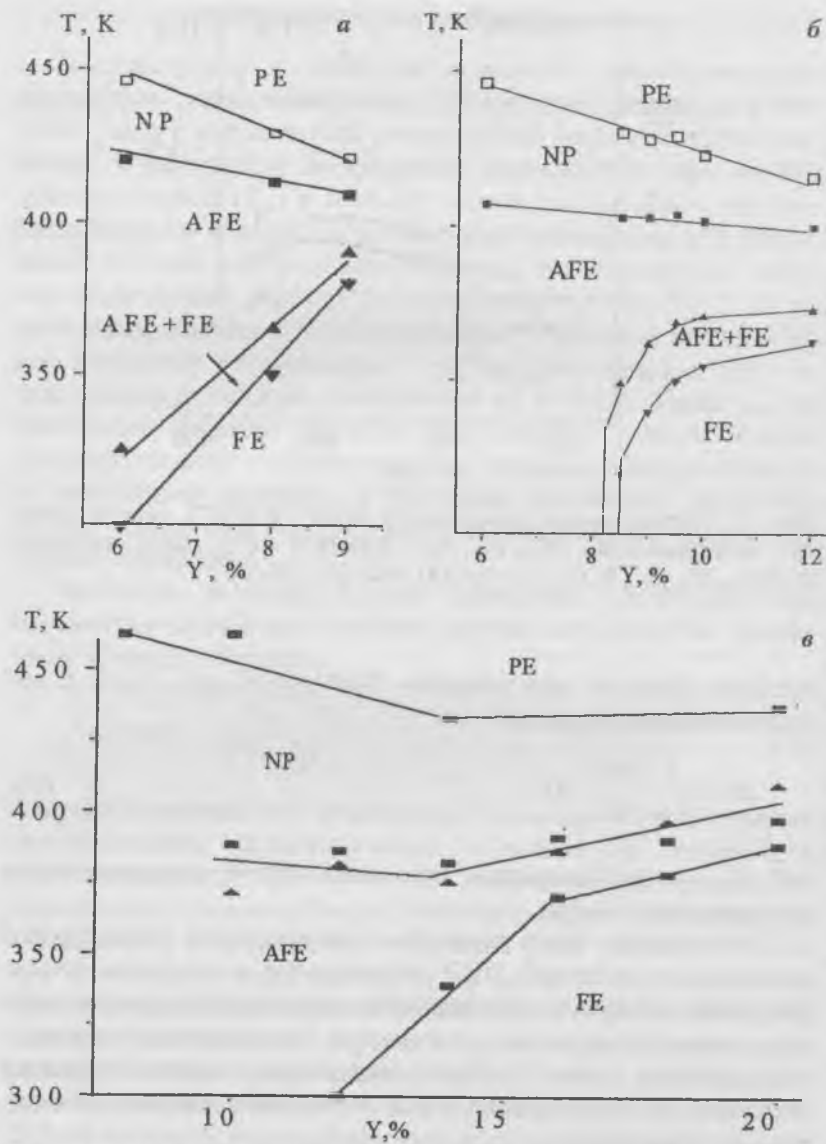


Рис. 2. Фазовые диаграммы состав-температура для систем  $Pb_{0.99}[(Zr_{1-x}Sn_x)_{1-y}Ti_y]_{0.98}Nb_{0.02}O_3$  с  $x = 0.4$  (а),  $0.5$  (б),  $0.6$  (в).

гистерезиса измерены в полях до 30 кВ/см. Установлено, что диэлектрические свойства твердых растворов II—IV не зависят от частоты измерительного поля. Полученные данные о величине спонтанной и индуцированной поляризации, о протяженности температурных и концентрационных областей сосуществования полярных и неполярных фаз использованы для построения фазовых  $E-T$  и  $y-T$  диаграмм (рис. 2). Уточнены концентрационные и температурные области сосуществования СЭ и АСЭ фаз и неполярной фазы, формирующейся в интервале температур 10—40 К между АСЭ и ПЭ фазами. Установлено сужение этих областей и стабилизация СЭ состояния при удалении состава от морфотропной границы при увеличении содержания титана. В то же время, увеличение содержания олова способствует стабилизации АСЭ фазы. Этому эффекту сопутствует расширение температурной области сосуществования АСЭ и СЭ фаз, уменьшение спонтанной поляризации и повышение напряженности электрического поля, индуцирующего фазовый переход в СЭ состояние, регистрируемый по двойным петлям гистерезиса. На основании анализа  $y-T$  диаграмм выбраны составы, перспективные для проведения электрокалорических измерений.

По экспериментальным зависимостям напряженности электрического поля  $E_{кр}$  индуцирующего переход в СЭ состояние, сделана оценка величины ЭКЭ для составов II с  $x = 0.12$  по формуле

$$\Delta T = \frac{T_c}{C_E} \frac{dE_{кр}}{dT} \Delta P. \quad (3)$$

Как видно из рис. 3, максимум ЭКЭ достигается при температуре вблизи температуры фазового перехода АСЭ—СЭ.

Измерения ЭКЭ проведены для горячепрессованной керамики IV с  $x = 0.12$  и  $0.14$  (рис. 4). ЭКЭ линейно зависит от напряженности адиабатически прикладываемого электрического поля  $E$ , достигая при  $E = 14$  кВ/см значения  $\Delta T = 0.6$  К в керамике с  $x = 0.14$ . В полях  $> 20$  кВ/см скачок темпе-

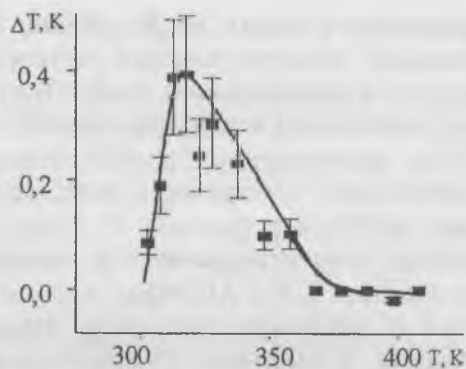


Рис. 3. Температурная зависимость электрокалорического эффекта  $\Delta T$ , рассчитанная из зависимостей  $E(T)$  по формуле (2), при индуцированном фазовом переходе АСЭ—СЭ для керамики  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.88}\text{Ti}_{0.12}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ .

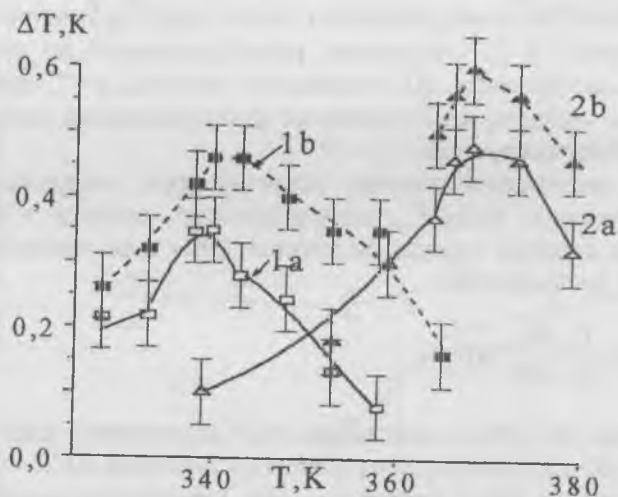


Рис. 4. Температурные зависимости электрокалорического эффекта  $\Delta T$  для керамики  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{1-y}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  с  $y = 0.12$  (1),  $y = 0.14$  (2), измеренные при адиабатическом приложении поля  $E = 10 \text{ кВ/см}$  (а) и  $14 \text{ кВ/см}$  (б).

ратуры достигает 2—4 К, однако это значение, помимо вклада за счет индуцированного перехода, содержит также составляющую, обусловленную нагревом образца, по-видимому, из-за недостаточно высокого сопротивления керамики.

### Обсуждение результатов

Проведенные исследования позволяют заключить, что в качестве базовых составов для разработки материалов с высоким ЭКЭ на основе оксидов  $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$  предпочтительны составы с максимальным содержанием титана, определяющим величину и изменение поляризации при СЭ фазовом переходе. Изменяя относительное содержание катионов Zr и Sn, можно регулировать положение морфотропной границы и температуру фазового перехода АСЭ—СЭ, температурный интервал сосуществования СЭ и АСЭ фаз и величину напряженности поля, индуцирующего СЭ фазу. Согласно полученным результатам, значение  $\Delta T \approx 1.5-2$  К при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  может быть получено в керамике IV.

Достижение высоких значений ЭКЭ в релаксорной керамике  $Pb(Mg, W, Ti)O_3$  также возможно при высоком содержании титана  $> 50\%$ . Требуемый интервал рабочих температур (переход в СЭ фазу вблизи комнатной) без заметного снижения величины поляризации может быть обеспечен при замещении (до 5 ат. %) свинца барием или лантаном. Установленная нами зависимость диэлектрических и СЭ параметров от среднего размера зерен керамики  $Pb(Zr, Mg, W)O_3$  [10] объясняет эффект снижения ЭКЭ, наблюдаемый в мелкозернистой керамике [11] и подчеркивает необходимость формирования оптимальной микроструктуры керамики. Для устранения эффекта выделения джоулева тепла необходимо обеспечить оптимальное (для используемых реактивов) содержание донорной микродобавки (оксида ниобия), повышающей сопротивление керамики до трех порядков.

## Список литературы

1. *Haertling G.* Ferroelectric Ceramics: History and Technology // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 797—818.
2. *Lang S. J., Uchino K., Nomura S., Cross L. E.* Electrostrictive behavior of lead magnesium niobate based ceramic dielectrics // Ferroelectrics. 1980. V. 27. № 1/4. P. 31—34.
3. *Sinyavsky Y. V., Pashkov N. D., Gorov Y. M., Lugansky G. E.* The optical ferroelectric ceramic as working body for electrocaloric refrigeration // Ferroelectrics. 1989. V. 90. № 1/4. P. 213.
4. *Синявский Ю. В., Луганский Г. Е.* Экспериментальное исследование макета и прогнозируемые характеристики электрокалорических рефрижераторов // Докл. РАН. 1992. Т. 323. № 2. С. 322.
5. *Shebanov L., Borman K.* On lead-scandium tantalate solid solutions with high electrocaloric effect // Ferroelectrics. 1992. V. 127. № 3—4. P. 143.
6. *Dingquan X.* Environmentally conscious ferroelectrics research // Ferroelectrics. 1999. V. 231. P. 133.
7. *Shvartsman V. V., Politova E. D., Stefanovich S. Yu.* Relaxor behaviour of solid solutions in the system  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$  // Ferroelectrics. 1999. V. 235. № 1—4. P. 263—268.
8. *Шварцман В. В., Аксенов С. Е., Политова Е. Д.* Фазовые состояния и сегнетоэлектрические свойства керамики  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  // ЖТФ. 2000. Т. 34. В. 11. С. 42—47.
9. *Chu F., Setter N., Tagantsev A. K.* The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$  // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 8. P. 129.
10. *Shvartsman V. V., Politova E. D., Stefanovich S. Yu.* Phase relations and dielectric properties of modified ceramics in the system  $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  // Ferroelectrics. 2000. V. 238. № 1—4. P. 123—130.
11. *Tuttle B. A., Payne D. A.* The effects off microstructure on the electrocaloric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 603.

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ДОБАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(La, Sr)(Ga, Mg)O_y$

*Т. Ю. Главатских, Н. У. Венковский, Г. М. Калева,  
А. В. Мосунов, С. Г. Прутченко, Е. Д. Политова,  
С. Ю. Стефанович*

### Введение

Оксидные ионные проводники перспективны для применения в твердотопливных ячейках, сенсорах и т. д. К высокопроводящим материалам, обладающим необходимой химической стабильностью в восстановительной среде, относится керамика на основе галлата лантана  $LaGaO_3$  [1, 2].

Многие свойства оксидов переходных металлов в значительной степени определяются степенью кислородной нестехиометрии. С другой стороны, известно, что гетеровалентные катионные замещения в перовскитах  $ABO_3$  сопровождаются зарядовой компенсацией путем формирования электронных и ионных дефектов — вакансий кислорода. Именно с высокой концентрацией и подвижностью кислородных вакансий связывают ионную диффузию в перовскитах на основе  $LaGaO_3$  по вакантным кислородным состояниям, осуществляющуюся по механизму активационного процесса [3]. В [4] сделано заключение о том, что равновесная концентрация вакансий с учетом их подвижности и возможности коррелированного движения определяет величину ионной и электронной проводимости в твердых растворах. Согласно [5] максимальные значения кислородной ионной проводимости  $\sigma > 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (при 870 К) достигаются в керамике  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ . Установлено, что составы  $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$  ( $y, x < 0-0.2$ ) отличаются также высокой стабильностью в восстановительной атмосфере [5-7].

Практически во всех работах отмечают присутствие примесных высокоомных фаз в керамике, что, по-видимому, и объясняет большой разброс (до одного порядка) в приводимых значениях электропроводности образцов. Учитывая это,

в данной работе изучена возможность улучшения электропроводящих свойств керамики при введении в керамику на основе  $\text{LaGaO}_3$  в качестве легкоплавкой стеклообразующей добавки соединения  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$ , обладающего высокой проводимостью по ионам кислорода ( $\sigma = 0.1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), в керамику на основе  $\text{LaGaO}_3$  [8–10].

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Керамические образцы  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  ( $x = 0, 2, 5, 8$  мас. %) получены спеканием при  $T_2 = 1200^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$  (2–4 ч) спрессованных порошков.  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  добавляли к  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ , предварительно синтезированному при  $T_1 = 1000^\circ\text{C}$  (6 ч).

По данным рентгенофазового анализа (ДРОН-3М,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) все образцы, полученные при  $T_2 > 1400^\circ\text{C}$ , являются практически однофазными, в то время как в образцах с  $x = 0$  и 8 %, полученных при  $T_2 = 1400^\circ\text{C}$ , зарегистрировано небольшое количество примесных фаз ( $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$  и  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ ). Необходимо отметить, что добавление  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  (2–5 %) интенсифицирует фазообразование, позволяя получить практически однофазную керамику при более низкой температуре ( $1400^\circ\text{C}$ ).

Установлено, что перовскитная фаза имеет ромбоэдрическую симметрию при  $x = 0-5$  и ромбическую при  $x = 8$ . Мονотонное уменьшение объема элементарной ячейки свидетельствует об образовании твердых растворов замещения в исследуемых образцах (рис. 1). Все образцы с добавкой  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$ , полученные при  $T_2 > 1400^\circ\text{C}$ , характеризуются высокой усадкой  $\Delta D/D = 15-20$  %. Необходимо отметить, что полученные при  $T_2 = 1500^\circ\text{C}$  образцы с  $x = 5$  и 8 отличаются более высокой плотностью ( $\rho = 5.8-5.9 \text{ г/см}^3$ ) в сравнении с образцами с  $x = 0$  и 2 ( $4.6-4.8 \text{ г/см}^3$ ).

Плотная упаковка кристаллитов видна на микрофотографиях поверхности образцов (рис. 2, б, в). Однако снимки сколов керамики (рис. 2, а) демонстрируют наличие пор микронного размера. Увеличение концентрации добавки (от

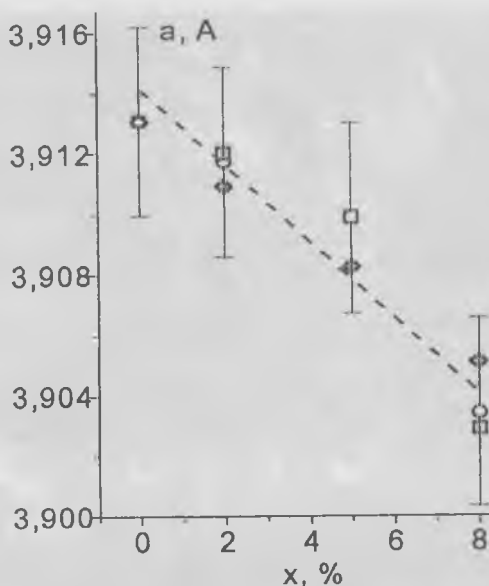


Рис. 1. Концентрационная зависимость среднего параметра элементарной ячейки образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$ , полученных при  $1400^\circ\text{C}$  (O),  $1440^\circ\text{C}$  (□) и  $1500^\circ\text{C}$  (◇).

2 до 8 %) сопровождается также уменьшением среднего размера зерен (в 5–10 раз).

Результаты количественного позеренного микрорентгено-спектрального анализа свидетельствуют о вхождении ванадия в решетку основной перовскитной фазы, при этом он практически отсутствует в областях межкристаллитных границ (таблица). Содержание основных элементов в зернах соответствует заложенному в пределах точности метода. Содержание ванадия в зернах основной фазы повышается пропорционально заложенному. По-видимому, катионы ванадия занимают позиции галлия в решетке перовскитной фазы, учитывая близость их ионных радиусов. Это предположение подтверждается пониженным содержанием галлия в основной фазе, регистрируемым при сканировании боль-



20KV X2000 0201 10.00 JEOLS



20KV X2000 0503 10.00 JEOLS

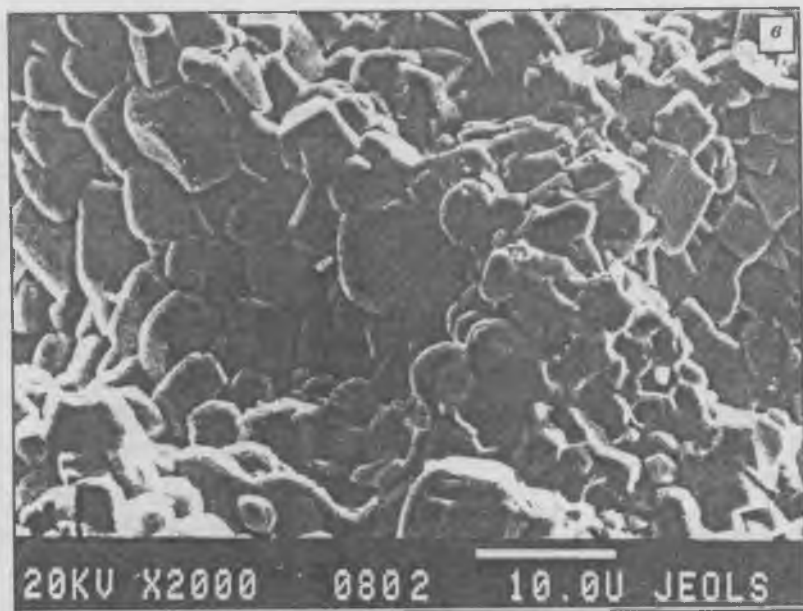


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и сколов керамических образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  с  $x = 2$  (а), 5 (б) и 8 мас. % (в).

шой площади поверхности в сравнении с заложенным, тогда как в отдельных зернах оно практически соответствует стехиометрическому.

При высоких температурах электропроводность образцов подчиняется закону Аррениуса (рис. 3). При 1000 К и 1200 К значения  $\sigma$  составляют 0.8 и  $6.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $x = 2$ ) и 11 и  $28 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  ( $x = 5$ ), т. е. более чем в 3 и 15 раз превышают соответствующие значения  $\sigma$  для исходного образца (рис. 4).

Концентрационные зависимости электропроводности образцов (рис. 4) свидетельствуют об эффективном влиянии легкоплавкой высокопроводящей добавки  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  на электроперенос в керамике  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Наблюдаемое повышение электропроводности можно связать, в

Элементный состав образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$   
 ( $x = 5$  и  $8$  мас. %), определенный методом  
 микрорентгеноспектрального анализа

x, мас. %	La	Sr	Ga	Mg	Bi	V
5 (400×300) мкм	0.910	0.116	0.700	0.260	0.001	0.022
5 (400×300) мкм	0.910	0.116	0.700	0.263	0.001	0.022
5 (зерно)	0.792	0.121	0.827	0.256	0.004	0.016
5 (граница)	0.818	0.122	0.810	0.268	0.004	0.004
5 (граница)	0.769	0.122	0.865	0.246	0.004	0.010
5 (граница)	0.811	0.124	0.821	0.272	0.004	0
5 (граница)	0.771	0.123	0.877	0.248	0.004	0
8 (350×300) мкм	0.788	0.140	0.686	0.364	0.020	0.042
8 (зерно)	0.810	0.116	0.815	0.185	0.003	0.040
8 (зерно)	0.917	0.090	0.723	0.186	0.008	0.040
8 (зерно)	0.917	0.090	0.723	0.185	0.008	0.041

первую очередь, с явным улучшением микроструктуры — более плотной упаковкой кристаллитов (зерен) и сокращением числа и размера пор (рис. 2). Повышение плотности модифицированных образцов и достижение наивысших значений  $\sigma$  именно в образцах с максимальной плотностью ( $x = 5$ ) подтверждает это заключение. Кроме того, к факторам, способствующим повышению  $\sigma$ , необходимо отнести и улучшение проводящих свойств межзеренных контактов вследствие введения высокопроводящей добавки. Повышение  $\sigma$  может быть связано с повышением доли электронной составляющей, обусловленной замещением катионами переходного элемента (ванадия) части октаэдрических позиций решетки [11]. Это предположение не противоречит результатам [12] об усилении электронной составляющей при двойном гетеровалентном замещении галлия магнием и ниобием. При этом можно предположить, что ионная составляющая меняется слабо, поскольку объем решетки уменьшается с

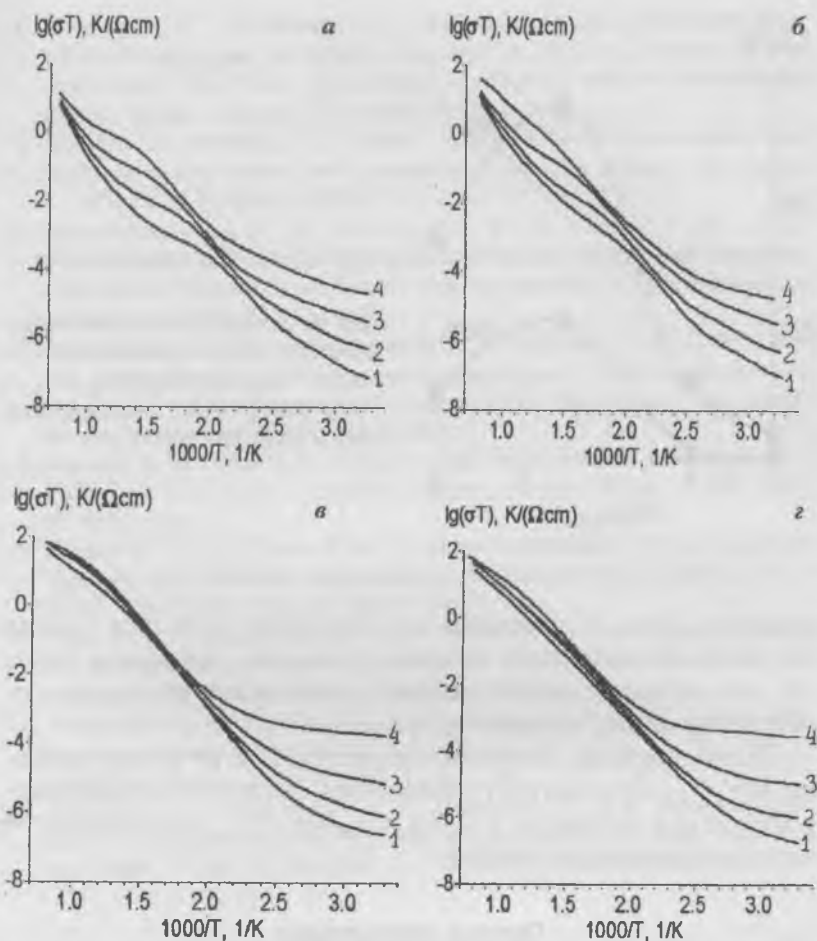


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  с  $x = 0$  (а), 2 (б), 5 (в) и 8 мас. % (г), измеренные на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 1000 кГц (4).

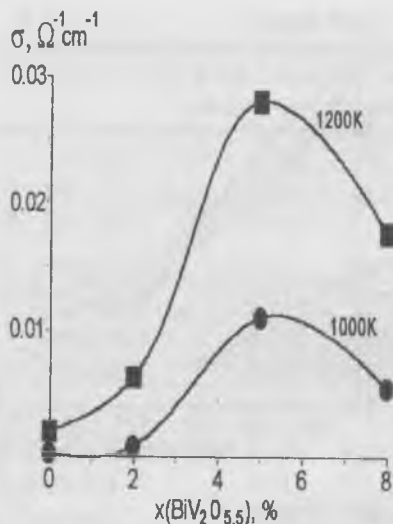


Рис. 4. Концентрационные зависимости электропроводности образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + x\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  при температурах 1000 и 1200 К.

ростом  $x$  (рис. 1), указывая на замещение катионов галлия ( $R = 0.76 \text{ \AA}$ ) катионами ванадия в степени окисления выше +3, что должно снижать концентрацию вакансий кислорода, обеспечивающих ионный перенос.

Таким образом, введение сверхстехиометрической добавки  $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$  способствует улучшению фазового состава, микроструктуры керамики  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  повышению ее электропроводящих свойств.

#### Список литературы

1. Balachandran U., Dusec J. T., Sweeney S. M. et al. Metan to Syngas via Ceramic Membranes // Am. Ceramic Society Bulletin. 1995. V. 74. № 1. P. 71—75.
2. Ishihara T., Hiei Y., Takita Y. Oxidative reforming of metane using solid oxide fuel cell  $\text{LaGaO}_3$ -based electrolyte // Solid State Ionics. 1995. V. 79. № 7. P. 371—375.
3. Cherry M., Islam M. S., Catlow C. R. A. Oxygen migration in Perovskite-Type Oxides // Journ. Solid State Chem. 1995. V. 118. P. 125—132.

4. *Mosunov A. V., Venskovski N. V., Kaleva G. M. et al.* Dielectric properties of oxygen ion-conductive (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3-δ</sub> ceramic // Abstract book. The Third International seminar on relaxor ferroelectrics. Dubna, Russia. June 14—17. 2000. P. 63.
5. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 9. P. 3801—3803.
6. *Александровский В. В., Венсковский Н. У., Калева Г. М. и др.* Фазообразование, микроструктура и тепловое расширение модифицированной керамики на основе галлата лантана // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4.
7. *Главатских Т. Ю., Венсковский Н. У., Калева Г. М. и др.* Синтез, исследование структуры, микроструктуры и электропроводности кислородпроводящей керамики (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3-δ</sub> // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4.
8. *Kendall K. R., Navas C., Thomas J. K. et al.* Recent developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 642—649.
9. *Prasad K. V. R., Varma K. B. R.* High-temperature X-ray structure, thermal and dielectric characteristics of ferroelectric BiV<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 6345—6349.
10. *Буш А. А., Стефанович С. Ю., Титов Ю. В.* Получение и свойства кристаллов в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 9. С. 1568—1574.
11. *Yaremchenko A. A., Kharion V. V., Viskup A. P. et al.* Mixed electronic and ionic conduction in LaCo(M)O<sub>3</sub> (M = Ga, Cr, Fe, Ni) // Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 65—74.
12. *Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Viskup A. P. et al.* Ionic and electronic conduction in LaGa(Mg, Nb)O<sub>3-δ</sub> perovskites // Solid State Ionics. 2000. V. 128. P. 79—90.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИФОСФИДАХ КАДМИЯ И ЦИНКА — НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. Е. Сошников

## Введение

Исследования свойств монокристаллов дифосфидов кадмия и цинка [1–3] привели к обнаружению сложного поведения свойств кристаллов в некоторых температурных областях, что имеет в целом вид каскадов фазовых переходов в температурном интервале от 78 до 400 К (рис. 1).

Каскады фазовых переходов не являются исключительной принадлежностью дифосфидов кадмия и цинка и наблюдаются, например, в кристаллах  $\text{FeGe}_2$  [4], или в таких, как  $\text{TlInS}_2$  [5] и  $\text{TlGaS}_2$  [6]. Отличие процесса в кристаллах дифосфидов состоит в виде отдельного структурного преобразования (рис. 2), которое занимает небольшую (10–20 К) температурную область с фазовыми переходами 2-го рода в граничных точках области. Зачастую внутри области наблюдается фазовый переход 1-го рода. Подобные аномалии достаточно редки и наблюдались в основном в магнетиках [7, 8] и недавно при акустических исследованиях структурного фазового перехода в кристалле  $\text{LiCsSO}_4$  [9].

## Структурные превращения в дифосфидах кадмия и цинка

В дифосфидах области аномалий связываются, с одной стороны, с процессами перестройки несоразмерной сверхструктурной модуляции [1–3], с другой — с полиморфными (политипными) преобразованиями [10]. Процессы перестройки сверхструктуры в дифосфидах носят характер «неполной дьявольской лестницы» с последовательностью смены фаз типа соразмерная—несоразмерная—соразмерная фаза. Несоразмерная фаза занимает небольшие  $\Delta T \approx 10\text{--}20$  К температурные интервалы с аномальными физическими свойствами. Фазовые переходы внутри несоразмерной фазы будут представлять собой переходы 1-го рода типа несоразмерная—не-

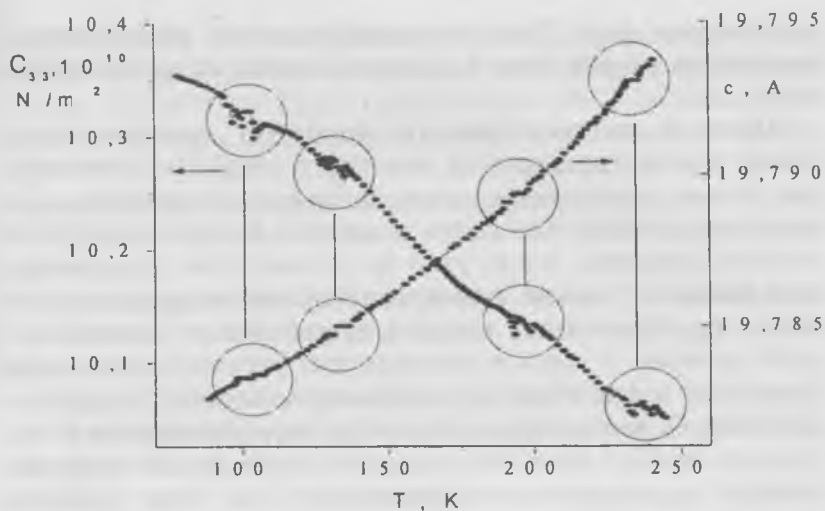


Рис. 1. Упругий модуль  $C_{33}(T)$  и параметр решетки  $c(T)$   $\beta\text{-CdP}_2$ .

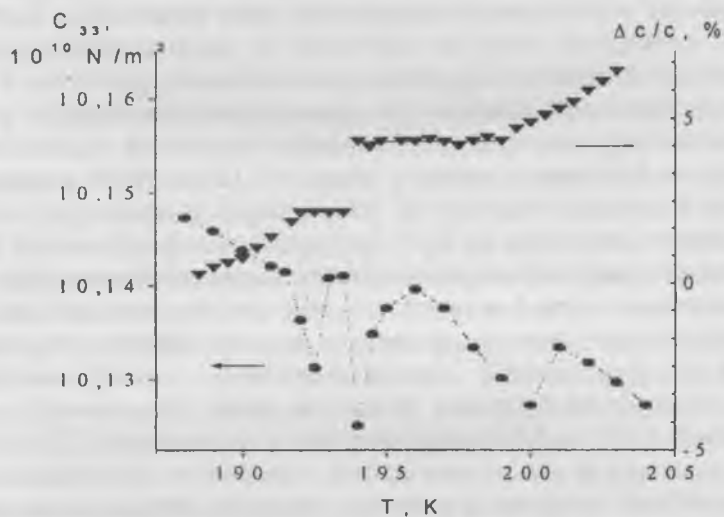


Рис. 2.  $C_{33}(T)$  и параметра решетки  $c(T)$  в аномальной области  $\beta\text{-CdP}_2$ .

соразмерная фаза. Процессы преобразования сверхструктур достаточно разработаны и в данном случае не рассматриваются.

Процесс полиморфных (политипных) преобразований имеет термоактивационный характер и связан со смещением атомов, занимающих новое положение в структуре. Существование двух или более политипов в одном кристалле создает ситуацию, когда один из полиморфов при изменении внешних условий становится неустойчивым по отношению к преобразованию в другой, энергетически более выгодный политип. С ростом температуры увеличивается вклад фононной подсистемы [11] в свободную энергию  $F$  и при определенной температуре становится термодинамически выгодным переход кристалла в другую, более высоко энергетическую структурную модификацию. При этом разность энергий двух различных кристаллических модификаций ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз) компенсируется разностью свободных энергий фононных спектров, отвечающих этим фазам. Полиморфному переходу соответствует пересечение двух ветвей  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  полной свободной энергии кристалла в двух модификациях. Каждая из величин  $F_{\alpha,\beta}$  есть сумма энергий кристалла в соответствующей модификации при нулевой температуре и зависящего от температуры фононного вклада. В случае дебаевского фононного спектра кривые  $F_\alpha(T)$  и  $F_\beta(T)$  пересекаются в одной точке  $T = T_c$ , отвечающей температуре полиморфного перехода  $F_\alpha(T_c) = F_\beta(T_c)$ . Однако фактический фононный спектр кристаллов обычно более сложен и при определенном виде фононного спектра реализуются два последовательных генетически связанных полиморфных перехода между различными кристаллическими модификациями  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  с возвратом в исходную фазу. Это означает, что кривые  $F_\alpha(T)$  и  $F_\beta(T)$  пересекаются в двух точках  $T_c^{(1)}$  и  $T_c^{(2)}$ . Бипереходы могут реализоваться в широком классе систем с достаточно сложным фононным спектром. Однако возможен случай, когда две кривые  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  слабо отличаются друг от друга, часто пересекаются и полностью совпадают при пересечении на небольшом участке. Тогда вся эта область совпа-

дения кривых свободной энергии  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  будет представлять собой область фазового перехода 1-го рода, а граничные точки этой области будут представлять собой фазовые переходы 2-го рода. По нашему мнению, этот случай соответствует структурным трансформациям, наблюдаемым в монокристаллах дифосфидов кадмия и цинка.

Процесс трансформации в общем случае распадается на три этапа:

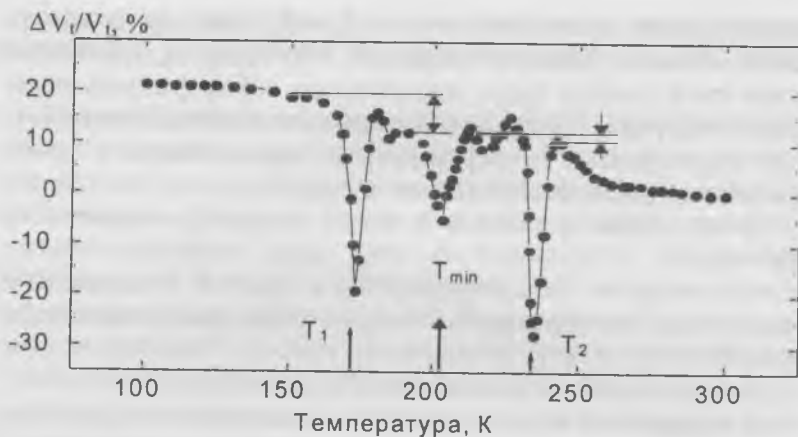
а) переход в низкосимметричную фазу-1 с активными процессами преобразования одной фазы или политипа в другой;

б) переход в низкосимметричную фазу-2;

с) возвратный переход из низкосимметричной фазы-2 в высокосимметричное состояние.

Внутри области низкосимметричного состояния (аналог промежуточного состояния в магнетиках [7]) наблюдаются сингулярности физических свойств, свойственные структурному фазовому переходу 1-го рода и, таким образом, между двумя низкосимметричными фазами имеет место фазовый переход 1-го рода.

Область структурного преобразования в дифосфидах кадмия и цинка представляется структурным аналогом характерной для магнетиков области спиновой переориентации с фазовым переходом 2-го рода в низкосимметричную угловую фазу, плавным вращением магнитного момента в угловой фазе и фазовым переходом 2-го рода из угловой низкосимметричной фазы в высокосимметричную фазу с закреплением магнитного момента в фиксированном положении. Между угловыми фазами с различными значениями термодинамического потенциала возможен фазовый переход 1-го рода [7], который наблюдался в [8]. Экспериментальные зависимости скорости звука от температуры (рис. 3) сходны с аналогичными зависимостями, полученными при исследовании аномальной области в дифосфидах (рис. 2). Область спиновой переориентации еще рассматривают как область индуцированного внешним воздействием фазового перехода 1-го рода, а границы области — структурные фазовые пере-



**Рис. 3.** Изменение скорости поперечной упругой волны в области спиновой переориентации в замещенном ортоферрите  $\text{Sm}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{FeO}_3$  [8].

ходы 2-го рода — критическими точками этого перехода [12].

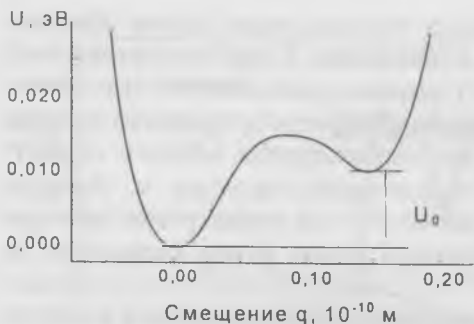
Переход в другую фазу (в данном случае в несоразмерную фазу-2, другую субструктуру микродвойников, другой политип) наиболее эффективно может быть произведен через посредство волнового механизма с переносом состояния кинком или доменной стенкой. Такой механизм реализуется в модели цепочки атомов в нелинейном потенциале. В общезначимом смысле элементарным актом физического процесса можно рассматривать распад метастабильного состояния многочастичной системы или группы ионов — кластера и переход в состояние с меньшей энергией через энергетический барьер. Этому переходу можно сопоставить корпоративную макроскопическую динамическую переменную и распад метастабильного состояния описывать на языке одномерного классического движения через потенциальный барьер некоторой эффективной частицы. Роль такой макроскопической переменной может играть концентрация солитонов (кинков), ширина парного перегиба на дислокации, радиус зародыша новой фазы и т. п. При достаточно

высокой температуре переход частицы через барьер обусловлен термоактивационным механизмом, а при отсутствии тепловых флуктуаций ( $T \rightarrow 0$ ) имеется возможность квантового туннелирования. Для каждого конкретного процесса должна существовать определенная температурная область существования, определяемая параметрами частицы и барьера. Главным элементарным процессом при перестройке решетки можно рассматривать переход группы ионов (кластера) из одной фазы в другую.

В качестве модели нелинейной кристаллической решетки удобно рассмотреть модель типа  $\phi^4$ -модели, которая представляет собой цепочку частиц, связанных между собой, каждая частица которой помещена в бистабильный (двухъямный) потенциал подложки. Физическое происхождение потенциала может быть различным, но в любом случае обусловлено взаимодействием цепочки с атомным окружением, взятом как целое. Бистабильность непрерывной  $\phi^4$ -модели была использована Гинзбургом и Ландау [13] в феноменологической теории фазовых переходов 2-го рода и в дальнейшем широко привлекалась для описания структурных фазовых переходов, а также переходов в ферромагнитных и сегнетоэлектрических системах.

Предполагая, что во внутренних точках аномальных областей решетка является нелинейной, рассматриваем модифицированную модель кристаллической решетки, отличающуюся от известной квазиодномерной модели Крумхансла—Шриффера [14] асимметрией потенциального рельефа. Модель представляет собой цепочку связанных гармонически силами частиц, каждая из которых находится в асимметричном двухъямном потенциале (рис. 4). Такая система связанных ангармонических осцилляторов описывается микроскопическим гамильтонианом [15]:

$$H = \sum_n \left( \frac{p_n^2}{2} + V(q_n) \right) + \sum_{nn'} f_{nn'} (q_n - q_{n'})^2 / 2;$$



**Рис. 4.** Одноузельный асимметричный двухъямный потенциал в модифицированной модели Крумхансла—Шриффера.

$$V(q_n) = A \frac{q_n^2}{2} - B \frac{q_n^3}{3} + C \frac{q_n^4}{4}, \quad (1)$$

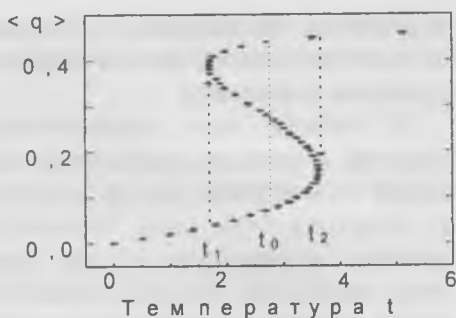
где  $q_n$  — смещение  $n$ -го атома,  $p_n$  — канонически сопряженный импульс частицы в  $n$ -м узле, ( $A, B, C > 0$ ),  $n$  и  $n'$  означают ближайших соседей,  $f_{nn'}$  — связь между частицами  $n$  и  $n'$ .

В модели коэффициенты  $B$  и  $C$  зависят от температуры  $T$ . Тогда неустойчивость системы по отношению к фазовому переходу будет ангармонической по происхождению [16], в отличие от неустойчивости, связанной с изменением в зависимости от температуры «гармонического» коэффициента  $A$  (теория мягкой моды).

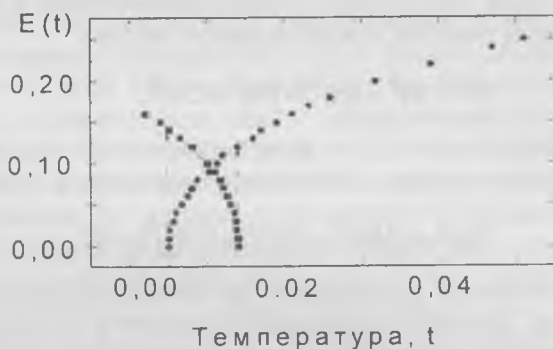
В рамках теории среднего поля каждый узел рассматривается независимо от окружения и влияние всех остальных осцилляторов заменяется средним, которое находится самосогласованным образом. В результате среднее  $\langle q \rangle$  и среднеквадратичное  $\langle q^2 \rangle$  смещения в зависимости от параметра (температуры)  $T$  испытывают критическое поведение типа «ступеньки» и в области бистабильности наблюдается их гистерезисное поведение (рис. 5).

При изменении температуры модуль упругости  $E$  (рис. 6) при подходе к критической области сначала уменьшается, затем скачкообразно приобретает пороговое значение  $E_c$  и далее монотонно возрастает. Как  $\langle q \rangle$ , а также  $\langle q^2 \rangle$ , модуль

**Рис. 5.** Среднее смещение  $\langle q \rangle$  в зависимости от приведенной температуры  $t = k_B T / U_0$  ангармонической модели.



**Рис. 6.** Модуль упругости  $E(t)$  в зависимости от приведенной температуры  $t$  в асимметричной модели.



упругости имеет гистерезисное поведение. Однако в случае термодинамического равновесия  $E$  не обращается в нуль, а имеет сингулярность в точке  $t_0$ , для которой модуль упругости имеет конечное значение, то есть происходит относительно слабое уменьшение (смягчение) скорости звука в окрестности  $t_0$ .

Рассматриваемая модель кристаллической решетки с зависимыми от температуры  $T$  коэффициентами обнаруживает неустойчивость (ангармоническую по происхождению) и критическое поведение типа фазового перехода 1-го рода. Таким образом, в кристаллической решетке возможно состояние с сильной нелинейностью и ангармоническая неустойчивость. Состояние возникает в результате спонтанного

нарушения симметрии и характеризуется динамической асимметрией потенциала с переносом состояния доменными стенками (кинками).

В системе при определенных условиях (вырождение энергии основного состояния) возможно критическое поведение термодинамических величин, характерное для фазового перехода 1-го рода. Физически реальный тип асимметричного потенциала — это потенциал, соответствующий виду свободной энергии в модели  $\Phi^8$ , то есть полином с четными степенями параметра порядка вплоть до восьмой степени. Аналогично, термодинамический потенциал в аномальной области представляется видом:

$$\Phi = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 + D\eta^8, \quad (2)$$

где  $A, B, C, D$  — коэффициенты в разложении и  $\eta$  — параметр порядка. Уравнение состояния в этой модели

$$2\eta(A + 2B\eta^2 + 3C\eta^4 + 4D\eta^6) = 0 \quad (3)$$

является кубическим для величины параметра порядка  $\eta^2$ , и на фазовой диаграмме появляется фазовый переход первого рода — изоструктурный фазовый переход [17].

Физические системы, в которых возможны состояния с сильной нелинейностью, имеют определенные характерные особенности и, по-видимому, немногочисленны. Можно предполагать возникновение области сильной нелинейности в кристаллах с полиморфными модификациями, в сегнетоэластиках, в кристаллах с несоизмерными фазами, двойниками и дислокациями.

Аномальную область в дифосфидах можно рассматривать как структурный аналог области спиновой переориентации в магнетиках. Тогда изоструктурный переход в дифосфидах является аналогом магнитного фазового перехода 1-го рода между угловыми фазами. Область спиновой переориентации является областью промежуточного состояния [7, 12] с вырождением по энергии основного состояния. По-видимому, в этом случае не будет казуистикой учет взаимодействия

высших порядков по спинам [18]. Гамильтониан системы с учетом обмена 4-го и 6-го порядков записывается в виде:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum J(f_1, f_2) (S_{f1} \cdot S_{f2}) - \\
 & -\frac{1}{4} \sum K(f_1, f_2, f_3, f_4) (S_{f1} \cdot S_{f2}) (S_{f3} \cdot S_{f4}) - \\
 & -\frac{1}{6} \sum L(f_1, f_2, f_3, f_4, f_5, f_6) (S_{f1} \cdot S_{f2}) (S_{f3} \cdot S_{f4}) (S_{f5} \cdot S_{f6}).
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Параметры гамильтониана можно выбрать так, чтобы он допускал только один тип магнитного упорядочения. Тогда в системе при изменении температуры будет происходить фазовый переход 1-го рода типа порядок—тот же порядок. При таком переходе параметр спонтанного упорядочения изменяется скачкообразно без изменения системой типа упорядочения. Такой переход является аналогом изоструктурного фазового перехода в теории структурных фазовых переходов [17, 18]. Скачки ферромагнитного параметра порядка во внешнем магнитном поле возможны и без учета шестиспинового обмена, и если в системе наблюдается фазовый переход порядок—беспорядок, то внешнее магнитное поле переводит его в переход порядок—порядок [18].

### Заключение

Многие процессы и явления, происходящие в структуре твердых тел, имеют магнитные аналоги, так же как процессы и явления в магнитных системах имеют структурные аналоги. Теория фазовых переходов одинаково применима к структурным и магнитным фазовым переходам. Структурные превращения в монокристаллах дифосфидов кадмия и цинка имеют те же характерные особенности, что и переориентационные фазовые переходы в магнетиках и, по нашему мнению, являются их структурным аналогом. В определенном смысле фазовое превращение в дифосфидах кадмия и цинка является обобщением понятия фазовый переход, имея в своем составе фазовые переходы 1 и 2 рода, а также про-

межуточную фазу. В кристаллических материалах при определенных условиях начинают играть роль высшие степени нелинейных составляющих физических процессов и физическая система, независимо от того, структурная или магнитная, начинает себя вести как сугубо нелинейная система со специфическим аномальным поведением физических свойств. С улучшением качества кристаллов и повышением чувствительности измерительной аппаратуры, по-видимому, следует ожидать в дальнейшем обнаружение подобных явлений в совершенных материалах, как в полупроводниках [1—3, 19] и диэлектриках [9], так и в некоторых металлах [15, 20].

### Список литературы

1. *Soshnikov L. E., Sheleg A. U.* Elastic properties and phase transitions in  $\beta$ -CdP<sub>2</sub> // *Physica status solidi a*. 1989. V. 111. № 2. P. 485—490.
2. *Sheleg A. U., Soshnikov L. E., Plyushch O. B.* Thermal expansion and elastic properties of the crystals with modulated structure // *Phase transitions*. В. 1989. V. 16—17. P. 463—467.
3. *Зарецкий В. В., Сошников Л. Е., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш.* Новые особенности в температурных зависимостях некоторых физических свойств тетрагонального дифосфида кадмия // *ФТТ*. 1988. Т. 30. Вып. 4. С. 952—956.
4. *Зайнуллина Р. И., Миляев М. А., Устелемова Е. В. и др.* Температурная модуляция параметров решетки FeGe<sub>2</sub> // *ФММ*. 1988. Т. 66. Вып. 5. С. 892—895.
5. *Крупников Е. С., Алиев Ф. Ю., Оруджев Р. Г.* Последовательность фазовых переходов в слоистом кристалле  $\beta$ -TlInS<sub>2</sub> // *ФТТ*. 1992. Т. 34. Вып. 9. С. 2935—2937.
6. *Крупников Е. С., Абуталыбов Г. И.* Фазовые переходы в слоистом кристалле TlGaS<sub>2</sub> // *ФТТ*. 1992. Т. 34. Вып. 9. С. 2964—2966.
7. *Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З.* Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках. М.: Наука, 1979. 320 с.
8. *Варило С. Н., Гесь А. П., Лугинец А. М., Сошников Л. Е.* Распространение звука в низкосимметричной фазе замещенных ортоферритов // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 5. С. 1541—1543.

9. Раджабов А. К., Чарная Е. В. Акустические исследования ферроэластического фазового перехода в кристалле  $\text{LiCsSO}_4$  // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 701—705.
10. Manolikas C., van Tendeloo J., Amelinckx S. The «Devil's staircase» in  $\text{CdP}_2$  and  $\text{ZnP}_2$  // Phys. Stat. Sol. 1986. V. 97. № 1. P. 87—102.
11. Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. О возможности двойных полиморфных переходов в кристаллах // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 5. С. 1404—1406.
12. Барьяхтар В. Г., Богданов А. Н., Яблонский Д. А. Основное состояние и доменная структура ортоферрита в области плавной спиновой пересориентации // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 1. С. 116—121.
13. Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д. К теории сверхпроводимости // ЖЭТФ. 1950. Т. 20. Вып. 11. С. 1064—1082.
14. Krumhansl J. A., Schrieffer J. R. Dynamics and statistical mechanics of a one-dimensional model Hamiltonian for structural phase transitions // Physical Review B. 1975. V. 11. № 9. P. 3535—3545.
15. Сошкин Л. Е., Сайко А. П., Гусаков В. Е. Критическое поведение монокристаллов вольфрама и молибдена в ультразвуковых температурных экспериментах // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 8. С. 2447—2450.
16. Krumhansl J. A., Gooding R. J. Structural phase transitions with little phonon softening and first-order character // Physical Review B. 1989. V. 39. № 5. P. 3047—3053.
17. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. П. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М: Наука, 1984. 248 с.
18. Нагаев Э. Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. М.: Наука, 1988. 232 с.
19. Klimm D. Local phase transition in GaP and GaAs analysed using internal friction and Young's modulus data // Phys. Status Solidi (a). 1994. V. 143. № 2. P. 305—317.
20. Бодряков В. Ю., Бурханов Г. С., Никитин С. А. и др. Упругие и неупругие свойства высокочистого иттрия // Высокочистые вещества. 1993. Вып. 4. С. 12—19.

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА И СПЛАВАХ ВИСМУТ—СУРЬМА

*А. С. Мальцев, В. А. Петровский, С. А. Трошев, А. Е. Сухарев*

Различного рода дефекты микроразмерного уровня представляют широкий интерес, как для научных исследований, так и для практического применения природных и искусственных кристаллов. Важной задачей является разработка высокоинформативных и экспрессных методов диагностики таких дефектов. В настоящей работе приводятся экспериментальные и теоретические результаты исследования плазменных эффектов, наблюдаемых при отражении инфракрасного излучения от поверхности кристалла, содержащего примеси. Исследовались чистые и легированные донорной (Te) и акцепторной примесями (Sn) монокристаллы висмута и твердых растворов висмут—сурьма, относящиеся к классу полуметаллов и полупроводников.

В общем случае существует множество механизмов взаимодействия ИК-излучения с кристаллами этого класса, которые проявляются на спектрах отражения в виде следующих основных эффектов: плазменных; связанных с анизотропией кристаллов (поляризационные); межзонных переходов (прямые, не прямые); фотон—фонновых; плазмон—фонновых.

Спектральные измерения коэффициента отражения поляризованного ИК-излучения от кристаллов  $V_i$  при  $\vec{k} \perp C_3$  для случаев  $\vec{E} \parallel C_3$  и  $\vec{E} \perp C_3$  (где  $\vec{E}$  — вектор напряженности электрического поля падающей волны, а  $C_3$  — оптическая ось кристалла,  $\vec{k}$  — волновой вектор) были выполнены в работах [5, 12]. Обнаружена анизотропия плазменного отражения, дана основа ее теоретического анализа и объяснены особенности при изменении типа и концентрации примеси, температуры [7, 8].

В работе [6] впервые было проведено сравнение спектров отражения поляризованного и неполяризованного излучений от кристалла висмута при температуре 80 К. Спектр отражения неполяризованного излучения в пределах эксперимен-

тальной ошибки совпадал с полусуммой спектров отражения поляризованного излучения  $\vec{E} \parallel C_3$  и  $\vec{E} \perp C_3$ . Экспериментальный факт наблюдения двух отдельных минимумов в спектрах плазменного отражения неполяризованного излучения свидетельствует о независимости взаимодействия излучения с анизотропной плазмой свободных носителей заряда.

В работах [1, 2] дан анализ отклонений спектров плазменного отражения от модели Друде, связанных с прямыми межзонными переходами.

Исследования оптического пропускания кристаллов Bi—Sb [4] показали, что образцы с содержанием Sb от 11.5 до 12.5 ат. % непрозрачны во всей исследованной области 9—20 мэВ, отмечено, что ожидаемое для этих образцов значение оптической ширины запрещенной зоны близко к энергии продольного оптического фонона в висмуте, приблизительно равной 12—13 мэВ.

Влиянию дефектов кристалла на спектры отражения в ИК-области уделялось незначительное внимание.

Дальнейший прогресс в исследовании и применении кристаллов висмута и висмут—сурьма тесно связан с задачей существенного повышения степени совершенства выращиваемых монокристаллов.

Цель настоящей работы — исследовать особенности поведение оптических функций в области плазменного резонанса кристаллов висмута и сплавов Bi—Sb, содержащих дефекты.

Отметим следующие типы дефектов, присутствие которых можно ожидать в исследуемых кристаллах.

1. Точечные дефекты: вакансии; атомы в междоузлиях; антиструктурные дефекты и более сложные образования.

2. Протяженные дефекты: дислокации; границы блоков и зерен; микротрещины; разориентированные зерна; концентрационные неоднородности.

Неравномерное распределение примесей в монокристалле может быть связано с действием как случайных, так и закономерных факторов. Случайные — обусловлены неконтролируемыми изменениями в процессе кристаллизации вследствие несовершенства аппаратуры для выращивания моно-

кристаллов. К ним можно отнести: колебания мощности в цепи нагревателя при отсутствии стабилизации теплового режима установки, асимметрию теплового поля в расплаве у границы раздела фаз, колебания скорости роста, определяемого качеством изготовления механических приводов, стабилизации их питания и т. д. Неоднородности, обусловленные действием случайных факторов, не воспроизводятся при переходе от одной установки к другой и даже при проведении последовательных плавов на одной и той же установке. Для устранения случайных неоднородностей необходимо обеспечить строгую стабилизацию теплового режима и работы механических приводов, а также высокое качество изготовления и сборки всех частей установки выращивания монокристаллов.

Действие закономерных факторов обусловлено особенностями самого процесса выращивания монокристалла. Сюда можно отнести естественную сегрегацию примеси по длине выращиваемого слитка, неравномерное распределение примеси в объеме, обусловленное периодическим характером процесса кристаллизации, проявлением при росте различных кристаллографических граней, формой фронта кристаллизации, природой и концентрацией самой примеси и т. д.

Исследования широкого класса кристаллов показали, что распределение примеси по длине выращиваемого кристалла из растворов и расплавов в реальных условиях далеко от гладкой кривой и носит периодический характер [11]. Периодические колебания в содержании примесей наблюдались как в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, так и в кристаллах, полученных горизонтальной зонной или направленной кристаллизацией. Макропериодическая неоднородность, обусловлена, по-видимому, периодическими колебаниями скорости роста из-за наличия в расплаве у границы раздела фаз асимметричного теплового поля. Более сложным эффектом являются микропериодическая неоднородность. Причины ее возникновения кроются в периодическом характере самого процесса кристаллизации, одним из

внешних проявлений которого могут быть обнаруживаемые на практике автоколебания раздела фаз.

Образцы вырезались из средней части кристаллов (выращены методом зонной перекристаллизации) с помощью электроискровой резки с последующей химической полировкой. Концентрация сурьмы контролировалась на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, причем неоднородность распределения сурьмы по образцу не превышала 0.5 ат. %. Концентрация примеси Те и Sn определялась по технологической закладке. Точное измерение их концентрации в образцах Bi и  $Bi_{1-x}Sb_x$  является в настоящее время нерешенной задачей. Регистрация спектров отражения производилась на фурье-спектрометрах IFS-113V и ЛАФС-1000 в диапазоне  $1000-10\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  в неполяризованном и поляризованном излучениях с ориентацией плоскости поляризации  $\vec{E} \parallel C_3$  и  $\vec{E} \perp C_3$ . Степень поляризации излучения составляла 98 %. Угол падения излучения на образец не превышал  $8^\circ$ . Применение ЭВМ, управляющей экспериментом, накопление данных до достижения заданной точности измерения и их статистическая обработка позволили анализировать полученные результаты непосредственно в ходе эксперимента и обеспечили достаточную надежность полученных результатов.

Типичная фотография исследуемых образцов Bi и Bi-Sb, легированных донорными и акцепторными примесями, представлена на рис. 1, а. Первые же результаты микронзондовых исследований, проведенные в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 (оператор В. Н. Филиппов), привели к обнаружению дефектов в виде микротрещин и микропериодичности (рис. 1, б).

На рис. 2 приведены спектры отражения ИК-излучения образцов при  $T=80\text{ К}$ , имеющие форму, характерную для плазменного отражения. При этом они имеют особенности, в виде дополнительных пиков в области плазменного минимума, которые не могут быть объяснены в рамках классической модели Друде, поляризационными эффектами, влияни-

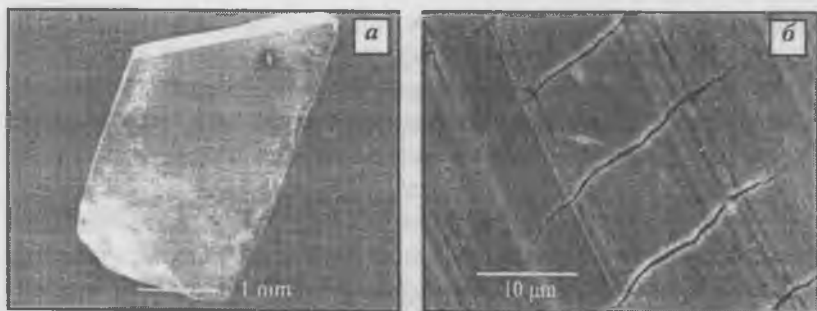


Рис. 1.

*a* – образец кристалла  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  увеличенный в 22 раза;

*б* – фрагмент грани этого кристалла с увеличением  $1 \times 3000$ .

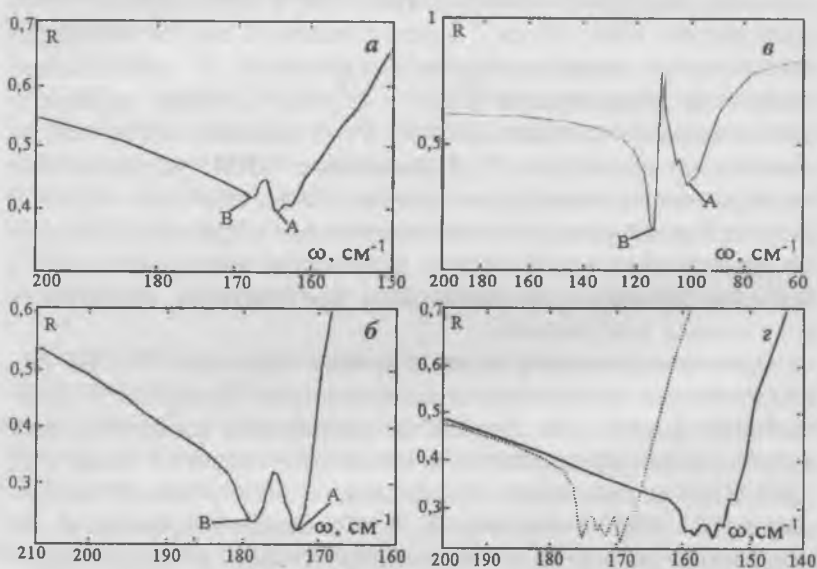


Рис. 2. Спектры отражения поляризованного излучения сплавов  $\text{BiSn}$  при  $T = 78 \text{ K}$ .

*a* –  $\text{BiSn}_{0.02}$   $\vec{E} \parallel C_3$ ; *б* –  $\text{BiSn}_{0.02}$   $\vec{E} \perp C_3$ ; *в* –  $\text{BiSn}_{0.03}$   $\vec{E} \parallel C_3$ ; *з* –  $\text{BiSn}_{0.01}$   $\vec{E} \perp C_3$  (штрих),  $\vec{E} \parallel C_3$  (сплошная линия).

ем межзонных переходов, фотон—фононным и плазмон—фононным взаимодействиями.

Для объяснения наблюдаемых эффектов мы воспользовались выводами теории элементарных возбуждений в твердом теле [3, 9], а также работами Герлаха [13—17], в которых показано влияние различного типа рассеивающих центров (пара ионов, стенок, кластеров) на динамическое удельное сопротивление  $\rho(\omega)$  полупроводниковых кристаллов. Расчеты проводились в рамках модели потери энергии для транспортных коэффициентов в линейном приближении.

Следуя работам Герлаха, покажем влияние перечисленных дефектов на зависимость коэффициента отражения электромагнитной волны от частоты  $R(\omega)$ . Расчет коэффициента отражения  $R$  и функции энергетических потерь  $Z$  электромагнитных волн при нормальном падении луча на поверхность образца основывается на известных формулах:

$$R(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}; \\ Z(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ :  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ .

В общем случае, вне зависимости от моделей диэлектрическая функция  $\varepsilon$  и динамическое удельное сопротивление  $\rho(\omega, \gamma)$  связаны соотношением

$$\varepsilon(k=0, \omega, \gamma) = \varepsilon_L + \frac{i}{\varepsilon_0 \omega} \rho(\omega, \gamma)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_L$  — диэлектрическая проницаемость кристалла, определяемая виртуальными межзонными переходами;  $\gamma$  — величина, обратная времени релаксации носителей заряда;  $k$  — переданный импульс носителем заряда;  $\rho(\omega, \gamma)$  определяется выражением [16]:

$$\rho(\omega, \gamma) = \frac{im}{ne^2} (\omega + i\gamma) + \frac{iN}{(2\pi)^3 \epsilon_0 n^2 e^2 \omega} \times$$

$$\times \int d^3k \frac{k_x^2}{k^2} |q_f(k)|^2 \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right), \quad (3)$$

где  $m$ ,  $n$  — эффективная масса и концентрация носителей заряда;  $N$  — концентрация дефектов;  $\epsilon$  — заряд электрона (дырки);  $q_f(k)$  — фурье-образ пространственного распределения заряда дефекта;  $\epsilon(k, \omega, \gamma)$  — диэлектрическая проницаемость носителей заряда в приближении Линхарда [10].

$$\epsilon(k, \omega, \gamma) = \epsilon_L \left( 1 + \frac{3\omega_p^2}{v^2 k^2} \frac{\begin{matrix} \frac{i\omega}{\gamma} \\ 1 - \frac{\gamma}{2ikv} \ln \frac{1 - \frac{i\omega}{\gamma} + \frac{ikv}{\gamma}}{1 - \frac{i\omega}{\gamma} - \frac{ikv}{\gamma}} \end{matrix}}{\begin{matrix} \frac{i\omega}{\gamma} \\ 1 - \frac{\gamma}{2ikv} \ln \frac{1 - \frac{i\omega}{\gamma} + \frac{ikv}{\gamma}}{1 - \frac{i\omega}{\gamma} - \frac{ikv}{\gamma}} \end{matrix}} \right), \quad (4)$$

где  $v = \sqrt{2E_f/m}$  — скорость носителей заряда на уровне Ферми,  $E_f$  — энергия Ферми.

Введем вспомогательную функцию  $F(k)$ :

$$ne^2 F(k) = N \cdot |q_f(k)|^2. \quad (5)$$

Тогда подставляя (3) в (2) с учетом (5) получим для  $\epsilon(\omega, \gamma)$ :

$$\epsilon(\omega, \gamma) = \epsilon_L \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \times \right.$$

$$\times \left. \frac{1}{1 - \frac{\omega_p^2 \epsilon_L}{(2\pi)^3 n \omega (\omega + i\gamma)} \int d^3k \frac{k_x^2}{k^2} F(k) \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right)} \right), \quad (6)$$

где  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_L \epsilon_0 m}$  — плазменная частота носителей заряда.

Представив интеграл в формуле (6) в виде действительной и мнимой частей:

$$\begin{aligned} \frac{\omega_p^2 \epsilon_L}{(2\pi)^3 n} \int d^3k \frac{k_x^2}{k^2} F(k) \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right) &= F(\omega, \gamma) = \\ &= F_1(\omega, \gamma) + iF_2(\omega, \gamma), \end{aligned} \quad (7)$$

получим для (6) следующее выражение:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega, \gamma) &= \epsilon_L \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \left[ \omega + i \left( \gamma + \frac{iF_1(\omega, \gamma) - F_2(\omega, \gamma)}{\omega} \right) \right]} \right] = \\ &= \epsilon_L \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega [\omega + \operatorname{Re} Y(\omega) + i \operatorname{Im} Y(\omega)]} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} Y(\omega, \gamma) &= \gamma - \frac{F_2(\omega, \gamma)}{\omega}; \\ \operatorname{Im} Y(\omega, \gamma) &= \frac{F_1(\omega, \gamma)}{\omega}. \end{aligned} \quad (9)$$

Рассмотрим кристалл, легированный примесью с концентрацией атомов Nb, в котором атомы примеси дополнительно окружены сферически симметричной концентрацией ионов с плотностью распределения Гаусса (модель кластера)

$$P(r) = \Delta N \exp\left(-\frac{r^2}{s^2}\right). \quad (10)$$

где  $\Delta N$  — плотность концентрации ионов в центре кластера,  $S$  — средний радиус кластера.

Находя фурье-образ распределения заряда кластера с плотностью концентрации ионов (10) после интегрирования по углам получим для (7):

$$F(\omega, \gamma) = \frac{\epsilon_L \omega_p^2}{\hat{\omega} \pi^2 n} \cdot \int dk \cdot k^2 \left( 1 + \frac{N_c e^2 \Delta N^2 s^6 \pi^3}{n} \exp\left(-\frac{k^2 s^2}{2}\right) \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right), \quad (11)$$

где

$$N_b + N_c \Delta N s^3 \pi^{3/2} = n. \quad (12)$$

Действительная часть проводимости  $\text{Re } \sigma$  связана с динамическим сопротивлением  $\rho(\omega, \gamma)$ :

$$\text{Re } \sigma(\omega, \gamma) = \frac{1}{\text{Re } \rho(\omega, \gamma)} \frac{1}{\left( \frac{\text{Im } \rho(\omega, \gamma) - \frac{\omega}{\epsilon_0 \omega_p^2}}{1 + \frac{\text{Re } \rho(\omega, \gamma)}{\epsilon_0 \omega_p^2}} \right)^2}. \quad (13)$$

На рис. 3 представлены результаты расчетов основных оптических функций, полученные по формулам (1), (9), (11), (13). Для сравнения на рисунках 3, б и 3, в приведены графики оптических функций, соответствующие классической чисто плазменной диэлектрической функции Друде:

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega, \gamma) = \epsilon_L \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right). \quad (14)$$

Выражение (14) автоматически следует из (5), (6) при  $N = 0$ .

Рассмотрим кристалл, содержащий микродефекты в виде слоев (зональный кристалл) с концентрацией слоев  $N_w$  и распределением в каждом слое:

$$P(x) = \Delta N \exp\left(-\frac{x^2}{s^2}\right), \quad (15)$$

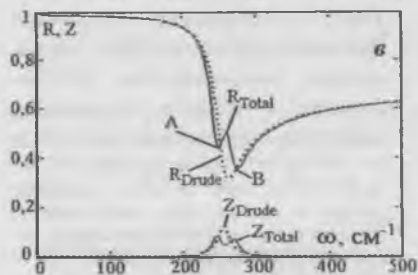
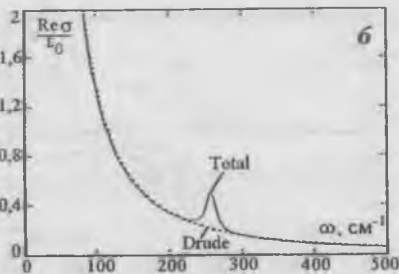
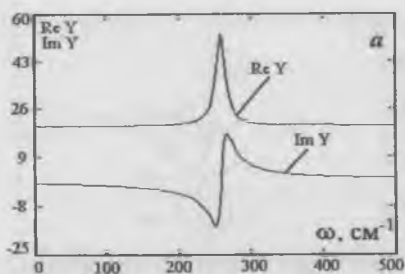


Рис. 3. Модельные оптические функции кристаллов BiSn, учитывающие взаимодействие ИК-излучения в области плазменных эффектов с дефектами типа кластеров:  $n = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ,  $m^2 = 0.031$ ,  $\epsilon_L = 100$ ,  $S = 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ,  $N_c = 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ,  $\Delta N = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ; а — действительная и мнимая части коэффициента загрузки; б — действительная часть высокочастотной проводимости  $\sigma$  (Total — общая, Drude — по (14)); в — коэффициент отражения  $R$  и функция диэлектрических потерь  $Z$

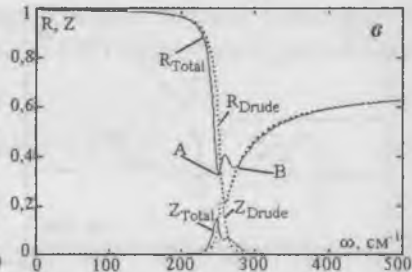
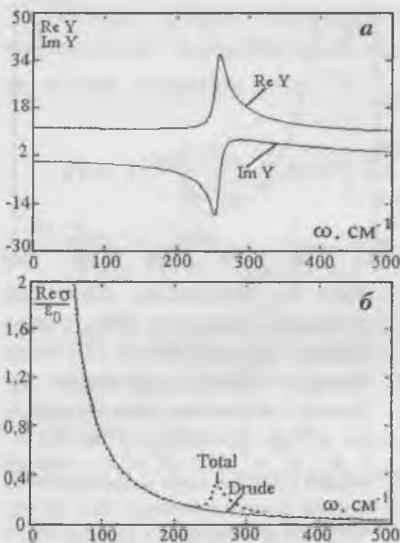
где  $\Delta N$  — плотность примеси в центре слоя,  $S$  — средняя толщина слоя.

Находя фурье-образ распределения заряда в слое в соответствии с (15) и интегрируя по углам (7), получим:

$$F(\omega, \gamma) = \frac{\epsilon_L \omega_p^2}{6\pi^2 n} \cdot \int dk \cdot \left( k^2 + 6\pi^2 n N_c \left( \frac{\Delta N}{n} \right)^2 s^2 \exp \left( -\frac{k^2 s^2}{2} \right) \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right). \quad (16)$$

На рис. 4 представлены результаты расчета оптических функций для зонального кристалла.

Для кристалла, содержащего дефекты в виде пары ионов, расстояние между которыми  $R$ , фурье-образ распределения заряда имеет вид:



**Рис. 4.** Модельные оптические функции кристаллов BiSn, учитывающие взаимодействие ИК-излучения в области плазменных эффектов с дефектами типа слоев:  $n = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ;  $m^* = 0.031$ ;  $\epsilon_L = 100$ ;  $S = 10^{-7} \text{ м}$ ;  $N_a = 10^6 \text{ м}^{-1}$ ;  $\Delta N = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ; а — действительная и мнимая части коэффициента затухания; б — действительная часть высокочастотной проводимости  $\sigma$  (Total — общая, Drude — по (14)); в — коэффициент отражения R и функция диэлектрических потерь Z.

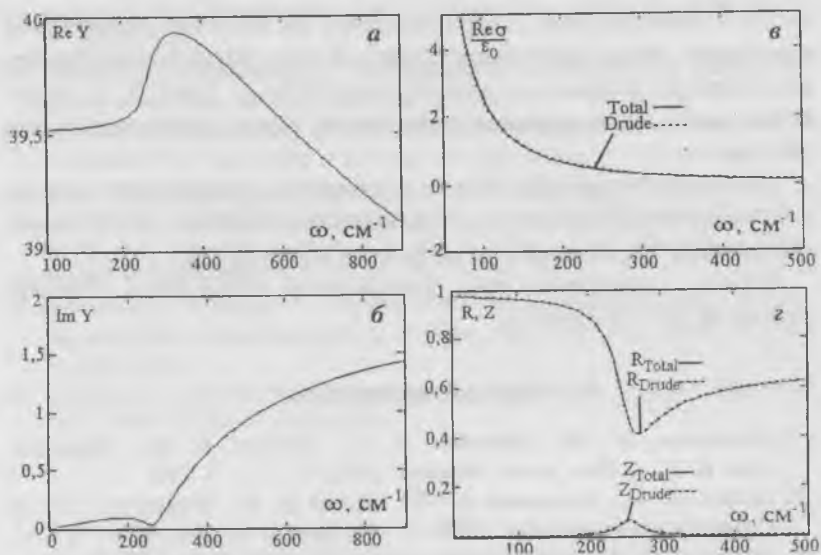
$$|q_f(k)|^2 = 2e^2 \left( 1 + \frac{\sin kR}{kR} \right). \quad (17)$$

После интегрирования по углам (7) получим:

$$F(\omega, \gamma) = \frac{\omega_p^2 \epsilon_L}{6\pi^2 n} \int dk \cdot k^2 \left( 1 + \frac{\sin kR}{kR} \right) \cdot \left( \frac{1}{\epsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\epsilon(k, 0, \gamma)} \right). \quad (18)$$

На рис. 5 представлены результаты расчета оптических функций для кристалла, содержащего дефекты в виде пары ионов. Отметим, что влияние дефектов в виде пары ионов на оптические функции кристаллов незначительно.

На рис. 3, в и рис. 4, в видно, что положение и форма дополнительных пиков определяются видом дефектов, их концентрацией и линейными размерами. Левая граница дополнительного пика (A) для дефекта типа кластера ионов располагается выше правого (B) (рис. 3, в), а для дефектов



**Рис. 5.** Модельные оптические функции кристаллов BiSn, учитывающие взаимодействие ИК-излучения в области плазменных эффектов с дефектами типа пара ионов:  $n = 10^{24} \text{ м}^3$ ,  $m^* = 0.031$ ,  $\epsilon_L = 100$ ,  $R = 10^{-9} \text{ м}$ ; а — действительная часть коэффициента затухания; б — мнимая часть коэффициента затухания; в — действительная часть высокочастотной проводимости  $\sigma$  (Total — общая, Drude — по (14)); г — коэффициент отражения и функция диэлектрических потерь.

типа слоев ионов — наоборот (рис. 4, в). Аналогично графики коэффициентов затухания  $Y(\omega)$ , функций диэлектрических потерь  $Z(\omega)$  и действительной части диэлектрической проводимости  $\text{Re } \sigma(\omega)$  (рис. 3–5) различны для перечисленных дефектов, причем для дефектов типа пары ионов  $R(\omega)$ ,  $Z(\omega)$  и  $\text{Re } \sigma(\omega)$  практически не отличаются от соответствующих функций по модели Друде.

Сопоставление расчетных спектров коэффициента отражения (рис. 3, 4) с экспериментальными (рис. 2) позволяет сделать вывод, что наблюдаемые особенности не являются случайными. Так, особенности в спектрах (рис. 2, а, б) могут быть связаны с дефектами типа слоев (рис. 4, в), а особен-

ности в спектре (рис. 2, в) указывает на наличие дефектов в кристалле типа кластеров (рис. 3, в). Многополостность плазменного минимума для образца  $\text{BiSn}_{0.01}$  (рис. 2, г) вероятнее всего определяется сочетанием нескольких типов дефектности.

Дальнейшие работы будут посвящены разработке теории и методики определения не только качественных, но и количественных характеристик дефектов кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-15-98485).

### Список литературы

1. Беловолов М. И., Вивилов В. С., Егоров В. Д., Кулаковский В. Д. // Изв. вузов. Физика. 1976. Т. 2. С. 5—20.
2. Грабов В. М., Степанов Н. П., Вольф Б. Е., Мальцев А. С. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. Вып. 1. С. 134—138.
3. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М: Наука, 1967. 492 с.
4. Лифшиц Т. М., Ормонд А. Б., Чиркова Е. Г., Шульман А. Я. // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1977. Т. 72. Вып. 3. С. 1130—1139.
5. Мальцев А. С. Аннотации плазменного отражения и зонная структура висмута, легированного донорными и акцепторными примесями. Автореферат дис. к.ф.-м. н. Ленинград, 1983. 16 с.
6. Мальцев А. С., Грабов В. М., Кухарский А. А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. Вып. 4. С. 927—929.
7. Мальцев А. С., Трошев С. А., Петровский В. А. Диэлектрическая функция кристалла и взаимодействие плазменных колебаний с квазичастицами // Сыктывкарский минералогический сборник № 28. Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 101. Сыктывкар, 1999. С. 106—112.
8. Мальцев А. С., Петровский В. А., Трошев С. А. Исследование дефектов кристаллов методом ИК-Фурье спектроскопии // Сыктывкарский минералогический сборник № 26. Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 93. Сыктывкар, 1997. С. 93—96.
9. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердом теле. М.: Мир, 1965. 382 с.
10. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972. 616 с.
11. Чернов А. А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т. 3. М., 1980. С. 7—232.

12. Boyle W. S., Brailsford A. D. // Phys. Rev. 1960. V. 120. № 6. P. 1943—1949.
13. Gerlach E., Rautenberg M. The dynamical conductivity for ionized impurity scattering // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 65. P. 13—17.
14. Gerlach E., Rautenberg M. The dynamical conductivity of electrons in semiconductors assuming scattering by dislocations // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 67. P. 519—524.
15. Gerlach E., Grosse P., Rautenberg M., Senske W. Dynamical conductivity and plasmon excitation in Bi // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 75. P. 553—558.
16. Gerlach E., Kistinger S. Plasma excitation in semiconductors containing extended scattering centers // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 151. P. 241—247.
17. Gerlach E., Grosse P., Rautenberg M., Senske M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 75. P. 553—558.

## УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

*В. С. Балицкий, Е. А. Марьина, Л. В. Балицкая, Л. Д. Белименко*

### Введение

Важным этапом при разработке технологий выращивания монокристаллов различных соединений является нахождение оптимальных условий их роста. Обычно с этой целью осуществляется большой объем экспериментальных исследований, в результате которых определяется зависимость качественных характеристик кристаллов от различных физико-химических (температура, давление, пересыщение, рН, Ен среды и др.) и ростовых (кристаллографическое направление роста, ориентация затравок, скорость роста и др.) факторов. На примере выращивания кристаллов кварца в гидротермальных растворах мы попытались существенно сократить объем экспериментальных исследований для выяснения указанных выше зависимостей. Ниже приводятся описание разработанной методики и некоторые результаты исследований выращенных кристаллов кварца.

### Методы, оборудование, материалы

При экспериментальных исследованиях применялся гидротермальный метод температурного перепада. Однако в отличие от традиционной методики в автоклаве отсутствовала диафрагма, разделяющая зоны растворения шихты и роста кристаллов. В этом случае не создавался резкий перепад температуры между указанными зонами, а реализовывалось постепенное ее изменение вдоль оси автоклава. Второе отличие состояло в том, что затравочная пластина или набор затравочных пластин подвешивались вдоль вертикальной оси автоклава на полную его длину. Затравочные пластины выпиливали из синтетического монокристалльного кварца в виде стержней ZX- и ZY-ориентаций, сечением 2×2, 4×2 и 8×2 мм в зависимости от размеров автоклавов. В качестве

шихты в нижнюю зону автоклава также помещали узкие (5×2, 5×3 мм) кварцевые стержни, длина которых не превышала четверти длины автоклава. Эти стержни размещались по периметру вдоль стенки автоклава. Таким образом, нижняя часть заправки находилась как бы в окружении шихтовых стержней.

Рабочие растворы состава готовили на основе дистиллированной воды. В качестве минерализаторов использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  и др.

Для опытов использовали автоклавы из жаропрочной стали длиной от 150 до 360 мм и внутренним диаметром от 15 до 40 мм с рабочей температурой до 800°C и давлением до 150 МПа. Кроме того, было проведено несколько опытов в установках высокого газового и гидротермального давления ( $T$  до 900°C и 700°C при  $P=70$  и 30 МПа соответственно) с использованием платиновых ампул длиной до 80 мм и диаметром 5 и 8 мм. Залитые раствором и герметично закрытые автоклавы устанавливали в групповые электрические печи. Температуру в печах в автоклавах задавали и контролировали в автоматическом режиме с помощью хромель-алюмелевых термопар. Спаи контролирующих термопар вводили в засверленные отверстия в верхнем и нижнем торцах автоклава. Точность измерений составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Необходимое давление в автоклаве создавали путем его заливки с определенным коэффициентом заполнения, который определяли по  $P-V-T$ -диаграммам указанных выше растворов [1] или, в случае отсутствия таких диаграмм, по  $P-V-T$ -диаграмме для чистой воды [2]. Условия некоторых экспериментов приведены в таблице.

По завершении опытов выращенные кристаллы измеряли и взвешивали, исследовали их структурно-морфологические характеристики и свойства, изучали характер взаимодействия с флюидом (растворение, рост, массоперенос, образование новых фаз и т. д.).

Таблица

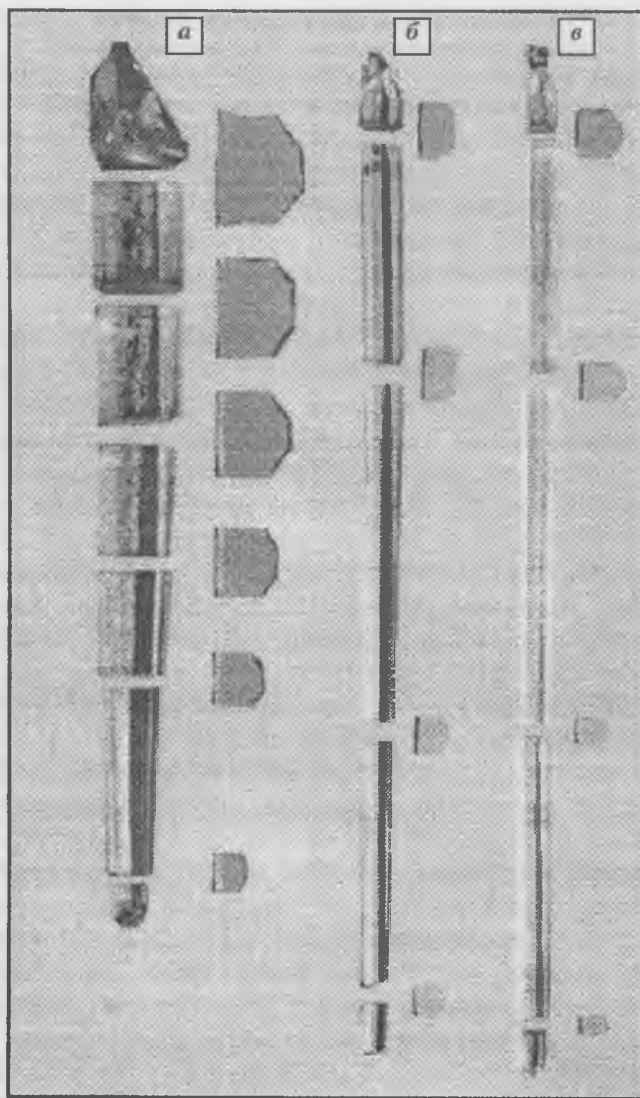
Условия роста кристаллов клиновидного кварца,  
выращенных гидротермальным методом температурного перепада

Опыт №	Состав растворов	Т		К	Ориентация затравок	t, сут
		Н	В			
124/56	H <sub>2</sub> O+AlF <sub>3</sub>	785	710	0.05	ZX-срез	14
124/61	H <sub>2</sub> O+AlF <sub>3</sub>	785	710	0.1	ZX-срез	14
124/120	H <sub>2</sub> O+AlF <sub>3</sub>	785	710	0.4	ZX-срез	14
234/8	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	950	620	0.5	ZX-срез	5
250/14	8% NH <sub>4</sub> F+GeO <sub>2</sub>	635	610	0.55	Около {0111}	15
221/IX	10% NH <sub>4</sub> F+Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	610	560	0.45	ZY-срез	10
233/19	5% NH <sub>4</sub> F+Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	555	530	0.5	ZY-срез	14
232/12	10% NH <sub>4</sub> F+GeO <sub>2</sub>	550	525	0.5	ZY-срез	14
253/XIII	2.5% NH <sub>4</sub> F	515	490	0.55	ZX-срез	21
253/15	2.5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	515	490	0.55	ZX-срез	21
253/22	10% NH <sub>4</sub> F	515	490	0.55	ZX-срез	21
131/10	6% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	380	350	0.78	ZX-срез	24
131/14	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	380	350	0.78	ZX-срез	24
131/45	3% NH <sub>4</sub> F	380	350	0.78	ZX-срез	24
131/78	4% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	380	350	0.78	ZX-срез	24
243	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	380	345	0.755	ZY-срез	30
252/19	7.5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.01N Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	380	345	0.76	ZX-срез	30
276/4	10% KF·2 HF+0.5% KOH	365	324	0.78	ZX-срез	30
275/1	7% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% KOH	361	328	0.76	ZX-срез	36
237	7% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% KOH	360	340	0.76	ZY-срез	27
277/6	3% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4% K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	360	320	0.76	ZX-срез	30
249	7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.5% NaOH	358	303	0.785	ZY-срез	22
900	15% NH <sub>4</sub> F+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280	240	0.8	ZX-срез	60

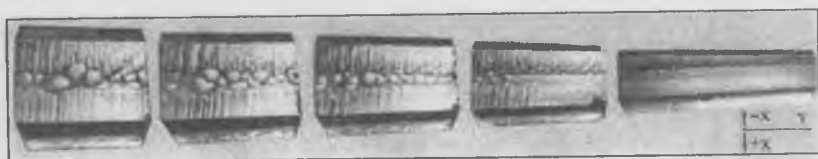
Примечание. Т – температура (Н – низ, В – верх); К – коэффициент заполнения, t – время роста.

## Результаты и обсуждение опытов

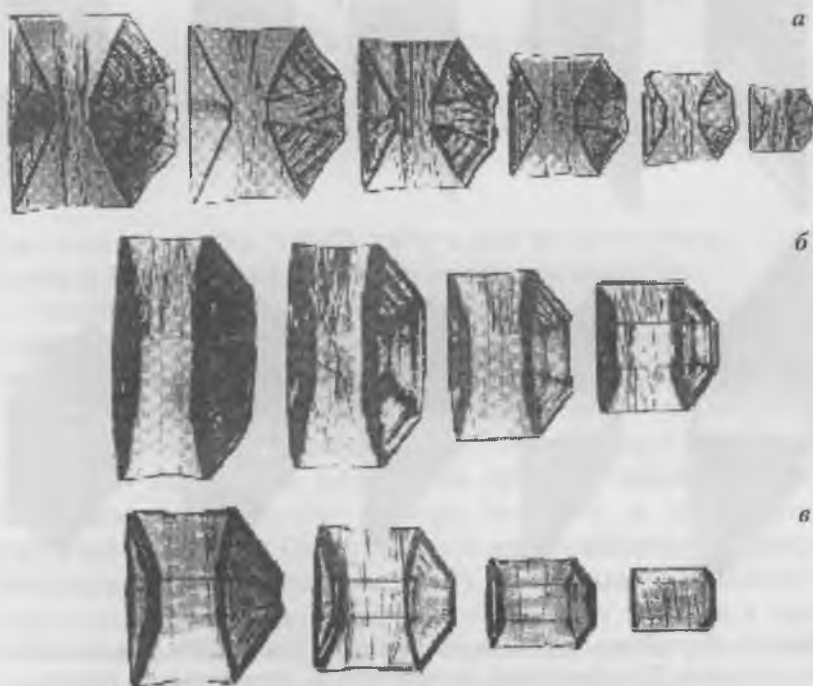
Во всех опытах при вышеуказанных условиях (см. таблицу) кристаллы кварца имели клиновидную форму с постепенным утолщением к верхней части (рис. 1). Это утолщение связано с увеличением скорости роста кристаллов вдоль вектора температурного градиента. Кристаллы, выращенные на затравках ZY-ориентации, сформированы в основном гранями базисного пинакоида  $\{c\}$ , положительной тригональной призмы  $\{+x\}$ , отрицательной тригональной призмы  $\{-x\}$  и положительной тригональной пирамиды  $\{+s\}$ . Например, для кристалла (опыт № 243), выращенного при температурах нижнего и верхнего торцов автоклава 380–345°C (рис. 1, а), соответственно, скорости роста на одну сторону от затравки составили: для граней базисного пинакоида ( $V_c$ ) от 0.07 до 0.25 мм/сут, положительной тригональной призмы ( $V_{+x}$ ) от 0.06 до 0.28 мм/сут, отрицательной тригональной призмы ( $V_{-x}$ ) от 0.04 до 0.15 мм/сут и положительной тригональной пирамиды ( $V_{+s}$ ) от 0.08 до 0.28 мм/сут. Для кристаллов, выращенных на затравках того же среза, но при температурах 360–340°C (опыт № 237), значения скоростей роста аналогичных граней клиновидных кристаллов соответственно были равны:  $V_c$  от 0.03 до 0.15 мм/сут,  $V_{+x}$  от 0.03 до 0.16 мм/сут,  $V_{-x}$  от 0.02 до 0.09 мм/сут и  $V_{+s}$  от 0.02 до 0.14 мм/сут (рис. 1, б), а при 358–303°C (опыт № 249):  $V_c$  от 0.11 до 0.24 мм/сут,  $V_{+x}$  от 0.12 до 0.17 мм/сут,  $V_{-x}$  от 0.06 до 0.08 мм/сут и  $V_{+s}$  от 0.08 до 0.21 мм/сут (рис. 1, в). Кристаллы, выращенные на затравках ZX-ориентаций, имеют также клиновидную форму. Однако, вследствие практически полного отсутствия роста грани гексагональной призмы  $\{m\}$ , кристаллы имеют уплощенную форму. Эти кристаллы сложены гранями гексагональной призмы  $\{m\}$  и положительного ромбоэдра  $\{r\}$ . И только у кристаллов, выращенных в опытах небольшой продолжительности или на нижних (очень медленно растущих) торцах кристаллов, сохраняются грани отрицательного ромбоэдра  $\{z\}$ . Скорости роста грани  $\{z\}$  для таких кристаллов составили 0.07 мм/сут



**Рис. 1.** Блоки и пластинки клиновидных кристаллов кварца, выращенных на затравках  $ZY$ -ориентации.  
 Длина левого кристалла 210 мм. *а* — опыт № 243; *б* — опыт № 237; *в* — опыт № 249 (см. таблицу).



**Рис. 2.** Изменение рельефа вицинальной поверхности базисного пинакоида клиновидного кристалла кварца (рис. 1, *a*), разрезанного на отдельные блоки.



**Рис. 3.** Внутреннее строение клиновидных кристаллов, выращенных на затравках  $ZY$ -ориентаций, выявленное на рентгеновских топограммах.

$Y$ -срез. Рефлекс 1120. *a* — опыт № 243; *б* — опыт № 237; *в* — опыт № 249 (см. рис. 1, таблицу).

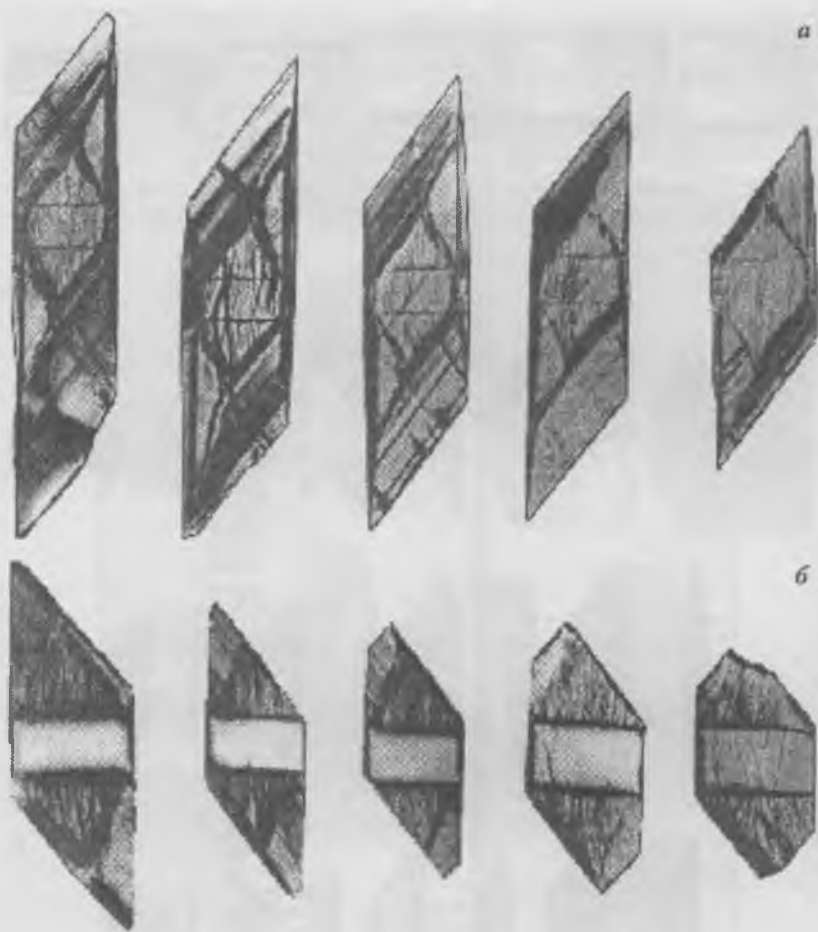
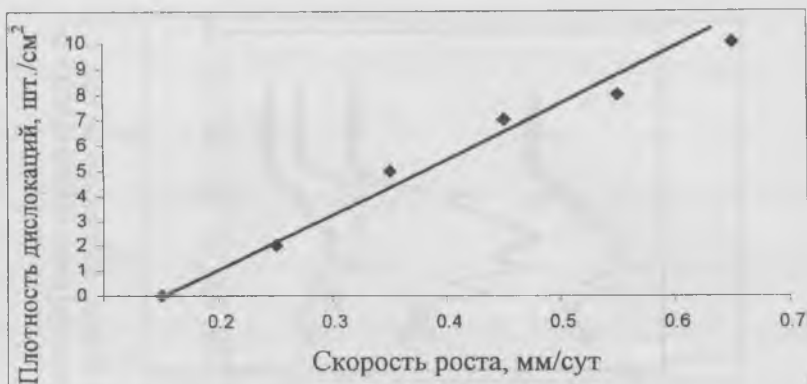


Рис. 4. Внутреннее строение клиновидных кристаллов, выращенных на затравках ZX-ориентаций, выявленное на рентгеновских топограммах.

X-срез. Рефлекс 1011. а — опыт № 252/19, б — опыт № 234/14 (см. таблицу).



**Рис. 5.** Влияние скорости роста на число дислокаций в секторе роста базисного пинакоида.

для нижнего торца и 0,23 мм/сут для верхнего торца. Скорости роста грани  $\{r\}$  в 2–5 раз выше, чем грани  $\{z\}$ .

Изменение скоростей роста клиновидных кристаллов находит отражение в рельефе растущих граней. Наиболее ярко это выражено в уменьшении количества вициналей, увеличении их размеров и высоты в направлении от нижнего торца кристаллов к верхнему. Для случая базисной поверхности это показано на рис. 2. При этом одновременно с изменением вицинального рельефа меняется и внутреннее строение кристалла. Оно отчетливо прослеживается на рентгеновских топограммах (рис. 3, 4), выявляющих зонально-секториальное строение кристаллов кварца и наличие в них дислокаций. Как следует из анализа топограмм, плотность дислокаций определяется в основном количеством их в затравке, скоростями роста граней и наличием в кристаллах твердых включений (рис. 5). Отчетливая прямая зависимость между скоростью роста и захваченной примесью молекулярной воды и ОН-групп проявляется на ИК-спектрах клиновидного кварца (рис. 6, 7), позволяющих в принципе оценить добротность выращенных кристаллов.

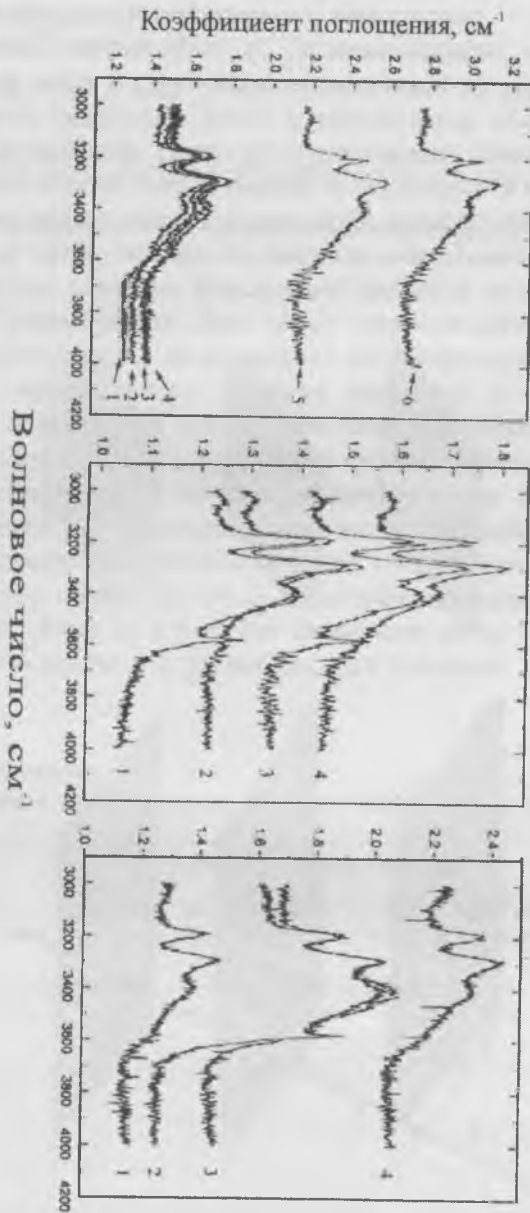


Рис. 6. ИК-спектры пластинок, вырезанных из клиновидных кристаллов кварца, показанных на рис. 1, в области 3000–4000  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение возрастает по мере увеличения скорости роста кристаллов (в порядке номеров 1, 2, 3...).

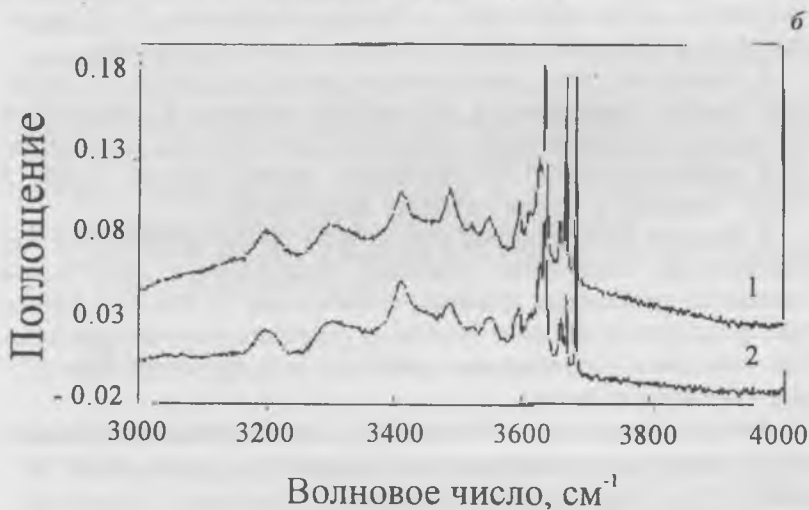
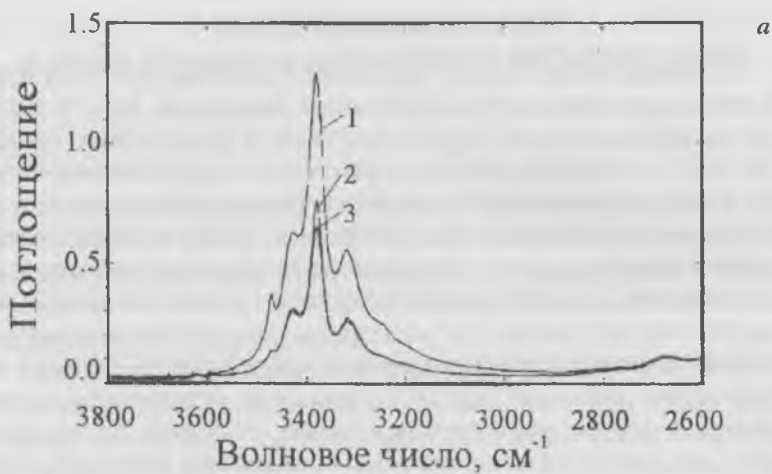


Рис. 7. ИК-спектры пластинок, вырезанных из клиновидных кристаллов кварца, выращенных из: *a* — кислых фторидных растворов (опыт № 124/56) и *б* — нейтральных фторидных растворов (опыт № 232/12). Цифрами показаны срезы в направлении от верхнего торца кристалла к нижнему.

## Заключение

1. Разработана новая методика комплексного изучения влияния условий роста кристаллов кварца на их структурно-морфологические характеристики и физические свойства. Согласно этой методике, кристаллы кварца выращиваются в гидротермальных растворах в градиентном поле при отсутствии разделительной диафрагмы между зонами растворения шихты и роста кристаллов. Удлиненная затравка определенного кристаллографического среза завешивается вдоль оси автоклава до шихтового кварца. Выращенные в таких условиях кристаллы имеют клиновидную форму с изменением скоростей роста от нуля (или отрицательных значений в случае растворения нижней торцевой части затравок) до некоторых максимальных значений (верхний торец затравок), обусловленных составом растворов,  $T-P$ -параметрами роста и величиной температурного градиента.

2. Показано, что с увеличением скоростей роста на растущих гранях уменьшается количество вициналей, возрастает их высота, увеличивается плотность дислокаций и повышается концентрация ОН-дефектов, молекулярной воды, а также твердых и газовой-жидких включений.

3. Анализ зависимостей структурно-морфологических характеристик отдельных участков клиновидных кристаллов кварца от различных физико-химических условий и ростовых факторов позволяет быстро и с небольшим числом опытов выяснить оптимальные условия выращивания кристаллов высокого качества.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку данной работы (грант № 00-05-64525).

## РАСЧЕТ ПОТОКОВ ВАКАНСИЙ В ПОЛЯХ ГРАДИЕНТОВ НАПРЯЖЕНИЙ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

Г. Е. Руденский, В. В. Ульянов, В. М. Кузнецов

Общепринято, что на микроуровне локальное структурное превращение проявляется как зарождение и движение дислокаций и дисклинаций в зонах микроконцентраторов напряжений, а зарождение микропор и микротрещин объясняется на основе дислокационного и дисклинационного механизмов их образования [1].

Диффузионный механизм зарождения микронесплошностей считается маловероятным [2], поскольку для этого необходимо достаточно сильное перенасыщение вакансиями локальных областей растяжения кристалла по сравнению с их равновесной концентрацией. Кроме того, в соответствии с теорией Горского [3] в полях градиентов напряжений должна наблюдаться восходящая диффузия точечных дефектов. Согласно этой теории вакансии должны перемещаться в обратном направлении — из области менее сжатого кристалла в область более сжатого кристалла, т. е. наоборот уменьшать концентрацию вакансий в области растяжения.

Плотность потока вакансий  $\vec{j}(\vec{r})$  при постоянной температуре  $T$  определяется как [4]:

$$\vec{j}(\vec{r}) = -D \nabla n - \frac{n(\vec{r}) \cdot D}{T} \nabla \mu_{\sigma}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $n$  — плотность вакансий,  $T$  — температура,  $\mu_{\sigma}$  — часть химического потенциала, которая является функцией локальных напряжений  $\sigma_{ij}(\vec{r})$ . Таким образом, поток вакансий и его направление определяются градиентом химического потенциала и концентрации вакансий.

В данной работе методом молекулярной динамики рассчитаны химические потенциалы вакансий в металлах Al, Cu, Ni при различных значениях величины одноосной деформации. Показано, что при выполнении определенных условий поток вакансий может быть направлен в область

менее сжатого кристалла, что должно приводить к перенасыщению вакансиями этой области.

Для расчета зависимости химического потенциала вакансии от линейной деформации  $\mu_{\sigma}(u_{xx})$  использовались многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, полученные в рамках метода погруженного атома [5]. Полная энергия металла  $E_{tot}$  в методе погруженного атома (МПА) имеет вид:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \Phi(r_{ij}), \quad (2)$$

где  $F_i(\rho_i)$  — функция погружения, учитывающая многочастичный характер межатомного взаимодействия в металлах;  $\rho_i$  — электронная плотность, приходящаяся на узел  $i$ -го атома со стороны окружающих атомов;  $\Phi(r_{ij})$  — парный потенциал взаимодействия между атомами  $i$  и  $j$ , находящимися на расстоянии  $r_{ij}$ . В МПА плотность  $\rho_i$  вычисляется в приближении суперпозиции электронных плотностей атомов. Распределение атомных плотностей имеет вид:

$$f(r) = f_i \exp(-\chi(r - r_i)), \quad (3)$$

где  $f_i$  — масштабный множитель,  $r_i$  — параметр решетки идеального кристалла при равновесных условиях,  $\chi$  — параметр модели. Модель межатомных потенциалов взаимодействия, предложенная в [5], использует 5 параметров, из которых один параметр  $\chi$  используется для моделирования распределения атомной плотности электронов (3), один параметр — для нормирования функции погружения, и три параметра определяют вид функции парного межатомного взаимодействия  $\Phi(r_{ij})$ . Параметры модели рассчитывались [5] из условия согласия экспериментальных и теоретических значений модулей упругости второго порядка  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , энергии образования вакансии  $E_0^{(v)}$  (без релаксации), энергии сублимации  $E_c$  и параметра решетки кристалла  $a_0$  при равновесных условиях. Результаты расчетов термодинамических характеристик исследуемых в настоящей работе металлов Al, Cu, Ni

Таблица 1

Результаты расчетов термодинамических характеристик металлов Al, Cu, Ni при равновесном объеме\*

Величина	Al		Cu		Ni	
	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.
$a_0, \text{Å}$	4.05	4.05	3.615	3.615	3.52	3.52
$C_{11}, \text{эрг/см}^3$	0.90	1.14	1.68	1.70	2.38	2.465
$C_{12}, \text{эрг/см}^3$	0.702	0.619	1.263	1.225	1.78	1.473
$C_{44}, \text{эрг/см}^3$	0.33	0.316	0.752	0.758	1.08	1.247
$E_0^{(v)}, \text{эВ}$	0.73	0.75	1.31	1.30	1.63	1.60
$E_c, \text{эВ}$	3.30	3.36	3.50	3.54	4.43	4.45

Примечание. \*Использованы экспериментальные данные из [5].

хорошо согласуются с экспериментальными данными и приведены в табл. 1.

Химический потенциал вакансии  $\mu_\sigma$  определяется как изменение энтальпии кристалла  $H(\sigma, T)$  при перемещении вакансии из недеформированной части кристалла (напряжение  $\sigma = 0$ ) в область с отличной от нуля деформацией. Образование вакансии приводит к изменению объема кристалла. Запишем величину объема образования вакансии  $v_f$  в виде:

$$v_f = v_0 + v_R, \quad (4)$$

где  $v_0$  — объем, приходящийся на один атом в кристалле, а  $v_R$  — объем релаксации. Первое слагаемое в (4) обусловлено изменением объема кристалла при достраивании удаленного из решетки атома на поверхности. Второе слагаемое вытекает из условия термодинамического равновесия, т. е. из условия минимума полной энергии кристалла с дефектом или, что то же самое, равенства нулю внутреннего давления. Далее, на примере деформации типа всестороннего растяжения рассмотрим выражения для объема и энергии образования вакансии в металле. Поскольку величина  $v_0$  мала по сравнению с равновесным объемом всего кристалла  $V_0$ , энер-

гию всего кристалла с вакансией  $E_f$ , занимающего объем  $V = V_0 + v_f$ , представим в виде разложения по  $v_R$  (сохраняя второй порядок малости):

$$E_f(V + v) = E_f(V_0 + v_0) + E'_f(V_0 + v_0) \cdot v_R + \frac{1}{2} E''_f(V_0 + v_0) \cdot v_R^2. \quad (5)$$

В (5) штрихами обозначены соответственно первая и вторая производные  $E_f$  по  $V$ , вычисленные при  $v_R = 0$ :

$$E_f(V_0 + v_0) = \frac{1}{V_0} \frac{\partial E_{f(v)}}{\partial x};$$

$$E'_f(V_0 + v_0) = \frac{B_0}{V_0}, \quad (6)$$

где  $x = V/V_0$ , а  $B_0$  — модуль всестороннего сжатия при объеме  $V_0$ . Первая производная  $E_f$  по объему  $V$  равна соответствующей производной от энергии образования вакансии  $E_f(v)$ , так как энергия идеального кристалла при отсутствии внешнего давления принимает минимальное значение, и ее производная при  $x = 1$  равна нулю. Релаксация кристалла с вакансией по объему  $v_f$  происходит до тех пор, пока энергия кристалла не примет минимальное значение, определяемое условием  $dE_f/dv_R = 0$ . Тогда, дифференцируя (5) по  $v_R$ , получим выражение для вычисления объема образования вакансии в виде:

$$v_f = v_0 - \frac{1}{B_0} \frac{dE_{f(v)}}{dx}, \quad (7)$$

где дифференцирование по  $x$  проводилось численно, т. е. исходя из рассчитанных значений  $E_{f(v)}$  при разных величинах относительной объемной деформации  $x$ . Проводя аналогичное разложение энтальпии образования вакансии  $H_v^f = E_v^f + P \cdot v_f$  до второго порядка малости по  $v_f$ , расчетное выражение для химического потенциала вакансии запишем в виде:

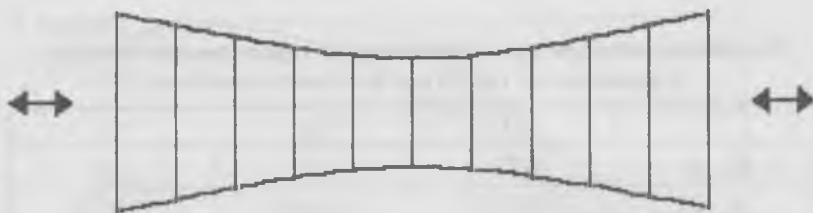


Рис. 1. Одноосное растяжение кристалла вдоль направления [100].

$$\mu_{\sigma}(\sigma) = E_v^f(\sigma) - E_v^f(0), \quad (8)$$

где  $E_v^f(0)$  — энергия образования вакансии в недеформированной, а  $E_v^f(\sigma)$  — в деформированной части кристалла:

$$E_v^f = E_0^{f(v)} + E_R, \quad (9)$$

где первое слагаемое представляет энергию образования вакансии без учета релаксации атомов вблизи вакантного узла, а второе — энергию релаксации.

В настоящей работе расчет термодинамических свойств вакансий проводился для двух типов деформации — всестороннего растяжения и одноосного растяжения вдоль направления [100]. При одноосном растяжении происходит удлинение кристалла по направлению [100] и минимизирующее полную энергию поджатие кристалла  $u_{zz} = u_{yy}$  по направлениям [001] и [010] соответственно (рис. 1).

Расчет релаксации атомов вблизи вакантного узла для каждого значения растяжения вдоль оси [100] проводился минимизацией полной энергии кристалла по атомным смещениям методом градиентного спуска. При этом моделировался кристаллит, содержащий 7000 атомов, а взаимодействие между атомами учитывалось в радиусе пятой координационной сферы недеформированного кристалла. Результаты расчета термодинамических характеристик вакансий в недеформированном кристалле приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов термодинамических характеристик вакансий в металлах Al, Cu, Ni при равновесном объеме

	Al	Cu	Ni
$E_v^f$ , эВ	0.73	1.31	1.63
$E_R$ , эВ	-0.0519	-0.0461	-0.0526
$\nu_f$	0.903	0.932	0.934

Таблица 3

Результаты расчета энергии образования вакансии в металлах Al, Cu, Ni в точке критической деформации  $u_{xx}^m$

	Al	Cu	Ni
Критическое растяжение $u_{xx}^m$ , %	3.00	1.65	1.75
$E_v^f$ , эВ	0.74	1.310	1.63
$E_R$ , эВ	-0.0177	-0.0310	-0.0341
Деформация кристалла в направлениях [010] и [001]	0.9877	0.9938	0.9928

Расчеты показали, что при одноосном растяжении ГЦК металлов (Al, Cu, Ni) вдоль направления [100] химический потенциал  $\mu_\sigma$  имеет максимум при относительной деформации  $u_{xx}^m = 1.01-1.04$  (рис. 2-4). Значения термодинамических характеристик вакансий в металлах Al, Cu, Ni в точке критической деформации  $u_{xx}^m$  приведены в табл. 3.

Существование максимума  $u_{xx}^m$  на зависимости химического потенциала  $\mu_\sigma$  от деформации  $u_{xx}$  означает, что при  $u_{xx} < u_{xx}^m$  дополнительный диффузионный поток вакансий, обусловленный градиентом напряжений, направлен в сторону более сжатой области кристалла, а при  $u_{xx} > u_{xx}^m$  — в сторону более растянутой области кристалла. Наличие максимума для  $\mu_\sigma$  как функции от  $u_{xx}$  имеет простое физическое истолкование. В величину  $\mu_\sigma$  дает вклад энергия релаксации атомов, окружающих вакансию. Энергия релаксации есть ве-

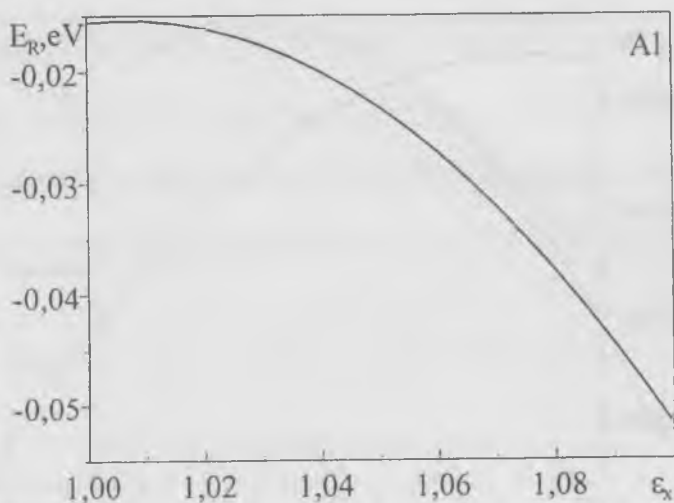


Рис. 2. Зависимость энергии релаксации  $E_R$  от одноосной деформации вдоль направления [100] для Al.

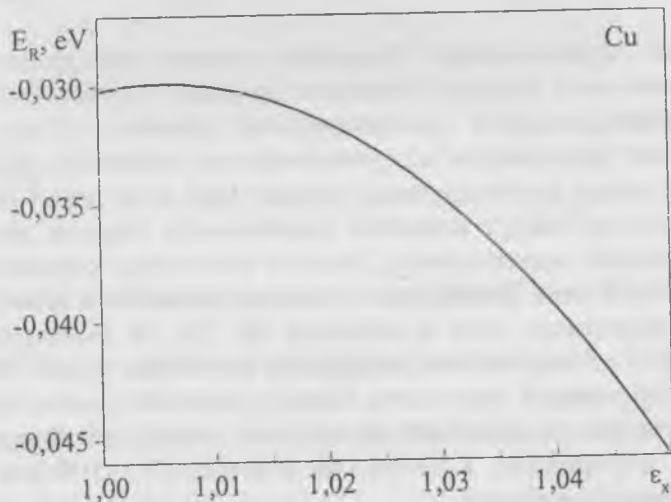


Рис. 3. Зависимость энергии релаксации  $E_R$  от одноосной деформации вдоль направления [100] для Cu.

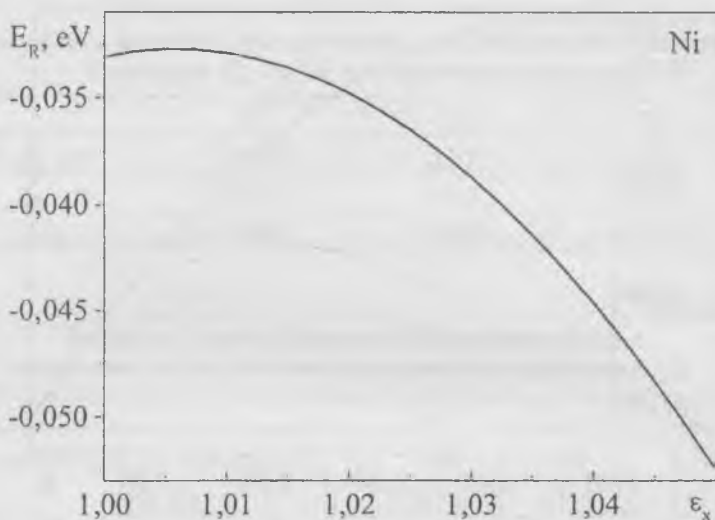


Рис. 4. Зависимость энергии релаксации  $E_R$  от одноосной деформации вдоль направления [100] для Ni.

личина отрицательная. Поскольку атомам при релаксации энергетически выгодно занимать позиции, соответствующие недеформированной кристаллической решетке, то при увеличении деформации  $\epsilon_x$  увеличивается величина релаксации и число релаксируемых атомов. При этом через смещение атомов вокруг вакансии уменьшается упругая энергия деформации значительной области кристалла, окружающей вакантный узел. Зависимость энергии релаксации атомов вокруг вакантного узла в металлах Al, Cu, Ni приведена на рис. 5–7. Аналогичные результаты получены и для объемной деформации кристалла, однако величина рассчитанных критических напряжений значительно выше, чем при одноосной деформации, и составляет порядка 10–15 % для рассмотренных металлов.

Следует отметить, что существование критической деформации, необходимой для зарождения микропор и микротре-

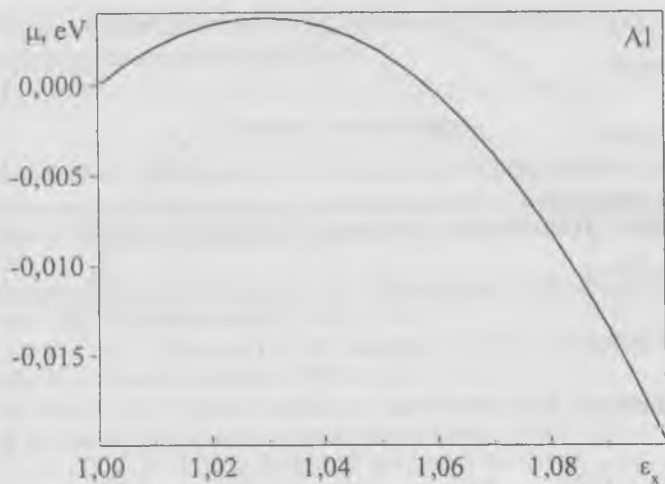


Рис. 5. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [100] для Al.

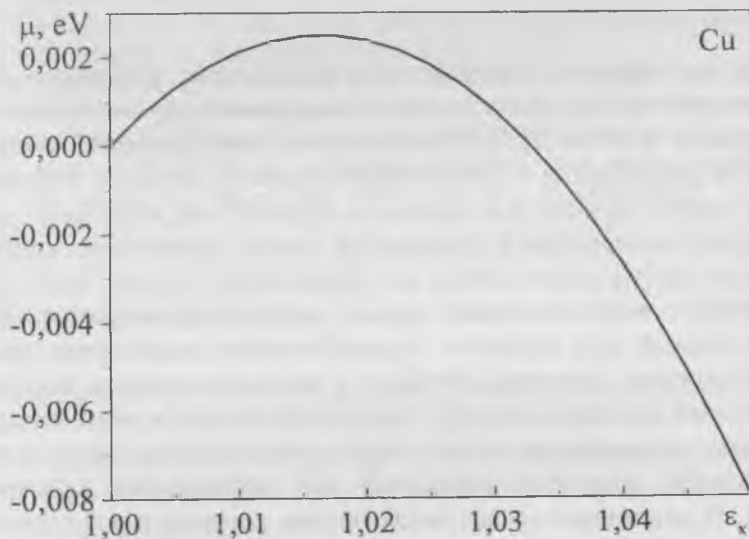


Рис. 6. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [100] для Cu.

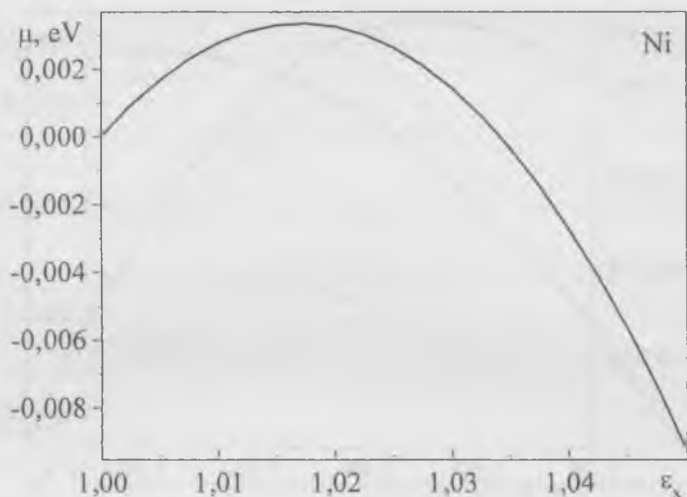


Рис. 7. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [100] для Ni.

щин при вязком и квазихрупком разрушении, является в настоящее время достаточно общепризнанным экспериментальным фактом [7]. В области высокотемпературной ползучести деформация сосредоточена, главным образом, в границах зерен. Причем для процесса образования микропор при высокотемпературной ползучести также существует критическая деформация начала их образования. Кроме этого существует инкубационный период зарождения микропор, необходимый для создания перенасыщения вакансиями данной области кристалла. В связи с вышеизложенным диффузионный механизм наряду с дислокационным и дисклинационным механизмами может давать существенный вклад в зарождение микронесплошностей при деформации кристаллов. В настоящее время аналогичные расчеты для рассмотренных ГЦК-металлов проводятся с использованием многочастичных межатомных потенциалов, полученных в [8], и для ряда ОЦК-металлов — с использованием модели меж-

атомного взаимодействия [9]. Эти результаты будут представлены в последующей работе.

### Список литературы

1. *Панин В. Е., Макаров П. В., Песалье С. Г. и др.* Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. Т. 2. 320 с.
2. *Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
3. *Орлов А. П., Трушин Ю. В.* Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 81 с.
4. *Косевич А. М.* Основы механики кристаллической решетки. Теория кристаллической решетки. Киев: Вища школа, 1988. 300 с.
5. *Cai J., Ye Y. Y.* Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 12. P. 8398—8410.
6. Физическое материаловедение / под ред. Кана Р. У., Хаазена П. М.: Металлургия, 1987. Т. 3. 662 с.
7. *Wilsdorf H. G. F.* The vacancy mechanism of void nucleation ahead of the crack tip // *Acta metall.* 1982. V. 30. P. 1247.
8. *Kuznetsov V. M., Rudenskii G. E., Kadyrov R. I.* Many-body interaction potentials for computer simulation of physical processes in metals and alloys // *J. Mater. Sci. Technol.* 1998. V. 14. № 5. P. 429—433.
9. *Johnson R. A., Oh D. J.* Analytic embedded atom method model for bcc metals // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. № 5. P. 1195—1201.

# ТЕКСТУРА КАК ИНДИКАТОР МЕТАМОРФИЗМА ГОРНЫХ ПОРОД И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЗЕМНОЙ КОРЕ

*А. Н. Никитин, Т. И. Иванкина, Н. В. Замятина,  
В. И. Казанский, К. В. Лобанов, А. В. Жариков*

## Introduction

Crystallographic preferred orientation (texture) of rock-forming minerals is the main controlling factor of rock anisotropy, among other factors like shape preferred orientation and microcracks. Textures can produce pronounced directional dependence of elastic properties. Hence, texture determinations contain information on the seismic anisotropy and can be helpful to understand the nature of seismic boundaries in the continental crust. Texture measurements of naturally deformed rocks combined with the results of deep seismic sounding may allow reconstruction of the paleotectonic stress state at deep crystal levels. Texture analyses give us a key for the understanding of texture development and, consequently, for the restoration of geological evolution processes.

In this paper we report results of texture determinations carried out on core samples from the Kola superdeep borehole SG-3 and their surface analogues. These measurements carry on earlier texture and anisotropy investigation of deep crustal rocks [1] and will be useful for the geodynamic modeling [1] of the crystal structure at the Pechenga ore region (Kola Peninsula) [2].

## Введение

Преимущественная ориентировка кристаллитов (текстура) породообразующих минералов — главный фактор, контролирующий анизотропию горных пород, наряду с такими факторами как ориентированные трещины и микротрещины. Текстуры обуславливают также зависимость физических, в том числе упругих свойств от направлений. Следовательно,

определив текстуру, можно получить информацию о сейсмической анизотропии горных пород, что, в свою очередь, необходимо для понимания природы существования сейсмических границ в континентальной земной коре. Тектурные измерения естественно деформированных горных пород совместно с результатами глубинного сейсмического зондирования (ГСЗ) могут позволить реконструировать палеотектонические напряженные состояния различных по глубине блоков земной коры. Тектурный анализ дает ключ к пониманию процессов текстурообразования и, следовательно, к восстановлению процессов геологической эволюции земной коры.

В этой статье представлены результаты тектурных измерений образцов из Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 и образцов-аналогов, взятых с поверхности. Эти измерения продолжают ранее начатые исследования текстуры и анизотропии глубинных горных пород [1] и могут быть использованы для геодинамического моделирования структуры земной коры в пределах Печенегского рудного района (Кольский полуостров) [2].

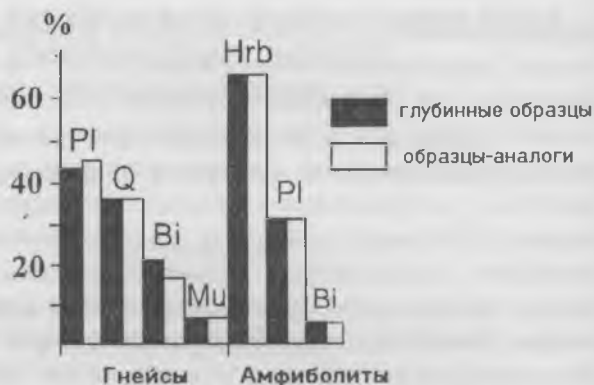
### **Описание образцов**

Образцы представляют различные глубины скважины СГ-3 от 8.5 км до 11.5 км. Образцы-аналоги были отобраны в 50 км северо-восточнее скважины СГ-3 с площади, расположенной южнее горной гряды Мустатунтури. Глубинные и поверхностные образцы (два гнейса, четыре амфиболита) характеризуются идентичным минеральным и химическим составом и минеральной плотностью. Минеральный состав глубинных (черные столбцы) и поверхностных образцов (белые столбцы) показан на рис. 1.

Эксперименты были выполнены на кубических образцах с длиной грани 30 мм. Система координат образцов связана с географическими координатами (азимут и склонение).

**Рис. 1.** Минеральный состав Кольских образцов:

Pl — плагиоклаз;  
Q — кварц;  
Bi — биотит;  
Mu — мусковит;  
Hrb — роговая обманка.



### Эксперимент и результаты

Текстурные измерения были осуществлены с помощью нейтронного текстурного дифрактометра СКАТ на импульсном реакторе ИБР-2. Время измерения каждого образца составляло 36 ч. Время экспозиции образца в одном положении — 30 мин. На рис. 2 представлен времяпролетный дифракционный спектр образца K9002 — глубинного гнейса. Минеральный состав образца K9002: плагиоклаз — 55 %, кварц — 26 %, биотит, мусковит — 16 %, другие минералы — 3 %.

Поскольку изучаемые образцы горных пород сложены низкосимметричными минералами, текстурный анализ таких многофазных материалов не тривиален, так как на спектрах наблюдается большое количество Брэгговских рефлексов от различных кристаллографических плоскостей, причем некоторые из них перекрываются. Тем не менее из дифракционных данных было извлечено достаточное количество полюсных фигур плагиоклаза и кварца (в случае гнейсов) и полюсных фигур роговой обманки и плагиоклаза (в случае амфиболитов). Брэгговские рефлексы слюд (биотита и мусковита) на спектрах не обладали достаточной статистикой, поэтому полюсные фигуры этих минеральных фаз не были извлечены из дифракционных данных.

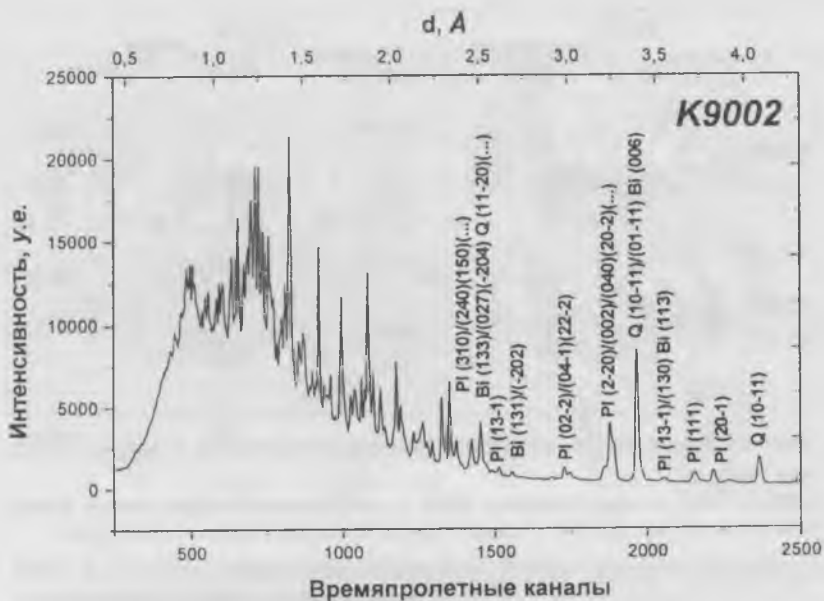


Рис. 2. Дифракционный спектр образца K9002.

Прондексированы некоторые Брегговские рефлексы: PI – плагиоклаз, Q – кварц, BI – биотит.

Из набора экспериментальных полюсных фигур были восстановлены функции распределения ориентации (ФРО) для преобладающих в процентном отношении минеральных фаз. На основе ФРО были рассчитаны полюсные фигуры основных кристаллографических плоскостей (100), (010) и (001), «невидимых» в дифракционном эксперименте. Результаты текстурного анализа указывают на наличие хорошо развитых текстур основных породообразующих минералов.

В образцах гнейсов предпочтительная ориентировка плагиоклаза более ярко выражена, чем у кварца. Полюсные фигуры кристаллографических плоскостей (001), (010), (100) плагиоклаза глубинного образца K9002 и его аналога с поверхности Pl358 показаны на рис. 3. Как можно заметить,



**Рис. 3.** Вычисленные полюсные фигуры плагноклаза и кварца образцов гнейсов:

K9002 — взят из керна скважины, P1358 — поверхностный образец-аналог. Максимум интенсивности показан у каждой полюсной фигуры в правом нижнем углу.

конфигурация линий уровня на полюсных фигурах образцов схожа, но степень преимущественной ориентировки плагноклаза в образце P1358 слабее, чем в образце K9002.

На рис. 4 представлены полюсные фигуры двух образцов амфиболитов: K8933 — образец, взятый из керна скважины СГ-3 и P1356 — эквивалент с поверхности. Очевидно, что преобладающий порообразующий минерал — роговая обманка (65–70 %) показывает более острую текстуру по сравнению с текстурой плагноклаза. Текстура кварца не была восстановлена ввиду низкого содержания (~4 %) этого минерала в образце.

Преимущественная ориентировка роговой обманки в образцах с поверхности и из глубины хорошо сопоставима. Тем не менее степень преимущественной ориентировки роговой обманки в образце с поверхности выше, чем из скважины. В случае плагноклаза различия в степени преимущественной ориентировки глубинных и поверхностных образцах меньше, чем для роговой обманки.



Рис. 4. Рекалькулированные полюсные фигуры роговой обманки и плаггиоклаза образцов амфиболитов:

K8933 — взятый с глубины, P1356 — поверхностный образец-аналог. Максимум интенсивности показан у каждой полюсной фигуры в правом нижнем углу.

Сравнение полюсных фигур плаггиоклаза образцов гнейсов и амфиболитов, взятых с различных зон скважины СГ-3, показало, что плаггиоклаз K9002 и амфиболит K8933, принадлежащие к одной выделенной зоне, характеризуются идентичными преимущественными ориентировками плаггиоклаза. Необходимо также заметить, что образование текстур происходило при температуре 550–630°C (амфиболитовая метаморфическая фация), что подтверждается плаггиоклаз-роговообманковым геотермометром. Этот факт является дополнительным свидетельством существующей аналогии между образцами, взятыми из Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 и из района Мустатунтури.

### Благодарности

Это исследование было выполнено в рамках международной геологической программы ЮНЕСКО по корреляции результатов континентального научного бурения (проект 408) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-05-64244).

### Список литературы

1. Nikitin A. N., Ivankina T. I., Ullemeyer K. et al. Texture controlled elastic anisotropy of amphibolites from the Kola superdeep borehole Sg-3 at high pressure. *Физика Земли*. 1. 2001. С. 41—49.
2. Объемные модели и геодинамика Печенгского рудного района и сопредельных территорий. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследования. М: МФ «ТЕХНОНЕФТЕГАЗ», 1998. 260 с.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА АЛМАЗА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

*Е. М. Кожбахтеев, В. А. Муханов, А. А. Марьин, В. А. Лаптев,  
В. Г. Балакирев, Р. Л. Дунин-Барковский*

Ранее было показано [1], что в гидротермальных растворах при определенных физико-химических условиях происходит образование различных форм углерода, в том числе и алмаза.

В данной работе рассматриваются результаты экспериментов по изучению возможности наращивания алмаза на затравку в гидротермальных растворах.

Эксперименты проводились в стальных автоклавах, футерованных фторопластом-4, при температурах до  $280^{\circ}\text{C}$  и



Рис. 1.

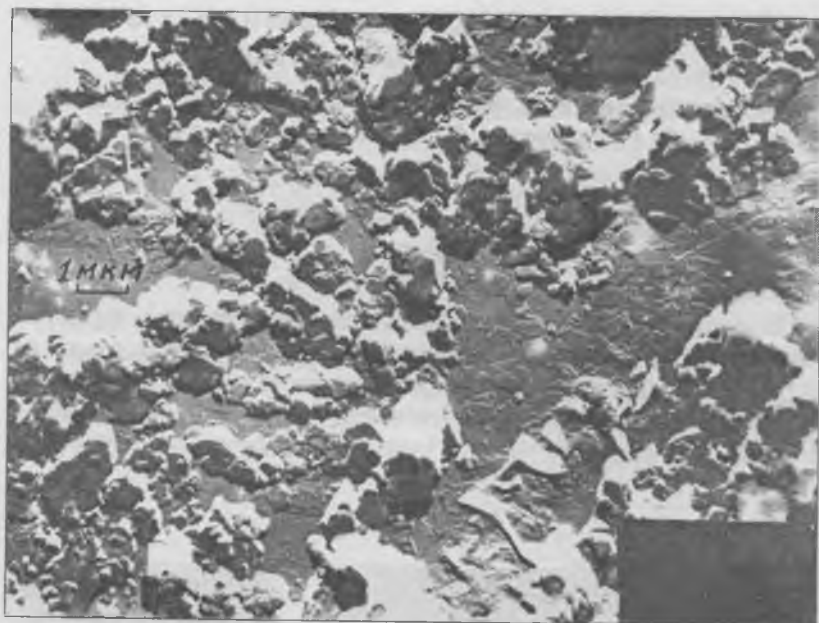


Рис. 2.

давлении до 30 МПа, длительность опытов составляла 30—70 сут. Растворителями служили неорганические и органические кислоты или их смеси разной концентрации. Источником углерода являлся графит марки МГ и углерод органических соединений. Затравкой служили монокристаллы природного алмаза.

С одной из граней затравочных алмазов были сделаны фотографии, зафиксировавшие исходный микрорельеф грани, а затем фотографии той же грани после опытов.

#### **Электронномикроскопическое изучение кристалла алмаза, подвергнутого гидротермальному воздействию**

Перед опытом и после опыта алмаз был взвешен и снята на электронном микроскопе одна из граней октаэдра. Перво-

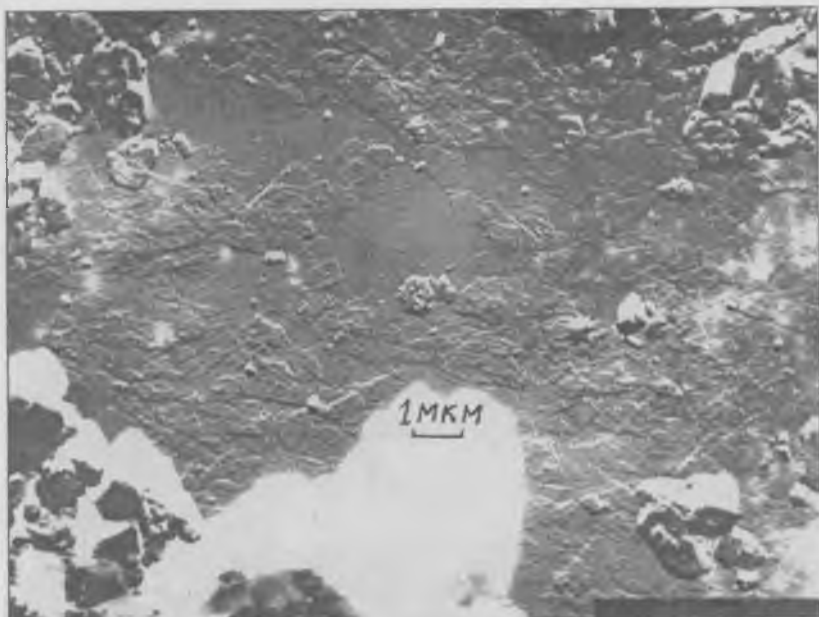


Рис. 3.

начальный вес составил 0.0093 г. После проведения опыта взвешивание показало 0.009 г, то есть вес кристалла алмаза уменьшился. Если сравнить электронномикроскопические изображения до и после опыта, необходимо заметить, что поверхность была чище, а в некоторых местах отмечаются параллельно расположенные ступени роста.

На ребре между гранями октаэдров каверна-ямка, имеющая, по-видимому, механическое происхождение, встречаются слоистые примеси.

Других каких-либо деталей микрорельефа на исходном алмазе не обнаружено.

Электронномикроскопические изображения поверхности алмаза, снятые после опыта, показывают, что она стала грязнее, хотя и встречаются довольно чистые поверхности

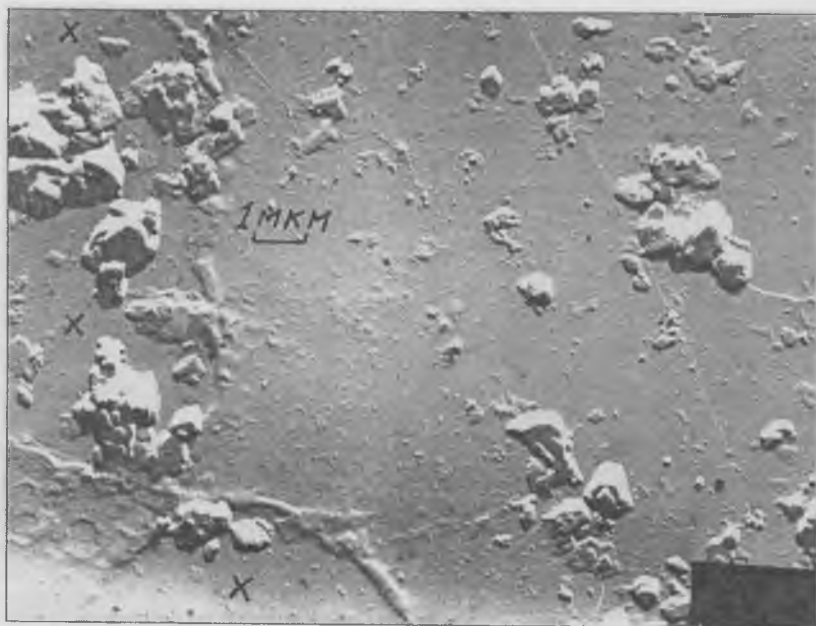


Рис. 4.

(рис. 1). На этом же снимке имеются слоистые островки высотой 20–30 нм (отмечены стрелками), как бы имеющие эпитаксию, а также другие частички большей высоты, но уже имеющие явную эпитаксию (две стрелки). Листоватые образования в большом количестве представлены на рис. 2, 3. Кроме них, на этих же снимках наблюдаются частицы большей высоты, не имеющие эпитаксии. Они черные, т. к. содержат само вещество (прилипли к реплике), однако картины микродифракции не получились, и природу этих частиц расшифровать не удалось. На рис. 4 наблюдается какая-то толстая (150 нм) аморфная пленка и области, где эта пленка отсутствует (помечены крестиками). На рис. 5 изображена аморфная пленка большей толщины, 500 нм. Уникальный случай представлен на рис. 6. По диагонали

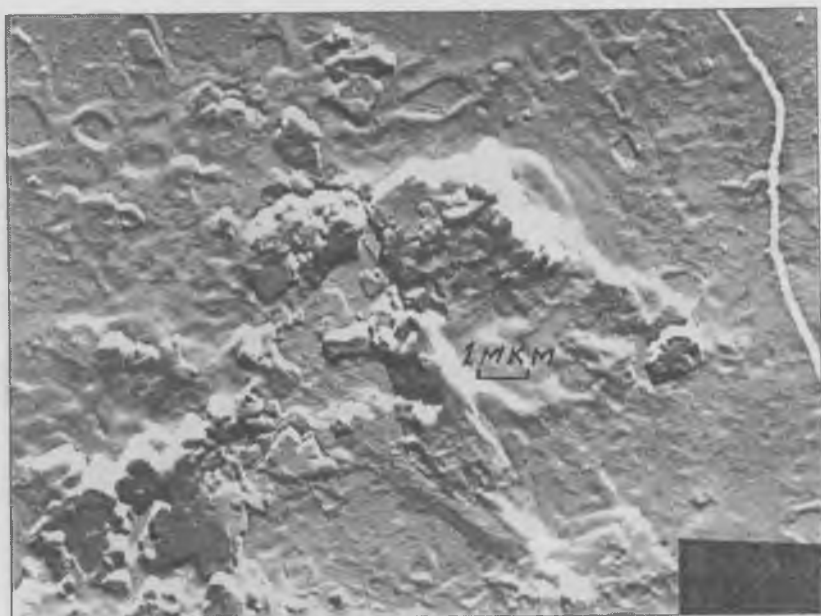


Рис. 5.

снимка проходят четыре ребра между гранями октаэдров (между крайними ребрами расположены грани более сложных индексов). На одной из граней лежит частичка гексагональной формы. По всей поверхности снимка расположена пленка загрязненных веществ, кроме окрестностей микрокристалла, где она почти отсутствует. Граница этого поля отмечена на снимке стрелками, и можно видеть, что поле имеет также гексагональную форму и в той же ориентировке, что и частица, но большей площади. Подобное явление уже наблюдалось нами на кристаллах алмаза, когда новообразованные карбиды-микрокристаллы очень малых размеров «поедали» алмаз, а образующаяся ямка имела симметрию частицы.

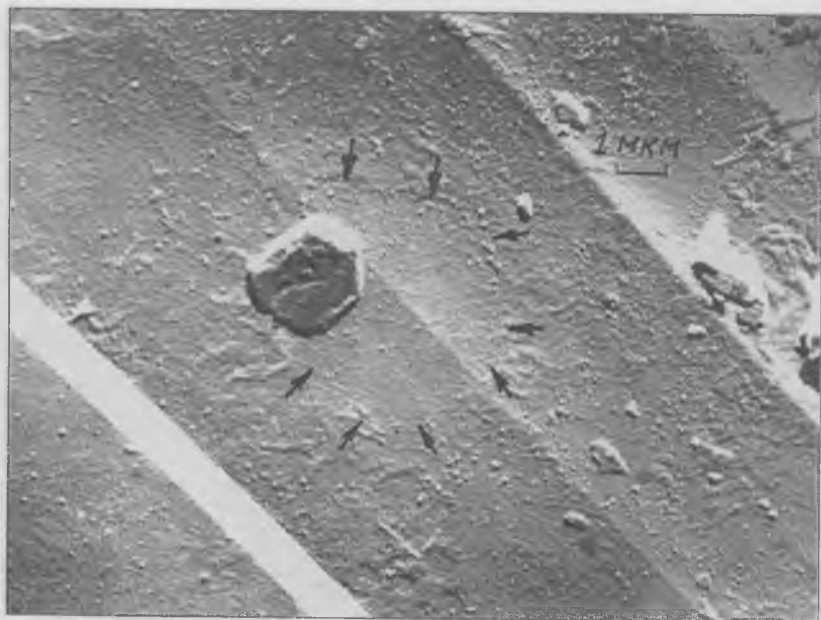


Рис. 6.

По морфологическим признакам наращенные на кристалле алмаза образования могут иметь алмазоподобную структуру, по-видимому, наблюдается метастабильный рост алмаза.

#### Список литературы

1. Дунин-Барковский Р. Л. и др. Рост кристаллов алмаза при атмосферном давлении // Труды IV Международной конференции: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 1. С. 370—378.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*В. А. Муханов, В. Л. Соложенко*

В работе [1] отмечено, что кубическая модификация нитрида бора (КНБ) является термодинамически устойчивой при давлении 0.1 МПа вплоть до 1330°C.

В нашей совместной работе [2, 3] показана возможность получения мелких (~15–20 мкм) кристаллов КНБ при обычном давлении и температуре 900°C в атмосфере азота из расплава борнитрида лития  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  на гранях [111] затравочного кристалла алмаза. Реакция проводилась в графитовом тигле. Затравочные кристаллы алмаза в исходном состоянии располагались на границе слоев гексагонального нитрида бора (ГНБ) и нитрида лития.

В дальнейшем автором было установлено, что диапазон выкристаллизовывания кристаллов КНБ ограничен температурой 885–910°C. Нижний предел обусловлен, по-видимому, значительной вязкостью расплава  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{—BN}$ , а верхний является температурной границей термодинамической стабильности КНБ.

Следует отметить, что после реакции каждый кристалл алмаза оказывался как бы в скорлупе из борнитрида лития и продуктов его разложения. На поверхности октаэдрических [111] граней алмаза наблюдались отдельные тетраэдрические кристаллы КНБ.

По-видимому, непосредственная перекристаллизация гексагонального нитрида бора в кубический практически не происходит, а наращивание КНБ идет только за счет выделения первоначально растворенного в  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  нитрида бора (не более 2 вес. %) и разложения  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  при высокой температуре под действием углерода:



При этом небольшая часть высвободившегося нитрида бора выкристаллизовывается в виде КНБ. Это и явилось причиной образования только мелких кристаллов.

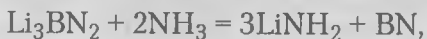
Полученные результаты подтолкнули к мысли о возможном снижении температуры получения КНБ при мягком разложении борнитрида лития  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Использовали  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  с небольшим (~5 %) недостатком по BN, чтобы избежать примеси ГНБ. Затравочный кристалл алмаза впрессовывали в таблетку  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  диаметром 4 мм и высотой 2 мм. 10 таких таблеток с затравочными кристаллами алмаза размером 500/400 мкм кубооктаэдрического габитуса помещали в графитовый тигель и засыпали сверху стехиометрическим количеством порошка однохлористой меди. Затем тигель помещали в муфельную печь в атмосфере азота при 700°C на 1 час, при этом произошла реакция:



и часть BN выкристаллизовывалась в виде кристаллов КНБ тетраэдрического габитуса (с притупленными ребрами и вершинами) размером 30–60 мкм. При более низких температурах в этой системе получить КНБ пока не удалось.

Можно предположить, что химическое разложение борнитрида лития с помощью аммиака (под давлением 20.0–50.0 МПа) может сместить температуру наращивания КНБ на алмазную затравку до 350–400°C. Вместо аммиака можно использовать и чрезвычайно ядовитый гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ :



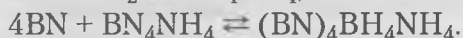
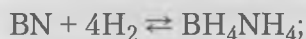
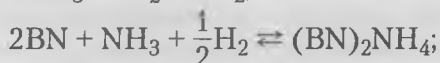
Разложением борнитрида лития в присутствии затравочных кристаллов алмаза или КНБ, по-видимому, удастся преодолеть трудности зародышеобразования кубической фазы и кинетические затруднения, связанные с перекристаллизацией ГНБ в КНБ. Может иметь практическое применение наращивание кубической фазы на затравочные кристаллы алмаза или КНБ при 340–900°C из системы  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ –BN [4].

Таким образом, показана принципиальная возможность получения кристаллов КНБ при обычном давлении и пред-

ложен возможный путь его промышленного получения при низких давлениях и температурах.

Следует отметить, что под высоким давлением аммиака 3.0 ГПа и 1100°C происходит расщепление пластин графитоподобного пиронитрида бора на очень тонкие пластинки [5], что может быть связано с возможным внедрением (интеркалированием) графитоподобного нитрида бора (ГНБ) аммиаком или боргидридом аммония с образованием соединения первой ступени состава по геометрическим расчетам  $(\text{BN})_2\text{NH}_3$  и  $(\text{BN})_4\text{BH}_4\text{NH}_4$ , что аналогично составу плотного соединения графита  $\text{C}_4\text{K}$  с толщиной заполненного слоя  $d_i = 5.40 \text{ \AA}$  (расчет  $d_i = 5.45 \text{ \AA}$ ).

Интеркалирование ГНБ может происходить с помощью молекул аммония и боргидрида аммония, образующихся из аммиака и водорода и соответственно из ГНБ и водорода — доля водорода в сверхсжатом аммиаке при 4.0 Па и 1100°C около 1 мол. % была оценена по изменению электросопротивления медной ампулы:



При давлениях более 5 ГПа и температуре выше 1200°C в среде аммиака ГНБ превращается в кубическую фазу, т. е. интеркалированные соединения в этих условиях неустойчивы.

### Список литературы

1. Соложенко В. Л. О фазовой диаграмме нитрида бора // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 147—149.
2. Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В. Взаимодействие аммиака и азота с бором и его соединениями в условиях высоких давлений и температур // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 3. С. 630—633.

3. Муханов В. А., Соложенко В. Л. Аммонийтермальное получение кубического нитрида бора // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 18—19.
4. Муханов В. А. О возможности получения кубического нитрида бора при низких  $P, T$ -параметрах // Труды ВНИИСИМС. Александров, 1997. Т. 14. С. 159—160.
5. Муханов В. А. О некоторых особенностях микроструктуры пироли- тического графита // Там же. С. 280—288.
6. Авдеев В. В., Семенов К. Н., Мордкович В. З. // ДАН СССР. 1982.

## РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$

*И. С. Воронина, Л. И. Ивлева, Н. М. Полозков, П. Г. Зверев,  
Т. Т. Басиев*

Важная задача современной лазерной физики — расширение спектрального диапазона лазерного излучения. Один из возможных способов получения излучения в новых спектральных диапазонах — преобразование излучения при использовании эффекта вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В связи с этим возникает необходимость поиска и исследования новых эффективных нелинейных материалов для ВКР.

Кристаллы вольфраматов являются одним из наиболее перспективных классов ВКР-активных сред. ВКР-усиление недавно изученного  $\text{BaWO}_4$  составило 8.5 см/ГВт. Малая ширина ВКР-линии ( $1.6 \text{ см}^{-1}$ ) приводит к высокой пиковой интенсивности рассеяния (63 % по отношению к  $\Sigma_{\text{peak}}$  алмаза). При этом  $\text{BaWO}_4$  обладает высоким значением интегрального сечения рассеяния, характерным для других кристаллов вольфраматов. Исходя из полученных данных, можно предвидеть перспективность этого кристалла не только для рассеяния наносекундных лазерных импульсов, но и для субнаносекундных и пикосекундных импульсов [1, 2].

Кристаллическая структура вольфраматов позволяет вводить ионы-активаторы. Это делает возможным создание нового твердотельного материала, в котором совмещены ВКР-преобразование и лазерная генерация.

Рост кристаллов  $\text{BaWO}_4$  проводился методом Чохральского из расплава стехиометрического состава, а также из расплавов с избытком  $\text{WO}_3$  до 4 вес. %. Легирующая примесь вводилась в расплав в виде  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{NdNbO}_4$ . Шихта  $\text{BaWO}_4$  была получена путем твердофазного синтеза при  $1200^\circ\text{C}$  из  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{WO}_3$  марки «ОСЧ».

Температура плавления  $\text{BaWO}_4$  —  $1475^\circ\text{C}$  — позволяет выращивать кристаллы из платинового тигля в атмосфере воздуха. Тепловая экранировка формировалась из цилиндрического платинового экрана и циркониевой керамики.

Температурные градиенты в зоне роста достигали  $80^\circ\text{C}/\text{см}$ , в зоне отжига —  $4\text{--}10^\circ\text{C}/\text{см}$ . Скорость вращения составляла  $30\text{ об/мин}$ , скорость вытягивания варьировалась от  $2\text{ до }6\text{ мм/ч}$ . Ориентация затравки —  $90^\circ$  к оси  $C$ , что соответствует максимальному сечению КР в кристаллах со структурой шеелита. Кристалл указанной ориентации при росте принимает форму эллипсоида.

В кристаллах, выращенных из расплава стехиометрического состава, наблюдались мелкодисперсные включения, вызывающие опалесценцию. Предполагается, что из-за различной упругости паров  $\text{BaO}$  и  $\text{WO}_3$  во время роста расплав обогащается  $\text{Ba}$  и стехиометрия нарушается; недостаток  $W$  приводит к появлению в кристалле микроскопических твердофазных включений, ухудшающих оптическое качество материала. Преимущественное направление трещин —  $[001]$ , в этом направлении кристаллы со структурой шеелита имеют плоскость спайности. Центральный дефект представляет собой скопление пузырей различных размеров и поры, образующие отрицательные кристаллы в виде дендритов. Преимущественное направление роста дендритов —  $[001]$ . Нарушение диаметра выращиваемой були приводит к появлению в кристалле ростовой полосчатости.

В настоящей работе показано, что введение в расплав избыточного (сверх стехиометрии)  $\text{WO}_3$  оказывает существенное влияние на оптическое качество выращиваемых кристаллов. На основании экспериментальных данных установлено, что оптимальным является избыток  $1.5\text{ вес. \% } \text{WO}_3$ . Если концентрация  $\text{WO}_3 \leq 1\text{ вес. \%}$ , в кристаллах наблюдается опалесценция — присутствие мелкодисперсных рассеивающих центров. При избытке  $\text{WO}_3$  более  $1.5\text{ вес. \%}$  появляются макроскопические дефекты в виде центральной рассеивающей области и трещин во всем объеме. Для концентрационной серии  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$  оптимальная добавка  $\text{WO}_3$  составляет  $1\text{ вес. \%}$ .

Кристаллы, легированные  $\text{Nd}^{3+}$ , были выращены из расплава с содержанием  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  от  $0.48\text{ до }3\text{ вес. \%}$ . Показано, что максимальная концентрация оксида неодима в расплаве,

при которой возможен рост оптически качественного моно кристалла, не превышает 2 вес. %. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в расплаве ведет к необходимости снижения объемной скорости кристаллизации. При содержании в расплаве 3 вес. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  наблюдается рост поликристалла.

При легировании  $\text{NdNbO}_4$  получены оптически совершенные кристаллы с концентрацией до 4 вес. %  $\text{NdNbO}_4$  в расплаве. Увеличение концентрации активатора в расплаве требует снижения объемной скорости кристаллизации. При выращивании оптически однородных монокристаллов с высокой концентрацией Nd ( $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) объемная скорость кристаллизации не превышает  $0.1 \text{ см}^3/\text{ч}$ .

В оптимальных условиях кристаллизации были получены кристаллы размерами  $10 \times 15 \times 50 \text{ мм}$ , свободные от ростовой полосчатости и оптических неоднородностей. Контроль оптического качества осуществлялся методами рентгенодифракционного анализа, оптической и лазерной микроскопии.

Были проведены масс-спектрометрические исследования кристаллов, выращенных из расплавов с различным содержанием  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NdNbO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Анализ показал, что содержание Ва и W в исследованных образцах соответствует стехиометрическому составу (в пределах ошибки измерения 5 %) Добавление избытка  $\text{WO}_3$  до 4 вес. % в расплав не приводит к вхождению в кристалл вольфрама сверх стехиометрии. Вхождение неодима в решетку  $\text{BaWO}_4$  затруднено, так как даже в условиях зарядовой компенсации эффективный коэффициент распределения примеси  $\text{Nd}^{3+}$  значительно меньше 1. Для серии  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}_2\text{O}_3$  рассчитанный  $K_{\text{эфф}}$  не превышает  $-0.14 \pm 0.05$ . В условиях зарядовой компенсации  $K_{\text{эфф}}$  изменяется от  $-0.2$  до  $-0.7$  в зависимости от концентрации  $\text{NdNbO}_4$  в расплаве и достигает максимальных значений при низком содержании  $\text{NdNbO}_4$  (таблица). Эффективный коэффициент распределения иона компенсатора Nb в матрице  $\text{BaWO}_4$  практически равен коэффициенту распределения иона активатора.

Спектр поглощения  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  был снят при комнатной температуре в диапазоне от 350 до 2500 нм (рис. 1).

Характеристика кристаллов BaWO<sub>4</sub>:Nd

Состав расплава, вес. %	$\frac{Nd^{3+}}{Nb^{5+}}$ в расплаве, ат. %	$\frac{Nd^{3+}}{Nb^{5+}}$ в кристалле, ат. %	$V$ , см <sup>3</sup> /ч	$K_{эфф}$ $\frac{Nd^{3+}}{Nb^{5+}}$	Характеристика кристалла
BaWO <sub>4</sub> + 1 % WO <sub>3</sub> + 0,4 % NdNbO <sub>4</sub>	0.08/0.08	0.06/0.06	0.60	-0.69/-0.69	оптически однородный
BaWO <sub>4</sub> + 1 % WO <sub>3</sub> + 2 % NdNbO <sub>4</sub>	0.40/0.40	0.15/0.15	0.29	-0.37/-0.37	опалесцирует
BaWO <sub>4</sub> + 1.5 % WO <sub>3</sub> + 2 % NdNbO <sub>4</sub>	0.40/0.40		0.29		оптически однородный
BaWO <sub>4</sub> + 1.5 % WO <sub>3</sub> + 3 % NdNbO <sub>4</sub>	0.63/0.63		0.15		оптически однородный
BaWO <sub>4</sub> + 4 % WO <sub>3</sub> + 4 % NdNbO <sub>4</sub>	0.74/0.74	0.18/0.18	0.13	-0.24/-0.24	потресал
BaWO <sub>4</sub> + 1 % WO <sub>3</sub> + 1 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.05	0.36	~0.11	хорошего качества
BaWO <sub>4</sub> + 1 % WO <sub>3</sub> + 2 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.12	0.98	~0.14	прозрачный; центральный дефект; трещина по [001]

Выявленные пики поглощения характерны для иона Nd<sup>3+</sup>. Спектры поглощения, снятые для серии кристаллов с различной концентрацией Nd<sup>3+</sup>, показывают усиление пиков и сдвиг края собственного поглощения в длинноволновую область с увеличением содержания Nd<sup>3+</sup>.

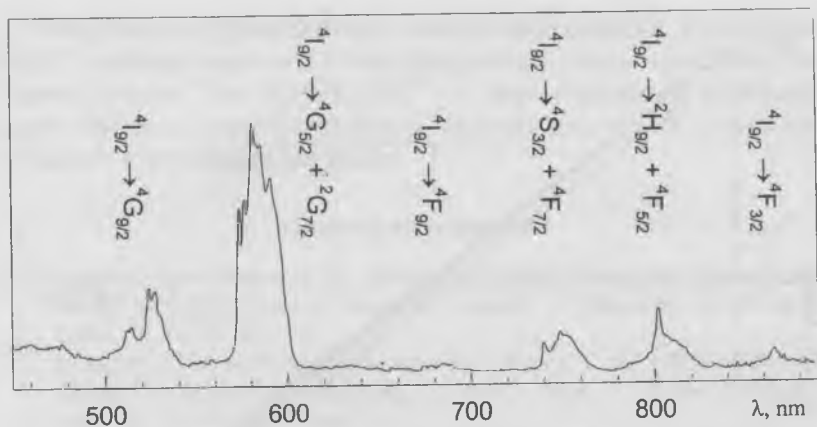


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  при 300 К.

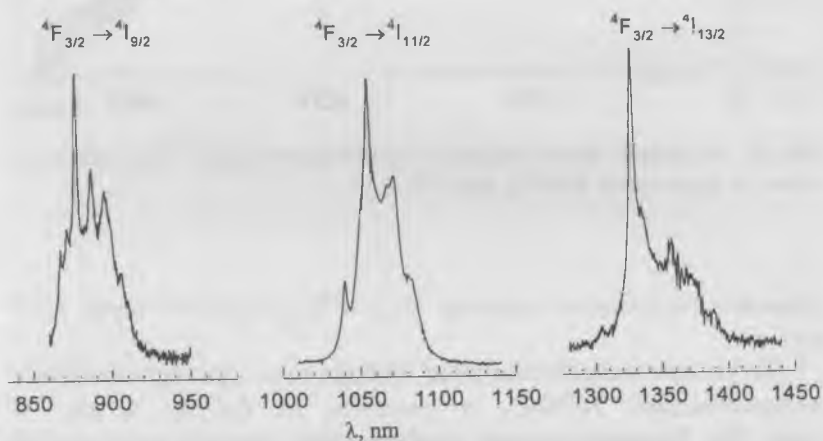


Рис. 2. Спектр люминесценции кристалла  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  при 300 К.

Спектр люминесценции в диапазоне 850–1450 нм при 300 К был получен при возбуждении диодным лазером с  $\lambda = 810$  нм (рис. 2). Пик излучения основного лазерного перехода ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  приходится на 1056 нм.

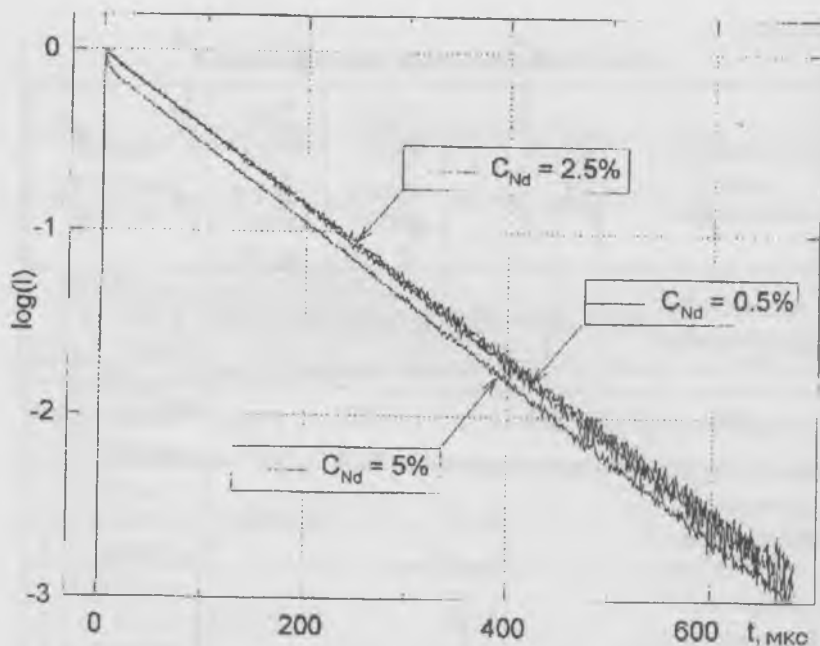


Рис. 3. Затухание люминесценции оптического уровня  ${}^4F_{3/2}$  ионов неодима в кристаллах  $\text{BaWO}_4$  при 300 К.

Пиковое излучение перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  соответствует 1327 нм.

Затухание люминесценции измерялось для кристаллов с концентрацией  $\text{NdNbO}_4$  в расплаве от 0.4 до 4 вес. % (рис. 3). Люминесценция возбуждалась второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм), длительность импульсов составляла 20 нс. При комнатной температуре время жизни составило 234 мкс. При содержании активатора в кристалле  $\sim 4.8 \cdot 10^{20} \text{ Nd}^{3+}/\text{см}^3$  концентрационное тушение не наблюдается.

На кристалле  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  получена лазерная генерация при накачке александритовым лазером.

Результаты проведенных спектроскопических исследований, люминесцентных и генерационных характеристик свидетельствуют, что  $\text{BaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  — перспективный материал для лазеров с преобразованием частоты излучения непосредственно в активном элементе.

### Список литературы

1. Zverev P. G., Basiev T. T., Sobol A. A. et al. Stimulated Raman scattering in alkaline-earth tungstate crystals // *Quantum Electronics*. 2000. V. 30. P. 55—59.
2. Cerny P., Zverev P. G., Jelinkova H., Basiev T. T. Efficient Raman shifting of picosecond pulses using  $\text{BaWO}_4$  crystal // *Optical Commun.* 2000. V. 177. P. 397—404.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PMN-PNN-PZN$

*К. Борманис, М. Дамбекалне, А. Штернберг, Г. Гринвалд*

## Аннотация

Исследованы основные закономерности, которым подчиняются явления диэлектрической нелинейности в неполярной фазе в свинецсодержащих гетеровалентных ниобатах  $PbV'B''O_3$  (где  $V' - Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $V'' - Nb^{5+}$ ) со структурой перовскита. Изучено поведение диэлектрической проницаемости под действием электрического поля и температуры. Выявлены оптимальные составы для создания электрически управляемых емкостных элементов радиоаппаратуры.

## Введение

В сегнетоэлектриках типа  $ABO_3$  диэлектрическая проницаемость в переменном поле нелинейно зависит от напряженности одновременно приложенного постоянного электрического поля. Для характеристики нелинейных свойств диэлектриков, предназначенных для электрически управляемых емкостных элементов радиоаппаратуры, основной характеристикой является коэффициент нелинейности  $B$ , который определяется при исследовании фундаментальных физических процессов и имеет большое теоретическое значение. Коэффициент  $B$ , следующий из выражения поляризации  $E = AP + BP^3 + \dots$ , практически рассчитывается по данным диэлектрической восприимчивости  $\kappa$  при напряженности поля  $E = 0$  и  $E \neq 0$  [1]:

$$B = \frac{(\kappa_0 - \kappa_E)(\kappa_0 + 2\kappa_E)^2}{27\kappa_0^3\kappa_E^3E^2} \quad (1)$$

Однако для описания нелинейности материалов практического применения коэффициент  $B$  из-за сложности определения обычно не используется.

Свойства материалов достаточно точно описывает коэффициент управляемости, определяемый из соотношения:

$$k = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_E}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость, если смещающее поле равно нулю;  $\epsilon_E$  — диэлектрическая проницаемость, если смещающее поле не равно нулю.

Согласно выражению (2), величина  $k$  зависит от напряженности приложенного смещающего поля. Для практической характеристики материалов и их сравнения необходим не зависящий от поля параметр и поэтому в качестве коэффициента управляемости определяется величина  $K$ , которая показывает, во сколько раз уменьшается диэлектрическая проницаемость при увеличении смещающего электрического поля от нуля до его максимального значения. Максимальное  $E_{\text{гпр}}$  определяется электрической прочностью материала. Как правило, максимальное управляющее поле не должно превышать половину пробивного напряжения. По соображениям надежности работы керамических сегнетоэлектрических нелинейных материалов обычно управляющее поле ограничивается величиной  $E_{\text{гпр}} \leq 70 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ , что учитывается при определении

$$K = k (E = 70 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}).$$

Для практических применений электрически управляемых нелинейных элементов целесообразно, чтобы коэффициент управляемости был больше двух ( $K > 2$ ).

Удобным для описания диэлектрической нелинейности электрически управляемых емкостных материалов является также фактор изотермической нелинейности

$$N = \frac{1}{\kappa_T} \left( \frac{\partial \kappa}{\partial E} \right)_T. \quad (3)$$

Оба коэффициента  $K$  и  $N$  являются функциями температуры и тесно коррелируют между собой. Коэффициенты  $K$  и  $N$  обычно задаются при комнатной температуре.

Характерная нелинейность  $N$  при температуре  $T$  определяется величиной коэффициента нелинейности  $B$  и постоянной Кюри—Вейсса  $C_w$  выражением

$$N = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3BC_w^3}{(T-T_0)^3}}, \quad (4)$$

где  $T_0$  — температура Кюри—Вейсса [1].

Как видно, нелинейность наиболее сильно зависит от  $C_w$  и уменьшается при повышении температуры образца. Следовательно, зная  $B$ ,  $C_w$  и  $T_0$ , можно в известной степени прогнозировать величину  $N$  и также предсказать зависимость  $N$  и  $K$  от температуры. Отсюда также следует, что для создания нелинейных материалов, предназначенных для электрически управляемых емкостей, наиболее перспективными являются свинецсодержащие твердые растворы, обладающие высокими значениями постоянной Кюри—Вейсса.

Материалы с электрически управляемой емкостью, кроме хорошей управляемости ( $K > 2$ ), должны обладать малым тангенсом угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta < 0.01$ ) и термостабильностью свойств в широком интервале температур, что количественно оценивается рабочим интервалом температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Следует отметить, что  $K$  экстремальные значения имеет в области фазового перехода и  $K$  уменьшается по мере удаления от ФП. Однако в сегнетофазе  $\text{tg } \delta$  имеет высокие значения, которые уменьшаются в области фазового перехода и, следовательно, в парафазе в определенном интервале температур выполняется условие  $\text{tg } \delta < 0.01$ . Таким образом, нижнюю границу рабочего интервала температур определяет температура  $T_1$ , выше которой тангенс угла диэлектрических потерь меньше 0.01. Верхняя граница этого интервала  $\Delta T$  определяется температурой  $T_2$ , соответствующей предельным значениям  $K$  (обычно при  $K = 2$ ).

Термостабильности свойств в широком интервале температур, очевидно, следует ожидать в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, однако необходимый низкий уровень диэлектрических потерь заставляет выбрать материал с соответствующими характеристиками в парафазе.

Итак, при разработке нелинейных материалов наиболее подходящими составами следует считать свинецсодержащие, среди которых весьма перспективными для вышеуказанных нужд являются оксиды со структурой перовскита — соединения типа  $AB'B''O_3$ :  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN),  $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PNN),  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PZN) и твердые растворы на их основе. В этих материалах наблюдается размытый фазовый переход, и в температурной области парафазы диэлектрические потери малы наряду с достаточно большой нелинейностью. Учитывая указанные особенности, в настоящей работе поставлена задача подробнее исследовать диэлектрическую нелинейность указанных материалов.

### **Технология получения керамических сегнетоэлектриков**

Сегнетоэлектрические твердые растворы PMN—PNN—PZN синтезированы с интервалом концентраций компонентов через 0.1 мол. доли из оксидов путем твердофазных реакций при температуре 800—900°C. Керамические образцы изготовлены по традиционной керамической технологии при температуре 1140—1180°C (в зависимости от состава). Режимы термообработки — температура, время выдержки и условия упаковки при синтезе и обжиге оптимизировались на основе термографических и рентгенографических анализов. Образцы имели форму плоскостенных цилиндрических чашек с внутренним диаметром 5 мм, внешним диаметром 6.3 мм, толщиной доньшка 0.5 мм. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты.

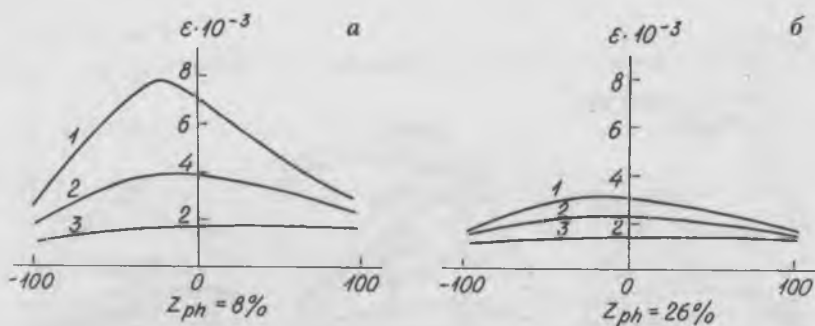
Как известно [2], в процессе синтеза этих материалов возникают две различные фазы — со структурой типа пироклора и перовскита, последняя из которых является сегнетоэлектрической. Один из определяющих факторов, влияющих

на объемную концентрацию вышеуказанных фаз, — это температура синтеза. Чем ниже эта температура, тем выше процентный состав пирохлора. Время выдержки при синтезе материала играет второстепенную роль, то есть оно меньше влияет на объемную концентрацию этих фаз, чем температура синтеза. Подбирая соответствующие условия синтеза и обжига, можно получить сегнетоэлектрический материал с определенным фазовым составом. При использовании различных режимов синтеза и обжига материалов одного и того же химического состава можно получить образцы с концентрацией фазы пирохлора от 3 до 10 %.

В процессе синтеза и обжига для всех исследованных нами составов PMN, PNN, PZN на образцах образуется поверхностный слой с повышенным процентным составом фазы типа пирохлора. Поверхностный слой достигает глубину порядка 50 мкм, в котором по мере углубления от поверхности образца концентрация фазы пирохлора уменьшается, однако в объеме образца процентный состав фазы типа пирохлора не меняется. Толщина поверхностного слоя, содержащего повышенную концентрацию фазы пирохлора, так же как и уровень процентного состава этой фазы в объеме образца, зависит от технологии изготовления [3, 4].

Результаты исследований показывают, что существует корреляция между отношением объемных концентраций фаз перовскита—пирохлора в образцах и их электрофизическими характеристиками. Физические свойства материала зависят не только от фазового состава, но и от кристаллического строения вещества: компактности и величины зерен, толщины межкристаллитного слоя, пористости и т. д.

Для всех исследованных нами твердых растворов на базе соединений PMN, PNN, PZN характерны общие экспериментальные закономерности. Коэффициент управляемости  $K$  с ростом фазы типа пирохлора уменьшается. Электрическая прочность данного состава при увеличении процентного содержания этой фазы увеличивается. Известно также, что на пробой существенное влияние оказывает пористость керамики. Микроструктурные исследования образцов различных



**Рис. 1.** Температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon_E(T)$  при смещающих полях:

1 —  $E=0$ ; 2 —  $E=30$  и 3 —  $E=70$   $\text{kB}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; а — объемное содержание фазы пироклора 8 %; б — объемное содержание фазы пироклора 26 %.

составов показали, что пористость практически остается постоянной и находится в пределах 1–3 % [4].

В синтезированных составах  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PNN}$  от  $x=0$  до  $x=1$  с интервалом 0.1 процентное соотношение фаз типа перовскита—пироклора сильно влияет на численные значения диэлектрической проницаемости. На рис. 1 даны температурные зависимости проницаемости  $\epsilon_E(T)$ . Кривые (а) и (б) соответствуют одному и тому же химическому составу (0.8 PMN—0.2 PNN), но в случае (а) процентный состав фазы типа пироклора — 8 %, в случае (б) — 26 %. Как видно из рисунка, при увеличении процентного содержания фазы пироклора на 18 % максимальное значение  $\epsilon$  уменьшается более чем в два раза.

Нижеизложенные экспериментальные результаты соответствуют составам, полученным с наименее возможным (в наших условиях синтеза) процентным соотношением фазы типа пироклора.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , на частоте 1 МГц при

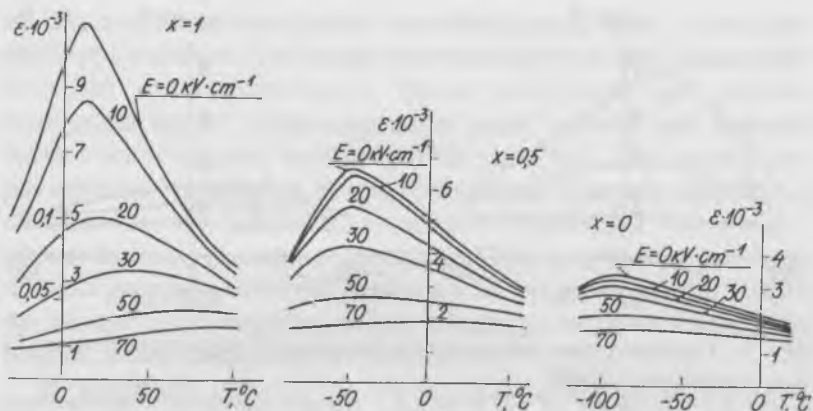


Рис. 2. Температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon_E(T)$  при различных смещающих полях для твердых растворов  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PNN}$  ( $E$  указано в  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

$E_{\text{гип}} = 0$  для PNN равна  $-120^{\circ}\text{C}$ , для PMN, соответственно,  $-10^{\circ}\text{C}$ . Эти составы образуют непрерывный ряд взаимных твердых растворов, при этом температура максимума диэлектрической проницаемости меняется линейно с изменением концентрации компонентов [3, 5]. Эти составы обладают малыми диэлектрическими потерями в парафазе ( $\text{tg } \delta < 0.005$ ). Варьируя соотношение компонентов в системе этих твердых растворов, можно получить нелинейные диэлектрики с нижней границей рабочего температурного интервала от  $-90^{\circ}\text{C}$  до комнатных температур. Учитывая еще то обстоятельство, что, меняя при синтезе и обжиге различные упаковки и защитные атмосферы [6], можно программировать процентное содержание фазы типа пирохлора и таким образом создать набор материалов для управляемых конденсаторов различного назначения, способных работать в широких интервалах температур.

На рис. 2 показаны температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon(T)$  для твердых растворов системы  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PNN}$ . Как видно из рисунка, при увеличении

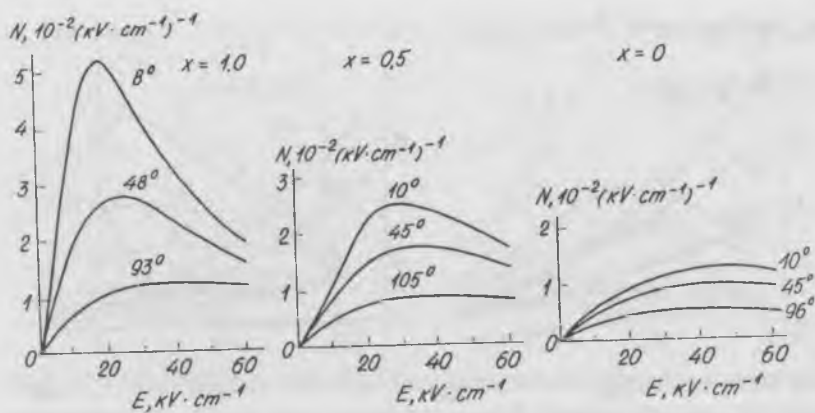


Рис. 3. Зависимости фактора изотермической нелинейности от смещающего поля при различных  $T - T_c = \text{const}$  для системы твердых растворов  $x\text{PMN} - (1 - x)\text{PNN}$ .

концентрации компонента PNN материал становится более «жестким» (менее управляемым). Увеличение «жесткости» материала с увеличением компонента PNN в исследуемой системе твердых растворов также хорошо заметно на рис. 3 и 4.

Фактор нелинейности  $N$  является функцией температуры и поля. Как видно из рис. 3, при увеличении температуры, то есть при удалении от области фазового перехода, фактор нелинейности  $N$  уменьшается, а величина поля смещения, при котором достигается максимальное значение фактора нелинейности  $N_m$ , увеличивается. При повышении содержания компонента PNN в твердом растворе величина фактора нелинейности  $N$  уменьшается.

На рис. 4 показана корреляция максимальных значений фактора нелинейности  $N_m$  и коэффициента управляемости  $K$  в парафазе при температурах  $T > T_c$  для четырех составов ряда твердых растворов системы PMN–PNN. На рисунке подтверждается, что при увеличении содержания компонента PNN в твердом растворе значения  $K$  и  $N_m$  уменьшаются,

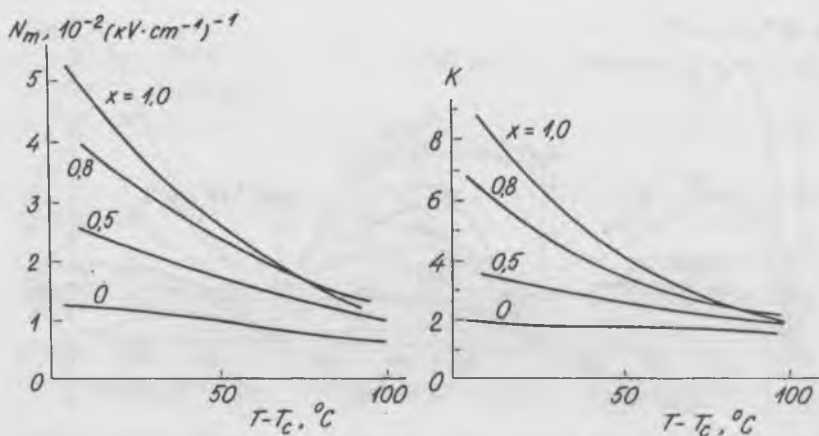


Рис. 4. Температурные зависимости максимальных значений фактора изотермической нелинейности  $N_m$  и коэффициента управляемости  $K$  в парафазе для системы твердых растворов  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PNN}$ .

материал становится более жестким. Эти коэффициенты уменьшаются также при удалении от области фазового перехода в сторону более высоких температур.

На рис. 5 показаны температурные зависимости  $\epsilon_E(T)$  и диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta_E(T)$  при различных интенсивностях поля для системы твердых растворов  $\text{PMN}-\text{PZN}$ . При увеличении процентного содержания компонента  $\text{PZN}$  область фазового перехода (максимум диэлектрической проницаемости) перемещается в сторону более высоких температур и материал становится более «мягким» (управляемым). Но, несмотря на улучшенную управляемость в парафазе, эти составы для практического применения (в большинстве случаев) непригодны из-за того, что температура  $T_1$ , при которой диэлектрические потери достаточно малы ( $\text{tg } \delta < 0.01$ ), выше комнатной ( $T_1 > 20^\circ\text{C}$ ). Все же желаемых результатов можно добиться, если  $\text{PZN}$  ввести в качестве третьего компонента в систему твердых растворов  $\text{PMN}-\text{PNN}-\text{PZN}$ .

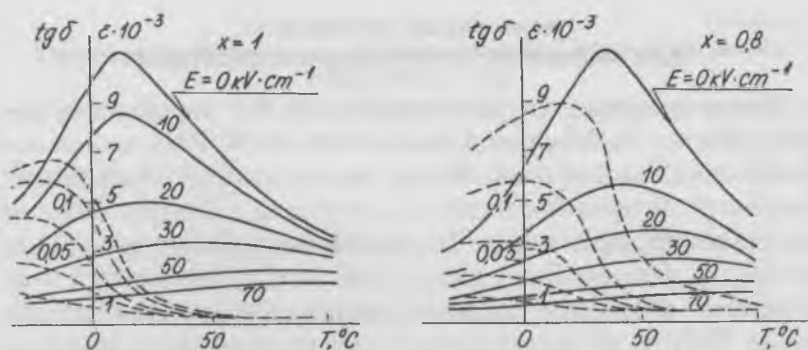


Рис. 5. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при различных смещающих полях для твердых растворов системы  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZN}$  ( $E$  указано в  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Из вышеуказанного видно, что на основе  $\text{PMN}-\text{PNN}-\text{PZN}$  можно создать ряд электрически управляемых элементов с широким спектром полезных свойств. То, что рассмотренные материалы синтезируются как двухфазовая смесь (перовскит—пирохлор), затрудняет на базе этих материалов сделать четкие выводы, относящиеся к физическому механизму явлений. Для создания электрически управляемых конденсаторов появление фазы типа пирохлора не является принципиальным затруднением. Как видно, при увеличении объемной концентрации фазы пирохлора понижается управляемость и диэлектрическая проницаемость (рис. 1), но увеличивается такая важная характеристика материала, как электропрочность. Из этого следует, что можно подобрать такое соотношение объемных концентраций фаз типа перовскита—пирохлора, при которой материал приобретает оптимальные свойства для конкретного применения.

## Нелинейные материалы для высокочастотной радиоаппаратуры

Выше показано, что для нелинейных ВЧ-варикондов, изготовленных на базе соединений PMN, PNN, PZN, меняя соотношения компонентов, можно переместить рабочий температурный интервал материала в одну или в другую сторону по температурной шкале. Перемещение рабочего интервала состава в сторону более низких температур достигается увеличением в твердом растворе процентного состава компонента PNN. В этом случае полученный материал становится более жестким, но уменьшается температурный спад диэлектрической проницаемости ( $TK\epsilon$ ). Увеличение процентного соотношения компонента PZN сопровождается перемещением рабочего интервала  $\Delta T$  в сторону высоких температур, при этом материал становится более управляемым (мягким), но увеличиваются диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$  и  $TK\epsilon$ , а температурный рабочий интервал сужается (см. рис. 5).

Обычно температура окружающей среды высокочастотных емкостных каскадов равна комнатной. Для аппаратуры небольших мощностей в качестве электрически управляемых элементов, как показано выше, можно создать множество известных сегнетоэлектрических материалов, у которых фазовый переход находится ниже  $0^\circ\text{C}$ . Для этих нужд можно использовать, например, материал 0.8 PMN—0.2 PNN, у которого рабочий температурный диапазон  $\Delta T$  находится в интервале от  $0^\circ\text{C}$  до  $70^\circ\text{C}$  (см. табл. 1). Однако при большой мощности ВЧ-сигнала ввиду диэлектрических потерь происходит нагрев нелинейных элементов каскадов и интегральных блоков, и поэтому в отдельных случаях применяют принудительное охлаждение радиоаппаратуры. Следовательно, необходимо создать материалы для электрически управляемых емкостей с расширенным рабочим температурным диапазоном в сторону высоких температур, начиная от комнатных температур до температур выше  $100^\circ\text{C}$ . Решить эту задачу можно путем применения тройных твердых сегнетоэлектрических растворов на основе компонентов PMN—PNN—PZN.

Таблица 1

Характерные температуры рабочего диапазона твердых растворов  
PMN—PNN—PZN

Состав	$T_c$ , °C	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$\Delta T$ , °C
0.7 PMN—0.3 PNN	-32	-5	60	65
0.8 PMN—0.2 PNN	-18	0	70	70
0.4 PMN—0.5 PNN—0.1 PZN	-40	-10	30	40
0.45 PMN—0.45 PNN—0.1 PZN	-33	5	60	55
0.3 PMN—0.6 PNN—0.1 PZN	-45	-10	45	55
0.4 PMN—0.4 PNN—0.2 PZN	-20	0	80	80
0.35 PMN—0.45 PNN—0.2 PZN	-25	-5	80	85
0.45 PMN—0.35 PNN—0.2 PZN	-15	10	95	85
0.55 PMN—0.25 PNN—0.2 PZN	-5	15	100	85

Примечание.  $T_c$  — температура, при которой диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  достигает максимального значения при нулевом смещающем поле;  $T_2$  — температура, при которой коэффициент управляемости  $K = 2$ ;  $T_1$  — начало температурного интервала, в котором диэлектрические потери  $\text{tg } \delta < 0.01$ ;  $\Delta T = T_2 - T_1$  — возможный рабочий диапазон температур электрически управляемого пьезоэлектрического элемента.

Первые два состава (табл. 1) являются наилучшими из двухкомпонентных твердых растворов PMN—PNN, применяемых в качестве материала для изготовления управляемых элементов. Из исследованных нами тройных твердых растворов PMN—PNN—PZN интерес представляют последние три состава, которых проанализируем подробнее.

На рис. 6 и 7 показаны зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры и смещающего электрического поля для твердых растворов 0.35 PMN—0.45 PNN—0.20 PZN (рис. 6) и 0.45 PMN—0.35 PNN—0.20 PZN (рис. 7). Как видно из рисунков, в обоих указанных составах  $\text{tg } \delta$  падает уже при отрицательных температурах и в температурном интервале выше нуля не превышает значения  $\text{tg } \delta = 0.01$ . Это значит, что для электрически управляемых конденсаторов, изготовленных из этих материалов, граница рабочей температуры  $T_1$  не превы-

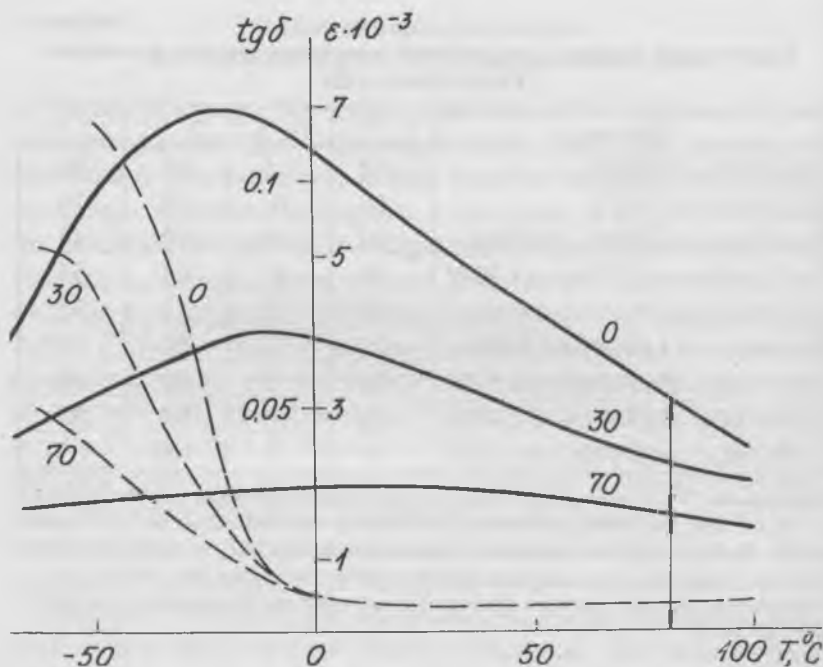


Рис. 6. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при трех смешивающих полях ( $E$  указано в  $\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ) для твердого раствора 0.35 PMN–0.45 PNN–0.20 PZN.

шает  $0^\circ\text{C}$ . Как показано выше, со стороны высоких температур нормальную работу электрически управляемых конденсаторов ограничивает снижение значений коэффициента управляемости  $K$ .

Для состава 0.35 PMN–0.45 PNN–0.20 PZN (рис. 6) коэффициент управляемости достигает нижней допустимой границы ( $K = 2$ ) при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Диэлектрические потери у этого состава достигают необходимой величины  $\text{tg } \delta = 0.01$  при температуре  $T_1 = -5^\circ\text{C}$ . Таким образом, рабочий температурный интервал у этого состава  $\Delta T = T_2 - T_1 = 85^\circ\text{C}$ . У состава 0.45 PMN–0.35 PNN–0.20 PZN (рис. 7)

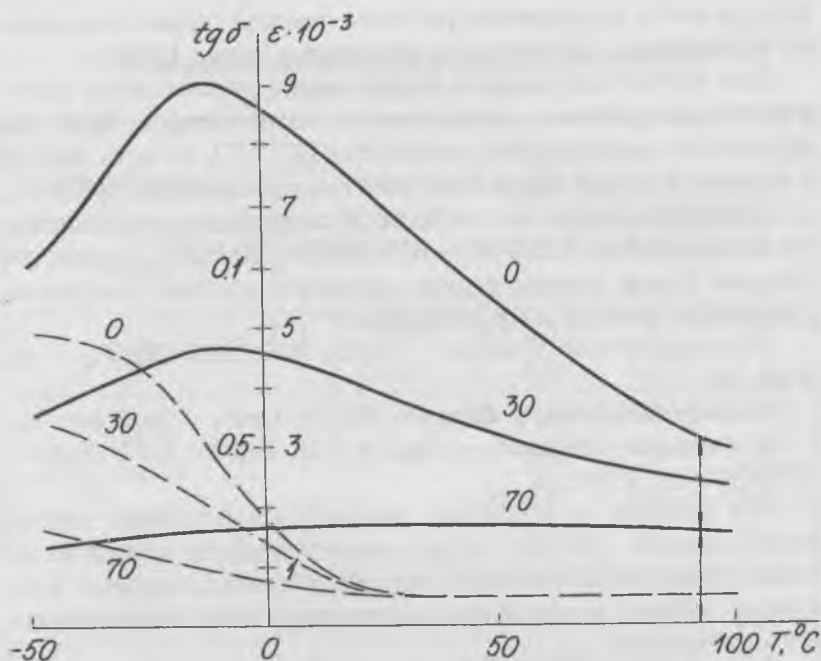


Рис. 7. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при трех смешивающих полях ( $E$  указано в  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) для твердого раствора  $0.45 \text{ PMN}-0.35 \text{ PNN}-0.20 \text{ PZN}$ .

соответственно  $T_2 = 95^\circ\text{C}$  и  $T_1 = 10^\circ\text{C}$ , то есть рабочий интервал также достигает  $85^\circ\text{C}$ , но интервал рабочих температур перемещен в сторону более высоких температур. Эти составы могут быть использованы для создания управляемых элементов ВЧ-радиоаппаратуры и изготовлены как в виде керамики, так и в виде пленок.

Эксперимент показывает, что на базе системы твердых растворов  $\text{PMN}-\text{PNN}-\text{PZN}$  (комбинируя соотношения компонентов и процентное содержание фаз перовскит-пирохлор) в лучшем случае можно получить рабочий температурный интервал  $\Delta T = 90^\circ\text{C}$ . Нами проведены исследования

возможности расширения рабочего температурного интервала нелинейных элементов до температур выше 100°C.

Для улучшения свойств электрически управляемых материалов мы решили использовать накопленный опыт по улучшению пьезосвойств материала ЦТС [7], то есть ввести в основной состав сверх стехиометрии легирующие добавки.

Основной состав был выбран со следующим соотношением компонентов: 0.55 PMN—0.25 PNN—0.20 PZN. В качестве добавок сверх стехиометрии основного состава вводились следующие оксиды и их сочетания:

а) изовалентные добавки — MgO, NiO, ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — до 3 вес. %;

б) неизовалентные добавки — Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> — до 3 вес. %;

в) сложные добавки — MgO + NiO, MgO + ZnO, MgO + GeO<sub>2</sub> — до 2 вес. %.

Эти добавки, в основном, вводились в исходный состав после синтеза, то есть перед окончательным обжигом. В этом случае наблюдалось более эффективное влияние вводимых добавок на свойства полученного сегнетоэлектрического материала.

Исследования легированных составов показали, что добавки сверх стехиометрического состава оказывают сильное влияние на фазовый состав полученного керамического материала. Модификаторы Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO<sub>2</sub> способствуют образованию фазы со структурой типа пироклора, в то же время при введении сверх стехиометрии таких оксидов, как MgO, ZnO, NiO образуется однофазный состав со структурой перовскита.

Результаты исследований легированных составов отражены в табл. 2, где показан интервал значений процентного содержания фазы со структурой пироклора в синтезированных составах. Величины  $K(20^\circ\text{C})$  и  $K(110^\circ\text{C})$  — коэффициенты управляемости при температурах 20°C и 110°C.

На основе изложенных в табл. 2 результатов по влиянию различных модификаторов на нелинейные свойства материала установлено, что оптимальным является состав: (0.55 PMN—0.25 PNN—0.2 PZN) + 0.5 вес. % MgO + 0.2 вес. %

Таблица 2

Физические свойства модифицированного состава  
0.55 PMN–0.25 PNN–0.2 PZN

Модификатор	Вес. %	Фаза шпро- клора, %	$T_c$ , °C	$\text{tg}\delta$ (20°C)	$K$ (20°C)	$K$ (110°C)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	10–18	-10	0.013	2.0	1.4
	3	20–30	-20	0.013	2.5	1.4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5–10	-10	0.02	1.5	1.4
	3	10–15	-5	0.02	1.4	1.2
GeO <sub>2</sub>	1	10–20	-10	0.04	2.2	1.3
	3	50–60	-10	0.03	1.0	1.0
MgO	1		-10	0.02	4.0	1.8
	3		-15	0.02	3.0	1.4
ZnO	1		0	0.015	4.0	1.85
	3		0	0.02	4.0	1.90
NiO	1		-20	0.013	2.0	1.3
	3		-40	0.013	2.3	1.3
1.5%MgO+0.5%GeO <sub>2</sub>			-10	0.03	3.0	1.5
0.5%MgO+0.5%NiO			-10	0.03	3.5	1.7
0.5%MgO+0.2%ZnO			-10	0.01	4.8	2.1

ZnO, для которого на рис. 8 показаны зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  от температуры и внешнего смещающего электрического поля. Как видно из рисунка, рабочий температурный интервал заметно расширен:  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  ( $T_1 = 10^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 110^\circ\text{C}$ ).

На рис. 9 показаны зависимости коэффициента управляемости  $K$  от температуры для составов 0.35 PMN–0.45 PNN–0.2 PZN (кривая 1), 0.45 PMN–0.35 PNN–0.2 PZN (кривая 2) и (0.55 PMN–0.25 PNN–0.20 PZN) + 0.5 вес. % MgO + 0.2 вес. % ZnO (кривая 3).

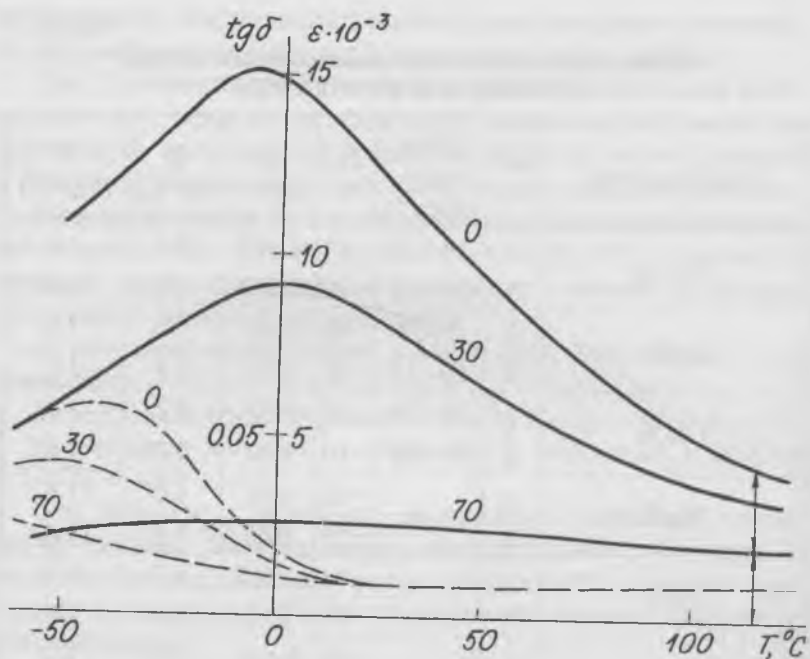
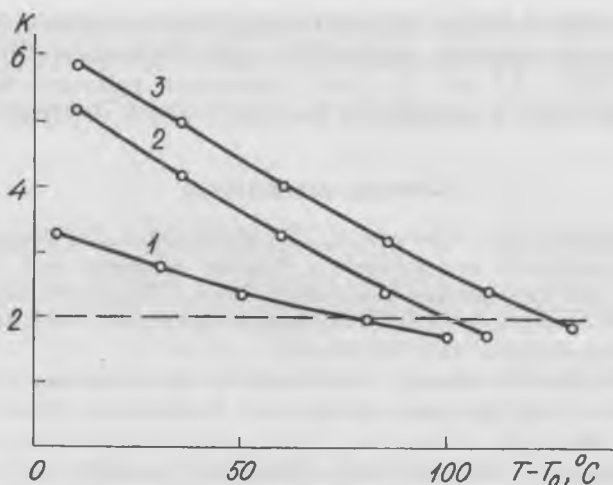


Рис. 8. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при трех смещающих полях ( $E$  указано в  $\text{kВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ) для твердого раствора  $(0.55 \text{ PMN} - 0.25 \text{ PNN} - 0.20 \text{ PZN}) + 0.5 \text{ вес. \% MgO} + 0.2 \text{ вес. \% ZnO}$ .

Можно утверждать, что последний состав удовлетворяет главным требованиям, предъявляемым к электрически управляемым элементам, предназначенным для более мощной ВЧ радиоаппаратуры.

### Заключение

Перспективными для создания электрически управляемых емкостей являются свинецсодержащие окислы со структурой перовскита — соединения типа  $A'B''\text{BO}_3$ :  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN),  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PNN),  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN). В ре-



**Рис. 9.** Температурные зависимости коэффициента управляемости  $K$  для твердых растворов:  
 1 – 0.35 PMN–0.45 PNN–0.20 PZN; 2 – 0.45 PMN–0.35 PNN–0.20 PZN  
 3 – (0.55 PMN–0.25 PNN–0.20 PZN) + 0.5 вес. % MgO + 0.2 вес. % ZnO.

в результате исследований установлено, что соединения PMN, PNN, PZN в отдельности мало пригодны для создания электрически управляемых элементов из-за относительно узкого рабочего температурного интервала.

Варьируя соотношение компонентов в системе тройных твердых растворов PMN–PNN–PZN, можно получить материалы с нелинейными диэлектрическими свойствами с нижней границей рабочего температурного интервала от  $-90^\circ\text{C}$  до комнатных температур и выше. Для работы при комнатной температуре оптимальным является твердый раствор 0.45 PMN–0.35 PNN–0.20 PZN с шириной рабочего температурного интервала  $\Delta T = T_2 - T_1 = 85^\circ\text{C}$ . Таким образом, выявлена возможность создания набора материалов для управляемых конденсаторов различного назначения, применяемых в широких интервалах температур.

С целью улучшения свойств материалов для электрически управляемых емкостей были введены в основной состав

модификаторы сверх стехиометрии. Перспективным является твердый раствор (0.55 PMN—0.25 PNN—0.20 PZN) + 0.5 вес. % MgO + 0.2 вес. % ZnO, у которого рабочий температурный интервал достигает  $\Delta T = 110^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C} = 100^\circ\text{C}$ .

### Список литературы

1. Фрицберг В. Я., Гришвалд Г. Ж., Равский А. П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри // В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Рига: Изд. ЛГУ им. Петра Стучки, 1974. С. 47—98.
2. Dambekalns M., Braite I., Sternberg A. The Formation Process of Complex Lead-Containing Niobates // *Ferroelectrics*, 1989, V. 90, P. 1—14.
3. Брайт А. Э., Гришвалд Г. Ж., Гавеска В. А., Гавескис А. П. Нелинейные свойства некоторых свинцоводержащих твердых растворов // В кн.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. М.: Знание, 1975. С. 73—77.
4. Дамбекалнс М. Я., Гавеска В. А., Брайт А. Э. Синтез и физико-химические исследования твердых растворов в тройной системе  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  // В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига: изд. Рижского политехнического института, 1979. С. 66—73.
5. Дамбекалнс М. Я., Яисон Г. Д., Пиедзвиедзе В. А. Кинетика спекания и последовательность образования фаз при синтезе твердых растворов системы  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ — $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$  // *Материалы IV межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них*. М., 1973. С. 50—56.
6. Brook R. J. Chemically Active Powders for the Fabrication of High Performance Ceramics // *Materials of Third Euro-Ceramics Conference*, 1993, V. 1, P. 39—43.
7. Dimza V., Sprogis A., Kapenieks A. et al. Structure and Dielectric and Optical Properties of Doped PLZT Ceramics // *Ferroelectrics*, 1989, V. 90, P. 45—55.

# ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

*К. Борманис, М. Калнберга, А. Штернберг, А. Патмалниекс*

## Аннотация

Свойства сегнетоэлектрических и сверхпроводящих материалов зависят от многих факторов, в том числе от микроструктуры, которая формируется в процессе синтеза и обжига керамики. Высокотемпературные сверхпроводящие материалы изготовлены по традиционной керамической технологии; толстые пленки рекристаллизованы модифицированным MTG методом. Изучена микроструктура стехиометрического состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и композитов  $(1-x)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-xBaTiO_3$ , изготовленных в виде объемных образцов и толстых пленок, варьируя исходное сырье, параметры технологических режимов изготовления и предысторию исходных материалов. Микроструктурные исследования в совокупности с изучением других физических свойств позволяют оптимизировать технологию изготовления образцов специального назначения.

## Введение

Технология изготовления керамических материалов непрерывно совершенствуется, что приводит к оптимизации конкретных технологических процессов. При разработке оптимального варианта изготовления образцов, в первую очередь, следует учесть необходимые физические и химические свойства готовых изделий. Оптимизация включает выбор качественного исходного сырья, сложность технологической аппаратуры, энергоемкость процесса. Оптимизация процесса изготовления опытных материалов и образцов является базой для разработки промышленной технологии.

Одной из задач оптимизации технологии высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является увеличение плотности критических токов при одновременной миниатю-

ризации устройства. Возрастание плотности тока в материале следует ожидать при создании удлиненных, плотноупакованных зерен, кристаллографически ориентированных в направлении проходящего тока [1–3]. Уменьшение сечения ВТСП проводника приводит к созданию толстых и тонких пленок, плотность критического тока которых не должна ухудшаться по сравнению с объемными ВТСП образцами.

В объемных  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) образцах, изготовленных по расплавной технологии текстурированного роста MTG (Melt Textured Growth), достигнута плотность критического тока  $I_{кр} > 10^4 \text{ А/см}^2$  [1]. Увеличение плотности тока в толстых пленках связано с эффектами взаимодействий в процессе формирования текстуры и роста зерен.

Для уточнения особенностей образования кристаллической структуры следует изучить микроструктуру объемных образцов как на поверхности образца, так и внутри образца — на его разломах и срезах. Сравнение таких данных позволяет решить, насколько адекватно микроструктура поверхности отражает структуру изделия в целом.

Изучение микроструктуры толстых пленок и ее связи с физическими параметрами сверхпроводника позволяет целенаправленно оптимизировать технологию изготовления пленок.

Целью работы является: изучение микроструктуры объемных образцов на поверхности и в сечениях и на поверхности толстых пленок стехиометрического состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и композитов  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}-x\text{BaTiO}_3$  с помощью электронного микроскопа; выявление роли материала исходного сырья и его предварительной обработки, а также условий технологических режимов изготовления пленок на их микроструктуру.

### Методика приготовления образцов

Высокотемпературные сверхпроводники на базе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  получены методом твердофазного синтеза из оксидов иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и меди ( $\text{CuO}$ ) и карбоната бария

( $\text{BaCO}_3$ ). Исходные материалы соответствующего стехиометрического состава гомогенизировались в яшмовой ступке в течение 2 ч. Полученная шихта синтезировалась на воздухе в силитовой печи в течение 10 ч при температуре  $900^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением. Во время длительной выдержки при указанной температуре происходило образование  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ . После повторного синтеза получен однофазный материал YBCO, который размельчался до размеров частиц 1–5 мкм. Последовательность и завершенность реакции образования YBCO установлена изучением кривых дифференциального термического анализа [4].

Объемные образцы YBCO изготовлены: а) традиционным методом обжига при температуре  $950^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода; б) методом горячего прессования.

Толстые пленки наносились на подложки из керамики ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный иттрием) или на монокристаллы ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ). Из синтезированного мелкодисперсного порошка приготавливались образцы толстых пленок методом седиментации из суспензии или напылением порошка через сито. Для получения пленки толщиной 50–120 мкм процесс седиментации повторялся неоднократно [5, 6]. Нанесенные слои ВТСП материала сушились на воздухе и обжигались по модифицированному методу MTG в трубчатой градиентной печи в атмосфере воздуха, кислорода или аргона (рис. 1) [1, 2, 7]. Кратковременный нагрев (5 мин) при температуре  $1115^\circ\text{C}$  (выше температуры перитектического перехода  $T_p$ ) приводит к частичному плавлению мелкозернистого порошка. Практически это осуществляется перемещением образца в зону печи с более высокой температурой. При медленном охлаждении со скоростью  $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{ч}$  осуществляется рекристаллизация синтезированного кристаллического порошка и уплотнение пленки.

Частичное плавление стехиометрического состава в процессе MTG сопровождается потерей кислорода, что является одной из причин уменьшения количества сверхпроводящей фазы. Сверхпроводящие свойства восстанавливаются в процессе дополнительного отжига пленок в атмосфере кислоро-

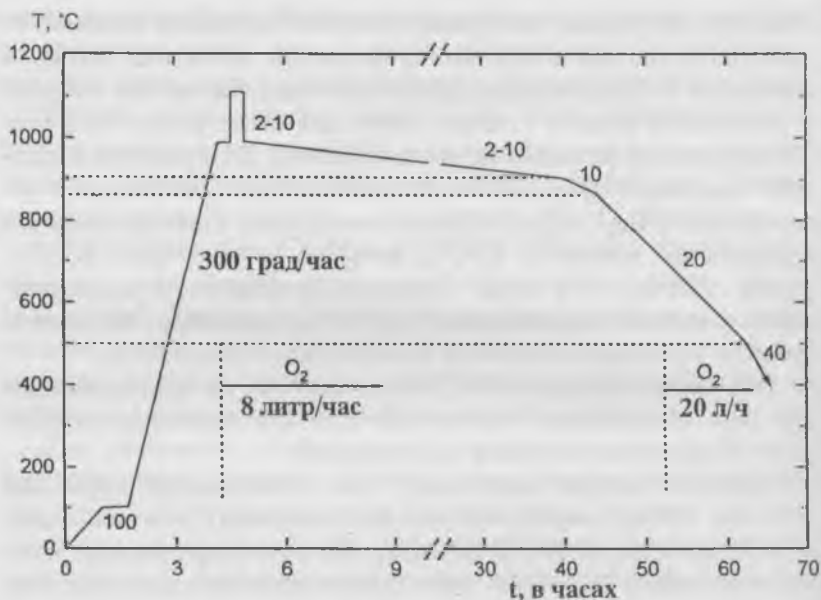


Рис. 1. Диаграмма обжига толстых пленок по модифицированной MTG технологии.

да при температуре 300–600°C с последующим медленным охлаждением.

Чтобы изменить структуру зерен и их упаковку в процессе исследований варьировались химический состав сырья и его предыстория.

Согласно вышеописанной технологии изготовлены толстые пленки и объемные образцы ВТСП материалов, на которых изучены микроструктуры.

Выбраны отдельные группы объектов для изучения микроструктур:

- объемные образцы YBCO;
- толстые пленки YBCO на керамических подложках;
- толстые пленки YBCO на монокристаллических подложках;

- толстые пленки композитных материалов.

На изготовленных объемных образцах YBCO изучена микроструктура на поверхности и в разломе.

Выявлено, как влияет на микроструктуру

- термическое травление;
- предварительный отжиг оксида меди;
- замена карбоната бария на оксид бария;
- замена традиционного обжига горячим прессованием.

Толстые пленки YBCO седиментированы на подложках из керамики  $\text{SrTiO}_3$ , обожженных 2 ч при температуре  $1480^\circ\text{C}$  и также из керамики  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием. Для обеспечения эффективного взаимодействия между толстой пленкой и подложкой, необходима тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$ , что обеспечивается введением 8 мол. % иттрия в состав оксида циркония; обжиг подложек длился 3 ч при температуре  $1500^\circ\text{C}$ .

Изучены микроструктуры толстых пленок YBCO, у которых температура начала рекристаллизации  $T_0$  в модифицированном MTG процессе меняется относительно температуры перитектического перехода  $T_p$ :

а)  $T_0 < T_p$ ;

б)  $T_0 = T_p$ ;

в)  $T_0 > T_p$ .

Выявлено влияние интенсивности потока кислорода на морфологию пленки.

Толстые пленки YBCO нанесены также на монокристаллических подложках  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LiNbO}_3$ . Определены отличия микроструктуры в пленках YBCO, нанесенных на монокристаллических и керамических подложках.

Из стехиометрических шихт  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{BaTiO}_3$  изготовлены композиты  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}-x\text{BaTiO}_3$  и нанесены пленки на керамических и монокристаллических подложках.

## Морфология объемных образцов

Морфология структуры зерен сверхпроводящих материалов имеет прямую связь с составом, состоянием и чистотой исходного сырья, а также с технологией его получения. Важную роль в кристаллической структуре керамики играют тепловые режимы в процессах синтеза и обжига.

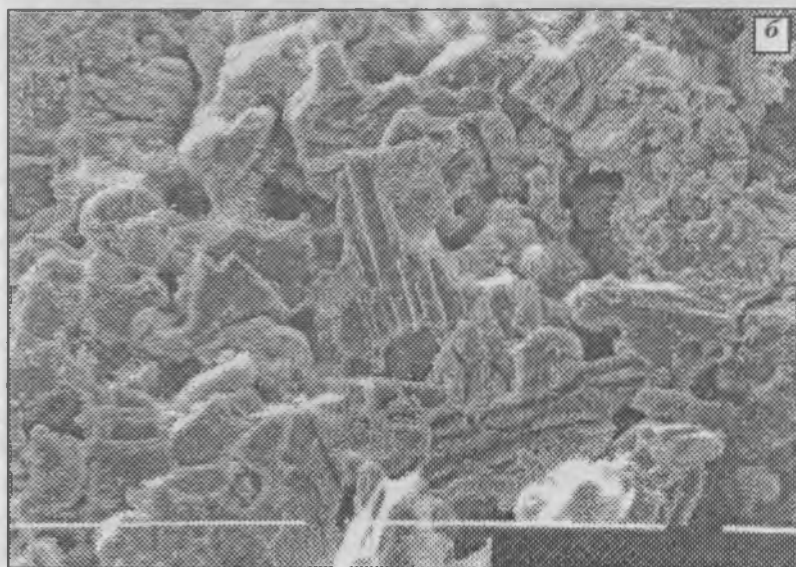
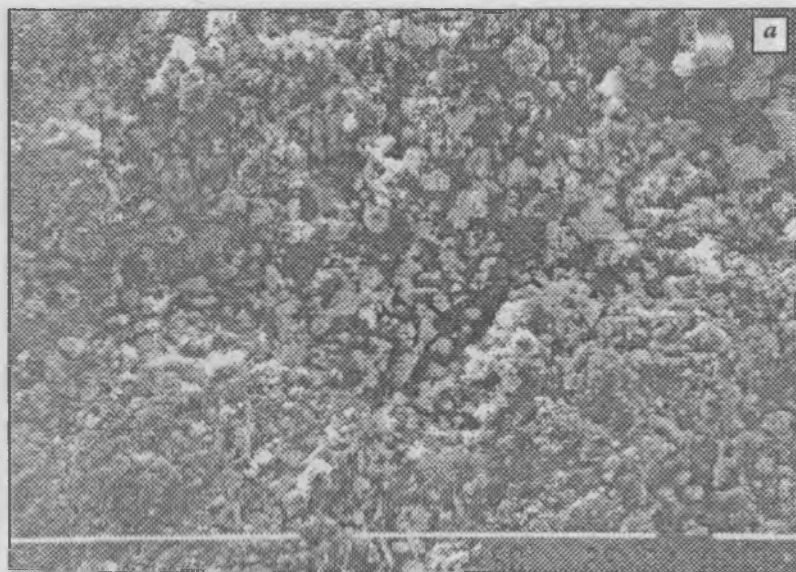
Поверхность объемных образцов YBCO характеризуется выраженной структурой зерен (рис. 2). При этом зерна упакованы хаотично, однако форма кристаллов и детальное их изучение свидетельствуют о выраженных направлениях роста.

В разломах объемных образцов YBCO наблюдаются зерна с четкими гранями (рис. 2, б). В микроструктуре сверхпроводящих кристаллов замечен взаимно координированный рост зерен, указывающий на возможность применения специальных технологических методов, например, обжиг в градиентной печи. Таким образом можно увеличить количество зерен, ориентированных в одном определенном направлении.

В другом варианте изготовления ВТСП материалов перед синтезом шихты YBCO проведен отжиг оксида меди при температуре 600°C. При этом стабилизировалась фаза оксида двухвалентной меди, что позволило в результате обжига получить монолитную и плотную керамику, однако в ней не наблюдается координированная ориентация зерен (рис. 3, 4). Синтезированные образцы YBCO имеют зерна с закругленными краями на поверхности. Размеры зерен достигают 10–15 мкм, поры слабо выражены. В микроструктуре не выражена определенная форма кристаллов.

В проведенном процессе термического травления поверхность образца освобождается в первую очередь от шлаковых образований, которые, чаще всего, являются несверхпроводящими частицами, в частности, частицами фазы  $Y_2BaCuO_5$  и остатками жидкой фазы (рис. 3).

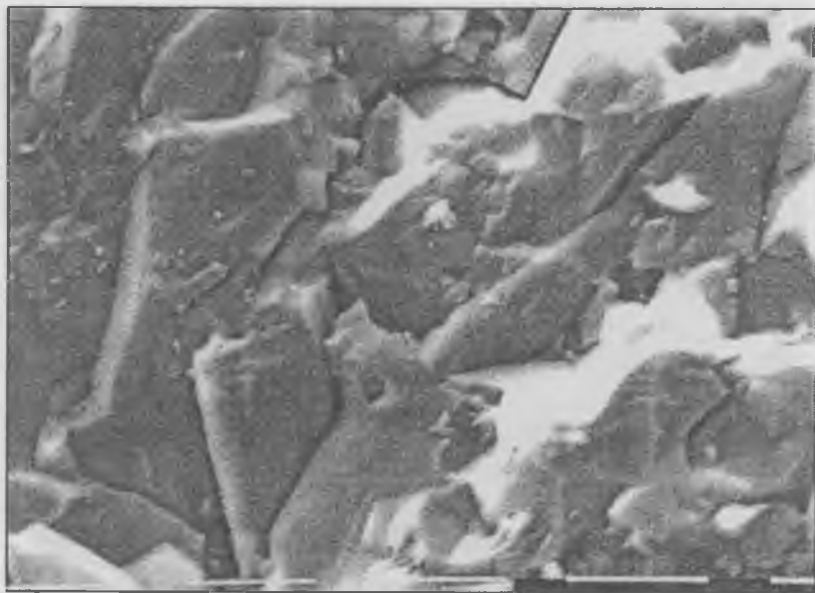
Использование оксида бария вместо карбоната бария для синтеза YBCO связано с изменениями в химических реакциях [7], и, как мы предполагаем, это изменяет свойства и



**Рис. 2.** Микроструктура объемных образцов YBCO:  
*a* – поверхность, масштаб 50 мкм; *б* – разлом, масштаб 50 мкм.



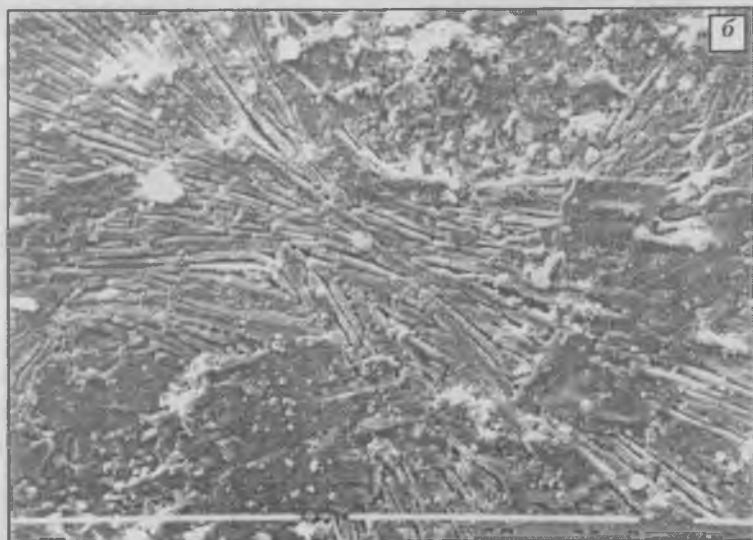
**Рис. 3.** Поверхность объемных образцов YBCO, при синтезе употреблен отожженный оксид меди:  
*a* – нетравленная поверхность YBCO, масштаб 5 мкм; *б* – термически травленая поверхность YBCO, масштаб 5 мкм.



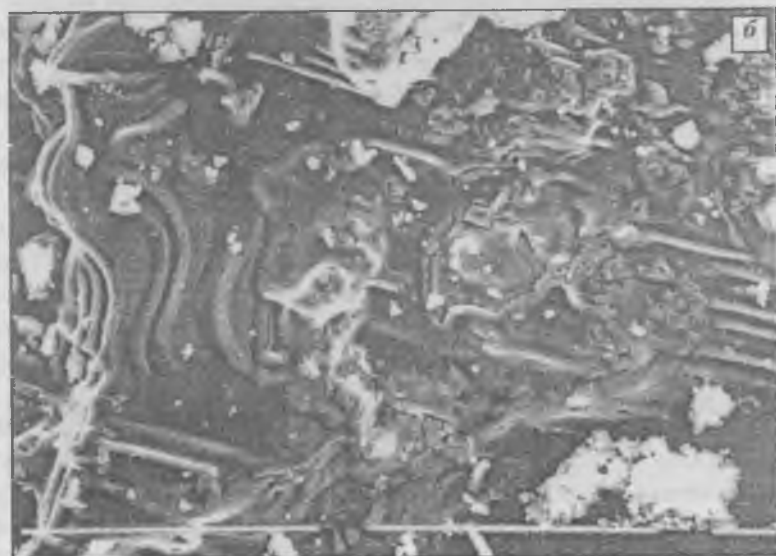
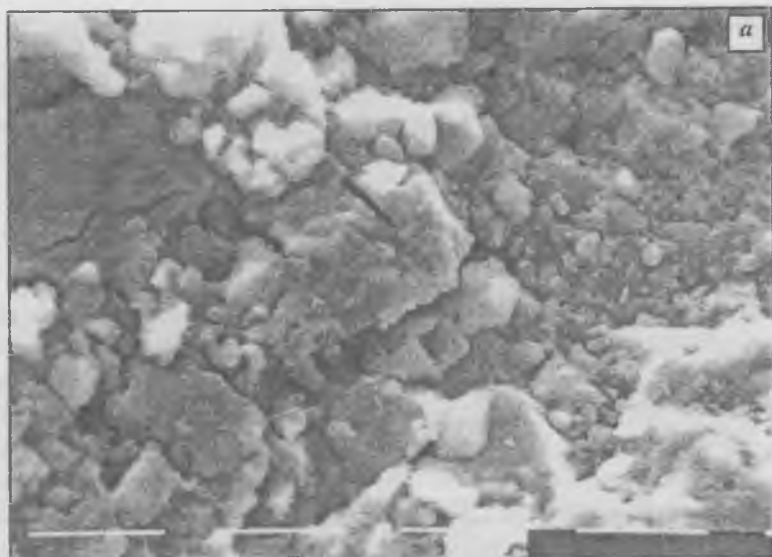
**Рис. 4.** Поверхность разлома объемного образца YBCO, при синтезе употреблен отожженный оксид меди; масштаб 5 мкм.

микроструктуру образца YBCO после обжига. В результате замены  $BaCO_3$  на BaO получены образцы с взаимно параллельно ориентированными удлинёнными зёрнами сверхпроводящей фазы YBCO (рис. 5).

Изготовление материалов прозрачной сегнетокерамики показало, что применение горячего прессования позволяет получить плотную керамику [8]. В работе осуществлена попытка применить метод горячего прессования для обжига ВТСП материалов. Обжиг YBCO образцов под давлением, как показывает микроструктура (рис. 6), приводит к плотной упаковке зёрен. На микроструктуре разлома образца видны слои роста, однако фронт их роста имеет форму сложной кривой, длина которой достигает 30–80 мкм. Эта структура имеет минимальные размеры межзёрновых гра-



**Рис. 5.** Поверхность YBCO, при синтезе карбонат бария заменен на оксид бария:  
*a* – нетравленная поверхность YBCO, масштаб 50 мкм; *b* – термически травленная поверхность YBCO, масштаб 50 мкм.



**Рис. 6.** Горячепрессованный объемный образец YBCO:  
*а* — поверхность, масштаб 5 мкм; *б* — в разломе, масштаб 50 мкм.

ниц, что приводит к увеличению контактов между кристаллическими зернами.

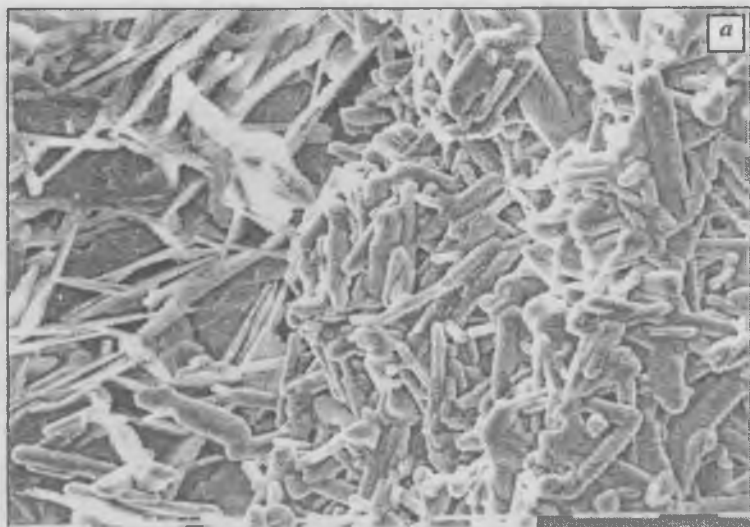
В результате получен ряд микроструктур, позволяющий выбрать оптимальные технологические условия изготовления требуемой кристаллической структуры.

### Микроструктура толстых пленок на керамических подложках

Толстые пленки YBCO получены согласно вышеописанной модифицированной MTG методикой на керамических подложках из  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного иттрием. Микроструктуры этих пленок показывают, что на керамических подложках образуется частично ориентированная текстура с зернами длиной 100 мкм и более. Сверхпроводящие кристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  имеют форму плоскопараллельных пластин, между которыми наблюдаются несверхпроводящие кристаллы  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  в виде стержней [9]. При понижении температуры перитектический переход осуществляется после переохлаждения и связан с появлением метастабильных промежуточных фаз. Область рекристаллизации ограничена узким интервалом температур.

Если рекристаллизация YBCO пленки начинается ниже температуры перитектического перехода  $T_p = 1010^\circ\text{C}$ , то в толстых пленках образуется множество кристаллизационных центров и в результате образуется мелкозернистая структура (рис. 7, а). Интенсификация потока кислорода к образцу во время рекристаллизации значительно увеличивает долю пластинчатых зерен, размеры которых достигают 30–70 мкм (рис. 7, б).

На  $\text{SrTiO}_3$  подложках пластинчатые сверхпроводящие кристаллы образуют структуру в виде розетки. Кристаллографические плоскости (001) ориентированы перпендикулярно к плоскости подложки. Пластинчатая форма кристаллов преобладает в пленках толщиной 50–90 мкм, рекристаллизация которых начата ниже перитектического перехода. На плоских поверхностях этих кристаллов четко выделяют-



**Рис. 7.** Морфология поверхности пленок YBCO на подложках из SrTiO<sub>3</sub>; начало рекристаллизации ниже температуры перитектического перехода  $T_0 < T_p$ :

*а* – обжиг в атмосфере кислорода 8 л/ч, масштаб 10 мкм; *б* – обжиг в атмосфере кислорода 20 л/ч, масштаб 100 мкм.

ся ступени и холмики роста. Между сверхпроводящими кристаллами обычно наблюдаются частицы несверхпроводящей фазы и остатки жидкой фазы.

Плотная структура зерен образуется, если рекристаллизация начинается при температуре перитектического перехода (рис. 8, а). В этом случае зерна растут до полного слияния с соседними зернами, и не проявляются естественные кристаллографические грани кристаллов. В микроструктуре можно выделить границы отдельных зерен, четко выражен ступенчатый характер роста кристаллов, однако фронт роста кристаллов имеет форму кривой.

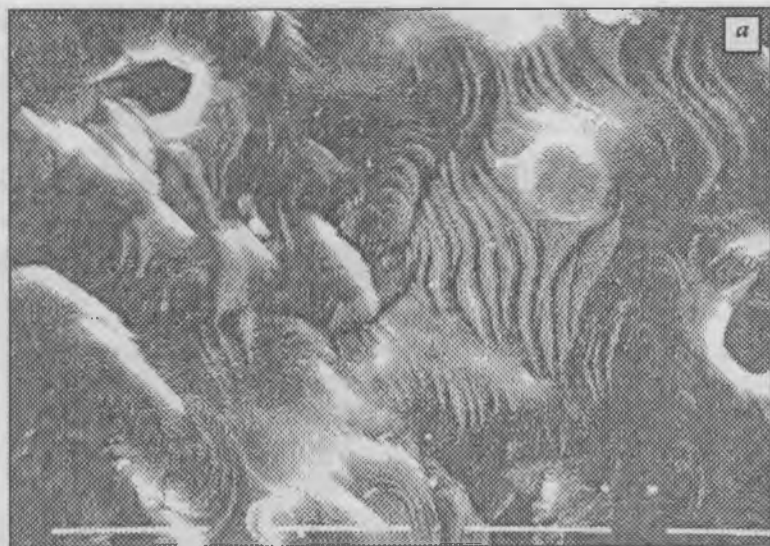
Медленное охлаждение от температуры, которая выше точки перитектического перехода, приводит к образованию смешанной структуры из длинных кристаллов (200–1000 мкм), объем между которыми заполнен мелкими пластинчатыми кристаллами (~30 мкм) совместно с цилиндрическими частицами  $Y_2BaCuO_5$  (рис. 8, б).

Несмотря на то, что поверхности керамических подложек механически и химически обрабатывались и очищались, отдельные толстые пленки ВТСП материалов слабо связаны с керамической подложкой из  $SrTiO_3$ ; такие пленки механически непрочны.

Использование керамики  $ZrO_2$  приводит к более стабильным результатам. При большом переохлаждении ( $T_p - T_0 > 30^\circ C$ ) на подложке из иттрий-стабилизированного  $ZrO_2$  образуется каркас из мелких зерен (рис. 9). Температурный градиент во время кристаллизации способствует образованию структур из длинных плотно упакованных кристаллов с увеличенной контактной поверхностью. На  $ZrO_2$  подложках при  $T_0 > T_p$  образуется более упорядоченная и плотная структура толстых пленок, чем в случае нанесения пленок на подложки из керамического  $SrTiO_3$ .

### **Пленки на монокристаллических подложках**

На монокристаллических подложках образуются плотные и упорядоченные пленки YBCO без пор и пустот между от-



**Рис. 8.** Морфология поверхности пленок YBCO на подложках из SrTiO<sub>3</sub>; температура начала рекристаллизации  
*a* – в области температуры перитектического перехода  $T_0 - T_p$ , масштаб 100 мкм;  
*b* – выше температуры перитектического перехода  $T_0 > T_p$ , масштаб 1000 мкм.



Рис. 9. Поверхность пленок на подложке из иттрий-стабилизированного  $ZrO_2$ , масштаб 10 мкм.

дельными структурными элементами (рис. 10). Толстые пленки ВТСП материалов на монокристаллических подложках из  $MgO$ ,  $LiNbO_3$  и  $BaF_2$  жестко связаны с подложкой. Следовательно, в процессе рекристаллизации имеет место непосредственное влияние кристаллической структуры подложки на частично расплавленную пленку, на формирование ее морфологии. Можно предположить, что монокристаллическая структура подложки играет роль регулятора при создании плотной структуры пленки.

Сверхпроводящие кристаллы пленок на монокристаллических подложках, так же как в случае керамических подложек, имеют четко выраженный ступенчатый характер роста.

Если толстая пленка медленно охлаждена от температуры перитектического перехода или немного выше, структура пленки имеет вид, подобный монокристаллу, со слабо выра-

женными границами между зернами. В частности, YBCO пленка, нанесенная на монокристаллическую подложку MgO, в MTG процессе охлажденная от температуры перитектического перехода  $1010^{\circ}\text{C}$  имеет микроструктуру, близкую к монокристаллической, с трудно различимыми межзерновыми границами, однако с хорошо выраженными слоями роста (рис. 10, а).

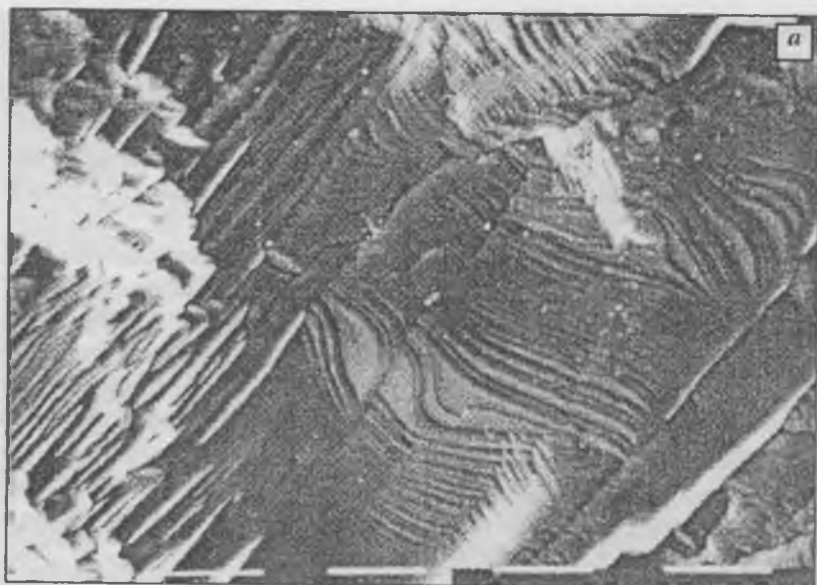
Если охлаждение начинается с температуры ниже точки перитектического перехода, то образуется структура из толстых и длинных зерен, которая является более плотной по сравнению со структурой пленок на керамических подложках. На монокристаллических подложках кристаллографические плоскости (001) YBCO обычно ориентированы под углом к подложке, что является принципиальным отличием от структуры толстых пленок на SrTiO<sub>3</sub> подложках, где кристаллографические плоскости (001) перпендикулярны поверхности подложки [2, 9].

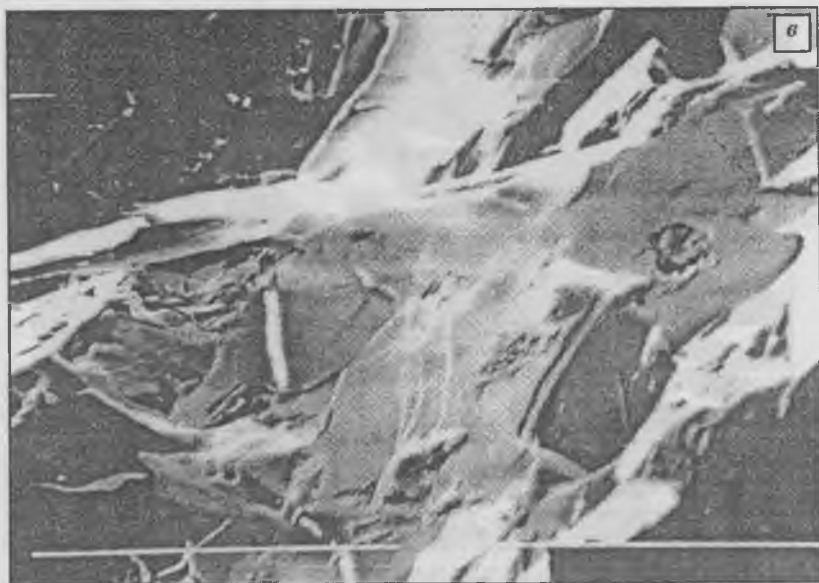
Полученные микроструктуры указывают на то, что ориентация зерен в основном определяется структурой подложки и температурой рекристаллизации, однако градиенты температуры при охлаждении в процессе рекристаллизации мало влияют на изменение ориентации зерен.

### **Морфология композитных сверхпроводящих пленок**

Наличие центров пиннинга, как известно [1, 3], увеличивает плотность критического тока в сверхпроводящих материалах. Роль центров пиннинга могут играть мелкие несверхпроводящие частицы, как, например, частицы фазы Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, которая, как промежуточная фаза, всегда присутствует в пленках YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub>.

Роль центров пиннинга играют также мелкие частицы другого химического состава. С такой целью созданы композиты сверхпроводника YBCO с сегнетоэлектриком BaTiO<sub>3</sub>. В композитах  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}-x\text{BaTiO}_3$  в области  $0 \leq x < 0.12$  мол. доли сохраняются сверхпроводящие свойства, однако сегнетоэлектрические свойства не выражены из-за высокой

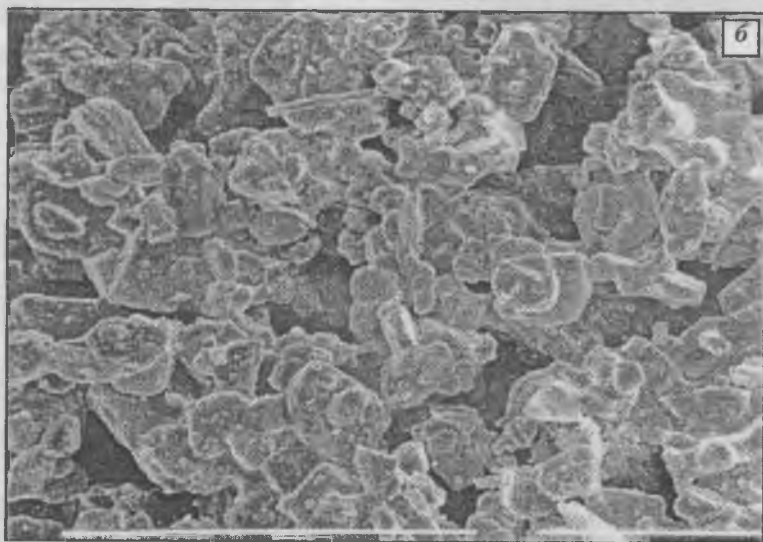
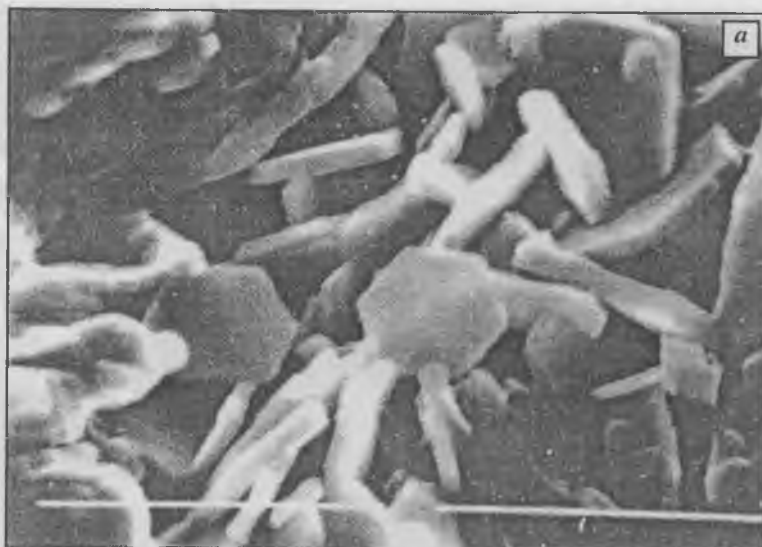




**Рис. 10.** Поверхность пленок на монокристаллических подложках: *a* — на подложке из MgO, масштаб 10 мкм; *б* — на подложке из LiNbO<sub>3</sub>, масштаб 100 мкм; *в* — на подложке из BaF<sub>2</sub>, масштаб 100 мкм.

электропроводности. В растворах с  $x > 0.12$  мол. доли сверхпроводящие свойства подавлены.

В композитах  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}-x\text{BaTiO}_3$  образуется неоднородная структура зерен, что может быть вызвано наличием частиц титаната бария в образце. Микроструктура (рис. 11) показывает, что в композитах существуют области с хаотической ориентацией зерен; длинные зерна чередуются с большим количеством мелких зерен с размерами 1–3 мкм. На поверхности пленки композитного материала видны ориентированные пластинчатые зерна, и, как отмечено выше, преобладает ориентация (001) — перпендикулярно к поверхности керамической подложки, что характерно для структур, образовавшихся в процессе MTG. Размеры пластин достига-



**Рис. 11.** Структура композитных пленок:

*a* – 0.98 YBCO–0.02 BaTiO<sub>3</sub> на подложке из керамики SrTiO<sub>3</sub>, масштаб 10 мкм;

*б* – 0.92 YBCO–0.08 BaTiO<sub>3</sub> на подложке из монокристаллического BaF<sub>2</sub>;

масштаб 100 мкм.

ют 15–75 мкм, и параллельная их ориентация обеспечивает большие площади взаимных контактов.

Микроструктуры пленок композитов  $(1-x)\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}-x\text{BaTiO}_3$  указывают также на более рыхлую, по сравнению с чистым YBCO, упаковку зерен. В целях уплотнения структуры композитных пленок следует их обжиг проводить при более высокой температуре, что может быть обусловлено более высокой температурой обжига титаната бария.

### Заключение

Выбор определенных составов сырья, технологических факторов и материалов подложек предоставляет возможность частично ориентировать зерна YBCO в определенном направлении.

Анализ микроструктур толстых пленок YBCO показывает, что существует достаточно узкий интервал температур в области перитектического перехода, с которого следует начинать рекристаллизацию пленки в процессе MTG для создания плотных, гомогенных и ориентированных структур толстых пленок.

Для формирования плотных и ориентированных толстых пленок перспективными являются монокристаллические подложки, так как на монокристаллических подложках ( $\text{MgO}$ ;  $\text{LiNbO}_3$ ;  $\text{BaF}_2$ ) выращенные пленки имеют более плотную упаковку зерен, чем пленки, нанесенные на керамические подложки ( $\text{SrTiO}_3$ ;  $\text{ZrO}_2$ ).

Микроструктура поверхности объемных образцов, по сравнению с внутренними слоями, всегда является более рыхлой. Зерна на поверхности имеют как бы оплавленный вид с закругленными краями.

Авторы благодарны М. Ливиньшу за полезные дискуссии.

### Список литературы

1. *Murakami M.* // Melt processed high-temperature superconductors. Singapore: World Scientific, 1992. 365 p.

2. Kalnberga M., Livinsh M., Kundzinsh M. et al. // Journal of Low Temperature Physics. 1996. V. 105. № 5/6. P. 1433—1438.
3. Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S. I. // Supercond. Sci. Technol. 1996. V. 9. P. 1015—1032.
4. Stroh R., Horhager S., Schmid W., Wruss W. // Untersuchung des Calcinationsverhaltens von  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . CFI/Ber. DKG 1990. V. 67. № 4. P. 143—145.
5. Рыжикова Г. Г., Рябин В. А., Ходос М. Я. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1892—1895.
6. Грехов И. В., Делимова Л. И., Кожух М. Л. и др. // Письма в ЖТФД. 1989. Т. 15. № 8. С. 77—80.
7. Борман К. Я., Калиберга М. Ж., Ливинши М. Г. и др. // Труды 4 Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 2. С. 713—725.
8. Штернберг А. Р. // В кн.: Электрооптическая керамика. Рига: изд. ЛГУ, 1977. С. 5—104.
9. Борман К. Я., Калиберга М. Ж., Ливинши М. Г. и др. // Труды 3 Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС, 1997. Т. 2. С. 406—422.

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $Mg_2SiO_4:Cr$ И $Mg_2SiO_4:Cr, Li^{3+}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $Cr^{3+}$

*А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, В. Н. Протопопов, В. А. Смирнов*

С момента получения лазерного эффекта на кристаллах форстерита с хромом [1] основные усилия исследователей были сосредоточены на изучении спектрально-люминесцентных свойств ионов  $Cr^{4+}$  в форстерите, поскольку установлено, что именно эти ионы играют роль активных лазерных центров [2]. Ионам  $Cr^{3+}$  в форстерите до настоящего времени отводилась незначительная и, как правило, исключительно негативная роль. По данным анализа спектров ЭПР, ионы  $Cr^{3+}$  в форстерите замещают ионы магния в двух структурно неэквивалентных позициях М1 и М2 [3]. Из-за сильного перекрытия полос поглощения ионов  $Cr^{3+}(1)$ ,  $Cr^{3+}(2)$  и  $Cr^{4+}$  ионы  $Cr^{3+}$  поглощают заметную часть энергии излучения накачки и тем самым затрудняют получение генерации на ионах  $Cr^{4+}$ . Кроме того, был обнаружен перенос энергии с верхних возбужденных уровней иона  $Cr^{4+}$  на уровни ионов  $Cr^{3+}(2)$  [4].

Вместе с тем потенциал кристаллов форстерита с хромом как лазерного материала не исчерпывается только возможностью получения генерации на ионах  $Cr^{4+}$  в ближнем ИК-диапазоне. В спектрах люминесценции кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  можно выделить интенсивную широкую полосу люминесценции с максимумом интенсивности излучения около 1000 нм [5], т. е. этот материал может быть интересен в плане создания перестраиваемого лазера одномикронного диапазона. Результаты измерения величины коэффициента усиления на кристаллах форстерита с хромом в диапазоне 700–1300 нм [6] подтверждают принципиальную возможность получения лазерного эффекта с использованием широкополосной одномикронной люминесценции.

Литературные данные о люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в форстерите, в том числе и о природе широкополосной люминесценции 1000 нм, обширны, но противоречивы (см., на-

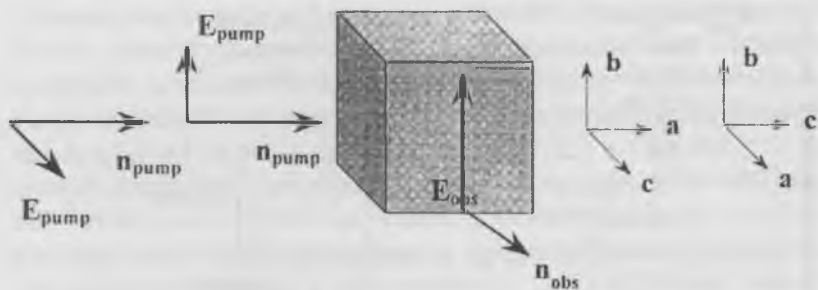
пример, [4, 7] и цитируемую в них литературу). Целью настоящей работы является уточнение природы широкополосной люминесценции 1000 нм в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  на основе анализа экспериментальных данных и ранее опубликованных литературных данных о люминесценции ионов  $Cr^{4+}$  в форстерите.

### Эксперимент

Все исследованные кристаллы выращивались методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Поскольку для проведения комплексного спектрально-люминесцентного анализа обычно достаточно образцов объемом  $\sim 1-2 \text{ см}^3$ , кристаллы выращивались из малых тиглей  $\varnothing 30 \times 30 \text{ мм}$ . Малые размеры получаемых образцов к тому же существенно снижают вероятность возникновения термических напряжений в кристаллах. Кроме того, как показали наши эксперименты, находящийся в тигле расплав не деформирует стенки тигля в процессе затвердевания и плавления расплава. В совокупности эти два фактора позволяют проводить разогрев/охлаждение тигля и послеростовой отжиг кристалла в ускоренном режиме. В результате в течение 10-часового ростового процесса удается вырастить образцы массой 5-6 г, что вполне достаточно для исследований.

В остальном ростовая техника соответствовала стандартной технологии выращивания кристаллов методом Чохральского и отличалась лишь незначительными деталями. Кристаллы выращивались на ориентированные затравки, вырезанные вдоль оси  $a$  (установка Рbпм) со скоростью 3 мм/ч при 12 об $^{-1}$ . Использовался индукционный нагрев. Тигель помещался в трехслойный теплоизолирующий узел из стабилизированной оксид-циркониевой керамики. Для послеростового отжига кристалла тепловой узел снабжен двухслойной отжиговой печью из алунда.

С целью подавления образования ионов  $Cr^{4+}$ , рост проводился в бескислородной атмосфере (100 % Ar). Исходная шихта содержала 0.2 % мол.  $Cr_2O_3$  и 2 % мол.  $Li_2CO_3$ . Выра-



**Рис. 1.** Схема накачки образцов при записи поляризованных спектров люминесценции при фиксированном  $E_{obs}$ . Показаны все использованные варианты накачки (на примере записи группы спектров с  $E_{obs} \parallel b$ , 4 различных варианта).

ценные кристаллы обладали выраженным плеохроизмом и характерной огранкой, были прозрачны и не содержали видимых дефектов.

Для проведения оптических исследований из кристаллов были изготовлены кубические образцы размером  $5 \times 5 \times 5$  мм, ориентированные по кристаллографическим осям. Первоначальная ориентация образцов производилась по ростовой огранке и естественному плеохроизму кристаллов. Ориентация уточнялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Спектры широкополосной люминесценции записывались при 300 К и 77 К. Для накачки образцов использовалось поляризованное излучение одной из линий аргонового (488, 514 или 530 нм) или гелий-неонового (633 нм) лазера. В первом случае люминесценция регистрировалась германиевым фотодиодом, во втором — кремниевым фотоприемником. При наблюдении люминесценции вдоль каждой из кристаллографических осей использовано несколько различных вариантов накачки (рис. 1). Векторы  $E_{pump}$ ,  $E_{obs}$ ,  $n_{pump}$ ,  $n_{obs}$  во всех случаях ориентированы вдоль кристаллографических осей (здесь и далее в статье используются следующие обозначения:  $E_{pump}$  — вектор, характеризующий плоскость поляризации излучения накачки;  $n_{pump}$  — направление

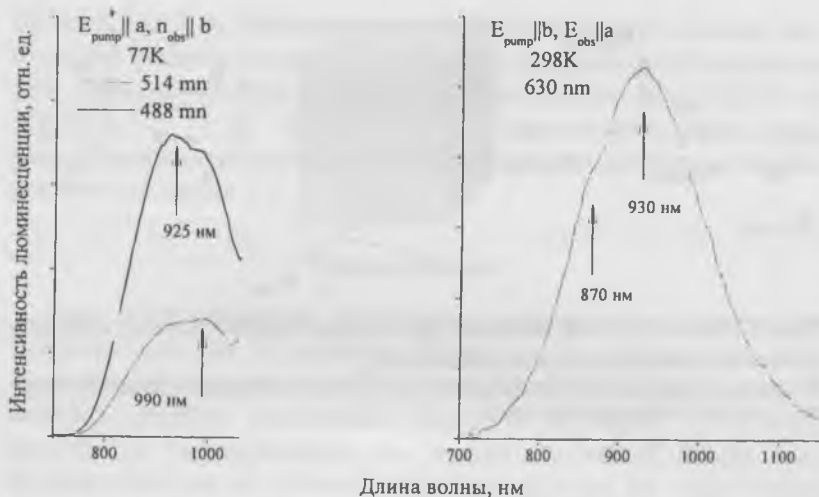


Рис. 2. Спектры поляризованной люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr, Li}$ .

$\lambda_{\text{pump}} = 514 \text{ nm}$ , 298 K, ростовая атмосфера — 100 % Ar.

распространения излучения накачки в кристалле;  $E_{\text{obs}}$  — вектор, характеризующий плоскость поляризации наблюдаемой люминесценции;  $n_{\text{obs}}$  — направление наблюдения).

Релаксационные характеристики оптических центров измерены при возбуждении образцов импульсами неодимового лазера ЛТИПЧ-8 длительностью 20 нс ( $\lambda = 0.53 \text{ мкм}$ , вторая гармоника). Регистрация сигнала производилась фотоумножителем ФЭУ-62 или германиевым фотодиодом и запоминающим осциллографом С9-8.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены поляризованные спектры люминесценции кристаллов форстерита, активированных только хромом ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ ), и кристаллов, дополнительно соактивированных ионами лития ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr, Li}$ ), снятые при 300 K. Спектры  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr, Li}$  представлены в от-

дельных колонках, а в каждой колонке сгруппированы согласно ориентации вектора  $E_{pump}$ . Представленные спектры содержат довольно большое количество полос различной интенсивности. На основе анализа кинетических характеристик наблюдаемых полос в спектрах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  можно выделить три спектральных диапазона 690–800 нм, 800–1050 нм и  $>1050$  нм, таких, что кинетические характеристики полос люминесценции в пределах одного диапазона оказываются близки, а кинетические характеристики полос люминесценции разных диапазонов существенно отличаются друг от друга. Рассмотрим подробнее спектральный состав и особенности кинетики люминесценции полос каждого диапазона.

**Диапазон 690–800 нм.** В коротковолновой части спектров  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  наблюдаются широкие полосы люминесценции с  $\lambda_{max} = 750$  нм, в коротковолновой части спектров кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$ , не активированных литием — следы слабой широкополосной люминесценции (максимум интенсивности люминесценции по данным [8] составляет 710 нм). При наблюдении на длине волны 750 нм и в  $Mg_2SiO_4:Cr$ , и в  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  распад возбужденного состояния неэкспоненциальный; время жизни долгоживущих компонентов возбужденного состояния около 300 мкс при 300 К.

При 77 К как в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$ , так и в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  дополнительные широкие полосы люминесценции «вымораживаются» и в спектрах появляются узкие R-линии 692.7 нм ( $\tau = 5$  мс) и 699.9 нм ( $\tau = 1.5$  мс). Мы связываем люминесценцию в данном диапазоне с центрами на основе  $Cr^{3+}$  в позициях M1 структуры форстерита. Более подробно особенности люминесценции центров  $Cr^{3+}$  (1) в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  рассмотрены в нашей предыдущей работе [5].

**Диапазон  $>1050$  нм.** Полосы люминесценции в длинноволновой части спектров с характерным временем жизни 3 мкс при 300 К связаны с присутствием в образцах ионов  $Cr^{4+}$ . Интенсивность этих полос низка, поскольку исследуе-

мые образцы были выращены в нейтральной ростовой атмосфере.

**Диапазон 800–1050 нм.** Как видно из рис. 2, в спектрах доминируют широкие полосы люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с максимумами в диапазоне 855–1000 нм. По результатам наших измерений затухание люминесценции при наблюдении на длине волны 900 нм в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  и на 1000 нм в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , Li происходит по экспоненциальному закону, а время жизни возбужденного состояния в пределах ошибки эксперимента одинаково в обоих случаях и составляет 13 мкс при 300 К. Ширина полос люминесценции практически не зависит от температуры.

Анализ литературных данных показывает, что широкие полосы люминесценции с практически аналогичными кинетическими характеристиками фиксировались во многих работах (см. таблицу). По данным, приведенным в таблице, время жизни возбужденного состояния для различных длин волн в диапазоне 800–900 нм составляет от 10 до 14 мкс при 300 К и от 15 до 18 мкс при 77 К.

На основе данных таблицы и рис. 2 мы устанавливаем границы рассматриваемого спектрального диапазона по максимумам наиболее коротковолновой и наиболее длинноволновой полос люминесценции, от 800 до 1050 нм.

Проведенный анализ кинетических характеристик полос люминесценции в спектрах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , Li показывает, что для уточнения природы широкополосной одномикронной люминесценции в форстерите необходимо более подробно рассмотреть спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Cr}^{3+}$  во всем спектральном диапазоне 800–1050 нм, к которому эта полоса относится.

Как уже указывалось, литературные данные о люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в форстерите противоречивы. Нет и однозначного ответа на вопрос, являются ли зафиксированные в диапазоне 800–1050 нм широкие полосы люминесценции элементарными или они образованы наложением нескольких полос. В [6, 9, 10] показано, что положение максимума интенсивности люминесценции зависит от поляриза-

Спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в форстерите  
в диапазоне 800–1500 нм (установка РВпм)

Полосы люминесценции в диапазоне 800–1050 нм						
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$T$ , К	$\lambda_{\text{ритр}}$ , нм	$E_{\text{ритр}}$	$E_{\text{obs}}$	Примечания	Источник
805	14	640				[15]
820	17	514.5	<i>b</i>			[7]
850	300*	532	<i>b</i>			[16]
850	15	488	<i>a</i>			[17]
850	32	Аг лазер**	<i>c</i>	<i>a</i>		[8]
866	10	514.5				[18]
870	300	514.5	<i>c</i>		$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Li}$	[7]
880	300*	532			$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Li}$	[19]
880	4.2		<i>c</i>		$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Li}; \Delta_{1/2} = 3890 \text{ см}^{-1}$	[6]
890	300	660			$\Delta_{1/2} = 150 \text{ нм}$	[4]
900	300	400– 700***		<i>a, b</i>		[9]
920	293	514.5	<i>b</i>			[10]
920	77, 295	488	<i>b</i>			[11]
950	4.2		<i>a, b</i>		$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Li}; \Delta_{1/2} = 2330 \text{ см}^{-1}$	[6]
970	293	514	<i>c</i>			[10]
994	10	514.5				[20]
1000	300	400– 700***		<i>c</i>		[9]
1000	4.2		<i>a, b</i>		$\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}, \text{Li}; \Delta_{1/2} = 3680 \text{ см}^{-1}$	[6]
1050	32	Аг лазер**	<i>c</i>	<i>a</i>		[8]
	24		<i>a</i>	<i>c</i>		

Кинетика люминесценции в диапазоне 800–1050 нм					
$\lambda_{возб}$ нм	T, К	$\lambda_{ритр}$ нм	Время жизни, мкс	Примечания	Ис- точ- ник
805*	14* 300*	640	18 12.5		[15]
850	20 300	532	15 12		[7]
850	300*		10		[16]
866*	10 300	514.5	17 12		[18]
880	300*	532	11	время жизни оценено по графику в статье	[19]
890	300	660	11		[4]
900	77 300		$\tau_1=12, \tau_2=17$ $\tau_1=11, \tau_2=13$		[6]
900	77 300	530	16 14	двойная экспонента	[9]

Примечания. \*Параметр не оговорен в статье четко. \*\*Использованная линия в статье не указана. \*\*\*Широкополосное возбуждение неполяризованным светом.

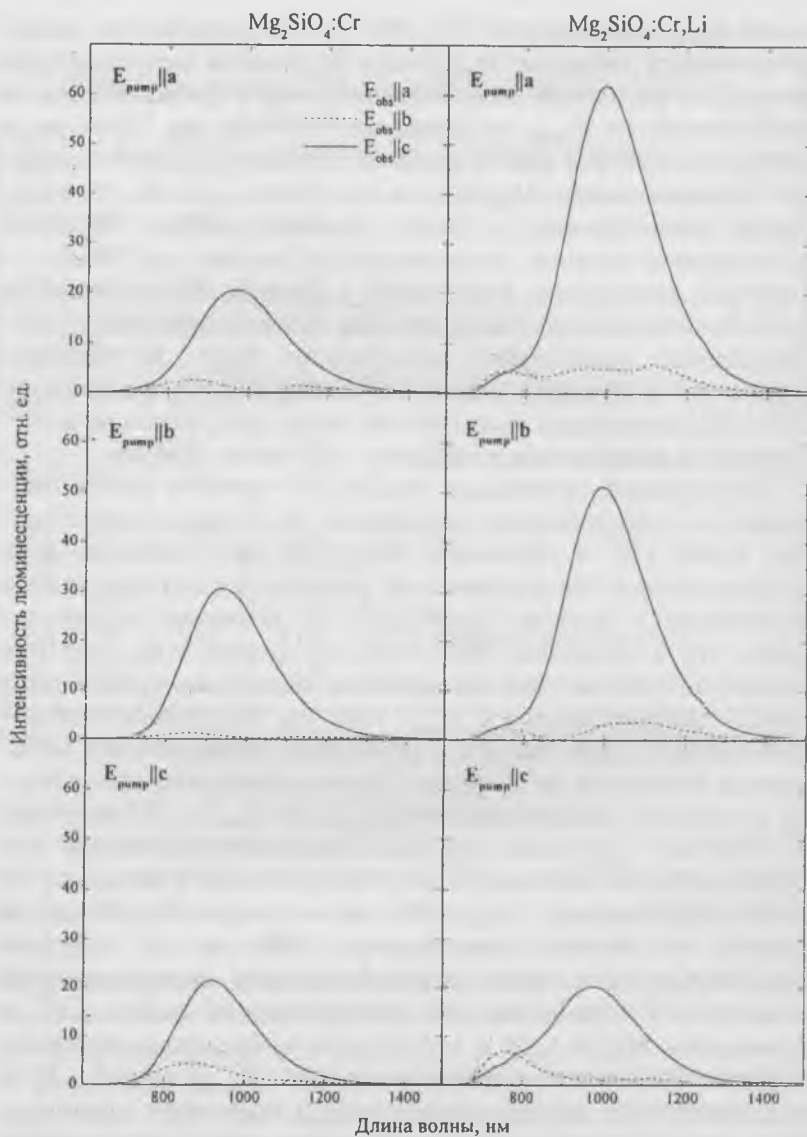
ции излучения накачки, в [8, 11] есть указания на наличие в спектрах одновременно не менее двух широких полос люминесценции. Эти результаты указывают на сложный состав спектров. Тем не менее, за редким исключением, все обнаруженные широкие полосы люминесценции связываются в литературе только с невозмущенными центрами  $\text{Cr}^{3+}$  в позициях M2 структуры форстерита.

Как видно из рис. 2, люминесценция ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в диапазоне 800–1050 нм сильно поляризована. В кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , не содержащих лития, наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в спектрах  $E_{ритр} \parallel a, b, c$   $E_{obs} \parallel c$ , максимум этой люминесценции располагается, в зависимо-

ти от  $E_{pump}$ , в диапазоне 920—965 нм. Интенсивность люминесценции в спектрах  $E_{pump} \parallel a,b,c$   $E_{obs} \parallel a,b$  в несколько раз меньше, а максимум этой люминесценции располагается, в зависимости от  $E_{pump}$ , в диапазоне 855—890 нм. Хотя ни в одном из спектров рис. 2 выявить структуру полос в спектрах люминесценции  $Mg_2SiO_4:Cr$  не удается, все же эти полосы не элементарные, а имеют сложный состав. Частично разрешенные полосы люминесценции можно наблюдать в спектрах кристаллов форстерита с хромом, выращенных в слабоокислительной атмосфере при соответствующем подборе условий проведения эксперимента (рис. 3). Хорошо видно, что в спектрах ионов  $Cr^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4:Cr$  в диапазоне 800—1050 нм можно выделить не менее трех полос люминесценции с максимумами ~870 нм, ~930 нм и ~990 нм.

Соактивация кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$  ионами лития приводит к существенному упрощению картины люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в диапазоне 800—1050 нм. Сравнение всех групп спектров поляризованной люминесценции кристаллов форстерита с литием  $Mg_2SiO_4:Cr$ , Li позволяет предположить, что в диапазоне 800—1050 нм форму этих спектров определяет только одна интенсивная сильно поляризованная полоса люминесценции с  $\lambda_{max} \sim 1000$  нм. Интенсивности люминесценции этой полосы в различных поляризациях отличаются более чем на порядок. Полоса отчетливо проявляется в спектрах люминесценции  $E_{pump} \parallel a,b$   $E_{obs} \parallel c$ . И напротив, в спектрах  $E_{pump} \parallel a,b,c$   $E_{obs} \parallel a,b$  ослабевает настолько, что практически не выделяется над спектральным фоном.

Наличие полосы с  $\lambda_{max} \sim 990$  нм в спектрах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и полосы с четким максимумом 1000 нм в спектрах  $Mg_2SiO_4:Cr$ , Li, а также сходный характер ориентационной зависимости интенсивности люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr$ , Li (наличие интенсивной полосы люминесценции в спектрах  $E_{pump} \parallel a,b,c$   $E_{obs} \parallel c$  и ее отсутствие в других поляризациях) позволяют предположить, что в спектрах обоих кристаллов присутствует одна и та же интенсивная, сильно поляризованная полоса люминесценции с  $\lambda_{max} \sim 1000$  нм.



**Рис. 3.** Спектры широкополосной люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4:Cr$  при различных условиях наблюдения. Ростовая атмосфера — 3 %  $O_2 + N_2$ .

Следуя принятой в литературе трактовке спектров, будем считать, что широкие полосы люминесценции в диапазоне 800–1050 нм в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$  связаны с центрами  $Cr^{3+}$  в позициях M2. Поскольку в данном диапазоне нами выявлено несколько различных полос, им, возможно, отвечают различные по структуре оптические центры на основе ионов  $Cr^{3+}$  (2). Учитывая неизовалентный характер вхождения ионов  $Cr^{3+}$  в форстерит, логично предположить, что наряду с невозмущенными центрами  $Cr^{3+}$  (2) в структуре форстерита могут возникать дополнительные дефектные оптические центры на основе ассоциатов ионов  $Cr^{3+}$  и зарядовых компенсаторов.

Из работ, посвященных анализу особенностей дефектообразования в кристаллах чистого форстерита, известно, что среди собственных дефектов, реализующихся в структуре форстерита, наименьшей энергией образования и наибольшей подвижностью обладают магниевые вакансии. Сочетание этих факторов делает вакансии магния основным и наиболее эффективным зарядовым компенсатором любых (как собственных, так и примесных) дефектных центров, имеющих положительный заряд [12, 13]. Поскольку при легировании кристаллов форстерита хромом возникают положительно заряженные центры  $Cr_{Mg}^{\bullet}$ , мы полагаем, что в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$ , не легированных дополнительно ионами лития, роль зарядовых компенсаторов играют только магниевые вакансии. При дополнительном солегировании кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$  литием ионы  $Li^+$  входят в магниевые позиции структуры форстерита с образованием центров  $Li'_{Mg}$  и, наряду с магниевыми вакансиями, могут играть роль зарядовых компенсаторов для центров  $Cr_{Mg}^{\bullet}$  [14]. (Здесь и далее для обозначения положительных ( $D^{\bullet}$ ) и отрицательных ( $D'$ ) дефектов использованы обозначения по Крегеру и Винку.)

Очевидно, что общую полосу с  $\lambda_{max} \sim 1000$  нм в спектрах люминесценции  $Mg_2SiO_4:Cr$  и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  можно связать только с центрами, которые одновременно присутствуют как в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr$ , так и в кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$ . По этой причине такими центрами не могут быть ассоциаты

ионов хрома и лития. В роли общих центров могут выступать либо невозмущенные центры  $\text{Cr}^{3+}$  (2), либо один из возможных ассоциатов ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с магниевыми вакансиями.

Как было показано в нашей работе [5], гипотеза о связи широкой полосы люминесценции  $\lambda_{\text{max}} \sim 1000$  нм с одним из возможных примесно-вакансионных ассоциатов на основе ионов  $\text{Cr}^{3+}$  позволяет дать непротиворечивую интерпретацию спектров люминесценции в диапазоне 800–1050 нм, но требует при этом существенного пересмотра взглядов на механизм вхождения ионов  $\text{Li}^+$  в форстерит.

Действительно, согласно принятой в литературе трактовке [14], ионы лития входят в магниевые позиции структуры форстерита и служат зарядовым компенсатором для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Появление в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , Li дополнительного (помимо вакансий магния) зарядового компенсатора может привести только к снижению концентрации примесно-вакансионных ассоциатов, в то время как согласно рис. 2 интенсивность широкой полосы люминесценции  $\lambda_{\text{max}} \sim 1000$  нм в кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , Li даже несколько возрастает по сравнению с кристаллами  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ .

Чтобы снять выявленное противоречие, необходимо предположить, что в кристаллах форстерита ионы лития не замещают ионы магния, а входят в решетку интерстициально, занимая свободные тетраэдрические или октаэдрические пустоты:  $\text{Li}_L^+ = \text{Li}_i^+ + \frac{1}{2}V_{\text{Mg}}''$  (здесь  $\text{Li}_L^+$  обозначает ион лития в расплаве,  $\text{Li}_i^+$  — интерстициальный литиевый дефект, а  $V_{\text{Mg}}''$  — вакансию в магниевой подрешетке). Только в этом случае введение оксида лития в расплав приводит к образованию дополнительного количества магниевых вакансий и, как следствие, к повышению концентрации дополнительных оптических центров.

С другой стороны, гипотеза о связи широкой полосы люминесценции  $\lambda_{\text{max}} \sim 1000$  нм с невозмущенными центрами  $\text{Cr}^{3+}$  (2) не вступает в противоречие с ранее полученными экспериментальными данными. Кроме того, она позволяет достаточно легко интерпретировать сокращение числа полос

люминесценции в диапазоне 800–1050 нм с трех в спектрах  $Mg_2SiO_4:Cr$  до одной в спектрах  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$ . Полосы с максимумами ~870 и ~930 нм в спектрах люминесценции  $Mg_2SiO_4:Cr$ , исчезающие при солегировании кристаллов ионами лития, естественно связать с различными ассоциатами ионов  $Cr^{3+}$  и магниевых вакансий. В кристаллах  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$ , в присутствии дополнительного зарядового компенсатора — ионов лития, образование примесно-вакансионных ассоциатов на основе ионов  $Cr^{3+}$  будет подавлено, поэтому ослабеют или вовсе исчезнут связанные с ними полосы, а форму спектров люминесценции кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  в диапазоне 800–1050 нм будет определять единственная полоса невозмущенных центров  $Cr^{3+}$  (2) с максимумом 1000 нм.

Таким образом, гипотеза о связи сильно поляризованной полосы люминесценции с  $\lambda \sim 1000$  нм в спектрах как  $Mg_2SiO_4:Cr$ , так и  $Mg_2SiO_4:Cr, Li$  с невозмущенными центрами  $Cr^{3+}$  (2) представляется нам более обоснованной. Авторы планируют продолжить исследование структуры спектров  $Cr^{3+}$  в форстерите, сосредоточившись в дальнейшем на исследовании природы дополнительных дефектных оптических центров.

Авторы выражают благодарность Л. Д. Исхаковой и Л. Г. Макаревичу (НЦВО при ИОФАН) за помощь в изготовлении ориентированных образцов, В. Ф. Лебедеву и Ю. С. Заворотному (НЦВО при ИОФАН) за помощь в съемке спектров люминесценции и В. Б. Дудниковой (ГЕОХИ РАН) за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 99-02-18456, № 00-02-16103).

### Список литературы

1. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. et al. Laser action in chromium-doped forsterite // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. P.1040—1042.
2. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. Laser action in chromium-activated forsterite for near-infrared excitation: Is  $Cr^{4+}$  the lasing ion? // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. P. 2590—2592.

3. Rager H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite,  $Mg_2SiO_4$  // Phys. Chem. Minerals. 1977. V. 1. P. 371—378.
4. Baryshevski V. G., Korzhik M. V., Livshitz M. G. et al. Properties of forsterite and the performance of forsterite lasers with lasers and flash-lamp pumping. // OSA Proceedings on advanced solid-state lasers. / ed. by Dube G., Chase L. Hilton Head:OSA, 1991. V. 10. P. 26—34.
5. Gaister A. V., Zharikov E. V., Smirnov V. A. et al.  $Mg_2SiO_4:Cr(III)$  single crystals as promising laser material for 1 $\mu$  spectral range // Proceedings of third international conference «Single crystal growth, strength problems and heat mass transfer». Obninsk: IPPE, 1999. V. 1. P. 106—114.
6. Crpunko I. A., Mampocov B. H., Дворников С. С., Золюмарева Л. Е. // Офф. запат. 1990. Т. 68. С. 228—230.
7. Sugimoto A., Nobe Y., Yamazaki T., Yamaguchi Y. et al. Spectroscopic properties of Cr-doped and Cr, Li-doped synthetic forsterite crystals // Phys. Chem. Minerals. 1997. V. 24. P. 333—339.
8. Glynn T. J., Imbusch G. F., Walker G. Luminescence of  $Cr^{3+}$  centers in forsterite  $Mg_2SiO_4$  // J. Lum.. V. 48—49. P. 541—544.
9. Денкер Б. И., Воронов В. В., Ивлева Л. И. и др. Психроизм и поляризованная люминесценция кристаллов  $Mg_2SiO_4:Cr$  // ДАН СССР. 1990. Т. 310. С. 75—78.
10. Carrig T. J., Pollock C. R. Performance of a continuous-wave forsterite laser with krypton ion, Ti:sapphire and Ng:YAG pump laser // IEEE J. Quant. Electron. 1993. V. 29. P. 2835—2844.
11. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. Chromium-activated forsterite laser // OSA Proceedings on tunable solid-state lasers. North Falmouth OSA. 1989. V. 5. P. 77—84.
12. Smyth D. M., Stocker R. L. Point defect and non-stoichiometry in forsterite // Phys. Earth Planet. Interiors. 1975. V. 10. P. 183—192.
13. Andersson K., Borchart G., Scherrer S., Weber S. Self diffusion in  $Mg_2SiO_4$  (forsterite) at high temperature: A model case study for SIMS analyses on ceramic surfaces // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. V. 333. P. 383—385.
14. Purton J. A., Allan N. L., Blundy J. D. Calculated solution energies of heterovalent cations in forsterite and diopside: implication for trace element partitioning // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 3927—3936.
15. Moncorge R., Cormier G., Simkin D. J., Capobianco J. A. Fluorescence analysis of chromium-doped forsterite // IEEE J. Quant. Electron. 1991. V. 27. P. 114—120.

16. Nishide N., Segawa Y., Kim P. H., Namba S. Optical properties of Cr-doped forsterite // *Resa Kagaku Kenkyu*. 1986. № 8. P. 97—99.
17. Kosmala M., Mugenski E., Strek W. The orientation of the optical transition moments of Cr-centers in forsterite // *ЖИХ*. 1995. Т. 62. № 4. С. 158—163.
18. Jia W., Liu H., Jaffe S. et al. // Spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions in forsterite // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 5234—5242.
19. Nishide N., Segawa Y., Kim P. H. et al. Optical properties of forsterite // *Resa Kagaku Kenkyu*. 1985. № 7. P. 89—91.
20. Jia W., Lu L., Tissue B. M., Yen W. M. Valence and site occupation of chromium ions in single-crystal forsterite fibers // *J. Cryst. Growth*. 1991. V. 109. P. 329—333.

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ ( $Gd_2SiO_5$ ) МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

С. А. Смирнова, И. Г. Савинова

Впервые изучена возможность получения кристаллов  $Gd_2SiO_5$  методом горизонтальной направленной кристаллизации. Показано, что образование монокристаллов затруднено из-за значительной вязкости расплава и его инконгруэнтной диссоциации.

Кристаллы  $Gd_2SiO_5$  относятся к классу ортосиликатов, кристаллизуются в моноклинной сингонии, их структура подробно описана в [1].

В настоящее время кристалл интересен как сцинтиллятор. Получают  $Gd_2SiO_5$  твердофазным и гидротермальным синтезом, из раствора в расплаве, но наиболее качественные кристаллы, хотя и склонные к разрушению из-за различных структурных дефектов, получают методом Чохральского [2, 3].

Нами впервые предпринята попытка получить  $Gd_2SiO_5$  методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК). Суть метода заключается в перемещении в горизонтальной плоскости контейнера с исходным веществом через узкую зону нагрева. Метод позволяет получать крупные кристаллы в виде пластин с заданной кристаллографической ориентацией.

### Эксперимент

Кристаллы  $Gd_2SiO_5$  растили на установке «Сапфир-2МГ», предназначенной для выращивания методом ГНК тугоплавких соединений (сапфир, гранат, перовскит). Основными элементами установки являются: тепловой узел, состоящий из нагревателя и системы тепловых экранов, механизм протяжки, обеспечивающий равномерное, с заданной скоростью, перемещение контейнера с исходным материалом и пульт автоматического регулирования процесса роста.

При синтезе  $Gd_2SiO_5$  использовали тепловой узел, выполненный из углеродистых материалов: нагреватель в виде пластин из мелкозернистого графита, тепловые экраны — из теплоизоляционного композиционного материала с пропиткой из пироуглерода. Атмосфера роста — проток аргона высокой очистки при давлении газа в камере 10—12 кПа.

Несколько опытов проведено в тепловом узле из вольфрама и молибдена. В этом случае на поверхности расплава (а впоследствии и кристалла) всегда образовывалась пленка металла.

Процесс выращивания включает в себя следующие операции:

- 1) изготовление контейнера;
- 2) изготовление и установка в контейнере затравочного кристалла;
- 3) наполнение контейнера исходным материалом и установка его в кристаллизационную камеру;
- 4) подготовка установки к проведению кристаллизации;
- 5) получение расплава, затравливание, проведение полного кристаллизационного цикла, включая охлаждение.

Кристаллизационный контейнер в форме лодочки изготавливали из листового молибдена вакуумной плавки, толщиной 0.3 мм. Размер контейнера 120×42×20 мм позволяет вместить до 400 г шихты. В узкую часть контейнера («носик») вставляли затравку, первые опыты проводили без затравки.

Синтез шихты осуществляли путем спекания на воздухе при  $T = 1200^\circ C$  предварительно просушенного порошкообразного  $Gd_2O_3$  и  $SiO_2$  в виде кварцевой крупки высокой степени очистки, применяемой для получения оптического стекла. Соотношения компонентов в смеси  $Gd_2O_3:SiO_2 = 1:1$ , или 85.8 вес. %  $Gd_2O_3 + 14.2$  вес. %  $SiO_2$ .

Исследование кинетики образования  $Gd_2SiO_5$  в твердой фазе показало, что при  $T = 1200^\circ C$  и времени выдержки до 70 ч не происходит 100 % превращения оксидов в конечный продукт. Поэтому спеченную смесь сплавляли в прямоугольном молибденовом контейнере в атмосфере аргона при ско-

рости его протяжки через зону нагрева 30 мм/ч. Получали плотный поликристаллический сплав золотисто-зеленого цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, состоит из слабодискристаллизованного (пики на рентгенограмме слабые)  $Gd_2SiO_5$  и небольшой (3–5 %) примеси недиагностированной фазы.

Большую часть кристаллов растили из стехиометрической смеси. Несколько опытов провели с избытком в расплаве  $Gd_2O_3$  (от 1.5 до 3.2 вес. %) и  $SiO_2$  (0.75 вес. %), в одном опыте в расплав с целью снижения его вязкости ввели 3 вес. % бора, три опыта провели с добавкой  $SeO_2$  (концентрация 1 вес. %).

Скорость выращивания варьировали от 2 до 12 мм/ч, скорость охлаждения кристалла была ступенчатой: от 60 до 120°С в час.

Затравки готовили из полученных поликристаллов. Использовали наиболее крупные агрегаты кристаллов, которые ориентировали кристаллооптическим методом — по конусообразной фигуре двусосного положительного кристалла.

Направление выращивания —  $[100]$  и перпендикулярное к нему. В трех опытах использовали монокристаллические затравки, изготовленные из кристаллов  $Gd_2SiO_5$ , полученных методом Чохральского.

## Результаты

Во всех экспериментах, независимо от скорости выращивания, соотношения исходных компонентов (избыток или недостаток) и ориентации затравки, получены поликристаллические блоки, образованные агрегатами прозрачных кристалликов желтого (при добавке церия) и сероватого цвета. Монокристаллические области наблюдались лишь в носовой части блока, их размеры не превышали 5×5 мм. Структура блока волокнистая, волокна вытянуты в направлении выращивания, т. е. по удлинению лодочки. Размеры отдельных волокон 20–30 мм по удлинению и не более 5 мм в поперечнике. Кристаллы имеют совершенную спайность и

Химический анализ  $Gd_2SiO_5$ 

№	Место отбора	$Gd_2O_3$ , вес. %	$SiO_2$ , вес. %
1	нос блока	88.1	86.7
2	хвост блока	10.6	11.5

двойники. Соответствие полученных кристаллов соединению  $Gd_2SiO_5$  подтверждено рентгенофазовым анализом (рисунок) и кристаллооптикой (кристалл двуосный,  $2V \sim 80^\circ$ , положительный, показатель преломления  $> 1.800$ ,  $n_g - n_p \sim 0.020$ , прямое погасание относительно спайности).

Химический анализ двух образцов  $Gd_2SiO_5$ , отобранных из носовой и хвостовой части блока, приведен в таблице.

Анализ полученных данных позволяет предположить следующее.

Прежде всего, очевидна проблема монокристаллического затравливания: даже при использовании монокристаллической затравки, ее хорошем подплавлении, различной временной выдержке в контакте с расплавом (до 2 ч) не происходило монокристалльного разращивания кристалла.

Кроме того, в процессе кристаллизации очевидно происходит инконгруэнтная диссоциация расплава, нарушающая его стехиометрию. Растущий кристалл захватывает один из компонентов, находящихся в расплава в избытке (судя по по результатам химического анализа —  $Gd_2O_3$ ), что ведет к образованию поликристалла.

Нельзя не учитывать и высокую, как у всех силикатных систем, вязкость расплава. При отсутствии принудительного перемешивания расплава, которое имеет место в методе Чохральского, получение монокристаллов силикатов методом ГНК, по-видимому, очень проблематично.

ТИП АНОДА - Cu ЧИСЛО ИНТЕРВАЛОВ - 1 РЕЖИМ - НЕПРЕРЫВНЫЙ  
 НОМЕР НАЧ. УГОЛ КОН. УГОЛ ШАГ ЭКСПОЗ. СКОРОСТЬ МАКС. ИНТ.  
 1 16.000 58.000 0.020 0.60 2 1072

Интенсивность абсолютная Вся шкала = 2880

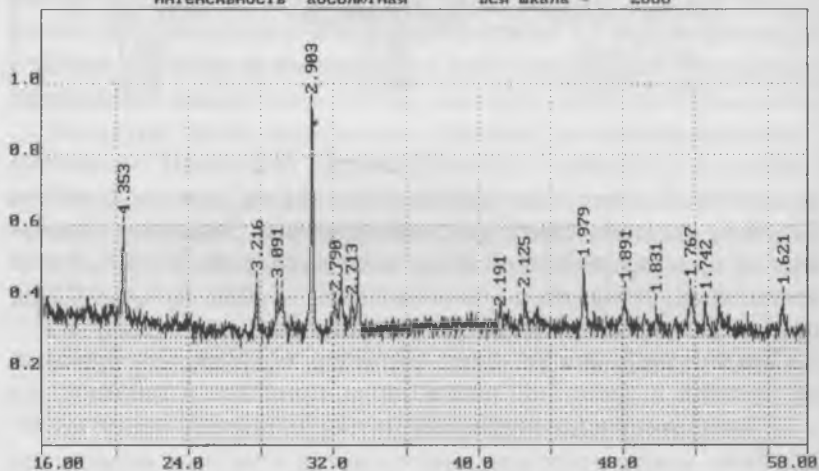


Рис. Дифрактограмма образца выращенного монокристалла  $Gd_2SiO_5$ .

Пики спектра:

№	2θ	Площадь	$I_{\text{грия}}$	Полуширина	Межпл.	%
1	20.40	538	2008	0.27	4.353	64.4
2	27.74	346	1487	0.23	3.216	47.7
3	28.88	407	1413	0.29	3.091	45.3
4	29.16	508	1405	0.36	3.062	45.0
5	30.80	615	3120	0.20	2.903	100.0
6	32.08	535	1302	0.41	2.790	41.7
7	32.44	453	1530	0.30	2.760	49.0
8	33.02	342	1258	0.27	2.713	40.3
9	33.36	518	1583	0.33	2.686	50.7
10	41.20	450	1155	0.39	2.191	37.0
11	42.54	466	1330	0.35	2.125	42.6
12	45.84	616	1605	0.38	1.979	51.4
13	45.98	274	1297	0.21	1.974	41.6
14	48.12	416	1393	0.30	1.891	44.6
15	49.80	346	1277	0.27	1.831	40.9
16	51.72	515	1413	0.36	1.767	45.3
17	52.52	250	1293	0.19	1.742	41.4
18	53.26	355	1260	0.28	1.720	40.4
19	56.78	348	1345	0.26	1.621	43.1

### Список литературы

1. Смолин Ю. И., Ткачев С. П. Определение структуры ортосиликата гадолиния // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 22—25.
2. Соединения редкоземельных элементов. Москва: Наука, 1983.
3. Бондарь В. Г., Катрунов К. А. и др. Особенности получения монокристаллов силиката гадолиния для сцинтилляторов // Тезисы докладов IX Национальной конференции по росту кристаллов. Москва, 2000.

## ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ МАССИВОВ НАНОКЛАСТЕРОВ MgO и ZnS В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МАТРИЦЫ ОПАЛА

*П. В. Пащенко, С. М. Клещева, М. И. Самойлович,  
А. Ф. Белянин*

Разработана технология получения упорядоченных упаковок из монодисперсных частиц кремнезема, аналогичных матрице природного благородного опала. При размерах частиц кремнезема 200–400 нм, такие упаковки содержат структурные пустоты размерами 60–200 нм, которые частично или полностью заполнялись различными материалами, что позволило создать новые типы материалов — трехмерные сверхрешетки, в том числе так называемые «фотонные кристаллы». Фотонные кристаллы являются новым классом материалов (для электроники и оптоэлектроники), чьи свойства определяются периодичностью изменения диэлектрической константы ( $\epsilon$ ), что при определенных условиях (например, это могут быть правильные кубические упаковки) приводит к образованию «фотонных зон» и, в конечном итоге, к появлению запрещенных зон в обратном пространстве. Физический смысл этого явления обусловлен не только периодичностью  $\epsilon$ , но и зависимостью фазовой скорости распространения света (фотонов) от  $\epsilon$ , что в совокупности приводит к когерентному распространению света и к появлению «запрещенных» частот в зависимости от направления распространения света, то есть к зонной структуре. В отличие от обычных кристаллов, брэгговская дифракция для фотонных кристаллов проявляется не в рентгеновском диапазоне, а в фотонной области, а края зон Бриллюэна играют роль брэгговских плоскостей.

Получение фотонных кристаллов включает два независимых этапа. Первый этап — создание упорядоченной трехмерной матрицы из монодисперсных сферических частиц аморфного кремнезема заданных размеров (200–400 нм) со структурными пустотами (60–200 нм). Второй этап — заполнение пустот различными веществами с целью построения трехмерных нанокомпозитов с характерной наномас-

штабной структурой. В свою очередь первый этап состоит из нескольких последовательных стадий — получение монодисперсных сферических частиц  $\text{SiO}_2$  заданного размера, укладка этих частиц в упорядоченную объемную структуру. В настоящее время разработана технология получения опаловидных материалов с размерами «монокристалльных» (то есть регулярных высокоупорядоченных упаковок) областей до нескольких кубических сантиметров. Трудности заключались не только в получении образцов с крупными (более 200 нм) частицами кремнезема с правильной упаковкой, но и в их упрочнении, что позволило после разработки начать эксперименты по заполнению структурных пустот различными материалами.

На рис. 1 представлена схема строения опаловой матрицы и подрешетки, образуемой пустотами в опаловой структуре.

Методика получения матриц благородного опала подробно описана в [1], перечислим лишь принципиальные моменты, отличающие синтез ювелирного опала от технического. На стадии синтеза монодисперсной суспензии исходные реактивы подвергаются более глубокой очистке и, в первую очередь, тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для очистки использовали как ранее известные [2], так и модифицированные нами способы очистки ТЭОС. Расход эфира на синтез технического опала увеличивается по сравнению с ювелирным иногда на порядок и более. Также заметим, что создание необходимого соотношения моно- и димеров кремнезема в ТЭОС достигалось дозируемой полимеризацией мономеров, которые предварительно получают отделением фракций эфира при заданной температуре кипения (методом перегонки). Следующее отличие в получении технического опала от ювелирного состоит в условиях осаждения монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$ , что достигается использованием метода седиментации при отсутствии вибраций, тепловых конвекций. Особого внимания требует подготовка подложки (степень шероховатости, плоскопараллельность, состав). Главное в технологии получения технического опала — это способ уп-

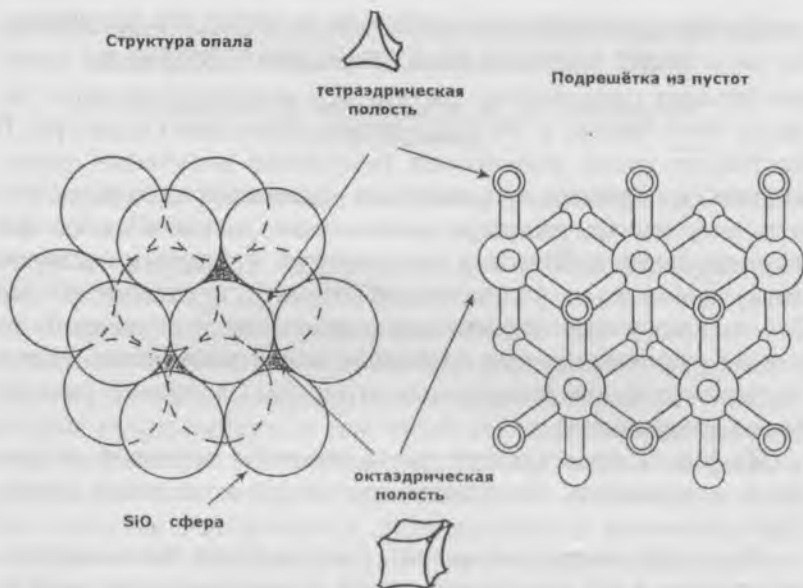


Рис. 1. Схема строения опаловой матрицы и подрешетки пустот в опаловой матрице.

рочнения упорядоченного опаловидного материала. Если в ювелирном опале основное упрочнение достигается пропиткой кремнезолями, склеивающими частицы и заполняющими межглобулярное пространство в опаловой матрице, то в техническом опале это совершенно исключено, ибо поровое пространство должно быть свободно, посторонние примеси недопустимы. Поэтому была разработана многоступенчатая профильная обработка сырья (параметры обработки зависят от многих факторов, в том числе, от толщины осадка, размера частиц, назначения материала и т. д.).

Проведенные в последние годы исследования подтвердили правильность подхода и позволили как получить нанокomпозиты с необычными характеристиками, так и исследовать для целого ряда физических свойств квантовые и квантоворазмерные эффекты, обусловленные электронным и

электронно-фононным взаимодействием между индивидуальными электронными подсистемами кластеров размерами 30–100 нм, образующих трехмерную сверхрешетку в такого рода опаловидном нанокompозите.

Оставляя в стороне еще недостаточно разработанную в настоящее время проблему использования 3D-сверхрешеток с заполнением межсферических пустот полупроводниковыми и сверхпроводящими материалами в устройствах электронной техники, коротко остановимся на использовании фотонных кристаллов в системах волоконно-оптической связи.

Уже сейчас можно сформулировать (поскольку в научном плане это уже решенная задача) два направления использования фотонных кристаллов, а именно оптические переключатели и усилители для волоконной оптики. Дело в том, что при размере сфер  $\text{SiO}_2$  в области 500–600 нм, ширина запрещенной фотонной зоны соответствует наиболее широко используемой в волоконной оптике длине волны 1.55 мкм, что позволяет прогнозировать разработку оптического переключателя и усилителя на таком фотонном кристалле. Кроме того, расчеты показывают, что при заполнении пустот материалами с алмазоподобной структурой и большим показателем преломления (пороговое значение 2.8), такими как Ge,  $\text{ZiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , алмазные фазы, можно добиться эффекта когерентной локализации света с минимальными потерями [3]. Проведенные предварительные эксперименты подтверждают эти расчеты. В этом случае рассматриваются структуры типа инверсионного опала, т. е. заполненной необходимым материалом опаловой матрицы с последующим вытравливанием  $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой. Кроме систем волоконно-оптической связи, планарные структуры на основе опаловых матриц уже сейчас используются для создания систем светодиодов с заполнением пустот методами MOCVD или CVD (например, структуры типа GaInN/GaN — голубые диоды), перспективных в системах телевизионной техники, ксерокопирования и даже для создания высокоэффективных и долговечных светильников [4].

В данной работе обсуждается методика получения трехмерных массивов нанокластеров  $MgO$  в приповерхностных слоях матрицы опала и нанокompозита опаловая матрица— $ZnS$ .

Для обработки технологических процессов осаждения различных слоев металлов и диэлектриков была разработана специализированная установка магнетронного распыления. Установка позволяет осаждать пленки проводящих материалов методом распыления на постоянном токе (мощность до 1500 Вт) и пленки диэлектриков методом магнетронного реактивного ВЧ-распыления (мощность ВЧ-генератора — 700 Вт).

Разработанная установка отличается от установок, представленных в [5–8], значительно большим диаметром вакуумной камеры (600 мм), что дает возможность расположить в ней два цельнометаллических магнетрона диаметром ~140 мм и в одном технологическом цикле наносить два и более слоев различных материалов. Исходя из соотношений, приведенных в [9], высота камеры была выбрана равной 100 мм, вследствие чего для обеспечения расстояния между магнетронами и подложками (40–100 мм), магнетроны размещены внутри водоохлаждаемых патрубков длиной 70 мм, закрепленных на нижней плите установки.

Главной особенностью магнетрона (рис. 2) является использование цельнометаллического корпуса, выполненного из стали 12Х18Н10Т. Цельнометаллический корпус был выбран исходя из необходимости уменьшения газовыделения вблизи области распыления мишени [10]. Внутри корпуса расположен магнитопровод, на котором закреплены два ряда  $Co-Sm$ -магнитов. Для подавления электрических разрядов на нерабочих поверхностях магнетрона на расстоянии 5 мм от корпуса устанавливается экран. Мишень крепится винтами. Возможно использование порошковой мишени. В этом случае порошок наносится на специальный держатель с выполненным в нем углублением. Диаметр держателя порошковой мишени равен диаметру монолитной мишени.

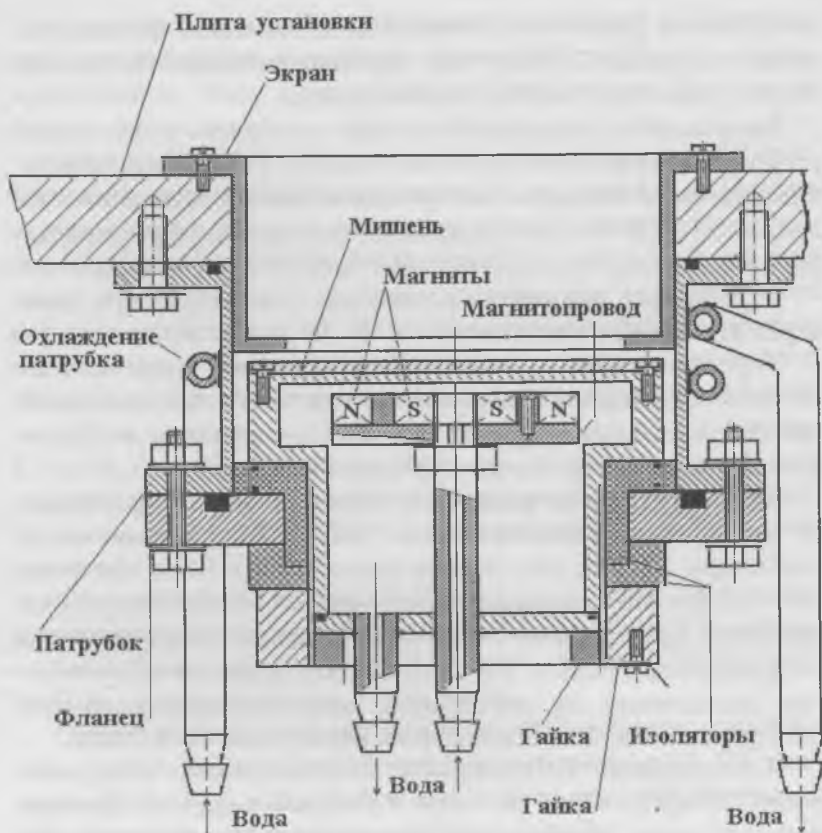


Рис. 2. Конструкция магнетрона.

Установка состоит из вакуумного поста, содержащего вакуумную камеру с размещенными в ней магнетронами, заслонкой, нагревателем, вращающимся подложкодержателем карусельного типа; турбомолекулярный насос ТМН-500; блок питания турбомолекулярного насоса СПЧ-10М; форвакуумный электромагнитный клапан КВУМ-50 (диаметр условного прохода 50 мм); ВЧ-генератор; согласующее устройство. Предварительная откачка вакуумной системы осу-

ществляется двумя соединенными параллельно форвакуумными насосами 2НВПР-5Д (производительность 5 л/с), смонтированными вне вакуумного поста.

Возможности вакуумной системы установки существенно расширены введением дросселирующего устройства, обеспечивающего устойчивую работу магнетронов в диапазоне давлений 0.1–2.5 Па без опасности перегрузки турбомолекулярного насоса.

В установке применена отдельная подача рабочих газов через игольчатые натекатели.

Управление технологическими процессами осуществляется многофункциональным блоком регулировки мощности, используемым для нагрева подложек, распыления на постоянном токе и магнетронного ВЧ-распыления.

Блок регулировки мощности собран на основе трехфазного магнитного усилителя типа УМЗП-У4 (максимальный ток в фазе — 13 А, ток управления — 0.8 А). Блок обеспечивает следующие режимы работы: управление мощностью нагревателя (на кварцевых галогенных лампах с номинальным напряжением питания 220 В) до 6 кВт; управление мощностью распыления на постоянном токе в диапазоне 0.05–2 кВт; управление ВЧ-генератором мощностью до 2.5 кВт.

Используемый ВЧ-генератор (частота 13.56 МГц, мощность 0.7 кВт) собран на лампе ГУ-10А с водяным охлаждением по схеме автогенератора с емкостной трехточкой. Подобные схемы описаны в [11–14]. Управление мощностью ВЧ-генератора осуществляется изменением напряжения питания от 0.5 до 5 кВ.

Для согласования ВЧ-генератора с различными нагрузками было использовано согласующее устройство, выполненное по схеме П-контура и рассчитанное по методике, приведенной в работе [15]. Контроль падающей и отраженной мощности осуществляется ВЧ-ваттметром. Напряжение электрического смещения подавалось на магнетрон (подложкодержатель) от отдельного источника питания через фильтр нижних частот.

С использованием разработанных установки и магнетронов производилось осаждение пленок ZnS и MgO на опаловые матрицы. Время осаждения в обоих случаях составляло 1 ч.

Осаждение ZnS осуществлялось магнетронным ВЧ-распылением порошковой мишени из ZnS в Ar-плазме. Порошковые мишени изготавливали нанесением спиртовой суспензии порошка распыляемого материала в углубление на специальном держателе, устанавливаемом на верхней части корпуса магнетрона [14]. Использование порошка в качестве мишени исключает загрязнение пленок связующими веществами, применяемыми при изготовлении керамической мишени. После предварительной просушки на воздухе в течение 4 часов мишень устанавливалась на магнетрон, после чего проводилось ее окончательное формирование путем подачи на нее мощности 20–50 Вт при давлении Ar 2–5 Па в течение 1 ч.

Формирование пленок ZnS проводили при следующих условиях: давление Ar — 0.5–2 Па; напряжение ВЧ-разряда — 300–650 В; мощность ВЧ-разряда — 40–100 Вт; температура опаловой матрицы — 373–473 К.

Ограничение диапазона мощности ВЧ-разряда связано с тем, что осаждение ZnS начинается при мощности ВЧ-разряда 40 Вт. При подводимой ВЧ-мощности >100 Вт происходит разрушение порошковой ZnS-мишени.

Пленки MgO формировали магнетронным реактивным ВЧ-распылением Mg в газовой смеси Ar+(90–100) об. % O<sub>2</sub> при давлении 0.5–2 Па и мощности ВЧ-разряда 150–200 Вт. Напряжение ВЧ-разряда составляло 130–250 В, а температура опаловой матрицы — 373–473 К. Установлено, что осаждение MgO начинается при концентрации O<sub>2</sub> > 85 об. % и мощности ВЧ-разряда >100 Вт. При меньших концентрациях O<sub>2</sub> и мощностях разряда >150 Вт осаждению MgO препятствует образование дугового разряда за счет высоких эмиссионных свойств MgO, образующегося на поверхности Mg-мишени.

Можно отметить влияние давления Ar и мощности ВЧ-разряда на глубину проникновения ZnS в опаловую матрицу, а также на степень кристалличности, строение кристаллической фазы и электрофизические свойства ZnS.

### Список литературы

1. *Самойлович С. М.* Автореферат диссертации. Москва: МГУ, 1999.
2. *Рябенко В. А., Кузнецов А. И.* О распределении примесей между фазами при глубокой очистке ТЭОС раствором аммиака // ЖНХ. 1977. № 7. С. 1625—1627.
3. *Kapitonov A. M., Gaponenko N. V. et al.* SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> submicron 3D lattice: a new step towards visible-range photonic crystals // Rev. of Nanomeeting. Phys. Chem. And Appl. Of Nanostr. 1997.
4. *Davydov V. Yu., Golubev V. G. et al.* Fabrication and structural studies of «opal-III nitrides» nanocomposites // Abstr. of 8<sup>th</sup> Int. Symp. «Nanostructures: Phys. and Technol.». St. Peter., Russia. 2000. June 19—23.
5. *Беляшин А. Ф., Пащенко П. В., Семенов А. П.* Устройство высокочастотного магнетронного распыления для выращивания тонких пленок // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 220—222.
6. *Беляшин А. Ф., Пайда С. М., Пащенко П. В.* Магнетронная распылительная высокочастотная система на основе вакуумного поста ВУП-5 // Труды Украинского вакуумного общества. Киев. 1995. Т. 1. С. 217—220.
7. *Семенов А. П., Батцев Б.—III. Ч.* Планарный магнетрон для вакуумного универсального поста ВУП-5 // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 5. С. 192—195.
8. *Пащенко П. В., Пайда С. М., Житковский В. Д. и др.* Система магнетронного распыления на ВЧ и постоянном токе на базе ВУП-5 // Материалы 2 Российской конференции «Высокие технологии в промышленности России». М.: МГУ им. Н. Э. Баумана, 1997. С. 17—24.
9. *Holland L.* Vacuum deposition of thin films. London: Chapman & Hall, 1956.
10. *Розанов Г. Н.* Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.
11. *Lurch E. N.* Fundamentals of Electronics. New York: John Willey & Sons, 1960.
12. *Usher D. M., Cox G. A.* Radio frequency sputtering equipment: design considerations for the disc and annulus system // Vacuum. 1981. V. 31. № 1. P. 24—31.

13. *Васильев А. С.* Ламповые генераторы для высокочастотного нагрева. Л.: Машиностроение, 1990.
14. *Беляши А. Ф., Пащенко Н. В.* Конструирование магнетронных распылительных систем для производства ГИС и устройств микроэлектроники // Техника средств связи. Сер. ТНО. Вып. 1, 2. 1992. С. 28—48.
15. *Norsrom R.* Experimental and design information for calculating impedance matching networks for use in RF sputtering and plasma chemistry // Vacuum. 1979. V. 29. № 10. P. 341—349.

# СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТ С $\text{HNO}_3$ И $\text{CH}_3\text{COOH}$

*Н. Е. Сорокина, С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова,  
Н. В. Максимова, А. И. Медовой*

## Введение

Последним достижением в препаративной химии соединений внедрения в графит (СВГ) является синтез соединений, содержащих более одного интеркалята в графитовой матрице. В частности, большое внимание привлекают тернарные СВГ с кислотами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  [1–3]. Изучение СВГ связано с тем, что интеркалированный графит является исходным продуктом для производства пенографита. Варьирование свойств СВГ позволяет получать пенографит с уникальным набором свойств в широком температурном интервале. Синтез данных СВГ осуществляется либо совместным, либо последовательным внедрением кислот. Целью настоящей работы являлось изучение поведения нитрата графита в уксусной кислоте и термолита полученных тернарных СВГ.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали высокоориентированный пиролитический графит, азотную кислоту 80–98 %, ледяную уксусную кислоту. Синтез СВГ с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  заключался в последовательной обработке графита азотной и уксусной кислотами в течение 1–24 ч при комнатной температуре. Фазовый состав продуктов контролировали методами РФА и гравиметрии. Образцы нитрата графита 2–5 ступеней синтезировали спонтанным внедрением  $\text{HNO}_3$  в графит, 1 ступень — анодным окислением графита в 98 %-ной  $\text{HNO}_3$  [4–5].

Термический анализ полученных образцов проводили на синхронном (ТГ и ДСК) термоанализаторе STA-409 NETZSCH в интервале 20–300°C при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха в Pt тиглях.

Таблица 1

Свойства СВГ с  $\text{HNO}_3$  и СВГ с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

СВГ с $\text{HNO}_3$			СВГ с $\text{HNO}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOH}$		
№ ступени	$I_c$ , Å	$\Delta m$ , %	№ ступени	$I_c$ , Å	$\Delta m$ , %
1	7.88	95	2	11.29	29
2	11.21	50	3	14.82	24
3	14.59	30	4	18.35	20
4	18.17	23	5	21.50	19

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты исследования системы нитрат графита— $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Можно видеть, что во всем диапазоне ступеней при обработке уксусной кислотой происходит повышение номера ступени на один и образование СВГ  $n+1$  ступени. Ранее было показано, что нитрат графита — неустойчивое соединение, при гидролизе происходит его разрушение, деинтеркалирование, глубина которого определяется номером ступени СВГ. Так что с повышением номера ступени нитрата графита возрастает устойчивость. В среде уксусной кислоты наблюдается иная картина — все ступени ведут себя одинаково, и деинтеркалирование заканчивается  $n+1$  ступенью. Вероятно, такое поведение нитрата графита в данной среде связано не только с деинтеркалированием, но и с образованием новой фазы (или стабилизацией прежней фазы).

Интересно отметить, что период идентичности  $I_c$  полученного (тернарного) СВГ не отличается от  $I_c$  для нитрата графита той же ступени, что, вероятно, объясняется близостью геометрических размеров молекул. Химическим анализом гидролизованных образцов было показано закономерное снижение содержания  $\text{HNO}_3$  с увеличением времени обработки уксусной кислотой. Можно полагать, что происходит изменение состава внедренного слоя благодаря частичной замене азотной на уксусную кислоты внутри графитовой

матрицы и образования коинтеркалированного СВГ. Кроме того, для соединений внедрения с кислотами характерны реакции обмена, когда интеркалированная кислота может замещаться на другую, поэтому наблюдаемые процессы вполне закономерны.

Одной из характеристик СВГ является привес ( $+\Delta m$ ), то есть увеличение массы образца графита при внедрении. Для классической формулы нитрата графита  $C_{n24}^+NO_3^- 3HNO_3$   $\Delta m$  составляет 84, 43, 29 и 22 % для 1–4 ступеней соответственно. Привес модифицированного уксусной кислотой СВГ, в основном, ниже и составляет 29–20 % для 2–4 ступеней.

В работе проведен систематический термический анализ образцов СВГ с  $HNO_3$  и модифицированного уксусной кислотой. Методом синхронного ТГ–ДСК анализа определены температура начала разложения, потери массы, тепловые эффекты реакции разложения и совместно с методом РФА последовательности процессов. На рис. 1, 2 представлены типичные термограммы образцов 2–4 ступеней полученных СВГ.

Во все случаях на кривой ДТА наблюдаются эндоэффекты, однако для тернарного СВГ характерно наличие двух эффектов, причем с увеличением номера ступени второй эндоэффект проявляется слабее, для нитрата графита – один. Разложение образцов происходит в интервале 90–160°C для тернарных СВГ и 30–180°C – для нитрата графита (табл. 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что температура начала разложения с повышением номера ступени возрастает, что свидетельствует о возрастании термической устойчивости СВГ при переходе от низших к высшим ступеням.

Эндоэффекты сопровождаются значительным изменением массы образцов. Методом РФА показано, что при нагревании происходит полное деинтеркалирование СВГ, заканчивающееся фазой графита с межплоскостным расстоянием 3.35–3.37 Å.

Методом ДСК впервые определены теплоты разложения (табл. 2), значения которых с повышением номера ступени

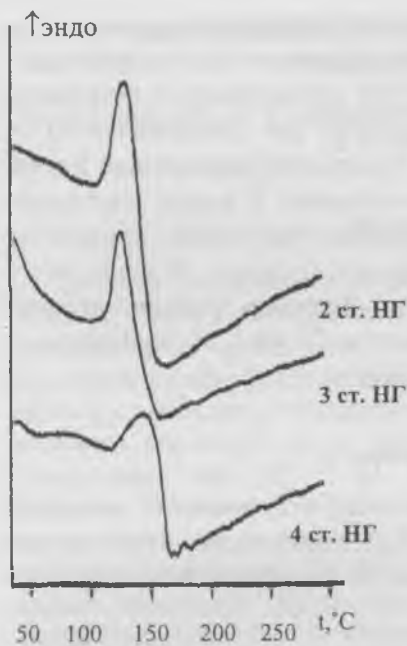


Рис. 1. Термограммы образцов НГ 2–4 ступеней.

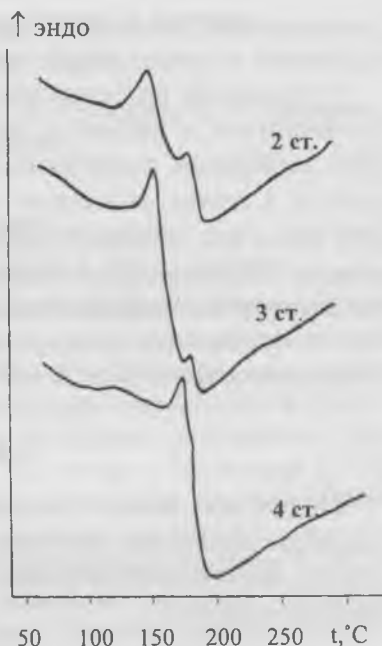


Рис. 2. Термограммы образцов НГ, модифицированных уксусной кислотой.

Таблица 2  
Термические свойства СВГ с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$

№ ступени	СВГ с $\text{HNO}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOH}$		Термические характеристики		
	$\Delta m, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$	$-\Delta m, \%$	$k = l_{n2}/l_{cp}$
2	29	91–140	143–162	63.4	12.3
3	22	103–144	145–160	54.3	2.0
4	18	120–147	52.8	17	77

уменьшаются. Значения теплоты разложения невелики и находятся в пределах ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Уникальной особенностью СВГ является его способность расширяться в объеме в несколько раз (вспениваться) за счет выделения газообразных продуктов разложения интеркалята. Степень линейного расширения  $k$  вдоль тригональной оси  $c$  для квазимонокристаллов существенно зависит от номера ступени СВГ и природы интеркалята. Модифицирование нитрата графита позволяет получать большие величины коэффициента расширения (до 77 раз) по сравнению с нитратом графита ( $k = 50-60$  раз).

### Выводы

Модифицирование нитрата графита ледяной уксусной кислотой позволяет получать СВГ, термические свойства которого значительно отличаются от характеристик исходного нитрата графита.

### Список литературы

1. Scharff P. Upon the formation on the biintercalation compound with nitric and sulfuric acid // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 91—93. P. 23—28.
2. Kang F., Zhang T.-Y., Leng Y. Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid // Carbon. 1997. V. 35. № 8. P. 1167—1173.
3. Shioyama H., Fujii R. Electrochemical preparation of the ternary graphite intercalation compound with  $H_2SO_4$  and  $H_2SeO_4$  // Carbon. 1989. V. 27. № 6. P. 785—789.
4. Avdeev V. V., Sorokina N. E., Tverezovskaya O. A. et al. Synthesis and physicochemical properties of intercalation compounds in the graphite— $HNO_3$  system // Inorg. Mater. 1999. V. 35. № 4. P. 348—351.
5. Avdeev V. V., Sorokina N. E., Tverezovskaya O. A. et al. Electrochemical study of the graphite— $HNO_3$  system // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 3. P. 214—218.

## СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГРАФИТ— $\text{HNO}_3$ — $\text{H}_3\text{PO}_4$

*Н. Е. Сорокина, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев, А. Г. Худошин,  
А. И. Медовой*

### Введение

Тройные соединения внедрения графита (ТСВГ) представляют очень интересный класс материалов, так как их физические и химические свойства открывают более широкую область для фундаментальных и прикладных исследований по сравнению с бинарными интеркалированными соединениями. Несмотря на то, что в последние десятилетия синтезировано более 100 ТСВГ, в том числе с кислотами [1—3], описаны методы их получения и некоторые физико-химические свойства, механизм образования указанных соединений не был детально изучен. Относительно синтеза ТСВГ с двумя кислотами Бренстеда, одной из которых является фосфорная кислота, литературных данных нами не обнаружено.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению механизма образования соединений внедрения в графит в системах, содержащих два интеркалата акцепторного типа, а именно, неорганические кислоты с различной реакционной способностью — сильная кислота  $\text{HNO}_3$  и слабая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Экспериментальная часть

В работе использовали образцы высокоориентированного пиролитического графита с межплоскостным расстоянием 3.354—3.359 Å, дымящую 98.6 %-ную  $\text{HNO}_3$ ; 100 %-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получали смешиванием 85 %-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и расчетного количества пятиоксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  с уточнением концентрации пикнометрически. Синтез нитрата графита (НГ) I—VI ступеней осуществляли по методикам, описанным в [4].

Исследование спонтанного взаимодействия в системе  $C-HNO_3-H_3PO_4$  проводили при варьировании объемного соотношения  $HNO_3:H_3PO_4 = 1:0.5-4$ . Температура обработки менялась от комнатной до  $80^\circ C$ . Жидкофазная обработка исходных образцов проводилась по стандартной методике: пластина графита или нитрата графита погружалась в герметичный сосуд, содержащий 2–3 мл раствора, и выдерживалась в течение 2–200 ч. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из реакционной смеси и методом РФА определяли фазовый состав продуктов взаимодействия. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) в кварцевой кювете под пленкой из тефлона.

**Исследование спонтанного взаимодействия  
в системе графит–98 %-ная  $HNO_3$ –100 %-ная  $H_3PO_4$**

Результатом взаимодействия в системе графит–98 %-ная  $HNO_3$ –100 %-ная  $H_3PO_4$ , проводимого при комнатной температуре в течение 200 ч, является бинарное СВГ с азотной кислотой — нитрат графита с характеристиками ( $I_c$ ,  $\Delta t$ ,  $E_{Ag/AgCl}$ ), близкими к аналогичным для нитрата графита, синтезированного в системе  $C$ –98 %-ная  $HNO_3$ – $H_2O$ . При этих условиях  $H_3PO_4$ , по-видимому, выступает в роли инертного разбавителя.

Известно, что для внедрения фосфорной кислоты в графитовую матрицу необходимы весьма жесткие условия: присутствие значительного количества сильного окислителя ( $CrO_3$ ) и длительная химическая обработка при  $80$ – $100^\circ C$  [5]. С учетом этих сведений следующая серия экспериментов была проведена при повышенной температуре. Однако в связи с высокой летучестью дымящей  $HNO_3$  и во избежание существенного изменения соотношения кислот в растворе была выбрана температура синтеза  $40^\circ C$ . Данные, полученные при исследовании поведения графита в смеси  $HNO_3$ – $H_3PO_4$  представлены в табл. 1.

С повышением температуры химической обработки обнаружено существенное влияние фосфорной кислоты на фазовый состав продуктов взаимодействия. Показано, что новая

Таблица 1

Условия химической обработки и фазовый состав продуктов синтеза в системе С—98 %-ная  $\text{HNO}_3$ —100 %-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{HNO}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{C}_{\text{HNO}_3}$ в смеси кислот, мас. %	$N_{\text{ст}}$	$I_c$ , Å	Оценка содержания фаз по РФА, %	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , В	$\Delta m$ , %
1:0.5	60	II	11.21	100	1.24	57
1:1	43	II+II*	11.24+11.54*	40+60*	1.21	49
1:2	27	II*	11.55*	100*	1.20	49
1:3	20	III	14.53	100	1.16	38
1:4	16	IV	18.10	100	1.14	31

Примечания. Температура 40°C. \*Здесь и далее обозначены номер ступени  $N_{\text{ст}}$  и период идентичности  $I_c$ , Å, приписываемые тройным соединениям внедрения с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

фаза тройного СВГ II\* ступени синтезируется при объемном соотношении  $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1-2$  и времени синтеза 10–30 ч. При этих условиях образуется смесь II ступени НГ и II\* ступени тройного СВГ. Предварительные данные химического анализа подтверждают присутствие в тройном СВГ двух интеркалятов:  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Коинтеркалированная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имеет больший эффективный диаметр, чем  $\text{HNO}_3$ , поэтому расстояние между графитовыми сетками ( $d_i$ ) у новой фазы увеличено по сравнению с НГ на 0.4 Å. На рисунке приведены типичные дифрактограммы образцов, полученных при объемном соотношении  $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:2$ . Можно отчетливо проследить динамику процессов, протекающих в указанной системе: образование НГ II ступени и постепенное расщепление дифракционных отражений, свидетельствующих о возникновении новой фазы. Интенсивность пиков, принадлежащих тройному соединению, закономерно увеличивается, и через 20–30 ч реакция завершается практически полностью с 95–100 %-ным выходом нового тройного соединения внедрения.

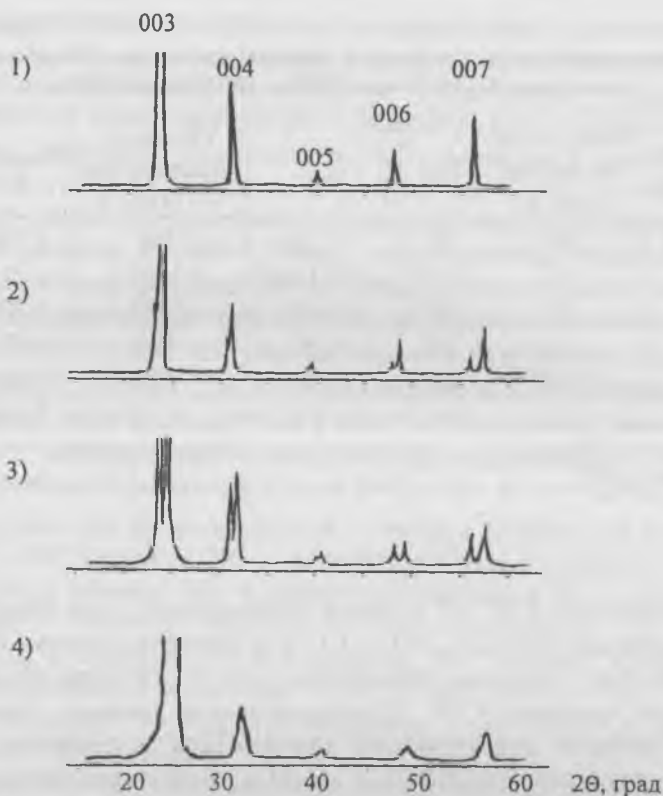


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов взаимодействия в течение 30 мин (1), 15 ч (2), 23 ч (3), 30 ч (4) в системе С—98 %-ная  $\text{HNO}_3$ —100 %-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Объемное соотношение кислот 1:2; указанные рефлексы относятся к НГ II степени, звездочкой помечены рефлексы тройного СВГ II степени).

Влияние фосфорной кислоты проявляется также в смещении границ образования НГ различных ступеней: в 27—60 %-ных растворах образуется II ступень, в 20 %-ном растворе синтезируется III ступень НГ, в 16 %-ном — IV ступень. В водных растворах азотной кислоты пороговая концентрация внедрения лежит вблизи 75 %-ной  $\text{HNO}_3$ , а об-

ласть образования НГ существенным образом сдвинута в сторону высоких концентраций  $\text{HNO}_3$  [4].

Обменная реакция между  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , протекающая в слое интеркалята, не изменяет заряд макрокатиона СВГ, в связи с этим потенциалы тройного СВГ практически не отличаются от потенциалов нитрата графита той же ступени, а потенциодинамические кривые имеют аналогичный характер.

Полученные данные позволяют говорить о двух этапах взаимодействия в системе графит—98 %-ная  $\text{HNO}_3$ —100 %-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Вероятно, на первом этапе химической обработки фосфорная кислота играет роль инертного разбавителя, непосредственно не участвуя в процессе интеркалирования графита азотной кислотой. На втором этапе химической обработки НГ взаимодействует с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  путем обменной реакции, которая характерна для СВГ с кислотами Бренстеда, однако реакция в этом направлении протекает крайне медленно. Правомочность наших предположений о маршрутах реакций, протекающих в тройной системе, на наш взгляд, можно подтвердить экспериментами при исследовании системы НГ— $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### Исследование взаимодействия нитрата графита I—VI ступеней со 100 %-ной $\text{H}_3\text{PO}_4$

Результаты, полученные при химической обработке НГ, проводимой при  $80^\circ\text{C}$ , представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных табл. 2 показывает, что взаимодействие нитрата графита II—VI ступеней с безводной фосфорной кислотой позволяет получить полный спектр тройных соединений с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Причем номер ступени тройного СВГ во всех экспериментах совпадает с номером ступени исходного нитрата графита, а толщина заполненного слоя увеличена на 0.2—0.4 Å.

Таким образом, определены основные параметры синтеза тройного СВГ, осуществляемого обменной реакцией НГ— $\text{H}_3\text{PO}_4$ : безводная фосфорная кислота, температура  $80^\circ\text{C}$ , время для более реакционноспособной II ступени — 10 ч, 20 ч — для III ступени. Следует отметить, что для более устой-

Таблица 2

Взаимодействие нитрата графита со 100 %-ной  $H_3PO_4$ 

Исходный нитрат графита			T, ч	Фазовый состав продуктов реакции			
$N_{ст}$	$I_c, \text{Å}$	$\Delta m, \%$		$N_{ст}$	$I_c, \text{Å}$	Оценка содержания фаз по РФА, %	$\Delta m, \%$
I	7.80	95	3 с	пеноСВГ (III ступ.)	14.56		
II	11.20	59	2	II	11.21	100	56
			4	II+II*	11.24+11.67*	50+50	56
			10	II*	11.59* деф	100*	54
			20	II*	11.53—11.59*	100*	55
III	14.53	38	3	III+III*	14.52+14.87*	90+10*	42
			20	III*	14.84*	100*	43
IV	18.14	30—35	3	IV	18.24	100	39
			20	IV+IV*	18.27+18.46*	50+50*	38—41
VI	24.80	13	24	VI + VI*	24.79+24.96	70+30*	40

чивых высших ступеней время получения однофазного тройного соединения возрастает по мере увеличения номера ступени исходного НГ.

## Выводы

1. Показана возможность образования тройного СВГ в системе С-98 %-ная  $HNO_3$ —100 %-ная  $H_3PO_4$ , а также путем обменной реакции НГ— $H_3PO_4$ . Определены условия получения образцов с содержанием тройного СВГ до 50—100 %.

2. Определены периоды идентичности тройного СВГ различных ступеней: II ступень имеет период идентичности 11.53—11.59 Å, III ступень — 14.84 Å, IV — 18.46 Å.

3. На основании собственных экспериментальных и литературных данных высказано предположение, что первой стадией процесса образования тройного СВГ является синтез бинарного СВГ — нитрата графита, протекающий с достаточно высокой скоростью при нормальных условиях. Второй стадией процесса является реакция в слое интеркалята, в результате которой часть сольватированных молекул  $\text{HNO}_3$  замещается на молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для осуществления последней стадии требуются весьма жесткие условия: значительное повышение температуры и времени синтеза, 100 %-ные концентрации кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-03-33308 и № 00-15-97457).

### Список литературы

1. Scharff P., Stumpp E. Electrochemical study of the intercalation reactions of perchloric and nitric acid // Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem. 1991. V. 95. № 1. P. 58—61.
2. Scharff P. Upon the formation of the biintercalation compounds with nitric and sulfuric acid // Proc. Of ISIC 6 (May 27—31) Orleans. 1991. P. 7.
3. Kang F., Zhang T.—Y., Leng Y. Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid // Carbon. 1997. V. 35. № 8. P. 1167—1173.
4. Авдеев В. В., Сорокина Н. В., Тверезовская О. А. и др. Синтез и физико-химические свойства соединений внедрения в системе графит— $\text{HNO}_3$  // Неорганич. Материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 435—439.
5. Herold A. Les carbones par le groupe francais d'etude des carbons. Sommaire. Masson et C<sup>ie</sup>. Paris. 1965. Т. II. Chap. XIX—XXI. S. 465—687.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ БИФТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Лутфуллаева

Вопрос о термоокислительной деструкции бифталатов щелочных металлов (БФЩМ) изучался в работах [1—3]. Однако в литературе нет сведений о деструкционных свойствах этих кристаллов в условиях высоких температур и глубокого вакуума. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Исследование процессов термодеструкции БФЩМ проводилось путем изучения кинетических зависимостей образования летучих продуктов при линейном повышении температуры кристалла со временем.

Уже при незначительном повышении температуры (от 293 до 303 К, т. е. всего на 10 К) всех исследованных БФЩМ наблюдались пики с  $m/e$  17, 18, 28 и 44, что соответствует летучим продуктам  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ . Эти продукты являются примесными.

Полученные масс-спектры летучих продуктов термодеструкции БФК, БФRb и БФСs показали достаточное сходство характера их разложения. Различия выражаются лишь в количественных соотношениях выделяющихся продуктов (относительно пика с  $m/e$  104), которые, очевидно, связаны с разной вероятностью протекания реакций в зависимости от природы катиона в молекулах кристалла. Вид масс-спектра БФЩМ позволяет сделать вывод о том, что под действием электронного удара с заместителями типа  $COOP-COOP-CH_2CH_2COOP$ , происходит простой разрыв  $\beta$ -связи по отношению к ароматическому кольцу.

Кинетика разложения БФЩМ отличается температурой начала выхода основных массовых ионов с  $m/e$  50, 76, 104, 148. Если в БФК начала выхода основных массовых ионов наблюдается при 443 К, то для БФRb эта температура составляет 458 К, а в случае БФСs она принимает значение 478 К. При нагреве кристаллов ряда БФЩМ наблюдается изменение состава летучих продуктов, которое условно

можно разделить на несколько этапов, соответствующих определенным интервалам температуры.

Проведенные исследования показали, что тип катиона и симметрия кристалла существенно влияют на кинетику выхода воды из кристаллов БФЩМ.

### Список литературы

1. *Belcher R., Erdey Z., Paulik F., Ziplay G.* A derivatographic study of potassium hydrogen phthalate // *Talanta*. 1960. V. 5. № 1. P. 53—57.
2. *Нирша Б. М., Серебренникова Г. М. и др.* Исследование термического поведения фталатов цезия // *Журнал неорганической химии*. 1981. Т. 26. Вып. 3. С. 591—595.
3. *Нирша Б. М., Серебренникова Г. М. и др.* Исследование термического поведения фталатов рубидия // *Журнал неорганической химии*. 1981. Т. 26. Вып. 2. С. 323—327.

## ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

*А. И. Медовой, А. Н. Пушкин, А. А. Сердан, О. К. Гулиш*

Окисление молекулярным кислородом как пиролитического графита, так и материалов на его основе исследуется, прежде всего, благодаря возможностям применения в различных областях народного хозяйства от строительства до точного приборостроения.

В связи с этим несомненный интерес представляет изучение вопросов, связанных не только с условиями эксплуатации этих материалов, но и с выяснением некоторых кинетических и каталитических закономерностей окисления в зависимости от условий их получения и особенностей химического состояния поверхности.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных объектов для проведения кинетических исследований использовали графит марки УПВ-1ТМО, а также соединения внедрения в графит (СВГ) азотной кислоты, полученные на его основе. Синтез СВГ- $\text{HNO}_3$  отличается от хорошо известного получения СВГ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  [1] тем, что не требует присутствия дополнительного окислителя (бихромат-иона, персульфат-иона или иного соединения с аналогичным действием).

При взаимодействии графита с концентрированной азотной кислотой (в избытке кислоты) образуются СВГ- $\text{HNO}_3$  III или IV ступеней, для получения более насыщенных  $\text{HNO}_3$  СВГ взаимодействие графита с азотной кислотой (35—55 %-ной концентрации) осуществляли в постоянном электрическом поле 1.5—2.5 В.

Все образцы перед синтезом отмывали органическим растворителем и прокаливали в вакууме в одинаковых условиях.

После этого образцы графита погружали в раствор концентрированной азотной кислоты и выдерживали 1—1.5 ч

при комнатной температуре. В случае получения более насыщенных азотной кислотой СВГ синтез проводили в электрическом поле по методике, описанной в [2].

Продукты синтеза подвергали гидролизу, многократно промывая образцы в воде и аммиачном растворе. После отмывки получали из СВГ- $\text{HNO}_3$  III или IV ступеней так называемый «окисленный» графит, из СВГ, полученного в электрическом поле — «переокисленный» графит.

Для исследований были выбраны три степени окисленности графита: 1 — окисленный графит из СВГ IV ступени, 2 — окисленный графит из СВГ III ступени, 3 — переокисленный графит.

Изучение вопросов, связанных с кинетикой окисления графита в описываемом процессе, проводили на установке для кинетических исследований в импульсном режиме на базе серийного хроматографа «ЛХМ 8МД». В качестве газ-носителя использовали гелий, для идентификации выходящих из реактора газов использовали две колонки ( $l = 3$  м,  $d = 3$  мм,  $T = 70^\circ\text{C}$ ). Первая колонка заполнялась порпаком Q ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.), вторая — молекулярными ситами 5 Å ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Скорость газ-носителя составила 20 мл/мин, ток детектора — 110 мкА.

В качестве продуктов окисления были обнаружены  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . О скорости окисления судили по объему выделяющегося  $\text{CO}_2$  и определяли ее по формуле

$$W = V_{\text{CO}_2} / S_{\text{уд}} \tau,$$

где  $V_{\text{CO}_2}$  — объем выделившегося  $\text{CO}_2$ ;  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность образца;  $\tau$  — время контактирования.

Окисление графитов и их окисленных производных изучали в диапазоне температур 300–600°C. В связи с наблюдаемым в начальный период падением скорости окисления с ростом числа импульсов измерение скоростей проводили во всем диапазоне температур следующим образом (дважды для каждого образца): образец помещали в реактор и измеряли количество образующегося  $\text{CO}_2$  при последовательном

Таблица 1

Результаты РФА образцов графита и СВГ- $\text{HNO}_3$

Образец	УПВ-1ТМО	$\text{HNO}_3$ , IV ст.	$\text{HNO}_3$ , III ст.	$\text{HNO}_3$ , пер.
Межплосткостное расстояние, Å	3.368	18.10	14.68	3.38
Степень графитации	0.825	0.810	0.800	0.610
Хим. состав	C	$\text{C}_{24}\text{HNO}_3$	$\text{C}_{18}\text{HNO}_3$	неопред.

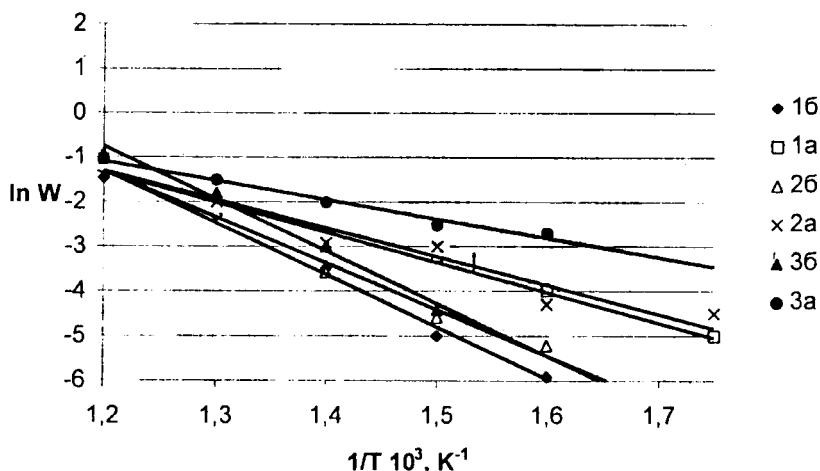
подъеме температуры. Полученные значения скоростей приписывали «начальному» состоянию поверхности (в расчете использовали исходные значения  $S_{yd}$ ). Образец окисляли при  $600^\circ\text{C}$ , при этом выгорало количество углерода, эквивалентное 2–3 поверхностным слоям, а затем вновь проводили кинетические измерения. Полученные в данном случае значения скоростей приписывали окисленному состоянию поверхности, «стационарному» по отношению к действию  $\text{O}_2$  в данном диапазоне температур (в расчете использовали значения  $S_{yd}$  для окисленной поверхности).

Удельную поверхность образцов измеряли методом тепловой десорбции азота на хроматографе «ЛХМ-8МД». В качестве эталона использовали сажу ( $S_{yd} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Удельную поверхность измеряли как у исходных образцов, так и у образцов после первого цикла окисления.

РФА проводили на дифрактометре «ДРОН-2» (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр, сила тока 30 мА, используемое напряжение 30 кВ). Для получения (001) рефлексов дифрактограммы снимали в сканирующем режиме со скоростью 2 град/мин в интервале углов скольжения  $20\text{--}100^\circ$  ( $2\theta$ ).

Для выявления химического состояния поверхности образцов и его роли в процессе окисления применяли хроматомасс-спектрометрический анализ продуктов десорбции, описанный в работе [3].

Анализ фазового состава образцов представлен в табл. 1. Четкость пиков на дифрактограммах, характерная для окис-



**Рис.** Зависимость от температуры скорости окисления продуктов гидролиза СВГ- $\text{HNO}_3$ :

1 — окисленный графит из СВГ IV ступени; 2 — окисленный графит из СВГ III ступени; 3 — перекисленный графит; а — первичное окисление; б — вторичное окисление.

ленного графита, свидетельствует о направленном внедрении  $\text{HNO}_3$  и сохранении кристаллической структуры исходного графита. Для «перекисленного» графита наблюдается некоторая аморфизация, наблюдавшаяся также для «перекисленного» графита, полученного сульфатным способом, что, вероятно, связано с увеличением числа функциональных групп, появляющихся при гидролизе нитрата графита, и искажением структуры графита за счет сопряжения электронов кислорода функциональных групп с  $\pi$ -электронной системой ароматических колец решетки графита, причем тем больше, чем больше этих групп.

Известно, что процесс окисления пенографитов протекает в кинетической области [3]. Характерной чертой исследуемого процесса окисления является его нестационарность — окисление начинает проходить с заметной скоростью при 350–400°C. Скорость реакции при окислении исходного об-

Таблица 2

**Значение энергий активации процесса окисления графита  
и продуктов гидролиза СВГ- $\text{HNO}_3$**

Образец	$E$ , кДж/моль	
	Первичный процесс	Вторичный процесс
УПВ-1ТМО	$72 \pm 5$	—
$\text{HNO}_3$ , IV ст.	$54 \pm 5$	$86 \pm 5$
$\text{HNO}_3$ , III ст.	$51 \pm 5$	$99 \pm 5$
$\text{HNO}_3$ , переокисленный	$38 \pm 5$	$97 \pm 5$

разца падает с ростом числа импульсов, то есть является функцией времени. Как было показано на образцах СВГ- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , только с ростом температуры, после выгорания количества углерода, эквивалентного 2—3 поверхностным слоям, величины скоростей принимали постоянное значение во всем диапазоне исследуемых температур, что хорошо согласуется с уменьшением удельной поверхности в результате окисления.

Следует отметить, что если для пенографитов, полученных из СВГ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  различных ступеней гидролизом с последующим вспениванием, то есть разрыхлением структуры, изменение скорости окисления выражено значительно сильнее, то для окисленного графита нитратного происхождения об этом явлении можно судить лишь по большому разбросу точек на температурной прямой зависимости скорости (в координатах Аррениуса) (см. рисунок).

Энергии активации первичных процессов уменьшаются от менее окисленных к более окисленным образцам (табл. 2), что согласуется с высказанными предположениями о начальном выгорании поверхностных слоев, наиболее подверженных окислению при получении.

Скорости вторичного окисления всех образцов, независимо от их предыстории, практически не отличаются, так же как и значения энергии активации вторичного окисления.

Таким образом, нестационарность процесса окисления, характерная для низкоплотных материалов пенографитов, наблюдается и для продуктов гидролиза СВГ- $\text{HNO}_3$ , хотя и является менее выраженной. Энергия активации первичного процесса окисления для образцов нитратного происхождения ниже, чем для образцов, полученных сульфатным способом, в то же время при вторичном окислении энергии активации практически не зависят от способа получения.

### Список литературы

1. Avdeev V. V., Monyakina L. A., Nikol'skaya I. V. et al. // Carbon. 1992. V. 30. № 6. P. 819—823.
2. Авдеев В. В., Сорокина П. Е., Тверезовская О. А. и др. // Неорг. хим. мат. 1999. Т. 35. № 4. С. 435—439.
3. Пушкин А. П., Мандра А. Г., Гулиш О. К. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 6. С. 579—587.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦА САКМАРСКОГО РАЙОНА

Ю. А. Шатнов

В течение последних двух–трех десятилетий Сакмарский кварценосный район находится в поле зрения потребителей жильного кварца как источник высококачественного сырья для плавки и первосортной шихты для синтеза пьезокварца. В его границах разведаны и в значительной части отработаны Ново–Троицкое месторождение плавочного сырья, Караяновское месторождение шихтового кварца; выявлено (в пределах 18 жильных полей) более 1800 жил с разнотипным кварцем. В результате поисковых и поисково–оценочных работ (объединение «Уралкварцсамоцветы») выделены прогнозные ресурсы прозрачного рекристаллизованного кварца для плавки в количестве 460 тыс. т (в основном — категории Р<sub>2</sub>), намечены основные факторы контроля кварцевой минерализации.

Как следует из материалов выполненных исследований (Загорский О. Н., Васильев В. Ф., 1975 г.; Осипов Ю. В., 1978, 1988 гг.; Черемичын В. Г., 1985, 1990, 1992 гг.; Шальных В. С., 1990 г.; В. В. Мельник, Г. И. Страшненко, 1990 г.), Сакмарский кварценосный район приурочен к своду Присакмарского антиклинория, осложняющего южную часть Центрально–Уральского поднятия. Район с востока ограничивается Главным Уральским глубинным разломом (ГУГР), с запада — зоной Янтышевско–Юлукского разлома, параллельного главной структуре (ГУГР). Кварценосная площадь района сложена метаморфизованными песчано–глинистыми отложениями рифея, объединяемыми в Максютковский литолого–стратиграфический комплекс. Становление общей структуры района связывается с длительными дислокационными процессами приразломной зоны ГУГР, сопровождаемыми разнотипным метаморфизмом вмещающих толщ. Развитие кварцевой минерализации обоснованно параллелизуется с метаморфическими преобразованиями этих толщ (В. И. Ленных, 1963 г.). Образование жил

с гранулированным кварцем связывается с глубинным диафторезом глаукофан-сланцевой фации, наложившимся на регионально метаморфизованные толщи. Формирование жил с прозрачным рекристаллизованным и молочно-белым кварцем рассматривается в связи с приразломным зеленосланцевым диафторезом. С поздними стадиями последнего связывается и рассеянная хрусталеносная минерализация.

Повышенная стерильность жильного кварца, характерная для всего района, рассматривается как следствие специфичных стресс-условий зоны ГУГР (Г. И. Страшненко, 1988 г.). Локализация жильных полей связывается с формированием брахиантиклинальных структур, узлов развития магматогенных тел, осложняющих ГУГР зон дислокаций, в целом толщи Максютовского комплекса (В. В. Мельник, Г. И. Страшненко, 1990 г. и др.). В локальном плане обращалось внимание на тесную связь прозрачного кварца с зонами дислокаций и гранат-мусковитовым сланцами (В. Г. Черемичын, 1989 г.).

Более детальное изучение условий локализации кварцевых жил (Ю. А. Шатнов, 1998–2000 г.), с акцентом на особо чистое кварцевое сырье, позволило конкретизировать локальные критерии их размещения в границах Сакмарского района.

В качестве оценочных параметров жильного кварца рассматривались главные характеристики, определяющие возможные направления его промышленного использования — уровень прозрачности ( $T$ , %) и содержание основных загрязняющих примесей (Al, Na, K и Ca). В результате проведенных исследований в локализации разных типов кварцевых образований достаточно четко определилась ведущая роль литолого-стратиграфического фактора. На приведенной диаграмме (рис. 1) однозначно подтверждается связь с гранат-кварц-мусковитовыми и кварц-мусковитовыми сланцами юагузинской свиты Максютовского комплекса исключительно объектов с гранулированным и высокопрозрачным рекристаллизованным кварцем («баракальского» типа). Последний, как правило, крупнозернистый светло-серый, часто

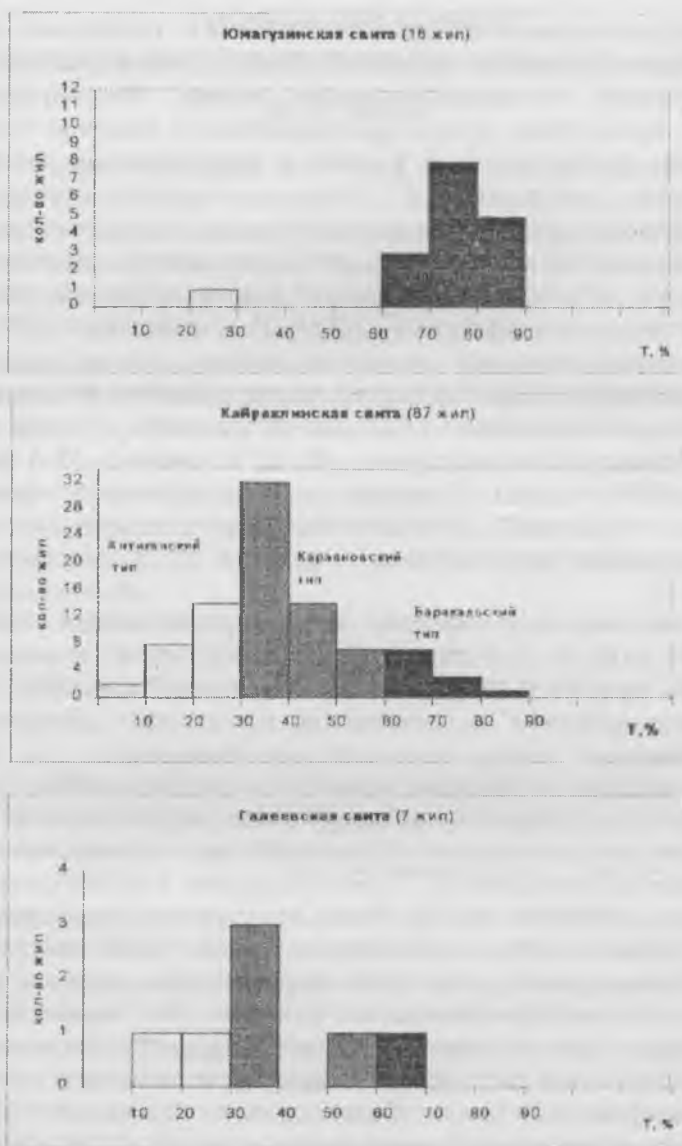


Рис. 1. Уровень прозрачности кварца в жилах различных свит Максютского комплекса.

— с полосчатой или сетчатой текстурой, высокопрозрачный ( $T$  до 85 %). Им сложены эталонные для типа объекты Ново-Троицкого поля — жилы № № 2376, 23766, 725, 2362 и др. Частично кварц «баракальского» типа локализуется в толщах кайраклинской свиты — отмечен в 11 жилах из 87 объектов с изученным светопропусканием кварца. При этом он тяготеет так же к пластам крупно-средне-чешуйчатых кварцево-сланцевых (жилы № № 325, 327, 328) и графит-кварцево-сланцевых (жилы № № 335, 340, 570, 2343). В разрезе галеевской свиты зафиксирована лишь одна жила с кварцем повышенной прозрачности (№ 220).

В породах кайраклинской и галеевской свит резко преобладают жилы с полупрозрачным («караяновский» тип) и непрозрачным («антиганский» тип) кварцем, развивающиеся примерно в равных количественных соотношениях. Масштабы этих кварцево- жильных образований существенно превосходят наблюдаемые среди жил «баракальского» типа — отдельные объекты достигают длины 300—400 м, при мощности в десятки метров (Верхне-Галеевская зона).

Влияние литолого-стратиграфического фактора проявляется и в отношении примесного состава жильного кварца. При высокой прозрачности и минералогической чистоте жильной породы кварц юмагузинской свиты характеризуется более высоким содержанием ЭП. Так, из 12 лабораторно опробованных жил этой свиты только жилы № 2362 и № 250 сложены кварцем, по содержанию Al, Na, K и Ca полностью соответствующим КПХЧ. В то же время из 9 жил с прозрачным кварцем из других свит Максютковского комплекса 5 жил соответствуют этим параметрам (Al < 10 ppm; Na, Ca и K < 3 ppm). И в целом кварц кайраклинской свиты характеризуется повышенной стерильностью — более 79 % жил сложены кварцем с содержанием Al < 6 ед., 30 % — < 3 ед.; 50 % — с содержанием Na и K < 4 ед.; 23 % — < 2 ед. При этом минимальными содержаниями Al отличаются жилы «антиганского» типа, при их относительно высокой насыщенности Na. Кварц «караяновского» типа наиболее чист в отношении совокупности основных загрязняющих

примесей (Al, Na, K, Ca) — типу КГО-3 и высшему сорту КПХЧ соответствует кварц 18 % опробованных жил.

Более детальное рассмотрение условий залегания жильных тел показывает тенденцию к повышению чистоты кварца (по крайней мере в отношении Al) в случае их локализации в углистых (графитосодержащих) породах. Это характерно для жил и в породах кайраклинской, и в толще юмагузинской свиты.

Влияние *структурных факторов* на качественные характеристики жильного кварца рассматривалось на примере объектов кайраклинской свиты. На имеющейся геологической карте Ново-Троицкого поля (Черемичын В. Г., 1987 г.) достаточно четко выделяются локальные антиклинальные, синклинальные и моноклиналильные структуры, а также переходные зоны между первыми и вторыми. Распределение типов кварца по положению в этих структурах проявляется (рис. 2) в следующем плане. Кварц «баракальского» типа почти однозначно связывается с антиклинальными (брахи-антиклинальными) осложнениями вмещающих толщ (свит). Для кварца «караяновского» типа намечается лишь слабая тенденция к концентрации в антиклиналях, с достаточно равномерным развитием и в структурах других типов. Непрозрачный кварц («антиганский» тип) локализуется преимущественно в моноклиналино залегающих толщах (до 60 % опробованных жильных тел).

Вне зависимости от типа кварца жилы с минимальной насыщенностью Al ( $< 3 \cdot 10^{-4}$  %) тяготеют к моноклиналильным зонам (58 % всех подобных образований). Относительно повышенные содержания Na и K характерны для жил в антиклинальных осложнениях и моноклиналях. Большая часть жил «караяновского» типа с минимальной насыщенностью кварца Na ( $< 2 \cdot 10^{-4}$  %) сконцентрирована в синклиналильных участках.

Распределение кварцевых жил, в том числе с различными качественными характеристиками кварцевого субстрата, относительно *разломных структур* рассматривалось по отношению к диагональным (СВ) зонам дислокаций. В. В. Мель-

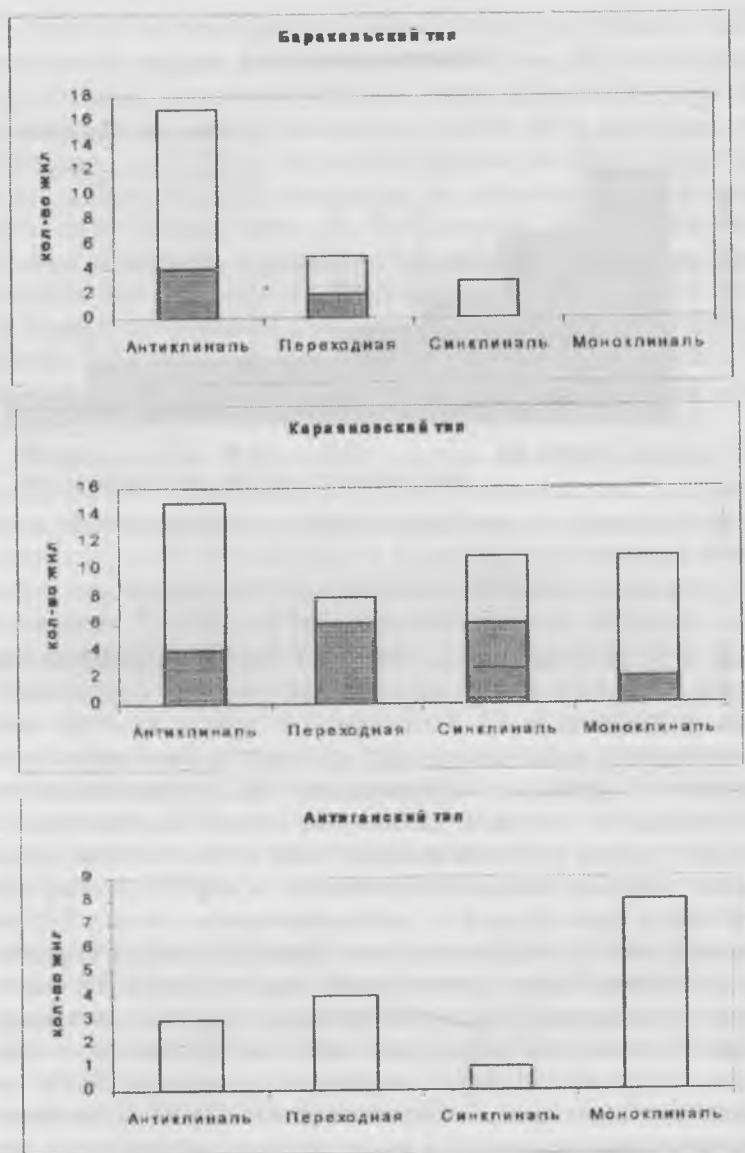


Рис. 2. Размещение кварцевых жил с ОЧК в локальных структурах (в том числе с типом КГО-3).



**Рис. 3.** Распределение жил Караяновского типа относительно диагональных разломов

ником и Г. И. Страшненко (1990 г.) они определяются как дифференцированные разрывные нарушения, преимущественно допалеозойского заложения. В целом прямой пространственной связи кварцевых жил или каких-либо групп (типов) с данными структурами не устанавливается. Опосредованно эта связь намечается только для высокопрозрачного кварца («баракальский» тип) и жил с гранулированным кварцем, концентрирующихся в породах юагузинской свиты (тяготеющей к дислокационным зонам). Не устанавливается (за пределами юагузинской свиты) корреляции и большей части качественных характеристик жильного кварца с положением жил относительно диагональных нарушений. Исключение составляют наиболее чистые (по содержанию Al) разности кварца «караяновского» типа. Более половины жильных тел с содержанием Al < 5 · 10<sup>-4</sup> % концентрируется в интервале до 0.5 км от оси разломных зон, и развитие жил с повышенной чистотой кварца в отношении Al постепенно сокращается с удалением от разломов (рис. 3).

Анализ соотношения кварцевых жил с дорудными *магматогенными телами* (эклогиты, метадиабазы, серпентиниты и др.) показал пространственную связь жильных тел с экзо-контактовыми зонами последних. Более 60 % жил залегает в интервале до 0.75 км от магматогенных тел, без существенного избирательного контроля по отношению к какому-либо типу кварца (рис. 4). Проявляется лишь слабо выраженная тенденция к развитию кварца с минимальным содержанием Na (< 2 ед.) на удалении от магматитов — более 90 % жил с указанной характеристикой локализуется за пределами 0.5-километрового приконтактового интервала. Подобная тенденция отмечается и для разностей кварца, обогащенных Са.

Определенная корреляция состава жильного кварца устанавливается с *морфологическими особенностями* кварцевых жил. На эмпирическом уровне намечается вывод о принадлежности наиболее важных в практическом отношении объектов к секущим или диагонально-секущим жильным образованиям. К этой группе относятся жилы типовых месторождений Сакмарского района (Ново-Троицкого и Караяновского), а также большая часть перспективных в отношении ОЧК жил других полей (рис. 5). В согласных жилах преобладающим является кварц с худшими качественными характеристиками. Другая тенденция — относительный рост содержаний ЭП в кварце более крупных, как правило — более мощных жильных тел. Для крупных жил, сложенных прозрачным кварцем, устанавливается повышение содержаний Fe, Ti, Al, в меньшей мере — Са и Mg. При этом проявляется устойчивая прямая корреляция мощности жил и содержаний Al и Fe. В жильных телах с преобладанием полупрозрачного кварца с увеличением размеров жил намечается рост содержаний Са, К, Na, Li и Al (данные Н. Н. Пестрикова, 2000 г.). При этом разброс содержаний загрязняющих примесей в кварце наиболее крупных жил обычно превосходит расхождение содержаний в кварце разрозненных более мелких тел. Так, стандартное отклонение содержаний Al в кварце жилы № 2376 Ново-Троицкого месторождения со-

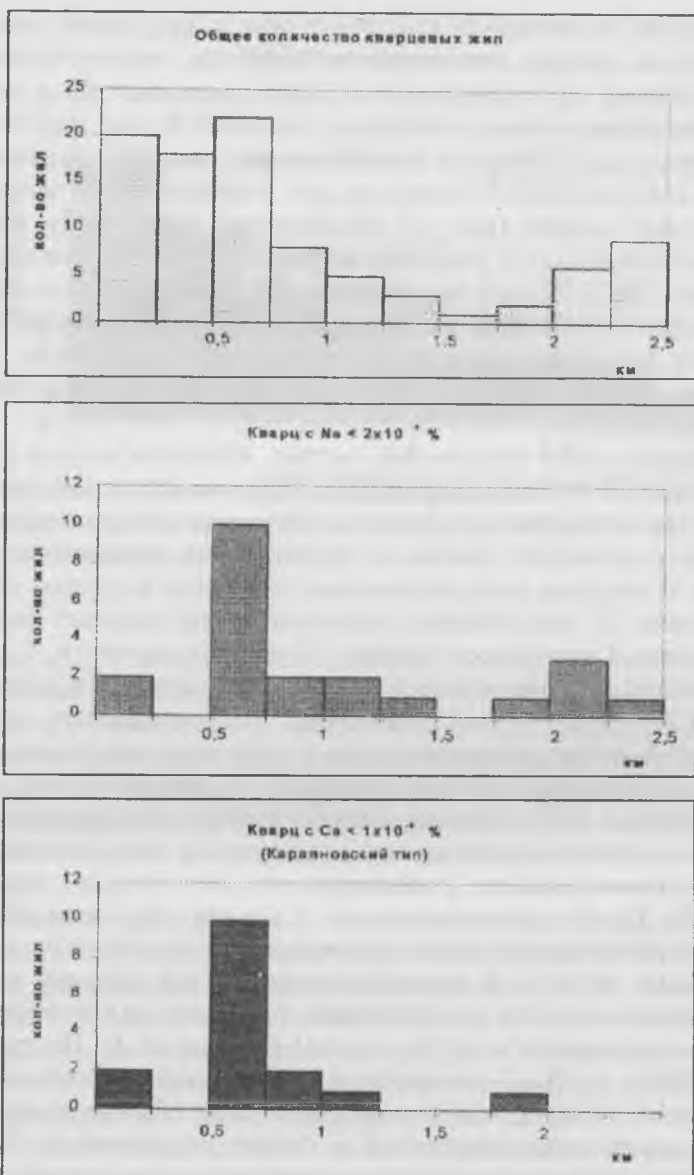
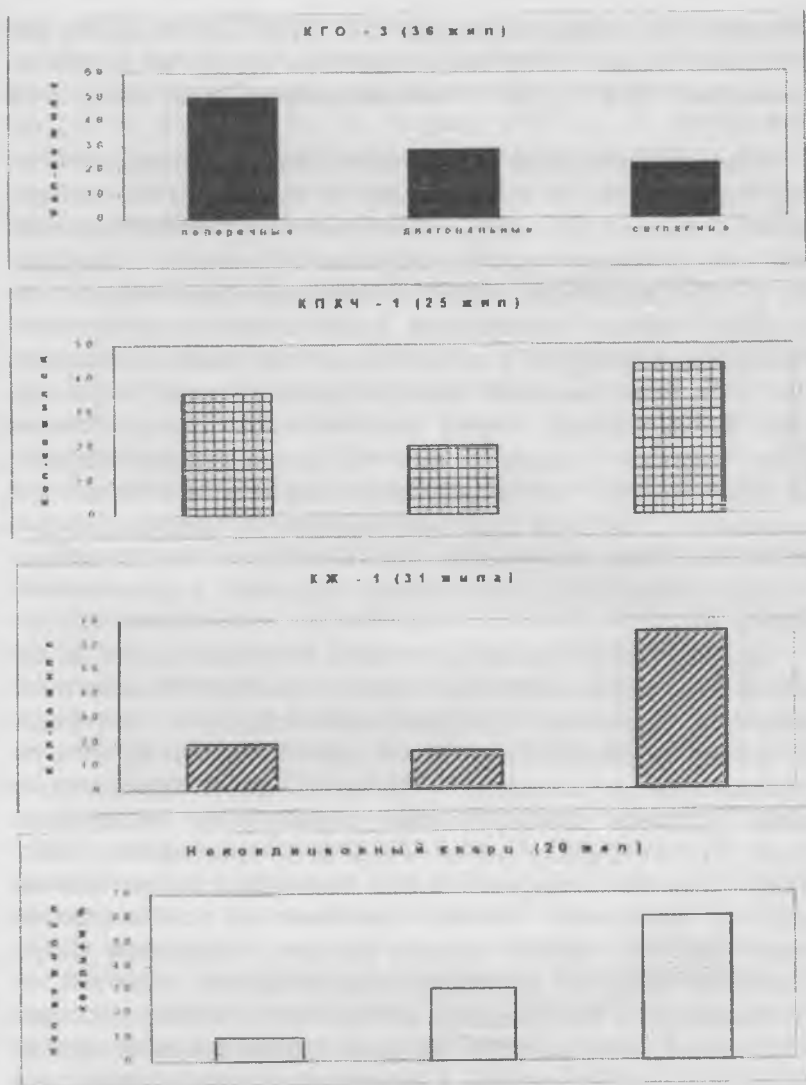


Рис. 4. Распределение кварца относительно магматогенных тел.



**Рис. 5.** Распределение типов кварца по жилам различной структурной ориентировки.

ставляет (по разным оценкам) 45.0–67.4 %, в то время как для более мелких тел (совокупность из 15 объектов) оно не превышает 32.4 %; К — соответственно 48.6–83.6 % и 17.8 %.

Общая повышенная стерильность жильного кварца Сакмарского района (по крайней мере в отношении Al) закономерна в связи с его приуроченностью к «стрессовой линейной зоне развития эклогит–глаукофан–сланцевого комплекса» (Г. И. Страшненко, 1988 г.). «Высокое давление и относительно низкая температура кристаллизации затрудняют вхождение алюминия в кристаллическую решетку кварца». При этом более высокий температурный уровень ретроградного метаморфизма пород юмагузинской свиты (скорее всего мусковит–альмандиновая субфация эпидот–амфиболитовой фации) определил более высокую насыщенность связанных с ней жил этой компонентной, с преобладающим развитием более стерильного по Al кварца в низкотемпературных (зеленосланцевая фация) условиях кайраклинской свиты.

Однако данные различия в процессе образования могли обеспечить дифференциацию кварца главным образом в отношении содержания Al. «Доведение» кварцевого материала до уровня стерильности высшего сорта КПХЧ по другим составляющим (в частности — Na и K) могло определиться лишь другими специфичными параметрами вмещающих толщ. Эту специфику могли обеспечить повышенные содержания углистого материала в отдельных фрагментах Максютовского комплекса. На это указывает и преобладающая связь наиболее чистого кварца именно с породами кайраклинской свиты (с максимальным развитием углистой составляющей), и его развитие внутри свиты непосредственно в углистых породах. При высокой адсорбционной способности углистого вещества, в условиях проявляющегося при метаморфогенном рудообразовании «фильтрационного эффекта» (В. С. Соболев, В. В. Ревердатто, 1970 г.), закономерно своеобразное очищение рудоотлагающих растворов и образуемого за их счет кварцевого субстрата. В особенности

это могло относиться к Na и K, в отношении которых (как обычных примесных элементов) барьерные и средообразующие функции органогенного вещества проявляются постоянно (Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, 1991 г.). В наибольшей степени данный эффект выражен в верхах разреза, куда поступают относительно стерилизованные в процессе фильтрации растворы. С этим, скорее всего, связана локализация наиболее чистого кварца разных типов на удалении от положительных структур. В антиклиналях, наоборот, обнажаются низы фильтрующих толщ, в которых из-за длительных реакционных воздействий эффект стерилизации растворов проявляется в ограниченных масштабах. Влияние углистого вещества на чистоту жильного кварца отмечалось и на других кварцево-жильных объектах Урала (Г. И. Крылова, 1998 г.), где установлено закономерное снижение содержаний ЭП в кварце углесодержащих толщ как минимум на 10–20 %.

Влияние зон повышенных дислокаций («диагональные разломы») в качестве дополняющих факторов развития кварца повышенной чистоты (по Al) может быть обусловлено более резким проявлением в них регионального «стресс-фактора». Различия в уровне избыточного давления в контурах этих зон и в более «спокойных» межразломных блоках определяют, видимо, и разный уровень развития в кварце этой загрязняющей примеси.

В то же время закономерно обогащение метаморфогенных растворов и образующегося за их счет кварца Na и Ca, являющимися одними из основных и наиболее подвижных компонентов в зонах магматогенных пород основного состава. Этим фактором может быть обусловлено снижение количества жил с высокочистым кварцем в экзоконтактных интервалах магматогенных тел. Хотя в целом эти интервалы, приуроченные к границам разнотипных пород и усиливающие гетерогенность вмещающей среды, более благоприятны для образования жильных тел различных типов.

Намечающиеся зависимости состава кварца от ориентировки и размеров жильных образований определяются, скорее всего, конкретными условиями преобразования кварце-

вого субстрата на этапе его метаморфизма. По данным С. К. Кузнецова (1998 г.) в жилах согласного залегания, в условиях всестороннего сжатия, максимально проявляются пластические деформации, обуславливающие объемную грануляцию кварца. В секущих жилах преобладают, при односторонней ориентировке напряжений вдоль жильных тел и образований «теней давления» (по В. С. Макарову, 1999 г.), линейные деформации, параллельные контактам жил, сопровождающиеся рекристаллизацией кварцевого материала. Возникающие в этом случае дислокации, особенно — при длительном напряженном состоянии среды и низких температурах, способствуют выносу и механических, и структурных примесей (в первую очередь Al). Естественно, максимальным деформациям подвергается кварц маломощных жил, что может обусловить и более высокий уровень переработки (природной очистки) этого материала.

Полученные данные по локальному контролю качества жильного кварца могут способствовать более целенаправленному ведению ГРП на площади полей Сакмарского района. Контролирующие минерализацию факторы геометризованы в контурах жильных полей, и по их сочетанию возможен локальный прогноз качества кварцевого сырья и ориентировка работ на объекты с заранее заданными его характеристиками.

### Список литературы

1. Бутин В. В., Алексеев А. А., Гревцова А. П. К вопросу о времени проявления метаморфизма высоких давлений на Урале // Сб. «Геология метаморфических комплексов Урала». Свердловск: изд. УПИ, 1976. Вып. 127., С. 61—65.
2. Крылова Г. И. Типоморфные характеристики безрудных кварцевых образований в углеродистых толщах // Сб. «Углеродсодержащие формации в геологической истории» (тезисы докладов). Петрозаводск, 1998. С. 54.
3. Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. С.—Иб.: Наука, 1998. С. 203.

4. *Лешиньх В. И.* Петрография, особенности метаморфизма и абсолютный возраст пород Максютинского комплекса (Ю. Урал) // Труды I Уральского петрографического совещания. Св., 1963.
5. *Страшенико Г. И.* Критерии прогнозирования метаморфогенных месторождений жильного кварца // Сб. «Метаморфогенная металлогения Урала». Свердловск: изд. УО АН СССР, 1988. С. 136—137.
6. Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970. С. 289—292.
7. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основные закономерности геохимии черных сланцев. Сыктывкар: Геонаука, 1991. С. 108.

## ПРОГНОЗНО-МИНЕРАГЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРРИТОРИИ РОССИИ НА АПОУЛЬТРАМАФИТОВОЕ КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

*В. С. Полянин, Т. А. Полянина*

Месторождения цветных камней локализованы в ультрамафитах дунит-гарцбургитовой, дунит-клинопироксенит-габбровой и щелочно-ультраосновной (центральных интрузий щелочных и ультраосновных пород калиевого и натриевого рядов) формаций. Особое место в минерагении связанных с ультрамафитами цветных камней занимает дунит-гарцбургитовая формация, входящая в состав офиолитовых и метаофиолитовых комплексов складчатых областей и вмещающая месторождения изумруда, благородного корунда, хризоберилла, демантоида, хризолита, жадеита, нефрита, везувианита, хризопраза, ксонотлита, благородного змеевика и лиственитов. Меньшей продуктивностью характеризуются дунит-клинопироксенит-габбровая (демантоид) и щелочно-ультраосновная (хризолит и хромдиопсид) формации. Значение других формационных типов ультрамафитов (перидотит-пироксенитовый, перидотит-пироксенит-норитовый, габбро-верлитовый, дунит-пироксенитовый и др.) в минерагении цветных камней остается не до конца выясненным.

В России созданы масштабные сырьевые базы (МСБ) изумруда, демантоида, хризолита, хромдиопсида, жадеита и нефрита, балансовые запасы благородного корунда характеризуются небольшой величиной, хризоберилла и хризопраза — отсутствуют. Государственным балансом полезных ископаемых Российской Федерации по состоянию на 01.01.2000 г. учитываются 26 месторождений цветных камней, пространственно и генетически связанных с ультрамафитовыми комплексами. Из их числа лишь 7 месторождений относится к разрабатываемым (Малышевское и им. Крупской месторождения изумруда, Инаглинское — хромдиопсида, Борусское — жадеита, Оспинское, Зун-Оспинское, Горлыкгольское — нефрита). В 1997—2000 гг. добыча производилась лишь на двух (Борусском и Оспинском) месторождениях. Таким образом, степень востребованности МСБ апоультра-

мафитового камнесамоцветного сырья весьма низкая. Связано это, в первую очередь, с действующей в настоящее время в России фискальной системой налогообложения.

В 1993—1996 гг. в ЦНИИгеолнеруд совместно с РГУ «Кварцсамоцветы» (К. К. Атабаев, Е. Я. Киевленко и др.) выполнялись исследования, посвященные оценке минерагенического потенциала ультрамафитовых комплексов России на цветные камни.

В основу количественной прогнозно-минерагенической оценки ультрамафитовых комплексов территории России, входящих в состав офиолитовой ассоциации, на цветные камни положен принцип подобия, базирующийся на определении степени сходства геологических и минерагенических характеристик хорошо изученных (эталонных, вмещающих промышленные месторождения) и оцениваемых минерагенических подразделений одного нерархического уровня.

Основным инструментом прогнозирования послужили сформулированные ведущими исследователями месторождений цветных камней (Е. Я. Киевленко, Г. Д. Аеров, И. В. Коваленко, Р. С. Замалетдинов, А. П. Секерин, А. В. Татаринев и др.) прогнозные критерии оценки ультрамафитов на камнесамоцветное сырье, дополненные новыми положениями об общей минерагенической специализации, особенностях размещения, вещественного состава, истории минеральных преобразований и структуры массивов камнесамоцветоносных ультрамафитов, суммированными в разработанной одним из авторов минерагенической классификации офиолитов [Полянин, 1994 г.].

Определение принадлежности изучаемых площадей развития офиолитов к тому или иному минерагеническому типу или типам и выделение на этой основе потенциально рудоносных офиолитовых полей (массивов) базируется на комплексе минерагенических (наличие месторождений и проявлений полезных ископаемых) и/или геологических характеристик, свойственных основным минерагеническим типам офиолитов. В табл. 1 приведены основные геологические характеристики эталонных офиолитовых полей (мас-

Геологическая характеристика и критерии выделения минерагенических типов офиолитов

Минерагенические типы и подтипы офиолитов	Формационный состав офиолитовой ассоциации	Рудовмещающие формации	Фации метаморфизма офиолитов	Масштабы проявления/формационная принадлежность ассоциирующих гранитоидов	Площадь (размеры в плане и на глубину) развития рудовмещающих формаций, км <sup>2</sup>	Первичный состав пород, слагающих рудовмещающие формации	Степень серпентинизации ультрамафитов/минеральные ассоциации метаморфизированных пород	Состав дайкового комплекса/высокобарических пород	Примеры эталонных рудоносных офиолитовых полей
Нефрит-жадеит-хромитовый	ДГ, ДГ+НБ, ДГ+НБ+Г, ДГ+Г	ДГ	ЗС+ ЭГ	не проявл.	n×100— n×1000	ВМГ+Д, ГБ, ДК	неполная/ Л <sub>1</sub> , А <sub>2</sub> , ОА	РК, /Э, Ж	Рай-Изское (Полярный Урал)
Хризопраз-бентонит-магнетит-железо-кобальт-никелевый	ДГ, ДГ+НБ, ДГ+НБ+Г	ДГ	ЗК, ЗС	от слабого до широкого проявл.	n×10— n×1000	ВМГ, ГБ, Д	полная, неполная/ Л <sub>1</sub> , Л <sub>2</sub> , ЛАХ, ЛХ (субстрат)		Буруктаьское (Южный Урал)
Изумрудно-редкометалльный	ДГ, ДГ+НБ	ДГ	ЗС, А	широкое проявл./ГР	n×0.1— n×10	ВМГ, ГБ, Д	полная/А <sub>2</sub> , ОА, ОТ, Ф	Гр/не проявл.	Изумрудные копи (Средний Урал)
Жадеит-хризотил-асбест-рутутный	ДГ	то же	ЗС, ЭГ		n×1— n×10	нет данных	полная/Х, ЛС	Э, Ж	Нью-Идрия (пояс Береговых хребтов, США)

Таблица 1. Продолжение

Минерагенические типы и подтипы офиолитов	Формационный состав офиолитовой ассоциации	Рудовмещающие формации	Фации метаморфизма офиолитов	Масштабы проявления/формационная принадлежность ассоциирующих гранитоидов	Площадь (размеры в плане и на глубину) развития рудовмещающих формаций, км <sup>2</sup>	Первичный состав пород, слагающих рудовмещающие формации	Степень серпентинизации ультрамафитов/минеральные ассоциации метаморфизированных пород	Состав дайкового комплекса/высокобарических пород	Примеры эталонных рудоносных офиолитовых полей
Хризолит-талк-нефрит-хризотил-асбестовый	ДГ	ДГ	ЗС	то же	$n \times 10 - n \times 100$	ВМГ	неполная/ Л <sub>1</sub> , Л <sub>2</sub> , А <sub>2</sub> , ЛАХ, ОА, ТК	РК/не прояв.	Китойское, Харанурское (Восточный Саян)
Нефрит-хризотил-асбестовый	то же	ДГ	ЗС <sub>1</sub>	не прояв. - слабое проявл.	$n \times 10 - n \times 100$	ВМГ, ВМГ + Д	неполная/ Л <sub>1</sub> , Л <sub>2</sub> , ЛАХ, А <sub>2</sub>	Гб, РВ, РК/не прояв.	Иджимское (Западный Саян)
Жадит-хризотил-асбестовый	то же	ДГ	ЗС <sub>2</sub> +ЭГ	умеренное проявл.	то же	ВМГ, Д	неполная/ ЛАХ, ОА, О, ТК	не прояв./ Э, Ж	Борусское (Западный Саян)
Нефритовый А — ювелирного и поделочного нефрита Б — поделочного нефрита	ДГ, ДГ+НБ, ДГ+НБ+Г, ДГ+Г то же	ДГ ДГ	ЗС ЗК-ЗС	не проявл. то же	$n \times 1 - n \times 10$ $n \times 10 - n \times 100$	ВМГ, Д ВМГ, Д, ДК	полная/ А <sub>2</sub> , ОА полная/ Л <sub>1</sub> , А <sub>2</sub>	РК/ не прояв. РК/не прояв.	Хамархудинское, Хангарульское (Бурятия) Стан-Таскыльское (Зап. Саян)

Таблица 1. Окончание

Минерагенические типы и подтипы офиолитов	Формационный состав офиолитовой ассоциации	Рудовмещающие формации	Фашии метаморфизма офиолитов	Масштабы проявления/формационная принадлежность ассоциирующих гранитоидов	Площадь (размеры в плане и на глубину) развития рудовмещающих формаций, км <sup>2</sup>	Первичный состав пород, содержащих рудовмещающие формации	Степень серпентинизации ультрамафитов/минеральные ассоциации метаморфизированных пород	Состав дайкового комплекса/высокотемпературных пород	Примеры эталонных рудоносных офиолитовых полей
Жадеитовый А — ювелирного и ювелирно-поделочного жадеита	ДГ, ДГ+НБ, ДГ+НБ+Г, ДГ+Г	ДГ	ЗС +ЭГ	не проявл.	n×10— n×100	ВМГ, Д, ДК	неполная/ Л, А <sub>2</sub> , ОА	Э, Ж	Итмурунды (Казахстан)
Б — поделочного жадеита	то же	ДГ	ЗС +ЭГ	то же	то же	то же	неполная и полная/Л, А <sub>2</sub>	Э, Ж	Тхачское (Сев. Кавказ)
Демантоидоносный	то же	ДГ	ЗК, ЗС	то же	n×1— n×10	ГБ, Д, ДК	А <sub>2</sub>	Гб	Коркодинское (Урал)

**Примечания.** Подчеркнуты геологические характеристики, определяющие принадлежность офиолитов к данному минерагеническому типу.

**Геологические формации:** ДГ — дунит-гарцбургитовая, Г — габбровая и габбро-диабазовая, НБ — натриевых базальтов, ГДП — габбро-диорит-плаггиогранитная, ГП — габбро-плаггиогранитная, ГДГД — габбро-диорит-гранодиоритовая, ТГД — тоналит-гранодиоритовая, ГР — гранит-лейкогранитовая.

**Фашии метаморфизма:** ЗК — зеленокаменная, ЗС — зеленосланцевая (ЗС<sub>1</sub> — мусковитовая, ЗС<sub>2</sub> — биотитовая субфашии), А — амфиболитовая, ЭГ — эклогит-глаукофансланцевая.

**Породы:** ГБ – гарцбургиты, ВМГ – высокомагнезиальные гарцбургиты (содержание энстатита 5–15 %), Д – дуниты дунит–гарцбургитовых комплексов, Д<sub>1</sub> – дуниты дунит–верлит–клинопироксенитовых комплексов, ДК – дуниты, верлиты и клинопироксениты, Л – лерцолиты, Г – габбро, Н – нориты, ДБ – диабазы, ДБП – диабазовые порфириты, Др – диориты, Гб – габброиды, Тр – троктолиты, Гр – гранитоиды, РВ – родингиты везувиановые и гранатовые, РК – родингиты кварц–клиноцоизит–диопсидовые, С – спессартиты.

**Минеральные ассоциации метаморфизованных ультрамафитов и мафитов:** Л<sub>1</sub> – лизардитовая мелкопетельчатая, Л<sub>2</sub> – лизардитовая крупнопетельчатая, ЛХ – лизардит–хризотиловая, ЛАХ – лизардит–антигорит–хризотиловая, Х – хризотиловая с продольно–волоконистым хризотилом, А2 – антигоритовая (перекристаллизованных серпентинитов), ОА – оливин–антигоритовая, О – оливиновая апосерпентинитовая, ОТ – оливин–тальковая, ТК – тальк–карбонатная, Т – тальковая, ЛС – листовенитовая. АТК – антофиллит–тальк–карбонатная, КХС – кварц–хлорит–серицитовая, ХСК – хлорит–серицит–кварцевая, ХЭАТ – хлорит–эпидот–актинолит–тальковая, Хл – хлоритовая, Б – биотитовая, В – вермикулитовая, Ф – флогопитовая.

сивов), принадлежащих основным камнесамоцветоносным минерагеническим типам.

В качестве основы при разработке минерагенической типизации площадей развития рудоносных офиолитов и проведении минерагенического районирования территории России на цветные камни использована созданная ранее для целей районирования асбестоносных площадей в ультрамафитах (в том числе входящих в состав офиолитовой ассоциации) классификация [Золоев, Полянин и др., 1983 г.]

Анализ закономерностей размещения месторождений полезных ископаемых (в том числе цветных камней) в офиолитах, особенностей локализации и группировки тел, сложенных офиолитами, в геологических структурах различного ранга и структурного положения позволил авторам подразделить рудоносные (и камнесамоцветоносные) площади в офиолитах на следующие минерагенические категории: минеральное месторождение в офиолитах — минерагеническое (рудоносное) офиолитовое поле (узел) — минерагеническая (рудоносная) офиолитовая зона (район) — минерагенический (рудоносный) офиолитовый пояс (область) — минерагеническая (рудоносная) офиолитовая провинция. В табл. 2 дана краткая обобщенная характеристика основных минерагенических категорий и единиц рудоносных офиолитов.

Оценка прогнозных ресурсов камнесамоцветного сырья категорий  $P_3$  и, частично,  $P_2$  по перспективным на изумруд, демантоид, жадеит и нефрит районам и полям выполнена на основе общих принципов и методических приемов [И. Е. Бляхман, Г. С. Гуревич, 1998 г.] с использованием рассчитанных авторами величин удельной продуктивности, характеризующих эталонные площади различного иерархического уровня (зоны, поля, месторождения).

В табл. 3, 4 приведены значения величин удельной продуктивности для месторождений нефрита и жадеита, а также для нефритоносных и жадеитоносных площадей более низкого порядка (полей, зон).

Как видно из табл. 3, 4, величина удельной продуктивности минерагенических единиц одного ранга (зона, поле,

Таблица 2

## Минерагенические категории рудоносных площадей в офиолитах

Минерагенические категории рудоносных площадей	Геологические эквиваленты минерагенических подразделений	Примеры рудоносных площадей
Минерагеническая рудоносная офиолитовая провинция	Складчатая область, система, вмещающая офиолитовые пояса и массивы, принадлежащие нескольким или многим минерагеническим типам	Южно-Сибирская хромито-хризотил-асбест-жадеит-нефрит-ртутоносная провинция
Минерагенический рудоносный офиолитовый пояс (область)	Региональные офиолитовые пояса (группы поясов) или площади развития гнейсово-мигматитовых (вмещающих метаофиолиты) комплексов, локализованные в пределах одной структурно-формационной зоны и/или маркирующие ее границы с соседней и вмещающие офиолиты нескольких минерагенических типов	Жадеит-нефрит-тальк-золото-хромитоносный пояс зоны Главного Уральского глубинного разлома; тальк-антофиллит-асбест-корунд-вермикулит-изумруд-бериллиеносный метаофиолитовый пояс Восточно-Уральского поднятия
Минерагеническая рудоносная офиолитовая зона (район)	Офиолитовые пояса, их части, изолированные крупные блоки, сложенные гнейсово-мигматитовыми (с метаофиолитами) комплексами, локализованные в пределах одной структурно-формационной подзоны и вмещающие офиолиты, принадлежащие нескольким или одному минерагеническим типам	Куртушибинская нефрит-хризотил-асбестоносная зона, Сысертско-Ильменогорский тальк-антофиллит-асбест-корунд-изумрудно-бериллиеносный район

Таблица 2. Окончание

Минерагенические категории рудоносных площадей	Геологические эквиваленты минерагенических подразделений	Примеры рудоносных площадей
Минерагеническое рудоносное офиолитовое поле (узел)	Локальные, ограниченные от вмещающих комплексов разрывными нарушениями, геологические тела (массивы), сложенные офиолитами, относящимися к одному минерагеническому типу офиолитов	Куртушибинское нефрит-хризотил-асбестоносное поле, Джетыгаринское нефрит-золото-тальк-хризотил-асбестоносное поле, Борзовское корундоносное поле
Минеральное месторождение	Площади развития промышленных рудных тел (залей) одного (реже нескольких) полезных ископаемых, локализованные обычно в одном из членов офиолитовой ассоциации (ультрамафитах, габброидах, вулканитах, метаультрамафитах и др.), реже в пограничных между ними участках	Оспинское месторождение нефрита, Баженовское месторождение хризотил-асбеста, Алапавское месторождение режикит-асбеста

месторождение) отлична для объектов одного и того же геолого-промышленного типа, принадлежащих различным минерагеническим типам офиолитов. Последнее лишний раз подчеркивает важность проведения исследований по определению минерагенической принадлежности офиолитов.

Оцененные с использованием коэффициентов удельной рудоносности прогнозные ресурсы категории  $P_3$  по ряду перспективных на изумруд, демантоид, нефрит и жадеит площадей учтены Балансом прогнозных ресурсов цветных камней по состоянию на 01.01.1998 г.

Таблица 3

## Удельная продуктивность эталонных нефритонесных площадей

Минералогический тип офиолитов	Эталонная зона (1), поле (2), месторождение (3)	Площадь ультрамафитов в контурах эталонной площади, км <sup>2</sup>	Запасы сортового нефрита по эталонной площади, т	Удельная продуктивность эталонной площади, т/км <sup>2</sup>
Нефрит-хризотил-асбестовый	1. Куртушибинская	460	470	1
	2. Куртушибинское	80	470	5.9
	3. Куртушибинское	9	470	52.3
Нефритовый	1. Северо-Джидинская	38.7	1193	30.8
	2. Хангарульское	3	156	52
	2. Хамаргудинское	9	880	97.7
	2. Харгантинское	11	157	13.7
	3. Хохюртовское	1.5	12	8
3. Харгантинское	ок. 0.5	157	314	
Нефрит-хризолит-талк-хризотил-асбестовый	1. Восточно-Саянская	241	5780	24
	2. Оспинское	174	5780	33.2
	3. Оспинское	2	4230	2115

Основные результаты минералогического анализа и прогнозной оценки ультрамафитовых комплексов территории России на цветные камни отображены на «Прогнозно-минералогической карте территории России на апоультрамафитовое камнесамоцветное сырье масштаба 1:5 000 000». В результате проведенного анализа на территории России выделено 8 камнесамоцветоносных провинций, вмещающих месторождения апоультрамафитовых цветных камней (Кавказская, Уральская, Алтае-Саянская, Забайкальская, Алдано-Становая, Ниппонская, Ханкайско-Буреинская, Анабаро-

Таблица 4

## Удельная продуктивность эталонных жадеитоносных площадей

Минерогенический тип офиолитов	Эталонная зона (1), поле (2), месторождение (3)	Протяженность эталонной площади, км	Запасы сортового жадеита по эталонной площади, т	Удельная продуктивность эталонной площади, т/пог. км
Жадеит-нефрит-хризотил-асбестовый	1. Борусская	120	2761.7	23
	2. Борусское	32	2761.7	86
	3. Борусское	16	2761.7	173
Жадеитовый	1. Полярно-Уральская	350	753.1	2.2
	2. Сыум-Кеусское	60	753.1	13
	3. Пусьерка	15	753.1	52

Оленекская), и 2 потенциально перспективные (Карело-Кольская, Сихотэ-Алинская провинции). В контурах названных провинций выделены перспективные на цветные камни минерогенические единицы более высокого порядка (районы и поля).

Наиболее перспективными на цветные камни, связанные с ультрамафитами дунит-гарцбургитовой формации, являются Уральская, Алтае-Саянская и Ниппонская провинции. В их пределах выделены следующие перспективные на камнесамоцветное сырье районы и поля.

**Уральская провинция:** Мурзинско-Адуйское, копь Успенского, Мурзинское, Северо-Алапаевское, Западно-Адуйское, Сысертское, Шиловско-Коневское, Кочкарское поля (изумруд); Адуйско-Каменское, Кочкарское, Борзовское, Сысертское, Коневское, Рай-Изское поля (корунд благородный); Нижне-Тагильское, Полдневское, Салдинское (Телянское), Верхне-Нейвинское (Гранево Лог), Уфалейское, Верхне-Тагильское, Салатимское, Восточно-Сыум-Кеуское,

Рай-Изское Центральное, Восточно-Хулгинское поля (демантоид); Западно-Войкаро-Сыңзынское, Западно-Сыум-Кеуское Западные поля (жадеит), Бикьяк-Ишкильдинско-Халиловский район (жадеит и нефрит).

**Алтае-Саянская провинция:** Агульско-Туманшетский, Канский, Бирюсинский районы (изумруд и благородный корунд); Восточно-Оспинское поле (изумруд); поля горы Северной-Зеленой и горы Чемодан (корунд благородный); Северо-Борусское (хризолит); Борусский район (жадеит); Восточно-Саянский район (Оспино-Китойское, Дибинское поля), Северо-Саянский, Борусский, Кузнецко-Алатауский, Северо-Салаирский, Теректинский, Южно-Курайский, Западно-Тувинский, Барлыкский и Каахемский районы (нефрит); Чигалсутское и Кашкарет-Александровское поля (демантоид); Дибинское и Харанурское поля (хризолит).

**Ниппонская провинция:** Маметчинское и Куюльское поля (демантоид).

## СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ РОССИИ

*И. В. Коваленко*

Современное состояние минерально-сырьевой базы (МСБ) России определяется 135 месторождениями и 265 проявлениями цветных камней. Из них на группу ювелирных камней падает 32 месторождения и 106 проявлений, ювелирно-поделочных соответственно 62 и 116, а поделочных — 41 и 51. Из анализа количественных соотношений объектов по видам камнесамоцветного сырья (табл. 1) следует, что такие камни как благородный корунд и опал, хромдиопсид, сподумен и хризопраз представлены единичными объектами, а к наиболее распространенным относятся агат, нефрит и яшма. Степень освоенности месторождений на текущий момент такова: 22 месторождения разрабатываются, 6 находятся в стадии подготовки к освоению, 99 — законсервированы и только 8 месторождений разведуются. В группу разрабатываемых попадают месторождения берилла, турмалина, хризолита, хромдиопсида, агата, амазонита, жадеита, лазурита, сердолика, чароита, мраморного оникса и яшмы (по одному месторождению на минеральный вид), а также 2 месторождения родонита, 3 — янтаря и 5 месторождений нефрита. В стадию подготовки к освоению вовлечены месторождения демантоида, лазурита, нефрита и родонита, а в стадию разведки — месторождения демантоида (2), благородного опала, агата (2), нефрита, жада и янтаря. В разряд законсервированных попала большая группа месторождений агата, нефрита, родонита, сердолика, яшмы, а также все месторождения аметиста, граната, корунда, иризирующих полевых шпатов, гагата, змеевика и офикальцита. Из 135 известных месторождений цветных камней на Государственном резерве числятся 78.

Оценка относительного распределения запасов камнесамоцветного сырья по классу камней [1] показала, что из общего их объема ювелирные камни составляют 9 %, ювелир-

Таблица 1

**Количественные соотношения объектов цветных камней  
по их размерности**

Цветной камень	Размерность объектов и количественные соотношения				
	Месторождения				Проявле- ния с оце- ненными ресурсами
	Уникаль- ные	Крупные	Средние	Мелкие	
<b>Ювелирные камни, кг</b>					
	>30 000	30 000— 10 000	10 000— 1000	<1000	
Аметист		2	2	2	6
Берилл			2		13
Демантоид				3	10
Корунд благородный				3	14
Опал благородный			1		1
Топаз			1		
Турмалин		1			13
Хризолит		1	1		14
Хризопраз					2
Хромдиопсид	1				1
<b>Ювелирно-поделочные камни, т</b>					
	>50 000	50 000— 7500	7500— 1000	<1000	
Агат		1	1	13	37
Амазонит		1		1	6
Жадеит			2	1	14
Жад				1	4
Иризирующий полевой шпат		1		2	
Лазурит		2		1	2

Таблица 1. Окончание

Цветной камень	Размерность объектов и количественные соотношения				
	Месторождения				Проявления с оцененными ресурсами
	Уникальные	Крупные	Средние	Мелкие	
<b>Ювелирно-поделочные камни, т</b>					
	>50 000	50 000—7500	7500—1000	<1000	
Нефрит		1	5	9	23
Родонит		2	1	6	7
Сердолик			2	4	7
Халцедон			1	2	13
Чароит	1				
Янтарь	1		1	2	2
<b>Поделочные камни, тыс. т</b>					
		>25 000	25 000—5000	<5000	
Гагат				1	1
Змеевик		4	1	1	15
Оникс мраморный				3	7
Офикальцит		2	1	1	11
Яшма		2	7	14	17

но-поделочные — 29 %, наибольший вес приходится на поделочные — 62 %.

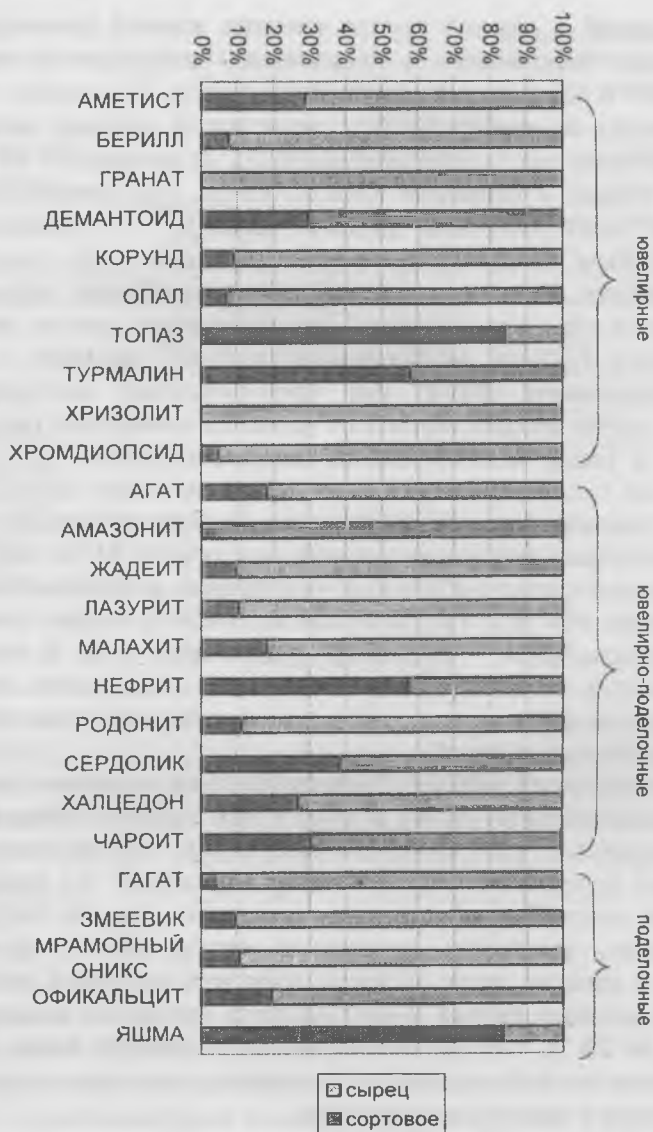
Результаты ранжирования месторождений по объемам запасов кристаллосырья ювелирных камней или сырца ювелирно-поделочных и поделочных камней по категориям В, С, учтенных ГБЗ и неучтенных, т. е. авторских, иллюстрируются табл. 1. При выборе интервалов оценки крупности мес-

торождений в каждой группе цветных камней (ювелирных, ювелирно-поделочных и поделочных) исходили из максимальных и минимальных значений запасов. Последние сопоставлялись по возможности с запасами и годовой добычей аналогичных месторождений мира [2]. В результате по ценности сырья и размерам запасов среди 135 проанализированных месторождений цветных камней 3 — отнесены к уникальным, 20 — к крупным, 29 — средним и 70 — мелким. Оставшиеся 12 месторождений составили группу неранжированных объектов. В этот ранг, например, попали месторождения граната по преимущественному наличию в них коллекционного сырья, все месторождения аметистовых щеток из-за несопоставимости единицы измерения ресурсов ( $\text{дм}^2$ ), а также месторождения непромышленные (с неценными запасами, но обладающие прогнозными ресурсами)

Из анализа размещения запасов по месторождениям разной категории крупности следует, что основу МСБ камнесамоцветного сырья составляют уникальные и крупные месторождения. На них сконцентрировано 85 % общих запасов ювелирных, 78 % — ювелирно-поделочных и 90 % запасов поделочных камней. При значительном количестве мелких месторождений их ресурсы составляют первые проценты от общего объема запасов.

Несомненный интерес представляет соотношение запасов камнесамоцветного сырья и доли в них сортового сырья, иллюстрируемого рисунком. Из него видно, что относительно высокое содержание сортового сырья (более 20 %) характерно для аметиста, демантоида, турмалина, топаза, нефрита, сердолика, халцедона, чароита и яшмы. Доля сортового сырья в запасах агата, жадеита, лазурита, малахита, родонита, мраморного оникса и офикальцита варьирует в пределах от 10 до 20 %, а оставшихся камней составляет ниже 10 %. При этом предельно низкое содержание сортового сырья наблюдается у граната и хризолита.

Как известно [3], одним из ключевых показателей структуры МСБ наряду с крупностью слагающих ее месторождений является соотношение ресурсов по степени их промыш-



**Рис.** Соотношение сортового сырья и сырья по отдельным группам камней.

ленного освоения. С целью выявления этих соотношений ресурсы цветных камней были сгруппированы по запасам, вовлеченным в освоение (разрабатываемые и подготавливаемые к освоению месторождения), пассивным запасам (резервные месторождения) и прогнозным ресурсам. Причем прогнозные ресурсы категории  $P_1$ , достоверность которых достигает 0,8, были выделены отдельно. Результаты полученных соотношений сведены в табл. 2. Из нее следует, что в группе ювелирных камней в промышленное освоение вовлечены только 3 % суммарных ресурсов довольно ограниченного круга самоцветов, в том числе берилла, турмалина, хромдиопсида и хризолита. Основной объем ресурсов (85 %) падает на резервные месторождения. Обращает на себя внимание факт отсутствия в России практически значимых объектов и соответственно запасов сподумена, ограночного граната (за исключением демантоида) и хризопраза. Кроме того, из таблицы видно, что в этой группе самоцветов весьма ограничены объемы прогнозных ресурсов категории  $P_1$  практически всех рассматриваемых ограночных камней, и в основном прогнозные ресурсы представлены слабо подтверждаемыми прогнозными ресурсами категории  $P_2$ ,  $P_3$  и  $P$ .

В группе ювелирно-поделочных камней вовлеченные в освоение суммарные запасы составляют уже 47 % от объема их ресурсов, а пассивные только 5 %. При этом доля прогнозных ресурсов достигает 48 %, из которых прогнозные ресурсы категории  $P_1$  представлены всего лишь 4 %. Характерно, что ресурсы нефрита, родонита и сердолика относительно равномерно соотношены по степени их промышленного освоения. В то время как у амазонита, жадеита, лазурита и янтаря основной объем запасов (до 98 %) вовлечен в освоение и ничтожно малы их пассивные запасы и прогнозные ресурсы.

Ресурсы поделочных камней, главным образом, представлены прогнозными ресурсами категории  $P$ ,  $P_2$  и  $P_3$ , составляющими 94 % от объема всех ресурсов, а в освоение по мере потребности вовлекается около 3 % суммарных запасов змеевика, мраморного оникса, офикальцита и яшмы.

Таблица 2

## Структура сырьевой базы цветных камней

Цветные камни	Степень промышленного освоения, %			
	Запасы		Прогнозные ресурсы	
	Вовлеченные в освоение (разрабатываемые и подготавливаемые к освоению)	Разведанные и оцененные резервных месторождений	Категории Р <sub>1</sub>	Категории Р, Р <sub>2</sub> , Р <sub>3</sub>
<b>Ювелирные камни</b>				
Аметист		38	9	53
Берилл	10	9	6	75
Демантоид		63	11	26
Корунд благородный		2	19	79
Опал благородный		95	3	2
Сподумен				100
Топаз		6		94
Турмалин	10	менее 0.1		90
Хризолит	менее 0.1	98	2	
Хромдиопсид	92		6	2
Суммарно	3	85	<0.1	12
<b>Ювелирно-поделочные камни</b>				
Агат	менее 0.1	4	0.2	95.8
Амазонит	92.4	0.5	0.1	7
Жадит	88	7	2	3
Жад		1	32	67
Иризирующий полевой шпат		39	37	24
Лазурит	95	0.4	0.3	4.3
Нефрит	60	22	8	10
Родонит	28	29	43	
Сердолик	36	24	25	15

Таблица 2. Окончание

Цветные камни	Степень промышленного освоения, %			
	Запасы		Прогнозные ресурсы	
	Вовлеченные в освоение (разрабатываемые и подготавливаемые к освоению)	Разведанные и оцененные резервных месторождений	Категории Р <sub>1</sub>	Категории Р, Р <sub>2</sub> , Р <sub>3</sub>
<b>Ювелирно-поделочные камни</b>				
Чароит	74		26	
Янтарь	98.5	0.2	1.3	
Суммарно	47	5	4	44
<b>Поделочные камни</b>				
Гагат		4	96	
Змеевик	8	0.8	0.2	91
Оникс мраморный	1	4	5	90
Офикальцит	3	1	1	95
Яшма	0.1	1	0.2	98.7
Суммарно	3	1	2	94

Размещение ресурсов цветнокаменного сырья по территории РФ неравномерно и отдельные регионы существенно отличаются по видовому набору самоцветов, количеству их объектов и соответственно по степени концентрации ресурсов.

Так, в Карело-Кольском регионе сосредоточены практически все российские ресурсы амазонита, беломорита и лунного камня. Северо-Кавказская провинция обладает почти половиной общероссийских прогнозных ресурсов жадеита и всеми прогнозными ресурсами гагата, а также определенными запасами змеевика, мраморного оникса и яшмы.

Уральская провинция является главной по концентрации в ней балансовых запасов аметиста (более 90 % кристаллосырья и 69 % сортового камня), демантоида (50 % общероссийских запасов, в том числе и сортового), ювелирного жадеита (44 % от российских), всех запасов кристаллосырья и сортового корунда. Кроме того, в ней сосредоточены основные запасы родонита, яшмы, а также исключительно все ресурсы малахита и хризопраза.

На северо-западе Европейской части РФ на площади Калининградского янтареносного района локализован основной объем мировых запасов янтаря.

Енисейско-Алтае-Саянскую провинцию можно охарактеризовать как отчетливо специализированную на ювелирно-поделочные и поделочные камни. Именно в ней заключены все российские ресурсы лазурита, большая часть балансовых запасов жадеита-сырца, 72 % российских запасов нефрита, 75 % — офикальцита и все запасы гагата.

Монголо-Охотская провинция располагает всеми российскими балансовыми запасами, в том числе и сортового, турмалина, 53 % балансовых запасов кристаллосырья и 88 % сортового берилла от общероссийских объемов этого камня. В ней же сосредоточены практически все авторские ресурсы топаза, более 85 % российских ресурсов сердолика и прогнозных ресурсов сподумена и яшмы.

С Алдано-Становой провинцией связаны все разведанные и предварительно оцененные запасы хромдиопсида и чароита, а также 50 % общероссийских запасов сортового хризолита. Кроме того, здесь размещены и определенные ресурсы аметиста, берилла, корунда, сподумена, турмалина и других камней.

Забайкальская и Оленекско-Анабарская провинции с ограниченным видовым набором самоцветов и соответственно месторождений все же вносят заметный вклад в сырьевой потенциал РФ. Так, в первой расположено около половины общероссийских запасов бериллового кристаллосырья, более 20 % запасов нефрита, в том числе сортового. А в Оленекско-Анабарской провинции заключено 97 % общероссий-

ских запасов хризолитового кристаллосырья, правда, с очень низким (1 %) выходом сортового камня.

В МСБ Корякско-Камчатской провинции ведущая роль принадлежит демантоиду, в ней сконцентрировано 57 % общероссийских балансовых запасов и 92 % прогнозных ресурсов этого камня.

Дальневосточный регион интересен тем, что на его территории расположено единственное месторождение благородного опала. Кроме того, в нем локализованы заметные ресурсы берилла, корунда (79 % общероссийских прогнозных ресурсов), родонита, яшмы, незначительные авторские запасы топаза, хризолита, сортового аметиста, граната и сердолика.

Завершая анализ состояния МСБ камнесамоцветного сырья, следует отметить:

1. Россия в целом располагает определенными запасами и прогнозными ресурсами цветных камней, в том числе ограниченных (аметист, берилл, демантоид, турмалин, хризолит, хромдиопсид), дефицитных ювелирно-поделочных и поделочных камней (жадеит, лазурит, нефрит, чароит, родонит, янтарь и другие), пригодных для использования в ювелирной и камнерезной промышленности.

2. В составе МСБ камнесамоцветного сырья отсутствуют промышленно значимые объекты, и соответственно запасы таких камней как бирюза, хризопраз, сподумен и другие. Степень обоснованности ресурсов топаза, граната, иризирующих полевых шпатов, малахита, жада (везувианита и grosсулярита) и гагата не превышает авторского уровня, а достоверность прогнозных ресурсов благородного опала, сподумена соответствует только категории  $P_3$ , родонита —  $P_2$ ,  $P_3$ .

3. Перспективы расширения МСБ связаны, главным образом, с геологически слабо изученными территориями Восточно-Сибирского, Южно-Сибирского, Северо-Восточного, Камчатско-Сахалинского регионов.

4. Имеющаяся сырьевая база используется в весьма ограниченном объеме. Из 135 месторождений разрабатывается

только 22, большая же их часть в настоящее время законсервирована.

5. Несколько возросшие в последние годы объемы поисковых работ в Восточно- и Южно-Сибирском регионах привели к открытию новых проявлений ограночного граната и хризолита, берилла, сподумена, агата, родонита и других самоцветов, а соответственно — к приросту прогнозных ресурсов категории  $P_2$  и  $P_3$ .

6. Дополнительным источником камнесамоцветного сырья могут явиться техногенные залежи, в частности ограночных камней, а также внедрение технологий модификации природного сырья (берилла, опала, корунда, жадеита, хризопраза и других), успешно разрабатываемых во ВНИИСИМС.

### Список литературы

1. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Смирнов А. А. и др. Минеральное сырье. Камнесамоцветное сырье. Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 77 с.
2. Дроздов В. П., Деланси Л. М., Калина В. А., Селиванов Е. А. Драгоценные и поделочные камни мира. Обзор АОЗТ «Геоинформмарк», М., 1991. 59 с.
3. Орлов В. П. Геологическое прогнозирование. М.: «Недра», 1991. 164 с.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ГЕММОЛОГИЯ ЖАДЕИТИТОВ

*И. В. Коваленко, В. С. Коваленко*

Жадеитовый самоцвет, особенно ценимый в странах Юго-Восточной Азии и Китае, привлекает внимание разнообразной, преимущественно зеленой всех оттенков, окраской, прозрачностью или просвечиваемостью в тонких пластинах, высокой прочностью и восприимчивостью к зеркальной полировке. Закрепившееся в литературе и на рынках сбыта название «жадеит», строго говоря, не совсем правильно. Камень встречается в виде плотных, очень вязких, мелко-среднезернистых масс, лейстовидных, сноповидных и радиально-лучистых агрегатов, представляющих собой горную породу, сложенную в различных количественных соотношениях щелочными моноклинными пироксенами жадеитового ряда, с большими или меньшими содержаниями широкого спектра примесных, аксессуарных и вторичных минералов [1].

Именно поэтому жадеитовый самоцвет характеризуется крайней изменчивостью декоративных свойств даже в относительно мелких образцах или изделиях. Это и предопределяет отнесение его к разным группам цветных камней: ювелирным, ювелирно-поделочным, поделочным. Не случайно китайские мастера считают, что можно назвать цену золота, но не жадеита. По сей день это единственный камень, формальная цена которого определяется оценкой экспертами каждого конкретного образца, а не назначается фирмами [2].

Практически значимые скопления жадеитового самоцвета образуются, как правило, в серпентинизированных ультрамафитах, приуроченных к поясам глаукофан-сланцевого и эклогит-глаукофан-сланцевого метаморфизма. Самые крупные издавна разрабатываемые его месторождения находятся в Мьянме (Бирме). Сопоставимое с ними по качеству сырья и масштабам минерализации месторождение Итмурунды расположено в Северном Прибалхашье Казахстана. Российские месторождения Ловокечпельское и Пусьерка находятся на Полярном Урале, а Борусское — в горах Западного

Саяна. Мелкие месторождения жадеитового самоцвета известны в Японии, США, Гватемале, на о. Целебес и в других регионах. Месторождения сходны по геологическому строению и представляют собой совокупности линзо-будино-жилообразных тел жадеитсодержащих метасоматитов и структурно-генетически связанных с ними дайково-жильных образований, залегающие в зонах смятия и дробления ультрамафитовых пород [3].

Жадеит, как минерал, довольно широко распространен в различных образованиях указанных месторождений. В качестве аксессуарного он встречается во вмещающих околорудных серпентинитах; в качестве примесного — в альбит-амфиболовых оторочках «льдистого» кварца; а породообразующим является в разнообразных метасоматитах: альбититах, амфибол-альбитовых, альбит-амфиболовых породах и собственно жадеититах. Да и чрезвычайно редкие в природе относительно крупные, до 8 см в длину, монокристаллы жадеита и их друзы встречены на проявлении Архарсу, приуроченном к Прибалхашскому жадеитоносному району, в 15 км на юго-восток от месторождения Итмурунды. Подобные же кристаллы длиной до 2 см отмечены на месторождении Пусьерка. А жадеитовым самоцветом, как было сказано выше, являются именно жадеититы, которые на 70 % и более сложены пироксенами жадеитового ряда: собственно жадеитом, хлормеланитом, омфацитом и их твердыми растворами.

В работе изложены результаты комплексного изучения вещественного состава и геммологических свойств жадеитов России и Казахстана, полученные авторами в процессе многолетних исследований, в том числе и полевых. Для сравнения изучен ряд жадеитов бирманских месторождений, где сосредоточены основные источники высококачественного сырья. В целом было исследовано более тысячи образцов разноокрашенных и разносортовых жадеитовых пород, которые изучались по единой схеме минералого-петрографическими, рентгенографическими, химико-спектральными методами с использованием данных колориметрии,

светопропускания, определений плотности пород. При этом для уточнения ряда вопросов и требуемой полноты картины в изучение вовлекались как сами жадеититы, так и отобранные под биноклем пробы их монофракций, отличающиеся друг от друга по цвету, строению и прочим внешним признакам. Такой подход к изучению жадеититов позволил преодолеть известные трудности диагностики пироксенов в шлифах и в иммерсионных препаратах, интерпретации данных рентгенофазовых, химических и химико-спектральных анализов, а в конечном счете выявить природу изменчивости декоративных свойств жадеитового самоцвета.

Как сообщалось ранее [4], пироксены жадеититов представляют собой твердые растворы жадеита, диопсида и эгирина, среди которых в качестве самостоятельных минералов чаще всего выделяют хлормеланит и омфацит. Проведенные нами исследования не выявили никаких полей несмесимости жадеита и омфацита, показали, что в изученных породах присутствует непрерывный ряд их твердых растворов от практически чистого  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  до омфацитов, содержащих около 35–40 % жадеитового минала. Более того, рентгенографические данные устанавливают вполне закономерное увеличение линейных параметров элементарных ячеек образующихся твердых растворов пироксенов по мере убывания в них содержания жадеитового минала.

Результаты многолетних дифрактометрических исследований ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) сотен проб природных и синтетических моноклинных пироксенов в обобщенном виде представлены в табл. 1, куда включены и соответствующие характеристики крайних членов этого ряда твердых растворов. Как видно из этой таблицы, пироксены жадеитового ряда довольно четко отличаются друг от друга по особенностям их порошкограмм. В совокупности и в корреляции с данными химических анализов, наблюдений под микроскопом и определений кристаллооптических констант минеральных индивидов это позволяет существенно расширить названный ряд пироксенов. По мере уменьшения в них содержания жадеитового минала, среди твердых растворов жа-

## Рентгенографические характеристики моноклинных пироксенов и их твердых растворов

Минерал	Жадейт	Хлор-меланит	Космохлор	Омфацитовый хлормеланит	Эгирин	Омфацит	Диопсид							
Кристалло-химическая формула	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	$(\text{Na, Ca})(\text{Al, Mg, Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3})\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	$(\text{Na, Ca})(\text{Al, Mg, Fe}^{+3}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{+3})\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	$(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Al, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$							
Усредненные параметры элементарных ячеек	$a_0 \approx 9.398 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.585 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.233 \text{ \AA}$ $\beta \approx 107^\circ 34'$	$a_0 \approx 9.456 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.636 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.237 \text{ \AA}$ $\beta \approx 107^\circ 31'$	$a_0 \approx 9.553 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.650 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.282 \text{ \AA}$ $\beta \approx 107^\circ 32'$	$a_0 \approx 9.523 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.798 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.238 \text{ \AA}$ $\beta \approx 106^\circ 53'$	$a_0 \approx 9.649 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.834 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.254 \text{ \AA}$ $\beta \approx 107^\circ 18'$	$a_0 \approx 9.597 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.882 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.249 \text{ \AA}$ $\beta \approx 107^\circ 02'$	$a_0 \approx 9.785 \text{ \AA}$ $b_0 \approx 8.858 \text{ \AA}$ $c_0 \approx 5.303 \text{ \AA}$ $\beta \approx 105^\circ 55'$							
Усредненные данные порошкограмм														
<i>hkl</i>	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , \AA	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %
1 1 0	6.219	20	6.222	16	6.290	21	6.254	8	6.369	17	6.381	12	6.392	2
2 0 0	4.490	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.705	2
1 1 1	4.353	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0 2 0	4.298	50	4.311	28	4.357	8	4.387	21	4.412	23	4.439	22	4.466	8
1 1 1	3.537	1	—	—	3.620	5	—	—	3.614	2	3.645	2	3.660	1
0 2 1	3.251	8	3.268	8	3.282	4	3.298	8	3.315	4	3.326	10	3.344	8
2 2 0	3.100	32	3.121	25	3.133	20	3.164	26	3.188	31	3.191	32	3.225	100
2 2 1	2.920	67	2.932	90	2.952	100	2.957	100	2.981	70	2.982	100	2.992	75
3 1 0	2.820	100	2.843	100	2.862	100	2.867	85	2.900	100	2.899	67	2.957	53
3 1 1	2.817	100	—	—	—	—	—	—	—	—	2.880	22	2.887	25
1 3 0	2.625	1	2.687	7	—	—	—	—	2.792	2	—	—	2.830	3

Таблица 1. Окончание

Минерал	Жадит		Хлор-меланит		Космохлор		Омфацитовый хлормеланит		Эгирин		Омфацит		Диопсид	
	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å
2 0 2	2.527	2	—	—	—	—	—	—	2.541	4	—	—	2.565	18
0 0 2	2.491	40	2.495	30	2.516	42	2.513	40	2.531	14	2.519	33	2.516	40
2 2 1	2.418	35	2.423	22	2.445	27	2.465	25	2.470	32	2.481	32	—	—
3 1 1	2.206	16	2.212	12	2.226	8	2.245	9	2.253	4	2.262	10	2.298	10
0 2 2	2.159	6	2.161	8	2.175	11	2.183	11	2.198	4	2.201	10	2.216	5
3 3 0	2.067	35	2.074	21	2.088	14	2.103	20	2.120	30	2.109	23	2.156	33
4 2 1	2.045	5	2.051	6	2.071	5	—	—	2.094	12	2.090	9	2.129	22
0 4 1	1.968	21	1.973	7	1.983	4	2.006	18	2.016	20	2.018	21	2.044	15
1 3 2	1.930	2	—	—	—	—	1.957	2	—	—	1.963	3	1.969	2
2 4 1	1.888	7	—	—	1.914	6	—	—	1.935	10	—	—	—	—
5 1 1	1.839	3	1.843	2	—	—	—	—	1.881	10	—	—	1.862	2
1 3 2	1.760	14	1.769	6	—	—	1.791	7	1.805	10	1.802	8	1.836	9
1 5 0	1.686	15	1.692	6	1.710	11	1.717	6	1.729	21	1.728	13	1.753	23
3 1 2	1.652	5	1.657	4	—	—	—	—	—	—	—	—	1.715	1
0 4 2	1.625	6	—	—	—	—	1.655	5	1.659	5	1.663	5	1.672	3
2 2 3	1.612	8	1.615	5	—	—	1.622	9	1.634	5	1.627	8	1.651	1
5 3 1	1.573	23	1.596	3	1.598	8	1.595	12	1.612	8	1.605	14	1.625	21
4 4 0	1.551	18	1.559	13	1.575	14	1.580	9	1.592	14	1.590	9	1.617	18
6 0 0	1.499	11	1.504	8	1.521	5	1.514	6	1.538	6	1.527	7	1.551	11
3 5 0	1.488	13	1.494	6	—	—	1.495	10	1.525	5	1.502	10	1.527	6

деита, диопсида, эгирина и частично космохлора достаточно уверенно можно выделить: жадеит — хлормеланитовый жадеит — жадеитовый хлормеланит — хлормеланит — омфацитовый хлормеланит — хлормеланитовый омфацит — омфацит. При этом следует заметить, что иногда употребляемый [5, 6] термин «жадеит-диопсид» соответствует хлормеланитовым разновидностям пироксенов данного ряда.

Диагностика всего спектра пироксенов жадеитового ряда минералого-петрографическими методами крайне затруднительна, если вообще возможна без привлечения данных рентгенофазовых и химических анализов. Тем не менее, опорные члены этого ряда — жадеит-хлормеланит-омфацит — вполне отличимы друг от друга и визуально, и под микроскопом. Установлено, что пироксены серых всех оттенков жадеититов представлены в основном жадеитом. Ярко-зеленые и травяно-зеленые образцы или их участки сложены преимущественно хлормеланитами, а тускло-зеленые и грязно-зеленые — омфацитами. Пестроокрашенные и неоднородноокрашенные образцы жадеититов России и Казахстана, как правило, полипироксеновые, сложенные и вышеназванными, и промежуточными пироксенами жадеитового ряда.

Да и в целом декоративные свойства жадеититов зависят, главным образом, от минерального состава породы, морфологии слагающих ее пироксенов и их агрегатного состояния. В частности, серые разных оттенков, в большинстве своем несортные жадеититы сложены преимущественно жадеитом. При этом породы тем больше высветляются, становясь практически белыми, чем больше содержат анальцима, альбита, натролита. Или становятся темно-серыми, почти черными, когда содержат примеси графита, магнетита, молибденита. Зеленые цвета жадеититов обусловлены появлением в них хлормеланитовых и омфацитовых разновидностей пироксенов. Светло-яблочно-ярко-травяно-зеленые оттенки обычно связаны с преобладанием в породах хлормеланитовых разновидностей пироксенов. А тускло-темно-зеленая окраска характерна для жадеититов с преобладанием омфа-

цитов. Сочно-зеленым или изумрудно-зеленым цветом обладают жадеититы, сложенные омфацитовыми хлормеланитами.

Текстурный рисунок или однородность жадеититов тоже зависят от состава, формы и размеров выделений слагающих пироксенов. Монопироксеновые породы обычно характеризуются однородным строением и отсутствием четко выраженного рисунка. В полипироксеновых разностях, как правило, наблюдаются текстурные неоднородности, вплоть до образования звездчатых, пейзажных рисунчатых пород, что объясняется разноокрашенностью пироксенов, их различной морфологией и величиной выделений.

Наблюдаемые в шлифах преимущественные формы выделений жадеита — это неправильные зерна, таблички, пластинки разной величины, сочетания которых формируют гранобластовую структуру пород. Кристаллооптические константы жадеита колеблются в незначительных пределах:  $2V = (+) 62-64^\circ$ ,  $n_g = 1.667-1.671$ ,  $n_p = 1.652-1.654$ . Омфацит наблюдается в виде удлинённых, призматического облика, часто с расщепленными и расширенными с одного конца, кристаллов и веретенообразных зерен, образующих сноповидные, метельчато-лучистые, центрически-лучистые или метельчато-призматические структуры. Его кристаллооптические константы составляют:  $2V = (+) 66^\circ$ ,  $n_g = 1.694$ ,  $n_p = 1.670$ . Хлормеланит чаще всего выделяется в виде мелких пластинчатых зерен, чешуйчатых пластинок, лейст, волокон, формирующих равномерно тонкокристаллическую, лейстовидную, либо волокнистую структуры. Кристаллооптические константы хлормеланита колеблются в значительных пределах  $2V = (+) 67-74^\circ$ ,  $n_g = 1.674-1.690$ ,  $n_p = 1.654-1.664$ . Сочно-зеленые и изумрудно-зеленые омфацитовые хлормеланиты характеризуются еще более высокими кристаллооптическими константами:  $2V = (+) 78^\circ$ ,  $n_g = 1.690-1.694$ ,  $n_p = 1.669-1.676$ . Ну а полипироксеновые жадеититы соответственно составам характеризуются разнообразными сочетаниями структур и текстурных неоднородностей.

Помимо цвета, тона, текстурного рисунка, размеров однородных участков, декоративность жадеититов составляет и такое свойство как прозрачность или просвечиваемость. Наибольшей просвечиваемостью обладают монопироксеновые по составу и однородные по структуре тонко-скрытокристаллические жадеититы. Химические составы ряда отобранных под бинокляром монофракций таких жадеититов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, сходство химических составов однотипных пироксенов различных месторождений достаточно наглядно. Не случайна и относительная «чистота» монокристаллов жадеита, состав которых практически совпадает с химической формулой минерала  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Однако во всех разновидностях пироксенов месторождения Пусьерка отмечаются повышенные, по сравнению с прочими, содержания  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , а в зеленых разновидностях — еще и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при соответственном понижении содержаний  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Привлекают внимание и повышенные содержания в омфацитах Борусского месторождения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , при пониженных содержаниях  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ .

Впрочем, такие различия в химических составах однотипных пироксенов разных месторождений вполне объяснимы особенностями развития магматизма и последующих процессов минералообразования в столь удаленных друг от друга жадеитоносных регионах. В то же время скачкообразные изменения химических составов пироксенов в ряду жадеит — хлормеланит — омфацитовый хлормеланит — омфацит закономерны с кристаллохимических позиций и отражают уменьшение содержаний жадеитового минерала в данном ряду. Это же обстоятельство приводит к соответствующему возрастанию кристаллооптических констант минералов в той же последовательности от жадеита к омфациту.

В основной своей массе тела жадеититов сложены серым всех оттенков и белым несортным сырьем. Сортовой камень составляет лишь первые проценты от общего объема тел и окрашен большей частью в зеленые цвета разной то-

нальности и насыщенности, реже в голубовато-серый, бледно-лиловый, бирюзовый, желтый, оранжевый, бурый и прочие цвета. При изучении месторождений в целях объективной оценки качества и разбраковки сырья возникает необходимость классификации и выделения природно-технологических типов жадеитов. В основу типизации, прежде всего, положены фиксирующиеся на визуальном уровне признаки: цвет, тон, однородность окраски, зернистость, структурно-текстурные особенности, просвечиваемость в тонких сколах. По мере исследований сырья аналитическими методами в типизацию вовлекались данные о минеральных и химических составах, микростроении, прозрачности жадеитов и их колориметрические характеристики [7].

Комплексное изучение вещественного состава и декоративных свойств жадеитов России, Казахстана и частично Мьянмы выявило их принципиальное сходство. Это позволило, несмотря на некоторые типоморфные особенности, свойственные различным месторождениям, выстроить общий геммологический ряд разноокрашенных жадеитовых пород, объединяя все многообразие их разновидностей в сопоставляемые природно-технологические типы, количество которых варьирует от 5 до 9 на разных месторождениях при нынешнем уровне разработки. Выделенные типы отличаются друг от друга количественными и пространственными размещениями в телах жадеитов и на площадях месторождений, окрасками, особенностями структуры агрегатов, текстурными рисунками, минеральными и химическими составами.

Основные геммологические характеристики природно-технологических типов жадеитов России и Казахстана приведены в табл. 3. Минеральный состав жадеитов дается там по результатам петрографических и рентгенофазовых определений, степень прозрачности оценивалась по ее характеристикам, предложенных К. М. У. Янг [2] и аналитически [7]. Следует заметить, что содержания анальцима, натролита, пироксенов жадеитового ряда, составляющие не более 5 % изучаемых пород, устанавливались преимущественно рентгенофазовыми анализами из-за трудностей иной диагностики.

Химический состав (вес. %)

Месторождения	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Жадеиты,						
Архарсу, монокристаллы	58.85	0.07	24.68	не обн	0.21	0.18
Итмурунды	57.55	0.04	24.05	не обн	0.49	0.11
Левый Кечпель	59.40	0.04	25.48	0.003	0.13	0.06
Пусьерка	56.80	0.05	22.88	не обн	0.36	0.07
Борусс	58.00	0.18	20.99	0.04	1.57	0.80
Хлормеланиты,						
Итмурунды	56.90	0.24	18.16	0.10	1.30	0.39
Левый Кечпель	57.40	0.14	17.62	0.23	2.07	0.28
Пусьерка	56.20	0.10	16.43	0.73	1.55	0.07
Омфацитовые хлормеланиты,						
Итмурунды	56.80	0.20	12.72	0.10	1.81	0.72
Пусьерка	55.35	0.09	11.54	1.46	2.46	0.29
Борусс	54.70	0.27	11.88	0.06	2.02	3.00
Омфациты, тускло-зеленые						
Итмурунды	55.20	0.24	12.47	0.05	1.49	0.93
Левый Кечпель	55.20	0.36	9.90	0.88	1.39	0.61
Борусс	52.10	0.88	15.10	0.01	3.44	1.90

Например, цеолиты и особенно анальцим развиваются, как правило, по спайности пироксенов либо по микротрещинкам и при небольших содержаниях не проявляются в шлифах. Да и отнесение конкретного пироксена к той или иной разновидности, вычленение его из массы близких по составу и строению пироксенов жадеитового ряда возможны лишь по рентгенографическим характеристикам минерала. А чтобы не слишком перегружать табл. 3, сделать ее более наглядной, там даются названия лишь основных пироксенов, все уточнения и пояснения приводятся в описаниях выделенных природно-технологических типов жадеитов.

Таблица 2

## пироксенов жадеититов

MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п.
серые всех оттенков								
сл.	не обн	0.49	0.14	13.89	0.17	не опр	не опр	1.10
не обн	0.005	1.20	1.11	12.89	0.18	не опр	не опр	2.30
не обн	не обн	0.09	1.24	12.76	0.10	не опр	не опр	1.00
<0.08	0.006	0.49	1.77	15.40	0.67	<0.01	не опр	1.00
0.04	не опр	2.06	3.06	12.20	0.06	не опр	0.05	0.56
травяно-зеленые								
0.05	0.01	4.74	5.88	10.74	0.16	не опр	не опр	0.95
0.03	сл	4.63	5.85	9.86	0.10	не опр	не опр	1.30
<0.08	0.09	5.41	7.06	11.00	0.73	не обн	не опр	1.00
изумрудно- и сочно-зеленые («ювелирные»)								
0.09	0.01	7.87	10.26	6.88	0.14	не опр	не опр	0.97
<0.08	0.12	8.07	10.60	8.43	0.74	<0.01	не опр	1.25
0.12	не опр	8.15	10.50	8.24	0.30	не опр	0.05	0.33
и темно-зеленые								
0.10	0.01	8.89	11.38	7.71	0.14	не опр	не опр	1.10
0.02	0.15	10.56	13.70	5.70	0.10	не опр	не опр	1.00
0.10	не опр	6.92	8.15	8.79	0.12	не опр	0.06	2.01

**Однородный** жадеитит светло-серый, зеленовато-светло-серый с участками белого на полярноуральских объектах, светло-зеленовато-серый до бледно-серовато-зеленого на Борусском месторождении. Породы разно- (от мелко- до крупно-) зернистые, с однородной массивной текстурой и слабо выраженной трещиноватостью. На 70–99 % сложены жадеитом, наибольшие его содержания в образцах с Пусьерки, наименьшие — в образцах Борусского месторождения. В последних в качестве породообразующих минералов наблюдаются анальцит (до 15–30 %) и омфацит (до 5–7 %), а в Левокечпельских образцах — натролит (до 15 %). С наличием омфацита, скорее всего, связаны зеленоватые оттенки

**Геммологические характеристики природно-**

ТИП, место-рождения	Цвет; зернистость	Минеральный состав
<b>Серые</b>		
<b>ОДНОРОДНЫЙ</b> Борусс, Левый Кечпель, Пусьерка.	Светло-серый до белого, светло-зеленовато-серый до бледно-зеленовато-серого; средне-мелкозернистый и крупно-среднезернистый	Жадеит 70—99% натролит 1—15% анальцим 1—20%
<b>ОБЛАЧНЫЙ</b> Итмурунды	Серый различных оттенков; тонко-мелкозернистый и среднезернистый	Жадеит 90—99% омфацит до 5% хлормеланит до 10% альбит до 5%
<b>МРАМОРОВИДНЫЙ</b> Борусс, Пусьерка, Итмурунды	Серый различных оттенков до белого, с пятнами, линзовидными прожилками темно-серого, зеленовато-темно-серого с синим оттенком до черного, голубовато-светло-зеленого цвета; от скрыто- до среднезернистого, преобладает мелкозернистый	Жадеит 50—99% омфацит до 45% анальцим до 30% альбит до 10%
<b>ПРОЖИЛКОВО-ПЯТНИСТЫЙ (СЛАБО-РИСУНЧАТЫЙ)</b> Левый Кечпель, Пусьерка, Итмурунды	Светло-серый, бледно-зеленовато-серый с прожилками и пятнами зеленого разных оттенков и темно-серого; гетеро- (средне-мелко-тонко-) зернистый и мелко вкрапленный	Жадеит 40—95% омфацит до 55% анальцим до 15% натролит до 15% альбит до 7%
<b>Пестро</b>		
<b>БРЕКЧИЕВИДНЫЙ*</b> Борусс, Левый Кечпель, Итмурунды	Светло-серый до белого, светло-зеленовато-серый с пятнами, линзовидными прожилками зеленого разных оттенков и густоты; разнозернистый, неоднородный.	Жадеит 25—80% хлормеланит до 60% омфацит до 35% анальцим до 15% натролит 5—7% альбит 3—5% флогопит до 3%

**Примечание.** \*Брекчиевидно-пятнистый, брекчиевидно-прожилковый; р —

Таблица 3

## технологических типов жадеититов

Микроструктура. Микро- текстура	Просвечиваемость. Светопропускание	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Коммерчес- кий сорт
разных оттенков			
Гетерогранобластовая с участками катакластической и веерообразной. Массивная с микротрещиноватостью	Непрозрачный и полупросвечивающий. $T=40-52\%$	2.85— 3.35	Несортовой, условно поделочный
Тонко-мелкогранобластовая редко с веерообразными участками. Однородная, пятнисто-прожилковая	Непрозрачный и полупрозрачный. $T=52\%$	2.98— 3.49	Несортовой, поделочный
Гетерогранобластовая, нематогранобластовая с участками лучисто-призматической. Слабовыраженная полосчатая и мозаично-блоковая	Непрозрачный и полупрозрачный	2.82— 3.52	Несортовой, условно поделочный
Среднегранобластовая в сочетании с лейстовидной, сноповидной, веерообразной. Пятнистая с участками однородной	Непрозрачный и полупросвечивающий. $T=39-49\%$	2.96— 3.28	Поделочный с участками ювелирно-поделочного
окрашенные			
Катакластическая, гломеробластовая в сочетании с метельчато-лучистой. Брекчиевидно-пятнистая, очково-прожилковая, зонально очковая	Непрозрачный и полупросвечивающий. $T=31-48\%$	2.65— 3.32	Поделочный с участками ювелирно-поделочного

плотность породы.

ТИП, место-рождения	Цвет; зернистость	Минеральный состав
ОДНОРОДНО-ПЯТНИСТЫЙ Борусс	Серовато-светло-зеленый в сочетании с пятнами зеленого и сочно-зеленого, равномерно пятнистый, крупнозернистый	Жадеит 50–87% омфациит 10–25% анальцит до 20% альбит до 5%
РЯБЧИКОВЫЙ Борусс, Итмурунды	Светло-серый, светло-зеленый и зеленовато-серый с равномерной вкрапленностью сочно-травяно-(до изумрудного)-яблочко-зеленого и коричневатобурого; мелко-средневкрапленный	Жадеит 5–65% омфациит 20–90% хлормеланит до 45% анальцит 7–20% альбит до 5%
ПЕЙЗАЖНЫЙ Борусс, Левый Кечпель, Пусьерка, Итмурунды	Сочно-зеленый, зеленый разных оттенков и насыщенности с пятнами, линзовидными выделениями и ветвящимися прожилками белого, светло-серого, изумрудно-зеленого, черного, бурого и желтого цвета; чередование узорчатых полос зеленого и светло-серого; мелко-тонко-скрытозернистый	Жадеит 5–65% омфациит 15–99% хлормеланит 30–99% анальцит до 20% альбит до 7% натролит 2–3% кальцит 4–6%
Сочно-зеленые (яблочко-)		
ЮВЕЛИРНЫЙ Борусс, Пусьерка, Итмурунды	Травяно-зеленый, густо-травяно- и сочно-зеленый, яблочко- и изумрудно-зеленый; скрытозернистый	Хлормеланит 45–77% омфациит 15–45% альбит 5–7% анальцит 3–5%
Темно-тускло-зеленые.		
СЛИВНОЙ (МЕЛКО-ВКРАПЛЕННЫЙ) Борусс, Итмурунды	Темно-зеленый, тускло-зеленый и темно-серый; мелкозернистый	Омфациит до 95% хлормеланит до 99% жадеит до 30% альбит до 20% анальцит до 10%
СЕТЧАТО-БРЕКЧИЕВИДНЫЙ Итмурунды, Левый Кечпель	Тускло-темно-зеленый, серозеленый с участками серого; мелко-среднезернистый	Омфациит 65–97% жадеит до 60% хлормеланит до 10% альбит до 8% анальцит 2–3%

Таблица 3. Окончание

Микроструктура. Микро- текстура	Просвечиваемость. Светопропускание	$\rho$ , $\frac{3}{\text{г/см}}$	Коммерчес- кий сорт
Гетерогранобластовая, ре- шетчато-прожилковая. Равномерно-пятнистая, реже линейно-пятнистая	Полупросвечи- вающий и полупрозрачный. $T=52-74\%$	3.11— 3.22	Условно по- делочный и ювелирно- поделочный
Гранобластовая в сочета- нии с лучисто-метельча- той, листоватой; центри- ческая. Равномерно-пят- нистая и концентрически зональная	Непрозрачный и полупросвечива- ющий. $T=38-42\%$	3.14— 3.30	Ювелир- но-поде- лочный
Гранобластовая с участ- ками центрической, ве- рообразной; сноповая, не- матобластовая. Линзовид- но-полосчатая, лучисто- пятнистая, линзовидно- вкрапленная	Непрозрачный и полупрозрачный. $T=29-58\%$	3.13— 3.32	Ювелир- но-поде- лочный
травяно-изумрудно-зеленые)			
Тонкогранобластовая, лейстовидная, фибро- бластовая. Однородная	Прозрачный. $T=41-63\%$	3.11— 3.40	Ювелир- ный
синевато-темно-зеленые			
Нематобластовая, снопо- видная с участками лей- стовидной. Однородная с участками линзовидно- полосчатой	Непрозрачный и полупросвечиваю- щий. $T=25-58\%$	3.13— 3.24	Несортовой, поделоч- ный, редко ювелирно- поделочный
Гранобластовая, снопо- видная, сфероидальная с участками метельчато- лучистой. Катакластичес- кая	Непрозрачный. $T=29-42\%$	3.00— 3.26	Поделоч- ный

однородного жадеитита на Борусском месторождении, отсутствие среди них чисто серых разностей.

В шлифах жадеит таблитчатого и реже призматического облика с относительно ровными краями и слабо выраженным мозаично-пятнистым погасанием. В качестве незначительных примесей в однородных жадеититах выявлены флогопит, амфибол, хлорит, циркон. В образцах с Пусьерки содержатся микропримеси хлормеланита, натролита и альбита. Структура пород гетерогранобластовая с участками катакластической; текстура однородная с едва заметной трещиноватостью.

В основной массе однородный жадеитит непрозрачен и по существующей классификации [3] относится к несортному сырью. Но светло-зеленоватые его разности с Борусского месторождения классифицируют и как условно поделочные.

**Облачный** жадеитит выделен только на месторождении Итмурунды. Он характеризуется голубовато-серой и зеленовато-серой однородной окраской разной густоты, разно (от тонко- до средне-) зернистым строением. В составе породы преобладает жадеит до 90–99 %, в качестве второстепенных минералов фиксируются хлормеланит, омфациит и альбит.

Под микроскопом жадеит бесцветный, таблитчатый, размерами до 1.2×0.3 мм. Хлормеланит и омфациит представлены слегка окрашенными в желтовато-зеленоватый цвет лучистыми кристаллами, образующими лучисто-метельчатые скопления и пучки величиной от 2.5×1.5 до 3.0×2.5 мм, которые рассеяны среди мелкозернистой жадеитовой массы. В микропримесях наблюдаются альбит, коричневатые листочки слюды, распыленный рудный минерал. Структура породы мелкогранобластовая с редкими участками веерообразной и волокнистой. Текстура однородная с участками линзовидно-прожилково-пятнистой.

Облачный жадеитит непрозрачен в основной массе и относится к несортному сырью. Исключения составляют относительно небольшие полупросвечивающие обособления голубовато-серого и зеленовато-серого цвета, которые могут

использоваться как высокосортное сырье наряду с традиционным зеленым камнем.

**Мраморовидный** жадеитит охватывает светло-серые до белого, светло-зеленовато-серые, серые с пятнами и прожилками темно-серого, темно-серые до черных, зеленовато-темно-серые с синим оттенком и голубовато-светло-зеленые (цвета морской воды) разновидности, из которых две последние встречаются только на Борусском месторождении.

Это разно- (от крупно- до скрыто-) зернистые, в большинстве своем непрозрачные и полупросвечивающие в тонких сколах, а в отдельных участках и разновидностях просвечивающие на глубину до 3–4 мм породы. В их составе помимо жадеита (50–90 %) фиксируются хлормеланитовый омфацил (до 45 %), анальцит (до 30 %) и альбит (2–9 %). Максимальное содержание хлормеланитового омфацила и соответственно минимальное количество жадеита отмечено лишь в образцах зеленовато-темно-серого с синим оттенком мраморовидного жадеитита Борусского месторождения. Практически чисто жадеитовыми являются светло-серые до белого образцы с месторождения Пусьерка. А максимальное содержание анальцита отмечено в образцах с месторождения Итмуруды. В качестве микропримесей наблюдаются те же минералы, что и в однородном типе жадеититов, и дополнительно к ним графит (Итмуруды, Пусьерка) и кальцит (Пусьерка).

Под микроскопом жадеит наблюдается в виде таблитчатых зерен величиной от  $1.0 \times 0.6$  до  $2.5 \times 1.5$  мм с неровными, иногда зазубренными, краями и волнисто-мозаично-блоковым погасанием. Хлормеланитовый омфацил выделяется в виде лейстовидных удлиненных пластин и мелких ( $0.1 \times 0.08$  мм и мельче) метельчато-лучистых кристаллов, слабо плеохроирующих в зеленоватых тонах. Остальные минералы слагают в основном межзерновые промежутки, а амфибол — тонкие ветвящиеся прожилки. Преобладает гетерогранобластовая структура в сочетании с нематогранобластовой, метельчато-лучистой и центрической радиально-лучистой.

Текстура пород однородная и слабопроявленная линзовидно-полосчатая, плейчатополосчатая.

По сортности, согласно существующим ТУ, мраморовидные непрозрачные жадеиты относятся к несортным, просвечивающие до 3–4 мм голубовато-светло-зеленые разности — к ювелирно-поделочным, а полупросвечивающие в отдельных участках и текстурированные породы — к условно поделочным.

**Прожилково-пятнистый** слаборисунчатый жадеит обладает достаточно большим разнообразием окрасок и текстурных рисунков. Он охватывает серые, бледно-зеленоватосерые и светло-зеленые разновидности породы с пятнами и онкими прожилками темно-серого, белого, тускло-, травяно- и яблочко-зеленого цвета. Породы разно- (от скрыто- до средне-) зернистые со слабо выраженным пятнисто-прожилковым рисунком.

Жадеиты данного типа, непрозрачные в основной массе и полупросвечивающие в тонких краях, сложены жадеитом (45–95 %), омфацитом (5–55 %), хлормеланитовым омфацитом (до 65 %), анальцимом (до 15 %), натролитом (4–15 %), альбитом (до 7 %). В микропримесях отмечаются скаполит, амфибол, флогопит и циркон. При этом хлормеланитовый омфацит в качестве породообразующего минерала присутствует только в породах месторождения Итмуруды. В жадеитах полярноуральских объектов он является второстепенным минералом, а возрастает в них содержание натролита.

В шлифах жадеит представлен замутненными катаклазированными мелкими (менее 1 мм) зернами и длиннопластинчатыми (до 3 мм в длину) кристаллами с диаляговой отдельностью. Хлормеланитовый омфацит встречается в виде игольчатых и лейстовидных кристаллов, слабо плеохроирующих в зеленоватых тонах. Омфацит — удлиненно пластинчатый, бесцветный, собран в сноповидные агрегаты. Второстепенные минералы и микропримеси слагают интерстиции и трещинки. Характерно сочетание гранобластовой структуры с лейстовидной, сноповидной и веерообразной.

Текстурная неоднородность проявлена прожилково-пятнистым и мелкокрапленным распределением минералов.

По сортности — это поделочный жадеитит с участками (полоски и шлировидные пятна травяно-зеленого или яблочно-зеленого цвета) ювелирно-поделочного.

**Брекчиевидный** (брекчиевидно-пятнистый, брекчиевидно-прожилковый) тип жадеитита охватывает породы с визуально четко проявленной брекчиевидной текстурой. Это светло-серые, белые, светло-зеленые и светло-зеленовато-серые с пятнами и прожилками, линзовидными и шлировидными выделениями зеленого цвета разных тонов и насыщенности, непрозрачные и полупросвечивающие в тонких сколах породы. В их составе в качестве главных минералов установлены жадеит, омфациит, хлормеланит, анальцит. При этом наибольшее содержание жадеита (до 80 %) и соответственно наименьшее омфациита (до 12 %) и хлормеланита выявлено в образцах с Ловокечпельского месторождения. На Борусском месторождении в жадеититах данного типа преобладает хлормеланит (до 60 %), а два других пироксена содержатся в равных количествах. И только в брекчиевидных жадеититах Итмурунды эти три пироксена представлены примерно равными содержаниями. Кроме того, в Ловокечпельских образцах содержится натролит. В качестве микропримесей в породах фиксируются альбит, хромшпинель, пренит (Итмурунды), флогопит и акцессорный молибденит (Борусс).

Под микроскопом жадеит наблюдается в виде неправильных замутненных зерен и удлиненных пластин. Омфациит преимущественно удлиненно призматический, собранный в сноповидные агрегаты. Хлормеланит представлен лейстовидными кристаллами и волокнами, бесцветный и ярко-зеленый в ассоциации с бурой хромшпинелью, часто образующий скопления-порфиروبласты. Отдельные крупные зерна жадеита подроблены и преобразованы в мелкозернистую мозаично-гаснущую массу овальной формы. Такие овальные скопления, окруженные более крупными удлиненно пластинчатыми кристаллами пироксена, создают рисунок скор-

луповатой отдельности, гломеробластовой структуры и пятнистой текстуры. В целом структура породы катакластическая, порфири- и гломеробластовая в сочетании с метельчатой-лучистой. Цементирующей массой служат волокнистый бесцветный хлормеланит, анальцит, альбит, натролит. Текстура полосчато-прожилковая, брекчиевидно-пятнистая и зонально очковая.

По сортности брекчиевидный жадеитит является поделочным сырьем с участками ювелирно-поделочного.

**Однородно-пятнистый** тип жадеитита встречен только на Борусском месторождении. Он характеризуется крупнозернистым строением и равномерно пятнистой окраской: серовато-зеленой в сочетании с одинаковыми по величине (до  $4 \times 3$  мм) пятнами зеленого, сочно-зеленого цвета, но преобладающий тон серовато-светло-зеленый. В минеральном составе породы превалирует жадеит (50–87 %), омфациит содержится в количествах 10–25 %, анальцита — 5–20 %. Второстепенные минералы представлены альбитом (3–7 %), флогопитом, сфеном и рудным, причем суммарное содержание трех последних не превышает 3 %.

Жадеит и хлормеланитовый жадеит встречаются в породе в виде неправильных, с зазубренными краями, крупных (до  $3.5 \times 2.5$  мм) пластин с блоковым, реже зональным, погасанием. Жадеиты замутнены обилием двухфазных мельчайших ГЖВ (газовая фаза составляет до 15 % объема), развивающихся вдоль трещинок спайности и в центре. Волокнистые и тонкопризматические омфациит и хлормеланитовый омфациит величиной до  $1.5 \times 0.2$  мм обволакивают пластинки жадеитов и развиваются по микротрещинам, формируя своеобразную сетку, пронизывающую всю породу. Структура породы гранобластовая в сочетании с волокнистой и наложенной сетчатой. Текстура равномерно-пятнистая, реже линейно-пятнистая. Характерна микротрещиноватость.

Однородно-пятнистые жадеититы в основной массе слабо просвечивают в тонких краях и по сортности соответствуют условно поделочным. Но разности с сочно-зеленой окраской, просвечивающие до глубины 5 мм, используются

в качестве ювелирно-поделочного сырья. К сожалению, крупнозернистое строение жадеитов данного типа обуславливает более низкую полируемость и шагрень, которые сказываются на качестве изделий.

**Рябчиковый** жадеитит получил название за контрастный, однородный, мелко- и среднепятнистый текстурный рисунок. На общем светло-сером, светло-зеленом и зеленовато-сером фоне проявлена густая равномерная вкрапленность травяно-, сочно- (до изумрудного) зеленого и яблочно-зеленого цвета, При этом изумрудно-зеленые пятна формируются вокруг хромшпинели. В образцах с Борусского месторождения, кроме того, наблюдается такая же равномерная вкрапленность сфена, что придает породе своеобразный коричневато-буроватый оттенок.

По минеральному составу рябчиковые жадеититы подобны брекчиевидным, но при значительно меньших содержаниях жадеита (5–65 %) и отсутствии натролита. Наибольшие содержания омфацитов (до 90 %) отмечены в породах Борусского месторождения, а в рябчиковых жадеититах Итмурунды при некотором преобладании жадеита (50–65 %) два других пироксена содержатся в равных количествах. В качестве микропримесей обычно наблюдаются флогопит и щелочной амфибол, а содержание сфена (Борусс) может достигать 5 %.

Под микроскопом рябчиковый жадеитит обнаруживает радиально-лучистую, центрическую, лучисто-метельчатую в сочетании с гранобластовой структуры. При этом радиально-лучистые и сфероидальные выделения омфацитов и хлормеланитов чаще концентрируются вокруг зерен альбита и реже вокруг хромшпинели. Пространство между метельчато-лучистыми агрегатами этих зеленоватых пироксенов, достигающими в радиусе 1.2 мм, заполняется мелкотаблитчатыми бесцветными жадеитами. Строение отдельных индивидов зеленых пироксенов концентрически зональное, диагностировать их петрографически чаще всего не удается, поскольку совместно встречаются омфацит, хлормеланитовый омфацит, омфацитовый хлормеланит и хлормеланит, опреде-

ляемые по рентгенографическим характеристикам. Текстура породы равномерно-пятнистая и концентрически зональная.

Рябчиковый жадеитит обычно непрозрачен, но благодаря своеобразному текстурному рисунку и наличию сочно-зеленых вкраплений может быть использован как ювелирно-подделочное сырье.

**Пейзажный** тип жадеититов характеризуется многообразием окрасок и структур, а как следствие, множеством неповторимых текстурных рисунков. В частности, среди них на месторождении Пусьерка отмечены [8] весьма необычные почковидные разновидности. Визуально — это сочно-зеленые, зеленые и светло-зеленые с пятнами, прожилками, ветвящимися и почковидными выделениями белого, светло-серого, изумрудно-зеленого, черного, бурого и желтого цвета мелко-, скрытокристаллические породы, очень вязкие, непрозрачные или просвечивающие до глубины 3—5 мм. Декоративный рисунок наиболее контрастно проявляется в полированных поверхностях и обусловливается полосчатым, концентрически-зональным, прожилково-полосчатым и пятнисто-линзовидным распределением вышеуказанных цветов.

Пейзажные жадеититы поистине пестры минеральными составами, сложены всем набором пироксенов жадеитового ряда, а также анальцимом, альбитом, натролитом. В качестве микропримесей фиксируются флогопит, кальцит (Пусьерка), хлорит, рудный минерал. Для них характерен и более широкий спектр акцессорных минералов: сфен, хромшпинель, рутил, циркон, касситерит, сульфиды. Кроме того, в образцах с Борусского месторождения и Пусьерки отмечены молибденит, ортит, монацит. При этом содержание рутила может достигать 1 %, а сфена и рутила суммарно — до 5—7 %.

В частности, преимущественно сочно-зеленые, концентрически-зональные разновидности, в том числе и почковидные, сложены, главным образом, хлормеланитом и хлормеланитовым омфацитом. В них небольшие содержания жадеита и практически отсутствует омфацил. А в составе темно-зеленых до черного с линзами и ветвящимися про-

жилками сочно- и изумрудно-зеленого цвета с неясно выраженным текстурным рисунком пейзажных жадеититов Борурусского месторождения преобладают омфацит, омфацитовый хлормеланит и хлормеланитовый жадеит при отсутствии чистого жадеита. Наличие же черных полос и вкраплений обусловлено существенным содержанием рудных минералов. Наиболее полиминеральными и соответственно контрастными и разнообразными по текстурным рисункам являются пейзажные жадеититы месторождений Левый Кечпель и особенно Итмуруды, в которых отмечается совместное нахождение всех пироксенов жадеитового ряда.

Под микроскопом жадеит наблюдается в виде хорошо образованных удлиненно пластинчатых, чистых, бесцветных кристаллов величиной менее 1 мм. Хлормеланитовый жадеит, жадеитовый хлормеланит и хлормеланит в шлифах бесцветны или слегка зеленоваты, представлены таблитчатыми зернами величиной до 0.8×0.4 мм и лучистыми кристаллами, собирающимися в пучки и метельчато-лучистые веерообразные агрегаты с радиусом пучка до 2.5 мм при ширине веера до 2 мм. Для них характерно зональное и перебегающее волнистое погасание. Омфацитовый хлормеланит окрашен в зеленый цвет, плеохроирует от ярко- до желтовато-зеленого цвета и представлен лейстовидными кристаллами, тоже образующими метельчато-лучистые агрегаты, слагающие линзы и полосы. Он характеризуется зональными распределениями окраски и погасанием. Хлормеланитовый омфацит и омфацит встречаются в виде мелких (до 1.0×0.3 мм) удлиненных пластинок, с расщепленными с одной стороны концами призматических кристаллов, образующих сноповидные агрегаты. Они окрашены в слегка зеленоватый цвет, отличаются замутненностью ГЖВ и зональным погасанием. В характерном для пейзажных жадеититов многообразии структур чаще всего встречаются метельчато-лучистая, веерообразная, центрическая, сноповая, концентрически зональная в сочетании с гранобластовой. Микротекстура пород линзовидно-полосчатая, полосчато-прожилковая, лучисто- и линзовидно-вкрапленная, зонально-полосчатая.

По сортности пейзажные жадеититы относятся к ювелирно-поделочному сырью.

**Ювелирный** жадеитит в отличие от других природно-технологических типов не имеет самостоятельных относительно крупных выделений и встречается в виде вкраплений, прожилков, линзовидных пятен и корочек среди пестроокрашенных жадеититов. Цвет его яблочно-, сочно-, травяно- и изумрудно-зеленый, строение скрытозернистое, просвечиваемость достигает 5–6 мм, понижаясь в густоокрашенных разностях. Ввиду высокой стоимости и дефицитности ювелирного жадеитита, в исследования вовлекался преимущественно низкосортный материал из пейзажных или однородно-пятнистых жадеититов, содержащих вкрапления (до 3 мм) ювелирного сырья.

В минеральном составе сочно-травяно-зеленых и изумрудно-зеленых разностей преобладают хлормеланит и омфацитовый хлормеланит либо хлормеланитовый омфацит. Травяно-зеленые разности сложены хлормеланитовым омфацитом и хлормеланитовым жадеитом, а яблочно-зеленые — хлормеланитом и хлормеланитом жадеитом. В качестве примесей в них отмечаются альбит, анальцит, натролит (Пусьерка), щелочной амфибол, флогопит, хлорит, бемит (Борусс), скаполит. В качестве аксессуарных минералов наблюдаются сфен, магнетит, циркон. Следует отметить, что содержание магнетита в образцах с Борусского месторождения может достигать 10–12 %.

В шлифах хлормеланиты встречаются в виде лейстовидно-чешуйчатых пластинок, листочков величиной до  $0.4 \times 0.2$  мм, заметно плеохроирующих в зеленых тонах, иногда от желтовато-нежно-зеленого до ярко-зеленого. Они часто образуют веерообразные агрегаты и сферолиты. Омфациты — таблитчатые, пластинчатые с изъеденными краями, пятнисто гаснущие, или удлиненно-призматические (до  $1.0 \times 0.5$  мм в длину), бесцветные. Иногда они образуют скопления и пятна величиной  $2.5 \times 2.0$  мм. Структура ювелирных жадеититов преимущественно тонкогранобластовая, лейстовидная в сочетании с фибробластовой, метельчато-лучистой и сно-

повидной. Текстура однородная с участками слабо выраженной пятнистой.

Однородность окраски красивых зеленых тонов в сочетании с просвечиваемостью ставит этот тип жадеитового самоцвета в ряд ценнейших ювелирных камней.

**Сливной** (мелковкрапленный) жадеитит — это преимущественно зеленые разных оттенков и густоты цвета, и темно-серые мелкозернистые, непрозрачные или просвечивающие в тонких сколах породы. В основной массе они состоят из омфацита (до 90—99 %) либо хлормеланитового омфацита в травяно-зеленых разновидностях. Содержание жадеита в них редко достигает 30 %. В некоторых образцах с Итмундинского месторождения в заметных количествах присутствуют альбит (до 20 %) и анальцит (до 10 %). В качестве микропримесей обычно наблюдаются флогопит, сфен и рудный минерал.

В шлифах омфацит и хлормеланитовый омфацит бесцветные, таблитчатого (1.0×0.8 мм) и призматического облика, образуют сноповидные агрегаты величиной до 3×2 мм. Последние равномерно погружены в мелкозернистую массу омфацита, реже жадеита, образуя мелковкрапленную текстуру. Структура породы в целом нематобластовая, сноповидная. Микротекстура однородная, иногда линзовидно-полосчатая.

Декоративность сливного жадеитита довольно низка, и в основной массе это несортовой или поделочный камень. Но просвечивающие травяно-зеленые разновидности используются и как ювелирно-поделочное сырье.

**Сетчато-брекчиевидный** жадеитит тускло-, темно-зеленый, зеленовато-серый с тонкой вкрапленностью и прожилками белого, серого, изредка сочно-зеленого цвета, мелко-среднезернистый, непрозрачный. По геммологическим, петрографическим и прочим характеристикам этот жадеитит близок к сливному, отличаясь от последнего по развитию сети мелких залеченных трещинок. В его составе также преобладают омфацит и хлормеланитовый омфацит, но в зеленовато-серых разновидностях содержание жадеита достига-

ет 60 %. В качестве второстепенных минералов в сетчатобрекчиевидном жадеитите отмечаются хлормеланит и альбит, среди микропримесей наблюдаются анальцит, натролит, пренит, сульфиды, развивающиеся обычно по микротрещиноватости.

По сортности данный тип жадеитита представляет интерес только как поделочное сырье.

Таким образом, проведенные исследования выявили особенности минерального состава и агрегатного строения выделенных природно-технологических типов жадеититов России и Казахстана. В свою очередь, выделенные типы жадеититов естественным образом объединяются в группы пород, близких по декоративным свойствам и содержащим пороодообразующих пироксенов. Как видно из табл. 3, все многообразие жадеититов может быть представлено четырьмя группами: серые всех оттенков, пестроокрашенные, сочно-зеленые «ювелирные» и тускло-зеленые. Минеральные составы этих групп характеризуются вполне определенным набором пороодообразующих пироксенов. Обобщенно говоря, серые жадеититы преимущественно жадеитовые, сочно-зеленые сложены омфацитовыми хлормеланитами, тускло- и темно-зеленые — омфацитами, а в пестроокрашенных породах представлены всевозможные сочетания пироксенов жадеитового ряда.

Это подтверждается и данными химических анализов природно-технологических типов жадеититов. Их усредненные химические составы приведены в табл. 4., из которой видно, что серые всех оттенков жадеититы отличаются от жадеитовых монофракций (табл. 2) повышенными содержаниями  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$  и  $CaO$ , обусловленными присутствием в породах примесей омфацитов, амфибола, флогопита и других минералов. И наоборот, тускло-зеленые жадеититы, по сравнению с монофракциями омфацита, характеризуются повышенными содержаниями  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  за счет присутствия в породах примесей альбита, анальцита, жадеита и других алюмосиликатов натрия.

Сравнение химических составов однотипных жадеититов выявляет некоторые особенности, присущие разным месторождениям. Например, жадеититы Пусьерки, по сравнению с породами других месторождений, содержат наименьшее количество суммарного железа. В жадеититах Борусского месторождения несколько повышены содержания  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Cr_2O_3$  при пониженных содержаниях  $Al_2O_3$ . В жадеититах полярноуральских месторождений заметно повышены содержания  $Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3$ .

Дополнительные геохимические особенности жадеитоносных регионов устанавливаются по результатам химико-спектральных анализов природно-технологических типов жадеититов. Усредненные содержания в породах примесных элементов приведены в табл. 5.

Минимальные суммарные содержания примесных элементов фиксируются в серых жадеититах всех месторождений, а максимальные — в пейзажных и сочно-зеленых породах, в которых особенно заметно возрастают содержания хрома и никеля. В целом, характер распределения примесных элементов и их количества увязываются с минеральным и химическим составами жадеититов. Так, увеличение в породах содержаний  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $CaO$  влечет за собой повышение количеств никеля, кобальта, хрома, марганца и других микроэлементов. Отметим также, что максимальное суммарное содержание примесных элементов наблюдается в жадеититах Пусьерки, а минимальное — в породах Левокечпельского месторождения.

Присутствие в жадеититах и во вмещающих ультрамафитах Пусьерки калия, ниобия, иттрия, стронция, скандия указывает на субщелочную природу магматизма региона. А повышенные содержания в жадеититах, помимо выше указанных элементов, еще и хрома, кобальта, марганца, бария, бора следует отнести к геохимическим особенностям формирования самого месторождения.

Повышенные на порядок содержания свинца, серебра, олова и наличие висмута в жадеититах Итмурунды, вероятно, связаны с проявлениями в Прибалхашье постжадеитово-

**Усредненные химические составы (вес. %)**

Тип жадеитита	<i>n</i>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Серые					
Однородный	5	57.60	0.130	21.12	0.006
Облачный	4	58.06	0.085	22.42	0.028
Мраморовидный	13	57.90	0.144	21.83	0.009
Прожилково-пятнистый	9	58.29	0.118	22.11	0.008
Усредненное	31	57.99	0.130	22.32	0.011
Пестро					
Брекчиевидный	8	56.79	0.16	19.44	0.100
Однородно-пятнистый	1	57.55	0.19	20.37	0.038
Рябчиковый	4	56.18	0.14	17.04	0.105
Пейзажный	12	55.69	0.23	16.30	0.199
Усредненное	25	56.19	0.19	17.59	0.145
Сочно-зеленые (яблочно-					
Ювелирный	5	56.96	0.13	18.35	0.460
Темно-тускло-зеленые,					
Сливной (мелковкрапленный)	6	55.21	0.29	12.94	0.090
Сетчато-брекчиевидный	6	55.48	0.15	12.39	0.098
Усредненное	12	55.35	0.22	12.66	0.094

**Примечание.** *n* — количество анализов.

го позднепалеозойского оруденения, что фиксируется в породах присутствием сульфидов. Жадеититы Борусского месторождения отличаются повышенными содержаниями лития, титана, молибдена, циркония и зараженностью серебром, вольфрамом, оловом, что также связано с наложенной постжадеитовой рудной, в том числе и сульфидной, минерализацией, отраженной в породах присутствием таких второстепенных и акцессорных минералов как сфен, молибденит, ортит, циркон, монацит и другие.

Всесторонние исследования жадеититов России и Казахстана, выделение природно-технологических типов пород

Таблица 4

## жадеититов России и Казахстана

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п.
всех оттенков								
1.15	0.36	0.016	2.89	2.69	12.02	0.39	0.032	1.19
0.65	0.39	0.028	1.65	1.97	12.73	0.32	0.006	1.28
1.03	0.55	0.022	2.22	2.47	12.11	0.25	0.012	1.09
1.06	0.66	0.021	2.14	2.62	11.74	0.34	0.007	0.66
1.01	0.53	0.021	2.23	2.49	12.07	0.31	0.013	1.01
окрашенные								
1.26	0.79	0.011	3.60	4.73	11.41	0.30	0.021	1.07
1.37	1.12	0.040	2.44	3.20	12.58	0.06	0.004	0.43
1.63	0.83	0.050	5.19	6.77	9.89	0.22	0.002	1.06
1.79	0.97	0.050	6.23	7.48	9.73	0.21	0.017	1.04
1.56	0.89	0.030	5.07	6.31	10.40	0.23	0.015	1.03
травяно-изумрудно-зеленые)								
1.43	0.25	0.040	5.36	5.17	10.23	0.37	0.010	0.80
синевато-темно-зеленые								
1.81	1.48	0.070	7.21	10.76	8.69	0.23	0.015	0.84
1.91	1.51	0.070	7.79	11.65	7.57	0.11	0.010	0.93
1.86	1.50	0.070	7.50	11.21	8.13	0.17	0.013	0.89

позволили выявить некоторые возможности и способы улучшения декоративных свойств низкосортного и несортного сырья, что весьма актуально при небольших (до 8–12 %) запасах сортового камня на изученных месторождениях.

Улучшить декоративные свойства жадеититов можно усилением зеленых окрасок и контрастности текстурных рисунков светлоокрашенных разновидностей, осветлением густоокрашенных пород, а также путем получения однородных по строению просвечивающих спеков и последующим прокрашиванием их в зеленые тона. При выборе способа облагораживания необходимо учитывать минеральный состав,

Усредненные содержания ( $1 \cdot 10^{-3}$  вес. %) примесных

Месторождения	n	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Cr	V	Mo	Ag
Серые										
Итмурунды	9	2.2	—	3.8	7.3	0.5	13	5	0.03	0.002
Левый Кечпель	9	1.4	4	0.1	4	0.4	8	3	0.01	0.009
Пусьерка	5	1.0	3	0.4	11	9.7	47	4	0.05	—
Борусское	9	2.3	3	0.7	5	0.4	11	6	1	0.008
Пестро										
Итмурунды	10	1.6	0.03	4.5	65	1.2	173	7	0.02	0.001
Левый Кечпель	8	1.5	3	0.2	10	0.5	35	4	0.01	0.0001
Пусьерка	3	1.6	3	0.8	12	0.8	140	5	0.06	—
Борусское	3	2.5	2	0.9	8	0.5	88	6	3.7	—
Сочно-зеленые (яблочно-										
Итмурунды	1	2.5	—	—	30	0.6	120	2	0.02	0.02
Пусьерка	4	1.2	4	0.4	11	7	102	6	0.02	—
Борусское	1	4.0	—	2	8	0.5	100	8	10	0.05
Темно-тускло-зеленые,										
Итмурунды	9	1.2	0.4	4.7	26	1.3	68	20	0.03	0.001
Левый Кечпель	1	1.5	5.0	0.2	40	0.8	80	4	0.008	—
Борусское	2	3.2	6.0	1.5	10	0.8	18	9	0.4	0.004

Примечание. n — количество анализов.

зернистость, текстурные особенности, исходную окраску жадеитита. Существенным фактором, влияющим на характер и качество облагораживания, являются и примесные минералы [9]. В целом, независимо от способов, для облагораживания лучше подходят светло-серые, мелко-среднезернистые, массивные или со слабо выраженным текстурным рисунком породы. Систематизация природного сырья по возможностям его облагораживания определила несколько технологических групп и направлений работ:

1. Серые разных оттенков мелко-среднезернистые жадеититы (однородный, мраморовидный) облагораживаются прокрашиванием в зеленые цвета.

Таблица 5

## элементов в жадеититах России и Казахстана

Mn	W	Sn	Bi	Ba	Sr	Ti	Li	Nb	Y	Zr	Ga	Sc	B
разных оттенков													
5	—	0.7	0.1	13.3	3	20	3	0.2	—	0.2	2.5	0.02	0.7
2	0.1	0.02	—	—	2	28	1	—	0.4	5	1.4	0.7	0.8
12	—	—	—	36	10	19	1.4	1	1.2	6	2	1	8
8	0.2	0.2	—	6	—	33	5	0.4	0.6	6.5	3	0.8	0.5
окрашенные													
8	—	0.9	0.04	36	3	17	0.6	0.2	—	0.4	1.4	0.06	0.6
6	—	0.1	—	—	2.5	26	1.7	—	0.2	7	1.5	0.7	0.7
15	—	—	—	—	3	108	2.3	0.7	1.2	7	2	1	5
9	—	0.4	—	—	—	21	3	0.3	0.7	6	2	0.7	0.3
травяно-изумрудно-зеленые)													
—	—	—	—	—	—	10	1	1	—	6	0.8	1	0.4
28	—	—	—	15	11	18	—	1	1.4	8	1	1	2.1
1	—	0.3	0.1	—	—	60	12	—	—	30	10	—	0.6
синевато-темно-зеленые													
17	—	0.8	0.03	10	4	57	0.7	0.2	—	1	1.2	0.08	0.6
12	—	0.2	0.1	—	—	30	1	—	1	5	1	1	0.3
30	0.2	0.6	—	25	—	75	1.8	0.4	0.5	11	2.1	1.1	0.4

2. Зеленовато-серые и серовато-светло-зеленые жадеититы (слабо рисунчатый, прожилково-пятнистый, однородно-пятнистый) облагораживаются усилением зеленой окраски и контрастности текстурных рисунков.

3. Густо-темно-зеленые, синевато-темно-зеленые до черных жадеититы (мраморовидный и пейзажный Борусского месторождения) облагораживаются осветлением окрасок и последующим, при необходимости, прокрашиванием в зеленые цвета.

4. Серые монопироксеновые (жадеитовые) породы облагораживаются двойным фазовым превращением — получением однородных просвечивающих спеков, прокрашиванием спеков в зеленые цвета [10].

Многие годы занимаясь жадеитами России и Казахстана, авторы, естественно, хотели бы сопоставить их с наиболее известными на мировом рынке жадеитовыми самоцветами Мьянмы (Бирмы). Кроме спорадически встречавшихся для экспертных оценок изделий и образцов, в исследования последнего времени были вовлечены 10 образцов бирманских пород и нитка разноокрашенных жадеитовых бус, приобретенные на рынках Юго-Восточной Азии. Визуально они составили три группы:

- светлоокрашенные — полупрозрачные, просвечивающие и полупросвечивающие белые, светло-серые с голубоватым и зеленоватым оттенками, светло- и тускло-бутылочно-зеленые, табачные, желтовато-коричневые, красновато-оранжевые, серовато-сиреневые;
- неоднородно окрашенные — неравномерно просвечивающие яблочно-зеленые, нежно-травяно-зеленые на фоне светло-серого;
- пестроокрашенный — непрозрачный, со сложными сочетаниями белого, серого, серовато-темно-зеленого и сочно-зеленого цветов, образующими привлекательный текстурный рисунок.

Основные геммологические характеристики бирманских жадеитов приведены в табл. 6. Минеральный состав пород дается в ней по результатам рентгенофазовых и петрографических определений. При этом исследовались как сами породы, так и отобранные под биноклем их монофракции.

**Светлоокрашенные** разновидности составляют большинство изученных образцов, главным образом, бусинок, которым присвоены номера от 11 до 20. Сложены они, как правило, жадеитом, в отдельных случаях фиксируются небольшие примеси анальцима. Исключение составляет образец М-2/1, но и в его центральной зоне жадеита содержится до 98 %. Во внешних зонах образца преобладает (до 70 %) альбит, остальное содержание породы по мере убывания количеств приходится на жадеит, омфацитовый хлормеланит, гидроокислы железа, амфибол, боулингит. В зеленовато-черных линзовидных включениях фиксируются еще и зна-

чительные примеси магнетита, гиббсита, микропримеси графита и натролита. По сути, в образце М-2/1 жадеитом является лишь его центральная сиреневато-серая часть, все остальное представляет собой пироксенсодержащий альбитит.

В целом светлоокрашенные бирманские образцы — это просвечивающие и полупросвечивающие породы с однородными тонко-микрогранобластовыми структурами и также однородными с участками неясно выраженной пятнистой, реже параллельной, текстурой. Некоторые образцы с неоднородной окраской и зональностью обладают гетерогранобластовой структурой и пятнисто-прожилковой с элементами очковой текстурой. Последняя наблюдается в образце М-6 и обусловлена наличием довольно крупных (до  $2.0 \times 0.8$  мм) овальных пятнисто-гаснущих зерен жадеита, окруженных тонко- и мелкозернистой жадеитовой массой.

Под микроскопом жадеит бесцветен, наблюдается в виде пластинчатых зерен с преобладающими размерами  $0.4 \times 0.2$  мм. Его кристаллооптические константы:  $n_g = 1.664-1.669$ ;  $n_p = 1.652-1.654$ ;  $(+)2V = 80^\circ$ . Следует ответить, что в шлифах некоторых светлоокрашенных образцов выявлены мельчайшие ГЖВ, вытянутые вдоль спайности жадеита, а также чешуйки гидроокислов железа, развивающихся по спайности пироксена и вокруг его зерен.

**Неоднородно окрашенные** и неравномерно просвечивающие бирманские образцы представлены яблочно-зеленой (М-20) и нежно-травяно-зеленой на сером фоне (М-4) породами. Распределение зеленого цвета в них неясно выраженное прожилково-линзовидное, максимальная просвечиваемость (до 8 мм) наблюдается именно в зеленых участках. В минеральном составе образцов преобладает, слагающий зеленые участки, хлормеланит, содержание которого варьирует в пробах от 50 до 99 %. Остальное содержание приходится на жадеит и примесь анальцима. Особенностью образца М-4 является развитие в нем по сети тонких (до 0.4 мм) ветвящихся прожилков мелколистоватого халцедона, а

Геммологические характеристики

№№	Цвет. Характер окраски. Строение	Минеральный состав
Светло		
<p>М-1, М-1/1, М-6, М-11, М-13, М-14, М-15, М-16, М-17, М-18, М-19</p>	<p>Белый, светло-серый, светло-сиреневый, голубовато-светло-серый, зеленовато-светло-серый, светло- и тускло-бутылочно-зеленый, табачный, желтовато-светло-коричневый, красновато-оранжевый. Окраска преимущественно однородная, реже пятнистая, хлопьевидная и прожилково-линзовидная. Строение от тонко-скрытозернистого до мелко-тонкозернистого, однородное, реже с едва заметной текстурированностью и микротрещиноватостью</p>	<p>Жадеит до 98-100%, анальцитом 1-2% в некоторых образцах</p>
<p>М-2/1</p>	<p>Зонально окрашенный: а) серовато-светло-сиреневый в центральной части; б) светло-коричневый в промежуточной 3-х мм зоне; в) оранжево-желтый в 2-х мм внешней оторочке; г) зеленовато-черные линзовидные включения (от 3×2 мм до 7×5 мм) ближе к периферии. Первые две зоны скрытозернистые, остальные тонкозернистые.</p>	<p>а) жадеит до 97-98%, альбит до 2-3%; б, в) альбит до 70%, жадеит до 20%, омфацитовый хлормеланит до 7%, примеси эфирина, гидроокислов железа; г) альбит до 60%, магнетит до 15%, гетит до 10%, жадеит и омфацитовый хлормеланит примерно до 5-7%</p>
<p>М-12</p>	<p>Светло-зеленовато-серый с пятнами (2×2 мм) и прожилками (до 1.2-2 мм) тускло-зеленого цвета. Мелко-скрытозернистый</p>	<p>Жадеит до 93-95%, омфацитовый хлормеланит до 5-7%</p>
<p>М-16</p>	<p>Серовато-голубоватый. Тонко-скрытозернистый</p>	<p>Хлормеланитовый жадеит до 100%</p>

Таблица 6

## жадеититов Мьянмы

Микроструктура. Микротекстура	Просвечиваемость	Плотность, г/см <sup>3</sup>
окрашенные		
От микро-тонкогранобластовой до мелко-среднегранобластовой, с элементами центрической и метельчато-лучистой. Однородная, неясно выраженная параллельная, реже полосчато-пятнистая и пятнисто-очковая.	Полупросвечивающий и просвечивающий, полупрозрачный в отдельных участках	3.02—3.33
Гетерогранобластовая в центральной зоне образца. Катакlastическая	Просвечивающий в зонах а) и б), непрозрачный во внешней оторочке и темных включениях	3.28
Мелко-тонкогранобластовая. Неясно выраженная полосчато-пятнистая	Просвечивающий	2.95
Тонко-микрогранобластовая. Однородная	Полупросвечивающий	3.09

№№	Цвет. Характер окраски. Строение	Минеральный состав
Неоднородно		
М-4	На сером фоне (а) развиты участки с нечеткими контурами, линзовидные выделения яблочно-зеленого, нежно-травяно-зеленого цвета и линзы (до 8×3 мм) сочно-зеленого (б), вкрапления (3×2 мм) белого опаловидного материала (в). Тонко-скрытозернистый.	а) Жадеит до 98 % примеси анальцима и халцедона. б) Хлормеланит до 98%, анальцим до 2–3%. в) Сепиолит до 100%
М-20	Светло-яблочно-зеленый с пятнами (1.5×1 мм) зеленовато-светло-серого. Мелко-тонкозернистый	Жадеитовый хлормеланит до 100%
Пестро		
М-5	На белом фоне (а) развиты линзовидно-полосчатые темно-зеленые (б) и шлировидно-вкрапленные, вкрапленно-прожилковые сочно-зеленые (в) выделения, образующие текстурный рисунок. Преобладает белая окраска (до 50%), темно-зеленая и сочно-зеленая занимают по 25% поверхности. Мелко-тонкозернистый	а) жадеит до 48–50%, альбит до 45%, омфацитовый хлормеланит до 7%, натролит 5%; б) амфибол до 95%, примеси омфацита, магнетита и лейкоксена; в) омфацитовый хлормеланит до 70%, жадеит до 25%, альбит 5–7%, натролит до 2–3%

также визуально наблюдаемых вкраплений белого опаловидного материала. По данным рентгенофазового анализа последний целиком сложен скрытокристаллическим слабо упорядоченным сепиолитом — глинистым минералом, развивающимся вместе с халцедоном в корах выветривания серпентинитов.

Таблица 6. Окончание

Микроструктура. Микротекстура	Просвечиваемость	Плотность, г/см <sup>3</sup>
окрашенные		
Мелкогранобластовая (а) и волокнисто-войлочная (б). Пятнисто-линзовидная с наложенной сетчато-прожилковой	Неравномерная от непрозрачного (а) до прозрачного (б)	3.30
Тонко-микрогранобластовая. Однородная с участками прожилково-пятнистой	Просвечивающий и полупросвечивающий	3.10
окрашенные		
Сочетание гранобластовой и нематогранобластовой со спутанно-волокнистой.  Линзовидно-полосчатая, пятнисто-линзовидная	Непрозрачный	3.07

Под микроскопом хлормеланит бесцветный и зеленовато-желтый, тонкопризматический и волокнистый, образующий спутанно-волокнистые агрегаты. Его кристаллооптические константы:  $n_g = 1.671$ ;  $n_p = 1.657$ ;  $(+)2V = 80^\circ$ . Жадеит в шлифах бесцветный, таблитчатый и призматический, с волнистым погасанием и размерами зерен до  $1.2 \times 0.8$  мм.

Сложенные им участки образцов имеют гранобластовую структуру. В целом для этих жадеититов характерно неоднородно-пятнистое и полосчато-пятнистое строение.

**Пестроокрашенный** бирманский образец представляет собой полиминеральное образование, в составе которого в качестве породообразующих минералов присутствуют жадеит, альбит, омфацитовый хлормеланит, щелочной амфибол и омфацит. Среди второстепенных и примесных минералов наблюдаются натролит, магнетит, хромшпинель, лейкоксенизированный сфен.

Под микроскопом жадеит бесцветен, характеризуется удлиненно-пластинчатым обликом. Омфацит тоже бесцветен, но тонкопризматический и нередко образует сноповидные агрегаты. Преобладающие размеры зерен этих пироксенов  $0.9 \times 0.4$  мм. Для сложенных ими участков образца характерно сочетание гранобластовой и сноповидной структур. Развивающийся по жадеиту коричневатый минерал по данным рентгенофазового анализа является натролитом.

Омфацитовый хлормеланит в шлифах зеленый, плеохроирующий от светло-зеленого по  $n_p$  до сочно-зеленого по  $n_g$ , образует спутанно- и параллельно-волокнистые, метельчато-лучистые агрегаты с образованием войлочной и пуховой структур. В образце он слагает участки, пятна неправильной формы и вытянутые до 5 мм линзы. Его кристаллооптические константы:  $n_g = 1.696$ ;  $n_p = 1.674$ ; (+)  $2V = 80^\circ$ .

Амфибол в шлифах светло-коричневато-желтый, призматический и стебельчато-игольчатый. В ассоциации с ним обычно наблюдается лейкоксенизированный сфен.

В целом пестроокрашенный бирманский образец характеризуется непрозрачностью, сложным минеральным составом и неоднородностью строения, наблюдаемой в сочетаниях линзовидно-полосчатого и пятнисто-линзовидного текстурных рисунков.

Химические составы ряда бирманских образцов приведены в табл. 7. Для большей корректности сопоставлений из пестроокрашенного образца М-5 анализировалась отобранная под бинокуляром сочно-зеленая монофракция.

Химические составы бирманских образцов

Оксиды, вес.%	М-1	М-1/1	М-6	М-4	М-5
SiO <sub>2</sub>	59.90	60.40	61.50	59.30	57.90
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.07	0.05	0.07	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.28	23.43	24.26	21.70	13.94
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003	0.003	0.005	0.014	0.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.32	0.25	0.62	1.75
FeO	0.11	0.22	0.10	0.08	0.75
MnO	0.04	0.02	0.01	0.04	0.07
NiO	—	—	—	0.02	0.02
MgO	0.41	0.83	0.73	1.56	5.60
CaO	0.26	0.89	0.60	1.26	8.75
Na <sub>2</sub> O	16.20	12.99	11.03	13.32	8.01
K <sub>2</sub> O	0.52	0.15	0.57	0.30	0.58
п.п.п.	0.30	0.05	0.35	1.35	1.15
F = 0	0.18	0.13	0.13	0.11	0.08
F'	0.43	0.31	0.30	0.26	0.19
Σ	99.50	99.55	99.62	99.78	99.53

Сравнение химических составов жадеитов различных месторождений показывает, что в бирманских образцах, в отличие от российских и казахстанских, заметно повышены содержания SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и соответственно понижены содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO. Однако и в бирманских образцах наблюдается такое же, как в породах других месторождений, возрастание содержаний Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от жадеитовых разновидностей к омфацитовым, что определенно указывает на причину и интенсивность травяно-зеленых и сочно-зеленых окрасок жадеитовых самоцветов.

По данным химико-спектральных анализов в бирманских образцах, как и в других жадеититах, фиксируется широкий спектр примесных элементов. Суммарные их содержания в

светлоокрашенных разновидностях, как правило, не превышает 0.03 % и заметно увеличивается в зеленых, главным образом, за счет наличия в пробах микропримесей рудных минералов. Такая же картина распределения примесных элементов характерна для жадеитов России и Казахстана. Некоторые отличия по содержаниям молибдена, серебра и прочих микроэлементов, скорее всего, обусловлены более общими особенностями геологического развития регионов.

Наименьшее ( $\approx 0.024$  %) суммарное количество примесных элементов содержится в белом бирманском образце М-19, а наибольшее ( $\approx 0.72$  %) — в сочно-зеленой монофракции образца М-5. В целом, распределение и количество микроэлементов вполне увязывается с минеральным составом исследованных образцов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что декоративные свойства жадеитовых самоцветов определяются минеральным составом, количественными соотношениями породообразующих пироксенов, размерами их выделений и агрегатным строением.

Минералого-петрографическая диагностика пироксенов жадеитового ряда довольно трудна и требует определенных навыков. Суммируя многолетние наблюдения, можно заключить, что жадеиты в шлифах преимущественно бесцветны, выделяются в виде неправильных зерен, табличек и пластин разной величины, сочетания которых образуют гранобластовые структуры. Хлормеланиты под микроскопом иногда бесцветны, но часто окрашены от бледно-желтовато-зеленого до ярко-зеленого цвета, характеризуются отчетливым плеохроизмом, выделяются, как правило, в виде мелких лейст, чешуйчатых пластинок, тонкопризматических кристаллов и волокон, формирующих равномерно тонкокристаллические, лейстовидные, либо тонковолокнистые структуры. Омфациты в шлифах чаще бесцветны, иногда с чуть заметным зеленоватым оттенком, наблюдаются в виде удлинненно-призматических, часто с расщепленными и расширенными с одного конца, кристаллов и веретенообразных зерен, образующих

сноповидные, метельчато-лучистые, метельчато-призматические агрегаты.

Отличить друг от друга соседние пироксены жадеитового ряда петрографическими методами практически не удастся. Но это вполне осуществимо при помощи рентгенофазовых анализов. Усредненные рентгенографические характеристики пироксенов жадеитового ряда приведены в табл. 8. Как видно из нее, от жадеита к омфациту закономерно возрастают межплоскостные расстояния и меняются соотношения интенсивностей отражений на дифрактограммах проб. В текущих рентгенофазовых анализах такие отличия не всегда заметны, но отчетливо видны при небольших скоростях дифрактометрической съемки и узких щелях гониометра.

Монопироксеновые породы часто имеют однородное строение и характеризуются равномерной однородной окраской. Серые всех оттенков разновидности сложены жадеитами; яблочно-нежно-травяно-зеленые — хлормеланитами; тускло-темно-грязно-зеленые породы представлены омфацитами, а сочно-изумрудно-зеленые образцы сложены омфацитовыми хлормеланитами. Полипироксеновые жадеититы, как правило, пестроокрашены, неоднородны по строению и характеризуются разнообразием текстурных рисунков.

Просвечиваемость жадеитовых самоцветов определяется размерами выделений породообразующих пироксенов и однородностью их агрегатов. Наибольшей просвечиваемостью (прозрачностью) обладают тонко-скрытокристаллические образцы. Крупнозернистые и разнозернистые жадеититы просвечивают в тонких сколах или непрозрачны.

Комплексное изучение жадеититов России и Казахстана позволило систематизировать все многообразие пород по геммолого-технологическим особенностям, определить возможности вовлечения несортных и низкосортных разновидностей в облагораживание.

Исследованные образцы жадеититов Мьянмы (Бирмы) по геммологическим характеристикам вполне сопоставимы с выделенными природно-технологическими типами. Но при этом, практически нацело сложенные жадеитом бирманские

Усредненные порошкограммы

Пироксены	Жадцит		Хлормеланитовый жадцит		Жадцитовый хлормеланит	
	100-95		90-85		80-75	
Жад. минал, вес. %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %
<i>hkl</i>						
1 1 0	6.202	20	6.211	20	6.219	18
2 0 0	4.486	4	4.491	3	4.496	3
1 1 1	4.345	13	4.351	5	4.353	8
0 2 0	4.278	34	4.287	24	4.295	34
1 1 1	3.537	1	—	—	—	—
0 2 1	3.246	6	3.251	6	3.255	6
2 2 0	3.098	41	3.105	34	3.115	60
2 2 1	2.918	77	2.926	70	2.929	68
3 1 0	2.820	100	2.828	100	2.837	100
3 1 1	2.817	100	—	—	—	—
1 3 0	2.626	1	—	—	—	—
2 0 2	2.521	3	2.522	2	2.525	2
0 0 2	2.487	23	2.492	14	2.495	21
2 2 1	2.418	21	2.422	17	2.427	18
3 1 1	2.205	11	2.208	8	2.210	8
0 2 2	2.158	7	2.161	5	2.164	7
3 3 0	2.067	34	2.072	23	2.078	27
4 2 1	2.045	7	2.050	5	2.052	5
4 2 0	1.982	3	1.988	2	1.994	4
0 4 1	1.966	16	1.971	7	1.975	10
1 3 2	1.927	2	1.930	1	1.932	1
2 4 1	1.886	5	1.890	3	1.892	3
5 1 1	1.839	2	1.840	1	1.842	2
1 3 2	1.757	10	1.761	10	1.764	9
1 5 0	1.684	10	1.686	7	1.689	13
3 1 2	1.651	3	1.654	2	1.655	3
0 4 2	1.624	4	1.626	3	1.627	3
2 2 3	1.608	5	1.611	2	1.613	3
5 3 1	1.571	17	1.574	14	1.575	16
4 4 0	1.550	18	1.553	15	1.556	23
6 0 0	1.498	6	1.500	5	1.502	7
3 5 0	1.487	13	1.490	7	1.493	10

Таблица 8

## пироксенов жадентового ряда

Хлормеланит		Омфацитовый хлормеланит		Хлормеланито- вый омфацит		Омфацит	
70–65		60–55		50–45		40–35	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %
6.237	13	6.290	8	6.344	13	6.381	12
4.511	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
4.305	30	4.338	21	4.387	23	4.430	22
—	—	—	—	—	—	3.645	2
3.264	7	3.298	8	3.313	7	3.326	10
3.121	40	3.157	26	3.172	30	3.192	32
2.935	80	2.952	85	2.967	100	2.981	100
2.842	100	2.866	100	2.874	72	2.898	67
—	—	—	—	—	—	2.880	22
2.687	7	—	—	2.717	2	—	—
—	—	2.533	3	2.539	2	—	—
2.503	24	2.513	40	2.517	31	2.519	33
2.433	19	2.465	25	2.470	32	2.480	32
2.221	8	2.245	9	2.253	6	2.262	10
2.168	8	2.183	11	2.191	10	2.201	10
2.081	26	2.102	20	2.106	26	2.109	23
2.056	5	2.071	3	2.077	2	2.090	9
1.998	12	—	—	—	—	—	—
1.978	13	2.006	18	2.010	20	2.018	21
1.935	1	1.957	2	1.973	3	1.983	4
1.897	2	1.919	3	—	—	1.963	3
1.845	1	—	—	1.880	1	—	—
1.770	9	1.791	7	1.796	9	1.802	8
1.695	14	1.715	6	1.721	12	1.729	13
1.658	2	—	—	—	—	—	—
1.628	2	1.652	5	1.655	5	1.663	5
1.615	5	1.620	9	1.622	7	1.627	8
1.580	13	1.595	12	1.599	12	1.605	14
1.560	10	1.572	9	1.580	7	1.590	9
1.504	6	1.514	6	1.519	8	1.527	7
1.494	10	1.496	10	1.499	8	1.502	10

образцы, в отличие от серых всех оттенков жадеитов России и Казахстана, обладают широкой цветовой гаммой светлых окрасок. Это свидетельствует об иной природе окрашивания пород, связанной, скорее всего, с образованием кор выветривания [11]. Да и в целом, для изученных бирманских образцов характерно большее развитие минералов кор выветривания (гиббсита, сепиолита, халцедона) и незначительная, по сравнению с российскими и казахстанскими породами, цеолитизация.

Относительно высокая просвечиваемость изученных бирманских образцов обусловлена их однородным тонко-микрoзернистым, либо тонко-спутанно-волокнистым строением. В жадеититах России и Казахстана такое строение пород встречается редко и только в очень мелких участках.

Сравнение жадеитовых самоцветов России и Казахстана выявляет особую близость цветовых гамм и текстурных рисунков итмурундинских и полярноуральских образцов. Однако в зеленых разновидностях жадеитов Пусьерки преобладают чистые сочно-травяно-яблочные тона и почти не встречаются тускло-темно-зеленые окраски. Это объясняется значительно меньшим, чем на других месторождениях, содержанием омфацита в изученных породах, среди которых нет чисто омфацитовых разновидностей, а в пестроокрашенных содержится хлормеланитовый омфацит.

Жадеиты Борусского месторождения в основной массе отличаются от полярноуральских и казахстанских образцов более крупнозернистым строением, заметно большим содержанием омфацита, отсутствием белых и чисто серых пород. Это обуславливает менее контрастные текстурные рисунки в пейзажных жадеититах Борусского месторождения, а также присущие им синеватые и голубоватые оттенки окрасок.

Жадеиты Итмурундинского месторождения характеризуются наибольшим разнообразием природно-технологических типов, а в общей массе занимают как бы промежуточное положение между полярноуральскими и западно-сянскими породами.

Выявленные отличия жадеитов различных месторождений отмечаются и в исследованных ювелирных образцах. Наиболее чистые ярко-сочно-зеленые окраски присущи ювелирным жадеитам Пусьерки. На Борусском месторождении ювелирное сырье характеризуется преимущественно густо-сочно-зеленой окраской, что понижает просвечиваемость камня. На Итмурундинском месторождении встречаются как ярко-сочно-зеленые, так и густо-сочно-зеленые ювелирные жадеиты, но в общей массе ювелирного сырья преобладают сочно-зеленые окраски.

### Список литературы

1. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Артсмельва И. А. Геологическая характеристика месторождений жадеита Прибалхашья и Полярного Урала // Тр. ВНИИСИМС. Т. XV. Александров, 1998. С. 223—245.
2. Yang C. M. On. How to make an appraisal of jadeite // Austral. Gemmolog. 1999. V. 20. № 5. P. 188—192.
3. Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В. Жадеит. М.: Недра, 1992, 144 с.
4. Свириденко А. Ф., Коваленко В. С., Смирнов А. А. и др. Породообразующие и ювелирно-поделочные жадеиты Прибалхашья, и Полярного Урала // В сб. «Минералы и парагенезисы минералов, горных пород и руд». Т. 1. Л.: Наука, 1979. С. 100—111.
5. Москалева В. Н. К минералогии Прибалхашских жадеитов // ЗВМО. 1962. Сер. 2. Ч. 91. Вып. 1. С. 38—49.
6. Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. О широксенах эклогитовой фации, жадеитовых пород и глаукофаловых сланцев // В кн.: «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. 2. Вып. 30. Новосибирск: изд-во СО АН СССР, 1964. С. 56—96.
7. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Семеникович Г. В. Колориметрические и спектроскопические исследования жадеитов // Тр. ВНИИСИМС. Т. XIV. Александров, 1997. С. 525—532.
8. Кузнецов Е. В., Кузнецова Н. А., Цюцкий С. С. Особенности жадеитовой минерализации месторождения Пусьерка (Полярный Урал) // Изв. вузов. Геология и разведка. 1986. № 8. С. 22—28.
9. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Гончарова С. П. Облагораживание пессортовых жадеитов // Тр. II Международной конферен-

ции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995. С. 518—523.

10. Мухомов В. А., Горбунов Л. В., Коваленко В. С. и др. О возможности получения ювелирного жадеита // Тр. ВНИИСИМС. Т. XIV. Александров, 1997. С. 93—99.
11. Платонов А. П., Таран М. П., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.

## МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕФРИТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

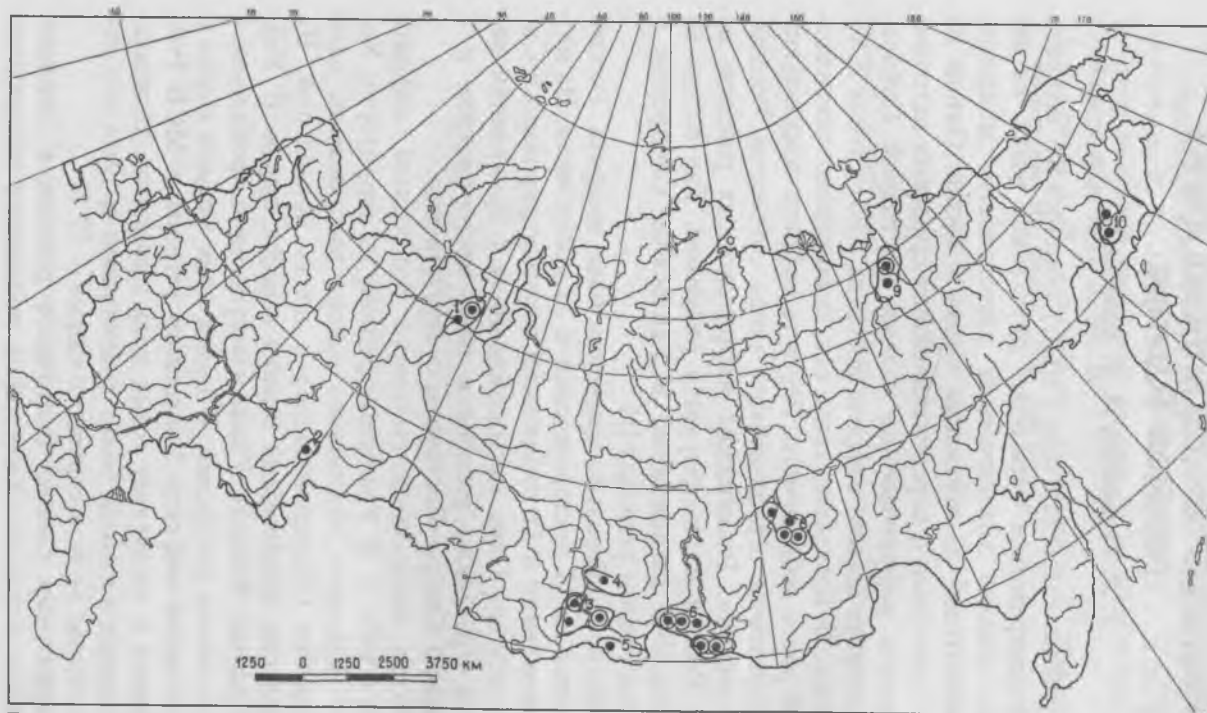
*Г. Р. Гаврилова, И. В. Коваленко*

Минерально-сырьевая база (МСБ) российского нефрита начала формироваться чуть более двух веков назад. Ее зарождение обязано коммерческой деятельности сибирских предпринимателей по поставкам сырья в Китай. Одним из наиболее известных и перспективнейших сырьевых источников являлись нефритоносные залежи Восточной Сибири. Своего расцвета добыча нефрита достигла в 80-х годах XX-го столетия. В последние годы она значительно снизилась до 5 % от ранее добываемого. Ресурсы нефрита локализируются на территории ограниченного числа субъектов Российской Федерации. Размещение нефритоносных районов на площади России иллюстрируется рисунком. Как видно из последнего, они расположены в Уральском, Сибирском и Северо-Восточном регионах [1].

Собственно минерально-сырьевая база нефрита России складывается из 17 месторождений и 23 проявлений. Из них 15 месторождений и 12 проявлений сконцентрировано в Сибирском регионе. Одно месторождение и 7 проявлений находится в Уральском регионе и одно месторождение и 4 проявления в Северо-Восточном соответственно.

Структура минерально-сырьевого потенциала нефрита отражена в табл. 1. В Уральском регионе на территории Ходатинско-Войкаро-Сыньинского района расположены одно месторождение (Нырдовоменшор) и шесть проявлений. На месторождении произведена оценка запасов сырья. В Учалинском районе Южного Урала известно одно проявление с незначительными ресурсами. В целом доля запасов сырца и сортового сырья нефрита Уральского региона в МСБ России невелика и составляет сотые доли процентов. Потенциал прогнозных ресурсов более существенен и доля его достигает в сырце 37 %, а сортового сырья — 57 %.

На территории Северо-Восточного региона в Пенжинском районе Корьякско-Камчатской провинции обнаружено



**Рис.** Схематическая карта размещения нефритоносных районов России.

Контуры нефритоносных районов и их номера: 1 – Полярно-Уральский, 2 – Мурзинско-Учалинский, 3 – Западно-Саянский, 4 – Верхне-Бирюсинский, 5 – Сенгиленский, 6 – Восточно-Саянский, 7 – Джидинско-Белинский, 8 – Витимский, 9 – Селенянский, 10 – Пенжинский. ● – месторождение; ● – проявление.

Таблица 1

## Структура минерально-сырьевого потенциала нефрита РФ

Нефритоносный район	Доля запасов/прогнозных ресурсов нефритоносных районов в МСБ РФ, %		Количество объектов					Проявления
	Сырец	Сортовое сырье	Месторождения, степень их освоенности					
Разрабатываемое			Подготовленное к освоению	Разведуемое	Резервное			
<b>Уральский регион</b>								
Полярно-Уральский	0.06/22	0.05/57				1	6	
Учалинский	/15						1	
<b>Сибирский регион</b>								
Западно-Саянский	4/30	5/		1		1	3	
Верхне-Бирюсинский	/4						2	
Сенгиленский	/2	/2					1	
Восточно-Саянский	53/17	59/	3		1	1	2	
Джидинско-Белининский	15/5	12/2				5		
Витимский	27.6/	23/30	2	1			4	
<b>Северо-Восточный регион</b>								
Селенянский	0.4/2	1/				1	1	
Пенжинский	/3	/9					3	

несколько аллювиальных и делювиальных проявлений нефрита, три из которых, наиболее крупных по размерам, получили название Родниковое, Высотное, Мрачное. В связи с удаленностью и труднодоступностью удалось провести лишь

комплекс работ с оценкой прогнозных ресурсов, которые не превышают первые десятки процентов от общероссийских ресурсов. Сырье характеризуется высокими художественными свойствами и отнесено к поделочному типу.

Колымская камнесамоцветная область выделяется в центральной части Северо-Восточной провинции. На ее территории в Селеняхском районе оконтурено и затронуто геологоразведочными работами Селеняхское месторождение нефрита. На месторождении произведена оценка запасов по категории С<sub>2</sub>. На Мунилканской площади этого района обнаружено комплексное аллювиально-делювиальное проявление камнесамоцветного сырья, одним из полезных компонентов которого является нефрит со свойствами поделочного камня. Запасы сортового нефритового сырья Селеняхского района не превышают 1 % от общероссийских.

Таким образом, ресурсная база нефрита Уральского и Северо-Восточного регионов составляет первые десятки процентов от общего количества запасов и прогнозных ресурсов РФ, определяя резервную долю МСБ России. Основная же, наиболее значимая их часть сосредоточена на территории Восточной Сибири в складчатом обрамлении Сибирской платформы, где находится крупнейшая не только в России, но и в мире Сибирская нефритоносная провинция [2], включающая 6 нефритоносных районов: Верхне-Бирюсинский, Сенгиленский, Западно-Саянский, Восточно-Саянский, Джидинско-Белининский и Витимский. Четыре последних являются наиболее перспективными. В них выявлено 15 месторождений нефрита разного генезиса (табл. 2), на которых прослежено, оконтурено и опробовано более 200 рудных тел. Из их общего количества более 10 % залежей по запасам и качеству сырья относятся к категории промышленных. На 13 месторождениях запасы нефрита учтены Государственным балансом.

Следовательно, основная часть ресурсной минеральной базы нефрита РФ сконцентрирована в границах этой провинции. В ней сосредоточены 72 % балансовых запасов сырья и 76 % – сортового сырья, а также 58 % прогнозных

## Таксонометрическая схема объектов Сибирского региона

Сибирская нефритоносная провинция					
↓					
Нефритоносные районы					
↓					
↓	↓	↓	↓	↓	↓
Запад- но- Саян- ский	Верхне- Бирю- синский	Сенги- ленский	Восточ- но- Саян- ский	Джидинско- Белининский	Витимский
↓					
Месторождения					
↓					
Апосерпентинитовые					Апокарбо- натные
Канте- гирское, Курту- шибин- ское			Араху- шанжал- гинское, Борто- гольское, Горлык- гольское, Зуно- спин- ское, Оспин- ское	Болдоктин- ское, Хамархуди- ское, Хангаруль- ское, Харгантин- ское, Хохюртов- ское	Буром- ское, Голубин- ское, Кавоктин- ское
↓					
Проявления					
↓					
Абдыр- ское, Стан- Тыс- коль- ское, Талов- ское	Орак- ты- Ойское, Чело- Монго	Агардаг- ское	Хунды- голь- ское, Саган- сайрское		Парам- ское, Средне- Витимское, Такси- манское, Хойтин- ское

ресурсов сырья. Все нефритоносные объекты Сибирской провинции, за исключением Витимского района, отнесены к одному генетическому типу апосерпентинитовых метасоматитов. Их размещение контролируется приуроченностью к ультрамафитовым комплексам пород.

Структура запасов и прогнозных ресурсов МСБ нефрита Восточной Сибири просматривается из табл. 1. Из нее следует, что наибольшей промышленной значимостью из совокупности нефритоносных территорий, на которых размещены месторождения и проявления этого самоцвета, обладает Восточно-Саянский район. В нем сосредоточено 53 % сырьевых запасов и 59 % запасов сортового сырья.

Ресурсную базу в Восточно-Саянском нефритоносном районе формируют пять месторождений и два проявления. Запасы месторождений, кроме разведываемого Бортогольского, учтены Государственным балансом 2000 г. Запасы трех из них — Горлыкгольского, Оспинского и Зуноспинского — в настоящее время находятся в стадии освоения. Запасы Арахушанжалгинского месторождения числятся на Государственном резерве.

В Витимском районе сконцентрировано 27.6 % балансовых запасов нефрита-сырца провинции с достаточно высоким выходом сортового сырья до 23.5 %, в том числе и ювелирного. Прогнозные ресурсы сортового нефрита составляют 30 % от общероссийских. Месторождения Витимского нефритоносного района относятся к апокарбонатному геолого-промышленному типу.

В Джидинско-Белининском районе минерально-сырьевую базу нефрита представляют пять месторождений, в том числе известное месторождение Хамархудинское. Все они числятся на Государственном резерве.

Высокий потенциальный уровень МСБ нефрита Сибирского региона базируется на объемах промышленных запасов сырья крупного месторождения Оспинское, а также двух разрабатываемых месторождениях Витимского района. Кроме этого два месторождения, находящиеся в Западно-

Саянском и Витимском районах подготавливаются к освоению.

Перспективы прироста ресурсов и воспроизводства МСБ нефрита оптимистичны. Наибольшие ожидания связываются с Куртушибинским месторождением (30 %) (Западно-Саянский район), а также Восточно-Саянским (17 %) районом. Прогнозные ресурсы Джидинско-Белининского района и Сенгиленского составляют 7 %, а Верхне-Бирюсинского — 4 % от суммарного количества прогнозных ресурсов РФ.

Таким образом, приведенные числовые значения оценок запасов и прогнозных ресурсов нефрита являются надежным подтверждением перспектив сырьевого обеспечения и развития ювелирной и камнерезной промышленности РФ на ближайшие несколько десятков лет. Вместе с тем, несмотря на это, учитывая конъюнктуру спроса на внешнем и внутреннем рынке, имеющаяся сырьевая база должна увеличиваться за счет доразведки и переоценки известных объектов и открытия новых. При этом в связи с имеющейся нелегальной торговлей самоцветами, использование запасов ювелирно-поделочного нефрита необходимо поставить под контроль на федеральном уровне.

### Список литературы

1. Коваленко И. В., Киселева Р. А., Костелова Т. Г., Шуляева Т. Н. Минерально-сырьевые ресурсы цветных камней России // Тр. ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 512—520.
2. Замалетдинов Р. С., Сутуриш А. П., Бурмакина Г. В. Новые месторождения нефрита Восточной Сибири // В кн.: «Геология и полезные ископаемые Сибири». Т. 2. Томск, 1974. С. 81—82.

## ЦВЕТНОКАМЕННЫЕ РЕСУРСЫ КАРЕЛО-КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

*Т. Г. Костелова*

Карело-Кольская камнесамоцветная провинция располагается на крайнем северо-западе России и включает всю Мурманскую область и большую часть республики Карелия. Она принадлежит Северному экономическому региону, и значительная ее часть представлена промышленно развитыми территориями. Провинцию отличает высокий уровень изученности. Геологические изыскания активизировались здесь в двадцатые годы минувшего столетия и привели к открытию большого числа месторождений полезных ископаемых, в том числе и разнообразных цветных камней, перечень которых содержит, по меньшей мере, 17 наименований. Это такие самоцветы, как амазонит, беломорит, лунный камень, солнечный камень, лабрадорит, аметист, берилл, турмалин, топаз, сподумен, гранат, корунд, хризолит, змеевик, опикальцит, яшма.

Нужно отметить, что этим не исчерпываются сырьевые возможности региона. Его потенциал как источника коллекционного материала ждет своей оценки. Один только Ловозерский интрузив содержит большое количество редких минералов.

Специфика камнесамоцветной минерализации Карело-Кольской провинции является прямым следствием геологического строения рассматриваемой территории.

Провинция целиком находится в границах Балтийского щита и включает такие крупные структурные мегаблоки как Ладожский, Карельский, Беломорский, Кольский и Мурманский [1]. В качестве пограничных структурных единиц выделяются Печенгско-Варзугская структурно-формационная зона, ограничивающая Беломорский мегаблок с севера, и Кейвско-Колмозерская зона, лежащая к югу от Мурманского блока.

Среди магматических комплексов щита, имеющих первостепенное значение применительно к камнесамоцветной минерализации, можно выделить комплекс щелочных, щелоч-

но-ультраосновных пород каледонско-герцинского возраста, сконцентрированных преимущественно в Беломорском мегаблоке, и комплекс щелочных гранитов Кейвско-Колмозерской зоны. В Беломорском мегаблоке относительной продуктивностью обладают широко развитые здесь метаморфизованные базит-ультрабазитовые породы. Достаточно продуктивны в отношении камней-самоцветов пегматитовые пояса Беломорского и Ладожского мегаблоков, а также Кейвско-Колмозерской зоны. При этом каждый из них обладает собственным набором самоцветов.

Цветные камни рассматриваемого региона принадлежат к следующим основным генетическим классам: пегматитовому, гидротермально-метасоматическому, гидротермальному, метаморфогенному и магматическому.

Пегматитовые образования в Карело-Кольском регионе представлены широко и разнообразно. Соответственно и набор цветных камней в них наиболее богат. Раннепротерозойский комплекс пород Кейвско-Колмозерской зоны вмещает редкоземельно-редкометалльные пегматиты, с которыми связано два месторождения и большое число проявлений амазонита, проявления беломорита, берилла, турмалина, сподумена, топаза, граната. В карельской части провинции с пегматитами этого же типа в породах беломорской и ладожской серий связаны разрозненные проявления берилла.

В образованиях беломорского комплекса гранитные пегматиты слюдоносного и керамического типов весьма продуктивны в отношении беломорита, солнечного и лунного камня. В гораздо меньшей степени здесь обнаруживается гранатовая, берилловая, и топазовая минерализация.

В пегматитах Хибинского массива нефелиновых сиенитов выявлена серия корундовых объектов (11 проявлений). Кроме того, пегматитовые жилы Хибинского и Ловозерского массивов вмещают 7 проявлений лунного камня. С пегматоидными образованиями щелочно-ультрамафитовой формации связаны некоторые проявления хризолита.

Камнесамоцветная минерализация гидротермально-метасоматического происхождения установлена в мелких масси-

вах ультраосновных пород беломорского комплекса и представлена на северо-западе и юго-востоке Кольского полуострова серией проявлений змеевиков, нефритоидов, хризолита. В Северном Приладожье имеются также два проявления офикальцита этого генетического типа в серпентинизированных известняках.

Кварцито-песчаники терской свиты, протягивающиеся узкой прерывистой полосой по периферии Кольского полуострова, вмещают 5 месторождений, 8 проявлений и множество точек аметистовой минерализации, представляющей класс гидротермальных образований.

К метаморфогенному классу принадлежат такие камни, как гранат, корунд, яшма. Возникновение скоплений граната и корунда связано с метаморфизмом амфиболитовой стадии глиноземистых пород беломорской, ладожской серий, а также комплекса глиноземистых сланцев Кейвско-Колмозерской зоны. Яшма представлена тремя месторождениями на крайнем северо-западе провинции в метаморфизованных породах вулканогенно-осадочного комплекса.

К классу магматических образований относятся проявления лабрадорита, три из которых связаны с ультрамафитовыми массивами протерозойского возраста на Кольском полуострове, и одно — в Карелии локализовано в пределах массива пород основного состава, прорывающих гнейсы беломорского комплекса.

В настоящее время в провинции известно не менее 200 камнесамоцветных объектов, из которых 16 являются месторождениями, около 180 по масштабам попадают в ранг проявлений. Имеется также множество точек минерализации. Распределение цветных камней на площади провинции неравномерно и обнаруживает ряд специфических особенностей.

Две трети от общего числа объектов (в том числе 11 месторождений) залегают в структурно-формационных комплексах Кольского полуострова, и только треть из них находится в Карелии. При этом Карельская часть провинции обнаруживает специализацию на иризирующие полевые

шпаты: беломорит, лунный и солнечный камень. Нужно отметить, что для последнего это одно из очень немногочисленных мест в России, где имеются его заметные скопления. Для Кольского полуострова специфичным является несколько отличный набор самоцветов. Здесь находятся два месторождения и множество проявлений амазонита, пять месторождений и большое число проявлений аметистовых щеток, расположены также три месторождения яшмы, проявления таких самоцветов как хризолит, нефрит, сподумен [2].

Сырьевой потенциал Карело-Кольской провинции складывается из камней ювелирного, ювелирно-поделочного и поделочного класса [3]. Основная масса месторождений принадлежит ювелирно-поделочным камням: амазониту, беломориту, аметистовым щеткам и яшме (таблица). Весьма же немногочисленные месторождения граната и корунда, представляющих ювелирный класс, содержат низкокачественное сырье (не выше кабошонного сорта).

Месторождения составляют лишь чуть более 8 % от общего числа камнесамоцветных объектов провинции. При этом в настоящее время ни на одном из них не ведутся добычные работы. Исключение составляет Плоскогорское месторождение амазонита, которое с 1993 г. эпизодически разрабатывается.

Такие самоцветы, как берилл, сподумен, топаз, турмалин, хризолит, солнечный и лунный камни, лабрадорит, нефрит, офикальцит, образуют в пределах провинции скопления, не выходящие по размаху минерализации из ранга проявлений. Только около пятой части этих объектов является перспективными, более половины — изучены слабо и определение их вероятного промышленного значения затруднительно. Примерно четвертая часть от общего количества проявлений оценена как промышленно бесперспективная.

При общем довольно значительном количестве в регионе объектов камнесамоцветной минерализации оценка ресурсов с различной степенью достоверности проведена только на

**Качественная характеристика сырьевой базы цветных камней  
Карело-Кольской провинции**

Класс камня	Камень	Количество месторождений/ проявлений		Высший сорт сырья
		Общее	С оце- ненными ре- сурсами	
Ювелир- ный	берилл	/22	—	—
	гранат	2/23	2/2	кабошонное сортовое, коллекционное сортовое
	корунд	1/19	1/1	коллекционное сырье
	солнечный камень	/7	—	—
	сподумен	/4	—	—
	топаз	/4	—	—
	турмалин	/7	/2	коллекционное сырье
	хризолит	/11	/2	кристаллосырье сортовое
Ювелир- но-поде- лочный	амазонит	2/23	2/2	сортное сырье
	беломорит	3/16	2/3	ювелирно- поделочное сортовое
	лабрадорит	/4	—	—
	лунный камень	/12	/1	кристаллосырье сортовое
	нефрит	/2	—	—
	щетки аметиста	5/5	5/4	ювелирное и ювелирно- поделочное сортовое, коллекционное сырье
Поделоч- ный	офикальцит	/2	—	—
	яшма	3/	3/	поделочное сортовое

месторождениях и 17 проявлениях. Но при этом по ресурсам амазонита, иризирующих полевых шпатов, аметистовых щеток и коллекционного корунда Карело-Кольская провинция играет ведущую роль в России. Значительная часть прогнозных ресурсов лунного камня, граната, хризолита и коллекционного турмалина также сконцентрирована здесь. Однако необходимо отметить практическое отсутствие в последние годы прироста запасов цветнокаменного сырья. Движение прогнозных ресурсов в сторону увеличения отмечено лишь для хризолита. В то же время в провинции имеется большое число слабоизученных проявлений, находящихся в доступных районах. С учетом чрезвычайно удобного географо-экономического положения региона в целом, наличия в Медвежьегорске крупного центра камнеобработки, затраты на изучение этих объектов в случае получения положительных результатов могут иметь быструю отдачу.

#### Список литературы

1. Геология СССР. Том XXVII. Мурманская область. Геологическое описание. М., 1958.
2. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Шуляева Л. Н. Минерально-сырьевые ресурсы цветных камней ультрамафитов России // Тр. ВНИИСИМС. Т. XIV. 1997.
3. Коваленко И. В., Костелова Т. Г. и др. Справочник Минеральное сырье. Камнесамоцветное сырье. М., 1998.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абгарян А. А.	184	Каргин Ю. Ф.	51
Авдеев В. В.	417	Кемелова Е. А.	55
Аветисов А. К.	242	Кеслер В. Г.	219
Александровский В. В.	242	Кидяров Б. И.	117
Атучин В. В.	212, 219	Клещева С. М.	402
Балакирев В. Г.	72, 323	Коваленко В. С.	72
Балицкая Л. В.	3, 294	Коваленко В. С.	469
Балицкий В. С.	3, 294	Коваленко И. В.	458, 469, 515
Басиев Т. Т.	333	Кожбахтеев Е. М.	62, 323
Белиметко Л. Д.	294	Кожбахтеева Д. Е.	51
Беломестных В. Н.	137, 169	Козеева Л. П.	30
Белянин А. Ф.	402	Козловский В. Х.	229
Борманис К.	340, 359	Которулина Е. В.	42
Ботаски А. А.	137, 169	Кортулюва Е. В.	25, 101
Ванг Ж. Ю.	42	Костелова Т. Г.	522
Великовский Н. У.	242, 259	Кузнецов В. М.	305
Волкова Ю. Б.	212	Курашиге М.	3
Воропапа И. С.	333	Латтев В. А.	101, 107, 323
Гаврилова Г. Р.	515	Леонток Н. И.	42, 51
Гайстер А. В.	381	Лобанов К. В.	316
Главатских Т. Ю.	242, 259	Лутфуллаева Л.	424
Григорьева Т. И.	212	Лютин В. И.	25, 101
Гринвалд Г.	340	Майорова А. Ф.	412
Громилов С. А.	30	Маклакова Н. Ю.	219
Гулши О. К.	426	Максимова Н. В.	412, 417
Гурченко А. А.	162	Мальцев А. С.	280
Дамбекалие М.	340	Мартынов С. А.	101, 107
Дедушетко С. К.	55	Марын А. А.	51, 62, 323
Дулал-Барковский Р. Л.	62, 323	Марына Е. А.	294
Егоров П. А.	107	Медовой А. И.	169, 412, 417, 426
Жариков А. В.	316	Мельняк Н. Н.	62
Жариков Е. В.	381	Миронов Ю. И.	30
Заднепровская Л. Б.	79	Мосунов А. В.	242, 259
Замята Н. В.	316	Мохов А. В.	42
Зверев П. Г.	333	Мудрецова С. Н.	412
Зиплиг К. К.	212	Муханов В. А.	55, 62, 72, 79, 86, 89, 323, 329
Иванкина Т. И.	316	Никитин А. Н.	316
Иванюва О. А.	37	Орлик Л. К.	203
Ивасаки Х.	3	Патмалшикс А.	359
Ивлева Л. И.	333	Пащенко П. В.	402
Казанский В. И.	316	Петровский В. А.	280
Калева Г. М.	242, 251, 259		
Калиберга М.	359		

Подберезская Н. В.	30	Смирнов В. А.	381
Покровский Л. Д.	219	Смирнова С. А.	37, 396
Полипова Е. Д.	242, 251, 259	Соболев А. В.	55
Полозков Н. М.	333	Соловьева Т. Б.	86
Полякин В. С.	446	Соложенко В. Л.	329
Полякина Т. А.	446	Сорокина Н. Е.	412, 417
Полянский Е. В.	101, 107	Сошкин Л. Е.	203, 268
Помчалов А. В.	101, 107	Стефанович С. Ю.	242, 259
Похолок К. В.	55	Сухарев А. Е.	280
Пресняков И. А.	55	Трошев С. А.	280
Протопопов В. Н.	381	Трухан В. М.	203
Прутченко С. Г.	259	Туфлин А. Ю.	251
Пушкин А. Н.	426	Ульянов В. В.	305
Ретина О. В.	96	Ульянов В. Л.	137, 162, 169
Руденский Г. Е.	305	Ху К. Б.	42
Саваткина И.	212	Худошин А. Г.	417
Савинова И. Г.	396	Шабурова В. П.	30
Самойлович М. И.	402	Шатиов Ю. А.	432
Самжарлинский Н. Г.	79	Шваиский П. П.	25, 101
Семенико В. Н.	219	Шварцман В. В.	251
Сердаи А. А.	426	Штернберг А.	340, 359

## СОДЕРЖАНИЕ

РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА, ОБРАЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ФАЗЫ И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗАТРАВОЧНЫХ СТЕРЖНЕЙ В РАСТВОРАХ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{NaOH}$ В ОБЛАСТИ Т-Р ПАРАМЕТРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА <i>В. С. Балицкий, М. Курашиге, Л. В. Балицкая, Х. Ивасаки</i> . . . . .	3
ВЛИЯНИЕ ИНДИЯ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА <i>Е. В. Картунова, В. И. Лютин, П. П. Шванский</i> . . . . .	25
ПОБОЧНЫЕ ФАЗЫ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ВТСП КРИСТАЛЛОВ <i>Л. П. Козеева, Н. В. Подберезская, Ю. И. Миронов, С. А. Громилов, В. П. Шабурова</i> . . . . .	30
ВЫРАЩИВАНИЕ ИАГ: Zr, Ti МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА В ГРАФИТОВОМ ТЕПЛОМ УЗЛЕ <i>О. А. Иванова, С. А. Смирнова</i> . . . . .	37
ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-КАЛЬЦИЕВЫХ БОРАТОВ <i>Н. И. Леонюк, Е. В. Копорулина, Ж. Ю. Ванг, К. Б. Ху, А. В. Мохов</i> . . . . .	42
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ <i>Д. Е. Кожбахтеева, Ю. Ф. Каргин, Н. И. Леонюк, А. А. Марьин</i> . . . . .	51
СИНТЕЗ $\text{CaFeO}_3$ ПОД СВЕРХВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА: НОВАЯ МЕТОДИКА <i>В. А. Муханов, С. К. Дедушенко, Е. А. Кеменова, К. В. Похолок, И. А. Пресняков, А. В. Соболев</i> . . . . .	55
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ <i>Е. М. Кожбахтеев, В. А. Муханов, А. А. Марьин, Р. Л. Дунин-Барковский, Н. Н. Мельник</i> . . . . .	62

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПОНИЖЕННЫХ $P$ , $T$ -ПАРАМЕТРАХ <i>В. Г. Балакирев, В. А. Муханов, В. С. Коваленко</i> . . . . .	72
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ И ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛМАЗА НА ЕГО ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 700—1000°С <i>В. А. Муханов, Л. Б. Заднепровская, Н. Г. Санжарлинский</i> . . . . .	79
ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛМАЗА И ГРАФИТА <i>В. А. Муханов, Т. Б. Соловьева</i> . . . . .	86
ЭФФЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ СПЕКОВ <i>В. А. Муханов</i> . . . . .	89
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТНОСТИ <i>О. В. Репина</i> . . . . .	96
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА <i>Е. В. Картунова, В. И. Лютин, П. П. Шванский, С. А. Мартынов, А. В. Помчалов, В. А. Лаптев, Е. В. Полянский</i> . . . . .	101
О ВЛИЯНИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ <i>В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, А. В. Помчалов, П. А. Егоров, Е. В. Полянский</i> . . . . .	107
ВЗАИМОСВЯЗЬ «СОСТАВ—МИКРОСТРУКТУРА—СВОЙСТВО» КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ (В КЛАССЕ НИОБАТОВ И ТАНТАЛАТОВ) <i>Б. И. Кидяров</i> . . . . .	117
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТАХ <i>В. Н. Беломестных, А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов</i> . . . . .	137

ВНУТРЕННЯЯ КОНИЧЕСКАЯ РЕФРАКЦИЯ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ	
<i>А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов</i> . . . . .	162
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ СКОРОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДАХ	
<i>В. Н. Беломестных, А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой</i> . . . . .	169
РЕШЕНИЕ ТЕРМОУПРУГИХ ПОЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ	
<i>А. А. Абгарян</i> . . . . .	184
МЕХАНИЗМ НЕСОРАЗМЕРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ В СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИФОСФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА	
<i>Л. Е. Сошников, В. М. Трухан, Л. К. Орлик</i> . . . . .	203
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОЕДИНЕНИЙ $\text{N}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ С УЧЕТОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ	
<i>В. В. Атучин, Ю. Б. Волкова, Т. И. Григорьева, К. К. Зилинг, И. Саватинова</i> . . . . .	212
СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ $\text{KTiOPO}_4$	
<i>В. В. Атучин, В. Г. Кеслер, Н. Ю. Маклакова, Л. Д. Покровский, В. Н. Семененко</i> . . . . .	219
К ВОПРОСУ ОБ ЭНТРОПИИ СМЕСЕЙ ГАЗОВ	
<i>В. Х. Козловский</i> . . . . .	229
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА	
<i>В. В. Александровский, А. К. Аветисов, Н. У. Венсковский, Т. Ю. Главатских, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i> . . . . .	242
РЕЛАКСОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА	
<i>В. В. Шварцман, А. Ю. Туфлин, Г. М. Калева, Е. Д. Политова</i> .	251

ВЛИЯНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ДОБАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ (La, Sr)(Ga, Mg)O <sub>y</sub> <i>Т. Ю. Главатских, Н. У. Венсковский, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, С. Г. Прутченко, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i> . . . . .	259
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИФОСФИДАХ КАДМИЯ И ЦИНКА — НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ <i>Л. Е. Сошников</i> . . . . .	268
ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА И СПЛАВАХ ВИСМУТ—СУРЬМА <i>А. С. Мальцев, В. А. Петровский, С. А. Трошев, А. Е. Сухарев</i> .	280
УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА <i>В. С. Балицкий, Е. А. Марьина, Л. В. Балицкая, Л. Д. Белименко</i> . . . . .	294
РАСЧЕТ ПОТОКОВ ВАКАНСИЙ В ПОЛЯХ ГРАДИЕНТОВ НАПРЯЖЕНИЙ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ <i>Г. Е. Руденский, В. В. Ульянов, В. М. Кузнецов</i> . . . . .	305
ТЕКСТУРА КАК ИНДИКАТОР МЕТАМОРФИЗМА ГОРНЫХ ПОРОД И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЗЕМНОЙ КОРЕ <i>А. Н. Никитин, Т. И. Иванкина, Н. В. Замятина, В. И. Казанский, К. В. Лобанов, А. В. Жариков</i> . . . . .	316
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА АЛМАЗА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ <i>Е. М. Кожбахтеев, В. А. Муханов, А. А. Марьин, В. А. Лаптев, В. Г. Балакирев, Р. Л. Дунин-Барковский</i> . . .	323
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ <i>В. А. Муханов, В. Л. Соложенко</i> . . . . .	329
РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ BaWO <sub>4</sub> :Nd <sup>3+</sup> <i>И. С. Воронина, Л. И. Ивлева, Н. М. Полозков, П. Г. Зверев, Т. Т. Басиев</i> . . . . .	333

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PMN—PNN—PZN <i>К. Борманис, М. Дамбекалне, А. Штернберг, Г. Гринвалд</i> . . . . .	340
ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ <i>К. Борманис, М. Калнберга, А. Штернберг, А. Патмалниекс</i> . . . . .	359
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $Mg_2SiO_4:Cr$ И $Mg_2SiO_4:Cr, Li$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $Cr^{3+}$ <i>А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, В. Н. Протопопов, В. А. Смирнов</i> . . . . .	381
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СИЛИКАТА ГАДОЛИНИЯ ( $Gd_2SiO_5$ ) МЕТОДОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ <i>С. А. Смирнова, И. Г. Савинова</i> . . . . .	396
ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ МАССИВОВ НАНОКЛАСТЕРОВ $MgO$ и $ZnS$ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МАТРИЦЫ ОПАЛА <i>П. В. Пащенко, С. М. Клещева, М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин</i> . . . . .	402
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТ С $HNO_3$ И $CH_3COOH$ <i>Н. Е. Сорокина, С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, Н. В. Максимова, А. И. Медовой</i> . . . . .	412
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГРАФИТ— $HNO_3$ — $H_3PO_4$ <i>Н. Е. Сорокина, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев, А. Г. Художин, А. И. Медовой</i> . . . . .	417
МАСС—СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ БИФТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Л. Лутфуллаева</i> . . . . .	424
ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ <i>А. И. Медовой, А. Н. Пушкин, А. А. Сердан, О. К. Гулиш</i> . . . . .	426

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦА САКМАРСКОГО РАЙОНА <i>Ю. А. Шатнов</i> . . . . .	432
ПРОГНОЗНО-МИНЕРАГЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРРИТОРИИ РОССИИ НА АПОУЛЬТРАМАФИТОВОЕ КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ <i>В. С. Полянин, Т. А. Полянина</i> . . . . .	446
СОСТОЯНИЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ РОССИИ <i>И. В. Коваленко</i> . . . . .	458
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ГЕММОЛОГИЯ ЖАДЕИТИТОВ <i>И. В. Коваленко, В. С. Коваленко</i> . . . . .	469
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕФРИТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ <i>Г. Р. Гаврилова, И. В. Коваленко</i> . . . . .	515
ЦВЕТНОКАМЕННЫЕ РЕСУРСЫ КАРЕЛО-КОЛЬСКОГО РЕГИОНА <i>Т. Г. Костелова</i> . . . . .	522
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .	528

**ТРУДЫ**  
V Международной конференции  
«Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».  
10—14 сентября 2001 г.  
Александров

**Том 2**

**Редактор Ю. А. Белякова**

Набор и оригинал-макет А. Семенкович

Сдано в набор 15.04.2001.

Подписано к печати 25.06.2001.

Гарнитура Petersburg. Печать офсетная.

Тираж 200 экз. Заказ 293

Отпечатано в типографии  
Патриаршего издательско-полиграфического центра

г. Сергиев Посад

Тел./факс 721-26-45