

МАТЕРИАЛЫ

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

8-12 сентября 2003 года

**Александров
ВНИИСИМС**

**Министерство природных ресурсов Российской Федерации
Российская Академия Наук
Российская Академия Естественных Наук
Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза
минерального сырья**

МАТЕРИАЛЫ

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

8-12 сентября 2003 г.



**Александров
ВНИИСИМС**

**Материалы VI Международной конференции « Кристаллы : рост, свойства, реальная структура, применение ». 8-12 сентября 2003 г.
Александров: ВНИИСИМС, 2003. 324 с.**

В сборнике представлены материалы по росту, исследованию и применению новых перспективных кристаллических веществ по результатам теоретических и экспериментальных исследований за последние годы. Для специалистов, занимающихся созданием новых кристаллов и изучением их свойств с целью применения в новых отраслях техники.

МАТЕРИАЛЫ

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

8-12 сентября 2003 года

Александров

Редактор Ю.А. Белякова

Оригинал-макет Терешков Н.Д.

Сдано в набор 2.07.2003. Подписано в печать 5.07.2003.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Тираж 200 экз. Заказ 401

Отпечатано в типографии Патриаршего издательско-
полиграфического центра
г. Сергиев Посад (тел/факс 721-26-45)

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ, АППАРАТУРА СИНТЕЗА

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И ДИЗАЙН ТЕХНОЛОГИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Б.И. Кидяров
ИФП СО РАН, Новосибирск

Основными факторами, предопределяющими возможность и способ выращивания кристаллов из растворов, является величина растворимости соли, и ее температурная зависимость [1]. Однако знание этих параметров оказалось недостаточным для выявления общих закономерностей, так как каждое вещество при кристаллизации проявляет своеобразные особенности, обусловленные структурой и свойствами соли и ее растворов [1]. Шероховатость межфазной границы, и характер ее поверхностного плавления (растворения) зависят от критерия Джексона α , теплоты растворения ΔH_s и растворимости соли x_s ($\alpha = \xi \{(\Delta H_s(T, x)/kT_m) - \ln x_s(T)\}$ [2]. Эти величины предопределяют морфологическую нестабильность поверхности твердой фазы, захват примесей и включений растворителя, образование дислокаций и дефектов упаковки в кристаллах. Однако динамическая шероховатость поверхности α_c зависит от степени отклонения процесса от равновесия, то есть от концентрации пересыщенного (x_{ss}), предельно пересыщенного (x_{sc}) раствора (сверхрастворимости), и соответственно от активности соли в растворе ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$).

В идеальном растворе коэффициент активности γ_i описывается теорией Дебая-Хюккеля и зависит от заряда и размеров (R_i) ионов соли [3]. Однако реальные электролиты существенно отклоняются от идеальных моделей, и степень отклонения реального раствора от модели

Дебая - Хюккеля может быть оценена параметром q из эмпирического уравнения Кусика - Мейснера [3]. Соответственно, не наблюдается отчетливой корреляции между критерием шероховатости, закономерностями кристаллизации и качеством кристаллов, растущих из растворов [4]. Таким образом, необходимо более детально изучить взаимосвязь величин (x_s , x_{sc} , ΔH_s , q) с размерным фактором (R_i) в заданных группах изовалентных электролитов и сопоставить их с кристаллизационными свойствами водно - солевых систем. Часть таких исследований была проведена нами ранее, что позволило предложить методологию априорного дизайна технологии роста кристаллов из растворов [1, 3]. Здесь эти работы продолжены, в том числе с представлением экспериментальных данных по системному изучению кинетики нуклеации в растворах солей аммония.

Прежде всего, на рис.1 представлена эмпирическая зависимость q как функция произведения растворимости SP ряда 1-1 электролитов (кривая 4 -соли аммония). Видно, что величина q примерно пропорциональна SP и линии $SP - q$ образуют пучок с узлом (фокусом) при малых и положительных значениях как SP , так и q . При этом малым значениям величины $q \approx 0$ соответствуют идеальные по Дебаю - Хюккелю растворы электролитов, составляющие ~15-20% всех солей. Таким образом, все реальные электролиты можно сразу разделить на три основные группы: 1) отмеченные идеальные, 2) неидеальные с отрицательным значением q , 3) неидеальные с положительным значением q .

Ранее нами показано, что исследования кинетики нуклеации в растворах электролитов позволяют разделить все соли на три типичные группы по их кристаллизационной способности [1, 3]. 1) Первая группа солей образует растворы, переохлаждения которых резко возрастают с повышением предварительного перегрева T^+ (до $\Delta T_m \approx 80-110^\circ\text{C}$, соль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). 2) Для растворов второй группы переохлаждения являются промежуточными ($\Delta T_m \approx 30-80^\circ\text{C}$), которые либо возрастают (соли NH_4Cl , NH_4Br , NH_4COOH , NH_4NO_3 , NH_4ClO_3 , NH_4CNS , NH_4IO_3), либо уменьшаются с увеличением перегрева T^+ (соль NH_4F). 3) Для растворов третьей группы - переохлаждения минимальны (ΔT_m

$\approx 6-30^{\circ}\text{C}$) и не зависят от перегрева и выдержки раствора в перегретом состоянии τ^+ (соли NH_4I , NH_4ClO_4).

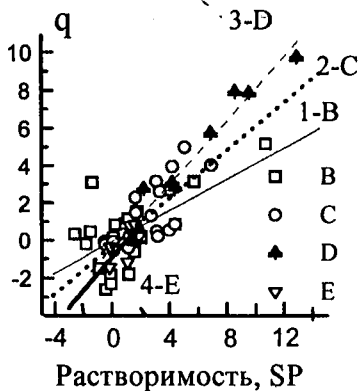


Рис.1. Зависимость степени неидеальности q растворов 1-1 солей от произведения растворимости SP . 1-К, 2- Na, 3- Li, 4- NH_4 -соли.

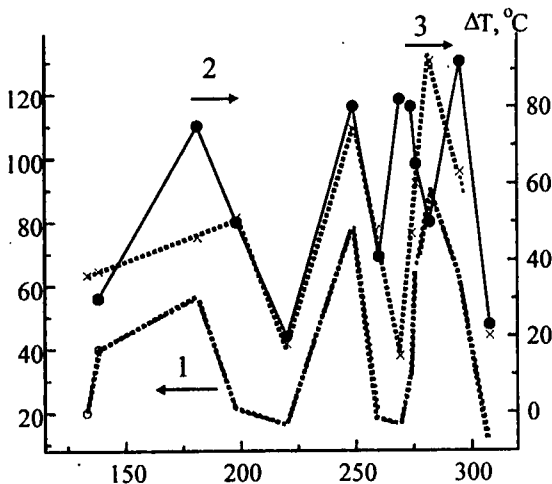


Рис.2. Зависимость переохлаждения растворов от радиуса аниона солей. 1- соли калия, 2 - натрия, 3 - аммония.

На рис.2 представлены общие немонотонные зависимости максимального переохлаждения ΔT_m солей калия (кривая 1), натрия (кривая 2) и аммония (кривая 3) от радиуса аниона R_i . В [3] представлены также аналогичные зависимости произведения растворимости этих солей. Указанные кривые не идентичны и не совпадают для разных групп электролитов, что указывает на определенную независимость величин растворимости и сверхрастворимости солей и на необходимость учета устойчивости пересыщенных растворов (ΔT_m) как дополнительного параметра в дизайне технологии роста совершенных кристаллов.

Прямое сопоставление известных и изученных нами значений парных величин SP и ΔT позволяет в первом приближении выявить линии 1 - 2, ограничивающие нечеткое множество, в котором скрыты неявные и недоопределенные функции $F = f(\Delta T - SP)$.

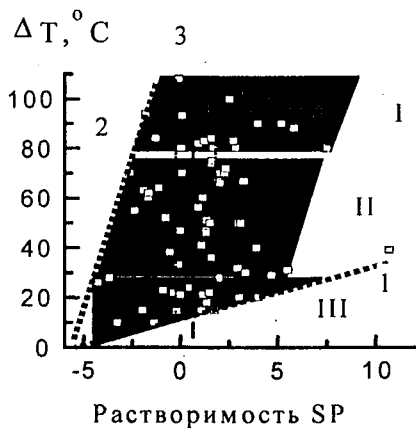


Рис.3. Нечеткое множество парных значений SP и ΔT .

В этом множестве выделена линия 3, вблизи которой расположены соли с идеальными электролитами ($q \approx 0$) и области I - III, содержащие соли, имеющие подобную кинетику нуклеации, и такие же условия и закономерности формирования дефектных или совершенных кристаллов [1, 3]. А именно: 1) Совершенные кристаллы солей I груп-

пы легко выращиваются даже ускоренными методами, так как устойчивость их пересыщенных растворов повышена. 2) Совершенные кристаллы солей II группы могут быть выращены только из многокомпонентных растворов, содержащих добавочный макро- и микрокомпонент. Макрокомпонент должен преимущественно повышать растворимость целевой соли и изменять структуру раствора. 3) Для выращивания совершенных кристаллов солей III группы из наименее устойчивых пересыщенных растворов необходима прецизионная регулировка температуры с точностью до 0.01-0.001°C, либо использование многокомпонентных растворов.

Кроме того, кристаллы солей, образующих идеальные растворы и расположенных в узкой полосе близки линии 3 при $q \approx 0$ (рис.3), выращиваются более легко, чем кристаллы малорастворимых солей вблизи линии 2. В последнем случае необходимо повысить растворимость соли подбором добавочного макрокомпонента. Наоборот, для роста кристаллов сильно растворимых солей (высокое значение SP) необходимо понижать растворимость указанными методами. Таким образом, все множество солей разбивается на 9 характерных групп, оптимальную технологию выращивания совершенных кристаллов которых в первом приближении можно частично предсказать априори. Примеры выращивания кристаллов этих групп приведены в [3].

1. *Кидяров Б.И.* // Труды IV международной конференции: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров: ВНИИСИМС. 1999. Т. 1. С.3-15.
2. *Sangwal K.* // J. Crystal Growth. 1989. V. 97, P. 393.
3. *Кидяров Б.И.* // Физика кристаллизации. Тверь: Твер. гос. ун-т. 2002. С. 65-84.
4. *Трейвус Е.Б., Ким Су Чер* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 3. С. 613.

ВЫРАЩИВАНИЕ МАЛОДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА НА СТЕРЖНЕВЫХ ЗАТРАВКАХ

П.П. Шванский, Л.А. Гордиенко, Л.И. Цинобер,
Е.В. Полянский, Т.Н. Зинковская, О.М. Орлов
ВНИИСИМС, Александров; ОАО «Пьезо», Москва

В настоящей работе приводится описание способа получения новой модификации кварцевых материалов, предназначенных для изготовления уникальных, перспективных приборов, требующих применения сырья свободного от дефектов, вызывающих неоднородное травливание поверхности кристаллических элементов в процессе их изготовления.

С целью получения малодислокационного пьезокварцевого сырья были предложены и определены новые кристаллографические ориентации однопоясного роста. Наиболее приемлемые этому условию являются стержневые затравки g/g - ориентации.

Новый тип затравочного материала предполагает стержневую форму, ориентированную своей длиной вдоль направления $\{10\cdot1\}$. Ось Y стержневой затравки расположена под углом $57^\circ 6'$ к оси Z в плоскости ZY . Морфологически этому направлению соответствует ребро между двумя смежными гранями отрицательного ромбоэдра g , связанными осью третьего порядка. На основе приведенных данных была изготовлены стержневые затравки различной конфигурации и выращены кристаллы кварца, представленные главным образом материалом пирамиды роста $\langle g \rangle$.

Оценка результатов экспериментов осуществлялась на основании структурно-морфологического изучения выращенных кристаллов и определения добротности методом ИК-спектроскопии. Распределение неструктурной и структурной примеси в объеме кристаллов исследовалось методами гамма- и термодекорирования на полированных препаратах u -среза толщиной 3-10 мм.

На конечном этапе исследований из кристаллов новой модифика-

ции кварца путем глубокого химического травления были изготовлены кристаллические элементы, имеющие форму обратной мезоструктуры. Рабочие мембраны кристаллических элементов, имеющие толщину 0,01 мм, были свободны от ямок и каналов травления, что позволило использовать их в резонаторах, работающих на основной моде колебаний с частотой 160 МГц

Таким образом, стержневые кристаллы (γ -bar), составленные преимущественно из пирамид роста одной простой формы (основного отрицательного ромбоэдра $\langle\gamma\rangle$), представляют собой новую перспективную разновидность синтетического пьезокварца.

1. Синтез минералов, т. 1, стр. 95, Александров, ВНИИСИМС, 2000 г.

О ВЛИЯНИИ ИОНОВ ЛИТИЯ НА ПРОЦЕСС ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАРЦА

Т.А. Степанова, С.Н. Ивичева
ВНИИСИМС, Александров

Природный кварц обычно содержит небольшое количество элементов-примесей. Вследствие стабильности его кристаллической решетки и весьма ограниченной способности к изоморфизму большинство элементов в состав кварца входят в виде неструктурной примеси. Атомы лития могут принимать участие в компенсационном изоморфном замещении кремния алюминием по схеме $\text{Si}^{4+} = \text{Al}^{3+} + \text{Li}^{+}$.

Соединения лития – чаще всего это соли - достаточно широко применяются при синтезе и искусственного кварца, оказывая влияние на его качество, повышая добротность. Однако до сих пор остается неясным механизм его действия.

Высказывались предположения о каталитическом воздействии ионов лития на процесс синтеза кварца. Литий является сильно гидра-

тированным ионом [1], оттягивающим на себя ионы гидроксония H_3O^+ и способствующим высаливанию других присутствующих в данном растворе веществ, в частности кварцевых комплексов, что в конечном итоге приводит к увеличению скорости роста. Это подтверждается результатами промышленных циклов по синтезу пьезокварца с добавками в раствор азотнокислого лития, в котором отмечено повышение скорости на 15-20% также и за счет увеличения температуры кристаллизации (что не всегда приветствуется, так как может вызвать повышенное количество кристаллов с прокольным ростом) .

Известны попытки применения при синтезе кварца в качестве литийсодержащего соединения гидроокиси лития : промышленные циклы – С-1175, СВД-19(затравочное сырье); С-1230, СВД-18(сырье $+1^{\circ}30''$); С-2704, СБА-2 (сырье $Z>84с$). Результаты циклов получились отрицательные из-за большого количества кристаллов с так называемой присыпкой (мелкодисперсными механическими включениями различных побочных продуктов синтеза). Следует отметить, что растворы гидроксида лития отличаются от NaOH и KOH по своей способности реагировать с кремнеземом [2,3]. Добавление LiOH к крепким растворам других щелочей замедляет скорость растворения кремнезема, вероятно, в результате образования на его поверхности нерастворимой пленки силиката лития. Кроме того, силикат лития, образующийся при взаимодействии гидроксида лития и кремнезема растворим в воде ниже температуры $60^{\circ}C$, и такая система подобна другим щелочным силикатам. Однако, обладая ретроградной растворимостью, при более высокой температуре силикат лития нерастворим и выпадает из раствора в виде геля или осадка. По-видимому менее гидратированная форма иона лития ведет себя подобно иону кальция.

В результате проведения большого количества лабораторных и промышленных циклов с различным количеством добавок азотнокислого лития установлено, что оптимальным является содержание 0,5-1 г/л $LiNO_3$. Введение в исходные щелочные и содовые растворы более высокой концентрации литийсодержащего минерализатора вызывает активное эпитаксиальное прирастание к обращенным вниз Z-

поверхностям затравок микрокристаллов эмелеусита – $\text{LiNa}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$.

Положительным фактором введения солей лития в щелочные растворы является и снижение скорости поверхностной коррозии, что также подтверждено экспериментальными исследованиями.

Таким образом, можно сделать вывод, что соединения лития оказывают значительное влияние на механизм химических реакций, контролирующих рост кристаллов кварца в щелочных гидротермальных растворах.

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М., Metallургия, 1983.
2. Okura T., Goto K. Mem. Eng. Hokkaido Univ., 11(1), 25, 1960.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. Т.1,2., М. «Мир», 1982.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО УСЛОВИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ «ТЯЖЕЛОЙ» ФАЗЫ В РАСТВОРАХ Na_2CO_3 И NaOH ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

**А.А. Смирнов, Т.В. Соболева, Е.Г. Сопелева
ВНИИСИМС, Александров**

Изучение расслоения растворов при гидротермальном синтезе кварца продолжается уже более тридцати лет и получен ряд фундаментальных теоретических и экспериментальных данных. Однако они достаточно противоречивы и пока до конца не решен ряд вопросов. Последнее связано с несовершенной методикой экспериментального исследования «тяжелой» фазы. Многие исследователи недооценивали необходимость детального изучения вещественного состава продуктов полимеризации кремнезема.

Минералого-петрографическое изучение побочных продуктов синтеза показало сложность и многостадийность этого процесса. Ав-

торами установлено более 70 рентгеноаморфных и кристаллических фаз, которые по времени, месту и условиям образования, разделены на семь парагенетических ассоциаций [1].

Образование «тяжелой» фазы (гидрогелей) отмечается во всех изученных циклах, но масштабы ее проявления в них различны. Однако однозначно установлено, что при расслоении растворов количество образующегося гидрогеля в нижних частях сосуда (под диафрагмой) и в верхних – резко отличаются.

В донных частях автоклавов «тяжелая» фаза в виде неравномерно распределенных напластований может образовывать слои мощностью в несколько десятков сантиметров. Количество «тяжелой» фазы в зависимости от объема сосуда может¹ исчисляться от нескольких граммов до десятков килограммов. В то же время в зоне кристаллизации кварца ее количество незначительно и представляет собой мелкокапельные выделения (десятые доли мм).

Разработана методика изучения процесса расслаивания рабочих растворов при синтезе кварца. Она в основном сводится к изучению вещественного состава рентгеноаморфных и кристаллических фаз, образующихся при преобразовании студнеобразных гидрогелей в процессе их дегидратации, раскристаллизации, перекристаллизации и метасоматических изменений.

Важнейшим элементом методики является возможность определения времени и масштабов проявления расслоения растворов выше диафрагмы в течение всего цикла. Этот процесс точно фиксируется по твердым включениям, захваченным верхним наростным слоем кварца в кристаллах-ловушках. Они представлены твердыми гидрогелями и продуктами раскристаллизации гидрогелей. Последние в результате параллельно-последовательных реакций могут давать несколько рядов минеральных фаз: гидрогель → микрозернистый эгирин → нитевидный эгирин («хлопьевидный») + кванфьелдит - $\text{Na}_4\text{CaSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ + микрозернистый кварц + твердый гель или гидрогель → нитевидный эгирин → эмлеусит - $\text{LiNa}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ (при добавке литиевого реактива).

Особенности распределения «тяжелой» фазы в объеме автоклавов

подтверждают выводы ряда исследователей, что решающим фактором для полимеризации растворов являются повышенная температура и концентрация растворенного кремнезема.

1. Смирнов А.А., Соболева Т.В. Минеральные парагенетические ассоциации побочных продуктов при промышленном синтезе кварца и их влияние на качество кристаллов. Тез. докл. Год. сессии МО ВМО, М., ИГЕМ РАН, ВИМС МПР РФ, 2001, с. 143-144.

ВЛИЯНИЕ «ТЯЖЕЛОЙ» ФАЗЫ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАБОЧИХ РАСТВОРАХ ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ СИНТЕЗЕ КВАРЦА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

**Т.В. Соболева, А.А. Смирнов, Е.Г. Сопелева
ВНИИСИМС, Александров**

Примесные химические элементы (Al, Fe, Ca, Li, Mg и др.) в рабочих растворах в виде ионов или минеральных фаз захватываются растущими кристаллами, создавая те или иные дефекты (нульмерные, одно-, двух- и трехмерные). Ранее было показано [3], что источником этих элементов являются примеси в шихте, реактивах, воде, а также привносятся в растворы при коррозии конструктивных элементов автоклавов и технологической оснастки.

Другим дополнительным поставщиком примесных элементов является «тяжелая» фаза, накапливающаяся в донных частях автоклавов. Количество «тяжелой» фазы достигает в зависимости от объема сосуда от нескольких граммов до десятков килограммов. Здесь в течение одного или нескольких циклов (при неполной очистке сосудов) накапливается ряд химических элементов, содержание которых может составлять несколько мас.%. При последующих циклах происходит частичное растворение «тяжелой» фазы и переход примесных металлов в рабочие растворы.

По результатам изучения вещественного состава побочных минеральных фаз выяснено, что количество примесных элементов в различных циклах резко варьирует, что объясняется качеством шихты, реактивов, степенью очистки сосудов и т.п., а также зависит от условий синтеза.

Объем образующейся «тяжелой» фазы в зоне кристаллизации очень незначителен и по приблизительной оценке составляет лишь несколько кг. При расслаивании растворов здесь образуются многочисленные мелкокапельные выделения Na-Si студнеобразных гидрогелей (десятые доли мм), относительно равномерно распределенные в растворе.

В течение цикла капельные выделения гелей претерпевают последовательную серию изменений: дегидратацию, раскристаллизацию, замещение новыми минеральными фазами и др. В неизменном виде они сохраняются редко и наблюдаются в кристаллах в виде твердых гелей в пустотных каналах кварца. Основная же их масса преобразуется в агрегаты нескольких минералов.

Минералогическое изучение преобразованных гидрогелей показало, что первичный, существенно кремнеземистый гель может адсорбировать значительное количество элементов из растворов (Fe, Al, Mg, Ca и др.).

Высокая адсорбционная способность гидрогелей хорошо изучена на природных геологических объектах и при разработке ряда промышленных технологий для получения особо чистых соединений.

При раскристаллизации гидрогелей образуются: эгирин, кванцфельдит, клинохолмквистит, твердые гидрогели, тонкодисперсный кварц. Основными причинами раскристаллизации гидрогелей с одной стороны видимо является протекание химических реакций при адсорбции металлов /2/. С другой – гидрогель, обладающий большой вязкостью, является высокопористым образованием, поры которого заполняются насыщенным раствором. В результате незначительных колебаний РТ-режима синтеза они могут явиться центрами кристаллизации нитевидных кристаллов («усиков») /1/. Дальнейшая кристаллизация происходит за счет диффузии раствора из массы геля в область зазора между

растущим «усиком» и поверхностью пор. В результате конвекционных потоков капельки гидрогеля слегка колеблются и покачиваются, поэтому происходит произвольная ориентировка образующихся нитевидных кристаллов. Механизм образования нитевидных кристаллов хорошо согласуется с данными о структуре раскристаллизованных гидрогелей при синтезе кварца. В их составе отмечается сложное по форме ядро, состоящее из смеси микрозернистого эгирина ($n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мм), твердого геля, кварца и др. От этого ядра отходят многочисленные тончайшие игольчатые (нитевидные) кристаллы эгирина, имеющие самую различную ориентировку («разлапистые» или «хлопьевидные» агрегаты).

«Хлопьевидные» раскристаллизованные гидрогели практически не могут захватываться растущими кристаллами кварца. В то же время ряд минералов, образующихся при прямых реакциях из истинных растворов в виде единичных плоскопараллельных форм могут легко входить в кварц (эмелеусит, сподумен, кванфьелдит, кварц и др.). Для возникновения прямых реакций в растворах должны быть определенные повышенные концентрации (критические) тех или иных примесных элементов.

Таким образом, «тяжелая» фаза оказывает существенное влияние на характер техпроцесса синтеза кварца. С одной стороны для ее удаления из донных частей сосудов требуются большие трудозатраты и при неполной их очистке она является дополнительным источником примесных элементов. С другой, что очень важно, в зоне кристаллизации кварца гидрогели приводят к очистке растворов от большинства «вредных» металлов.

1. *Бережкова Г.В., Рожанский В.Н.*, К вопросу о механизме роста нитевидных кристаллов из растворов. Кристаллография, 1963, т.8, №3, с.420-426.

2. *Душина А.П., Алесковский В.А.*. Силикагель – неорганический катионит. Госхимиздат, 1963.

3. *Смирнов А.А., Соболева Т.В.* Минеральные парагенетические ассоциации побочных продуктов при промышленном синтезе кварца и их влияние на качество кристаллов. Тез. докл. Год. сессии МО ВМО, М., ИГЕМ РАН, ВИМС МПР РФ, 2001, с. 143-144.

АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ПУЛЬТА УПРАВЛЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАРЦА

Н.Д. Терешков, П.Е. Шнайдер
ВНИИСИМС, Александров

Цех гидротермального синтеза кварца ВНИИСИМС представляет собой производственный комплекс, технологическими единицами которого являются сосуды высокого давления (СВД). В цикле синтеза кварца на каждом сосуде должны контролироваться суммарно до 15 точек учета температуры, давления и мощности нагревателей. Сигналы с датчиков всех автоклавов поступают на центральный пульт управления цеха. Управление процессом синтеза осуществляется изменением мощности нагревателей.

Целью разработки являлось создание аппаратно-программного комплекса для автоматизированного сбора, обработки, отображения и архивирования в реальном масштабе времени технологических параметров синтеза кристаллов кварца.

Комплекс функционирует в непрерывном режиме и обеспечивает выполнение следующих информационных функций:

- сбор и первичная обработка информации о температуре, давлении и мощности нагревателей.
- вторичная обработка информации - контроль перепада температур между различными точками.
- индикация и звуковая сигнализация при выходе параметров за регламентные границы с одновременным выводом технологических сообщений.
- отображение оперативной технологической информации на экране ЭВМ в виде таблиц и диаграмм.
- архивирование технологической информации.
- обработка и документирование архивной информации.

Конструктивно комплекс реализован в виде шкафов локального управления с источником бесперебойного питания для каждого автоклава (Рис.1) и ПЭВМ оперативного опроса, соединенной со шкафами

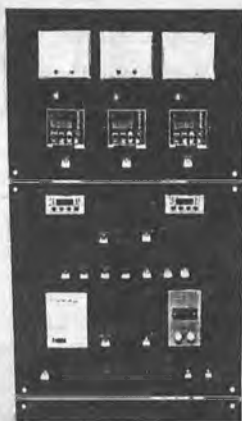
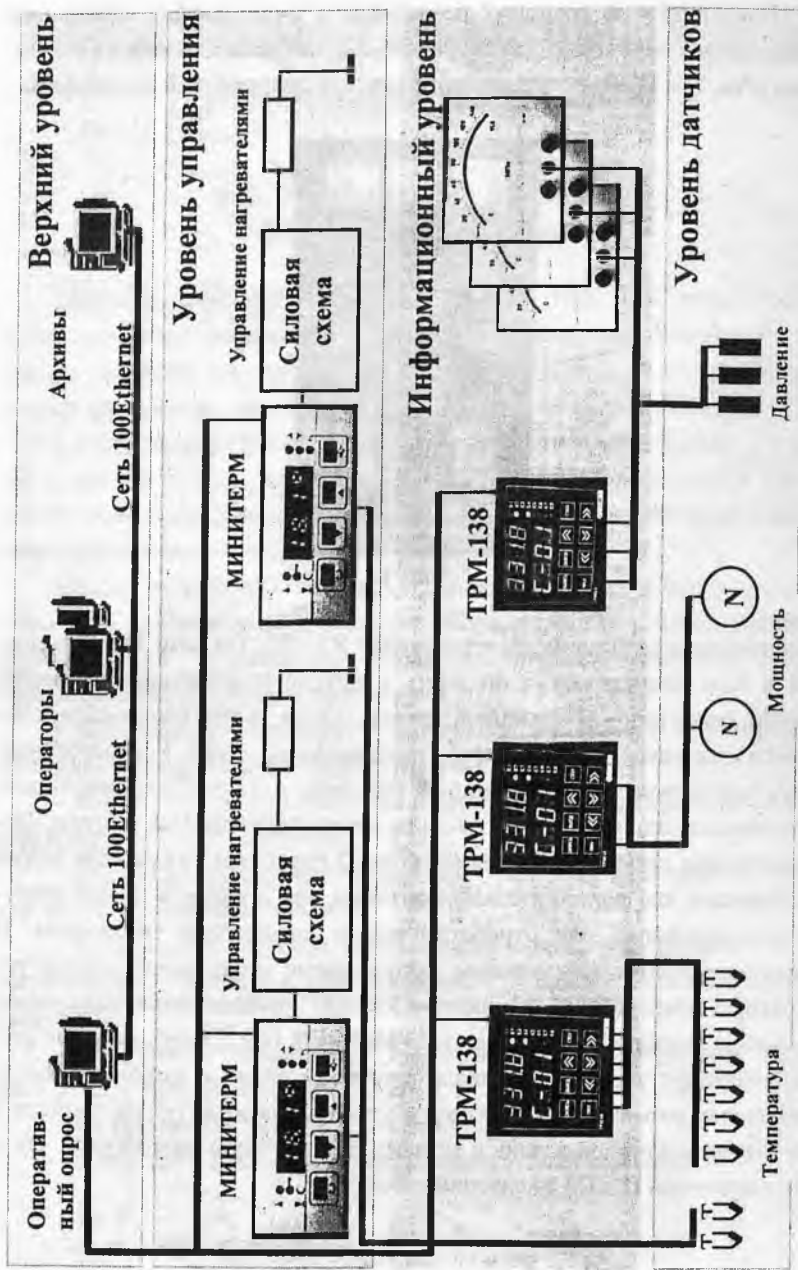


Рис. 1

по оптически развязанному интерфейсу RS-485. По сети Ethernet доступ к базе данных могут получать и другие компьютеры, например ПЭВМ операторов и архивный сервер. Такая схема построения комплекса диктуется, прежде всего, требованиями служб Горгосстехнадзора, удобством обслуживания и ремонта, а также соображениями обеспечения живучести системы при длительных циклах синтеза. Иерархическая структура комплекса (Рис.2) позволяет без особых затрат подключать как дополнительные датчики, так и вводить новые контура регулирования для отработки новых алгоритмов управления. В комплексе применены серийно выпускаемые микропроцессорные регуляторы температуры "Минитерм 300/400" производства Московского завода тепловой автоматики и ТРМ-38/138 ПО "Овен", которые легко позволяют увеличивать число решаемых задач и включать дополнительные возможности. Алгоритм управления может быть записан в регулятор и изменен в любой момент, как вручную оператором, так и автоматически ПЭВМ оперативного опроса.



ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА

В.Л. Бородин, И.В. Нефедова, П.П. Шванский

ВНИИСИМС, Александров

Широко известны свойства и применение оптического кальцита, выращенного гидротермальным методом на затравках различных ориентаций [1,2]. В данной работе приводятся результаты исследования кинетики кристаллизации и массопереноса синтетического оптического кальцита, выращенного на затравках, параллельных $\{10 \bar{1}1\}$, $\{11 \bar{2}0\}$ и $\{0001\}$.

Гидротермальный метод выращивания кальцита осуществлялся в водных растворах галогенидов аммония. Поскольку процесс перекристаллизации проводился в агрессивных по отношению к стальным автоклавам растворах, для синтеза кальцита применялись титановые сосуды-вкладыши. Эксперименты осуществлялись в области температур 250-300°C, значение температурного перепада составило порядка 10°C при постоянных концентрации растворителя, давлении, коэффициенте открытия диафрагмы и площади поверхности затравок.

Скорость роста граней как функция температурного перепада характеризуется уравнением:

$$V = \kappa (\Delta T - \Delta T_{кр})$$

где κ - коэффициент, связанный с условиями кристаллизации, $\Delta T_{кр}$ - критическое значение ΔT , ниже которого $V = 0$ (Рис.1). Интерполяция графика до пересечения с осью абсцисс показывает, что критическое значение пересыщения для кальцита чрезвычайно мало.

Массоперенос (M_0), то есть количество материала, отложившегося в зоне роста в единицу времени, отнесенное к объему транспорти-

руемого раствора, лимитируется скоростью конвекции раствора, которая в свою очередь является функцией ΔT и вязкости раствора. При кристаллизации кальцита M_0 находится в линейной зависимости от ΔT (Рис.2). При $\Delta T < 3^\circ\text{C}$ M_0 приближается к нулю. Следовательно, величину $\Delta T=3$ можно считать критической. Тем самым, определяется граница метастабильной области кристаллизации.

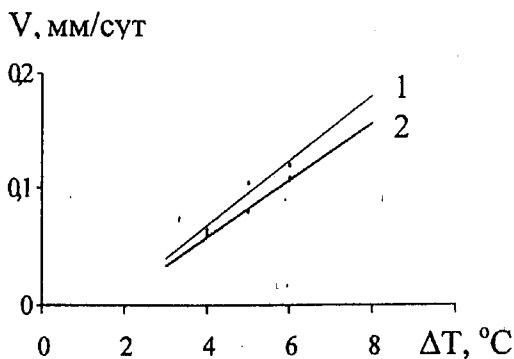


Рис.1. Зависимость скорости роста граней $V_{10\bar{1}1}$ (1) и V_{0001} (2) от ΔT .

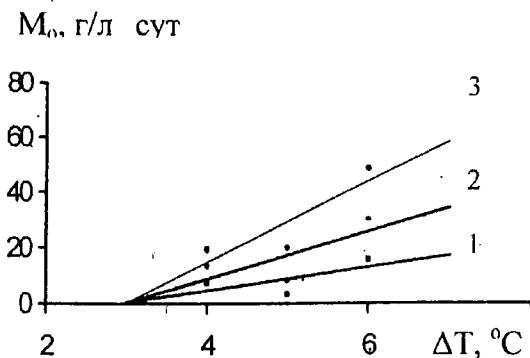


Рис.2. Зависимость общего массопереноса M_0 при росте кристаллов кальцита от ΔT : (1) $T=260^\circ\text{C}$, (2) $T=265^\circ\text{C}$, (3) $T=270^\circ\text{C}$

Значение массопереноса связано с площадью затравок и интенсивностью спонтанного зародышеобразования. Массовая скорость роста на затравках (M_3) (количество материала, осаждающегося на единице поверхности затравки в единицу времени) линейно зависит от M_0 до значений порядка $0,1 \text{ г/см}^2\cdot\text{сут.}$ В дальнейшем она остается практически постоянной при увеличении M_0 .

Величины M_3 и массовой скоростью спонтанной кристаллизации (M_c), или массой кристаллов, спонтанно образовавшихся в единицу времени, отнесенных к единице поверхности камеры роста, является важным критерием воспроизводимости результатов, особенно в условиях длительных циклов (более 100 сут.). Это отношение - также показатель метастабильности раствора.

Зависимость M_c от M_0 описывается уравнением:

$$M_c = \alpha (M_0 - M_{кр}),$$

где α - коэффициент, определяемый природой растворителя, $M_{кр}$ - критическое значение M_0 , при котором в системе начинается спонтанное зародышеобразование. При $M_0 = M_{кр}$ $M_c = 0$, то есть весь перенесенный в зону роста материал отлагается на затравках.

1. *Лютин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В.Е.* Выращивание монокристаллов оптического кальцита в гидротермальных условиях, Материалы VI Международной конференции по росту кристаллов., 1980, Москва, т.4.

2. *I.V. Nefyodova, V.I. Lyutin, V.L. Borodin, P.P. Chvanski and Leonyuk N.I.* Hydrothermal growth and morphology of calcite single crystals. J. of Crystal Growth. 2000, N 211, pp. 458-460.

РОСТ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

**А.И. Мотчаный, В.И. Бурков, А.В. Егорышева, Ю.Ф. Каргин,
П.П. Шванский**
ВНИИСИМС, Александров; МФТИ; ИОНХ РАН, Москва

Кристаллы берлинита ($AlPO_4$) относятся к группе кварцеподобных материалов, что определяет сходство многих его физических характеристик с кварцевыми и делает их перспективными для использования в устройствах акусто- и оптоэлектроники. Но берлинит и кварц значительно отличаются химически, что проявляется в процессах образования, стабилизации и трансформации как собственных, так и примесных дефектов в этих кристаллах

В настоящей работе представлены результаты исследований по выращиванию кристаллов берлинита из серноокислых растворов и по изучению спектров поглощения и кругового дихроизма кристаллов $AlPO_4$, легированных железом.

Монокристаллы берлинита были выращены из серноокислых растворов концентрацией 4 - 9 М, температуре кристаллизации 200-250°C и $\Delta T = 4 - 15^\circ C$ на затравках, вырезанных параллельно $\{0001\}$, $\{01 \bar{1}1\}$ и $\{10 \bar{1}2\}$. Легирующая примесь железа вводилась в виде окисла Fe_2O_3 , фосфата $FePO_4$ и в металлическом виде как добавки к шихте (трудно растворимые) или при приготовлении раствора. Кроме того, ионы железа часто присутствуют как неконтролируемая примесь, связанная с конструктивными особенностями автоклавов. Согласно рентгено-спектральным, ЭПР и оптическим исследованиям ионы железа входят в структуру берлинита, замещая в его кристаллической решётке ионы алюминия [1,2]. При кристаллизации берлинита в присутствии ионов железа, когда они вводились в ростовую систему в качестве контролируемой примеси, изменяется габитус выращенных кристал-

лов. Грани $\{ \bar{1}120 \}$ и $\{ 11 \bar{2}0 \}$ в большинстве случаев отсутствуют или представлены в виду узенькой полоски и доминирующее развитие получают грани ромбоэдров $\{ 10 \bar{1}1 \}$ и $\{ 01 \bar{1}1 \}$.

Присутствие примесей оказывает существенное влияние на физические свойства кристаллов AlPO_4 . Для контроля вхождения примесных ионов железа в кристаллы наряду со стандартным методом абсорбционной спектроскопии использовался метод кругового дихроизма (КД). В спектрах поглощения и КД легированных железом кристаллов берлинита, зарегистрированных при комнатной температуре, наблюдаются полосы, обусловленные присутствием в кристаллах ионов железа Fe^{3+} .

Впервые получена экспериментальная информация об электронных состояниях $[\text{FeO}_4]^{5-}$ в области 190-350 нм при учёте взаимодействий, выходящих за рамки одноэлектронного приближения. Проведено отнесение наблюдаемых полос в спектрах поглощения и кругового дихроизма к соответствующим электронным переходам. На примере $[\text{FeO}_4]^{5-}$ показано преимущество использования индуцированного кристаллическим полем кругового дихроизма по сравнению с другими спектроскопическими методами при анализе электронных состояний примесных ионов в гиротропных кристаллических матрицах.

1. *Motchany A.I., Chvanski P.P* // Ann. Chim. Sci. Mat., 2001, V.26, P.199-208.
2. *Рябов И.Д., Мейльман М.Л., Мотчаный А.И., Шванский П.П* // Тезисы докладов IV Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение" Александров, 1999, С. 117-118.

К ПРОБЛЕМЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.С. Балицкий, Д.В. Балицкий, Л.В. Балицкая, А.Н. Некрасов
*ИЭМ РАН, Черноголовка; Университет Монпелье II, Монпелье,
Франция*

Высокогерманиевые кристаллы кварца (по существу, твердые растворы $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$) могут явиться новым перспективным пьезоэлектрическим материалом. Это обуславливается двумя факторами. Во-первых, вхождение германия в структуру кварца существенно повышает температуру его $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации [1, 2], т. е. может расширить температурную область применения кристаллов в пьезотехнике и оптике. Во-вторых, судя по недавно установленным более высоким пьезоэлектрическим характеристикам чистого $\alpha\text{-GeO}_2$ по сравнению с $\alpha\text{-SiO}_2$ [3-6], величины пьезомодулей и коэффициентов электро-механической связи у кристаллов $\alpha\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ должны увеличиться до значений берлинита и ортофосфата галлия. Вместе с тем, систематические исследования по выращиванию высокогерманиевых кристаллов кварца до настоящего времени не проводились.

Нами осуществлены опыты по выращиванию высокогерманиевого кварца из гидротермальных растворов, используя метод температурного градиента. Рост кристаллов осуществляли в растворах NaOH, Na_2CO_3 , и AlF_3 различной концентрации (от десятых долей до целых процентов) при температуре от 270 до 670°C и давлениях от 10 до 200 МПа. В качестве затравок использовали пластинки из синтетического кварца различной кристаллографической ориентации (ZX- и ZY-стержни, z- и m-срезы) длиной 150-210, шириной 4-10 и толщиной 2-5 мм. Шихтой служил подробленный (размер до 10 мм в поперечнике) синтетический кварц с добавкой различных количеств порошковидного $\alpha\text{-GeO}_2$ (из расчета от 1 до 125 г на литр залитого раствора). Опыты проводили в автоклавах объемом 50 и 300 см³, изготовленных из нержавеющей стали и Gr-Ni сплава, с рабочими температурами до 500 и

800°C и давлениями до 150 и 200 МПа, соответственно. Давление оценивалось по P-V-T диаграммам используемых растворов, а в случае отсутствия таковых – по P-V-T диаграмме для чистой воды. Продолжительность опытов составляла от 7 до 60 дней.

В результате были выращены кристаллы кварца с содержанием GeO_2 от 4 до 23 масс.% [3-6]. При низких содержаниях оксида германия в кристаллах (до 5 масс.%) морфология их не отличается от морфологии обычных кристаллов, выращенных, соответственно, в щелочных и фторидных растворах. Но при более высоких содержаниях германия у кристаллов отмечается заметное увеличение скорости роста грани гексагональной призмы, вследствие чего она начинает вытесняться гранями ромбоэдров. Это вносит соответствующие изменения в морфологию кристаллов. Наиболее наглядно это видно на кристалликах спонтанного зарождения, образующихся одновременно с ростом кварца на затравках. В отсутствие германия кристаллики имеют длиннопризматический (до игольчатого) габитус, но по мере увеличения содержания германия они начинают приобретать призматический, далее короткопризматический и, наконец, ромбоэдрический (с отсутствием грани призмы) габитус.

Показано, что основное влияние на вхождение германия в кварц оказывают состав растворов, T-P параметры и скорости роста кристаллов. Вхождение германия в структуру кварца доказывается закономерным увеличением параметров его элементарной ячейки, показателей преломления и температуры $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации (вплоть до 830°C при содержании оксида германия порядка 18 масс.%). В ИК-спектрах подобных кристаллов появляются полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями Ge - O - Ge и Si - O - Ge. По предварительным данным, пьезоэлектрические константы d_{11} и d_{14} и коэффициент электромеханической связи кварца с содержанием оксида германия 18 масс.% становятся такими же, как у берлинита. Экстраполяция этих значений в область более высоких содержаний германия (до 50-60 масс.%) свидетельствует о возможности достижения указанными константами значений ортофосфата галлия.

Все это свидетельствуют о том, что выращивание высокогерманиевого кварца является вполне достижимой задачей, несмотря на различие структур кварца и оксида германия при Т-Р параметрах роста кристаллов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 03-02-16613).

1. *Балицкий В.С., Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Зубкова Е.И.* Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца. Геохимия. 1969. № 4. С.421-427.

2. *Балицкий В.С., Сорокина С.Л., Чичагов А.В., Бондаренко Г.В.* Выращивание высокогерманиевых кристаллов кварца в гидротермальных растворах. В кн. Экспериментальные проблемы в геологии. Ред. академик В.А. Жариков. 1994. М. Наука. С. 625-627.

3. *Balitsky D.V., Balitsky V.S., Puscharovsky D.Yu., Kosenko A.V. and Bondarenko G.V.* Growth and characterization of the GeO₂ single crystals with quartz structure. J.Cryst.Growth. 1997. № 180. P.212-219.

4. *Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пуцаровский Д.Ю., Косенко А.В., Бондаренко Г.В.* Выращивание и исследование монокристаллов диоксида германия со структурой кварца. В кн. "Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования". М.: Наука, 1998. С.498-504.

5. *Балицкий Д.В., Балицкий В.С., Писаревский Ю.В., Сильвестрова О.Ю., Филиппо Э.* Выращивание и пьезоэлектрические свойства монокристаллов диоксида германия со структурой кварца. Кристаллография. 2000. Т.45. № 1. С.151-153.

6. *Balitsky D.V., Balitsky V.S., Pysarevsky Yu.V., Pushcharovsky Yu.D., Philippot E., Silverstova O.Yu.* Growth and piezoelectric characterization of GeO₂ single crystals with quartz structure. High Pressure Research, 2001, Vol. 20, p.185-194.

ОСОБЕННОСТИ ИК- И РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В ОБЛАСТИ 2500-3800 CM^{-1} , ВЫРАЩЕННЫХ В ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ И РАСТВОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ЕЕ ОСНОВЕ

В.С. Балицкий, Г.В. Бондаренко, Х. Ивасаки, Л.В. Балицкая
ИЭМ РАН, Черноголовка; Собудау-Данчи, Сагамихара, Япон.

Целью проводимых исследований являлось изучение механизмов и форм захвата растущими кристаллами минералообразующих растворов. Для достижения этой цели было осуществлено выращивание кварца гидротермальным методом температурного перепада с использованием в качестве растворителя тяжелой воды (D_2O) и ее смесей с обычной водой (1 и 10 масс.% D_2O). Кроме того, использовались более сложные растворы, в которых, помимо тяжелой воды, присутствовали такие минерализаторы как NaOH , Na_2CO_3 , LiCl , NaCl , KCl , LiF , NaF , KF и NH_4F , взятые отдельно или в различных комбинациях и концентрациях. Предполагалось, что наличие их в растворах позволит более определенно связывать появление тех или иных полос в ИК- и рамановских спектрах кварца с составом исходных растворов.

Выращивание кристаллов проводилось в жаропрочных автоклавах на монокристалльных кварцевых стержнях ZX-, ZY- и z-ориентаций в автоклавах объемом от 25 до 280 cm^3 и установках высокого газового давления конструкций ИЭМ РАН. В чистой воде кварц выращивался при температурах выше 450°C, а в растворах с добавками минерализаторов температура роста понижалась до 240°C. Давление составляло порядка 100 МПа и оценивалось по P-V-T диаграммам для чистой воды и соответствующих растворов. ИК- и рамановские спектры изучались на плоскопараллельных пластинках XY- и ZX-ориентации, толщиной 2-3 мм при комнатной температуре в неполяризованном свете с использованием, соответственно, ИК-спектрометров Perkin Elmer 983 и Anatar Nicolet FTIR и рамановского спектрометра Renishaw RN 1000.

В результате было выращено и исследовано более 50 монокристаллов кварца, весом до 80 г, содержащих захваченный в той или иной форме флюид или его легколетучие компоненты (газово-жидкие

включения, кластерную неструктурную воду, ОН- и ОД-дефекты).

Изучение флюидных макровключений с помощью рамановской спектроскопии показало, что при выращивании кварца в растворах гидроксида и карбоната натрия, фторидов натрия, калия и лития, содержащих тяжелую воду с концентрацией от 1 до 100 масс.%, отношения D_2O/H_2O во флюидных макровключениях соответствуют таковым в исходных кварц-образующих растворах. Однако ни тяжелой воды, ни ОД-дефектов в выращенных кристаллах кварца зафиксировано не было. Исключением явился только кварц, выращенный при температуре 340°C и давлении 100 МПа в растворе 7,5 масс.% Na_2CO_3 , приготовленном на основе 100% тяжелой воды. Но и в нем появление полосы поглощения при 2648 см^{-1} , связанной с ОД-дефектом, отмечалось только в секторе роста грани отрицательной тригональной призмы. Во всех других секторах роста ни кластерной тяжелой воды, ни ОД-дефектов не наблюдалось, хотя, как уже указывалось выше, флюидные включения были полностью представлены тяжелой водой. С другой стороны, наличие в исходных растворах, приготовленных на основе тяжелой воды, даже незначительной примеси H_2O за счет конституционной воды и гидроксила, входящих в состав минерализаторов, приводило к появлению в кварце кластерной H_2O и ОН-дефектов.

Вместе с тем, показано, что только при выращивании кварца в растворах фторида аммония, приготовленных на основе тяжелой воды и ее смесей с обычной водой, кристаллы захватывает наряду с обычной водой и ОН-дефектами тяжелую воду и ОД-дефекты. При этом наблюдается прямая корреляция между интенсивностью полос поглощения в кварце, связанных с присутствием тяжелой воды и ОД-дефектов, и долей тяжелой воды в исходных растворах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 03-02-16613)

1. Синтез минералов. Т. 1. Монография Коллектив авторов. ВНИИСИМС. Александров. С. 662.

2. Балицкий В.С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования. М. Недр. 1978. С. 178.

3. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С., Тютнева Г.К., Успенская А.Б. ДАН. 1970. Т. 192. № 1. С. 155-158.

4. Kats A. Philips Res. Vol. 17. № 2. P. 133-195 and 201-279.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ОРТОГЕРМАНАТА И ОРТОСИЛИКАТА ВИСМУТА

Д.Е. Кожбахтеева, Н.И. Леонюк
МГУ, Москва

Эвлитин $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - минерал гидротермального происхождения. Он обычно встречается в виде кристаллических агрегатов и радиально-волокнистых сферолитов, и реже – кристаллов с простыми формами $n \{211\}$ и $n' \{2 \bar{1} 1\}$, а иногда $a \{100\}$, $d \{110\}$, $o \{111\}$, редко $\lambda \{511\}$ [1]. Эвлитин относится к кубической сингонии с пространственной группой $I \bar{4}3d$, ортогерманат висмута является его структурным аналогом.

Интерес к этим кристаллам объясняется их сцинтилляционными характеристиками, которые превосходят соответствующие свойства щелочно-галогидных кристаллов, в частности NaI(Tl) [2]. Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ применяются в ядерной физике, физике высоких энергий, ядерной медицине (позитронная и рентгеновская компьютерная томография), геофизике (гамма каротаж скважин).

Синтез в гидротермальных условиях, как $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, так и ортогерманата висмута, представляется перспективным для массового производства совершенных кристаллов, тем более, что этот метод является аналогом природного процесса. Гидротермальный синтез обеспечивает дополнительную очистку исходных компонентов от примесей и существенно упрощает получение кристаллов, а также снижает требования к чистоте исходных компонентов при сохранении сцинтилляционных свойств кристаллов на том же уровне. Однако получение кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ требует больших финансовых затрат в виду высокой стоимости оксида германия. Применение же монокристаллов ортосиликата висмута является весьма перспективным, поскольку, во-первых, по своим спектрометрическим характеристикам близок к таковым у ортогерманата висмута, а во вторых, стоимость его значительно ниже.

Опыты по кристаллизации ортогерманата и ортосиликата висмута в условиях температурного перепада проводились в лабораторных автоклавах Б – 23, объемом 250мл. Температура экспериментов не превышала 450°C. Давление задавалось коэффициентом заполнения автоклава и определялось по таблицам, связывающим $P - T - V$ – зависимости растворов. В средней части автоклав разделялся перфорированной диафрагмой на зону роста и зону растворения. Площадь отверстий в диафрагме в большинстве опытов составляла 5 – 10% от площади поперечного сечения футеровки. В экспериментах по синтезу ортогерманата и ортосиликата висмута исходными материалами служили стехиометрические смеси реактивов Bi_2O_3 и GeO_2 марки «ос.ч.», а во втором случае оксиды висмута и кремния (кремневая кислота) квалификации «х. ч.». В качестве минерализаторов использовали растворы KOH , NaOH , NH_4F различной концентрации.

Смеси оксидов помещали в автоклав, заливали раствором. Необходимое пересыщение создавалось понижением температуры в зоне роста кристалла. Для предотвращения восстановления висмута до металла в шихту вводился окислитель Na_2BiO_6 или перекись водорода. Продолжительность одного цикла в среднем составляла от 5 до 10 суток.

Бесцветные прозрачные кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, полученные при 300°C и 50 МПа, имеют стеклянный блеск, форму в виде тригонри-тетраэдров, их размер достигает 3мм (рис.1).

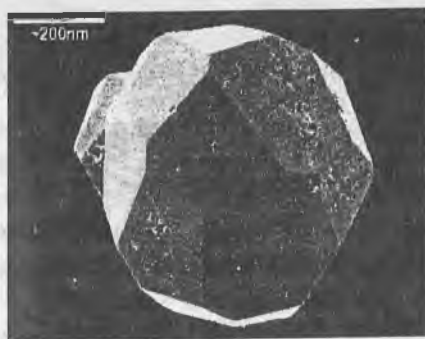


Рис.1. Кристалл $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, полученный из гидротермальных растворов.

На двукружном гониометре определены сферические координаты и уточнены символы граней кристаллов. Их габитус определяется четырьмя сортами граней. Наиболее развитые простые формы - $\{112\}$ и $\{11\bar{2}\}$ – грани тригонритетраэдра. Благодаря характерной для данного класса псевдосимметрии они имеют практически одинаковый размер. Подчиненную роль играют грани тетрагексаэдра $\{102\}$. Так же отмечена слабо развитая форма $\{110\}$. Уточнение индексов позволило создать идеальный облик измеренного кристалла (рис.2).

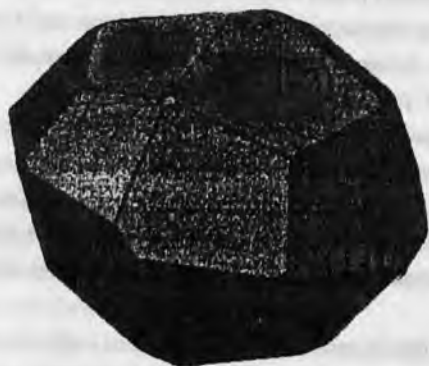


Рис.2 Идеальный габитус кристалла ортогерманата висмута.

При температуре до 450°C , давлении до 20 МПа, в растворах КОН и NaOH при концентрации 5 - 6 % масс были синтезированы кристаллы ортосиликата висмута размером до 2 мм. Морфология кристаллов ортосиликата висмута близка к морфологии ортогерманата висмута (рис. 3 и 4). Иногда вместе с ними образуются хорошо ограненные кристаллы силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ желтоватого цвета размером до 3 мм.

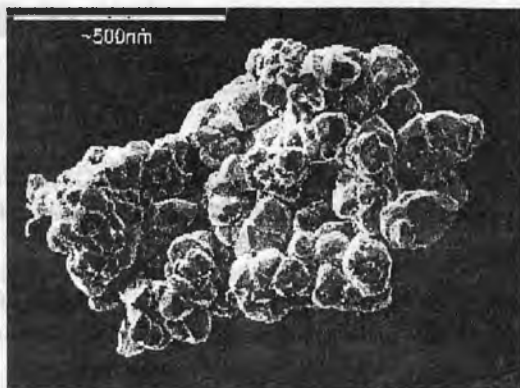


Рис. 3 Сростки кристаллов ортосиликата висмута.

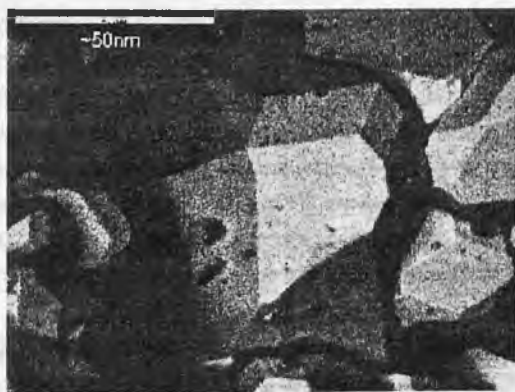


Рис.4 Морфология кристаллов $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

1 Минералы. Силикаты с одиночными и сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами. Изд. Наука, Москва, 1972, т.3, вып. 1, с. 14-17.

2 Адам И., Гонусек М., Кривоустов М.М. Основные характеристики сцинтилляторов и их применение в ядерной физике и других областях техники. Обед. ин-т ядерн. исследований. Дубна, Препр. 13-83-748, 1983, с.12.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

Т.Ю. Чемякова, Л.А. Пьянкова, А.С. Щеулин
Vavilov Optical State Institute, St. Petersburg

Высокое качество искусственного флюорита определяется, в первую очередь, подбором оптимальных условий выращивания и отжига кристаллов. Немаловажную роль играет также исходная шихта. Основным сырьём для получения искусственных монокристаллов является плавиковый шпат. Природный флюорит содержит ряд различных примесей, состав и содержание которых непостоянны и зависят от условий формирования месторождений.

Монокристаллы оптического флюорита выращивались из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях в вакууме ($1 \cdot 10^{-4-5}$ мм рт. ст). В качестве исходного сырья использовался природный оптический флюорит Сурановского месторождения (Ю. Урал), в котором выделяют пять основных разновидностей. Основной особенностью этого флюорита является низкое содержание РЗЭ (первые сотни г/т), минеральных примесей (менее 10^{-3} вес. %), что весьма существенно для получения качественного оптического материала.

Наиболее качественные кристаллы получены из фарфоровидного белого, прозрачного бесцветного и голубого скрытокристаллических разновидностей флюорита (выход более 90%). Появляющиеся дефекты (включения, пузыри, люминисценция) удаляются внедрением «просветлителя» PbF_2 (до 0.5 вес. %), варьированием соотношения градиента температуры и скорости роста (G/V), симметрией теплового поля и т.д.

Для сырья с повышенным содержанием пирита и других минеральных примесей необходимо увеличение добавок «просветлителя» до 3 вес.% и более сложная подготовка расплава к росту кристалла, состоящая из следующих этапов:

а) выдержка расплава в перегретом состоянии – степень и длительность перегрева зависят от качества исходного сырья;

б) резкое охлаждение расплава до 800-1000°C для снятия последствий перегрева'

в) увеличение температуры расплава до его плавления;

г) гомогенизация расплава выдержкой в течение часа при температуре плавления.

Подобная процедура позволяет освободиться от большинства вредных примесей и значительно повысить выход оптического флюорита.

Для совмещения процесса выращивания и отжига в единый технологический цикл, т.е. без охлаждения установки, кристалл для отжига опускается в малоградиентную зону. При этом желательно, чтобы температура самой холодной части выросшего кристалла не была ниже температуры пластической деформации.

Были получены практически безблочные монокристаллы диаметром 22, 25, 40, 56 и 60 мм и длиной 100 мм, и обеспечены такие условия отжига, при которых остаточные напряжения не превышали 5 – 60 нм/см. Кристаллы диаметром 104 мм и высотой 30 мм обладали блочностью степень, которой зависит от положения кристаллов в секции тигля и остаточными напряжениями 10 – 100 нм/см, величина которых, в свою очередь, зависит от степени блочности.

Измерены спектры пропускания для кристаллов, выращенных из различных разновидностей. Лучшие спектральные характеристики получены для белого фарфорофидного и прозрачного бесцветного скрытокристаллических разновидностей флюорита. Это сырьё может быть использовано для получения монокристаллов CaF_2 , прозрачных в УФ области спектра.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА

Д.В. Камашев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

Целью данной работы являлось установление влияния условий синтеза на структуру и свойства надмолекулярных матриц кремнезема. Повышенный интерес к надмолекулярным структурам обусловлен, с одной стороны, их широким применением в создании различных композитных материалов, с другой стороны тем, что в последнее время достаточно большое количество природных объектов обнаруживают элементы надмолекулярной упорядоченности (стекла, твердые углеводороды, коллоиды),

В настоящее время экспериментально получается целый ряд неорганических веществ в виде монодисперсных частиц, отличающихся как по размерам и форме, так и по условиям их получения. Однако имеющиеся экспериментальные данные носят скорее эмпирический характер, в отношении условий их формирования. В связи с чем возникает вопрос о необходимости разработки механизма образования надмолекулярных структур и влиянии условий синтеза на монодисперсность и морфологию частиц.

Наиболее известным представителем природных объектов обладающих надмолекулярной структурой является благородный опал, в связи с чем изучение механизмов и условий формирования надмолекулярных структур проводилось нами на основе частиц кремнезема.

Известно, что формирование надмолекулярных структур кремнезема происходит в два этапа, а именно: а) образование зольей из монодисперсных частиц и б) осаждение их в регулярную структуру. Для формирования зольей из монодисперсных частиц реакция должна удовлетворять следующим условиям [1, 2]: а) Высокая скорость зародышеобразования и ее резкая зависимость от пресыщения, б) Относительно

низкая скорость роста сфер, с) Разграничение этих процессов во времени.

К настоящему времени известны следующие методы получения частиц кремнезема, позволяющие реализовать эти условия на практике [1]. Нами для синтеза частиц кремнезема был использован метод Стебера-Финка, который основан на реакции гидролиза тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве стабилизатора.

Эксперимент был проведен нами при температуре 10 и 20°C с применением подготовки тетраэтоксисилана по методике Е.А. Рябенко с соавторами [3], С.М. Самойлович [4], а также их комбинации, для широкой области соотношения компонентов системы: $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O$ при $C(TЭОС) = 0.280 \pm 0.016$ моль/дм³ (Табл.).

Таблица

Исходные концентрации компонентов системы:
ТЭОС - $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O$ при $C(TЭОС) = 0.280 \pm 0.016$ моль/дм³

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C(C_2H_5OH)$ моль/дм ³	16.0± 0.4	15.9± 0.4	15.8± 0.4	15.5± 0.4	15.3± 0.4	15.21 0.4	15.1± 0.4	15.0± 0.4	14.9± 0.4
$C(NH_4OH)$ моль/дм ³	0.030± 0.004	0.050± 0.004	0.100± 0.004	0.125± 0.004	0.150± 0.004	0.190± 0.005	0.200± 0.005	0.250± 0.006	0.285± 0.006
$C(H_2O)$ моль/дм ³	1.50± 0.21	1.75± 0.13	1.90± 0.10	2.00± 0.08	2.35± 0.09	2.50± 0.09	2.75± 0.09	2.90± 0.09	3.00± 0.09

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
14.8± 0.4	14.5± 0.4	14.4± 0.4	14.2± 0.4	14.0± 0.4	13.5± 0.4	13.0± 0.4	12.7± 0.4	11.5± 0.5	7.40± 0.12	3.20± 0.06
0.320± 0.017	0.400± 0.011	0.480± 0.013	0.500± 0.015	0.650± 0.018	0.800± 0.025	0.950± 0.027	1.15± 0.03	1.60± 0.05	3.15± 0.05	4.75± 0.11
3.40± 0.10	3.80± 0.15	4.40± 0.18	4.80± 0.19	5.40± 0.20	6.40± 0.26	7.40± 0.27	8.60± 0.3	11.4± 0.6	21.6± 0.5	31.8± 1.1

Полученные золи, содержащие сферические частицы, осаждались нами в стеклянных трубках (высотой 800 мм), в процессе чего фиксировалось продвижение границы: дисперсная среда - коллоидный раствор во времени. После этого результаты сравнивались с теоретическими, рассчитанными по уравнению Стокса. Дальнейший анализ полученных матриц заключался в их исследовании различными физико-химическими методами анализа (дериватография, ИК-спектроскопия, рентгено-структурный анализ, полуколичественный спектральный анализ, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия), что позволило нам заключить следующее:

1. Предложенная нами комбинированная методика синтеза надмолекулярных, основанная на комбинации известных методов подготовки ТЭОС к реакции гидролиза, структур кремнезема позволяет получать монодисперсные частицы диаметром от 200 до 600 нм в интервале соотношения компонентов системы: $C_2H_5OH - NH_3 - H_2O$ равном: $C(C_2H_5OH) = 91.0-68.8$ моль/ $дм^3$, $C(NH_3) = 1.4-7.1$ моль/ $дм^3$, $C(H_2O) = 7.3-24.1$ моль/ $дм^3$, при $C(ТЭОС) = 0.280 \pm 0.016$ моль/ $дм^3$, с хорошей воспроизводимостью.

2. Размеры частиц кремнезема, образующиеся в результате гидролиза тетраэтоксисилана, не образуют непрерывного ряда и имеют дискретный характер, что в совокупности с колебательным характером зависимости размеров сферических частиц кремнезема от концентрации компонентов системы свидетельствует, по нашему мнению, об иерархической структуре агрегатов аморфных сферических образований.

3. Оптимальная скорость осаждения частиц кремнезем, необходимая для упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в надмолекулярную структуру, составляет значения до 10 мм/сут, при более высоких скоростях происходит нарушение упорядоченной структуры, что связано, по нашему мнению, с высоким содержанием дисперсной фазы в зоне роста надмолекулярного кристалла.

4. Содержание примесей катионов переходных d элементов в получаемых надмолекулярных структурах, находится в одних пределах, как для образцов опаловых матриц, полученных из тетраэтоксисилана, прошедшего подготовку, так и без нее. Таким образом, если катионы металлов и оказывают влияние на морфологию и монодисперсность частиц кремнезема, то это влияние систематическое. Следовательно, преимущества комбинированной подготовки тетраэтоксисилана связаны с тем, что в результате предварительного гидролиза происходит образование промежуточного соединения, дальнейший гидролиз которого приводит к образованию более монодисперсных систем.

5. Тип упаковки сферических частиц в структуру зависит от pH золя и размеров сфер кремнезема. При pH 7.5-8.0 реализуется преимущественно примитивная кубическая упаковка частиц. Повышение pH до 8.5-9.0 и приводит к образованию примитивной гексагональной упаковки. Дальнейшее увеличение $\text{pH} > 9$ дает нам плотнейшую упаковку, характерную для природного благородного опала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-05-06205)

1. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы / Новосибирск: Наука, Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184с.

2. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геологи и геофизика, 2000. Т. 41. №. 7. С. 41-55.

3. Рябенко Е.А., Кузнецов А.И., Шалумов Б.З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой отчистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ, 1977. № 7. С. 1625-1627.

4. Самойлович С.М. Автореферат диссертации. Москва: МГУ. 1999.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА НИТРИДА ГАЛЛИЯ

С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский,
А.С. Степанов
ВНИИСИМС, Александров; МИСиС, Москва

В последние годы светоизлучающие диоды и лазеры, работающие в голубом и ультрафиолетовом диапазоне оптического спектра, привлекают большой интерес.

Благодаря нитридным пленкам на основе соединений A_3B_5 , вообще и нитриду галлия в частности промышленность полупроводниковых соединений прорвалась через невидимый барьер «синего лазера». Нитрид галлия позволяет получать свето- и лазерные диоды (СД и ЛД) в синей и ультрафиолетовой части спектра.

Рост нитрида галлия возможен только на подложке другого материала. Факторы, определяющие возможность использования подложки, включают кристаллографические, физические, химические и экономические параметры. Наибольшее применение в качестве подложки в светодиодах для нанесения GaN нашел сапфир- Al_2O_3 . На сапфире созданы серийные модели синих СД и опытные модели ЛД. Следует отметить, что наблюдающийся в последнее время рост спроса на сапфир обусловлен исключительно серийным выпуском светодиодов с нитридом галлия. Этот факт мог бы удивить в связи с некоторым несоответствием кристаллографических параметров, но не удивляет из-за физических, химических и экономических характеристик. Сапфир крепкий, твердый инертный материал. Он доступен в больших, недорогих, высококачественных объемах от многих поставщиков. Однако потенциальному применению GaN в синих лазерах мешает большое несоответствие его кристаллографических параметров с сапфиром. Расхождение в 13 % приводит к очень большой плотности дислокаций в пленках GaN на сапфире. Удивительное качество пленок GaN на

сапфире может быть объяснено реакцией образования промежуточного слоя AlN.

Из альтернативных (новых) подложек могут быть использованы следующие материалы: ZnO , SiC , MgO , $MgAl_2O_4$, $LiGaO_2$, $LiAlO_2$.

В настоящее время промышленно используется только карбид кремния – SiC (несоответствие его кристаллографических параметров с сапфиром-3,5 %) . Причем это успех обусловлен исключительно тем, что Cree Research Inc. получила возможность обеспечить приемлемый уровень затрат на 1 кв. дюйм полированной пластины. Эта компания промышленно выпускает синие светодиоды на карбиде кремния. Другие подложки, подходящие по строению решетки к GaN , вероятно будут конкурентно-способными в будущем.

Цинкит (ZnO) расценивается основными разработчиками как дорогой материал, слишком маленькие пластины (10×10 мм), не стойкий термически (в ряде работ отмечается испарение цинкита при росте нитрида галлия методом химических реакций при температурах $800-1000^\circ C$). Имеется и позитивное качество цинкита: цинкит обладает хорошим соответствием размеров элементарной ячейки соответствующим размерам ячейки нитрида галлия не только в плоскости роста пленки [0001], но и перпендикулярно ей. Таким образом, ступенчатая структура поверхности цинкита не должна вызвать отслоение нитрида галлия. Интерес представляют также работы по поиску ориентации пластины цинкита, позволяющей получить соответствие температурных коэффициентов расширения ZnO и GaN .

Несоответствие размеров элементарной ячейки MgO по отношению к нитриду галлия составляет – 6,4 %. Главная трудность с MgO состоит в том, что поверхность (100) имеет гораздо более низкую поверхностную энергию, чем поверхность (111) с точки зрения выращивания кристалла, поэтому поверхность (111) очень трудно приготовить.

Главная трудность для $MgAl_2O_4$ (несоответствие- 9 %) - отсутствие промышленной технологии выращивания данного материала необходимых размеров.

Наиболее примечательными среди новых конкурентов сапфира являются два монокристалла вюртцитной структуры, LiAlO_2 (LAO) (несоответствие 1,4 %) и LiGaO_2 (LGO) (несоответствие 0,2 %). Кроме того, к LiGaO_2 может быть проявлен значительный интерес, вследствие: его высокого значения коэффициента электромеханической связи (порядка 30 %), высокого акустического $Q > 10^5$ химической стабильности, прочности, низкой диэлектрической постоянной.

Кроме того, совершенствование метода MOCVD , результатом которого являются более низкие температуры роста пленок нитрида галлия, позволяет получать высокое качество GaN на LAO и LGO подложках.

В таблице приведены сравнительные характеристики потенциальных подложек для эпитаксиального роста нитрида галлия.

Таблица

Подложки для эпитаксиального роста нитрида галлия

Кристалл	Структура	Температура Тпл. °С	Несоответствие с параметрами кристаллической решетки GaN
Al_2O_3	Гексагональная	2030	14 % ат. <0001> ориентации
LiAlO_2	Тетрагональная	1700	1,4 % ат. <100> ориентации
LiGaO_2	Ортогональная	1600	0,2 % ат. <100> ориентации
MgAl_2O_4	Кубическая	2130	9 % ат. <111> ориентации
MgO	Кубическая	2800	6,4 % ат. <111> ориентации
$\text{SiC}(6\text{H})$	Гексагональная	2700	3,5% ат. <0001> ориентации
ZnO	Гексагональная	1975	2,2 % ат <0001> ориентации

Что касается подложек из Si для эпитаксиального роста GaN, то делать какие-то предположения относительного массового и успешного использования данного материала пока рано в силу еще большего расхождения его по параметрам кристаллической решетки по отношению к GaN которое составляет 17%. Это приведет к большим дефектам поверхности при эпитаксиальном росте GaN.

Несомненными достоинствами кремния является достаточно хорошо разработанная и использующаяся технология его выращивания методом Чохральского.

И, наконец, в последнее время, появились сообщения о производстве впервые в промышленности действительно однородной подложки нитрида галлия. Сообщается, что гладкие подложки, отрезанные от GaN кристаллов, являются удивительно большими, размером в 1,5 дюйма в диаметре и имеют превосходное качество. При отлаженной технологии выращивания данного материала эффективность и сроки службы всех приборов, разработанных на основе GaN, будут значительно увеличены при использовании основной подложки GaN, а не тех слоев GaN которые выращиваются на неоднородных подложках типа карбида кремния или сапфира, которые в настоящее время являются единственной альтернативой для индустрии.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ С ВЮРЦИТНОЙ СТРУКТУРОЙ СОСТАВА LiMeO_2 , где Me-AL,Ga

**Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина,
А.Б. Дубовский, И.М. Филиппов, А.С. Степанов
ВНИИСИМС, Александров; МИСиС, Москва**

Кристаллы литиевых соединений с вюрцитной структурой состава LiMeO_2 , где Me-AL,Ga-соответственно метаалюминат (LiAlO_2) и метagalлат (LiGaO_2) лития являются альтернативными по отношению

к лейкосапфиру подложками для эпитаксиального роста нитрида галлия. Это обусловлено довольно близким по сравнению с сапфиром расхождением в параметрах кристаллической решетки данных соединений по отношению к нитриду галлия.

В этой связи, разработка промышленной технологии твердофазного синтеза поликристаллических шихт указанных составов является актуальной задачей для последующего роста монокристаллов расплавленными методами.

В данной работе изучено химическое взаимодействие в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$, целью которого является получение поликристаллических соединений лития состава LiMeO_2 , где $\text{Me}-\text{Al}, \text{Ga}$ в компактном рациональном виде для последующего наплавления их в иридиевый тигель и выращивания монокристаллов диаметром 86-100 мм.

В качестве исходных химических соединений использовались карбонат лития и оксиды алюминия и галлия соответственно.

Установлено, что твердофазное химическое взаимодействие в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ сопровождается диффузионной миграцией ионов лития и алюминия и ионов лития и галлия через метаалюминат и метagalлат лития соответственно. Изучены твердофазные химические реакции, протекающие на границах фаз и направления диффузии реагирующих ионов. Изучен температурный интервал и продолжительность спекания, при которой процесс формирования метаалюмината и метagalлата лития сопровождается собирательной кристаллизацией их частиц, что способствует формированию шихт в компактном рациональном виде в форме профилированных таблеток и как следствие увеличению плотности синтезированных продуктов.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ШИХТ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ЛАНГАСИТА СОСТАВА: $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS) И $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS)

**Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина,
А.Б. Дубовский, И.М. Филиппов**
ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы с упорядоченной структурой лангасита состава $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS) и $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS) представляют собой новый класс соединений семейства лангасита, который имеет абсолютно упорядоченные катионы в позициях кристаллической структуры. Несомненным достоинством данных кристаллов является их конгруэнтное плавление, что открывает возможности для выращивания их методом Чохральского.

В этой связи актуальной задачей является синтез шихт указанного состава в рациональном виде.

В данной работе методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии выполнены физико-химические исследования в системах $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-Ta}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, и разработан промышленный способ твердофазного синтеза шихт данного состава для выращивания монокристаллов диаметром до 100 мм.

В результате выполненных исследований установлен механизм твердофазного взаимодействия, согласно которому, соединения указанных составов не являются первичными продуктами. До температуры 1150°C взаимодействие в данных системах не происходит совсем. При 1175°C синтезируемое соединение SNGS и при 1250°C синтезируемое соединение STGS не отвечают стехиометрии и на рентгенограммах продуктов отчетливо видна не прореагировавшая фаза оксида галлия. При этом, кремний по-видимому, в образующихся структурах как бы частично переходит на место галлия, а ниобий и тантал, чтобы

уравновесить структуру, частично оттягиваются в сторону стронция. Это свидетельствует о процессе строительства структур вышеуказанных составов. При 1300°C для SNGS и при 1350°C для STGS продолжается строительство данных структур и при дальнейшем увеличении температуры, несмотря на наличие промежуточных фаз разного состава, а также оксида галлия, наблюдается качественный скачок в образовании соединений $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. На рентгенограммах продуктов синтеза, полученных при 1400°C и при 1450°C соответственно, видны хорошо раскристаллизованные соединения вышеуказанных составов с остатками оксида галлия и побочными фазами сложного состава.

В работе изучена зависимость степени усадки и спекания образовавшихся продуктов от продолжительности, что наиболее актуально для последующего наплавления образовавшихся продуктов в ростовой иридиевый тигель для выращивания монокристаллов указанных соединений. Установлена оптимальная температура и продолжительность процессов спекания в данных системах, позволяющие получать шихты SNGS и STGS в компактном виде в форме профилированных таблеток.

На основе выполненных исследований в системах $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-Ta}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, выбранного оборудования и технологической оснастки, разработан промышленный способ твердофазного синтеза, позволяющий получать компактные шихты в профилированном виде без использования прессового оборудования.

Разработанный способ получения поликристаллических шихт SNGS и STGS позволяет проводить процессы их наплавления в иридиевый тигель за один прием и при необходимости совмещать с процессом затравливания и выращивания монокристаллов, сократить количество предварительных операций разборки и сборки тепловых узлов, необходимых для загрузки новых порций шихт.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ ЛЕЙКОСАФИРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖЕК, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ GaN

С.Ю. Степанов
ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы лейкосапфира наряду с карбидом кремния являются в настоящее время единственными материалами, используемыми в качестве подложек для эпитаксиального роста нитрида галлия.

Кристаллы лейкосапфира выращивают несколькими промышленными методами: Вернейля, Степанова, Чохральского, горизонтально-направленной кристаллизации (ГНК) и Киропулоса.

Метод Вернейля не имеет конкурентов при производстве часовых стекол круглой формы диаметром 25 мм, что недостаточно для изготовления подложек диаметром 2 дюйма используемых для эпитаксиального роста нитрида галлия. Недостаток метода-кристаллы отличаются значительным термическим напряжением и поэтому нуждаются в отжиге для их снятия перед механической обработкой. Кроме того, кристаллы выращиваемые данным методом по структурному совершенству уступают кристаллам, выращенными другими расплавленными методами. Максимальный размер получаемых буль до 50 мм в диаметре и несколько см в длину.

Метод горизонтально-направленной кристаллизации (ГНК) разработан в ИКАН. В настоящее время данным методом выращивает кристаллы компания "КРИСТАЛ" в Зеленограде. Максимальная масса данных кристаллов порядка 3,5 кг. Основной дефект таких кристаллов - наличие газовых пузырей в приповерхностном слое. Метод требует больших материальных затрат (молибденовые лодочки одноразового пользования), высокого расхода электроэнергии. При этом в силу аппаратурного оформления процесса получают относительно небольшие кристаллы и метод не может по производительности и рентабель-

ности конкурировать с другими расплавными методами выращивания лейкосапфира.

Метод Степанова позволяет выращивать профилированные кристаллы лейкосапфира разной геометрической формы и размеров. Принцип этого метода: форма или элемент, которые желательно получить, создаются первоначально в жидком состоянии посредством различных эффектов, позволяющих жидкости сохранять форму, затем сформированный объем жидкости переводится в твердое состояние в результате подбора соответствующих условий кристаллизации. Способ Степанова отличается от других расплавных методов высокой скоростью отвода тепла от зоны кристаллизации, что позволяет вести процесс при больших скоростях. Однако, выращенные при этом кристаллы не отличаются малой плотностью структурных дефектов. Что касается подложек, то в качестве исходного материала служат ленты. При этом, по производительности, данный способ превосходит другие методы выращивания лейкосапфира. Но качество подложек, изготовленных из данных кристаллов, также оставляет желать лучшего.

Это наиболее управляемый и проработанный в части тепло-и массопереноса, гидродинамики расплава метод. В настоящее время им выращивают кристаллы сапфира диаметром до 150 мм и длиной до 350 мм. По сравнению с вышеперечисленными методами, в данном методе в значительной степени удается застабилизировать термодинамические параметры процесса выращивания, температуру расплава и распределение температуры в кристалле, радиальные и осевые температурные градиенты. Это позволяет получать кристаллы достаточно высокого качества. Но высокие температурные градиенты (до 100 °С/см), присущие данному методу, создают термо-механические напряжения внутри кристалла, вызывающие дефекты и трещины в ходе его роста. Поэтому в этой связи, основываясь на термопроводимости сапфира, большие -осевой и радиальный температурные градиенты ограничивают размеры кристалла, выращиваемого данным методом. В промышленном масштабе методом Чохральского не может быть выращен кристалл диаметром больше 150 мм, так как это требует тигля

диаметром в 2 раза больше, чтобы достичь необходимого распределения термополя в расплаве, который окружает кристалл. И чем больше диаметр выращиваемого кристалла, тем ситуация все больше усугубляется. Для кристаллов диаметром 200-250 мм необходимы тигли диаметром 400-500 мм, что нереально для промышленного конструирования тиглей из иридия и вольфрама. Кроме того, данному методу присущ так называемый центральный дефект в кристаллах, который накапливает пузырьки вдоль центральной оси кристаллической були в процессе роста. Из других недостатков, присущих данному методу следует выделить: неэффективное использование объема расплава, проблема подбора и эффективности использования высокотемпературной керамики.

На сегодняшний день промышленно используемыми для производства кристаллов сапфира диаметром более 150 мм являются две разновидности метода Киропулоса- метод высокотемпературного теплообмена (НЕМ) и метод ГОИ.

Методом НЕМ в настоящее время выращивают кристаллы сапфира диаметром до 340 мм и массой до 65 кг. Проведены промышленные испытания выращивания кристаллов сапфира диаметром 500 мм, как пролог к диаметру 700 мм. Качество подложек, изготовленных из сапфира, выращиваемого данным методом, оценивается специалистами как превосходное и уступает только сапфиру метода ГОИ. Данным методом монопольно владеет компания «Кристалл-системс инкорпорейшн» США.

Отличительные признаки данного метода: независимые жидкие и твердые температурные градиенты контролируются без продвижения тигля, зоны тепла или кристалла; после окончания роста кристалла, температура печи снижается пока не станет меньше температуры кристаллизации и весь кристалл отжигается однородным путём увеличения теплообмена температуры, это снижает плотность дефектов; твердая- жидкая граница раздела фаз погружена вниз расплава печи, при этих условиях термо- и механические перемещения пульсируются до результирующего однородного температурного градиента в печи. Это

обеспечивает однородный рост, который позволяет получать высококачественные кристаллы.

Метод ГОИ в настоящее время является самым эффективным методом для выращивания крупногабаритных кристаллов лейкосапфира высшего качества на установках «Омега», характеризующихся самой минимальной плотностью дефектов по сравнению с сапфиром выращиваемым другими методами. Особенности теплового узла в ростовой установке ОМЕГА позволяют создать очень маленькие температурные градиенты порядка, что с одной стороны, обеспечивает достаточно высокую скорость кристаллизации, с другой стороны, дает возможность получать достаточно совершенные кристаллы, с минимальной плотностью дислокаций, по сравнению с другими ростовыми методами выращивания сапфира. Метод характеризуется высокой производительностью и позволяет выращивать кристаллы сапфира диаметром до 300-320 мм и высотой до 260 мм. Следует выделить следующие преимущества данного метода: минимальные внутренние термомеханические напряжения в кристалле, погруженная поверхность раздела твердое-жидкое в объем расплава, отсутствие вращения кристалла и расплава, диаметр и высота кристалла практически равны диаметру и высоте тигля, хороший теплообмен между тиглем и растущим кристаллом, многократное и эффективное использование тигля и теплового узла .

Таким образом на сегодняшний день можно выделить следующие ростовые методы выращивания монокристаллов сапфира в порядке возрастания качества и структурного совершенства выращиваемых кристаллов : метод Чохральского, метод НЕМ и метод ГОИ.

ОБРАЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ АНДРАДИТА

Л.Н. Демьянец, Е.В. Жариков, Ю.В. Санкова, А.Я. Шапиро
РХТУ; ИК РАН, Москва

Кристаллы граната представляют несомненный интерес для ювелирной промышленности. Наиболее яркими представителями гранатов являются широко известные пироп и демантоид. Редким и поэтому весьма ценным представителем семейства гранатов можно назвать демантоид, являющийся одной из разновидностей андрадита. Стоимость этого ювелирного камня приближается к стоимости драгоценных камней 1 класса. В связи с этим, разработка методов получения данного драгоценного камня является актуальной задачей, стоящей перед технологами, занимающимися ростом кристаллов.

Демантоид относится к группе гранатов с общей формулой $A_3B_2Si_12$ и представляет собой кальций-железистый силикатный гранат - андрадит $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ с небольшим (порядка 1,5%) содержанием хрома. Кристаллы граната относятся к кубической сингонии, пространственная группа $Ia\bar{3}d$. Атомы Si занимают в структуре граната тетраэдрические позиции, Fe - октаэдрические, а Ca - додекаэдрические позиции. Кристаллы граната ограничены преимущественно гранями ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра.

Потребительские качества демантоида обусловлены его оптическими характеристиками: высоким коэффициентом преломления - 1,898; большой величиной дисперсии 0,057, близкой к дисперсии алмаза, насыщенным травяно-зеленым цветом. Все это в совокупности приводит к красивой цветовой игре и яркому блеску.

Для успешного выращивания кристаллов демантоида необходимо изучить геологические особенности образования кристаллов граната, и в частности, ближайшего аналога демантоида - андрадита.

Изучение генезиса андрадита показало существование различных способов образования кристаллов данного граната.

Гранаты андрадит - гроссулярового ряда достаточно широко распространены в природе. Реже встречаются минералы, близкие к крайним членам ряда. Акцессорный андрадит известен в сиенитах, перидотитах, риолитах и туфах. Известен андрадит, образовавшийся под действием фумарол с температурой выше 700°C. Главная масса грандитов связана со скарнами, возникающими при контактово-метасоматических изменениях известняков. В небольшом количестве известен гидротермальный андрадит.

Грандиты, более близкие по составу к андрадиту, возникают при взаимодействии основной магмы с карбонатными породами (демантоид Урала). Чаще они образуются при гидротермальных изменениях кимберлитов, дунитов, базальтов.

Таким образом, некоторые кристаллы андрадита относятся к гидротермальным породам умеренных глубин, другие получены контактово-метасоматическими изменениями известняков, третьи - пневматолито-гидротермальным методом.

Исходя из разнообразия методов образования андрадита в природе можно выделить следующие потенциальные способы его получения: гидротермальный метод, являющийся аналогом гидротермального образования кристаллов в природе, а также метод выращивания из раствора в расплаве, сходный с магматическими изменениями земной коры.

Нами был проведен ряд серий экспериментов по гидротермальному синтезу и выращиванию кристаллов андрадита в гидротермальных условиях. Изучался фазовый состав, выход и размер образующихся кристаллов при варьировании температуры, давления, составов исходной шихты и растворителя, величины температурного перепада между зонами растворения и роста в автоклаве, а также материала и конструкции футеровки.

Эксперименты проводились с использованием различных компонентов шихты, таких как CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaCl_2 , CaO , а также Fe_2O_3 , и

SiO₂, взятых в разных соотношениях 3:1:3-6:1:3. Кроме того, изучалась возможность применения в качестве одного из компонентов шихты природного диопсида. Растворителями служили водные растворы CaCl₂, NH₄Cl, Na₂CO₃, KOH, LiNO₃, NH₄OH, NH₄F и LiCl концентрацией от 5 до 20 масс. %. Эксперименты проводили в стандартных автоклавах периодического действия с цилиндрическим затвором самоуплотняющегося типа объемом 200 см³, футерованных медью, или в медных ампулах, объемом около 10 см³, помещенных в аналогичные автоклавы, или в титановых вкладышах. Температура изменялась от 400 до 600°C, коэффициент заполнения варьировался от 0,55 до 0,75.

В исследуемых системах образуются следующие кристаллические фазы: андрадит, кварц, арагонит, кальцит.

При изучении влияния различных растворителей и разного соотношения компонентов шихты на синтез андрадита было отмечено, что кристаллы максимальных размеров образуются при использовании шихты с содержанием кальция, не превышающим стехиометрическое. Кристаллы андрадита имели размер до 300 мкм, в огранке присутствовали грани ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, окраска варьировалась от желтой до темно-коричневой.

Установлено, что наибольший выход однофазного продукта реакции (до 90%) наблюдается при следующих условиях: температура 550°C, температурный перепад 30°, состав исходной шихты: CaCO₃, Fe₂O₃ и SiO₂, взятые в стехиометрическом относительно андрадита соотношении, состав растворителя: смесь 10% водного раствора CaCl₂ и водного раствора NH₄Cl такой же концентрации. При прочих равных условиях наибольший выход достигался при проведении кристаллизации в автоклавах, где в качестве футеровки применялись титановые вкладыши «плавающего» типа; при использовании в качестве футеровки медных вкладышей контактного типа выход кристаллов граната уменьшался и процесс сопровождался образованием крупных кристаллов меди, что препятствовало ходу химической реакции синтеза андрадита и затрудняло массоперенос.

Разницу в окраске синтезированных кристаллов андрадита можно объяснить одновременным присутствием в образцах коричневого цвета двухвалентного и трехвалентного катионов железа, в то время как в образцах желтого цвета присутствуют только катионы трехвалентного железа.

Проведена серия опытов по кристаллизации андрадита на затравку в условиях температурного перепада.

Из-за трудностей с получением андрадита для изготовления затравочных пластин, необходимых для выращивания кристаллов, в качестве затравок первоначально использовали монокристаллические образцы иттрий-алюминиевого граната с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Видимого эпитаксиального нарастания андрадита обнаружено не было, несмотря на небольшую разницу в постоянных решетки этих двух кристаллов. Проведенные опыты показали, что рост на затравку наблюдался при использовании затравки из природного андрадита.

Были проведены также эксперименты по поиску условий кристаллизации андрадита из раствора в расплаве. Для этого CaCO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 , взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в платиновом тигле в расплаве $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ при температуре 1000°C , раствор выдерживали при этой температуре 6 часов и охлаждали до комнатной температуры со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{час}$. Кристаллы извлекали из застывшего расплава растворением $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в воде. В таких условиях были получены мелкие (10 мкм) кристаллы андрадита.

Предварительные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что для выращивания кристаллов андрадита и, следовательно, ее зеленой разновидности - демантоида - перспективны оба метода: гидротермальный и раствор - расплавный, в которых обнаружены поля монофазной кристаллизации андрадита.

ВЫРАЩИВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕПТАТАНТАЛАТА НЕОДИМА

Е.А. Волкова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк
МГУ, Москва

Одной из задач современного материаловедения является поиск и получение новых лазерных сред с большим содержанием активных ионов и низким концентрационным тушением люминесценции. Значительный интерес в этом плане представляют политанталаты редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности РЗ гептатанталаты с общей формулой $RETa_7O_{19}$ ($RE=La, Ce, Nd, Sm, Dy, Y, Tm$), которые термически и химически устойчивы и характеризуются достаточно высоким содержанием РЗЭ [1]. Однако детальное изучение его свойств затруднялось отсутствием монокристаллов. Сравнительно недавно кристаллы неодимового гептатанталата были получены из раствора в расплаве и исследованы некоторые спектроскопические характеристики [2]. В качестве растворителей использовались системы, содержащие бораты щелочных элементов ($Li_2B_4O_7, K_2B_4O_7, KB_5O_8$), ди- и тримолибдат калия, а также молибдаты щелочных элементов с добавками бора [2, 3].

Целью данной работы было дальнейшее изучение фазообразования и кристаллизации в псевдотройной системе $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$, а также морфологии полученных кристаллов. В качестве растворителя использовался тримолибдат калия с добавками бора. Состав шихты был выбран с учетом определенной ранее области мономинеральной кристаллизации в этой системе (рис. 1) и предусматривал содержание кристаллообразующих оксидов и растворителя 15-30 вес% и 85-70 вес% соответственно. При этом соотношение $Nd_2O_3:Ta_2O_5$ (в весовых долях) всегда было 1:7, т.е. соответствовало стехиометрии гептатанталата неодима. Концентрация компонентов растворителя $K_2Mo_3O_{10}:B_2O_3$ изменялась и составляла: 1:3, 1:1, 5:1 и 10:1. Идентификация синтезированных фаз осуществлялась на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ – 1 (излучение CoK_{α} ,

интервал углов 2θ $15^\circ - 90^\circ$ в непрерывном режиме съемки) с использованием базы данных ICDD (International Center for Diffraction Data). Их химический состав определялся с использованием аналитического сканирующего электронного микроскопа JSM – 5300, оснащенного энергодисперсным спектрометром Link ISIS.

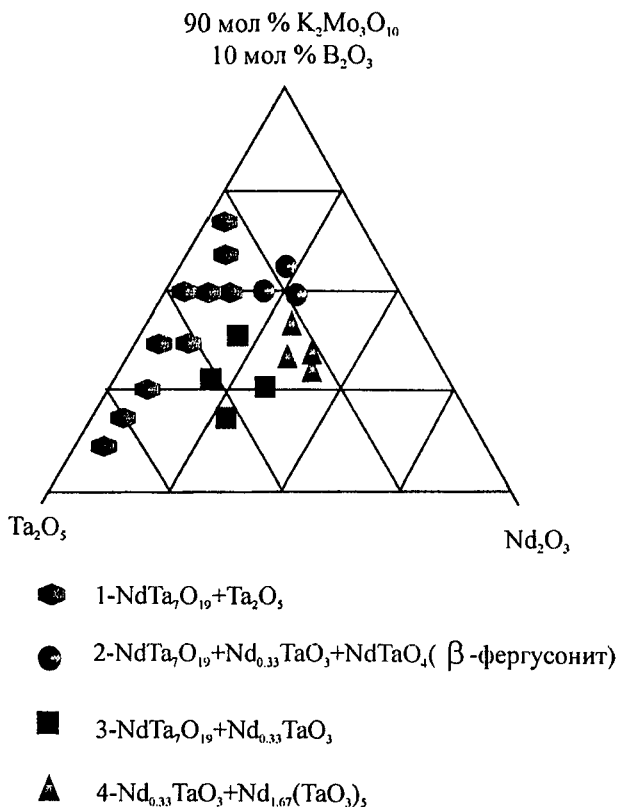


Рис.1. Области кристаллизации $NdTa_7O_{19}$ в системе $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ при $1150-850^\circ C$

В результате экспериментов получены кристаллы НГТ трех типов: вытянутые длиннопризматические, изометричные и пластинчатые «слидоподобные». Их огранка характеризуется небольшим числом простых форм: $\{0001\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$. Наиболее сильно развитыми являются грани пинакоида $\{0001\}$. Эти грани с алмазным блеском являются надежным диагностическим признаком кристаллов неодимового гептатанталата. Концентрация кристаллообразующих оксидов в шихте не оказывает заметного влияния на их морфологию. Изменение состава растворителя, наоборот, довольно существенно сказывается на огранке и габитусе полученных кристаллов (рис. 2).

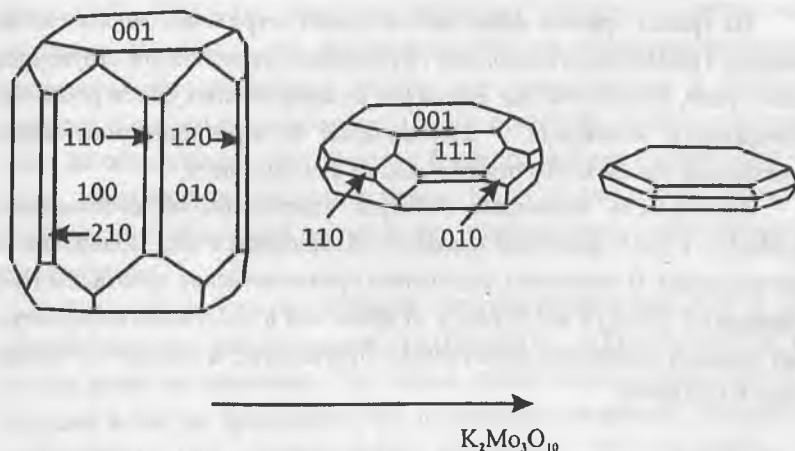


Рис.2. Изменение морфологии кристаллов $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ с увеличением содержания $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ в шихте

При содержании $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ - 90.91, борного ангидрида - 9.09 % от массы растворителя кристаллы, размером до 1 мм имеют только грани пинакоида $\{0001\}$, хорошо развитого, а также гексагональной бипирамиды $\{11\bar{2}1\}$. По мере увеличения концентрации V_2O_5 в шихте морфологическая значимость первых уменьшается, грани $\{10\bar{1}0\}$ и

$\{11\bar{2}0\}$ становятся габитусными, а кристаллы - более изометричными. Иногда для короткопризматических кристаллов грань гексагональной бипирамиды не характерна и, как правило, выклинивается, в то же время превалируют грани пинакоида $\{0001\}$ и гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$. Такие кристаллы более совершенны, хорошо огранены, и имеют размер до 0.5 мм. При содержании борного ангидрида 50% кристаллы становятся практически призматическими. Морфологическая значимость граней соответствует последовательности: $\{10\bar{1}0\} > \{0001\} > \{11\bar{2}0\} > \{11\bar{2}1\}$, а их размер составляет 0.5-0.7 мм. Как и в предыдущем случае у некоторых кристаллов грань $\{11\bar{2}1\}$ исчезает вовсе.

На гранях призмы наблюдается слабая штриховка, параллельная ребрам. Предположительно, она обусловлена ступенчатой структурой этой грани, возникшей как следствие незавершенных слоев роста. На поверхности пинакоида у пластинчатых и короткопризматических кристаллов имеют место отрицательные фигуры роста.

Зависимость изменения габитуса кристаллов от соотношения $K_2Mo_3O_{10}$ и B_2O_3 возможно связана с вхождением в них молибдена из растворителя. В частности, удлинено призматические кристаллы НГТ содержат 0.156-0.79 вес % Мо, в то время как в пластинчатых кристаллах примесь молибдена практически отсутствует, а именно не превышает 0.078 вес%.

1. Ф.А. Рождественский, М.Г. Зуев и А.А. Фотиев, Спектральные и люминесценсные характеристики кристаллов $(Nd_x, La_{1-x})Ta_7O_{19}$ (ВИНИТИ, Деп. № 2346, Москва, 13.06.1975) 11 с.

2. E. Cavalli, L.I. Leonyuk, N.I. Leonyuk. *J. Cryst. Growth* 224 (2001) 67

3. Д.Ю. Пуцаровский, Н.А. Ямнова, Л.И. Леонюк, А.В. Богданова. Кристаллография 1 (1987) 1392

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО БОРАТА С ПРИМЕСЯМИ СКАНДИЯ И ГАЛЛИЯ

О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, М.Д. Мелехова, Е.В. Копору-
лина, Н.И. Леонюк, А.В. Мохов
МГУ; ИГЕМ РАН, Москва

Большинство кристаллов тугоплавких боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R-Y или редкоземельный элемент, M - Al, Ga, Sc, Fe, изоструктурны малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ [1]. Благодаря широкому спектру возможных изоморфных замещений, они рассматриваются как полифункциональные материалы для нелинейной оптики, акустоэлектроники и лазерной техники. Безводные представители этого семейства боратов в природе пока не обнаружены, хотя минерал близкого состава недавно был открыт итальянскими исследователями [2]. Следовательно, изучение этой группы соединений представляет и определенный минералогический интерес.

В данной работе предпринята попытка раствор-расплавной кристаллизации твердых растворов $Y(AlGa)_3(BO_3)_4$ и $Y(AlSc)_3(BO_3)_4$, которые ранее не изучались. На первом этапе концентрация галлия и скандия в них не превышала 10% от позиции алюминия. Исходными веществами для выращивания кристаллов $Y(Al,Sc)_3(BO_3)_4$ и $Y(Al,Ga)_3(BO_3)_4$ служили оксиды Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 и B_2O_3 . Кристаллообразующие реактивы сперва прокаливались ниже их температур плавления, затем тщательно перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель вместе с растворителем. В качестве последнего использовался тримолибдат калия, который был синтезирован в результате реакции:



K_2MoO_4 , в свою очередь, синтезировали из $K_2MoO_4 \cdot 10H_2O$ при $500^\circ C$ в течении 24 часов, а MoO_3 –при прокаливании H_2MoO_4 при той же температуре.

Кристаллы $Y(Al,Ga)_3(BO_3)_4$ и $Y(Al,Sc)_3(BO_3)_4$ были получены из раствора в расплаве на основе $K_2Mo_3O_{10}$ в результате спонтанной кристаллизации. Учитывая небольшие добавки галлия и скандия, исходный состав растворителя выбирался с учетом области мономинеральной кристаллизации $YAl_3(BO_3)_4$ в поликомпонентной системе $YAl_3(BO_3)_4-(Y_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10})$. Состав и режимы роста приведены в таблице 1. Небольшой размер кристаллов (до 8 мм), недостаточное высокое в ряде случаев их качество, а так же присутствие еще одной фазы пластинчатого габитуса, которая по данным рентгенофазового анализа была идентифицирована как $KY(MoO_4)_2$, свидетельствует о том, что скорее всего температурно-концентрационная область мономинеральной кристаллизации $Y(Al_{1-x}M_x)_3(BO_3)_4$, ($M=Sc, Ga$) отличается от взятой за основу области устойчивости $YAl_3(BO_3)_4$ и заслуживает специального исследования.

Идентификация фаз проводилась на основе рентгенофазного анализа на дифрактометре ДРОН-УМ 1 (CoK α -излучение, Fe-фильтр, шаг 0,05, экспозиция 2 сек.). Исследования состава кристаллов проводилась в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300, оснащенный энергодисперсным спектром Link ISIS. Предварительный анализ состава полученных кристаллов показывает тенденцию увеличения вхождения Sc и Ga в YAl -борат при большей концентрации в исходном расплаве (таб. 2).

Приведенные символы граней кристаллов основаны на визуальной оценке большого числа образцов, а также с учетом литературных данных [3] (рис.1). Их огранка определяется небольшим числом простых форм (рис.2). В большинстве случаев - это комбинация тупого ромбоэдра и двух тригональных призм. Они настолько стабильны, что могут служить для диагностики кристаллов.

Таблица 1

Состав и режим роста кристаллов бората

Состав бората в исходной шихте	Состав раствора в гр.	Состав кристаллизующего вещества в гр.	Температурный интервал кристаллиз., Т°С	Скорость охлаждения, °С/ч.	Длительность эксперимента, сут.	Размер кристаллов, мм
$Y(Al_{0.95}Sc_{0.05})_3[BO_3]_4$	$Y_2O_3 - 0.117$	$Y_2O_3 - 0.158$	1072 - 1002	2	20	$8 \times 3 \times 3 - 1 \times 0.5 \times 0.5$
	$B_2O_3 - 0.448$	$B_2O_3 - 0.493$	1002 - 985	0.3		
	$K_2MoO_4 - 5.245$	$Al_2O_3 - 0.503$	985 - 884	1.2		
		$Sc_2O_3 - 0.036$	884 - 300	10		
$Y(Al_{0.9}Sc_{0.1})_3[BO_3]_4$	$Y_2O_3 - 0.117$	$Y_2O_3 - 0.158$	1072 - 1002	2	20	$2 \times 1 \times 1 - 1 \times 0.5 \times 0.5$
	$B_2O_3 - 0.448$	$B_2O_3 - 0.493$	1002 - 985	0.3		
	$K_2MoO_4 - 5.245$	$Al_2O_3 - 0.469$	985 - 884	1.2		
		$Sc_2O_3 - 0.07$	884 - 300	10		
$Y(Al_{0.95}Ga_{0.05})_3[BO_3]_4$	$Y_2O_3 - 0.117$	$Y_2O_3 - 0.158$	1072 - 1002	2	20	$4 \times 2 \times 2 - 1 \times 0.2 \times 0.2$
	$B_2O_3 - 0.448$	$B_2O_3 - 0.493$	1002 - 985	0.3		
	$K_2MoO_4 - 5.245$	$Al_2O_3 - 0.493$	985 - 884	1.2		
		$Ga_2O_3 - 0.046$	884 - 300	10		
$Y(Al_{0.9}Ga_{0.1})_3[BO_3]_4$	$Y_2O_3 - 0.117$	$Y_2O_3 - 0.158$	1072 - 1002	2	20	$6 \times 3 \times 3 - 1 \times 0.2 \times 0.2$
	$B_2O_3 - 0.448$	$B_2O_3 - 0.493$	1002 - 985	0.3		
	$K_2MoO_4 - 5.245$	$Al_2O_3 - 0.448$	985 - 884	1.2		
		$Ga_2O_3 - 0.091$	884 - 300	10		

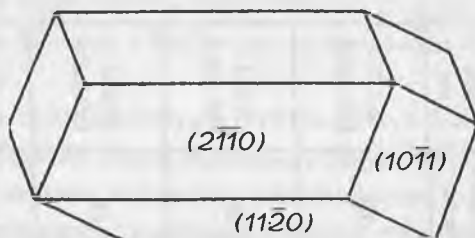


Рис.1. Наиболее характерная форма кристаллов $RAl_3(BO_3)_4$

Таблица 2.

Состав кристаллов $Y(Al,Sc)_3(BO_3)_4$ и $Y(Al,Ga)_3(BO_3)_4$

Состав кристаллов в растворе-расплаве		Состав кристалла
$Y(Al_{0.95}Sc_{0.05})_3(BO_3)_4$	s	$Y(Al_{2.914}Sc_{0.08})(BO_3)_4$
	s	$Y(Al_{2.831}Sc_{0.069})(BO_3)_4$
	t	$Y(Al_{2.91}Sc_{0.09})(BO_3)_4$
$Y(Al_{0.9}Sc_{0.1})_3(BO_3)_4$	s	$Y(Al_{2.732}Sc_{0.268})(BO_3)_4$
	s	$Y(Al_{2.731}Sc_{0.269})(BO_3)_4$
	t	$Y(Al_{2.739}Sc_{0.261})(BO_3)_4$
$Y(Al_{0.95}Ga_{0.05})_3(BO_3)_4$	s	$Y(Al_{2.937}Ga_{0.063})(BO_3)_4$
	s	$Y(Al_{2.911}Ga_{0.089})(BO_3)_4$
	t	$Y(Al_{2.91}Ga_{0.09})(BO_3)_4$
$Y(Al_{0.9}Ga_{0.1})_3(BO_3)_4$	s	$Y(Al_{2.743}Ga_{0.257})(BO_3)_4$
	s	$Y(Al_{2.802}Ga_{0.198})(BO_3)_4$
	t	$Y(Al_{2.82}Ga_{0.180})(BO_3)_4$

s – сканирование по площади приблизительно 1 мм^2 , t – измерение в точке.



а



б

Рис.2. Мелкие кристаллы боратов, полученные в результате спонтанной кристаллизации: а - $Y(Al_{2.91}Sc_{0.09})(BO_3)_4$, б - $Y(Al_{2.802}Ga_{0.198})(BO_3)_4$

1. Ballman A.A. "A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite." Amer. Mineral. (1962), v. 47, pp. 1380-1383.
2. Ventura G.D., Parodi G.C., Montana A., Chaussidon M. Eur.Y.Mineral (1993), v.5, pp53-55.
3. Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Альшинская Л.И., Пашкова А.В., Азизов А.В., Белов Н.В. "Условия высокотемпературной кристаллизации, состав и морфология кристаллов безводных боратов." Мат. XI съезда ММА, Новосибирск,-М.: Наука,(1980), сс. 310-316

СИНТЕЗ И РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТРОНЦЕВОГО КУПРАТОБОРАТА

В.В. Мальцев, А.В. Комоско, Н.И. Леонюк
МГУ, Москва

В последнее время выявлено несколько новых магнитных систем с так называемой спиновой щелью. К их числу принадлежит купратоборат $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ с пространственной группой $I42m$ и параметрами элементарной ячейки $a=8.995(1)\text{\AA}$, $c=6.649(1)\text{\AA}$, $V=537.9(1)\text{\AA}^3$, $c Z = 4$, основу структуры которого составляют слои из CuO_4 -квадратов и BO_3 -треугольников [1]. Его магнитная восприимчивость резко падает при 20К, а спиновая щель наблюдается при ~ 30 К. Однако свойства этого уникального магнетика изучались лишь на керамических образцах, синтезированных методом твердофазных реакций. При этом керамика, как правило, была неоднородной. Несмотря на неоднократные попытки, пока не удавалось получить монокристаллы достаточного размера и качества для выявления анизотропии магнитных характеристик и их корреляции со структурой купратобората. Основное препятствие на этом пути - сложность системы и ее слабая изученность. Целью данной работы был синтез как однофазных керамических образцов, так и

монокристаллов, приемлемых по размеру и качеству для количественного исследования физических свойств.

При получении купратобората методом твердофазного синтеза, в качестве исходного материала использовались карбонат и нитрат стронция, оксид меди CuO и борный ангидрид квалификации "Ч" и "ХЧ". Твердофазный синтез проводился в несколько этапов. Сперва стехиометрическую смесь реагентов тщательно гомогенизировали при комнатной температуре, а затем выдерживали при 850°C от десяти до двадцати суток. В течение этого времени она также периодически перетиралась. В зависимости от длительности эксперимента и степени однородности шихты выход полезной фазы возрастал.

К синтезированной таким образом керамике $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ добавлялся один из растворителей - V_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или LiBO_2 , по методике, описанной в [2]. По результатам предыдущих исследований предпочтение отдавалось LiBO_2 , однако, с точки зрения последующего разделения искомой фазы и закристаллизованного растворителя, по-видимому, приоритет следует оставить за первыми двумя. На данный момент наилучшие результаты по монофазной реакции получены с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Весовое соотношение шихта-растворитель менялось от 1:1 до 1:1.5. Смесь нагревалась в платиновых тиглях до 850°C и медленно охлаждалась. Наиболее приемлемым является состав 1:1.2. Некоторые из кристаллов достигали 1мм, количество и качество которых вполне достаточно для рентгенофазового анализа и изучение физических характеристик. Сравнение полученных рентгеновских данных с рассчитанным для $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ теоретическим спектром свидетельствует об их идентичности. В дальнейшем предполагается измерение их магнитных свойств.

1. *R.W. Smith and D.A. Keszler*, Synthesis, structure, and properties of the orthoborate $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, *J. Solid State Chemistry*, Vol. 93 (1991) pp.430-435.

2. *V.Maltev, E.Janod*, Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ system, *J. Crystal Growth*, Vol. 240 (2002) pp 170-175.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ MgO, CaO, SrO ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В НИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСИТОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

А. Маароос, Т. Кярнер, П. Либлик, Ч.Б. Лущик, Э. Фельдбах
Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia

В гомологическом ряду гранецентрированных кубических кристаллов MgO, CaO, SrO можно ожидать большие различия в поведении экситонов и дырок при значительном уменьшении плотности упаковки ионов кислорода. В чистых и легированных различными примесями плотноупакованных широкощелевых ($E_g=7.8$ eV) монокристаллах MgO давно обнаружена люминесценция высокоподвижных свободных экситонов (СЭ) [1] большого радиуса, а длительную автолокализацию дырок зарегистрировать еще никому не удалось. Для кристаллов SrO опубликованы данные в существовании широкополосной люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) [2]. В кристаллах CaO предполагают сосуществование СЭ и АЛЭ, однако наличие примесей (например, ионов Mg^{2+}) требует дальнейшего исследования. Давно очевидно, что дальнейшее изучение фундаментальных особенностей электронных возбуждений в оксидах требует улучшить методики выращивания гигроскопичных кристаллов CaO и SrO высокой чистоты и совершенства, допускающих скалывание по плоскости (100) in situ непосредственно в измерительной установке.

Методика выращивания тугоплавких (температура плавления $T_{пл}=2800^\circ\text{C}$) кристаллов MgO описана в [3,4]. В Институте физики Тартуского университета разработан вариант методики лабораторного выращивания чистых и легированных примесями монокристаллов CaO ($T_{пл}=2580^\circ\text{C}$) и SrO ($T_{пл}=2430^\circ\text{C}$). Использован метод роста из расплава. Стенки тигля имеют тот же состав, что и у выращиваемого кристалла, и выполняют роль ростовых затравок. Вместимость установки около 10 кг. Для получения высоких температур использована двухэлектродная (графит особой чистоты) дуговая печь переменного тока

(250-300 Ампер). Для защиты гигроскопических и чувствительных к продуктам разложения CaCO_3 или SrCO_3 высокой чистоты применена продувка системы реактора очищенным инертным газом (аргоном). Величина полученных кристаллов допускала выкалывание пластин $10 \times 10 \times 15$ мм, которые легко раскалывались *in situ* в высоком вакууме. Это позволяло изучать оптические характеристики чистых поверхностей в широкой области спектра 4-30 eV. Часть результатов на первых образцах CaO и SrO описана в [2,5,6].

Для кристаллов MgO , CaO , SrO при 8 К измерены спектры катодolumинесценции в области $1.8 \div 10$ eV, спектры возбуждения различных линейчатых и широкополосных свечений в области примесного и фундаментального поглощения. Для облученных X-лучами и ВУФ-радиацией кристаллов изучены также некоторые спектры ЭПР и их отжиг, коррелирующий с термостимулированной и фотостимулированной люминесценцией.

Сопоставление уже опубликованных и новых данных для кристаллов MgO , CaO , SrO повышенной чистоты и совершенства подтвердило отсутствие автолокализованных экситонов в MgO и возможное наличие АЛЭ в совершенных SrO . Наличие сосуществования СЭ и АЛЭ в кристаллах CaO требует дальнейшего изучения.

1. Я.А.Валбис, К.А.Калдер, И.Л.Куусманн, Ч.Б.Луцик, А.А.Ратас, З.А.Рачко, М.Е.Спрингис, В.М.Туйт, Письма в ЖЭТФ, 1975, 22, 2, 83-85.
2. E.Feldbach, R.Kink, M.Kirm, A.Lushchik, Ch.Lushchik, A.Löhmus, A.Maaroos, I.Martinson, Chem. Phys. Letters, 241, 597-602 (1995).
3. M.M.Abraham, C.T.Butler, Y.Chen, J. Chem. Phys. 55, 3752 (1971).
4. А.Маароос, Труды Инст. Физ. Астр. АН ЭССР, 53, 49 (1982).
5. Ch.Lushchik, E.Feldbach, A.Frorip, M.Kirm, A.Lushchik, A.Maaroos, I.Martinson, J.Phys.:Condens. Matter, 6, 11177-11187 (1994).
6. S.A.Dolgov, T.Kärner, A.Maaroos, T.I.Savikhina, E.A.Vasilchenko, Phys. Stat. Sol. (b) 186, 581 (1994).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{KOH} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

Е.М. Кожбахтеев, Ю.Ф. Каргин, А.А. Марьин
ВНИИСИМС, Александров; ИОНХ РАН, Москва

Известно, что в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ образуется 5 стабильных соединений состава $12\text{Vi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_3$ (пр. гр. I 23), $2\text{Vi}_2\text{O}_3:1\text{V}_2\text{O}_3$ (P2₁/c), $3\text{Vi}_2\text{O}_3:5\text{V}_2\text{O}_3$ (Pnma), $1\text{Vi}_2\text{O}_3:3\text{V}_2\text{O}_3$ (C2), $1\text{Vi}_2\text{O}_3:4\text{V}_2\text{O}_3$, которые проявляют пьезоэлектрические, фоторефрактивные, нелинейные оптические и сцинтилляционные свойства [1, 2]. В работе [3] было установлено образование В-силленита и соединений $2\text{Vi}_2\text{O}_3:1\text{V}_2\text{O}_3$ и $3\text{Vi}_2\text{O}_3:5\text{V}_2\text{O}_3$ в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. По данным [4] в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ тройных соединений не образуется.

Целью настоящей работы было изучение возможности кристаллизации стабильных соединений, образующихся в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях в щелочных растворах. Опыты проводили в стальных автоклавах без футеровки и вкладышей. В качестве исходных компонентов использовали Vi_2O_3 (или Vi_2O_4) и V_2O_3 (или $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в отношении от 6:1 до 1:10, в качестве минерализатора – водный раствор KOH (до 5 мас.%).

Опыты проводили при температуре 500-550°C. Образующиеся фазы исследовали методами РФА, ДТА и ЛРСА, химический состав образцов в ряде случаев уточняли методом лазерной масспектроскопии (ЭМАЛ-2).

Результаты фазового и химического анализа образцов показали, что во всех опытах происходит взаимодействие растворов с автоклавом, приводящее к образованию железосодержащих фаз сложного состава. Наблюдается также частичное восстановление оксида висмута до металла (в форме сферических частиц различного размера). В качестве основного продукта по данным РФА образуется смесь фаз со структурой силленита: прозрачные кристаллы (желтоватого цвета) $12\text{Vi}_2\text{O}_3:\text{V}_2\text{O}_3$ и кристаллы бората висмута темно-коричневого цвета, содержащие железо и хром – $\text{Vi}_{24}\text{V}_{2-x}(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{O}_{39}$ ($x \sim 0,5$, при отношении $\text{Fe}/\text{Cr} \approx 8$). Отметим, что в данных условиях других известных боратов

висмута не обнаружено. Установлено образование новых фаз сложного состава. Из смеси из 3 – 4 фаз, содержащих примесные фазы оксидов железа (Fe_3O_4 , BiFeO_3), выделены прозрачные бесцветные кристаллы бората висмута пластинчатого габитуса с незначительным содержанием железа, а также фаза белого цвета. Приведены рентгенометрические, термические характеристики и данные химического анализа состава полученных фаз.

1. *E.M.Levin and C.L.McDaniel*. The System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. // J. American Ceramic Society. 1962, v.45, N 8, p.355-360.

2. *А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, В.И.Бурков, Э.А.Кравченко, В.М.Скориков*. Синтез и свойства монокристаллов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. Труды V Междунар. Конф.: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение. Том 1., 2001. Александров, ВНИИСИМС. С.87-99.

3. *Федотов С.В.* Гидротермальный синтез и физико-химические исследования монокристаллов новых пьезоэлектриков со структурой типа силленита. Автореферат дисс. на соиск.уч.ст. к.ф.-м.н., М., НИФХИ им.Л.Я.Карпова, 1989, -17 с.

4. *Ю.Ф.Каргин, А.В.Егорышева*. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Li}_2\text{O- Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. // Ж.неорганич.химии. 2002, т.47, № 12, с.2038-2040.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМЕ **$\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-MoO}_3$**

**Е.Ю. Бадмаева, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова,
С.Ф. Солодовников, Е.С. Золотова, Ж.Г. Базарова**
БГУ; БИП СО РАН, Улан-Удэ; ИНХ СО РАН, Новосибирск

Нами были изучены фазовые соотношения в субсолидусной области системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-MoO}_3$, установлено образование двойных молибдатов $\text{Dy}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$ и $\text{Dy}_2\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_7$. Расшифрована кристаллическая структура последнего соединения ($a = 20,661(3)$, $b = 9,816(1)$,

$c = 13,796(3)\text{\AA}$, $\beta = 113,47(1)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $C2/c$, $R = 0,023$), представляющая собой новый структурный тип.

В настоящей работе представлены результаты исследования характера фазовых равновесий в субсолидусной области системы Dy_2O_3 - HfO_2 - MoO_3 и расшифровки кристаллического строения $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$.

С учетом литературных данных по ограничивающим системам [1-3] изучены фазовые равновесия в субсолидусной области тройной оксидной системы Dy_2O_3 - HfO_2 - MoO_3 и построены сечения фазовых диаграмм при 750°C (рис 1.).

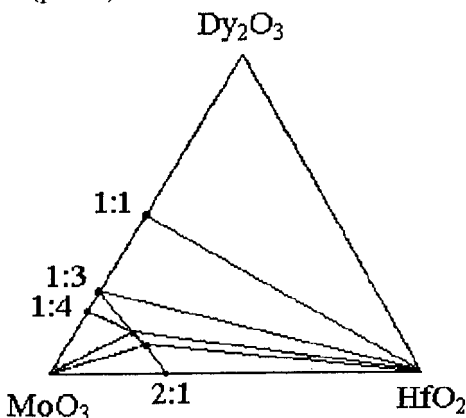


Рис.1 Фазовые равновесия в системе Dy_2O_3 - HfO_2 - MoO_3

Фазообразование в системе определяется квазибинарным разрезом $Dy_2(MoO_4)_3$ - $Hf(MoO_4)_2$, на котором установлено существование двойных молибдатов составов $Dy_2Hf(MoO_4)_5$ и $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$.

С целью структурной идентификации полученных соединений проведены опыты по выращиванию их монокристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации. В одном из опытов было установлено образование кристаллов двойного молибдата $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ в виде крестообразно сросшихся и гантелеобразных бледно-желтых или бесцветных агрегатов. Кристаллы получены в условиях спонтанного зародышеобразования при медленном охлаждении раствора-расплава от 900°C (время гомогенизации 12 ч) до 560°C со скоростью 3 град/ч. Температурный интервал охлаждения выбран с учетом данных ДТА

исходной смеси. В качестве шихты использовали спек соединения $Dy_2Hf(MoO_4)_5$, в качестве растворителя – эвтектику тетрамолибдата диспрозия с трехокисью молибдена. Шихта и растворитель взяты в мольном соотношении 2:1.

Один из выращенных монокристаллов $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ в виде бесцветного призматического обломка размерами $0.04 \times 0.04 \times 0.16$ мм³ использован для определения структуры. Расчеты по ее расшифровке и уточнению выполнены с помощью комплекса программ SHELXL-97 [4].

В кристаллической структуре $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ атомы молибдена всех четырех сортов имеют ожидаемую тетраэдрическую кислородную координацию при практически равных средних расстояниях Mo-O 1.76-1.77 Å, близких к стандартным [5]. Атомы гафния имеют обычное для них октаэдрическое окружение (Hf-O 2.00-2.11 Å), а атомы диспрозия имеют несколько искаженную тетрагонально-антипризматическую кислородную координацию (рис. 2) с нормальными для нее расстояниями Dy-O 2.25-2.42 Å [6]. Найденные нами расстояния Hf-O и Dy-O хорошо согласуются с соответствующими длинами связей в двойных молибдатах $K_8Hf(MoO_4)_3$ [7], $Cs_2Hf(MoO_4)_3$ [8] и $CsDy(MoO_4)_2$ [9]. В целом окружение всех катионов в структуре $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$ отличается определенной неравномерностью, отражающей существенные различия в локальных способах компенсации заряда на бидентатно-мостиковых атомах кислорода в зависимости от того, связаны ли они с гафнием или же с диспрозием.

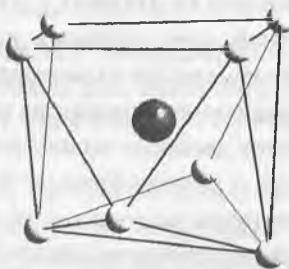


Рис.2 Координационный полиэдр атома диспрозия

Двойной молибдат $Du_2Hf_2(MoO_4)_7$ представляет собой новый структурный тип, не имеющий аналогов среди других соединений с тетраэдрическими оксоанионами. В докладе представлены структуры этого и других двойных молибдатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 01-02-17890.

1. *Золотова Е.С.* Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов щелочных и четырехвалентных элементов: Автореф. дис. канд. хим. наук. Новосибирск. 1986. 25с.

2. *Лысанова Г.В., Гохман Л.З., Евдокимова Н.Г.* Диаграмма состояния системы $Du_2O_3-MoO_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. т.7. №11. с. 2025-2028.

3. *Перова Е.Б., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н.* Фазовые равновесия в системе $HfO_2-Du_2O_3$ // Изв. Золотова Е.С. Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов АН СССР. Неорганические материалы. 1972. т.8. с. 1878-1880.

4. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97, Release 97-2, University of Goettingen, 1997.

5. *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. - 173 с.

6. *Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 5. С. 709.

7. *Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Пасечнюк Н.П.* // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 6. С. 1191.

8. *Клевцова Р.Ф., Антонова А.А., Глинская Л.А.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 6. С. 161.

9. *El'chaninova S.D., Kuznetsov V.P., Lakin E.E. et al.* // Ferroelectrics. 1996. V.175. P.85.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ LBO

Н.А. Пыльнева, Н.Л. Циркина, В.Ф. Врацких, А.Ф. Рожков
ИМиП СО РАН, Новосибирск

Монокристалл трибората лития LiB_3O_5 (LBO) широко используется для нелинейного преобразования лазерного излучения в области ближнего ультрафиолета. Триборат лития обладает важным с практической точки зрения сочетанием нелинейно-оптических, химических и механических свойств. Относительно высокий коэффициент нелинейного преобразования, наивысшая среди известных материалов лучевая стойкость (порог поверхностного разрушения на $\lambda=1064$ составляет 25 ГВт/см^2 при длительности импульса $0,1 \text{ нс}$), большой диапазон прозрачности (от 160 до 2600 нм), обуславливает его предпочтительное использование для генерации второй и третьей гармоник излучения АИГ-Nd лазеров с высокой мощностью. Кристалл LBO обладает достаточной механической прочностью и химически устойчив, что облегчает процесс оптической обработки.

Для получения высоких коэффициентов преобразования в лазерных системах используются нелинейно-оптические элементы LBO длиной до 70 мм , причем для лазеров с высокой мощностью необходимы элементы с большой апертурой (до $20 \times 20 \text{ мм}$). В связи с этим возникает необходимость в получении крупных кристаллов LBO весом более 400 г с хорошими оптическими характеристиками (отсутствие ростовых полос, минимальное количество включений). В данной работе впервые описан метод получения кристаллов LBO весом до 600 г .

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - инконгруэнтно плавящееся соединение, поэтому оно выращивается методом раствор-расплавной кристаллизации. В качестве растворителя обычно используется оксид бора (B_2O_3) [1-2]. Эти расплавы обладают высокой вязкостью, что приводит к снижению скорости роста и образованию включений. Для уменьшения вязкости расплава мы использовали оксид молибдена (MoO_3). Состав исходной шихты выбирался с учетом данных топологического анализа поверхности ликвидуса в подсистеме $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 - \text{MoO}_3$, полученных в работе [3] (рис. 1).

сигнал, а следовательно, и мощность, выделяемая соответствующим нагревателем, могли быть ослаблены до желаемого уровня. Задание температурного профиля в расплаве осуществлялось путем подбора баланса мощностей подаваемых на силовые блоки терморегулятора (в нашей схеме использовались силовые блоки РИФ-101). Терморегулятор на основе «связного регулирования» более экономичен, надежен и прост в управлении. С целью управления температурным профилем во время роста кристалла в ходе процесса изменялся процент мощностей, выделяемых на верхней и нижней зонах по отношению к основной средней зоне. В данной установке использовался тигель $D=130$ мм. Точность регулирования температур составляла $0,1^{\circ}\text{C}$.

Монокристаллы LiB_3O_5 были выращены на затравку, ориентированную в направлении $[001]$, при медленном контролируемом снижении температуры расплава [4]. Скорость охлаждения составляла $0,5 - 2,0^{\circ}\text{C}$ в сутки. После окончания стадии роста кристалл на затравке извлекали из расплава и в течение двух суток в ростовой камере охлаждали до комнатной температуры. Выращенные кристаллы весом от 420 до 570 г. отличались высоким оптическим качеством, содержали небольшие количества включений в периферийных областях (рис.2). По данным РФА в кристаллах отсутствовали какие-либо фазы, кроме LiB_3O_5 . Методом рентгеновской отражательной топографии установлено наличие дислокаций в количестве 30 шт/см² в подзатравочной области кристалла. При дальнейшем росте генерации новых дислокаций в кристалле не происходит [5].



Рис.1.

Таким образом, получены кристаллы LiB_3O_5 , содержащие объемы до нескольких кубических сантиметров, практически бездефектного, оптически однородного материала, пригодного для нелинейной оптики высоких мощностей.

1. United States Patent. №4826285.
2. *Sastry B.S.R. and Hummel F. A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V.41. P.7-17.
3. *Kosyakov V.I. et al* // Mater. Res. Bul 36 (2001) 573-584
4. *Pylneva N.A. et al* // J.of Crystal Growth 198/199 (1999)546-550.
5. *Pylneva N.A. et al* // Cryst. Res Technol. V36 12 (2001) 1377-1384

КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ ДЛЯ МНОГОЗОННЫХ ПЕЧЕЙ

А.Ф. Рожков, В.Ф. Врацких, Н. А. Пыльнева, Н.Л. Циркина
ИМиП СО РАН, Новосибирск

Выращивание больших кристаллов LBO связано не только с созданием необходимых конфигураций тепловых полей в расплаве в начале роста кристалла, но и с управлением тепловым полем в процессе роста для поддержания постоянной степени переохлаждения на фронте кристаллизации. При этом необходимо учитывать деформации тепловых полей под действием уже наростшей массы кристалла. Именно для создания динамических тепловых полей с прогнозируемыми свойствами в области роста проектируются многозонные печи с различными методами терморегулирования. В докладе рассматривается компьютерная система терморегулирования многозонных печей, построенная на базе компьютера и типовых модулей по принципу общей шины с открытой архитектурой, аналогичной лежащей в основе обычных персональных компьютеров. Типовой канал терморегулирования состоит из модуля термопарного преобразователя (трансммитера), модуля аналогового вывода для формирования сигнала управляющего воздействия, подаваемого на силовой блок, и интерфейса

пользователя, т.е. программы управления процессом с персонального компьютера (ПК). Трансмиттер снимает сигнал с термопары, преобразует его в цифровое представление температуры и посылает данные в ПК. Программа выполняет ряд функций, включая ПИД регулирование, задание требуемой зависимости температуры от времени, настройку параметров, сбор, отображение и хранение данных. Включение нескольких каналов терморегулирования предусматривает подключение модулей к «общей шине», а на управляющем компьютере создание нескольких независимых программных процессов (или «поточков») работающих в режиме разделения времени, что принципиально заложено в такие операционные системы как Windows и UNIX. Таким образом, каждый регулирующий процесс связывает поток данных, поступающий от измерителя, с потоком данных, направляемым на управляющие мощностью устройства. Реальное время регулирования обеспечивается благодаря относительно медленным скоростям изменения температуры по сравнению со скоростями обмена и обработки информации.

В качестве «общей шины» использовался интерфейс RS-485 с подключаемыми модулями из серии ICP CON I-7000 (Рис.). Интерфейсный модуль служит для подключения шины к компьютеру через последовательный порт RS232.

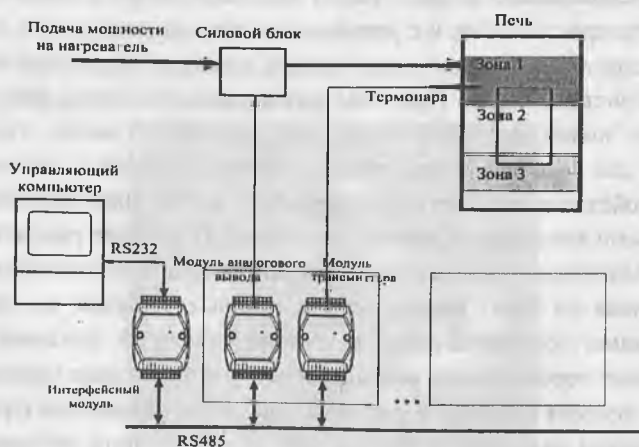


Рис.

Создание гибкого программного обеспечения предусматривает возможность задания независимых температурных режимов на нагревателях печи, включение дополнительных измеряемых параметров при формировании температурного профиля. В докладе обсуждаются вопросы надежности аппаратного и программного обеспечения. В качестве управляющего предполагается использовать промышленный компьютер на базе шины стандарта PC-104. При подключении внешних устройств должна использоваться многоступенчатая гальваническая изоляция. Подчеркивается роль интеллектуальной обработки программой «нештатных» ситуаций, как, например, обрыв термодпары, обрыв связи с компьютером или временное отключение питания.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4

М.Н. Цейтлин, Н.Б. Ангерт, Г.И. Шварцман, А. Жаров, М. Pot
The Research Institute, College of Judea and Samaria, Israel; Raicol Crystals Ltd., Industrial Zone, Israel; School of Applied Science, The Hebrew University of Jerusalem, Israel

Калий титанил фосфат KTiOPO_4 или КТР является основоположником семейства изоморфных соединений с общей химической формулой MTiOXO_4 , где X – (P, As) а M – (K, Rb, Cs), кристаллы которых являются высокотемпературными сегнетоэлектриками, обладают большими нелинейно-оптическими коэффициентами, высокой лазерной стойкостью и используются для создания широкого спектра электро-оптических устройств.

За последние семь лет на международном рынке объём продаж оптических элементов из кристаллов семейства КТР для нужд современной лазерной техники возрос с 15 до 40 миллионов долларов, что делает актуальным разработку воспроизводимой промышленной тех-

нологии выращивания крупных (до килограмма и выше), оптически однородных монокристаллов.

Ранее нами было показано [1,2], что в зависимости от цели применения: генерация второй гармоники (SHG); оптическая параметрическая осцилляция (ОРО); электро-оптическая амплитудная модуляция и электро-оптические световые затворы (Q-switching); активные периодически поляризованные структуры (ППКТР) кристаллы КТР должны обладать определенными физическими свойствами, что требует вести процесс выращивания кристаллов при существенно различных физико-химических и термодинамических параметрах.

В данной работе представлены результаты многочисленных экспериментов по оптимизации технологии выращивания кристаллов КТР весом до 1 кг. для изготовления электро-оптических элементов ОРО длиной до 45 мм.

Крупные монокристаллы КТР были выращены методом TSSG с вытягиванием на ориентированные по [100] затравки специальной формы из модифицированного полифосфатного раствора-расплава. Установка для выращивания снабжена высокоточным весовым датчиком (0.1гр.) и компьютерным управлением всеми основными параметрами роста такими, как температурный режим, реверсивное вращение затравки с соответствующим замедлением и ускорением, скорость вытягивания кристалла.

Оптимизировав температурное поле в растворе-расплаве путем определенного местоположения платинового тигля по отношению к нагревательным элементам печи и регулируя вышеперечисленные параметры роста с учетом показаний весового датчика, мы добились высаживания кристаллизующего материала на затравку порядка 95-98% от расчетных значений по кривой растворимости КТР в данном растворе-расплаве.

1. *M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin and A. Alexandrovski, Optical Materials, 2001, v.16, p.131-136.*

2. *M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, v.12, p.429-436.*

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Tm^{3+}:YAl_3(BO_3)_4$

Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, О.В. Пилипенко, А.В. Мохов,
В.А. Рассулов, М.В. Арашаева
МГУ; ИГЕМ РАН; ВИМС, Москва

Более 140 природных боратов дополняют несколько сотен искусственных соединений этого класса. Многообразие их структурных мотивов объясняет повышенный интерес к ним как неиссякаемому, в известном смысле, источнику новых материалов с уникальными физическими свойствами. Одной из наиболее привлекательных в этом плане является обширная группа тугоплавких боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, ($R - Y, La-Lu$, а $M - Al, Cr, Ga, Fe, Sc$). Их структурные особенности позволяют достигать в кристалле значительных концентраций ионов-активаторов без значительного концентрационного тушения люминесценции. В результате, возможно достигать высокой интенсивности излучения и низкого порога генерации. Особое внимание в этой связи сосредоточено на кристаллах твердых растворов системы $YAl_3(BO_3)_4-NdAl_3(BO_3)_4-GdAl_3(BO_3)_4$, и иттрий-алюминиевого бората, активированного эрбием, гольмием, иттербием и некоторыми другими редкоземельными элементами. В данной работе приведены результаты исследований условий кристаллизации и люминесцентных характеристик кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, активированных ионами Tm^{3+} - еще одного представителя этой серии полифункциональных материалов.

Кристаллы $(Tm_xY_{1-x})Al_3[BO_3]_4$ ($x = 0.005, 0.025, 0.05, 0.07, 0.09$ и 0.11) получены в результате спонтанной кристаллизации с использованием в качестве растворителя сложной системы на основе тримоллибдата калия. Концентрация бората в исходном растворе-расплаве составляла 17 мас.%. Ввиду незначительной исходной концентрации иона-активатора, соотношения компонентов растворителя определялись с учетом определенных ранее областей мономинеральной кристаллизации YAl -бората в системе (17 мас% $YAl_3(BO_3)_4 - 83$ мас% $(Y_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10})$) [1]. Спонтанная кристаллизация проводилась в

интервале 1060-990°C, скорость охлаждения раствора-расплава составляла 0.5-1°C/час.

Выделено два типа кристаллов $Tm_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ с различным габитусом. В первом случае, когда $x = 0.005, 0.025$ и 0.05 , они характеризуются резко удлинненным габитусом (степень удлинения вдоль оси 3-го порядка колеблется от 4 до 6.5), грани тригональной призмы матовые с шероховатой поверхностью, на которых хорошо видно расщепление (рис. 1 а,б). Грань ромбоэдра практически лишена гладких участков и состоит из разориентированных блоков и напоминает излом шестоватого агрегата (рис. 2а). Ребра между призмой и ромбоэдром неровные.

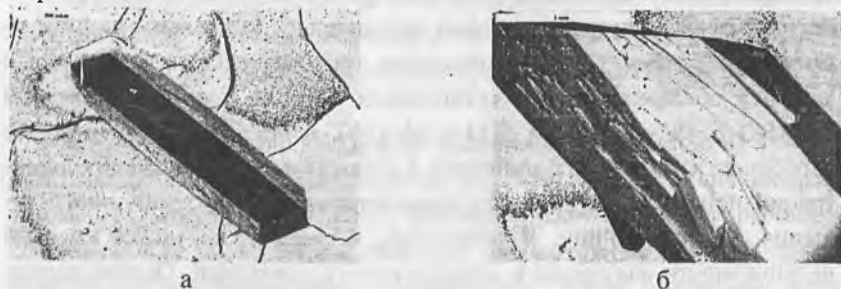


Рис. 1. Габитус (а) и микроморфология (б) кристаллов $(Tm_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ первого типа.

Грани призмы также сложены отдельными блоками. Образовавшиеся вследствие расщепления “ступени” направлены в сторону вершины и часто, выполняя ребро, переходят с грани призмы на грань ромбоэдра (рис. 2б).



Рис. 2. Микроморфология граней ромбоэдра кристаллов $(Tm_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ первого типа.

Возможно, в силу близости ионных радиусов ионов иттрия, туллия и алюминия, их распределение в структуре является статистическим, т.е. туллий может замещать как итрий в вершинах элементарного ромбоэдра, так и алюминий, центрирующий его грани. Такое изменение может привести к неустойчивости тригональной структуры хантита с фед. гр. R32: она становится похожа на кальцитовую с одинаковым ионами в вершинах и на гранях элементарного ромбоэдра, - и, следовательно, к расщеплению кристаллов. Хотя рентгенограмма TmAl-бората остается идентичной другим подобным соединениям редкоземельного ряда.

Образцы второго типа, с исходными концентрациями иона-активатора $x = 0,09$, имеют призматическую форму (Рис.3), но отношение длины к ширине во всех кристаллах намного меньше, чем в предыдущем эксперименте, и примерно равняется двум.

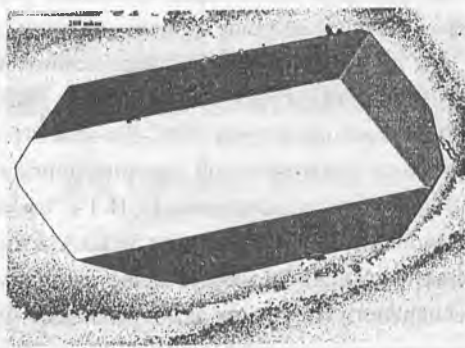


Рис. 3. Габитус кристаллов $(Tm_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ второго типа

Распределение туллия в образцах обоих типов, по данным количественного и микрорентгеноспектрального анализа, достаточно неравномерно. Коэффициент распределения Tm не зависит от его исходной концентрации в шихте, и во всех исследованных образцах составляет 0.7-0.8. Очевидно, в данном случае, отличие его от единицы связано с относительно высокими скоростями охлаждения раствора-расплава в условиях спонтанной кристаллизации.

В кристаллах ТmУ-боратов первой группы отмечено заниженное по сравнению с теоретическим содержание Al, что позволяет предположить отклонение их состава от стехиометричного. Однако, не имея возможности прямого измерения бора и кислорода, и, определяя их лишь по разности, полученные атомные соотношения Al/B не могут считаться достоверными. Следовательно, рассчитанная по результатам измерений формула не дает однозначного ответа о характере нарушения стехиометрии. Тем не менее, можно предполагать, что именно с этими особенностями состава кристаллов связан их необычный габитус и микроморфология.

Изучение фотолюминесценции заключалось в визуальной фиксации цвета и интенсивности свечения и измерении спектров люминесценции оптически активных центров с последующим анализом особенностей, присущих спектрам исследованных образцов с разной концентрацией активатора. Для этого использовалась установка, позволяющая получать люминесцентные характеристики микрообъектов размером от 20 мкм в интервале 380–850 нм. Люминесценция возбуждалась комбинацией линий ртути (265, 313, 365, 405 нм) от лампы СВД-120 выделенных светофильтром УФС-2 с осветителем ОИ-18.

Изучение спектров рентгеновской люминесценции проводилось в диапазоне от 250 до 800 нм на установке БСВ-1 (Сu), обеспечивающего при напряжении 50 кВ ток через трубку 50 мкА. Размер фотометрируемого участка не превышал 50 мкм. В качестве приемника при регистрации люминесцентного излучения использовались ФЭУ-106.

Исследуемые кристаллы возбуждались через грань $\{10 \bar{1}1\}$, фотолюминесценция регистрировалась с той же грани. Угол между пучком света люминесценции составлял примерно 45° (в воздухе). При измерении рентгенолюминесценции возбуждение производилось «на просвет». Проведенные исследования показали, что возбуждение люминесценции происходит по внутрицентровому механизму. При этом в спектре, при комнатной температуре, наблюдаются интенсивные линии 454 нм (2.72 эВ) переход $G_4 \rightarrow {}^3H_6$ и слабая полоса в области 482 нм (2.57 эВ) переход ${}^1I_6 \rightarrow {}^3F_4$.

При продвижении по грани призмы, наблюдаемое изменение окраски кристаллов приводит к уменьшению интенсивности люминесценции при сохранении концентрации активатора, что подтверждается данными микросондового анализа.

Анализ методом нелинейной регрессии (программа Peakfit) с использованием кривых гауссовой формы показал, что интенсивность основной линии (454 нм) коррелирует с изменением концентрации активатора.

Узкие линии спектров, даже при комнатной температуре, указывают на высокую кристаллическую упорядоченность кристаллов.

1. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Prog. Growth and Characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals. Crystal Growth and Charact. 1995 31, 179-278.*

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ОКСИДНЫХ ВИСМУТ СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

В.М. Скориков, В.П. Жереб
ИОНХ РАН, Москва

Проблема получения из расплава или раствора в расплаве монокристаллов оксидных соединений: боратов, силикатов, германатов, титанатов – со структурой типа силленита, эвлитина, перовскита, бенитоита – сверхпроводников, остается актуальной уже более тридцати лет. [1].

Создание и улучшение способов выращивания совершенных монокристаллов основывается на использовании целого ряда нелинейных факторов в процессе образования и распада метастабильных фаз.

Необходимо глубоко осознать то, что метастабильное состояние, как и любое состояние системы проявляется настолько, насколько оно устойчиво. Устойчивость состояния систем определяется экспериментально и возрастает с увеличением числа компонентов и их химического различия. В случае получения чистых металлов и элементарных

полупроводников, влияние метастабильных состояний может быть исчезающе мало из-за их низкой устойчивости, тем не менее и его необходимо учитывать (работы Г.Г. Девярых).

В представленном сообщении, эта проблема рассматривается в связи с влиянием метастабильных состояний расплавов оксидных висмут содержащих систем на процесс получения монокристаллов.

Будут рассмотрены тепловые и гидродинамические условия в тигле, процессы на фронте кристаллизации и поведение включений метастабильных фаз в монокристаллах.

Ранее показано, что метастабильные состояния в оксидных висмут содержащих всегда сопровождаются фазовыми превращениями и влияют на кинетику процессов и реальную структуру синтезированных фаз. Экспериментально установлены величины критических температур нагрева и характер кристаллизации метастабильных фаз, связанный со структурными изменениями в расплаве, аналогичными процессам поликонденсации (по О.А. Есину, Н.А. Ватолину). Показано, что распад метастабильных состояний сопровождается экзотермическим эффектом [2]. Переход расплава в метастабильное состояние и его распад при нагревании становится важным фактором, как гидродинамической, так и тепловой стабильности процесса выращивания монокристаллов стабильного соединения. Чтобы избежать перегрева расплава в тигле, необходимо поддерживать низкотемпературный градиент в расплаве. Создание низкотемпературного градиента в ростовой зоне и образование диффузионного слоя у фронта кристаллизации в неравновесных условиях неразрывно связаны с процессом выращивания монокристаллов.

Исходя из современных представлений, развитых И. Пригожиным, Г. Николисом, в диффузионном слое, при градиентах температур и концентраций, образуются диссипативные структуры с «высокой динамикой», т.е. высокой пропускной способностью для потоков теплоты и вещества.

Эта макроскопическая упорядоченность расплава порождает, в итоге, соответствующую морфологию растущего кристалла. Представления о диффузионном слое расплава как о метастабильной фазе пока не существует.

В работах К.А. Джексона отмечена связь между формой поверхности роста и энтропией их плавления $\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл}/kT_{пл}$ и показано, что чем меньше энтропия плавления, тем совершеннее поверхность растущей грани кристалла.

Сказанное дает основание рассматривать диффузионный слой при кристаллизации из расплава близким или даже идентичным по структуре метастабильному расплаву.

Если модель роста монокристаллов стабильных фаз в оксидных висмут содержащих системах не учитывает роли метастабильных состояний, то можно с уверенностью утверждать, что она не может претендовать на адекватность. При построении модели роста кристалла возможно два подхода: либо она включает описание генезиса метастабильных состояний с единой позиции нелинейной динамики сильно неравновесных систем – как автокаталитического процесса, допускающего одновременное существование двух устойчивых стационарных состояний (Н. Пригожин, Г. Николис, А.Н. Горбань), либо она сводится к учету метастабильного фазообразования при численном моделировании процессов выращивания монокристаллов из расплава.

Опираясь на эти представления, можно установить особенности влияния метастабильного фазообразования на процесс выращивания монокристаллов из расплава.

К настоящему времени достигнуто понимание того, что явления переноса, происходящие в области ликвидуса, в процессе роста кристаллов оказывают значимое влияние на структуру и свойства твердой фазы. Главную роль здесь играет конвекция, поскольку она влияет на температуру и состав на границе раздела между жидкой и твердой фазами. Естественная конвекция обусловлена градиентом концентрации и температуры, а также поверхностным натяжением.

Следовательно, рост кристаллов – сложный процесс, определяющийся массо- и теплопереносом, течением жидкости, химическими реакциями и фазовыми переходами. Очевидно, что существует условие критического градиента внешнего параметра, когда конвекция может стать нерегулярной и вызвать случайные изменения температуры и концентрации, что, в результате, приводит к образованию дефектов в структуре.

В ряде работ отмечено, что во время роста кристаллов, между расплавом и кристаллом существует однородная область, свойства которой отличны от свойств расплава и твердого тела. Эта мезофаза обладает высокой теплопроводностью $\chi \sim 10^{-8}$ см²/с (вода $\chi \sim 10^{-3}$ см²/с) и способствует медленному затуханию температурных флуктуаций. Такое состояние всего слоя вблизи точки бифуркации можно рассматривать как критическое. Мезофаза, обладая высокой динамикой, обеспечивает продвижение фронта кристаллизации. Система может быть неустойчивой и процесс переноса не стационарным.

По-видимому, это связано с экзотермическими эффектами перехода из метастабильного состояния в стабильное при применении перемешивания, а также со сложной зависимостью объемных изменений и поверхностного натяжения, их гистерезисом при циклическом нагревании и охлаждении.

Наличие в расплаве метастабильной составляющей приводит к её самовоздействию и, как следствие, к потере гидродинамической устойчивости, возникновению специфического режима течения расплава и переходу от цилиндрического симметричного характера режима течения расплава в тигле, при низких скоростях вращения монокристалла, к полигональному, при высоких скоростях вращения. Это явление, названное «ротационной нестабильностью роста», приводит к спонтанному отрыву кристалла от расплава или самопроизвольному увеличению диаметра растущего кристалла.

Таким образом, феномен гидродинамической и температурной неустойчивости расплава установлен, но причина не объяснена. Если же учитывать присутствие метастабильного расплава, резко изменяющего тепловые условия на фронте кристаллизации, то можно определить и пути устранения метастабильности.

1. *Сперанская Е.И., Скориков В.М.* К вопросу о силленит-фазе. Изв. АН СССР, Неорганические материалы 1976, т.3, №2, с. 341-344

2. *Тананаев И.В., Скориков В.М., Жереб В.П., Каргин Ю.Ф.* Исследование образования метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 (\text{GeO}_2)$. Неорганические материалы 1978, т.14, №11, с. 2024-2028

3. *Zhereb V.P., Skorikov V.M.* Inorganic Materials 2003 v.39 Supplementary Issue 2 p. 38-90

ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

**В.И. Косяков, Е.Ф. Синякова, Н.А. Пыльнева,
Л.А. Прохоров, Н.Л. Циркина, Б.Н. Ненашев
ИНХ СО РАН; ИМиП СО РАН, Новосибирск**

При разработке методов выращивания кристаллов бинарных и тройных соединений или твердых растворов из трехкомпонентных расплавов необходимы сведения о диаграмме плавкости химической системы, в которой осуществляется кристаллизация. Для этого обычно достаточно информации о строении диаграммы в окрестности поля первичной кристаллизации интересующей нас фазы. Желательно также иметь математическую модель диаграммы в этой области. Традиционный подход, используемый для получения этих сведений, основан на использовании сочетания ДТА с РФА отожженных образцов. При его использовании исследователи нередко сталкиваются с затруднениями при интерпретации термических эффектов и определении уравнений фазовых реакций, протекающих в системе. Для построения формальных или квазитермодинамических моделей фазовой диаграммы необходимо приготовить большое число образцов и изучить их поведение.

Принципиально новая информация о диаграмме плавкости может быть получена при использовании направленной кристаллизации в квазиравновесном режиме [1-3]. Полученный слиток должен состоять из участков, имеющих разный фазовый состав. Порядок кристаллизации фаз из расплава определяется топологией диаграммы плавкости и составом исходного расплава. Используя данные о химическом составе закристаллизованных фаз можно определить уравнения моновариантных фазовых реакций, протекающих при переходе от одного участка к другому. Если кристаллизационная система является консерва-

тивной, т.е. суммарное количество любого компонента в слитке и в расплаве не изменяется при кристаллизации, состав расплава в произвольный момент кристаллизации можно рассчитать из уравнения материального баланса. Это позволяет определить изменение составов фаз, находящихся в равновесии друг с другом, т.е. определить трансформацию коннод вдоль пути кристаллизации. Существенно, что при направленной кристаллизации получается непрерывное множество данных, отражающих равновесие расплава с твердыми фазами вдоль определенной траектории на поверхности ликвидуса, в то время как ДТА дает набор дискретных данных.

В докладе описываются методики направленной кристаллизации трехкомпонентных сульфидных и оксидных расплавов, ориентированные на исследование диаграмм плавкости. В дополнение к этому методу проводили ДТА исследование специально синтезированных образцов, состав которых отвечал точкам на поверхности ликвидуса, принадлежащим пути кристаллизации. Эти данные достаточны для построения разреза фазовой диаграммы вдоль пути кристаллизации по результатам исследования одного образца.

Показаны следующие возможности направленной кристаллизации

1. *Построение фрагмента фазовой диаграммы, относящегося к области первичной кристаллизации твердого раствора.* Такой фрагмент включает в себя поверхности ликвидуса и солидуса, а также положение коннод. Математическая модель фрагмента включает уравнение поверхности ликвидуса и зависимости коэффициентов распределения компонентов от состава расплава. Эти данные позволяют рассчитывать изменение состава твердого раствора при консервативной направленной кристаллизации и определять режим роста кристаллов в неконсервативных процессах (направленная кристаллизация с подпиткой расплава, зонная плавка и т.д.).

2. *Исследование моновариантной перитектической реакции типа $L + S_1 = S_2$.* При такой реакции траектория изменения состава расплава переходит из поля первичной кристаллизации фазы S_1 в поле кристал-

лизации фазы S_2 . При этом состав слитка изменяется скачкообразно, а на кривой изменения состава расплава при кристаллизации появляется излом. Фазовый анализ соседних участков слитка позволяет найти уравнение моновариантной реакции, а по результатам химического анализа твердых фаз можно определить состав расплава на моновариантной линии. Эти данные позволяют построить коннодный треугольник. По результатам направленной кристаллизации нескольких образцов удастся описать моновариантную линию на поверхностях ликвидуса и солидуса, соответствующую перитектической реакции.

3. *Исследование моновариантной эвтектической реакции типа $L = S_1 + S_2$.* При протекании такой реакции траектория изменения состава расплава совпадает с моновариантной линией на поверхности ликвидуса. Поэтому определение изменения состава и относительного количества твердых фаз в закристаллизованном образце позволяет построить отрезок моновариантной кривой на поверхности ликвидуса и его отображения на поверхности солидуса, т.е. определить трансформацию коннодных треугольников вдоль линии кристаллизации бинарной эвтектики.

4. *Определение состава тройной эвтектики.* Путь кристаллизации на поверхности ликвидуса заканчивается в инвариантной точке, в которой состав расплава равен составу кристаллизующегося из него слитка. В частности, это происходит при кристаллизации тройной эвтектики. При направленной кристаллизации эвтектического расплава участок слитка состоит из трех фаз и имеет постоянный химический состав.

5. *Определение последовательности фазовых реакций.* Последовательность выделения фаз при кристаллизации позволяет определить последовательность фазовых реакций вдоль пути кристаллизации, т.е. построить фрагмент схемы фазовых реакций, протекающих в исследованной системе с участием расплава.

6. *Определение области стеклования расплава.* Если на фазовой диаграмме имеется область вязких расплавов, при охлаждении которых образуется стекло, конечная часть слитка состоит из такой стекло-

образной фазы. Из уравнения материального баланса можно рассчитать положение точки на границе области стеклования при скорости охлаждения расплава, равной GR , где R скорость кристаллизации, G градиент температуры в расплаве у фронта кристаллизации. Такая скорость на несколько порядков ниже скорости охлаждения расплава в ДТА экспериментах.

Возможности использования направленной кристаллизации продемонстрированы на примере изучения фазовых диаграмм систем Fe-Ni-S, B_2O_3 - K_2O - Nb_2O_5 и B_2O_3 - Li_2O - MoO_3 . В первой системе изучена область первичной кристаллизации твердого раствора $(Fe_xNi_{1-x})S_{1+\delta}$. Во второй системе направленная кристаллизация позволила определить топологию одного из фрагментов фазовой диаграммы. В третьей системе проведены эксперименты по направленной кристаллизации трибората лития из трехкомпонентного расплава. Продемонстрирована возможность извлечения полезной информации при кристаллизации расплава с летучим компонентом.

Приведенные примеры демонстрируют эффективность использования направленной кристаллизации для исследования фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, используемых для выращивания монокристаллов. Так как процесс роста монокристаллов химических соединений и твердых растворов также является разновидностью направленной кристаллизации, накопление экспериментальных данных по росту кристаллов, их систематизация и обработка позволяют извлекать информацию об условиях фазовых равновесий в исследуемой системе и использовать эти данные для уточнения фазовой диаграммы.

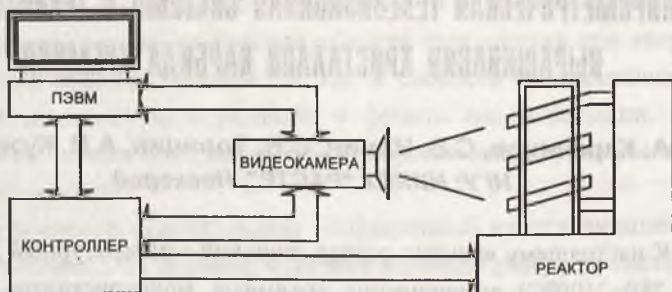
Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-05-64706).

ПИРОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕЛЕВИЗИОННАЯ СИСТЕМА В ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В.А. Карачинов, С.В. Ильин, С.Б. Торицин, А.В. Кузнецов
НГУ; НИИПТ "РАСТР", Новгород

К настоящему времени освоен широкий температурный диапазон ($T_p=1750\div 2600^\circ\text{C}$) выращивания объемных монокристаллов карбида кремния, который в определенных пределах воспроизводится в реакторах как с резистивным нагревом (графитовый нагреватель), так и с индукционным нагревом графитовой арматуры через водную прослойку. При этом стремление исследователей к получению максимально возможных габаритных размеров кристаллов SiC значительно увеличило время непрерывной работы реакторов, ужесточило требования к воспроизводимости температурных полей и полной автоматизации процесса. Методы дистанционного измерения температуры при помощи пирометров в технологии SiC известны уже достаточно давно и хорошо отработаны. Однако появление современных технических средств открывает возможность создания более удобных устройств измерения, а также позволяет более гибко использовать подобные приборы в составе АСУ технологическим процессом.

В докладе приведены результаты экспериментальных исследований характеристик телевизионного пирометра, позволяющего вести наблюдение за нагретыми объектами (в том числе и подвижными) и дистанционно измерять их температуру. На рисунке приведена структурная схема пирометра. Пирометр измеряет яркостную температуру в диапазоне $700\text{--}3000^\circ\text{C}$ и оснащен встроенным эталонным источником яркостной температуры. В качестве фотоприемника используется черно-белая ТВ ПЗС-матрица. Канал связи длиной более 100м позволяет использовать обычный ПК как для получения изображения и измерения температуры, так и для управления реактором.



Исследования показали, что в “низкотемпературном” диапазоне выращивания кристаллов SiC ($T_p < 2100^\circ\text{C}$) приведенная погрешность измерения составила менее 0,5%.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Романенко,
 О.Б. Аникеева, В.Е. Федоров
 ИХ СО РАН, Новосибирск

Одним из интересных примеров твердых растворов на основе $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (Ln123) служат кальций-замещенные фазы. Введение Са вызывает сверхпроводимость до $T_c = 40\text{K}$ даже у Pr123 , который, как известно, является исключением в ряду Ln123 , проявляя полупроводниковые свойства. В кальций-замещенных Y-Ba купратах наблюдаются две основные тенденции с ростом содержания кальция: тетрагональная фаза с низким содержанием кислорода ($\delta \leq 0.4$) становится сверхпроводящей, в то время как в ромбической фазе с высоким содержанием кислорода ($\delta \geq 0.8$) наблюдается подавление сверхпроводимости. Результаты многочисленных исследований этой системы, проведенных в основном на поликристаллических образцах, существенно

различаются. Исследования на монокристаллах крайне немногочисленны, и результаты их также неоднозначны. Так, Боттгер с соавторами [1], получили тетрагональные кристаллы $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ размерами $1 \times 1 \times 0.5$ мм³, которые были несверхпроводящими, несмотря на высокое содержание кислорода ($\delta > 0.6$), причиной чего авторы считают высокое содержание примеси Al. В работе [2] сообщается о кристаллах с размером 500 мкм, также характеризующихся тетрагональной структурой, но имеющих переход в сверхпроводящее состояние при $T=85K$.

В данной работе выращены крупные сверхпроводящие кристаллы $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, проведена их характеристика и исследованы сверхпроводящие свойства. Предварительно нами были получены путем твердофазного синтеза в температурном интервале 890-950°C практически однофазные образцы кальций-замещенных иттрий-бариевых купратов. Установлено наличие достаточно протяженной области существования твердых растворов: предел растворимости Ca около 40 %. Кристаллы выращивали путем медленного охлаждения нестехиометрического расплава (избыток BaO и CuO). Использовали тигли из $Al_2O_3+0.5\%TiO_2$. Оптимальные условия для выращивания «чистой» фазы Y123, определенные нами ранее [3], и данные ДТА, полученные для керамических образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), послужили основанием для выбора основных параметров выращивания кристаллов Y123, допированных кальцием. Достаточно совершенные кристаллы тетрагональной структуры с типичными размерами $2.5 \times 2.5 \times 0.1-0.3$ мм³ были получены в следующих условиях: содержание 123 фазы в исходной смеси 10 мас.%, температура гомогенизации расплава 1010°C, время изотермической выдержки 20-25 часов, скорость охлаждения до температуры декантации (930°C) $-0.2-0.5$ град./час. Некоторые кристаллы достигали размеров $7 \times 7 \times 0.5$ мм³. Соотношение катионов близко к стехиометрии 123, содержание примеси Al не превышает 0.3 ат. % по отношению к Cu. Коэффициент распределения Ca между кристаллом и расплавом в этих условиях около 0.2. Получены монокристаллы с содержанием кальция 4, 5, 6, 7% по отношению к Y.

Полученные поли- и монокристаллические образцы были отожжены в кислороде при высоком давлении кислорода (18 бар) и температуре 600°C. Такие условия отжига привели к оптимальному допированию исходных образцов. Из температурных зависимостей электросопротивления установлено, что при увеличении содержания Са в поликристаллических образцах температура сверхпроводящего перехода монотонно понижается. Монокристаллические образцы без дополнительного отжига являются сверхпроводящими с $T_c \sim 80\text{K}$.

Работа выполнена при частичной поддержке Интеграционной программой СО РАН, грант №415-88.

1. G. Bottger, H. Schwer, E. Kaldis, K. Bente, Physica C, 275, 1997, p.198
2. F. Moltzberg and Feild. High-temperature Superconductors Materials Aspects. Proceed of the JCMS'90 Topical Conference on Materials Aspects High-temperature Superconductors, 2, p.681.
3. Л.П. Козеева, Н.В.Иванникова, А.А.Павлюк, Выращивание кристаллов ВТСП: Препринт., Новосибирск, 1988.

РОСТ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

**Г.А. Гусаков, А.В. Мудрый, И.А. Шакин, Т.П. Ларионова,
А.И. Патук, Г.А. Дубров, В.В. Тихонов
НИИ ПФП БГУ; ИФТТиП НАНБ; РУП «Адамас-БГУ», Минск**

Сочетание уникальных физических свойств, а также высокой радиационной и химической стойкости открывает широкую возможность использования алмаза в приборостроении. Однако развитие этого направления сдерживается недостатком высококачественных кристаллов алмазов с требуемыми характеристиками. В данной работе приводятся новые результаты по получению синтетических алмазов и исследованию их оптических свойств в зависимости от условий выра-

щивания кристаллов и режимов последующей термобарической обработки.

Синтез монокристаллов алмаза осуществлялся методом температурного градиента в интервале температур 1750 - 1800 К и давлений ~ 5.2 – 5.6 ГПа с использованием аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера». Монокристаллы алмазов с диаметром 4 – 7 мм выращивались в системе Ni-Fe-C. Стабилизирующая обработка кристаллов проводилась в интервале температур ~ 2000 – 2300 К и давлении 6.0 – 6.5 ГПа в течении 3 – 24 часов. Исходные кристаллы имели насыщенный желто-зеленый окрас.

Проведенные эксперименты позволили зарегистрировать ряд интенсивных полос фотолюминесценции (ФЛ) в том числе и электронно-колебательного типа, связанных с наличием в кристаллах остаточных неконтролируемых примесных атомов (азот, никель и др.), а также собственных структурных дефектов. Спектры ФЛ всех исследованных алмазов при 300 К содержат интенсивную полосу А с максимумом в области 510 – 540 нм, характерную для пирамид роста октаэдрических граней. При 78 К в спектрах ФЛ проявляется полоса с бесфонной линией S3 – 2.496 эВ (496.7 нм), связанная с комплексом: никель-азот-дивакансия. Термобарическая обработка (6.5 ГПа, отжиг при 2173 К в течении 20 часов) изменяет окрас синтетических алмазов – они становятся значительно светлее с характерным мягко-зеленым оттенком. Спектры ФЛ при 78 К имеют более богатую квазилинейчатую структуру, расположенную на высокоэнергетическом крыле широкой полосы А – S2(A) ~ 2.369 эВ (523.3 нм), S2(B) ~ 2.535 эВ (489.1 нм), S2(C) ~ 2.594 эВ (477.8 нм). Общее увеличение интенсивности ФЛ в 5 – 10 раз и ее относительное перераспределение между S2 и S3 системами в спектрах указывает на значительную трансформацию дефектов, содержащих примесные атомы никеля и азота, и отжиг безызлучательных центров рекомбинации. Значительные изменения при температуре измерения 4.2 – 78 К наблюдались в длинноволновой области спектров люминесценции 580 – 800 нм. Так, для кристаллов, прошедших термобарическую обработку при температуре 2100 К, наблюдались узкие линии 724.5, 746.8, 774.2, 793.6 нм и др., где доминирую-

щей в спектрах являлась линия 724.5 нм, а для кристаллов, прошедших отжиг при 2300 К, наблюдались линии 752.6 и 793.6 нм, где доминирующей являлась линия 793.6 нм. Кроме того, установлено, что проявление тех или иных линий люминесценции в длинноволновой области спектров зависит от длины волны возбуждающего света. Так, при возбуждении кристаллов в спектральном диапазоне 510 – 580 нм проявляется группа линий 623, 639 нм и др. В спектрах возбуждения ряда узких линий люминесценции из спектральной области 590 – 800 нм обнаружены характерные квазилинейчатые структуры, указывающие на сложный характер поглощения для каждого из центров люминесценции. Обсуждается возможная природа оптических переходов в спектрах возбуждения люминесценции. При термобарических обработках в спектрах ИК поглощения алмаза наблюдается практически полное исчезновение полос 1130 и 860 см^{-1} и рост интенсивности полосы 1280 см^{-1} . Оценка концентрации примеси азота в различных формах показывает, что более 90 % С-дефектов трансформируются в пары атомов азота (А-дефекты). Установлено, что вид спектров ФЛ различается для разных кристаллов в зависимости от технологических условий их выращивания и определяется распределением примесей (азот, никель и др.) по секторам роста и граням кристаллов.

ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Е.Н. Яковлев, О.А.Воронов, А.В. Рахманина.
ИФВД РАН, Троицк

Углеводороды наряду с графитом являются исходными веществами для получения алмазов. Но если графит занимает основные позиции при синтезе алмазов, то углеводороды, смолы, пеки, как предшественники алмазов, заявили о себе только в последние годы. Преиму-

ществом получения алмазов из у.в. и органических веществ является отсутствие необходимости использования графита, который сам является продуктом пиролиза у.в. и, что, по-видимому, основное - возможность получать алмазы без примесей катализатора, который неизбежно присутствует в алмазах, полученных из графита. Успехи в синтезе алмазов при низких давлениях из газовой фазы у.в. не умаляют значимости задачи получения алмазов из у.в. при высоких давлениях. Для формирования совершенной монокристаллической структуры необходимо выращивать алмазы в области их термодинамической стабильности, т.е. при высоких давлениях.

В докладе представлен термодинамический анализ условий разложения ряда углеводородов с алмаза при высоком давлении для устройства, в котором предусмотрен выход водорода из реакционной зоны. Определено сродство реакций пиролиза метана, этилена, нафталина с образованием графита и алмаза в зависимости от Р-Т параметров, существующих в устройстве. Представлены результаты экспериментов по выращиванию моно- и поликристаллов алмаза, а также слоев на алмазной подложке.

ВЫРАЩИВАНИЕ АЛМАЗОВ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина
ИФВД РАН, Троицк

Проведен термодинамический анализ условий гидролиза ряда углеводородов с образованием графита и алмаза при высоком давлении для устройства, в котором предусмотрен выход водорода из реакционной зоны. Определено сродство реакций пиролиза метана, этилена, нафталина с образованием графита и алмаза в зависимости от Р-Т параметров, существующих в устройстве. Представлены результаты экспериментов по выращиванию моно- и поликристаллов алмаза, а также слоев на алмазной подложке.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

О.А. Голованова, В.А. Когут, Е.В. Желяев
С-ПГУ, Санкт-Петербург; ОГУ, Омск

Одним из актуальных направлений исследований в области кристаллизации из растворов является изучение кристаллизации солей в живых организмах. Особенно это относится к изучению образования поликристаллических осадков. Одной из солей кристаллизующихся в живых организмах, является оксалат кальция, причем доля его участия в образовании почечных камней достаточна велика. Рентгенофазовый анализ показал, что большая часть исследованных камней сложена оксалатами 60%, фосфаты встречаются в 30%, мочевиная кислота еще реже 10%.

Фактором, принципиально важным для формирования почечного камня, следует признать возможность удержания затравки и прикрепления ее к мягким тканям. Очевидно, что удаление микрокристаллов или органических ассоциатов из мочевого тракта с током жидкости, делает разрастание конкремента невозможным. Теория прикрепленной частицы, предложенная (Finlayson, Reid, 1978; Mandel, 1996) на основании учета скорости движения мочи, степени ее пересыщения и анатомических особенностей почки, констатирует крайне малую вероятность формирования в почке свободно перемещающихся камней, исходно не имевших мест прикрепления.

В данной работе авторы рассмотрели пространственно-однородную нелинейную задачу кристаллизации в закрытой системе. Изучаются нелинейные свойства уравнения Фоккера-Планка при заданных соотношениях баланса массы. Это приводит к рассмотрению задачи, в которой нелинейность определяется зависимостью граничных условий и коэффициентов уравнения от предистоии развития процесса кристаллизации. Рассмотренные в данной работе нелинейные явления могут являться основой самоорганизации дисперсной фазы на завершающей стадии ее формирования.

При рассмотрении процесса кристаллизации CaC_2O_4 в соответствии с данной моделью авторами были получены зависимости. Из которых видно, что основная масса кристаллов образуется в течении очень малого промежутка времени $5 \cdot 10^{-4}$ с, при этом происходит значительное уменьшение пересыщения от $\gamma=20$ до $\gamma=6$. При дальнейшем протекании кристаллизации наблюдается плавное снятие пересыщения при постоянном числе зародышей, это объясняется нульмерным ростом уже существующих кристаллов. Соответственно при этом, наблюдается увеличение среднего размера образовавшихся кристаллов.

Таким образом, авторами в статье представлена модель образования зародышей кристаллизации в растворе оксалата кальция и в дальнейшем планируется рассмотрение процесса роста кристаллов с учетом результатов представленных в этой статье.

TECHNICS OF HYDROTHERMAL EXPERIMENT UNDER CYCLICALLY CHANGING HEAT FIELD CONDITIONS

**A.E. Kokh, V.N. Popov, T.B. Bekker, P.V. Mokrushnikov,
K.A. Kokh.**

Institute of Mineralogy and Petrography SB RAS, Novosibirsk

Traditional approach for hydrothermal crystal growth implies the creation of as stable as possible stationary heat field. Nevertheless, sporadic temperature fluctuations affecting both dissolution and crystallization processes exist inside the autoclave. They are due to the pulsation character of heat-mass transfer in the growth medium. In order to regularize convective processes inside the autoclave a new approach based on the creation of not uniform cyclically changing heat field at the outer walls of the autoclave was proposed [1].

The experimental setup for hydrothermal crystal growth allowing to create rotating heat fields around both dissolution and crystallization zones

was developed. The main element of the setup is two-zone heating furnace with fifteen heaters in each zone. Heaters are uniformly distributed over the circumference and divided into five groups of three consecutively connected heaters. Each heating zone is managed by individual thermocontroller, which allows to create necessary temperature difference between crystallization (upper) and dissolution (lower) zones. Parallel Pt-Pt/10%Rh thermocouple is used as a temperature sensor. It consists of five working junctions placed into each group of heaters. The load commutator providing the connection of heater's groups according to the desired program is used in the thermal control system [2]. For example, if we consequently switch triplets of heaters 1-2-3 → 2-3-4 → 3-4-5, etc, symmetry of the rotating heat field, will be $rotL_1$. It was found out that at a short period of switching temperature fluctuations inside the autoclave are not measured and the heat field is nearly stationary having L_∞ symmetry. Substantial temperature fluctuations of about 0.5°C arise only at a period of switching $\tau \geq 25c$ [2].

The experiments on hydrothermal synthesis of single emerald crystals are carried on via recrystallization of natural beryl charge from Izumrydnyje Kopi gem locality (Urals). Maximum temperatures (640-650°C) in the dissolution zone are defined by strength properties of autoclave. Crystals are grown in composite water solution containing chlorides (halides) and fluorides. The autoclave is filled with a calculated amount of water defining the pressure of 1200-1500 atmosphere. Both synthetic and natural beryl seed plates are used being cut parallel to (5.5.-10.6) plane. It was shown that under the action of a rotating heat field within lower zone heat-mass transfer proceeds at least 1.5 times faster then in stationary and stable heat field [1]. First crystals grown under heat field rotation within both upper and lower zones were of rather high quality (1st category).

For indirect control of PT-conditions *in situ* two micrometers were installed into the setup. Being connected with autoclave via quartz stems they provide a possibility for registration of autoclave linear size variations – lengthening and widening. The autoclave widening was measured at a height of 90 mm from its bottom – the maximum widening appeared to be at this height. According to the analysis of obtained data average-integrated

temperature in autoclave can be estimated from lengthening value with $\pm 1^\circ\text{C}$ accuracy. The last corresponds to the lengthening ± 5 mkm. Registration of the widening shows that autoclave works in temperature creepage regime [3]. The monitoring of widening gives important information on safe pressure inside the autoclave.

Experimental studies were supported by numerical modeling. Model is based on the approximate solution of Navier-Stokes and Darcy-Brinkman-Forchheimer equations. The pulsation (autooscillating) character of hydrothermal processes under stationary outside heat field conditions was clearly shown by our numerical results [4]. The possibility for performing the control over heat-mass transfer processes in the autoclave through the assymetric heating of the walls was considered. The results of numerical modeling show that even small localized temperature influences give rise to essential changing of convective flows in the whole value, that confirms validation of HFRM application to the hydrothermal crystal growth.

Grant RFBR 02-05-64280

1. *A.E. Kokh*. Hydrothermal emerald crystal growth under heat field rotation conditions, Proceedings of V International Conference on The Crystals: Growth, Properties, Real Structure, Application, Alexandrov: VNIISIMS, 2000, 1, 155 (in Russian).
2. *A.E. Kokh, B.A. Vlezko, K.A. Kokh*. The experimental setup for hydrothermal crystal growth under heat field rotation conditions. Instrument and Experimental Techniques, 2003, №3 (in press).
3. *D.G. Malova et al.* Industrial vessel for hydrothermal synthesis under high temperature up to 500°C . - Proceedings of VNIISIMS, XIV, 1997, pp. 396-410 (in Russian).
4. *A.E. Kokh, T.B. Bekker, V.N. Popov, P.W. Mokrushnikov, K.A. Kokh*. Hydrothermal crystal growth under heat field rotation conditions. Proceedings of the 5th International Conference on Solvo-Thermal Reactions (ICSTR), 2002, p.320-324.

МЕХАНИЗМ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ, УСТРАНЯЮЩИЙ ИХ ПРИМЕСНУЮ ЗОНАРНОСТЬ

К.П. Семенов
ВНИИСИМС, Александров

До настоящего времени считалось, что восходящие "горячие" и нисходящие "холодные" потоки раствора кремнезема, проходящие через отверстия диафрагмы, равны. Экспериментальное изучение причин образования во всех гидротермально растущих кристаллах визуально различимых после γ -облучения чередующихся светлых и темных параллельных граням тонких полос обнаружило пульсационный характер тепломассообмена между нижней более горячей камерой растворения шихты и верхней более холодной камерой кристаллизации [1]. Затравки кварца растут то в полупериоде обтекания их пересыщенным "горячим" раствором с большой скоростью, захватывая большие концентрации примесных элементов, то в полупериоде обтекания их ненасыщенным "холодным" раствором с малой скоростью, почти не захватывая примесные элементы.

Существующие конструкции автоклавов обеспечивают только пульсационный режим роста кристаллов, имеющий два негативных момента: 1) наличие полосчатой неоднородности, которая при существующей тенденции к миниатюризации изделий и к переходу на очень большие частоты, крайне нежелательна, 2) практически половину времени кристаллизации затравки растут очень медленно при том же расходе электроэнергии, что и в период быстрого их роста. Устранить оба этих негативных момента можно, если охладившийся ненасыщенный раствор в камере кристаллизации заставить опускаться не к отверстиям диафрагмы, а с внешней стороны этой камеры, осуществив циркуляцию раствора по замкнутым контурам (рис.). Наличие цилиндрического зазора между тонким внутренним цилиндром камер растворения и кристаллизации и толстым внешним цилиндром сосуда позволяет дополнительно стабилизировать, выравнять температурные поля

в камерах. Объем зазора заметно меньше объема двух камер, значительная часть которого заполнена шихтой и растущими кристаллами.

Скорость V_K восходящего конвективного потока растет с ростом разности давлений перед входом отверстий диафрагмы и на выходе из них ΔP (и градиента температур ΔT) $V_K \sim \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_{расст}}}$, согласно гидродинамическому уравнению Бернулли.

Градиент ΔT растет с уменьшением площади S отверстий и теплопроводности материала диафрагмы, которую желательно изготовлять не из металла, а из плохо проводящего тепло, химически стойкого к нагретому раствору диэлектрика. При достаточно большой скорости V_K давление восходящего от отверстий потока раствора заставит охлажденный раствор не опускаться ему навстречу, а циркулировать в цилиндрический зазор. При том же расходе электроэнергии тогда можно будет заметно увеличить скорость равномерного роста кристаллов без снижения их качества и при полном отсутствии полосчатой неоднородности.

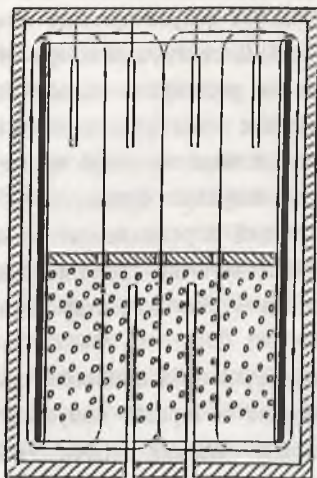


Рис.

1. Томас В.Т., Демин С.П., Фурсенко Д.А., Беккер Т.Б. Самопроизвольные колебания температуры при гидротермальном росте кристаллов. Труды IV междунар. конфер. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Т.1. Александров: ВНИИСИМС. 1999. С.39 -53.

СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

МЕТОДИКА ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ МИКРОПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕ

**В.Н. Астафьев, Н.И. Ненадович, М.Д. Терехина,
О.Н. Флеровская
ВНИИСИМС, Александров**

Методика количественного химического анализа разработана применительно к существующему в институте аппаратурному комплексу и предназначена для определения содержаний микропримесей в сырье для производства искусственного кварца согласно требованиям ТУ 41-07-014-86 /1/. Достигнутые метрологические характеристики позволяют существенно расширить область применения методики и анализировать различные типы природного и искусственного кварца, а также крупку для производства особо чистого кварца /2/. Пороговая чувствительность используемых приборов (ПЧ), реально полученные диапазоны концентраций определяемых по методике микропримесей (ААнг – нижняя граница и ААвг – верхняя граница) в 10^{-4} % (ppm) и требования документов /1,2/ по качеству сырья приведены в таблице 1.

Методика включает в себя пробоподготовку, химическое разложение, предварительный обзорный полуколичественный и количественный спектральный анализ (СА), количественный атомно-абсорбционный анализ с атомизацией в пламени (ААп) и графитовой печи (ААг). В зависимости от характеристик исходного материала пробоподготовка может включать дробление, термодробление, истирание и кислотную обработку на определенных стадиях. На выходе материал пробы представлен фракциями -0,074 мм для спектрального

анализа и 0,2 – 0,5 мм для химического разложения и последующего атомно-абсорбционного анализа.

Таблица 1

Элемент	Al	Fe	Ti	Mg	Mn	Cu	Ni	Cr	Co	Ca	Na	K	Li
ПЧ	0,002	0,003	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,003	0,01	0,001	0,001	0,0005
ААнг	0,02	0,2	0,03	0,05	0,006	0,01	0,06	0,05	0,06	0,4	0,4	0,08	0,004
ААвг	250	400	250	400	400	400	400	200	400	400	400	400	400
КЖ-1	15	5	1	2	10	0,3	1,5	0,5	1,5	5	23	20	10
КЖ-2	20	10	2	3	10	0,7	2	0,5	2	7	23	20	10
КЖ-3	30	30	6	10	10	1	3	1	3	10	35	40	15
КГО-1	20	3	2	2	0,5	0,5	-	-	-	5	8	5	5
КГО-6	8	0,3	0,6	0,1	0,1	0,05	-	-	-	0,4	1	0,5	0,4

Спектральный эмиссионный метод определения элементов-примесей основан на возбуждении спектров при сжигании образца в сглаженной дуге постоянного тока в канале угольного электрода. Полученный световой пучок разлагается в спектр и фотографируется. Интенсивности спектральных линий оцениваются визуально, затем фотометрируются и переводятся в концентрации определяемых элементов по градуировочному графику, построенному с помощью эталонных образцов и стандартов. Для проведения измерений используется спектрограф с относительно большой разрешающей способностью PGS-2 (651штр/мм) и модернизированный дуговой импульсный генератор UBI-2. Анализ выполняется по методу трёх эталонов. Образцы сравнения готовятся путём смешивания чистого кварца (с суммой примесей менее 3 ppm) с оксидами определяемых элементов квалификации «осч». Для обеспечения правильности результатов используются стандартные образцы ЛАГ-5 и SpS. Методика СА позволяет определять содержания Al, Ti, Fe, Mg по III категории точности, Mn – количественным, Cu, Co - полуколичественным методом по IV

категории точности, Ni и Cr- по V категории точности (табл. 2).

Результаты СА используются для предварительной оценки качества кварца, определения навески пробы для химического разложения и межметодного контроля. При необходимости по спектрам определяется наличие примесей, не входящих в перечень /1/, но представляющих интерес для заказчика, например Ge.

Таблица 2

Определяемый элемент	Интервал содержания (ppm)	Относительное средне-квадратическое отклонение, %		Запас точности, Z	Категория анализа
		Допустимое $\sigma_{д,г}$	Фактическое $\sigma_{ф,г}$		
Al	1,0-250,0	30	23,2	1,29	III
Fe	1,0-100,0	30	21,6	1,39	III
Ti	1-15,0	30	29,0	1,03	III
Mg	0,8-10,0	30	24,2	1,24	III
Mn	1,0-10,0	30	34,2	0,88	IV
Cu	1,0-10,0	30	33,0	0,91	IV
Co	10,0-200,0	30	34,0	0,88	IV

Химическое разложение /3/ проводится для удаления силикатной матрицы и выполняется в специальных фторопластовых стаканчиках. Навеску пробы от 1 до 5 г (в зависимости от качества кварца) помещают в стаканчик, смачивают бидистиллированной водой, приливают соответственно от 6 до 30 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Пробу выдерживают при температуре 105-110°C в течение 3-4 часов и оставляют на 10-12 часов при комнатной температуре, затем выпаривают до сухого остатка. Стенки стаканчика ополаскивают бидистиллированной водой с последующим выпариванием досуха. Поэтапно приливают 5 и 3 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают до влажных солей. Затем приливают 40 мл фонового рас-

твора 0,1% соляной кислоты, слегка подогревают пробу, перемешивают и закрывают стаканчик. По всем стадиям разложения ведут холостой опыт. Используемые реактивы соответствуют квалификации «осч» и предварительно контролируются на концентрации примесей. Подготовленные методом химического разложения пробы практически не содержат кремния и представляют собой растворы хлоридов примесных элементов.

Для определения содержаний микропримесей в пламенном варианте ААп используется спектрометр «Квант-2А» с дейтериевым корректором фона /4/. Концентрации Na, K, Li измеряются эмиссионным методом, в котором характерное для каждого элемента резонансное излучение выделяется монохроматором и регистрируется фотоэлектрическим способом. Содержания Fe, Mg, Cu, Ca, Mn, Cr, Ni, Co определяются атомно-абсорбционным методом путем распыления раствора в пламя и измерении величины атомного поглощения резонансного излучения атомами определяемых элементов. Источником резонансного излучения служат спектральные лампы с полым катодом. В качестве аналитических линий используются наиболее чувствительные к атомной абсорбции линии определяемых элементов. В обоих вариантах ААп атомизация проб происходит в воздушно-ацетиленовом пламени, а градуировку сигналов производят по монокомпонентным растворам сравнения, содержащим определяемые элементы.

Определение концентраций Al и Ti проводится на спектрометре «Квант-З.ЕТА» методом ААг, основанном на внесении микрообъема раствора анализируемой пробы в графитовую кювету электротермического атомизатора и измерении оптической плотности атомного пара на соответствующей резонансной спектральной линии элемента. Для автоматической коррекции фонового поглощения в приборе используется эффект Зеемана. Градуировка прибора производится, как минимум, по четырем растворам, включая фоновый. По методикам ААп и ААг выполнен комплекс исследований по оптимизации рабочих режимов атомизации и измерений для каждого элемента, устранению, компенсации или учету мешающих факторов.

По представленной в сообщении методике исследовались кварц, горный хрусталь и кварциты более 20 месторождений, а также крупка кварца различной степени очистки, в общей сложности несколько сотен проб. Средние квадратические погрешности определения концентраций $\sigma_{\Sigma,r}$ и запас точности анализа Z по всему аналитическому диапазону приведены в таблице 3. Данные получены по результатам повторных анализов проб, включающих в себя весь аналитический процесс. Аппаратурная погрешность измерений при этом не превышает 2% отн. В пределах аналитического диапазона величина ошибок $\sigma_{\Sigma,r}$ снижается от 20 -25% для нижнего класса содержаний до 5 -10% для верхнего класса. Точность измерений, помимо методических приемов, обеспечивается использованием ГСО и СО, а также специально приготовленных контрольных образцов, имитирующих состав основных марок кварца. Методикой предусматривается постоянный внутренний и межметодный контроль результатов измерений. Нижние пределы обнаружения, представленные в таблице 1, зависят, в основном, от качества применяемых реактивов и могут быть улучшены в 5 -10 раз. Межметодный, межлабораторный контроль, выполненный в нескольких лабораториях, и измерения стандартных образцов состава ЛАГ-5, SpS показали удовлетворительную сходимость результатов анализов, и позволяют определять концентрации микропримесей в кварцевом сырье по III категории точности.

Таблица 3

Элемент	Al	Fe	Ti	Mg	Mn	Cu	Ni	Cr	Co	Ca	Na	K	Li
$\sigma_{\Sigma,r}$	13,6	18,0	13,8	21,2	14,2	17,8	11,6	17,5	11,6	18,0	18,5	15,5	6,25
Z	2,2	1,67	2,17	1,42	2,11	1,68	2,59	1,71	2,59	1,87	1,62	1,94	4,8

1. Кварц жильный кусковой для выращивания монокристаллов кварца. Технические условия ТУ 41-07-014-86. М., 1988.
2. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. ТУ 5726-002-11496665-97. М., 1997.
3. Р.Бок. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984.

4. *Ермаченко Л.А.* Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях (методическое пособие). Под ред. Подуновой Л.Г. М., 1997.

МЕССБАУЗРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ КВАРЦА

**С.К. Дедушенко, И.Б. Махина, А.А. Марьин, В.А. Муханов,
Ю.Д. Перфильев**
МГУ, Москва; ВНИИСИМС, Александров

Окрашенные разновидности кварца имеют большое значение для современного ювелирного производства. В настоящее время ВНИИСИМС производит восемь разновидностей синтетического ювелирного кварца; окраска четырех из них обусловлена примесным железом.

Расположение примеси железа в структуре кварца, электронное строение иона металла, а также общее количество и соотношение различных форм железа в кристалле определяют окраску, а значит и ювелирную ценность кристалла. Поэтому исследование свойств примесного железа в кварце является важной задачей.

В рамках данной задачи большое значение имеет проблема природы окраски аметиста. Надежно установлено, что окраска этого минерала связана с примесью железа. Однако до настоящего времени однозначно не установлено какая или какие формы железа отвечают за окраску аметиста.

Мессбауэровская спектроскопия является «естественным» методом для исследования железосодержащих систем. Однако содержание железа в аметисте настолько мало, что чувствительность метода абсорбционной мессбауэровской спектроскопии не достаточна для анализа этого минерала.

Синтез кварца, допированного мессбауэровским изотопом ^{57}Fe , позволил нам повысить чувствительность метода и получить информативные мессбауэровские спектры. Удалось установить, что допированный железом кварц содержит несколько форм железа. Появление

аметистой окраски в процессе гамма-облучения образцов сопровождается изменением их мессбауэровских спектров. Эти изменения могут быть связаны с переходом части железа из трехвалентного в четырехвалентное состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 02-03-33010).

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ α - β ПЕРЕХОДА

А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, А.Н. Никитин, Г.А. Соболев
ЛНФ ОИЯИ, Дубна; ОИФЗ, Москва

Введение

Теоретические и экспериментальные исследования аномальных физических свойств минералов и горных пород при высоких температурах и давлениях, например, природы аномального поведения поликристаллического кварца в температурном интервале α - β превращения (560-600°C), в том числе в специальных установках в нейтронных пучках могут служить ключом для понимания физики геодинамических эффектов в литосфере Земли.

Самый распространенный в земной коре минерал – кварц – в поликристаллическом виде входит в состав многих горных пород, и его аномальные свойства при термодинамических условиях α - β перехода, по-видимому, существенно влияют на деформационные, термоупругие, прочностные свойства пород на различных глубинах. Можно ожидать, что горные породы, в которых содержатся минералы, испытывающие твердотельные превращения, становятся "ослабленными" с точки зрения прочности, и испытывают трансформационную сверхпластичность [1], которая проявляется в возникновении значительных деформаций под воздействием сравнительно небольших внешних нагрузок. Аномальный рост коэффициента теплового расширения и смена знака коэффициента Пуассона [2] в температурном интервале по-

лиморфного перехода в поликристаллическом кварце может привести к аномальному росту микронапряжений и возникновению концентраторов механических напряжений на фазовых неоднородностях, на границах зерен и т.д. Подобные процессы инициируют микроразрывы в горных породах, которые могут лавинообразно нарастать. Авторами [3] было отмечено, что процесс подготовки и развития очага землетрясения не может быть до конца понят и описан без уточнения и усложнения физических моделей геологической среды. Теоретически свойства геологической среды, наделенной свойствами кварца, с локальными концентраторами напряжений анализировались в работах [4, 5]. В работе [6] решена задача о возникновении наведенной анизотропии в первоначально изотропном поликристаллическом кварце благодаря образованию локальных зон микропластичности при α - β фазовом переходе.

Современная нейтронография открывает новые возможности для исследования структуры и различных физических свойств вещества, в том числе минералов и горных пород, в широком диапазоне температур и давлений [7]. В ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна) на измерительном комплексе СКАТ-ТКОС [8] были проведены нейтронографические исследования образцов Шокшинского кварцита. Целью было изучение поведения поликристаллического кварца при термодинамических условиях α - β перехода. По современным представлениям в тектонически активных областях α - β превращения в кварце возможны на глубине 20-30 км, в то время как под щитами аналогичное превращение можно ожидать на глубине до 70 км. По-видимому, вдоль фронта превращения при наличии соответствующей системы механических напряжений наиболее легко могут осуществляться относительные подвижки в кварцосодержащих горных породах, что способно инициировать их разрушение. Для уточнения данных, зарегистрированных в опытах с кварцитом, дополнительно был проведен эксперимент с порошком из монокристалльного синтетического кварца по измерению дифракционных спектров в интервале температур (20-700°C) на дифрактометре ФДВР (ЛНФ ОИЯИ) [9].

Результаты

Анализ экспериментальных результатов позволил выявить следующие факты. Во-первых, в нагруженном кварцевом поликристалле

фазовое превращение происходит практически при тех же температурах, что и в порошке, но изменение межплоскостных расстояний при этом имеет более плавную зависимость от температуры. После завершения фазового перехода, при температурах 580-620°C, межплоскостные расстояния в кристаллах кварца практически не изменяются, а коэффициенты теплового расширения очень малы как для поликристаллического кварца, испытывающего внешнее напряжение, так и для находящегося в свободном состоянии порошка [10], Рис.

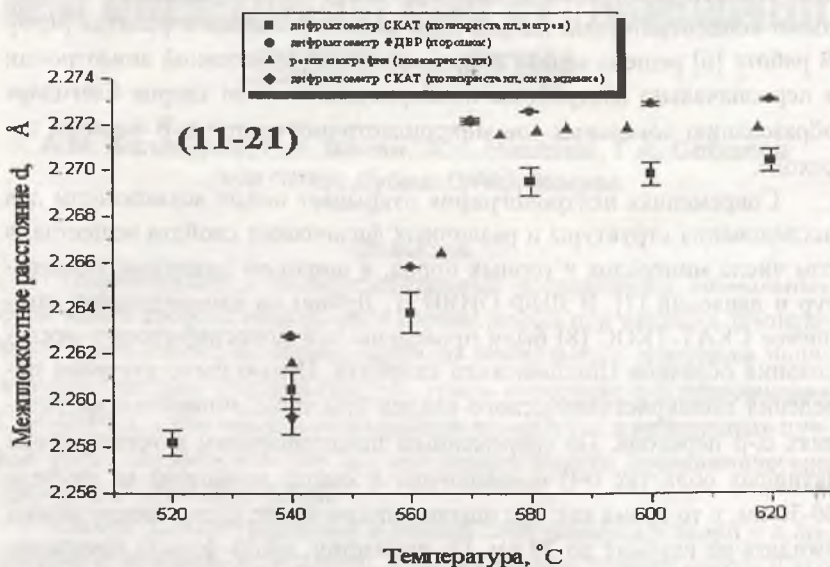


Рис. Температурная зависимость межплоскостных расстояний вдоль направления 11-21 в кварце (данные рентгеновского анализа по [10]).

До точки фазового перехода, при температурах 540-573°C, значения межплоскостных расстояний в разных кристаллографических направлениях в одноосно нагруженном образце Шокшинского кварцита и в порошке синтетического кварца отличаются крайне незначительно (фактически разница находится на уровне погрешности их определения). При фазовом переходе внешнее нагружение и взаимодействия между зернами в поликристалле влияют на величину параметров ячейки образующейся фазы, и в β -фазе разница в значениях межплоскост-

ных расстояний существенно возрастает, достигая значений, теоретически рассчитанных по модели Гринвуда-Джонсона. Однако после обратного перехода из β - в α -фазу разность значений межплоскостных расстояний в поликристаллическом кварце и порошке практически не изменяется, и этот факт не находится в согласии с теорией трансформационной сверхпластичности. Это может быть вызвано как погрешностями экспериментальных данных, так и некими процессами в кварците, что требует дополнительных исследований.

1. *Калинин В.А., Родкин М.В., Томашевская И.С.* Геодинамические эффекты физико-химических превращений в твердой среде. – М.: Наука, 1989.
2. *Зубов В.Г., Фирсова М.М.* Об особенностях упругого поведения кварца в области α - β перехода. // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 3. С. 469-471.
3. *Соболев Г.А., Никитин А.Н., Савелова Т.И., Яковлев В.Б.* Теоретико-экспериментальный подход к исследованию микро- и макросвойств и состояния горных пород (возможное направление развития моделей очага землетрясений). // Физика Земли. 2001. №1. С. 6-15.
4. *Иванкина Т.И. и др.* Влияние текстурных переходов внутри включения на напряженное состояние упругой среды. // Физика Земли. 1993. №6. С. 95-103.
5. *Шермергор Т.Д., Яковлев В.Б.* Концентрация напряжений на поверхности полости в текстурированной геофизической среде. // Физика Земли. 1998. №1. С. 81-89.
6. *Никитин А.Н., Архипов И.К.* Моделирование текстурообразования в кварцосодержащих породах при температуре фазового перехода. // Физика Земли. 1992. №12. С. 29-40.
7. *Иванкина Т.И., Никитин А.Н. и др.* Влияние температуры и длительного механического напряжения на деформационные, тепловые и текстурные характеристики мрамора. // Физика Земли. 2001. №1. С. 50-63.
8. *Иванкина Т.И., Кириллов А.С., Коробченко М.Л., Никитин А.Н. и др.* Экспериментально-измерительный комплекс нейтронографического структурного и текстурного анализа для исследования переходных процессов и физических свойств в геоматериалах при механических и тепловых воздействиях. // Заводская лаборатория. 1999. №8. С. 26-33.
9. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М.* Времяпролетная нейтронная дифрактометрия. // УФН. 1996. Т. 166. №9. С. 955-985.
10. *Kihara K.* An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. // European Journal of Mineralogy, 1990. 2. P. 63-77.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

С.Д. Колониус, О.В. Чесникова, М.В. Чукичев,
Е.В. КОРТУНОВА, В.И. ЛЮТИН, П.П. ШВАНСКИЙ
МГУ, Москва; ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы цинкита обладают рядом уникальных характеристик, являясь пьезополупроводником, коэффициент электромеханической связи которого в несколько раз выше, чем в кварце, с большой шириной (3,4 эВ) запрещенной зоны, с высокой радиационной стойкостью, люминесцентными свойствами. В последнее время интерес к цинкиту растет в связи с возможностью использования его в качестве подложек для нанесения эпитаксиальных слоев соразмерного с ним нитрида галлия и последующего изготовления светодиодов.

Выращивание цинкита гидротермальным методом довольно сложный технологический процесс, поскольку используемые щелочные растворы ($\text{KOH} + \text{LiOH} + \text{NH}_4\text{OH}$) высокоагрессивны, и для защиты автоклавов необходимо применять вкладыши из коррозионно-стойких материалов. Методика получения кристаллов цинкита достаточно подробно описана в [1]. Кристаллизация проводилась методом прямого температурного перепада на моноэдрических затравках. Образцы были изготовлены из пирамиды положительного моноэдра.

Исследования спектров катодолюминесценции (КЛ) проводились на импульсной электронной пушке при энергии электронов 40 кэВ и плотностях тока пучка $1 \cdot 10^{-3} - 1 \text{ А/см}^2$ в спектральном интервале 350-650 нм при температурах образцов 300 и 78 К.

При 300 К спектр КЛ образцов состоит из двух полос: экситонной полосы с $h\nu = 3,26 \pm 0,02 \text{ эВ}$ с полушириной $\Delta_{1/2} = 0,13 \text{ эВ}$ и широкой прирмесной полосы в зелено-желтой области спектра. Максимум этой полосы для приповерхностной области кристалла находится при $h\nu_{\text{max}} = 2,34 \pm 0,05 \text{ эВ}$, а для внутренней области $h\nu_{\text{max}} = 2,47 \pm 0,05 \text{ эВ}$.

При температуре 78 К экситонная полоса расщепляется на группу безфононных линий и их фононных повторений, положение максимума примесной полосы остается неизменной, а полуширина незначительно сужается.

При малых плотностях тока электронного пучка интенсивность в максимуме экситонной полосы в несколько раз ниже, чем для примесной полосы. При высоких плотностях тока интенсивность в максимуме экситонной полосы более чем на порядок может превышать интенсивность в максимуме примесной полосы.

Малая ширина безфононных линий при 78 К (порядка 3-4 кТ) показывает достаточно высокое совершенство кристаллической структуры исследованных образцов.

1. *Кортунова Е.В., Лютин В.И.* Выращивание кристаллов цинкита // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 9.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕРМО- ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

**А.В. Помчалов, С.А. Мартынов, В.А. Лаптев, Е.В. Кортунова,
В.И. Лютин, П.П. Шванский, Е.В. Полянский
ВНИИСИМС, Александров**

Ранее [1] нами были исследованы некоторые электрофизические характеристики полупроводниковых приборов (терморезисторов, варисторов и т.п.) на основе монокристаллов ZnO и показана их перспективность.

В настоящей работе исследовано влияние морфологии (условий роста) монокристаллов и воздействие внешних факторов (радиационное, температурное, старение во времени) на изменение параметров приборов с активным элементом из цинкита.

Для приборов, при изготовлении которых использовались кристаллы, уплощенные по оси c , среднее значение температурного коэффициента электросопротивления α составляет величину порядка 2 %/град, тогда как для изометричных и удлиненных кристаллов она равна $\sim 2,5$ %/град.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов – типичные S-образные с линейным и туннельным участками, последний из которых обусловлен температурной активацией носителей. Срыв ВАХ наступает при токах порядка 1-2 мА и при достижении $I \sim 45-50$ мА исходное сопротивление приборов необратимо уменьшается.

Ассиметричность ВАХ, как и асимметрия электропроводности приборов составляет 2-12 % при исходном разбросе сопротивления от 0,5 до 90 кОм.

При определении энергии активации носителей заряда на зависимости $\ln R(1/T)$ наблюдался излом в районе температур 70-80°C, а $\Delta E = 0,47$ эВ при 25°C $< t < 70$ °C и 0,63 эВ при 70°C $< t < 300$ °C.

Отжиг приборов при $t = 150$ °C в течение 100 часов практически не изменяет их исходного сопротивления, а отжиг при $t = 250$ °C уже после 8 часов приводит к увеличению R_{25} .

Под воздействием γ -облучения исходное электросопротивление также повышается и при дозе $231 \cdot 10^6$ рентген его изменение достигает 10-15 %. Однако при этом характер ВАХ не изменяется.

Естественное старение приборов в течение 1,5 года не влияет на рассмотренные выше параметры.

1. *Е.В. Кортупова, В.И. Лютин, П.П. Шваиский и др.* Изучение электрофизических свойств гидротермальных кристаллов цинкита. //Труды V Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. – Александров, 2001. – т. 2. – с. 101-106.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АМЕТИСТОВ В ОБЛАСТИ 3000-3800 см^{-1} (В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ)

В.С. Балицкий, Г.В. Бондаренко, О.В. Балицкая
ИЗМ РАН, Черноголовка

Целью работы являлось установление связи между условиями образования и оптическим поглощением природного и синтетического аметиста в области 3000-3800 см^{-1} , а также выяснение возможностей их идентификации по данным ИК-спектроскопии. Поскольку условия образования кристаллов природного аметиста достоверно неизвестны, основное внимание было сосредоточено на изучении их синтетических аналогов (более 450 обр.), выращенных при заданных и контролируемых условиях. Для сопоставления исследовалось также незначительное количество (52 обр.) природных аметистов из месторождений Бразилии, Уругвая, Боливии, России, Болгарии и Африки.

Спектры снимались на приборе Anatar Nicolet FTIR при комнатной температуре в неполяризованном свете с плоскопараллельных пластинок, параллельных, главным образом, граням базисного пинакоида и тригональной призмы, толщиной 2-3 и реже - 10 мм. Было изучено влияние состава растворов, их Eh и pH, температуры и давления, а также кристаллографического направления и скорости роста на появление и интенсивность в указанной области спектров тех или иных полос поглощения.

В результате проведенных исследований было подтверждено, что, в целом, в области 3000-3800 см^{-1} природные и синтетические аметисты, выращенные в щелочных растворах, характеризуются близкими ИК спектрами. В них, наряду с широкой диффузной полосой с максимумом вблизи 3400 см^{-1} , присутствуют две типичные полосы поглощения - интенсивная при 3585 см^{-1} и более слабая - при 3612 см^{-1} . Но, вместе с тем, в некоторых природных аметистах присутствует полоса при 3595 см^{-1} , которая никогда не фиксируется в синтетическом аме-

тите. Очень редко в природном аметисте обнаруживается полоса вблизи 3543 см^{-1} . Эта полоса поглощения почти всегда присутствует в коммерческом синтетическом аметисте, выращенном в щелочных условиях на затравках, параллельных грани отрицательного ромбоэдра, и сложенных в основном секторами роста отрицательного ромбоэдра. Данные обстоятельство позволило ряду исследователей считать, что появление в ИК спектрах подобных кристаллов полосы вблизи 3543 см^{-1} может указывать на искусственное их происхождение. Вместе с тем, отмечаются редкие случаи, когда эта полоса отсутствует в секторах роста отрицательного ромбоэдра серийного синтетического аметиста. Более того, эта полоса даже при наличии ее в секторах роста отрицательного ромбоэдра, практически всегда отсутствует в секторах роста положительного ромбоэдра тех же самых кристаллов.

Проведенные исследования позволили однозначно установить, что присутствие или отсутствие полосы поглощения вблизи 3543 см^{-1} в секторах роста граней отрицательного и положительного ромбоэдров связано со скоростями их роста. В области захвата указанными гранями только структурной (аметистобразующей) примеси полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} проявляется отчетливо. Однако по мере приближения к критическим значениям скоростей роста, при которых начинается инверсия захвата структурной примеси на неструктурную (цитринообразующую), интенсивность полосы вблизи 3543 см^{-1} вначале падает и затем она полностью исчезает. Критическая скорость для грани положительного ромбоэдра достигается при значительно меньших скоростях роста, чем для грани отрицательного ромбоэдра. Это объясняет присутствие полосы поглощения вблизи 3543 см^{-1} в секторах роста отрицательного ромбоэдра и отсутствует ее в секторах роста положительного ромбоэдра. В тех редких случаях, когда, по тем или иным причинам, скорость роста грани отрицательного ромбоэдра начинает приближаться к критическому значению, полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} в секторе роста отрицательного ромбоэдра также исчезает, подобно тому, как это имеет место в секторе роста положительного ромбоэдра. Имеются технологические возможности широко варьировать скоростями роста отдельных кристаллов аметиста даже в одном

автоклаве и, тем самым, влиять на присутствие или отсутствие в них полосы поглощения вблизи 3543 см^{-1} .

Показана связь полосы поглощения вблизи 3543 см^{-1} с ионизирующим облучением кварца с потенциальными центрами аметистовой окраски: в необлученных кристаллах она либо полностью отсутствует, либо проявляется в виде едва заметного пика, интенсивность которого возрастает по мере повышения дозы облучения. При нагревании кристаллов до $400\text{-}420^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} исчезает, так же как полностью исчезает аметистовая окраска. После повторного облучения аметистовая окраска и указанная полоса поглощения проявляются вновь. Однако прямой корреляции между интенсивностью аметистовой окраски и интенсивностью указанной полосы не наблюдается. Более того, эта полоса появляется в ИК спектрах дымчатого кварца, выращенного в щелочных растворах в отсутствие железа на затравках, параллельных грани отрицательного ромбоэдра при скоростях роста порядка $0,5\text{-}0,6\text{ мм/сутки}$. Представляет интерес и тот факт, что полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} всегда присутствует как в бесцветном кварце, не содержащем Al-щелочных центров дымчатой окраски, так и аметисте (как до, так и после ионизирующего облучения), выращенном в близонейтральных фторидных растворах. Все это свидетельствует о том, что полоса поглощения вблизи 3543 см^{-1} непосредственно не связана ни с аметистовой, ни с дымчатой окраской, а обусловлена образованием ОН-дефекта, возникающего при высоких (но не превышающих критических значений) скоростях роста кристалла. Этот дефект, подобно другим радиационным дефектам в кварце, является потенциальным и проявляется после ионизирующего облучения.

Показано также, что как природные, так и синтетические аметисты, выращенные в щелочных средах, отличаются от аметистов, выращенных во фторидных растворах, по наличию необычных полос поглощения вблизи 3679 , 3664 и 3630 см^{-1} .

Таким образом, в целом, можно заключить, что ИК спектры природных и синтетических аметистов весьма чутко реагируют на изменение условий кристаллизации. Однако однозначно по ИК-спектрам

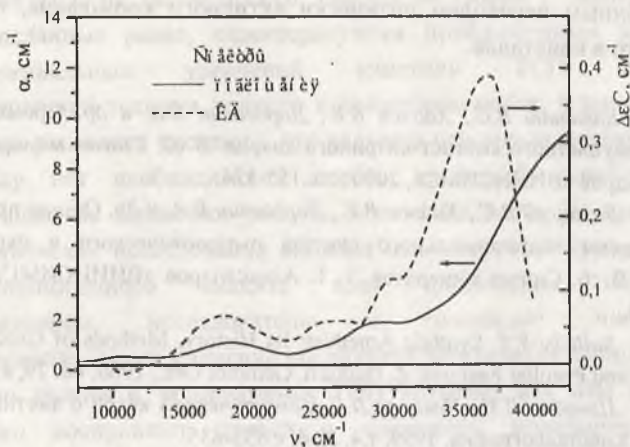
можно идентифицировать только синтетические аметисты, выращенные во фторидных растворах. Кроме того, представляется возможным также отличить природные аметисты от синтетических по полосе поглощения вблизи 3595 см^{-1} , которая никогда не обнаруживается в синтетическом аметисте, выращенном в щелочных растворах. Что касается последнего, то установление его происхождения не может базироваться только на данных ИК-спектроскопии и должно сопровождаться детальным изучением внутреннего строения, а также твердых и флюидных включений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 03-02-16613).

АКСИАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА СИНТЕТИЧЕСКОГО АМЕТИСТА

**В.И.Бурков, А.В.Егорышева, Ю.Ф.Каргин, А.А.Марьин,
Е.В.Федотов
МФТИ; ИОНХ РАН, Москва**

В настоящее время разработаны различные методики выращивания кристаллов синтетического аметиста [1-3]. Природа центров окраски кристаллов аметиста исследовалась неоднократно [4, 5]. Результаты спектроскопических исследований показали, что окраска кристаллов аметиста обусловлена присутствием в решетке атомов железа в качестве структурной примеси. В литературе обсуждались вероятные конфигурации, образующиеся при облучении кристаллов синтетического кварца, содержащих трехвалентное железо [5]. Было высказано предположение, что под действием ионизирующего излучения в кристалле с примесью Fe^{3+} железо переходит в необычную степень окисления Fe^{4+} . Образовавшиеся таким образом примесные центры и создают аметистовую окраску. Однако существует мнение, что окраска



аметиста связана с присутствием в кварце Fe^{2+} . Таким образом, выяснение природы аметистой окраски требует дальнейшего изучения с привлечением различных физических методов.

Кварц, как известно, является одноосным оптически активным кристаллом. Напротив, кристаллы природного и синтетического аметиста оказываются двуосными. Наличие двуосности, вероятно, и явилось причиной отсутствия работ по исследованию гиротропных характеристик аметистов через исследование их аксиальных спектров кругового дихроизма (КД). В наших экспериментах измерялись аксиальные спектры поглощения и КД синтетических кристаллов аметиста, для которого при наблюдении в поляризованном свете мы не обнаружили на коноскопической фигуре заметной двуосности. Использовались z-срезы кристаллов аметиста толщиной 0,3-1,0 мм, выращенные по методике, описанной в [1].

Из представленных результатов (Рис.) отчетливо видно, что спектр КД имеет довольно существенные отличия от аксиального спектра поглощения. Во-первых, положения максимумов полос в спектре КД лежат в более коротковолновой области спектра и, во-вторых, наблюдается кардинальное различие в спектрах в области $32500-40000\text{ см}^{-1}$. Предложена интерпретации полученного спектра КД и обсуждаются возможные варианты отнесения наблюдаемых полос к

электронным переходам оптически активного хромофора, присутствующего в кристалле.

1. *Балицкий В.С., Хаджи В.Е., Дороговин Б.А. и др.* Промышленный синтез двуцветного аметист-цитриного кварца. В сб. Синтез минералов, т. 1. Александров «ВНИИСИМС», 2000 г., с.155-174.

2. *Балицкий В.С., Хаджи В.Е., Дороговин Б.А. и др.* Общие принципы и техпроцессы гидротермального синтеза пьезооптического и окрашенного кварца. В сб. Синтез минералов, т. 1. Александров «ВНИИСИМС», 2000 г., с.47-154.

3. *Balitsky V.S.* Synthtic Amethyst: Its History, Methods of Growing, Morphology and Peculiar Features. Z. Deutsch. Gemmol Ges., 1980, bd. 29, s.5-16.

4. *Цинобер Л.И., Ченцова Л.Г.* Синтетический кварц с аметистовой окраской. Кристаллография, 1959, т.4, № 4, с.633-635.

5. *G.R.Rossman.* Colored varieties of the silica minerals. Review in Mineralogy, 1994, v. 29, p. 433-467.

НОВОЕ ВИДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ТОКОВ

В.М. Скориков, В.И. Чмырев, Э.В. Ларина
ИОНХ РАН; МГУ, Москва

Использование термостимулированной проводимости (ТСП) для исследования ловушек в полупроводниках обусловлено тем, что этим методом можно измерять очень низкие концентрации электрически активных примесей порядка 10^{10} см⁻³ и менее. Современное представление о ловушках в полупроводниках показывает, что их параметры могут меняться, например, при протекании тока, действии электрического поля, излучениях и т.д. Соответственно, меняются поперечное сечение захвата фотона и электрона, зарядовое состояние. Всё это отражается на форме кривой ТСП, положении и величине максимума пика. Однако извлечь информацию о параметрах ловушек,

из кривой ТСП не так-то просто. Работы по теории и эксперименту ТСП, сделанные ранее, характеризуются приближенным анализом дифференциальных уравнений кинетики ТСП. Развитие вычислительной техники привело к появлению работ, в которых эти уравнения решаются численно, что является огромным шагом вперед, поскольку нет необходимости делать какие-либо приближения. Однако пока не появились работы, в которых были бы проведены систематические исследования влияния параметров на кривую ТСП. Нет полноценного анализа всех физических следствий, представляемых исследователю с помощью численного моделирования. Нами в течение последнего десятилетия выполнен ряд работ по теории и эксперименту ТСП которые, как нам кажется, несколько восполняют пробел в численном моделировании и эксперименте ТСП и переводят эти исследования в новое русло.

В запрещённой зоне полупроводника всегда присутствует некоторое количество уровней ловушек, обусловленных примесями или дефектами кристаллической структуры. Мы будем предполагать, что эти уровни не взаимодействуют друг с другом, то есть носитель заряда, возбужденный в зону проводимости с уровня i с энергией активации E_i , может или повторно сесть на тот же самый уровень, или рекомбинировать прямо или через рекомбинационный центр, что, отвлекаясь от конкретных параметров рекомбинационного центра, мы будем характеризовать временем рекомбинации τ_r . Сама кривая ТСТ в таком случае представляет собой аддитивную сумму проводимостей вносимых каждым уровнем. В таком случае мы в дальнейшем будем рассматривать только один уровень, имея в виду, что аналогичный расчет проводится для всех остальных. В этом случае одноуровневую модель описывает следующая система дифференциальных уравнений для концентрации электронов на ловушках n_i и концентрации свободных электронов [1]:

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} + n_c (N_i - n_i) S_i V_{th} \quad (1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau_r} - \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

Подавляющее число исследований, как теоретических, так и экспериментальных, проведено в предположении линейного нагрева поскольку в этом случае облегчается анализ. Современная техника позволяет создавать установки, управляемые вычислительными машинами, с произвольным законом изменения температуры от времени. Поэтому желательно иметь теорию ТСП для произвольной зависимости температуры исследуемого образца от времени. Мы предлагаем такую теорию, основанную на численном решении уравнений (1) и (2) в предположении, что разрядка ловушечного уровня осуществляется при произвольной зависимости температуры от времени $T(t)$. Заметим, прежде всего, что произведение трех сомножителей $(N_i - n_i)S_i V_{th} = 1/\tau_i$ в (1) имеет смысл величины обратной времени повторного захвата τ_i на уровень E_i , т.к. $(N_i - n_i)$ означает число свободных мест на этом уровне, а $S_i V_{th} = \gamma$ -коэффициент рекомбинации. Сравнение времен τ_i и τ_r имеет решающее значение для выбора способа решения системы кинетических уравнений (1), (2). Традиционный анализ основывался на приближениях медленного ($\tau_i \gg \tau_r$) и быстрого ($\tau_i \ll \tau_r$) повторного захватов в предположении линейного нагрева. Нами решена общая задача, когда не делается никаких приближений относительно времен τ_i и τ_r , а также без пренебрежения иными параметрами модели. Создан комплекс программ обслуживающих одноуровневую модель [1], который позволяет проследить влияние всевозможных параметров на результаты численных расчетов, а также на приближения медленного и быстрого повторного захватов, выраженные аналитическими формулами. Все параметры, влияющие на результаты расчета, можно разделить на две группы: параметры материала (образца), которые зависят от технологического процесса его получения: N_i , E_i , S_i , τ_r , m^* , μ и которые мы не сможем изменить при измерениях, и параметры инструментальные, которые поддаются изменению в процессе измерений: напряжение на образце, время экспозиции $t_{экс}$, дающее начальную концентрацию n_{i0} , скорость температурной развертки и прочие. Последние позволяют контролируемо менять кривую ТСП в реальном эксперименте

и, в конечном счете, определять характеристики ловушки. Задавая один из параметров переменным, при условии постоянства других мы делали расчет (численный опыт), а затем анализировали полученный результат. По влиянию на форму кривой ТСП каждого параметра можно судить о приближениях: медленном или быстром. Например, параметры E_i , m^* , S_i дают пример безусловного сдвига максимума пика ТСП при выполнении условий и быстрого, и медленного перезахвата. Изменение начального заполнения практически не влияет на положение T_m при выполнении медленного перезахвата, в то время как для случая быстрого перезахвата такое влияние отчетливо проявляется. Изменение N_i приводит к осязательному сдвигу пика по температурной шкале в случае быстрого перезахвата. Время рекомбинации τ_r мало влияет на сдвиг пика при медленном перезахвате и осязательно при быстром. Из-за разницы в эффективных массах, возможно на опыте появление сначала высокоэнергетического пика, а при более высоких температурах пика с меньшей энергией инверсия по энергии вследствие различия эффективных масс. Такая же инверсия возможна из-за влияния поперечного сечения захвата S_i . Так как при увеличении поперечного сечения захвата разрядка уровня происходит при более низких температурах, то, если взять два пика с энергиями $E_{i1} < E_{i2}$, но с поперечными сечениями захвата $S_{i1} < S_{i2}$, то в зависимости от степени этих соотношений высокоэнергетичный пик E_{i2} может проявиться раньше, чем низкоэнергетичный пик E_{i1} - своеобразная инверсия по сечению захвата. Такая инверсия впервые наблюдалась в [2] и объяснения не получила.

Имея определенный набор параметров и решая дифференциальные уравнения, мы однозначно получаем функциональную зависимость $n_c(T)$. Но решение обратной задачи определения материальных параметров по опытному пику намного сложнее и возможны неоднозначные ответы, прежде всего, из-за ошибок опыта. Поэтому нельзя сказать, что наличие мощной вычислительной техники освобождает нас от необходимости искать аналитические решения исходных кинетических уравнений в том или ином приближении. Так что, те приближения, которые развивались в докомпьютерный период имеют очень важное значение. Основываясь на приближениях медленного и

быстрого перезахватов, мы делаем предварительный вывод об уровне E_i , сечении S_i , или произведении $\tau_i N_i$. Положение, как правило, осложняется тем, что существует множество всевозможных уровней ловушек с близкими энергиями залегания и наложение одного пика на другой, скорее правило, чем исключение. В этом случае анализ необходимо дополнить возможностью разделения пиков. Наличие комплекса программ одноуровневой модели позволяет нам это сделать.

Интересные результаты получены при анализе приближений медленного и быстрого повторного захватов для произвольного закона нагрева, а также для частных случаев: линейный нагрев, нагрев до постоянной температуры (плато) с выдержкой до полной разрядки, экспоненциальный нагрев. Показано, что два опыта с близкими температурными плато (нагрев: линейный или экспоненциальный при выходе на асимптоту - температурное плато) позволяют определить энергию активации без знания механизма перезахвата. Эти методики пригодны для общего случая, в том числе, когда время повторного захвата сравнимо с временем жизни. Для экспериментаторов предложена новая методика обсчета пиков ТСП в случае линейного нагрева: очистка предыдущего пика от последующих дозированной выдержкой в темноте предварительно заряженных ловушек при температуре разрядки этого пика.

Получена аналитическая формула связи концентрации свободных носителей n_c , определяемых из опыта, и связанных, находящихся на ловушках, n_i для случая слабого (не предельного) заполнения ловушек. Это позволяет контролировать заполнение ловушек в процессе разрядки.

Отметим, в заключение, что анализ следствий, получаемых из исследования кинетических уравнений ТСП, продолжается и обещает интересные результаты.

1. Чмырёв В.И., Дудкина Т.Д., Скориков В.М., Зув В.В., Петровский А.Н., Быковский Ю.А., Ларина Э.В. // Неорган. Материалы, 1997, т.33, №9, с.1041-1053.

2. Nicholas K.H. and Woods J. // Brit. J. Appl. Phys., 1964, vol. 15, p.783-794.

СТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.В. Подберезская, Г.В. Романенко, Н.В. Первухина,
И.А. Байдина, А.В. Вировец, С.А. Громилов, В.И. Алексеев,
С.В. Борисов, В.В. Бакакин
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Полиморфизм — способность некоторых веществ существовать в состояниях с разной кристаллической структурой — известен уже более двухсот лет. Установлено, что существующие структурные состояния соответствуют энергетическим минимумам разной глубины. Каждая полиморфная модификация устойчива в определенной области температуры, давления или других внешних условий. Перестройка кристаллической решетки при полиморфном переходе сводится к сдвигам атомов, к поворотам некоторых структурных группировок, к изменениям типа упаковки.

Открытие полиморфизма закреплено за Э. Митчерлихом, обнаружившим это явление на примере кристаллизации серы: из расплава — красной (моноклинной), а в обычных условиях существующей в форме желтой (ромбической) и при хранении переходящей из красной в желтую (1821 год). Однако, анализируя историю развития концепции полиморфизма химических веществ, Н.Б. Леонидов [1] отмечает, что М.Г. Клапрот (1788 год) установил одинаковость состава минералов кальцита и арагонита, но работа не была воспринята современниками. Как показано автором [1], наиболее изученными в отношении полиморфизма оказываются неорганические [2] и органические соединения [3].

Мы отмечаем, что о систематике типов полиморфизма координационных соединений, содержащих и неорганическую (металл) и органическую (лиганд) составляющие, нет работ обобщающего характера, хотя, как показывает наш опыт по исследованию структур этих соединений, явление полиморфизма достаточно широко распространено среди них. Изменения кристаллической структуры, как правило, определяются разными типами изомерии (геометрической, оптической,

конформационной) и упаковок структурообразующих фрагментов. Существующие структурные состояния зависят от температуры, давления, природы растворителя, концентрации растворов.

На примерах исследованных нами кристаллических структур КС разных по типам координационного окружения металлов и лигандов, создающих это окружение, проанализировано влияние геометрической (*цис*-, *транс*-); конформационной и оптической изомерии на симметрию образующихся комплексов, метрические характеристики как самих комплексов, так и структур в целом. Выявлено влияние растворителя на закономерности упаковки комплексов при одинаковом их строении. Показано, что с понижением симметрии не меняется тип упаковки комплексных ионов и прослеживаются связи между параметрами элементарных ячеек. *Транс*-комплексы centrosимметричны и укладка их в структурах осуществляется либо по "кирпичному" (трансляционно-идентичные), либо по "паркетно-елочному" (комплексы ориентированы под углом друг к другу) законам. В *цис*-изомерах комплексные молекулы чаще всего образуют centrosимметричные димеры, для которых остаются такие же мотивы укладки. В структурах конформационных изомеров отмечены образование димеров и те же законы упаковки. Кроме того в некоторых структурах найдена слоистая укладка катионов и анионов с организацией слоев по "сэндвичевому" и "смешанному" типам с равномерным распределением ионов по псевдогексагональному и псевдоквадратному законам.

Получены расчетные значения плотностей и объемных характеристик для комплексов и упаковок их в кристаллах-полиморфах. Для полиморфных модификаций некоторых соединений проведено сопоставление структурных особенностей с физическими свойствами.

В исследованных соединениях металлы-комплексобразователи и лиганды имеют обычные функциональные и стереохимические характеристики.

Считаем своим приятным долгом поблагодарить наших соавторов-химиков, синтезировавших исследованные полиморфные соединения.

1. Леонидов Н.Б. // Росс. химич. журнал (Журн. Росс. химич. общества им. Д.И. Менделеева). 1997. Т. XL1, № 5. С. 10–21.
2. Верма А., Кришна Б. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир. 1969. С. 3–64.
3. Уразовский С.С. Молекулярный полиморфизм. К.: АН УССР. 335 С.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ

Б.И. Кидяров, В.В. Атучин, Н.В. Первухина
ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск

Нецентросимметричные оксиды (НС) представляют большой интерес для оптоэлектроники, поскольку являются оптически активными (ОА) и обладают такими свойствами, как пьезоэлектрические (П), электрооптические (ЕО), нелинейно-оптические (НЛО), сегнето- (С) и пиро- электрические (Пи). По нашей оценке доля «ацентричных фаз» среди простых и бинарных титанатов, также как среди простых элементов, составляет ~16% [1]. Предыдущие оценки доли таких фаз были явно завышены или занижены: ~30% среди неорганических и ~30% среди органических соединений, и только ~2% - для природных минералов, что обусловлено трудностью подсчета всех типов кристаллов [2].

Для целенаправленного поиска высокоэффективных материалов важно иметь общий список НС- кристаллов с известной структурой, микроструктурой и величиной ацентричных свойств. Наиболее полный обзор ацентричных оксидов, полученный ранее по банку данных 1996 года, включает ~290 бинарных и ~290 тернарных оксидов [3]. В нашей коллекции общее количество ацентричных бинарных оксидов, для которых прямыми структурными методами установлены длины химических связей, составляет ~550. Однако в настоящее время ацентричные свойства измерены для ~130 бинарных оксидов (из них толь-

ко 70 вошли в таблицу). Кроме того, нами также табулированы свойства ацентричных фосфатов (>150), боратов (~ 100), силикатов (~ 90), ниобатов (~ 80), молибдатов [4], алюминатов, танталатов, титанатов, германатов и других (~ 70).

Построена общая схема взаимосвязи «структура – ацентричное свойство», на основе которой вся совокупность ацентричных фаз может быть разделена на 7 характерных групп, имеющих определенную комбинацию свойств: энантиоморфизм (ЭМ), ОА, П, ЕО, НЛО, С, Пи (рис.1: 6 столбцов ацентричных П- фаз, треугольник вверх - кубическая О- группа). Здесь же отдельным столбцом (справа от П- фаз) выделена группа центросимметричных кристаллов (ЦС), представленная 11 кристаллографическими классами, для кристаллов которых ацентричные свойства равны нулю. Среди 21 ацентричного кристаллографического класса 20 классов имеют ЕО-, НЛО- и П- свойства, и только кристаллы класса 432 (О) не имеют таких свойств. Кристаллы О- класса обладают ЭМ и ОА, однако, количество таких веществ минимально, - нами пока обнаружено только два бинарных оксида этого класса.

Отметим, что П-, НЛО- и ЭО- свойства наблюдаются одновременно и имеют одинаковое тензорное представление. П- группа бинарных оксидов разделяется на две основные подгруппы: полярные (Пи, С), (71.4%), и неполярные пьезоэлектрики (н-П), составляющие 28.6% НС-П- бинарных оксидных кристаллов (исключая группу О). Большинство бинарных НС- оксидных кристаллов (~ 70 %) являются также ОА, включая ЭМ- кристаллы ($\sim 34.6\%$). Только полярные бинарные оксиды, принадлежащие к классу C_{3v} , имеют все свойства С- и П- кристаллов (18.1% - бинарных НС- оксидов).

Величина «ацентричных» свойств наиболее высока для полярных кристаллов, расположенных в первом левом столбце (C_{4v} , C_{3v}). Однако эта величина, в первую очередь, зависит не от класса симметрии, а от длины оксидных связей и соответственно от состава кристалла. В последнем (6-м) столбце П- кристаллы имеют наиболее слабые ацентричные свойства.

O							
			T		T _d		
C _{6v}		C ₆	D ₆		C _{3h} D _{3h}	O _h , T _h D _{6h} , C _{6h}	K Г
C _{4v}		C ₄	D ₄	S ₄ D _{2d}		D _{4h} , C _{4h}	T } 1-0
C _{3v}		C ₃	D ₃			D _{3d} , C _{3i}	Тр
	C _{2v}		D ₂			D _{2h}	Рм
	C _s	C ₂				C _{2h}	М } 2-0
		C ₁				C _i	ТР
	ЭО+ НЛО+	Все свой-	ЭО+ НЛО+	ЭО+ НЛО+			
С+П+ ЭО+ НЛО	С+П+ ЭО+ НЛО	ства	П	П	П+ ЭО+ НЛО		
		Энантиоморфные					
		Оптически активные					
НСполярные			НСнеполярные		ЦС		

Рис. 1. Взаимосвязь между структурой и физическими свойствами кристаллов

К - кубические, Г - гексагональные, Т - тетрагональные, Рм - ромбические, М - моноклинные, ТР - триклинные. С - пиро-, сегнето-электрики, П - пьезоэлектрики, ЭО - электрооптические, НЛО - нелинейно-оптические, НС - нецентросимметричные, ЦС - центросимметричные, 1 - о - оптически одноосные, 2 - о - двуосные.

На рис.2 на плоскости длин химических связей представлены эллипсы "ацентричности" всех известных нам бинарных оксидов, а на рис.3

соответствующие эллипсы для оксидов с измеренными нелинейно-оптическими свойствами. Видно, что последние оксиды расположены в более малых центральных эллипсах ацентричности. В зазоре больших и малых эллипсов, как правило, расположены оксиды, ацентрич-

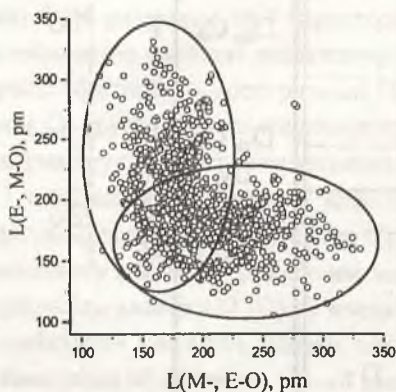


Рис.2. Эллипсы "ацентричности" бинарных оксидных кристаллов.

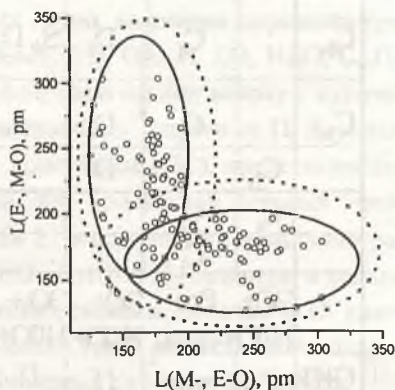


Рис.3. Эллипсы "ацентричности" для кристаллов бинарных оксидов с измеренными нелинейно-оптическими свойствами.

ные свойства которых ниже предела точности измерений или равны ему. Построена зависимость $\chi^{(2)} = f(L(E-O))$ для полярных и неполярных П- кристаллов. Кристаллы с наиболее высокой нелинейно-оптической восприимчивостью ($\chi^{(2)} = 42-10 \text{ pm/V}$) расположены внутри малого эллипса в полосе $170 < L(E-O) < 197 \text{ pm}$, в то время как у левого края этого эллипса находятся наиболее прозрачные для УФ - области спектра кристаллы боратов, карбонатов и нитратов с невысоким максимумом $\chi^{(2)} = 1-3.2 \text{ pm/V}$. Далее построены общие эллипсы «ацентричности» и эллипсы кристаллов с измеримыми свойствами для полярных и неполярных П- кристаллов. Показано, что в пересекающейся части эллипсов "ацентричности" имеются неполярные П- кристаллы, однако отсутствуют полярные кристаллы. Построена эмпири-

ческая зависимость $\chi^{(2)} = f(P_s)$, где P_s - спонтанная поляризация полярных кристаллов. Полученные результаты, а также непрерывное расширение банка данных по «ацентричным» свойствам кристаллов повышают надежность эмпирических предсказаний по поиску перспективных оксидов для различных целей и направлений оптоэлектроники.

1. Эмсли Дж. Элементы. Пер. англ. М.: Мир, 1993, 266 с.
2. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989, 283 с.
3. Halasyamani P.S., Poeppelmeyer K.R. // Chem. Mater. 10 (1998) 2753-2769.
4. Atuchin V.V., Kidyarov B.I. // J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology. 12 (6) (2002) 323-328.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ РОМБОВИДНОЙ ТИОМОНОВОЙ С ХЛОРПРОИЗВОД- НЫМИ МЕТАНА И ЭТАНА

**Г.Н. Чехова, Н.В. Подберезская, Ю.В. Шубин, Г.В. Романенко,
С.Ф. Солодовников, А.Р. Семенов, Ю.Г. Кригер
ИНХ СО РАН, Новосибирск**

В последние годы заметно возрос интерес к соединениям включения (СВ) – соединениям, построенным по принципу внедрения молекул одного вида («гостей») в полости кристаллического каркаса из молекул другого вида («хозяина»). Как правило, ни полость, ни соответствующая ей конформация молекулы-гостя в «готовом виде» не существуют: исходный α -каркас хозяина перестраивается в иную модификацию – β -каркас, метастабильный относительно исходной устойчивой α -модификации ($\mu^\alpha < \mu^\beta$, μ^1 – химический потенциал компонента-хозяина в соответствующей модификации) лишь в присутствии

молекул-гостей и при соответствующих термодинамических условиях (давление, температура, соотношение концентраций компонента-гостя и компонента-хозяина). Так, в отличие от исходной ромбической α -тиомочевины ($Pbnm$, $d_{\text{жст}} \sim d_{\text{расч}} = 1,405 \text{ г/см}^3$, $k_{\text{уи}} = 0,78$, $T_{\text{пл.}} = 180^\circ\text{C}$ с разложением) клатратообразующий сотовидный каркас β -тиомочевины относится к ромбоэдрической сингонии ($R-3c$ [1], $d_{\text{расч}} \sim 0,82 \text{ г/см}^3$, $k_{\text{уи}} \sim 0,35 - 0,41$). Вследствие неустойчивости β -каркаса и отсутствия направленных взаимодействий гость-гость и гость-хозяин СВ ромбоэдрической тиомочевины чрезвычайно чувствительны к условиям равновесия, что затрудняет изучение их свойств. Использование методов физико-химического анализа без выделения твёрдой фазы позволило нам определить стехиометрию и области устойчивости с такими гостями, длина (ширина) которых не превышает полупериод ($6,2 - 6,3 \text{ \AA}$) идентичности вдоль оси канала (CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_5 , C_2Cl_6) [2]. На основании статистической обработки совокупности полученных разными методами данных установлено, что в пределах погрешности измерений ($0,2 - 1,2 \%$ отн.) изученные бинарные СВ β -тиомочевины представляют собой во всей области устойчивости фазы постоянного состава; термодинамическая устойчивость СВ возрастает в порядке перечисленных выше молекул-гостей (в этой же последовательности растут $k_{\text{уи}}$). Моделирование способа расположения включенных молекул с учетом их размера и формы, а также метрики канала и стехиометрии СВ свидетельствовало о том, что заполнение матричного пространства происходит в соответствии с известным принципом плотнейшей упаковки [3], характерным для молекулярных соединений без направленных связей.

Последующие спектроскопические исследования показали отсутствие заметного взаимодействия гость-хозяин, а изучение методом ДТА – совпадение рядов термической и термодинамической устойчивости. При исследовании термической устойчивости было обнаружено, что СВ, полученные в рамках бинарной системы гость-хозяин (СВ1) разлагаются на исходные компоненты (α -тиомочевину и газообразный гость) при более низкой температуре, нежели СВ2, синтезиро-

ванные с использованием растворителей (метанол, этанол, уксусная кислота). В случае СВ с CCl_4 разница в температурах разложения достигает 13°C . Детальные исследования показали, что переход СВ2 в СВ1 не реализуется, а СВ1 в СВ2 происходит в неконтролируемых условиях – случайным образом. Согласно кристаллографическим данным (метод порошка) СВ1 и СВ2 изоструктурны, причем, СВ1 имеют несколько больший объем элементарной ячейки, в основном за счет с-параметра кристалла, совпадающего с осью канала.

Из кристаллографических данных, полученных на монокристалле β -тиомочевина с гексахлорэтаном (ГХЭ) – самом устойчивом СВ из изученного набора гостей и выращенного с использованием ранее полученных данных по растворимости в тройной системе тиомочевина – уксусная кислота – ГХЭ при 20°C – следует, что «канальная длина» гостевой молекулы несколько короче «идеальной», характерной для газообразного состояния, и заметно короче ее значения в твердом состоянии. «Стягивание» гостевой подсистемы из молекул ГХЭ при незначительной деформации молекулы, обеспечивающее в монокристалле соразмерность гостевой и хозяйской подсистем, играет, по видимому, определяющую роль в стабилизации общей супрамолекулярной системы, которая остается устойчивой до 195°C – температуры, превышающей температуры плавления чистой α -тиомочевина и возгонки чистого ГХЭ. СВ1 для этого гостя разлагается при 190°C , а «канальная длина» совпадает с «идеальной». Вышеизложенное позволяет предположить возможность реализации в гостевой подсистеме по крайней мере двух видов контактов (транс-транс и цис-цис) соседних молекул (или цепочек-доменов [4]). Матрица хозяина выступает при этом в роли «высокоорганизованного растворителя», допуская варьированием длин Н-связей некоторую «свободу выбора» ориентаций при включении молекул-гостей с образованием достаточно близких в энергетическом (и кристаллографическом) плане каркасов. В реальной системе строение и соотношение микрофаз в гостевой подсистеме в большой степени зависит от способа приготовления СВ, т.е. от предыстории образца, а также внешних условий, так как установление истинного равновесия посредством, например, массообмена в одно-

мерной гостевой подсистеме затруднено и происходит, по-видимому, посредством доменной стенки.

1. *Lenne H.U.* // Acta Cryst. 1952. Bd.7. N.1. S.1-15.
2. *Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Родионова Т.В.* // Изв. СО АН СССР. 1979. Сер. хим. наук. Вып.5. С.76.
3. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1955.
4. *Семенов А.Р., Чехова Г.Н., Кригер Ю.Г., Дядин Ю.А.* // 1997. Журн. структ. химии. Вып.38. С.716.

СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-HF}(\text{MoO}_4)_2$ (M — K, Rb, Tl): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Л.В. Балсанова, Б.Г. Базаров, С.Ф. Солодовников,
Ж.Г. Базарова**
БГУ; БИП СО РАН, Улан-Удэ; ИНХ СО РАН, Новосибирск

Сложные соединения, образующиеся в тройных системах, включающих молибдаты одно-, одно- и четырехвалентных металлов, являются объектами наших систематических исследований. Известно, что сложные молибдаты кристаллизуются в различных структурных типах и обладают комплексом ценных физических свойств: люминесцентными, генерационными, электрофизическими, сегнетоэлектрическими и другими [1]. Поэтому исследование этих систем представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Фазообразование в тройных солевых системах изучали методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области (450-550°C). Выявленные квазибинарные разрезы исследованы через 5-10 мол. %. Образцы для исследования готовили методом твердофазного синтеза по обычной керамической технологии. Отжиг образцов проводили при температурах 350-550°C в течение 100-150 ч.

Монокристаллы тройных молибдатов получали кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования.

Рентгеноструктурное исследование выращенных кристаллов проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре САД-4-SDP (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ сканирование, максимальный угол $2\theta = 60^\circ$). Расчеты по расшифровке и уточнению структуры выполнены с помощью комплекса программ SHELX-97.

Ранее двойные молибдаты лития-циркония и лития-гафния считались стехиометрическими с двумя альтернативными вариантами состава: $\text{Li}_{10}\text{M}_2(\text{MoO}_4)_9$ или $\text{Li}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_3$ [2,3]. Кристаллическая структура (пр. гр. $P2_1mn$, $Z = 8$, $R = 0,056$) ранее была определена на примере литий-циркониевого молибдата в предположении состава $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ [4].

Впервые установлено, что оба двойных молибдата имеют переменный состав $\text{Li}_{10-4x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_9$. Области гомогенности, оцененные рентгенографически на отожженных и закаленных от 600°C образцах, составляют $0,21 \leq x \leq 0,68$ для $\text{M} = \text{Hf}$ и $0,21 \leq x \leq 0,48$ для $\text{M} = \text{Zr}$. Определены параметры элементарных ячеек и температуры инконгруэнтного плавления обоих соединений (табл. 1).

По данным РФА в системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Me}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Me} = \text{K, Rb, Tl}$) образуются тройные молибдаты $\text{Me}_3(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{K, Rb, Tl}$) (S_1), $\text{Me}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{K, Rb, Tl}$) (S_2) и $\text{RbLiHf}(\text{MoO}_4)_3$ (S_3).

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выращен монокристалл фазы S_1 и установлено его строение ($a = 10,660(2)$; $c = 38,241(5)$ Å; $Z = 6$; пр. гр. $R3c$; $R = 0,034$), которое оказалось аналогичным структуре $\text{K}_5(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5})(\text{MoO}_4)_6$ [5].

В структуре $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ установлено статистическое заселение позиций $M(1)$ и $M(2)$ атомами лития и гафния. Аксонометрическая проекция структуры $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ дана на рис., где хорошо виден ажурный смешанный каркас из $(\text{Hf, Li})\text{O}_6$ - октаэдров и

Таблица 1

Кристаллографические характеристики и температуры плавления соединений
 $\text{Li}_{10-4x}\text{M}^{\text{IV}}_{2+x}(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{M}^{\text{IV}} - \text{Zr, Hf}$)

Состав соединения	xx	Параметры элементарных ячеек, Å			V, Å ³	T _{пл.} , ±10°С
		a	b	c		
$\text{Li}_{10-4x}\text{Hf}_{2+x}(\text{MoO}_4)_9$	0.25	5.097(1)	21.304(3)	17.855(2)	1938	665
	0.33	5.090(1)	21.271(4)	17.846(3)	1932	665
	0.57	5.073(1)	21.309(5)	17.871(5)	1932	660
	0.68	5.078(8)	21.330(3)	17.880(3)	1936	660
$\text{Li}_{10-4x}\text{Zr}_{2+x}(\text{MoO}_4)_9$	0.33	5.090(1)	21.289(8)	17.863(7)	1936	650
	0.48	5.072(1)	21.321(5)	17.880(4)	1934	645

Таблица 2

Кристаллографические характеристики и температуры плавления соединений
 $M_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$ (M – Rb, Tl, K)

Соединение	Параметры элементарных ячеек, Å		Т. пл., °C
	<i>a</i>	<i>c</i>	
Rb ₅ (Li _{1/3} Hf _{5/3})(MoO ₄) ₆	10,660(2)	38,241(5)	600
Tl ₅ (Li _{1/3} Hf _{5/3})(MoO ₄) ₆	10,623(1)	37,961(1)	560
K ₅ (Li _{1/3} Hf _{5/3})(MoO ₄) ₆	10,567(1)	37,441(9)	600

Таблица 3

Кристаллографические характеристики и температуры плавления соединений
 $M_3LiHf_2(MoO_4)_6$ (M – Rb, Tl, K)

Соединение	Параметры элементарных ячеек, Å			Т. пл., °C
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Rb ₃ LiHf ₂ (MoO ₄) ₆	5,801(1)	—	7,533(2)	610
Tl ₃ LiHf ₂ (MoO ₄) ₆	14,970(2)	8,764(6)	17,484(2)	600
K ₃ LiHf ₂ (MoO ₄) ₆	5,807(3)	—	7,169(4)	610

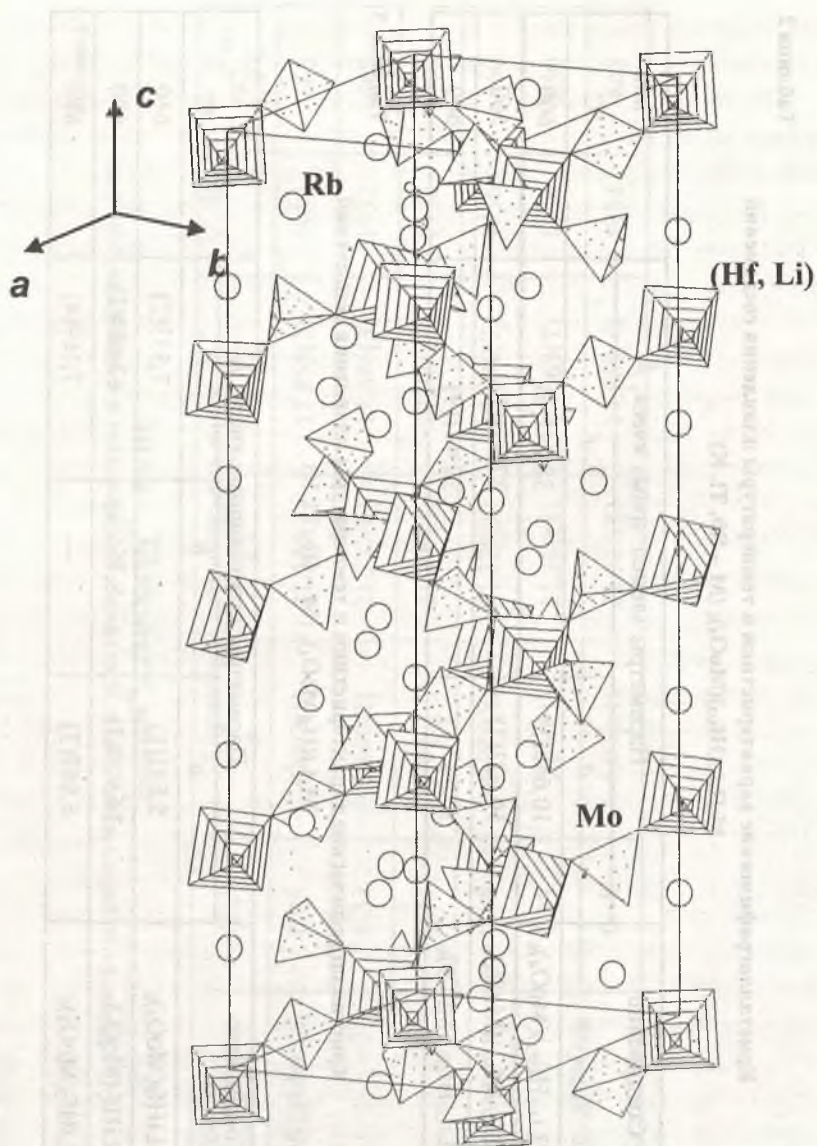


Рис. Проекция структуры $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость (316).

MoO₄-тетраэдров, в крупных пустотах которого располагаются атомы рубидия.

Результаты решения структуры рубидиевой фазы S₁ легли в основу определения параметров элементарных ячеек калиевого и таллиевого аналогов. Метрические характеристики приведены в табл.2.

Тройные молибдаты Me₃LiHf₂(MoO₄)₆ (Me = K, Rb) (S₂) отнесены к структурному типу KAl(MoO₄)₂ с вероятным статистическим замещением атомов Al на атомы Li и Hf в пропорции 1:2. Соединение Tl₃LiHf₂(MoO₄)₆ подобно по структуре KIn(MoO₄)₂ с утроением наименьшего параметра *c* (табл. 3).

Соединения S₁ и S₂ изоструктурны тройным молибдатам в системах K₂MoO₄-AMoO₄-Hf(MoO₄)₂ (A = Mg, Mn), что можно объяснить близостью ионных радиусов лития и этих двухвалентных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 01-02-17890

1. Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука, 1990.
2. Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 553.
3. Клевцов П.В., Золотова Е.С. // Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 1. С. 79.
4. Клевцова Р.Ф., Антонова А.А., Глинская Л.А. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1043.
5. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структурной химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11.

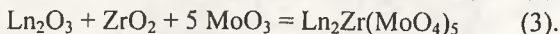
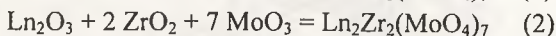
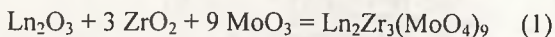
ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ РЗЭ И ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова
БИП; БГУ, Улан-Удэ

Оксидные соединения молибдена представляют собой обширный класс как простых, так сложных молибдатов. Сейчас интенсивно исследуются системы, в которых могут быть получены двойные и тройные молибдаты.

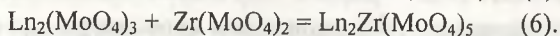
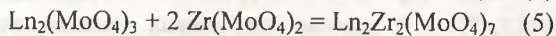
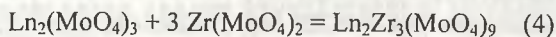
К настоящему времени получены данные о характере фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_2\text{-MoO}_3$, Ln =редкоземельные элементы, $\text{M}=\text{Zr}$, Hf . Характер фазовых взаимодействий в системах аналогичен. Цирконийсодержащие системы описаны в [1]. Как и в циркониевых системах, в гафниевых системах фазообразующим является разрез $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-M}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Hf). Взаимодействие тримолибдатов РЗЭ с молибдатов четырёхвалентного элемента приводит к образованию трех изоструктурных семейств соединений составов $\text{Ln}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$, Y), $\text{Ln}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_7$ ($\text{Ln}=\text{Sm-Ho}$, Y), $\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{MoO}_4)_9$ ($\text{Ln}=\text{La-Tb}$).

Изучено влияние природы исходных веществ на условия получения однофазных препаратов методом твёрдофазного синтеза. Синтез сложных оксидов РЗЭ и циркония проводили из оксидов РЗЭ, диоксида циркония и триоксида молибдена, взятых в соотношениях, отвечающих уравнениям реакций (1-3):



В случае получения двойных молибдатов, содержащих в качестве редкоземельного компонента церий, празеодим, тербий использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , соответственно.

Также двойные молибдаты были получены по реакциям (4-6):



Стехиометрические смеси исходных веществ прокаливали в интервале температур 350-750°C с шагом 50°C, поднимая температуру через каждые 25-50 ч отжига. Дифрактограммы отжигаемых смесей снимали после каждой ступени отжига (дифрактометр ДРОН-УМ1, CuK_α -излучение).

Получение рзэ-циркониевых молибдатов состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ было изучено на примере $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

В случае, когда синтез проводился из смеси оксидов незначительное взаимодействие наблюдалось при температуре отжига 500°C, интенсивности рефлексов образующейся фазы крайне низки. Повышение температуры до 550°C приводит к началу интенсивного взаимодействия. При 600°C фаза практически готова. Дальнейшее повышение температуры отжига до 650°C способствует лучшему формированию фазы. Таким образом, получается, что при использовании в качестве исходных веществ оксидов не наблюдается образования промежуточных продуктов реакции.

При использовании в качестве исходных веществ средних молибдатов РЗЭ и молибдата циркония взаимодействие фиксируется, начиная с 550-600°. Однако наиболее интенсивное образование наблюдается при 650-700°. Окончательно фаза образуется при 700°C.

Таким образом, использование оксидов в качестве исходных веществ наиболее эффективно для получения двойных молибдатов.

Кристаллическая структура семейства двойных молибдатов состава $\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{MoO}_4)_9$ была изучена на примере неодим-циркониевого молибдата [2]. Соединения данного семейства кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр. группа $R \bar{3}c$, $z=6$.

Кристаллическая структура семейства состава $Ln_2M_2(MoO_4)_7$ изучена на монокристаллах $Dy_2Hf_2(MoO_4)_7$, полученных методом раствор-расплавной кристаллизации (пр. гр. C2/c, $z=4$, $a=20,661(3)$, $b=9,816(1)$, $c=13,796(3)$ Å, $\beta=113,47(1)$). С учетом полученных данных методом изоструктурного соединения проиндицированы порошкограммы представителей циркониевого ряда данного семейства и получены их кристаллографические характеристики (табл.). Таблица демонстрирует постепенное возрастание параметров элементарной ячейки с увеличением размера Ln^{3+} .

По данным дифференциально-термического анализа (дериватограф ОД-103, скорость нагревания 10 град/мин, эталон сравнения - прокаленный оксид алюминия) наблюдается падение термической устойчивости полученных соединений от инконгруэнтного плавления до разложения в твердой фазе в интервале температур 950-820°C.

Таблица

Кристаллографические характеристики $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$

Соединение	Параметры элементарной ячейки (Å)			
	a	b	c	β
$Sm_2Zr_2(MoO_4)_7$	20.787(2)	9.870(1)	13.866(2)	113.45(1)
$Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$	20.758(3)	9.864(1)	13.855(2)	113.49(1)
$Dy_2Zr_2(MoO_4)_7$	20.732(3)	9.849(2)	13.844(2)	113.56(2)
$Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$	20.682(3)	9.832(1)	13.830(2)	113.66(1)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 01-02-17890.

1. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2000. Т.46. №1. С.146.

2. Клевцова Р.Ф., Солодовников С.Ф., Тушинова Ю.Л. и др. // Журн. структур. химии. 2000. Т.41. №2. С.343.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ТАЛЛИЯ-ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦИРКОНИЯ

Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, Ц.Т. Базарова, К.Н. Федоров,
Л.А. Глинская
БИП СО РАН, Улан-Удэ; ИНХ СО РАН, Новосибирск

В работе исследована сложная система Tl_2MoO_4 - $AMoO_4$ - $Zr(MoO_4)_2$ (где $A = Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd$) методами рентгенофазового (РФА: ДРОН-УМ1 с медным излучением), дифференциально-термического (дериватограф ОД-103 венгерской фирмы MOM) анализов и ИК – спектроскопии (спектрометр фирмы Bruker).

В системах установлено образование тройных молибдатов состава $Tl_5A_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ и $TlA_{0,5}Zr_{0,5}(MoO_4)_2$.

Соединения состава $Tl_5A_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ относятся к группе молибдатов одно-, двух- и четырехвалентных молибдатов и изоструктурны калий-магний-циркониевому молибдату. Несмотря на известный структурный тип соединения, мы провели рентгеноструктурный анализ кристаллов из-за различных электронных строений катионов калия и таллия, которые могут иметь разные к.ч. и расстояния M^I-O в полиэдрах, что приводит к изменению расстояний $Mo-O$ и $Mg-O$.

Монокристаллы соединения $Tl_5Mg_{0,5}Zr_{1,5}(MoO_4)_6$ выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве димолибдата таллия в соотношении растворителя к выращиваемому соединению 2:1. Температура опыта составляла $550^\circ C$. Скорость охлаждения расплава в интервале температур была 1 град/час. Гомогенизация расплава проходила в течение 15 часов.

Синтезированные кристаллы идентифицировали методами РФА и ДТА с помощью сравнительного анализа спеков и растертых кристаллов, которые подтвердили идентичность состава кристалла и спека; по дифракционным рентгеновским данным (автоматический дифрактометр CAD-4, MoK_α -излучение, 1294 F(hkl), $R=0,0323$) уточнены составы и кристаллическая структура.

Уточненная на том же дифрактометре метрика тригональной элементарной ячейки следующая: $a=b=10,616(1) \text{ \AA}$, $c=37,959(6) \text{ \AA}$, $V=3704,8(8) \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $d(\text{выч})=5,729 \text{ г/см}^3$. Полученные значения параметров близки к рассчитанным ранее по порошковой дифрактограмме [1,2]. Выбор нецентросимметричной пространственной группы $R\bar{3}c$ сделан на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного статистическим тестом.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL-97 [3] до R-фактора, равного 0,0323 при использовании 1294 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. В процессе решения структуры подтвердилось ранее выявленное в [4] статистическое распределение атомов Mg и Zr по двум позициям M(1) и M(2). С учетом этого провели окончательное уточнение координатных и тепловых параметров структуры, а также коэффициентов заполнения M-позиций атомами Mg и Zr. Кристаллическая структура исследованного молибдата представляет собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из последовательно чередующихся двух сортов Мо-тетраэдров и (Mg,Zr)-октаэдров, соединяющихся друг с другом через общие O-вершины. В больших полостях каркаса, который не претерпел существенных изменений по сравнению с рассмотренными ранее для калиевых соединений, размещаются три сорта катионов таллия (Рис).

Одной из особенностей структуры данного соединения (это характерно для всей группы соединений состава 5:1:3 со всеми двухвалентными катионами) является то, что атомы магния и циркония статистически распределены по двум кристаллографическим позициям M(1) и M(2) на оси Z, и находятся внутри слегка деформированных октаэдров.

Тройной молибдат состава $TlA_{0,5}Zr_{0,5}(MoO_4)_2$ отнесен к структурному типу $KIn(MoO_4)_2$ (пр.гр. $R\bar{3}m$, $z=4$), где A^{2+} и Zr^{4+} статистически распределены по позициям атомов In, а атомы Мо - в те же тетраэдрические позиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 01-02-17890.

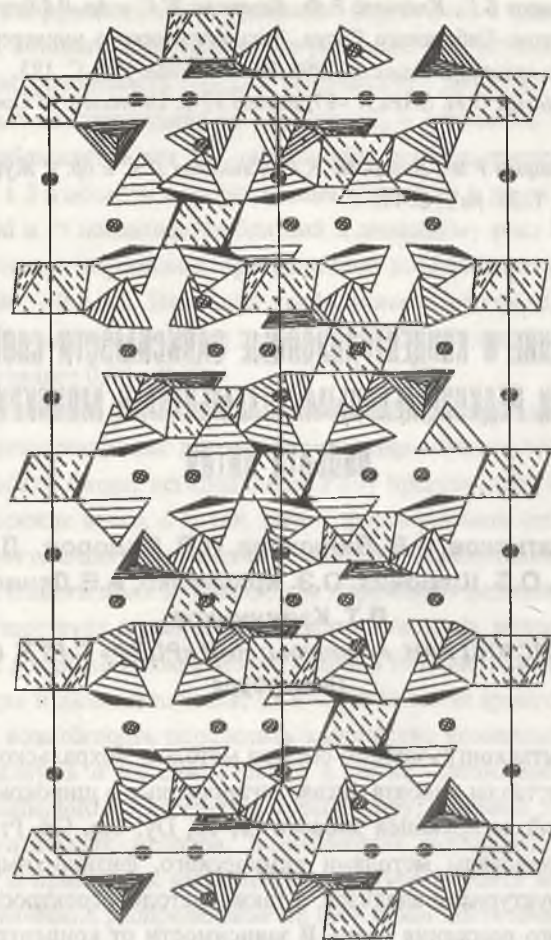


Рис. Смешанный каркас из Mo-тетраэдров и (Mg,Zr)-октаэдров в кристаллической структуре $\text{Ti}_5\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{MoO}_4)_6$ - проекция на плоскость (110). Атомы калия обозначены заштрихованными кружками.

1. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. № 6. С. 1036.

2. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г. и др. // Сборник научных трудов Восточно-Сибирского Госуд. Технологического университета. Серия биологически активных веществ. 1998. Вып. 4. Улан-Удэ. С. 183.

3. *Sheldrick G.M.* SHELX –97, release 97-2. University of Goettingen. Germany. 1998.

4. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11.

ВЫРАЩИВАНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, Н.В. Сидоров, Д.В. Макаров, О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, А.В. Денисов, В.Т. Калининков
ИХТРЕМС КНЦ РАН, Апатиты; НИИ «РЦЛФ» С-ПГУ, Санкт-Петербург

Из шихты конгруэнтного состава методом Чохральского выращены монокристаллы ниобата лития, легированные в широком диапазоне концентраций легирующей добавки Er, Tb, Dy, Tm, Gd, Pr. Монокристаллы исследованы методами химического, физико-химического и рентгеноструктурного анализов, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. В зависимости от концентрации легирующей добавки определены температура плавления, температура Кюри, параметры решетки и объем элементарной ячейки, а также коэффициенты вхождения примесей в растущий кристалл. Коэффициенты распределения различных редкоземельных элементов в монокристаллах ниобата лития в целом соотносятся с эффектом лантаноидного "сжатия", выражающегося в уменьшении радиуса катионов при увели-

чении заряда атомного ядра, и закономерно уменьшаются от Tm к Pr, по крайней мере, в области малых концентраций. Причем, для Dy и Tb величина коэффициента распределения (k_p) близка к единице и слабо зависит от концентрации примеси в расплаве. Для Er наблюдается немонокотонная зависимость $k_p(C_p)$ и величина его меняется от 1.7 (в области малых концентраций) до ~ 0.9 при $C_p \approx 3.2$ вес. %. Подобная же картина наблюдается для Tm, где коэффициент распределения уменьшается от 1.3 в области средних концентраций до 1.1 при $C_p \approx 2.8$ вес. %. Для Gd и Pr наблюдается близкий к линейному рост k_p от концентрации примеси в расплаве при величине коэффициента распределения для Gd $\sim 0.8-1.0$. Величина коэффициента распределения для Pr существенно меньше, чем для всех остальных исследованных элементов, и составляет 0.09 – 0.12.

Исследование размещения катионов внутри октаэдрических пустот в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа (в частности, в ниобате лития, легированном РЗЭ) представляет несомненный интерес, прежде всего, с точки зрения формирования сегнетоэлектрического состояния и оптических свойств, определения параметров кристаллического поля в ближайшем окружении редкоземельного катиона. Существует целый ряд экспериментальных методов, чувствительных к локальному окружению катиона (оптическая спектроскопия – абсорбция и люминесценция; SSS – site-selective spectroscopy), которые дают возможность определить количество неэквивалентных примесных центров и их симметрию, а также положение в структуре (RBS – Rutherford backscattering spectroscopy). Данные таких прямых экспериментальных методов, позволяющих исследовать положение основных и примесных катионов в структуре ниобата лития, а также их статистическое распределение по октаэдрам достаточно противоречивы. Анализируя литературные данные, можно однозначно констатировать только октаэдрическую координацию РЗ катионов, невозможность тетраэдрической координации, а также тригональную симметрию примесных центров ($3c_v$). С другой стороны, основные физические характеристики ниобата лития монотонно изменяются в пределах области гомогенности (в частности, температура Кюри (T_c) при увеличе-

нии отношения Li/Nb возрастает), т.е. формально определяются в рамках существующих моделей дефектной структуры количеством катионных вакансий. При легировании кристаллов вид концентрационных зависимостей свойств будет определяться валентностью примеси и позициями примесных катионов в решетке, а также количеством и позициями катионных вакансий. Вид таких зависимостей может служить индикатором позиции примесных дефектов в решетке. Температура точки структурного фазового перехода в кристалле понижается с понижением степени его структурного совершенства. Так, в номинально чистых ниобата лития она уменьшается с уменьшением величины $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. При этом уменьшается степень заполнения литиевых позиций в структуре и катионная подрешетка кристалла заметно разупорядочивается. Основным фактором, влияющим на вид концентрационных зависимостей T_c в легированных кристаллах ниобата лития, должны быть позиции примесных катионов в структуре и их валентность, определяющие количество катионных вакансий и степень совершенства катионной подрешетки. Если в структуре ниобата лития примесные катионы с $1 < Z < 4$ занимают преимущественно позиции ионов лития идеальной структуры, занятые ионами ниобия (т. е., вытесняют антиструктурные дефекты Nb_{Li}), то структура такого кристалла будет упорядочиваться, а температура Кюри повышаться. Наоборот, T_c будет понижаться, если примесь разупорядочивает структуру кристалла, замещая ионы ниобия в регулярных позициях. При введении нескольких примесей в структуру или локализацией одной примеси в различных положениях решетки возможна компенсация упорядочивающего и разупорядочивающего механизмов, т. е. по отношению к T_c наблюдается аддитивность воздействия примеси. В ниобате лития, легированном редкоземельными элементами, для всех исследованных примесей температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации легирующей добавки. В рамках приведенных выше рассуждений это должно означать увеличение количества литиевых вакансий (V_{Li}) и, как следствие, уменьшение степени упорядочения структуры ниобата лития. Это возможно в случае, если редкоземельные катионы располагаются в позициях ниобия или же в регулярных позициях лития

(не уменьшая количество антиструктурных дефектов Nb_{Li}). Последнее выглядит предпочтительнее с учетом литературных данных, большая часть которых указывает на локализацию РЗ катионов в литиевых октаэдрах. Концентрационные зависимости температуры Кюри (по крайней мере, для РЗЭ исследованных в широком диапазоне концентраций – Er, Dy, Tb, Tm) имеют нелинейный характер: в области низких концентраций примеси наблюдается спад, за ним следует участок, на котором T_c почти не изменяется. При дальнейшем повышении концентрации T_c снова достаточно резко уменьшается. Аномалии наблюдаются (примерно в том же диапазоне концентраций) и для концентрационных зависимостей температуры плавления. Это косвенно свидетельствует об изменении характера примесных центров при изменении концентрации легирующей добавки и подтверждает множественность неэквивалентных примесных центров в структуре ниобата лития, что связано, с изменением ближайшего окружения и локализации примесного центра. По-видимому, возможно изменение соотношения и характера примесных центров с изменением концентрации РЗЭ. Очевидно, взаимосвязь температуры Кюри с типом дефектной структуры является более сложной и не определяется только количеством и позициями катионных вакансий. Тип дефектной структуры монокристаллов при легировании зависит от многих факторов: от валентности примеси, ее позиций в катионной подрешетке, от позиций катионных вакансий, взаимозамещений катионов базовой структуры и типа кластеров (неоднородностей плотности), возникающих из-за неправильного (по сравнению с идеальной структурой) чередования основных катионов. Образование различных кластеров на основе примесных центров (вследствие изменения локального окружения или позиции примесного катиона) подтверждается при исследовании спектров КР.

Было установлено, что номинально чистые кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности обнаруживают одномодовое поведение, а кристаллы легированные редкоземельными катионами – при малых концентрациях – одномодовое поведение, а с повышением концентрации двухмодовое. В последнем случае в спектре комбинационного рассеяния в области валентных мостиковых колебаний атомов

кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами ~ 873 и ~ 900 см^{-1} . Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах, например, вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке, что также указывает на изменение механизма вхождения примеси в структуру кристалла при повышении ее концентрации в расплаве. Этот факт может указывать также на существование в катионной подрешетке сверхструктурной упорядоченной подрешетки дефектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03 -32964 и 02-03-81001).

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КРС

**Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, П.Г. Чуфырев,
И.В. Бирюкова, В.Т. Калининков
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты**

Представляет научный и практический интерес исследовать, как изменение степени структурного совершенства катионной подрешетки фотоактивного сегнетоэлектрика ниобата лития (LiNbO_3), возникающее при изменении его состава (при изменении отношения Li/Nb и легировании), влияет на фоторефрактивный эффект в этом кристалле. В докладе представлены результаты исследований фоторефрактивного эффекта в кристаллах стехиометрического и конгруэнтного составов, а также в серии легированных кристаллов ниобата лития: $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (0,001-0,75 масс.%), $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ (0,08-0,12), $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ (0,002-0,44), $\text{LiNbO}_3:\text{Y}$ (0,24-0,46), $\text{LiNbO}_3:\text{Ta}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в различных поляризационных геометриях. Источником возбуждения спектра и одновременно источником,

вызывающим фоторефракцию служила линия генерации 488,0 нм аргонового лазера ИЛМ-120.

В спектрах КРС фоторефракция в одноосных фотоактивных кристаллах проявляется вследствие перекачки энергии из обыкновенного луча в необыкновенный, которая наиболее эффективно происходит, когда оптическое повреждение (optical damage) наводится лазерным излучением обыкновенной поляризации. Если спектр и фоторефракция возбуждаются одним и тем же лазерным излучением, то появление (вследствие фоторефракции) в исследуемом образце излучения отличающегося и направлением распространения и направлением поляризации, должно привести к проявлению в спектре линий, которые запрещены правилами отбора для выбранной геометрии рассеяния. Интенсивность «запрещенных» линий по мере перекачки энергии из обыкновенного луча в необыкновенный со временем нарастает и в итоге это приводит к преобразованию геометрии КРС. Изменяя интенсивность линий в спектре, соответствующих, фононам, запрещенным в данной геометрии рассеяния, можно оценить величину фоторефрактивного эффекта и динамику его изменения во времени. При этом интенсивность «запрещенных» в спектре КРС фоторефрактивных кристаллов должна зависеть от поляризационной геометрии рассеяния, формы и размера светового пятна лазерного излучения, падающего на кристалл, его интенсивности, длины волны, температуры и, видимо, степени структурного совершенства кристалла.

Таким образом, спектроскопия КРС может быть достаточно эффективным методом исследования фоторефрактивного эффекта в кристаллах. Кроме того, следует учесть, что под действием электрического поля лазерного излучения в полярных фотосегнетоэлектриках, в частности и в кристалле ниобата лития, может происходить изменение эффективного заряда продольных (LO) оптических фононов, что должно проявиться в изменении интенсивностей рассеяния света на этих фононах. Эффективное сечение рассеяния на поперечных (TO) фононах явно не зависит от величины фоторефрактивного эффекта и поэтому оно не должно изменяться при изменении концентрации легирующих примесей в кристалле, в том числе и примесей, обладающих

переменной валентностью. В этой связи представляют значительный интерес исследования интенсивности ЛО фононов в зависимости от концентрации фоторефрактивных примесей, так и от концентрации примесей, нарушающих только порядок расположения структурных единиц катионной подрешетки.

Наиболее существенные изменения в спектрах КРС кристаллов ниобата лития разного состава были обнаружены в геометрии рассеяния $X(ZX)Y$ (активны $E(TO)$ и $E(LO)$ фононы). В данном случае фоторефракция индуцируется лазерным излучением поляризованным вдоль оси Z и в кристалле наблюдается перекачка энергии от возбуждающего излучения в рассеянный свет. При этом из-за преимущественного изменения показателя преломления вдоль оси Z на выходе из кристалла происходит сильная дефокусировка лазерного луча в плоскости XOZ , вследствие которой с течением времени геометрия $X(ZX)Y$ преобразуется в геометрию $X/Z(Z/XX)Y$ и в спектре проявляются линии, соответствующие $A_1(TO)$ фононам, которые правилами отбора запрещены в геометрии $X(ZX)Y$, но разрешены в геометрии $Z(XX)Y$. Причем, частоты $A_1(TO)$ фононов в геометрии рассеяния $X/Z(Z/XX)Y$ немного отличаются от частот соответствующих фононов в геометрии $Z(XX)Y$. Этот факт указывает на смешанный характер фононов в геометрии рассеяния $X/Z(Z/XX)Y$.

С ростом концентрации легирующих примесей наблюдается значительное изменение интенсивности линии 635 см^{-1} $A_1(TO)$ по сравнению с интенсивностью линии 580 см^{-1} $E(TO)$. Причем, интенсивность линии 635 см^{-1} в спектре кристаллов легированных Mg^{2+} и Cd^{3+} в области малых концентраций Mg^{2+} и Cd^{3+} сначала уменьшается по сравнению с интенсивностью этой линии в спектре чистого ниобата лития конгруэнтного состава, а затем существенно возрастает. При легировании конгруэнтного кристалла ионами B^{2+} для исследованных концентраций наблюдается только уменьшение интенсивности линии с частотой 635 см^{-1} . Эффекты уменьшения интенсивности линии с частотой 635 см^{-1} свидетельствуют о понижении фоторефракции при легировании кристалла и хорошо коррелирует с обнаруженным нами ранее упорядочением в катионной подрешетке вдоль полярной оси для этого

диапазона концентраций легирующих примесей. Это упорядочение наиболее значительно в области малых концентраций примесных ионов с зарядами, промежуточными между зарядами ионов Li^+ и Nb^{5+} и ионными радиусами, близкими к размерам кислородных октаэдрических пустот. Именно в этом диапазоне концентраций примесей наблюдается наиболее заметное расщепление на два компонента (линии 103 и 117 см^{-1}) малоинтенсивной линии в области 120 см^{-1} , принадлежащей спектру второго порядка и обусловленной рассеянием света на суммарных акустических фонах симметрии A_1 и заметное уменьшение ширин некоторых линий, свидетельствующие об упорядочении структуры.

Внедрение в кристаллическую решетку достаточно больших количеств легирующих примесей, вызывает существенное разупорядочение не только катионной подрешетки, но и заметную деформацию кислородного каркаса кристалла ниобата лития. В спектрах КРС это проявляется в исчезновении расщепления на два компонента и уширении максимума в области 120 см^{-1} , соответствующего связанному состоянию двух акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, существенном уширении линий, соответствующих полностью симметричным фундаментальным колебаниям ионов, находящихся в октаэдрических кислородных пустотах, появлении новых линий в области $600\text{-}650 \text{ см}^{-1}$ в геометрии рассеяния $Z(XZ)Y$. При этом происходит значительное увеличение интенсивности линии $635 \text{ см}^{-1} A_1(\text{TO})$, свидетельствующее об эффективном возрастании фоторефракции в кристалле.

Из приведенных результатов следует, что фоторефракция в кристалле ниобата лития однозначно связана с упорядочением его катионной подрешетки. Она минимальна в кристаллах, легированных относительно малыми количествами ионов V^{2+} , Mg^{2+} , Gd^{2+} , отличающихся повышенным структурным упорядочением катионов вдоль полярной оси. Сравнительно большие концентрации примесных ионов, разрушающие это упорядочение и деформирующие кислородные октаэдры, наоборот, усиливают фоторефракцию.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что упорядочение структурных единиц в кристаллах ниобата лития заметно влияет на фоторефрактивные свойства. Монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченным расположением катионов вдоль полярной оси, обладают повышенной стойкостью к оптическому повреждению лазерным излучением. Это свидетельствует об уменьшении количества заряженных структурных дефектов при увеличении степени структурного совершенства кристалла. Наоборот, фоторефракция становится наиболее сильной, когда внедряющиеся примеси не только увеличивают разупорядочение катионной подрешетки, но и деформируют кислородный каркас кристалла. При этом количество заряженных структурных дефектов, очевидно, возрастает.

Эти выводы подтверждаются исследованиями тех же монокристаллов ниобата лития методами импульсной фотовольтаики. Известно, что под действием лазерного излучения в нелинейном диэлектрическом кристалле облученная область кристалла поляризуется и наводит заряд на обкладки конденсатора с исследуемым кристаллом. Измеряя амплитуду фотоотклика и его кинетику можно исследовать структурное совершенство кристалла: определять количество заряженных примесей, их тип, наличие примесных комплексов и т.д. В частности, было показано, что структурные дефекты, связанные с примесями Mg^{2+} , Gd^{3+} , V^{3+} не вносят вклад в релаксационную составляющую фотоотклика, обусловленную поглощением на заряженных примесях и дефектах, поскольку не образуют глубоких энергетических подуровней в запрещенной зоне α , наоборот, понижают вклад, обусловленный наличием в кристалле некоторых неконтролируемых катионных примесей, например, примесей железа, существенно влияющих на фоторефрактивные свойства кристалла, что может привести к заметному снижению эффекта оптического искажения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-03-32964 и 02-03-81001).

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СЭ-АСЭ И МОРФОТРОПНАЯ ОБЛАСТЬ В



Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Голубятник,
О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты

Кристаллы со структурой перовскита обладают чрезвычайно большим многообразием физических свойств, что позволяет использовать их в различных устройствах электронной техники. В последнее время особый интерес привлекают новые явления, наблюдающиеся в твердых растворах (ТР) сложных перовскитов: именно в них обнаружена высокотемпературная суперионная проводимость, релаксорное поведение. Структура ТР сложных перовскитов позволяет в широких пределах менять концентрацию основных и примесных ионов в катионных подрешетках и конформацию октаэдров и кубооктаэдров, добиваясь, тем самым, появления и регулирования необходимых свойств материала. В этой связи с точки зрения установления закономерностей поведения системы в рамках методологического подхода структура-свойство значительный интерес представляют исследования механизмов фазовых переходов (концентрационных и термических), характерных для перовскитных структур.

Концентрационные и термические структурные фазовые переходы (ФП), происходящие при фиксированных температурах в перовскитных ТР ниобатов-танталатов лития и натрия (LNTN) с общей формулой $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ подробно исследованы нами и описаны в монографии [1]. Представляют определенный интерес исследования методами колебательной спектроскопии структурных искажений в этих системах при изменении температуры. Колебательные спектры обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами, а следовательно и к различным достаточно тонким перестройкам структуры кристалла. Они позволяют не только констатировать наличие беспорядка, но и установить его связь с движением час-

тиц, поскольку процессы разупорядочения приводят к нарушению правил отбора в спектре и к изменению таких спектральных параметров как частота и ширина линий, их интенсивность и форма, состояние поляризации, мультиплетность расщепления и т. д. Анализируя эти изменения, можно получать достаточно надежные данные о взаимодействиях между структурными единицами кристалла, о фазовых превращениях, о симметрии структуры, об образовании гибридных и метастабильных модификаций, подвижности, упорядоченности структурных единиц и их фрагментов в системе.

В докладе представлены результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) ФП из сегнетоэлектрического (СЭ) в центросимметричное антисегнетоэлектрическое (АСЭ) состояние в $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, происходящего при температуре $\approx 340^\circ\text{C}$. С повышением температуры во всем спектре КРС обнаружено существенное уширение линий, относящихся к колебаниям катионов в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах ($0-400\text{ см}^{-1}$) и линий в области $550-900\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров VO_6 , а также уменьшение их интенсивностей, указывающее на значительное разупорядочение структуры с повышением температуры. При этом не было обнаружено аномального поведения с температурой частот: частоты всех линий спектра с повышением температуры от комнатной изменяются монотонно, их поведение не испытывает скачка и в точке фазового перехода. Частота линии 875 см^{-1} , соответствующей мостиковым валентным колебаниям (МВК) атомов кислорода В-О-В ($\text{B}=\text{Ta}, \text{Nb}$) октаэдрического аниона VO_6 с ростом температуры остается практически неизменной. Фазовый переход проявляется в спектрах КРС прежде всего в уменьшении до нуля интенсивности этой линии, которая по правилам отбора запрещена в спектрах КРС для центросимметричного октаэдрического аниона VO_6 .

В системах ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при изменении x и y существенно изменяется упорядочение катионов как в подрешетке ниобия и тантала, так и в подрешетке щелочных металлов. При этом заметно изменяются свойства ТР, причем, в результате концентрационных структурных ФП появляются качественно новые свойства. Так система ТР

$\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y=0.1-0.9$) интересна как суперионный проводник, поскольку при соотношении $\text{Na}:\text{Li}=7:1$ ($x=0.12+0.13$) позиции, свободные от ионов Na , образуют в структуре своеобразные каналы проводимости, по которым могут передвигаться ионы Li малого радиуса. Ионы Ta , внедренные в структуру LNTN понижают точку ФП, разупорядочивают структуру и действуют изотропно, подобно тепловым колебаниям, разрушая ориентационное и дипольное упорядочение. При этом симметрия перовскитной подъячейки повышается и улучшаются геометрические условия для быстрого ионного транспорта через грани полиэдров AO_{12} [1].

Ранее нами был изучен термический ФП СЭ-АСЭ, происходящий в ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ при температуре 350°C . Было показано, что температурное поведение интенсивности линии, соответствующей МВК атомов кислорода В-О-В октаэдрического аниона VO_6 , исчезающей в окрестности перехода, может служить в качестве функции параметра порядка η фазового перехода и хорошо коррелирует с η для ФП второго рода теории Ландау ($\eta \sim \sqrt{T - T_c} \sim (T - T_c)^{\beta/2}$ ($\beta=1,0 \pm 0,2$)). В тоже время факт выделения образцом тепла при переходе и наличие температурного гистерезиса дают основание заключить, что исследованный ФП является переходом первого рода, близким ко второму. Аналогичные исследования для ТР $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ дают значение $\beta=1.65$, существенно отличающееся от значения $\beta=1$ в теории Ландау для ФП второго рода, что однозначно свидетельствует о принадлежности этого перехода к переходам первого рода.

Интересно отметить то, что на температурной зависимости интенсивности линии МВК атомов кислорода, а также на температурной зависимости интенсивности линий, отвечающим колебаниям кислородных октаэдров VO_6 в области температур $\sim 60-100^\circ\text{C}$ для $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ нами обнаружены аномалии в виде явного очень широкого максимума. Аналогичные максимумы, только существенно более узкие, наблюдались нами также и для $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ при температуре $\sim 110^\circ\text{C}$. В системе ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ с $x=0.115-0.135$ при изменении концентрации тантала при комнатной температуре наблюдаются морфотропные области, где сосуществуют фазы с ромби-

ческой (Простр. гр. Pbcm) и ромбоэдрической (Простр. гр. R3c) симметрией ($y=0-0.25$) и фазы с ромбической (Простр. гр. Pbcm) и тетрагональной (Простр. гр. P4bm) симметрией ($y=0.4-0.45$) [1]. Таким образом, для ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.2}Nb_{0.8}O_3$ при температуре $110^\circ C$ для части объема образца происходит структурный ФП $R3c \rightarrow Pbcm$ [1], а для ТР $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_{0.4}Nb_{0.6}O_3$ в области температур $\sim 60-100^\circ C$, по-видимому, ФП $Pbcm \rightarrow P4bm$. Значительное увеличение ширины максимума на зависимости интенсивности линии КРС от температуры во втором случае объясняется существенным уменьшением степени дальнего порядка в подрешетке ниобия при увеличении концентрации изовалентных катионов Ta^{5+} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-03-32964 и 02-03-81001).

1. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург, Наука, 302 с. 2001.

СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ $Al_2O_3:Ti^{4+}, Fe^{3+}$

В.П. Герасимов, Ф.Ф. Лакомов, Д.М. Левин, Е.Е. Дикова,
Ф.Х. Гусейнов
ТГУ, Тула

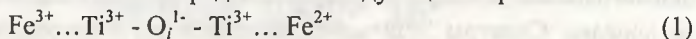
Выращивание монокристаллов $Al_2O_3:Ti^{4+}, Fe^{3+}$ методом Вернейля из шихты, содержащей TiO_2 и Fe_2O_3 до 1 мас. % соответственно, позволяет формировать специфическую структуру дефектов в виде примесно – межузельных комплексов (ПМК). ПМК создают высокий уровень внутренних механических напряжений, релаксация которых сопровождается структурным, магнитным и электронным упорядочением, связанными с преобразованием ПМК в примесно – вакансион-

ные комплексы (ПВК). Причиной возникновения ПМК или ПВК в кристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$, Fe^{3+} является избыточная концентрация ионов O^{2-} , вводимых с TiO_2 , над стехиометрическим составом. В поле внутренних механических напряжений в ПМК происходит изменение зарядовых состояний ионов $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, компенсатором которого является преобразование $\text{O}_i^{2-} \rightarrow \text{O}_i^{1-}$. Эти процессы сопровождаются появлением оптических резонансов Фано в спектрах поглощения кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$, Fe^{3+} . Главной особенностью резонансов Фано в данных кристаллах является появление глубокого антирезонанса у 480 нм на фоне широкой полосы поглощения комплексов с переносом заряда $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Ti}^{4+}$ (КПЗ). Антирезонанс формируется с участием ионов Fe^{3+} (470 нм) и Ti^{3+} (490 нм), которые согласованно изменяют интенсивность после низкотемпературного отжига, фотовоздействия излучениями различных длин волн или в ходе естественного старения. Задачей работы явилось установление характера магнитных взаимодействий между примесными ионами Fe^{3+} и Ti^{3+} в кристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$, Fe^{3+} .

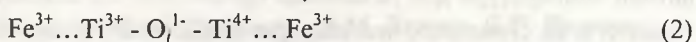
В работе изучены спектры ЭПР чистых и примесных кристаллов Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$, Fe^{3+} с высокой концентрацией примесных добавок TiO_2 и Fe_2O_3 , выращенных методом Вернейля в окислительных условиях со скоростью 3 - 6 мм/ч в направлении оси 3-го порядка. Спектры ЭПР монокристаллов регистрировали при комнатной температуре для различных ориентаций по отношению к векторам E и H. Отмечено, что спектры существенно отличаются интенсивностью и числом компонентов зеемановского расщепления уровней магнитных ионов Fe^{3+} в магнитном поле. В кристаллах Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}$ наблюдались очень слабые сигналы ЭПР от неконтролируемых примесей шихты.

Спектры ЭПР кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}^{3+}$ имеют аксиальную симметрию, совпадающую с направлением роста, и дублетную структуру пиков, обусловленную парным вхождением ионов ионов Fe^{3+} в решетку корунда в виде молекул Fe_2O_3 с антиферромагнитным взаимодействием. Число компонентов зеемановского расщепления уровней ионов Fe^{3+} в тригональной бипирамиде Fe_2O_3 при комнатной температуре

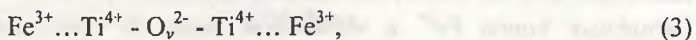
равно 12. В спектрах ЭПР кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+},\text{Fe}^{3+}$ свойство аксиальной симметрии выражено менее отчетливо, т.к. на полосы аксиальной симметрии накладываются сигналы ЭПР молекул Fe_2O_3 , повернутых на угол $\approx 90^\circ$ относительно оси роста, и дополнительные пики и широкие полосы ЭПР, отнесенные нами к появлению в молекуле TiO_2 ионов Ti^{3+} . Таким образом, примесные комплексы в кристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+},\text{Fe}^{3+}$ представляют собой сложные образования $\text{Ti}_4\text{O}_8 \cdot 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$ с разной ориентацией Fe_2O_3 относительно Ti_4O_8 , что связано с дополнительными спиновыми взаимодействиями Fe^{3+} и Ti^{3+} при высоком уровне внутренних механических напряжений. В спектрах ЭПР нетождественных кристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+},\text{Fe}^{3+}$ также дополнительно обнаружены широкие пики в области сигналов ионов Ti^{3+} , которые исчезают при низкотемпературном отжиге при 600°C в течение 1 часа или в ходе длительного естественного старения. В таких кристаллах обнаружена инверсия знака антирезонанса Фано у 480 нм после воздействия излучением He-Ne-лазером ($632,8\text{ нм}$). Таким образом, при определенных значениях внутренних механических напряжений кристаллов, создаваемых ПМК, возможен двухминимумный потенциал КПЗ $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Ti}^{4+}$ и двойной электронный перенос с участием лигандов O^{2-} , принадлежащих различным группировкам. Схему преобразования зарядовых состояний можно представить следующим образом:



↓



↓



где (1) – без отжига, (2) – низкотемпературный отжиг при 600°C , (3) – высокотемпературный отжиг при 1900°C . Обозначение зарядовых состояний условное, поскольку в примесных комплексах ковалентная составляющая взаимодействий является преобладающей, поэтому эффективные заряды ионов являются дробными. Перенос заряда, обусловленный межорбитальным переходом электронов, сопровождается не расщеплением, а сдвигом сигналов ЭПР.

Более точные значения эффективных зарядов ионов титана и железа получены путем квантово – химических расчетов электронной структуры расширенным методом Хюккеля.

1. ЛВК: $Fe^{1.90+} \dots Ti^{3.305+} - O^{1.67-}_v - Ti^{3.36+} \dots Fe^{1.89+}$ – основное состояние;
 $Fe^{1.90+} \dots Ti^{3.305+} - O^{1.67-}_v - Ti^{2.36+} \dots Fe^{2.89+}$ – возбужденное состояние;
 $Fe^{2.90+} \dots Ti^{2.305+} - O^{1.67-}_v - Ti^{3.36+} \dots Fe^{1.89+}$ – возбужденное состояние.
2. ПМК: $Fe^{1.90+} \dots Ti^{2.49+} - O^{0.87-}_i - Ti^{3.36+} \dots Fe^{1.89+}$ – основное состояние;
 $Fe^{1.90+} \dots Ti^{2.49+} - O^{0.87-}_i - Ti^{2.36+} \dots Fe^{2.89+}$ – возбужденное состояние.

КАРБИД КРЕМНИЯ В ТЕЛЕВИЗИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

В.А. Карачинов, С.Б. Торицин, В.И. Филиппов
НГУ; НИИ ПТ "РАСТР", Новгород

Телевизионные зонды (ТЗ) различного назначения, проектируемые в НИИ ПТ "РАСТР", занимают значительное место в замкнутых системах, обеспечивающих безопасность работающего персонала на предприятиях металлургической, стекольной, химической промышленности. Необходимость получения качественного изображения наблюдаемых объектов в условиях воздействия на ТЗ абразивных потоков, высоких температур, агрессивных сред, радиации требует проведения исследований, нацеленных на поиск новых материалов и технических решений. К числу таких материалов относится и карбид кремния (SiC). Сочетание уникальных характеристик монокристаллического SiC, таких как высокая температура перехода в пластическое состояние (~2000°C), прозрачность в оптическом диапазоне, чрезвычайная твердость и стойкость к радиации, абразивным частицам, горячим кислотам и щелочным растворам, а также хорошая электропроводность, делают незаменимым этот материал при создании различных оптических элементов ТЗ, в том числе и входных окон. В то же время

высокая стоимость SiC с одной стороны ограничивает широкое применение монокристаллов, а с другой способствует поиску перспективных технологий создания оптически прозрачных покрытий из SiC, например, в виде аморфной фазы на стекле.

Монокристаллические окна ТЗ диаметром ~5мм изготавливались из объемных кристаллов SiC политапа 6Н методами эрозионной технологии, что обеспечивало высокую точность воспроизведения заданных размеров и необходимой формы [1]. Исследования показали, что главным фактором, ограничивающим получение исходной минимальной толщины подложки, является величина нарушенного слоя, который обладает неоднородной структурой. Из анализа экспериментальных данных, полученных методом косого шлифа и послойного химического травления, была определена структура НС, в которой можно выделить четыре зоны, обладающие развитыми фазовыми границами: 1. зона адсорбции элементов рабочей жидкости и продуктов химических реакций; 2. зона отложения материала электрода; 3. зона рекристаллизации SiC; 4. пористая зона. Обнаруженные особенности НС обсуждаются с позиций взаимодействия эрозионного фронта с дефектами роста кристалла и электрического частичного объемного пробоя SiC [1,2].

Оптически прозрачные пленки аморфного SiC толщиной ~0,7÷5мкм наносились электронно-лучевым способом в вакууме на стеклянные подложки размером 48×58мм. По данным рентгеноструктурного анализа пленки обладали однородностью, и в них не было обнаружено поликристаллических зерен. Удельное электрическое сопротивление пленок SiC превышало значение 10 Ком/М.

Химико-механические испытания пленок показали, что они относятся к самой прочной нулевой группе механической прочности (ОСТЗ-1901-85). Так покрытие из SiC на стекле выдержало истирающую нагрузку резинового наконечника, обернутого батистом при прижимающем усилии 220гр-3500 оборотов (при характеристике 3000 оборотов). Только сетка из нержавеющей стали начала оставлять царапины на покрытии после 150 оборотов истирающей нагрузки.

Несмотря на хорошую химическую стойкость пленки SiC по отношению к азотной и соляной кислотам, при испытании плавиковой кислотой происходило чисто механическое разрушение слоя (без растворения) через процесс вспучивания, который возникал вследствие взаимодействия HF со стеклом через поры в SiC.

В докладе также обсуждаются возможные пути снижения пористости и повышения светопропускания пленок.

1. Карачинов В.А. Способ резки объемных монокристаллов карбида кремния. Патент на изобретение №2202135, 10.04.2003 г.

2. Карачинов В.А. Отрицательные кристаллы карбида кремния. ЖТФ, 2002, т.72, в.4, с.60-65

АВТОКОЛЕБАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

А.А. Мокеев, Ан.А. Мокеев

Частная лаборатория, Витебск; АО Тригон, Москва.

Самопроизвольная поляризация P_s и упругость мягкой подрешетки кристалла сегнетоэлектрика при нагревании до температуры фазового перехода T_t релаксационно распадаются благодаря положительной обратной связи между поляризацией P и полем Лоренца-Вейсса напряженности $E_l = P/\epsilon_0$ гл. Вместе с P распадается деполяризующее поле напряженности $E_l = -P/\epsilon_0$ гд [1], что вызывает уменьшение температуры $T_t(E_d)$ фазового перехода и смену распада P ее ростом. При температуре T близкой к T_t возникают автоколебания поляризации и связанной с ней деформации согласно уравнению движения

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + (g - f \cdot (X - X_1)) \frac{dX}{dt} + [A \cdot (X - X_2) + G \cdot X] \cdot \exp(W \cdot (X_1 - X)\tau) + BX \cdot \exp(\nu(T - T_c)\tau) = 0,$$

в котором релаксация поляризации с обратной связью при малых поляризациях $P < P_s$, меньших самопроизвольной P_s , выражается отри-

цательным затуханием, а при $P > P_s$ - положительным. Устанавливается амплитуда автоколебаний около равновесной P_s .

Исследование решения уравнения (1) методом кусочной линеаризации и точечных отображений [2] показывают, что существует предельный цикл, то есть установившиеся автоколебания поляризации.

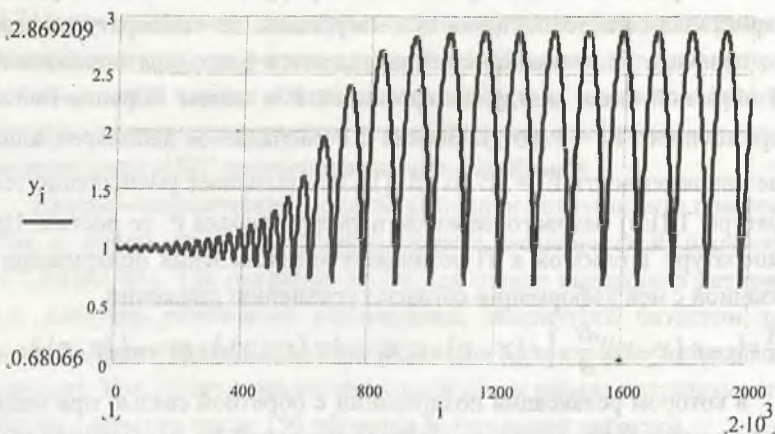
При малых поляризациях электроупругость кристалла велика, так что движение P подобно отскоку упругого шара от твердой горизонтальной поверхности. При больших $P > P_0$ она релаксирует со средним временем релаксации τ , распадаясь при фазовом переходе.

При малых амплитудах "траектория" ее движения становится близкой к отрезку синусоиды.

Раскачивание автоколебаний происходит на высокой частоте, с увеличением амплитуды частота убывает. Движение поляризации пульсационное с убывающей частотой, подобное подскокам упругого шара на твердой горизонтальной поверхности.

В кристаллах с малой электроупругостью автоколебания почти релаксационные.

Численное решение методом Рунге-Кутты дает осциллограммы установления автоколебаний, согласующиеся с качественным исследованием



1. Мокеев А.А., Мокеев Ан.А. Труды V международной конференции " Кристаллы: рост, свойства, применение". г. Александров, ВНИИСИМС, 2001.
2. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М. ГИФМЛ. 1959.
3. Мокеев А.А. www.avtoferelrheo.narod.ru

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА МАТРИЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ И В СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ С КМС НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ ЦЕРИЯ

**Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев,
В.В. Попов, Ю.М. Байков, В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов,
Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис
ФТИ РАН, Санкт-Петербург**

Ранее авторами настоящей работы [1] методом прямого ВЧ плавления в холодном тигле (ХТ) впервые осуществлён успешный синтез низкоомных сплавов системы $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, обладающих эффектом колоссального магнитного сопротивления (КМС). Последующее изучение показало, что практически однофазные сплавы со структурой перовскита можно получить при $x = 0,6 - 1$. В не отожжённых сплавах с $x = 0,5$ и $0,33$, обладающих эффектом КМС, основной (90 и 70% соответственно) является так же фаза со структурой перовскита. Содержание примесной фазы со структурой флюорита, диспергированной по всему объёму материала, увеличивается в процессе отжига до 15 и 50% соответственно и приводит к появлению гистерезисов в зависимостях $\rho(T)$. Этим же можно объяснить заниженные значения температуры Кюри (T_c) для сплавов $x = 0,5$ и $0,33$ по сравнению с ожидаемыми (310-340К) из зависимости T_c как функции ионного радиуса Ln^{+3} . Интегральная валентность церия, измеренная методом «смещения рентгеновских линий», равна 3,28 и 3,48 для не отожжённых сплавов и 3,31 и 3,56 - для отожжённых соответственно.

Одним из способов повышения доли Ce^{+3} и значений T_c может быть использование эффекта матричной стабилизации [2], а именно, частичное замещение церия в сплавах $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ ионом РЗМ с близким ионным радиусом и валентностью +3, например, празеодимом. Эксперименты показали: замещения при $x=0,2$ и $0,3$ [3] приводят к существенному снижению как содержания примесной фазы флюорита (с 30-50 до 15%), так и интегральной валентности церия с 3,48-3,56 до 3,36-3,29.

В настоящей работе изучено влияние на свойства сплавов $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ частичного замещения церия лантаном, неодимом, самарием и гадолинием. Сплавы приготавливались методом прямого ВЧ плавления в ХТ с последующим отжигом в окислительной (воздушной) атмосфере.

Замещение Ce на La и Nd, как и в случае с Pr, приводит у отожжённых сплавов для $x=0,2$ и $0,3$ (см. таблицу) к уменьшению концентрации фазы флюорита (с 50 до 15-30%) и резкому увеличению T_c до значений 300-360К, превышающих соответствующие величины для систем $\text{Ln}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), и близких к ожидаемым для состава $\text{Ce}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. Несмотря на присутствие примесной фазы флюорита гистерезисных явлений на зависимостях $\rho(T)$ не наблюдается как после первого, так и последующих многократных отжигах.

Исследования магнетосопротивления $\rho(0)-\rho(H)/\rho(0)$ показали, что при $T=300\text{K}$ наибольшим эффектом КМС (~30%, $H=27\text{кЭ}$) обладает сплав $\text{Ce}_{0,37}\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$. Замещение церия самарием и гадолинием, в отличие от лантана, празеодима и неодима, не приводит к повышению T_c .

Таким образом, синтез материалов методом прямого ВЧ плавления в холодном тигле и использование эффекта матричной стабилизации позволили оптимизировать основные свойства сплавов системы $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, а именно:

- существенно снизить концентрацию примесной фазы флюорита,
- понизить значение интегральной валентности церия,
- повысить температуру ферромагнитного перехода T_c

Таблица.

Свойства сплавов в системах $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$

Ln_x		Отжиг	Фазовый состав		T_c, K $\chi(T)$		T_m, K $\rho(T)$
Ln	x		Основная фаза	Основные примеси	Нач	Ок.	
La	0,2	-	П: $a=5,450 \text{ \AA}$; $b=5,492 \text{ \AA}$; $c=7,693 \text{ \AA}$	$\sim 25\% \Phi: a=5,416 \text{ \AA}$	355	290	165
		+	П: $a=5,455 \text{ \AA}$; $b=5,495 \text{ \AA}$; $c=7,692 \text{ \AA}$	$\sim 30\% \Phi: a=5,441 \text{ \AA}$	360	345	360
	0,3	-	П: $a=3,863 \text{ \AA}$; $c=3,894 \text{ \AA}$	$\sim 10\% \Phi: a=5,444 \text{ \AA}$	370	330	180
		+	П: $a=3,860 \text{ \AA}$; $c=3,891 \text{ \AA}$	$\sim 15\% \Phi: a=5,415 \text{ \AA}$	370	338	410
Pr	0,2	-	П: $a=3,837 \text{ \AA}$; $c=3,868 \text{ \AA}$	$\sim 15\% \Phi: a=5,423 \text{ \AA}$	318	275	190
		+	П: $a=3,828 \text{ \AA}$; $c=3,863 \text{ \AA}$	$\sim 20\% \Phi: a=5,416 \text{ \AA}$	329	305	345
	0,3	-	П: $a=3,862 \text{ \AA}$	$\sim 20\% \Phi: a=5,423 \text{ \AA}$	320	260	320
		+	П: $a=3,860 \text{ \AA}$	$\sim 20\% \Phi: a=5,410 \text{ \AA}$	290	250	335
Nd	0,2	-	Ромбич.П	$\sim 10\% \Phi: a=5,451 \text{ \AA}$	305	260	310
		+	Ромбич.П	$\sim 10\% \Phi: a=5,448 \text{ \AA}$	310	245	320
	0,3	-	Ромбич.П	$\sim 15\% \Phi: a=5,47 \text{ \AA}$	300	245	238
		+	Ромбич.П	$\sim 15\% \Phi: a=5,452 \text{ \AA}$	305	260	300
Sm	0,2	-	П: $a=3,859 \text{ \AA}$	$\sim 35\% \Phi: a=5,444 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс
		+	П: $a=3,855 \text{ \AA}$	$\sim 35\% \Phi: a=5,430 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс
	0,3	-	П: $a=3,863 \text{ \AA}$	$\sim 15\% \Phi: a=5,430 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс
		+	П: $a=5,447 \text{ \AA}$; $b=5,464 \text{ \AA}$; $c=7,699 \text{ \AA}$	$\sim 20\% \Phi: a=5,424 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс
Gd	0,2	-	П: $a=3,859 \text{ \AA}$	$\sim 10\% \Phi: a=5,415 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс
		+	П: $a=3,854 \text{ \AA}$	$\sim 15\% \Phi: a=5,422 \text{ \AA}$	Н	Н	Экс

Примечания: П - перовскит; Φ - флюорит; Экс – экспоненциальная зависимость $\rho(T)$; Н – магнитный переход до 77К не обнаружен.

Полученные результаты, по мнению авторов, позволяют ожидать проявления эффекта матричной стабилизации и в сплавах системы $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, приготовленных методом прямого ВЧ плавления. Так в не отожжённых сплавах состава $\text{La}_{0,65}\text{Ce}_{0,35}\text{MnO}_3$, основной фазой в кото-

рых является ромбический перовскит ($a=5,528\text{\AA}$, $b=7,672\text{\AA}$, $c=5,751\text{\AA}$, $a_0=3,936\text{\AA}$), а примесной (10-15%) – флюорит $a=5,44\text{\AA}$, интегральная валентность церия имеет значение $3,43\pm 0,03$. Отжиг приводит к значительному увеличению (до 40%) концентрации примесной фазы флюорита, уменьшению параметра решётки основной фазы перовскита до $a=3,903\text{\AA}$ и увеличению интегральной валентности церия до $3,70\pm 0,03$.

Температурные зависимости $\rho(T)$ в диапазоне 77-300К существенно различаются: экспоненциальная до отжига и с характерным максимумом $T_{\text{МАХ}}=250\text{К}$ (при переходе в ферромагнитное состояние) после отжига, что согласуется с данными для образцов, полученных по керамической технологии [5].

Отметим, что А. Каулем и др. [4] с использованием эпитаксиальной стабилизации, близкой по физической природе к методу матричной стабилизации, получены тонкие плёнки термодинамически нестабильных в объёмном состоянии сложных оксидов RNiO_3 ($R=\text{Pr, Nd, Sm, Gd}$).

Работа частично поддержана РФФИ, проект № 00-03-32476; INTAS-00-00728.

1. Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко, В.В. Попов. Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Александров, ВНИИСИМС, 1999, с.150-161.
2. Ю.Д. Перфильев. Российский химический журнал, 1998, т.42, №3, с.47-50.
3. Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев, В.В. Попов, Ю.М. Байков, В.А. Шабуров, А.Е. Совестьнов, Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис. Труды Международной школы-семинара «НМММ-18», М., 2002, с. 587-589.
4. А.Р. Кауль, М.А. Новожилков, А.А. Босак, А.А. Каменев, О.Ю. Горбенко, И.Э. Грабой. Тезисы докладов X Национальной конференции НКРК-2002, М, 2002, с.516.
5. J. R. Gebhardt, S. Roy and N. Ali. Journal of Applied Physics, v.85, n. 8, p.5390-5392

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГИПОФОСФИТОВ СОСТАВА $M(H_2PO_2)_2$, ГДЕ $M = Be, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$

М.И. Наумова, Д.Ю. Наумов, Н.В. Куратьева,
Н.В. Подберезская
ИНХ СО РАН, Новосибирск

Систематическое исследование строения безводных солей фосфорноватистой кислоты было начато нами в [1-4]. Цель настоящих исследований - выявление общих кристаллохимических закономерностей, позволяющих объяснить свойства соединений этого класса. Эти соединения находят широкое применение в промышленности. Относительно малое количество опубликованных данных о кристаллических структурах исследуемых соединений, вероятно, связано с трудностями получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. В тоже время методы синтеза соединений достаточно просты и представляют собой реакции взаимодействия оксидов или гидроксидов (сульфатов) соответствующих металлов с фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 (ее кальциевой или бариевой солями). Полученные такими способами соли, обычно мелкокристалличны. Исследование их строения возможно косвенными - спектроскопическими и рентгенографическим - методами, которые не дают полного представления о способах координации полифункционального тетраэдрического гипофосфит-аниона. Имея две кислородные вершины, тетраэдры $H_2PO_2^-$ могут несколькими способами присоединяться к металлу: монодентатно, бидентатно, выполняя роль мостика. Максимально возможная степень координации, реализуемая в структурах соединений металлов I группы - тетрадентатно-мостиковая, то есть каждый атом кислорода координирован двумя металлами. Две взаимно перпендикулярные плоскости тетраэдра $P(H_2)$ и $P(O_2)$ и их взаимная ориентация в пространстве кристалла создают дополнительные возможности для создания окружения катионов и образования наиболее коротких трансля-

ций. Однозначность решения в каждом конкретном случае принадлежит рентгеноструктурному анализу.

Нами синтезированы соединения, получены монокристаллы и проведено определение кристаллических структур безводных гипофосфитов металлов II группы: Be(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II); а также Cd(II) и Pb(II). Рост кристаллов проводился из водных растворов гипофосфитов соответствующих металлов, предварительно полученных из их карбонатов и фосфорноватистой кислоты. Дегидратация гексагидрата гипофосфита Mg(II) привела к рентгеноаморфному образцу гипофосфита Mg, поэтому его структуру установить не удалось.

Экспериментальный материал для определения кристаллических структур полученных соединений выполнен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Eпraf-Nonius CAD-4 с использованием MoK α ($\lambda=0.71073$ Å) излучения и графитового монохроматора [5]. Съемку проводили при температуре 293 К. Параметры элементарной ячейки уточнены по 24 рефлексам (с учетом Фриделевских эквивалентов). Сведения о симметрии кристаллов, параметрах элементарных ячеек, их объемах и плотности приведены в таблице.

Подобие линейных характеристик элементарных ячеек исследованных соединений двухзарядных металлов, исключая Be, свидетельствуют о близости структурных мотивов с изменением типа координационного окружения и ортогонализации элементарных ячеек для более крупных по размеру Sr, Ba, Pb

Рентгеноструктурные исследования позволили установить функциональную роль гипофосфит-ионов в организации координационного окружения катионов, определить координационные числа (КЧ), форму полиэдра и расстояние М-О. Окружение анионов катионами также проанализировано для всех соединений.

Выявлены подсистемы упаковок металлов и центров анионов, проведено сопоставление их для исследованных структур М(II) и М(I).

Проанализированы общие способы организации структур, выявлены типы химических связей ближайшего окружения катионов и организации упаковок в целом. Найдены общие структурообразующие

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $H_xLi_{1-x}NbO_3$ СЛОЕВ

Д.И. Шевцов, И.С. Азанова, И.Е. Калабин, В.В. Атучин, А.Б. Волынцев, И.Ф. Тайсин
ОАО ПН ППК, ПГУ, Пермь; ИФП СО РАН, Новосибирск

Ключевые слова: ниобат лития, протонный обмен, волноводы.

На основе изучения изменения показателя преломления Δn_c и кривых рентгеновского дифракционного отражения волноводных слоев $H_xLi_{1-x}NbO_3$ при закалке $T=200^\circ\text{C}$ впервые подтверждена обратимость фазовых переходах между метастабильными и равновесным при $T=20^\circ\text{C}$ состояниями.

Введение

Протонообменные слои и каналы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ на поверхности монокристалльных подложек ниобата лития являются базовыми структурами для изготовления ряда интегрально-оптических компонентов. Однако перспективы применения данной технологии определяются стабильностью и воспроизводимостью оптических параметров этих слоев. При исследовании протонообменных слоев методами рентгеновской дифракции и модовой спектроскопии было обнаружено формирование семи различных кристаллических равновесных фаз твердого раствора $H_xLi_{1-x}NbO_3$ [1-5], отличных от определенных в [6] для порошка. В работах [7-9] методами модовой спектроскопии и ИК-спектроскопии было показано существование в широком концентрационном диапазоне метастабильных фаз в $H_xLi_{1-x}MO_3$ ($M=Nb, Ta$) слоях. В работах [1,3] обнаружено изменение кристаллической структуры протонообменных слоев после кратковременных отжигов. Однако систематического изучения метастабильных фаз методами рентгеновской дифракции проведено не было. Поэтому целью данной работы является изучение структурных и оптических свойств $H_xLi_{1-x}NbO_3$ волноводных слоев с $\Delta n_c \approx 0,12$ при обратимых фазовых переходах между высо-

котемпературными (метастабильными) состояниями и равновесным состоянием при $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Эксперимент

Слои $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ были сформированы на Z-срезе (001) ниобата лития конгруэнтного состава протонным обменом в бензойной кислоте при $T=240^\circ\text{C}$ в течение 11,5 часов. Затем слои были подвергнуты циклическому набору термообработок при $T=200^\circ\text{C}$, 10 мин и скоростью охлаждения (закалка) $\approx 100^\circ\text{C}/\text{мин}$ и при $T=80\div 100^\circ\text{C}$, 6÷8 часов с медленным охлаждением (релаксация) $\approx 0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Термообработка проводилась на воздухе, точность поддержания и измерения температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Непосредственно после каждой термообработки образца проводили измерение структурных и оптических параметров протонообменного слоя. За начальное состояние образца принято состояние (1), полученное отжигом при $T=80^\circ\text{C}$, 8 часов и охлаждением $\approx 0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$ (релаксация). Измерение эффективных показателей мод N_m с точностью $\pm 0,0002$ на $\lambda=0,633$ мкм. Профили Δn_e по глубине слоя восстанавливались по набору N_m обратным ВКБ-методом [10]. Относительное изменение периода c кристаллической решетки вдоль направления [001] $\delta c = \Delta c/c$ в $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ слоях определялось по рентгеновским кривым дифракционного отражения (кривым качания), полученным с помощью двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (излучение Co K_β , монохроматор Si (111)), угловое разрешение $1''$. Связь δc с угловым положением максимума дифракционного отражения от легированного слоя относительно максимума дифракционного отражения от подложки $\Delta\theta$ дается формулой Вульфа-Брэгга в дифференциальной форме: $\delta c = -\Delta\theta c \operatorname{tg}\theta$, где θ – Брэгговский угол отражения от кристаллической плоскости (001) подложки.

Обсуждение результатов эксперимента

После проведения закалки наблюдались скачкообразное увеличение необыкновенного показателя преломления на поверхности слоя $\Delta n_e(0)$ на $\approx 0,01$ и заметное смещение дифракционного максимума отражения от волноводного $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ слоя на $\approx 40''$, что соответствует

изменению δc на $0,5 \cdot 10^{-3}$. Причем эти изменения параметра кристаллической решетки оказались обратимыми.

Анализ полученного набора кривых качаний позволил выделить три характерных дифракционных максимума, соответствующих определенным углам брэгговского отражения, что указывает на существование трех фаз, одна из которых является равновесной при $T=20^\circ\text{C}$. Четкая дискретизация этих максимумов отражения, говорит о том, что такие обратимые фазовые переходы, сопровождающиеся существенными относительными изменениями периода решетки, являются переходами первого рода. Происходит определенное конфигурационное перераспределение ионов в кристаллической решетке данного твердого раствора, которое, вероятнее всего, обусловлено позиционным перераспределением протонов в кристаллической решетке, ввиду их наибольшей подвижности (обладают наименьшим ионным радиусом, ввиду частичной потери связанного с ними электрона).

Используя данные, опубликованные в [11], был оценен вклад упругооптического эффекта в приращение показателя преломления. Полученная оценка согласуется с измеренным увеличением приращения необыкновенного показателя преломления при переходе из равновесного состояния в метастабильное.

Заключение

Впервые было проведено целенаправленное изучение вариации структурных и оптических параметров протонообменного слоя при фазовых переходах между метастабильными и равновесным при $T=20^\circ\text{C}$ состояниями. Подтверждена обратимость таких переходов методами рентгеновской дифрактометрии. Закалки при $T=200^\circ\text{C}$ помимо скачков приращения показателя преломления приводят к значительным изменениям параметра кристаллической решетки. Изменение параметра решетки обусловлено конфигурационной перестройкой подрешетки протонов в различных вариациях упорядоченного твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Наличие протонов в кристаллической решетке существенно меняет чувствительность данного монокристалла к температурным воздействиям.

1. Yu.N.Korkishko, V.A.Fedorov, M.P.De Micheli, *Electr. Lett.*, V. 31, N. 18, 1603-1604, 1995.
2. Yu.N.Korkishko, V.A.Fedorov, *IEEE J. Of Select. Topics In Quant. Electr.*, 2, 2, 187-196, 1996.
3. Yu.N.Korkishko, V.A.Fedorov, M.P.De Micheli, P. Baldi, K. El Hadi, A. Leycuras, *Appl. Opt.* 35, 36, 7056-7060, 1996.
4. Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров, *Кристаллография*, 44, 2, 271-280, 1999.
5. J. Rams, F. Agullo-Rueda, J.M. Cabrera, *Appl. Phys. Lett.* 71 (23), 8, 3356-3358, 1997.
6. Rice C.E., *J. Sol. State Chem.* 64, 188-199, 1986.
7. В.В.Атучин, К.К.Зилинг, Д.В. Ибрагимов, И. Саватинова, *Автометрия*, 1, 99-103, 2000.
8. V.V. Atuchin, D. Dimova-Malinovska, T.I. Grigorieva, I.E. Kalabin, I. Savatinova, I. Savova, E.V. Spesivtsev, S. Tonchev, C.C. Ziling, *Appl. Phys. B* 73, 559-563, 2001.
9. L. Kovács, K. Polgárand and R. Capelletty, *Cryst. Latt. Defected Amorph. Mat.* 10, 143, 1987.
10. Е.А. Колосовский, Д.В. Петров, А.В. Царев, *Квант. электроника*, 8, 12, 2557-2568, 1981.
11. L.P. Avakyants, D.F. Kiselev, N.N. Shchitkov, *Sov. Phys.-Solid State*, 18, 899-901, 1976.

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБЛУЧЕНИЮ И НАВОДОРОЖИВАНИЮ

**А.А. Ботаки, В.Л. Ульянов, А.И. Медовой
ТПУ, Томск; РАЕН, Москва**

Современные экспериментальные исследования механических свойств подвергнутых радиационному воздействию кристаллических диэлектриков определяются проблемами радиационной физики кристаллов. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании

довании (используя резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора [1]) упругих (модулей упругости) и акустических (скоростей распространения упругих волн и декремента затухающих колебаний) характеристик ионных кристаллов со структурой решетки типа NaCl (как модельных кристаллов), керамических линейных диэлектриков и пьезокерамики (нелинейного диэлектрика) на основе оксидных твердых растворов цирконата и титаната свинца после радиационного облучения и наводороживания.

Механизмы взаимодействия ультразвуковых упругих волн с дислокациями в ионных кристаллах, определяют дислокационное внутреннее трение, описываемое зависимостью логарифмического декремента затухающих колебаний δ от амплитуды относительной деформации ϵ . При малых амплитудах напряжений акустических волн основной вклад во внутреннее трение вносят дислокационные механизмы затухания ультразвука. В основе этих механизмов при радиационном воздействии лежат процессы влияния радиационных дефектов на перемещение дислокаций в пластически деформированных кристаллах.

Пластически деформированные образцы из монокристаллов NaCl, NaBr, KCl, KBr подвергались облучению рентгеновскими лучами на установке УРС-70 (катод медный, $U_a = 50$ кВ, $I_a = 10$ мА, время облучения $t_{обл} = 3$ ч); гамма-квантами – на установке ^{60}Co (с энергией $E_\gamma = 1,25$ МэВ, поглощенная доза $D_{погл} = 1,7$ МДж/кг, $t_{обл} = 10$ ч); низкоэнергетическими электронами – на линейном ускорителе У-10 ($E_{эл} = 2$ МэВ, $D_{погл} = 0,12 \dots 1,4$ МДж/кг) при $T = 295$ К. Получены амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения $\delta(\epsilon)$ в ионных кристаллах разной степени чистоты после радиационного воздействия. Было установлено, что критическая амплитуда ϵ_i , разделяющая области амплитудно-независимого (АНВТ) и амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ) тем больше, чем выше общая концентрация примесей в кристалле. После радиационного воздействия ϵ_i смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении ВТ. В логарифмическом масштабе в области АЗВТ зависимости $\delta_n(\epsilon^*) = \delta_n(\epsilon - \epsilon_i)$

оказываются линейными и, следовательно, зависимости $\delta_n(\epsilon^*) \sim (\epsilon^*)^n$ являются степенными как для необлученных, так и облученных кристаллов. Показатель степени n с температурой практически не изменяется, но увеличивается после радиационного воздействия. Возрастание параметра n связано с увеличением концентрации стопоров на дислокационной линии. Было установлено, что вид функции $N(L)$ степенной $N(L) \sim L^{-(n+4)}$ для всех облученных кристаллов. Причем значения энергии связи дислокации с закрепляющими ее центрами N_0 увеличиваются с ростом дозы (времени) облучения. Увеличение N_0 связано с изменением типа стопора дислокации после облучения. Вследствие воздействия излучения на монокристаллы с решеткой типа NaCl происходит радиационно-стимулированная перестройка точечных дефектов как в ядре дислокаций, так и в дислокационной атмосфере, приводящая к появлению новых (дополнительных) стопоров дислокаций, а также к изменению их природы. При этом новые стопоры способствуют более сильному закреплению дислокаций. На основании анализа механизмов образования радиационных дефектов в катионной и анионной подрешетках кристаллов [2] были высказаны предположения: 1) в необлученных кристаллах центрами торможения дислокаций являются примесно-вакансионные диполи (анизотропные центры торможения); 2) при рентгеновском и гамма облучении в качестве центров торможения дислокаций выступают междоузельные молекулы галогена и их комплексы; 3) при электронном облучении такими центрами торможения могут выступать дивакансии (шоттковские пары) и их комплексы.

Амплитудные зависимости ВТ в исследованных кристаллах после наводороживания (в течение часа при $T = 295$ К и $p = 0,1$ Тор) аналогичны вышеописанному. Водород (как примесь) группируется преимущественно в дислокационной атмосфере. В качестве центров торможения дислокаций в наводороженных ионных кристаллах могут выступать водород-галогенные центры типа (HCl_2) аса-центры [2]. Оценка энергии связи дает $N_0 \approx 1,2$ эВ. Коэффициент диффузии водорода вдоль дислокации больше коэффициента диффузии водорода в объеме кристалла. Высказано предположение: рентгеновское излуче-

ние стимулирует переход водорода из атмосферы в область дислокационного ядра с последующей его диффузией вдоль дислокаций: это приводит к перестройке дислокаций в плоскостях скольжения и появлению сигналов акустической эмиссии (АЭ), соответствующих этой перестройке.

Были проведены исследования акустических характеристик высокоглиноземистых (марок МК, ГБ-7) и стеатитовых (марок СК-1, СНЦ) керамических диэлектриков после радиационного воздействия (нейтронное облучение с флюенсом нейтронов $\Phi_1 = 1,20 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ и $\Phi_2 = 1,73 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$; плотность потока нейтронов составляла $2,0 \cdot 10^{17}$ нейтрон/м²·с). Установлено, что у всех керамических диэлектриков скорости упругих волн монотонно убывают с ростом флюенса нейтронов (например, для МК скорость продольных волн v_1 для необлученной керамики была 9882 м/с, скорость поперечных волн $v_2 = 5890$ м/с, то при $\Phi = \Phi_2$ $v_1 = 9632$ м/с и $v_2 = 5720$ м/с). Наименьшие изменения скоростей волн вследствие облучения испытывает керамика марки МК (с наибольшим содержанием в кристаллофазе Al_2O_3). Уровень затухания ультразвуковых упругих волн уменьшается с увеличением флюенса нейтронов. Логарифмический декремент затухания лежит в пределах $(2,0 \dots 4,5) \cdot 10^{-4}$ для керамики марки МК; $(3,5 \dots 4,0) \cdot 10^{-4}$ для керамики марки ГБ-7.

Проведены исследования концентрационных зависимостей акустических характеристик неполяризованной керамики системы $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$; $46 \leq x \leq 60$) вблизи (как со стороны тетрагональной Т-фазы, так со стороны ромбической R-фазы) и на границе и внутри (R-T)-фазы (области морфотропного фазового перехода (МФП) после рентгеновского облучения. Установлено, что на границах (Т-R) области наблюдаются два максимума декремента затухающих колебаний упругих волн, а внутри (Т-R) области – один максимум δ , приходящийся приблизительно на середину области морфотропного фазового перехода. При этом высота пика ВТ со стороны R-фазы больше, чем со стороны Т-фазы. Механизм затухания ультразвуковых упругих волн в исследованных материалах связан с взаимо-

действием волн с подвижными (“вибрирующими”) доменными стенками разной ориентации (в Т- фазе это 180° – и 90° – ные домены, а в R- фазе – 180° -, 109° - и 71° - ные домены) [3]. Вклад различных доменов со стороны Т- и R - фаз в декремент затухания определяет разную высоту δ – пиков в области границ этих фаз с (Т-R) областью. Внутри МФП наличие областей с различной кристаллографической симметрией приводит к ограничению подвижности доменных стенок разной ориентации и соответствующему уменьшению затухания ультразвуковых волн в этой области и появлению минимума декремента затухания. Радиационное воздействие уменьшает высоты пиков на границах (Т-R)-области. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при облучении подвижность доменных стенок уменьшается.

1. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск:Изд-е СТТ, 2001. – 226 с.
2. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. – 268 с.
3. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. Сегнетоэлектрики и анти-сегнето электрики. – Л.: Наука, 1971. – 476 с.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiV_3O_5 , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ ФЛЮСОВ

**Н.А. Пыльнева, А.М. Юркин, Н.Л. Циркина, А.П. Василенко,
А.В. Колесников, Е.М. Труханов, В.В. Атучин, И.И. Зубринов,
В.К. Сапожников, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев**
ИМИП СО РАН; ИФП СО РАН; ИАиЭ СО РАН, Новосибирск

Триборат лития LiV_3O_5 (LVO) в настоящее время широко применяется для генерации гармоник лазерного излучения в видимой и ультрафиолетовой области спектра, а также для параметрической ге-

нерации с широкополосной перестройкой длины волны. Реальные условия использования данного материала, а именно, высокая плотность мощности излучения накачки, необходимость поддержания условий фазового синхронизма при рабочих апертурах до 1см^2 и длинах элементов до 2см и максимально возможная долговечность приборов налагают чрезвычайно жесткие требования к геометрическим размерам и дефектной структуре кристаллов LBO. Традиционно используемые ростовые среды на основе избытка V_2O_3 не обеспечивают необходимого качества и размеров кристаллов ввиду высокой вязкости и узкой зоны кристаллизации. В данной работе исследована дефектная структура и некоторые физические характеристики кристаллов LBO, выращенных из раствора в расплаве молибдатов. Данная ростовая среда обладает низкой вязкостью при температурах выращивания, что позволяет избежать захвата частиц растворителя в кристалл. Особенностью примененной технологии роста является отсутствие вращения и вытягивания кристалла, в результате чего кристаллы LBO имеют совершенную огранку.

Структура макродефектов в кристалле LBO исследовалась методами рентгеновской топографии на просвет и отражение. Для получения максимально полного представления о пространственном распределении дефектов была вырезана пластина (100) среза через подзатравленную зону кристалла. Топограммы на просвет были зафиксированы для рефлексов (004) и (060) по методу Ланга с использованием Mo K_α излучения ($\lambda=0.709\text{\AA}$), полученного с помощью однокристалльного Si (001) монохроматора. Топограммы на отражение были получены для рефлекса (600) с применением Cu K_α излучения ($\lambda=1.541\text{\AA}$) после двухкристалльного монохроматора. Обнаружены следующие основные типы дефектов: границы секторов роста, дислокации и сегрегационные полосы. Установлено пространственное расположение межсекториальных границ. Определены типы наблюдаемых дислокаций и оценена их средняя плотность, не превышающая 30шт/см^2 . Показано, что подавляющее большинство дислокаций было создано в зоне зарождения кристалла и при дальнейшем росте генерации новых дислокаций не происходило. Рассмотрены особенности распределения сегрегацион-

ных полос, формирующихся на заключительных стадиях роста кристалла.

С использованием оригинального интерференционного акустооптического метода измерены скорости звуковых волн в кристалле LBO в зависимости от кристаллографического направления. На основе полученных данных определены наборы упругих и упругооптических коэффициентов данного материала. Произведено сопоставление полученных параметров LBO с аналогичными характеристиками других боратов.

Спектры комбинационного рассеяния света в выращенном кристалле LBO были измерены для геометрий рассеяния $c(bc)a$, $b(ca)c$, $b(ab)a$, $b(cc)a$ в спектральном диапазоне $10-1710 \text{ см}^{-1}$ на двухрешеточном спектрометре ДФС-24 при возбуждении длиной волны света 514.5 нм аргонового лазера (150 мВт). Полученные спектры частот фоновых линий и их относительные интенсивности хорошо согласуются с литературными данными.

ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА ИОННЫХ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В.Н. Беломестных, В.Л. Ульянов, В.В. Ульянов
ТПУ; ТГУ, Томск

Параметр Грюнайзена γ является мерой ангармоничности сил, действующих между частицами кристалла, определяет целый ряд важных физических процессов (тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звуковых волн), входит в уравнение состояния и отражает особенности фонового спектра кристалла [1]. В связи с этим сведения о параметре Грюнайзена представляют безусловный интерес при изучении динамики кристаллических решеток. В уравнении состояния

$$p = -\frac{\partial U_0}{\partial V} + \gamma \frac{U_D}{V} \quad (1)$$

параметр Грюнрайзена определяется выражением

$$\gamma = -\frac{d \ln \Theta_D}{dV} = -\frac{V}{\Theta_D} \cdot \frac{d\Theta_D}{dV} \quad (2)$$

где p – давление, V – объем, U_0 и U_D – соответственно внутренние энергии при $T = 0$ К и температуре Дебая Θ_D . Поскольку Θ_D может быть определена через упругие и тепловые характеристики кристалла, то параметр γ оказывается связанным с изотермическим объемным модулем всестороннего сжатия B^T , температурным коэффициентом объемного расширения β , удельной теплоемкостью при постоянном объеме C_V и плотностью ρ [1]:

$$\gamma = \frac{\beta B^T}{\rho C_V} \quad (3)$$

В физической акустике кристаллов экспериментально наиболее надежно определяется адиабатический модуль всестороннего сжатия B^S , модуль сдвига G и удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p . Поэтому в формуле (3) можно использовать эти параметры кристалла, предполагая справедливость соотношения $B^S / B^T = C_p / C_V$. В этом случае, используя связь между упругими и акустическими характеристиками кристалла $\rho \vartheta_l^2 = B^S + 4G/3$ и $\rho \vartheta_t^2 = G$, можно получить соотношение между параметром Грюнрайзена и скоростями распространения продольных ϑ_l и поперечных ϑ_t упругих волн в пространственно неограниченной упругой среде в виде:

$$\gamma = \frac{\beta}{C_p} (\vartheta_l^2 - \frac{4}{3} \vartheta_t^2) \quad (4)$$

Цель настоящей работы состояла в определении постоянной Грюнайзена для ионных и ионно-молекулярных кристаллов, используя экспериментальные данные по тепловым и акустическим свойствам этих кристаллов, полученные авторами [2-4].

В табл. 1 приведены вычисленные по (4) средние значения параметра Грюнайзена γ для различных групп солей щелочных металлов при стандартных условиях (температура $T = 295$ К, давление $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па): фторидов (анион F^-), хлоридов (Cl^-), бромидов (Br^-), йодидов (I^-), азидов (N_3^-), нитритов (NO_2^-), нитратов (NO_3^-), хлоратов (ClO_3^-), броматов (BrO_3^-), йодатов (IO_3^-), перхлоратов (ClO_4^-), перйодатов (IO_4^-).

Таблица 1.

Средние значения параметра Грюнайзена для соединений щелочных металлов

Группа соединений	Параметр Грюнайзена	Группа соединений	Параметр Грюнайзена	Группа соединений	Параметр Грюнайзена
Фториды	1,48	азиды	1,76	Хлораты	1,68
Хлориды	1,53	нитриты	1,50	Перхлораты	1,72
Бромиды	1,59	нитраты	1,79	Йодаты	1,74
Йодиды	1,56	броматы	1,20	Перйодаты	1,77

В [5] приведены вычисленные по трем различным формулам параметра Грюнайзена для 16 галогенидов щелочных металлов и получены соответственно следующие средние значения γ : 2,40 ; 2,07 и 1,74. Сравнение вычисленных по формуле (4) параметров Грюнайзена с экспериментальными данными (1,53 и 1,73 [2,5]) указывает на их удовлетворительное согласие. Наибольшее отклонение от эксперимента наблюдается для броматов щелочных металлов. По-видимому, присутствие атома брома в кристалле оказывает существенное влияние на его ангармонизм. Для азиды натрия NaN_3 параметр $\gamma = 2,75$, что существенно больше значений γ у его соседей: для

$LiN_3, \gamma = 1,77; KN_3, \gamma = 1,74$. Завышенное значение γ для азида натрия связано с тем, что в этом азиде имеет место полиморфное превращение (при $T_c \approx 19^\circ C$) [3,4]. Структурная перестройка в NaN_3 приводит к усилению ангармонизма в нем. Из табл.1 для сложных оксидов следует, что присоединение третьего атома кислорода к имеющимся двум другим атомам ($NO_2 \rightarrow NO_3, ClO_3 \rightarrow ClO_4, IO_3 \rightarrow IO_4$) также приводит к возрастанию ангармоничности сил связи в решетках таких соединений.

В табл.2 представлено изменение параметров Грюнайзена в ионных и ионно-молекулярных кристаллах в зависимости от типа катиона.

Таблица 2.

Средние значения параметра Грюнайзена γ для галогенидов (числитель) и галогенатов и пергалогенатов (знаменатель) металлов и аммония

Катион	γ	Катион	γ	Катион	γ
Литий	1,42	рубидий	1,75	Галлий	1,94
	1,46		1,82		1,98
Натрий	1,48	цезий	1,41	Серебро	2,71
	1,54		1,67		2,74
Калий	1,62	аммоний	1,89	Медь	2,54
	1,63		1,60		2,58

В ряду щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) последовательное увеличение параметра γ нарушается при переходе от солей рубидия к солям цезия. Можно предположить, что это обусловлено сменой типа решетки ($NaCl \rightarrow CsCl$). В подавляющем большинстве соединений с одним и тем же катионом ангармонизм возрастает при замене одноатомного аниона (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) на многоатомный ($N_3^-, NO_2^-, NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, IO_4^-$). В соединениях, содержащих ион аммония NH_4^+ , замена простого аниона на сложный уменьшает вели-

чину параметра Грюнайзена. Из данных табл.2 также следует, что ангармонизм существенно возрастает при переходе от соединений щелочных металлов к аналогичным соединениям тяжелых металлов (*Tl, Ag, Cu*). Особенно это характерно для солей серебра (возможно за счет повышенного поляризующего действия катиона серебра).

1. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
2. *Ботаки А.А., Воробьев А.А., Ульянов В.Л.* Радиационная физика ионных кристаллов. – М.: Атомиздат, 1980. – 208 с.
3. *Беломестных В.Н.* Физико-химическая акустика кристаллов. – Томск:Изд-е ТРОЦа,1998. – 183 с.
4. *Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л.* Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: Изд-во STT, 2001. – 226 с.
5. *Bansigir K.G.* Evaluation of the Gruneisen constant //J.Appl/Phys .- 1968. - V.39, N.8 .- P.4024 - 4026.

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ СОСТАВА $N_xLi_{1-x}MO_3$ ($M=Nb, Ta$)

**И.Е. Калабин, Т.И. Григорьева, Л.Д. Покровский, Д.В. Щеглов,
Д.В. Шевцов, В.В. Атучин
ИФП СО РАН, Новосибирск; ПГУ, Пермь**

Ниобат и танталат лития (LN, LT) на сегодняшний день являются одними из наиболее востребованных материалов для создания устройств интегральной оптики в силу присущих им эффектов, таких как акустооптический, электрооптический, нелинейные эффекты. На подложках LN, LT возможно создание как пассивных, так и активных оптических элементов – модуляторов, фазовращателей в волноводном

исполнении. До недавнего времени основной технологией получения волноводных слоев на подложках рассматриваемых материалов являлась диффузия титана. К преимуществам этой технологии следует отнести то, что оптические свойства полученных структур стабильны во времени. К недостаткам относится высокая температура процесса ($\sim 1000^\circ\text{C}$) близкая к температуре Кюри LN и заведомо превышающая температуру Кюри LT. Кроме того, при столь высокой температуре с поверхности кристалла происходит испарение Li_2O , что приводит к образованию дополнительного планарного волноводного слоя.

Альтернативной технологией получения волноводных слоев является протонный обмен, то есть частичное замещение ионов Li на ионы H при взаимодействии поверхности кристалла с расплавами некоторых органических кислот (в частности бензойной). Температуры этого процесса сравнительно невелики ($\sim 230\text{--}260^\circ\text{C}$) и лимитируются в основном температурой плавления и кипения органической кислоты. В результате реакции обмена вблизи поверхности кристалла образуется слой, представляющий собой набор соединений с общей химической формулой $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$ (H:LM, M=Nb, Ta). Такой слой обладает повышенным показателем преломления, а при низкой концентрации водорода — сравнительно высокими электрооптическими коэффициентами, селективен по поляризации света. Однако в работах [1-4] отмечена нестабильность показателя преломления во времени в зависимости от режимов охлаждения. Авторы [5-7] связывают данный эффект с процессами формирования и распада высокотемпературных, метастабильных при $T=20^\circ\text{C}$ фаз. Для H:LN фазовые переходы и изменения показателя преломления при формировании и распаде высокотемпературных фаз подробно изучены в [4, 6-9] для некоторых диапазонов концентрации водорода. Для H:LT подобные исследования проведены только для структур с большим содержанием водорода [7]. Другим объяснением нестабильности показателя преломления во времени может служить гипотеза о дегидратации волноводных слоев при длительном хранении при комнатной или близкой к ней температуре.

Кроме того остается слабо изученным влияние морфологии поверхности исходной подложки и преципитации на ней посторонних

фаз на качество получаемых волноводных структур, в частности на потери света.

В связи с вышеизложенным возникла необходимость исследования стабильности оптических свойств протоннообменных волноводов на ниобате лития в наиболее значимой области низкой концентрации водорода, изучения времени релаксации высокотемпературных фаз, проверки предположения о наличии дегидротации H:LN слоя при температурах, лежащих в диапазоне работы реальных интегральнооптических устройств. Более того, в данной работе рассмотрено изменение морфологии поверхности ниобата лития при проведении высокотемпературных отжигов, диффузии титана и протонного обмена.

Для нахождения высокотемпературных фаз в волноводных слоях состава $H_xLi_{1-x}MO_3$ ($M=Nb, Ta$) были применены термообработки образцов в интервале температур от 60 до 320°C с различными скоростями охлаждения [5]. В результате были установлены температурные границы фазовых переходов между равновесными фазами H:LM и соответствующими им высокотемпературными фазами. По этим данным построены разрезы фазовых диаграмм в координатах показателя преломления и температуры, включающий температурные интервалы фазовых переходов из равновесных в высокотемпературные фазы. В результате исследования кинетики релаксации показателя преломления было показано, что сформированная высокотемпературная фаза, соответствующая k_2 -фазе H:LN полностью распадается при комнатной температуре за время, близкое к 300 часам, а высокотемпературные фазы H:LT являются намного более долгоживущими и время их полураспада превышает 1500 часов.

Для образцов δ -фазы H:LT установлено, что при длительном выдерживании при температуре $\sim 65^\circ\text{C}$ не происходит изменения показателя преломления, то есть отсутствует дегидратация образца. В процессе проведения подобного эксперимента для образца α -фазы H:LT была обнаружена сложная топология межфазной граница между α - и β -фазами являющаяся еще одним возможным механизмом нестабильности оптических свойств.

После отжига при $T=980^{\circ}\text{C}$ в течении 9 часов было обнаружено террасирование поверхности подложки X-среза LN с характерной высотой ступени 0,24нм. Подобные эксперименты были описаны ранее в работах [10,11]. В работе [10] величина ступени на поверхности X-среза была оценена как 0,45нм, в [11] – 0,28нм. Нами было выдвинуто предположение, что величина 0,24нм соответствует двум плоскостям атомов кислорода в направлении (100), в то время как авторы [10] утверждают, что величина элементарной ступени соответствует расстоянию между А-плоскостями в направлении X. После диффузии титана морфология поверхности претерпела существенные изменения и атомная силовая микроскопия показала наличие структуры хаотически распределенных холмов с характерной высотой, близкой к толщине исходной пленки титана. Протонный обмен, напротив, не оказал на морфологию поверхности видимого влияния. Анализ диффракции электронов высоких энергий на отражение, проводимый на каждом технологическом шаге, показал лишь наличие фазы, соответствующей кристаллической структуре ниобата лития и отсутствие следов посторонних фаз. Полученный после двойного легирования титаном и водородом волновод поддерживал распространение света только одной поляризации, что весьма важно в некоторых приложениях.

1. *Maciak T.* // *Int. J. Optoelect.* 1992. V. 7. N 4. P. 557.
2. *Matthews P. J. and Mickelson A. R.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. N 11. P. 5310.
3. *Ahlfeldt H., Webjörn J., Laurell F. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. N 2. P. 717.
4. *Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al.* // *J. Lightwave Technol.* 1996. V. 14. N 3. P. 403.
5. *Ziling C. C., Atuchin V. V., Savatinova I. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997. V. 30. P. 2698.
6. *Savatinova I., Ziling C. C., and Atuchin V. V.* // *Opt. Mater.* 1999. V. 12. P. 157.
7. *Atuchin V. V., Savatinova I., and Ziling C. C.* // *Mater. Lett.* 2000. V. 46. P. 189.

8. *Atuchin V.V., Ziling C.C., Ibragimov D.V., and Savatinova I.* // Optoelect. Instrum. Data Proc. 2000 . N 1. P. 85.
9. *Savatinova I., Tonchev S., Liarokapis E., Armenise M.N., and Armenise M.* // Appl. Phys. 1999. V. A68. P. 483-487.
10. *G.H. Lee*, Optics Express, 10 (2002), No13, p.556.
11. *C.E. Goesling, K.K. Wong*, INSPEC, IEE, London, 2002, pp.353.

ОСОБЫЕ ВОЛНЫ В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

**О.Ю. Пикуль, К.А. Рудой, Б.И. Кидяров, П.Г. Пасько,
В.И. Строганов
ДВГУ ПС, Хабаровск**

Оптическая активность в кристаллах может быть объяснена за счет перекачки падающего на кристалл излучения в моду (волну гирации) – излучение, распространяющееся в том же направлении, что и падающее, но имеющее плоскость поляризации, перпендикулярную плоскости поляризации падающего излучения. Волна гирации (особая волна) рождается в оптически активном кристалле при воздействии падающей, например, обыкновенной волны и является необыкновенной волной, интенсивность которой при повороте кристалла периодически изменяется (осциллирует) и быстро уменьшается.

Рассмотрим возможный механизм появления такой необыкновенной волны. При попадании излучения на активный кристалл часть энергии падающей волны (обыкновенной) идет на раскачку электронов в направлении, перпендикулярном направлению поляризации падающего излучения (появляется волна поляризации). В свою очередь волна поляризации, распространяющаяся в кристалле с такой же скоростью, что и обыкновенная волна, возбуждает электромагнитную волну (необыкновенную), которая распространяется в кристалле со скоростью c/n_e . Из-за изменения разности фаз между обыкновенной и необыкновенной волнами при изменении угла θ (угол между оптиче-

ской осью кристалла и волновой нормалью) изменяются условия фазового синхронизма для взаимодействующих волн, что приводит к осцилляции интенсивности необыкновенной волны. Изменение оптической активности при отходе от оптической оси проявляется в том, что максимальная амплитуда волны гирации уменьшается с увеличением угла θ . При больших значениях угла θ интенсивность становится почти равной нулю.

Таким образом, вращение плоскости поляризации – это частный случай явления оптической активности, которое проявляется только при распространении излучения вдоль оптической оси кристалла и в направлениях, близких к ней. В действительности, данное явление заключается в возникновении в гиротропной среде электромагнитной волны (волны гирации), распространяющейся в том же направлении, что и падающая волна, но поляризованной перпендикулярно к поляризации падающей. То есть главенствующим в оптически активном кристалле является двулучепреломление, которое управляет возникающей в кристалле небольшой добавкой – волной гирации. Вдоль оптической оси волна гирации возрастает ($\Delta n=0$), что приводит к вращению плоскости поляризации. Вне оптической оси ($\Delta n \neq 0$) амплитуда волны гирации резко уменьшается, появляется эллиптичность выходящего излучения и малые осцилляции эллипса поляризации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДТГС, ОБЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

**В.В. Иванов, Е.А. Клевцова, Т.А. Маркова, В.В. Макаров,
С.И. Тютюнников, В.В. Ефимов
ТГУ, Тверь; ОИЯИ, Дубна**

Появление ускорителей сильноточных импульсных пучков электронов (СЭП) и мощных импульсных пучков ионов (МИП) создало

уникальную возможность получения новых видов воздействий концентрированных потоков энергии на материалы. Они включают одновременно радиационное, тепловое и механическое воздействия. Радиационно-стимулированные процессы имеют сложную физическую природу, связанную с особенностями трансформации и аккумуляции поглощенной энергии при коллективных сверхплотных возбуждениях электронной и атомной подсистем твердых тел. Авторами [1,2] были проведены спектроскопические исследования кристаллов ТГС, облученных импульсным пучком электронов. Ими же подробно рассматривалось влияние облучения на диэлектрические свойства кристаллов ТГС. Следует отметить, что работы, проводимые по модификации материала сильноточным импульсным пучком электронов, представляют огромный интерес как в фундаментальном, так и прикладном плане.

Целью настоящей работы является изучение процессов переполяризации кристаллов ДТГС, облученных сильноточным импульсным пучком электронов. В качестве основного метода исследования был выбран метод эффекта Баркгаузена. Обработка экспериментальных данных показала, что облучение кристаллов ДТГС сильноточным импульсным пучком электронов влияет на величину интегрального числа скачков Баркгаузена. С увеличением дозы облучения (от 0 до $150 \cdot 10^{15}$ электрон-см⁻²) кристаллов ДТГС интегральное число скачков Баркгаузена вначале растет, а при дальнейшем увеличении дозы приближается к значению необлученного кристалла. Выполнены исследования температурных зависимостей интегрального числа скачков Баркгаузена при различных дозах облучения.

1. В.В. Иванов, Е.А. Клевцова, С.И. Тютюнников, В.В. Ефимов. Процессы переключения в кристаллах ТГС, облученных сильноточным импульсным пучком электронов.// Сообщения ОИЯИ, 2002. 17 С.

2. V.V. Efimov, V.V. Ivanov, E.A. Klevtsova, N.N. Novikova, V.V. Sikolenko, S.I. Tiutiunnikov, E.A. Vinogradova, V.A. Yakovlev. Optical constant of the TGS single crystal irradiated by power pulsed electron beam.// Particles and nuclei, letters, 6[115]-2002, с. 65-71.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ В ОБЛАСТИ ОТ 33 ДО 58,5 % МОЛ. ОКСИДА КРЕМНИЯ

А. Б. Мешалкин, А. Б. Каплун
Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

Фазовые равновесия в системе оксид натрия - оксид кремния были исследованы в [1-3] методами закалки и термического анализа в области составов от 33,33 до 100 % мол. оксида кремния и были получены данные о существовании на фазовой диаграмме следующих соединений: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, которые плавятся конгруэнтно, и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, плавящееся инконгруэнтно. В [4] методом термического анализа по кривым нагрева были получены данные о том, что ортосиликат натрия ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) плавится конгруэнтно и также существует конгруэнтно плавящееся соединение $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. В [5] была исследована область составов богатых оксидом натрия, и показано, что соединение $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет нижнюю границу устойчивости. В [6] исследована фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_4\text{SiO}_4$, и определено существование соединений $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_4\text{SiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_4\text{SiO}_4$, плавящихся конгруэнтно.

Таким образом, из анализа литературных данных видно, что данные о фазовых равновесиях в системе оксид натрия - оксид кремния в области от орто- до метасиликата противоречивы.

Целью данной работы является получение новых надёжных экспериментальных данных о температуре ликвидуса бинарной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ в области от ортосиликата до метасиликата натрия. Также проведена оценка зависимости вязкости расплава от состава и температуры в данной системе.

Нами было проведено подробное исследование фазовых равновесий вблизи температуры ликвидуса данной системы на 39 составах в области концентраций от 33 до 58,5 мол. % SiO_2 .

Изучение фазовых превращений исследуемой системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибраци-

онный метод фазового анализа (ВФА, см. [7-11]) и метод термического анализа.

Для приготовления образцов системы оксид натрия - оксид кремния использовали Na_2CO_3 (квалификации ОСЧ. 6-4) и SiO_2 (квалификации хч.). Погрешность определения T_L с учетом температурных градиентов в расплаве и неточностей состава исследуемых образцов не превышала $\pm 4^\circ\text{C}$ и для соединений $\pm 2^\circ\text{C}$ [11].

Общий вид фазовой диаграммы, полученный в наших измерениях, достаточно хорошо согласуется с данными работ [4, 5]. Однако по нашим данным ортосиликат натрия ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) плавится incongruently при температуре 810°C , в отличие от указанного в [4,5] congruentного плавления при температуре 1083°C . В то же время необходимо отметить, что полученная нами температура ликвидуса образца состава, соответствующего ортосиликату натрия (980°C), очень близка к приведенной в [4] температуре фазового α - β перехода в $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (960°C). В [4] в качестве реактива использовали кварц с содержанием оксидов железа, алюминия и кальция до 0,12 % мол., что могло дать столь существенное различие в полученных температурах ликвидуса в этой области, хотя для других соединений температуры плавления достаточно хорошо совпадают.

В изученной области системы оксид натрия - оксид кремния, в наших опытах подтверждаются данные [4,5] о существовании в области составов между орто- и метасиликатом натрия congruently плавящегося при температуре 1107°C соединения с максимумом температуры ликвидуса на 41 % мол. оксида кремния. Это соединение имеет нижнюю границу температурной устойчивости при $\sim 800^\circ\text{C}$. Мы приняли, согласно [4,5], что это соединение имеет состав $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, и полученная в наших опытах температура плавления достаточно хорошо совпадает с данными [4,5] (1122 и 1124°C). Тепловой эффект при 800°C , относящийся к твердофазному образованию этого соединения из орто- и метасиликатов, на термограммах малозаметен, и обычно в опытах «маскируется» более сильным тепловым эффектом, связанным, по нашему мнению, с перитектическим разложением ортосиликата натрия при 810°C . При этом соединение $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, согласно нашим измерениям, имеет достаточно сильно смещённый относительно сте-

хиометрического состава 3:2 максимум температуры ликвидуса. Отметим также, что вид фазовой диаграммы в области составов 40...41 % SiO_2 , скорее всего, говорит о том, что соединение $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ образуют достаточно широкую область твердых растворов (что согласуется с данными [4]), и требует подтверждения другими независимыми методами, например, высокотемпературным рентгенофазовым анализом.

Соединение $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ образует эвтектику с метасиликатом натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ при температуре 1022°C и составе 45,1 % SiO_2 , что хорошо совпадает с данными [4]. Метасиликат натрия плавится конгруэнтно при 1093°C (1089°C [2,3] и 1088°C [4]). В области с содержанием оксида кремния больше 50% мол. на термограммах нагрева наблюдается сильный тепловой эффект при 834°C , относящийся к эвтектике между метасиликатом и дисиликатом натрия (837°C [2,3] и 840°C [4]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-02-16930.

1. Morey G.W., Bowen M.L. J. Phys. Chem. 1924, V. 28, p. 1167.
2. Kracek F.C. J. Phys. Chem. 1930, V. 34, p. 1583.
3. Kracek F.C. J. Amer. Chem. Soc. 1939, V. 61, p. 2863-2877.
4. D'Ans J., Loffler J. Z. Anorg. und Allg. Chem. 1930, Bd. 191, S. 1-85.
5. Loeffler J. Glastechn. Ber. 1969, Bd. 42, No 3, S. 92-96.
6. Дмитрук Б.Ф., Бугаенко В.В., Бильченко М.Н. ЖНХ, 1984, Т. 29, № 12, с.3174-3175.
7. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Неорганические материалы, 1999, Т. 35, № 11, с. 1349-1354.
8. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Неорганические материалы, 1999, Т. 35, № 11, с. 1355-1359.
9. Каплун А.Б., Meshalkin A.B. J. Crystal Growth, 2000, V. 209, Issue 4, p. 890-894.
10. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Ж. Неорганической химии, 2001, Т. 46, № 6, с. 1006-1012.
11. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Неорганические материалы, 1998, Т. 34, № 5, с. 595 - 597.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

П.П. Федоров, А.В. Шевченко, Л.М. Лопато,
Н.А. Панасова, В.В. Арбенина, А.М. Самарцев
ИК РАН; МИТХТ; ИОФ РАН, Москва
ИПМ НАН, Киев

Монокристаллы твердых растворов на основе ZrO_2 и HfO_2 , легированных оксидами редких земель, широко известны как фианиты. Информация о коэффициентах распределения в этих системах недостаточна. Детальные систематические исследования кривых фазовых равновесий твердое – жидкое в системах $HfO_2 - R_2O_3$ выполнены в работах [1-3], а в системах $ZrO_2 - R_2O_3$ в работе [4].

Коэффициенты распределения рассчитаны из фазовых диаграмм систем $(Zr,Hf)O_2 - R_2O_3$ методом модифицированной криоскопии [5]. Точки кривых ликвидуса, отвечающие кристаллизации кубического твердого раствора на основе высокотемпературных модификаций $(Zr,Hf)O_2$ в широком концентрационном интервале обрабатывали методом наименьших квадратов в виде полинома 3 порядка. При этом температура плавления ZrO_2 ($2700^\circ C$) и HfO_2 ($2800^\circ C$) фиксировалась путем придания этой точке десятикратного веса. Например, для системы $HfO_2 - Tb_2O_3$ получено уравнение

$$T = 3073.14 - 501.34x + 182.07x^2 - 483.89x^3 \quad (1),$$

где x – мольная доля Tb_2O_3 , причем расхождение измеренных и вычисленных температур не превышает 6 градусов.

Путем дифференцирования полученных уравнений для $x = 0$ определены значения тангенса наклона ликвидуса (депрессии) при бесконечно малом содержании примеси $(dT/dx)_{x=0} = m$. Используя уравнение Вант-Гоффа

$$m = [RT_0^2/\Delta H] (k - 1) \quad (2),$$

где ΔH и $T_0 = 3073$ К – теплота и температура плавления базового компонента, R - универсальная газовая постоянная, рассчитаны коэффициенты распределения k . Принимали для ZrO_2 $\Delta H = 20.8$ ккал/моль согласно [6]. Для HfO_2 было принято такое же значение $\Delta S_{\text{плавл.}} = 7$ кал/моль. град, как и для ZrO_2 .

Для иттриевой подгруппы получены разумные результаты для обеих групп систем, что свидетельствует о высокой точности эксперимента. Однако кривые солидуса на фазовых диаграммах не везде намечены правильно. Для системы $ZrO_2 - La_2O_3$ и ряда систем HfO_2 с РЗЭ цериевой группы экспериментальные данные по кривым ликвидуса не согласуются с использованными в расчете величинами температур и теплот плавления. При расчете получаются отрицательные значения коэффициентов распределения, не имеющие физического смысла, что может быть связано с заниженными значениями температуры ликвидуса.

Зависимость расчетных коэффициентов распределения от ионного радиуса РЗЭ хорошо описывается гауссианом. Для систем $ZrO_2 - R_2O_3$ ($R = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Sc$) и $HfO_2 - R_2O_3$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, Sc$) получены уравнения

$$k(r) = 2.35 \exp[-57.28(r-0.95)^2] \quad (3)$$

и

$$k(r) = 2.30 \exp[-175.58(r-0.9649)^2] \quad (4),$$

с коэффициентами корреляции 0.992 и 0.998, соответственно, где r – ионные радиусы РЗЭ по системе [7] для к.ч. 8. Эти уравнения имеют определенный физический смысл, следующий из энергетической теории изоморфизма [8].

Таблица.

**Коэффициенты распределения k R_2O_3 при кристаллизации
расплавов ZrO_2 и HfO_2**

R	R,A	k , расчет из фазовой диаграммы $ZrO_2-R_2O_3$	k^* (ZrO_2), расчет по уравнению (3)	k , расчет из фазовой диаграммы $HfO_2-R_2O_3$	k^* (HfO_2), расчет по уравнению (4)
La	1.201	-@	0.064	-@	0.00013
Nd	1.135		0.33	-@	0.014
Sm	1.104	0.63	0.60	-@	0.077
Gd	1.078	1.04	0.92	-@	0.245
Tb	1.063		1.13	0.43	0.425
Dy	1.048	1.38	1.36	0.62	0.68
Ho	1.034	1.55	1.57	0.72	0.995
Er	1.021	1.89	1.76	1.14	1.32
Tm	1.009		1.93	-	1.79
Yb	0.998	2.09	2.06	1.98	1.90
Lu	0.988		2.16	2.24	2.095
Sc	0.92	2.24	2.23	1.51	1.615
Y	1.032		1.62	0.86	1.04

-@ при расчете получены физически бессмысленные результаты

1. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Кирьякова И.Е. Неорг. матер. 20 1991(1984).
2. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В. Неорг. матер. 20 1862 (1984).
3. Шевченко А.В., Майстер И.М., Лопато Л.М. Неорг. матер. 23 1320(1987).
4. Rouanet A. Rev. Int. Hautes Temper. Refract. 1971. Т.8. No.2. P.161
5. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П. Высокочистые вещества. № 6, с 67. (1990).
6. Термические константы неорганических веществ. Справочник под ред Глушко.
7. Shannon R.D. Acta Cryst. A32 751 (1976).
8. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. Неорг. матер. 36, N 4, 484 (2000).

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ИЗ РАСПЛАВА

Т.Т. Басиев, В.В. Воронов, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов,
А.М. Самарцев, П.П. Федоров
ИЦЛМТ ИОФ РАН, Москва

Монокристаллы на основе фторидов щелочноземельных металлов флюоритовой структуры являются перспективными материалами для твердотельных лазеров и сцинтилляторов.

Монокристаллы флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Ba$, R – редкоземельные элементы, $x = 0.01 - 0.45$, выращены методом Бриджмена. Диаметр кристаллов 7 мм, длина 70 мм. Рост проводили во фторирующей атмосфере (CF_4) в графитовых тиглях с использованием графитового нагревателя сопротивления. Величина температурного градиента G составляла 35-100 К/см.

Для кристаллов характерно образование ячеистой субструктуры вследствие концентрационного переохлаждения. Для предотвращения этого явления величины скорости кристаллизации R подбирали в соответствии с критерием морфологической устойчивости фронта кристаллизации

$$(G/R) \cdot D \geq m\Delta x = F(x),$$

где D – коэффициент диффузии, Δx – скачок концентрации на фронте кристаллизации m – тангенс наклона ликвидуса, $F(x)$ = рассчитанные из фазовых диаграмм. функции устойчивости [1,2].

Реальные концентрации, соответствующие потере устойчивости, определяли по величинам параметров решетки [3]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение $CuK\alpha$, графитовый монохроматор.

Полученные результаты соответствуют величинам коэффициентов диффузии $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для бариевых и кальциевых систем, соответственно.

1. Федоров П.П. // Неорг. матер. 2001. Т.37. № 1 С. 95-103.
2. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. // Butll. Soc. Cat .Cien. 1992 .t. 13. N.1. P.259-271.
3. Федоров. П. П., Соболев Б.П. // Кристаллография, 1992. Т.37. № 5. С.1210-1219.

СИММЕТРИЯ *d*-ОБОЛОЧКИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

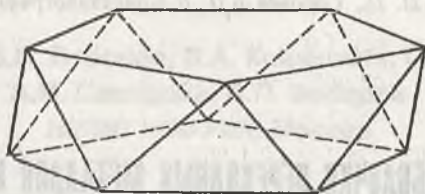
Т.Ф. Веремейчик, Р.В. Галиулин
ИК РАН, Москва

В таблице Менделеева все химические элементы разделены на 7 периодов. Закон Мозеля о возможности сгруппировать частоты рентгеновских лучей в серии *K*, *L*, *M* дал понимание электронных оболочек *K*, *L*, *M*... и их связи с периодами [1]. Исследования спектров атомов показали, что эти оболочки в свою очередь состоят из подуровней, которые в теории атомных спектров получили обозначения *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*-...оболочек. Каждая оболочка *s*, *p*, *d*, *f*... характеризуется эквивалентностью электронов и максимально возможным их числом, соответствующим полностью заполненной оболочке, равным 2, 6, 10, 14, соответственно.

Многогранники, моделирующие оболочки. Набор эквивалентных частиц должен составлять правильную систему точек. Устойчивым состояниям эквивалентных частиц на сфере соответствуют вершины тел Платона, Архимеда и бесконечного ряда призм и антипризм. Эти многогранники описывают все топологически различные, правильные системы на сфере [2].

Из характеристик *d*- и *f*-оболочек следует, что соответствующие правильные системы точек составляют вершины пента- и гепта- призм или антипризм, соответственно. Так как спин электрона может принимать два противоположных по знаку значения, то единственным ре-

шением будут антипризмы. Пентагональная антипризма, моделирующая d -оболочку, имеет симметрию $5m$.



Принцип неопределенности означает, что d -электрон может быть локализован в любой из вершин антипризмы. Это утверждение согласуется с тем, что спин электрона может принимать два значения. Таким образом, и один d -электрон топологически должен быть представлен пентагональной антипризмой. При встраивании антипризмы, например, в кристаллическое поле локально могут проявляться подгруппы группы $5m$, в частности, циклическая подгруппа 5-ого порядка, которая не может быть подгруппой федоровской группы.

Химическая связь d -электронов. Рассмотрим вопрос пятерной симметрии с точки зрения химической связи. В основном состоянии суммарный спин максимален (правило Гунда), то есть спины всех электронов одинаковы. 10 гантелей угловой составляющей плотности вероятности d -электрона направлены вдоль осей третьего порядка и координатных осей. Выделение гантелей с одинаковыми спинами вне зависимости от способа выделения приводит к системам, обладающим симметрией $2m_v^2$. В системах есть направления, вдоль которых наблюдаются пять гантелей. Некоторое смещение одной или двух гантелей действительно приводит к образованию пятиугольников в плоскостях, пересекающих эти направления,

Обсуждение результатов и выводы. Согласно приведенным данным 1) пентагональная антипризма симметрии $5m$ моделирует основные свойства d -оболочки иона; ее встраивание в координатную систему может приводить к подгруппам группы $5m$, включая циклическую группу 5-ого порядка; 2) смещения некоторых компонент углового распределения плотности вероятности d -электрона вызывает об-

разование пятиугольников в плоскостях, пересекающих эти компоненты; 3) химическая связь, образуемая d -электронами, характеризуется сильной локализацией электронной плотности и отсутствием в отличие от f -электронов внешних экранирующих s -, p -оболочек, по этим признакам она может быть отнесена к достаточно сильной связи. Вследствие этих причин d -оболочка в упорядоченных средах, по-видимому, может локально приводить к некристаллографической пятерной симметрии. Рассмотрим возможные проявления этой тенденции.

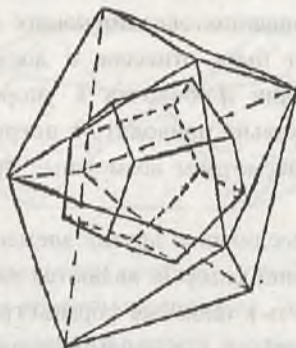
Кристаллы. Присоединение других элементов по сильным связям d -иона, сечения пирамид которых являются пятиугольниками, может, по-видимому, приводить к таким же формам граней роста кристалла. В огранке многих кристаллов с d -ионами (пирит FeS_2 , циркон ZrSiO_4 , каламин $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$ и др.) есть пятиугольники [1, 3].



Формы огранки пирита

В огранке каламина число пятиугольников разного типа, возможно, максимально и равно пяти, а набор элементов симметрии формы кристалла $2m_v^2$ [1] идентичен набору для гантелей электронной плотности основного состояния d -электрона. Далее, так как многогранник симметрии $5m$ не может быть встроен в кристаллическую структуру без ее нарушения, то тенденция d -ионов к формированию пятерной симметрии должна препятствовать росту крупных кристаллов. Действительно, не известно крупных кристаллов переходных металлов и кристаллов с d -ионами в составе матрицы [3]. В противоположность, наиболее крупный кристалл - сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ достигает 13 м в

длину и ~ 1 м в поперечнике [3], а Li - один из элементов, который содержит только s -оболочку.



Циркон

Квазикристаллы состоят в основном из металлических атомов, один из которых в большом числе квазикристаллов содержит d -электроны [4]. В этих структурах оптимальные по энергии, локальные конфигурации небольшого числа атомов могут иметь некристаллографические оси симметрии, например, 5-ого порядка. Пространство между этими конфигурациями заполнено согласующими конфигурациями, минимизирующими энергию на стыках локальных конфигураций. Конструкция квазикристалла не имеет трансляционной симметрии, из которой вытекает невозможность оси 5-ого порядка, а локальная ось 5-ого порядка может быть следствием рассмотренного свойства d -оболочки атома.

Нанокристаллы. Особенно ярко рассматриваемое свойство d -оболочки, возможно, проявляется в нанокристаллах. Вследствие малости размеров нанокристаллы могут обладать метриками пространств неевклидовой геометрии. В этих пространствах имеются правильные системы с 5-ой и 7-ой симметрией [5].

Другие структуры: значительное число молекул, металлоорганических комплексов, например, с ферроценовой структурой $M(C_5H_5)_2$, где M - переходной металл, и других циклических сэндвичевых струк-

тур подобны пентагональной антипризме или обладают элементами пятерной симметрии [6].

1. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1968. 487 с.
2. *Галиулин Р.В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 2. С. 229;
3. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М.: Н-тех. из-во лит. по геологии и охране недр. 1956. 558 с.;
4. *Гантмахер В.Ф.* // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1283;
5. *Галиулин Р.В.* // Ж. выч. матем. и матем. физики. 2003. Т.43. № 6. С. 791;
6. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир.1991. 536 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ ШИРОКОПОЛОСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

Е.В. Толстов, В.В. Криштоп
ДВГУ ПС, Хабаровск

Целью данной работы является исследование особенностей процессов ап-конверсии широкополосного некогерентного ИК излучения в кристаллах ниобата лития. Схема установки приведена на рис.1. В качестве источника ИК излучения использовалась лампа накаливания с маленькой вольфрамовой нитью (17В, 170Вт). Неполяризованное излучение распространяется под углом 90 градусов к оптической оси кристалла LiNbO_3 .

На рис.2 приведены спектры преобразованного ИК излучения (0.7мкм+2мкм) при различной температуре вольфрамовой нити лампы. На рис.3 приведены спектры преобразованного ИК излучения различной ширины при постоянной температуре нити лампы (2850К).

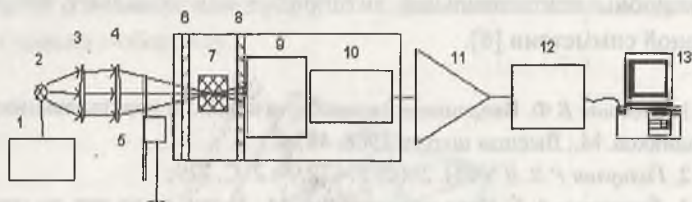


Рис.1 Схема экспериментальной установки. 1-ЛАТР; 2-источник излучения; 3,4-линзы ($F=94$ мм и $F=220$ мм); 5-модулятор (150 Гц); 6-светофильтр; 7-нелинейно-оптический кристалл; 8-светофильтр (СЗС-21); 9-дифракционный монохроматор МСД-2; 10-ФЭУ-29; 11-селективный усилитель У2-8; 12-АЦП; 13-IBM-совместимый компьютер.

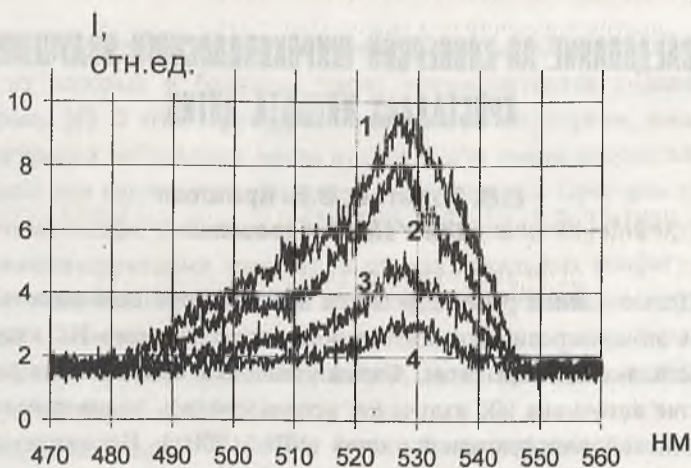


Рис.2 Спектры преобразованного ИК излучения при различной температуре вольфрамовой нити лампы.

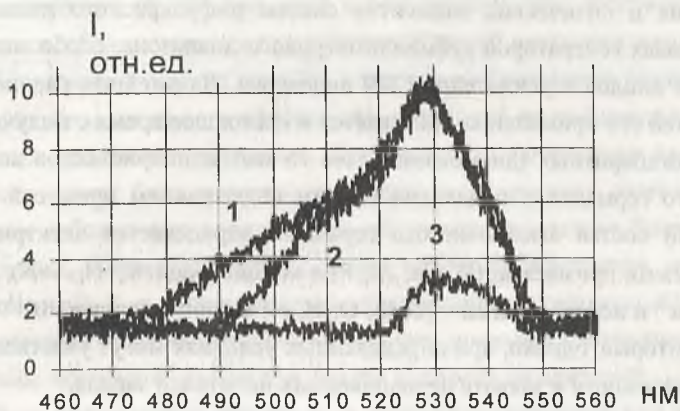


Рис.3 Спектры преобразованного излучения при различной ширине ИК спектра излучения при температуре нити вольфрама 2850К.

ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЧИСТОГО ОБЛУЧЕННОГО ГЕРМАНИЯ

В.А. Быковский, Н.И. Долгих, В.В. Емцев, Е.Е. Халлер
*НИИ радиоматериалов; БГУ, Минск; ФТИ, С.-Петербург;
Университет Калифорнии, Беркли, США*

Германий является первым полупроводниковым материалом на основе которого были проверены теоретические принципы физики полупроводников и созданы основные элементы полупроводниковой электроники. Но и в настоящее время, отступив на второй план, германий все же является ведущим материалом для создания уникальных по свойствам детекторов высокоэнергетических частиц, приемников из-

лучения и оптических элементов систем инфракрасного диапазона, квантовых генераторов субмиллиметрового диапазона, особо малошумящих диодов и усилителей СВЧ диапазона. Дальнейшее расширение областей его применения связывается в настоящее время с получением крупногабаритных (диаметром более 76 мм) монокристаллов высокочистого германия с предельно низким содержанием примесей. Примесный состав высокочистого германия определяется электрически активными примесями (B, Ga, Al, P) с концентрацией $|N_D - N_A| \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и нейтральными - (C, Si, O, H, N) с концентрацией $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, которые, однако, при определенных условиях могут участвовать и в проводимости и захвате неравновесных носителей заряда.

В настоящей работе исследовались процесс примесно-дефектного комплексообразования в кристаллах германия с участием нейтральных остаточных технологических, мелких легирующих и глубоких примесей, проявляющееся в образовании центров излучательной рекомбинации в спектрах низкотемпературной ($T = 4.2 \text{ K}$) фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов, облученных высокоэнергетическими частицами – электронами, нейтронами, ионами.

В спектрах ФЛ кристаллов германия, облученных высокоэнергетическим электронами, γ -квантами Co^{60} впервые обнаружены электронно-колебательные полосы излучения с бесфононными линиями $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, C_1, \alpha$ - γ обусловленные перестройкой центров излучательной рекомбинации в процессе отжига кристаллов. Проведен анализ условий образования этих центров с использованием данных по технологии роста и легирования кристаллов и показано, что в их состав входят атомы остаточной технологической примеси углерода. Атомы мелких легирующих примесей не входят в состав обнаруженных центров.

Результатами исследования материалов, полученных в различных технологических условиях роста (материалы тиглей, атмосфера роста) и легирование доказано, что в состав центров излучательной рекомбинации X, Y, Z, W, V в облученных быстрыми нейтронами кристаллах германия не входят атомы мелких легирующих (Sb, Ga) и остаточных

технологических (C, Si) примесей и они обусловлены собственными дефектами, образующимися при распаде областей разупорядочения.

Установлено участие примеси водорода в образовании различных по структуре и сложности центров излучательной рекомбинации в облученных кристаллах германия. Показано, что остаточная примесь водорода может быть переведена в оптически активное состояние с участием собственных дефектов при облучении кристаллов быстрыми нейтронами. Пори имплантации ионов водорода образуются локальные центры P, P₁ и масштабные пространственные комплексы H, D со значительным числом связей Ge-H(D), что доказано изотопическими сдвигами положения линий при замене водорода на дейтерий

Примесные атомы кислорода в кристаллах германия при радиационных термических воздействиях участвуют в образовании центров излучательной рекомбинации. В кристаллах германия, легированных кислородом и облученных электронами, в спектрах ФЛ обнаружены различным пространственным образом ориентированные A-центры – дефекты типа V-O_i.

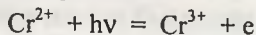
Обнаружены центры излучательной рекомбинации в легированном глубокими примесями (Pd, Ni, Au) и облученных быстрыми электронами кристаллах германия. На основе анализа зависимости интенсивности и энергетического положения линий излучения от концентрации и типа мелкой легирующей (Sb, As), глубокой (Pd, Ni) примеси, условий облучения и отжига кристаллов предложена модель центров T_iVD_s, включающая междоузельные атомы переходных металлов T_i, вакансию V и узловой атом донорной примеси D_s.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ПОДЛОЖКАХ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО GaAs, ПОДГОТОВЛЕННЫХ ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАРАЩИВАНИЯ

В.А. Быковский, В.И. Хитько, Л.Г. Юрченко
НИИ радиоматериалов, Минск

В последние годы получили развитие и находят широкое применение неразрушающие методы контроля параметров эпитаксиальных структур по всей площади, как в процессе их роста так и перед созданием элементов приборов на структурах. В настоящей работе предложены методы и описаны установки для неразрушающего контроля содержания остаточной технологической примеси хрома и распределения глубокого дефекта EL2 в подготовленных для проведения эпитаксиального наращивания подложках полуизолирующего GaAs толщиной 400-600 мкм. Это позволяет оценить параметры создаваемых приборов и однородность их распределения по площади структуры. Кроме того это актуально для ряда предприятий СНГ имеющих запасы подложек и кристаллов полуизолирующего GaAs и частично компенсированного примесью хрома.

Примесные атомы хрома являются оптически активными центрами в GaAs, дающими вклад в оптическое поглощение, фотолюминесценцию (ФЛ), фотопроводимость. В спектрах поглощения и ФЛ проявляются широкие полосы ($T = 300, 77$ К) и характерные узкие бесфонные линии поглощения и излучения ($T < 15$ К). Однако, исследование спектров поглощения требует применения образцов больших размеров вследствие малого коэффициента примесного поглощения ($\alpha \approx 10 \text{ см}^{-1}$), а для изучения спектров ФЛ необходимы низкие температуры ($T < 15$ К). Главной особенностью фотопроводимости (ФП) кристаллов GaAs с примесью хрома является их высокая фоточувствительность в следствие оптических фотопереходов



и, кроме того, сам образец одновременно является источником и детектором сигнала. Однако создание электрических контактов требует разрушения подложки. С целью обеспечения неразрушающего экспрессного анализа подложек ПИ GaAs на содержание остаточных примесных атомов хрома мы разработали методику на основе эффекта фоточувствительности обратно смещенного барьера Шоттки металл-полупроводник. Для изучения глубоких ловушек в полупроводниковых материалах развиты методы фотоемкостной и токовой релаксационной спектроскопии с использованием барьеров Шоттки. Применение этих методов к ПИ материалу затруднено вследствие крайне низкой концентрации свободных носителей заряда ($n, p < 1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$) в ПИ кристаллах GaAs. В разработанной установке используется ртутный зонд установки для измерения профиля концентрации носителей заряда в полупроводниках. Зондирующий свет в спектральном диапазоне 1,5 – 1,1 мкм освещает исследуемую подложку в области ее контакта с ртутными зондами. Поведенные исследования показали, что фототок обратно смещенного барьера Шоттки пропорционален концентрации примесных атомов хрома в исследуемой подложке. Сравнение спектров ФП, полученных обычным методом и с использованием барьеров Шоттки показало их идентичность. Получены корреляционные зависимости концентрации примеси хрома из спектров ФЛ и предложенной методики.

Определение концентрации и распределения глубокого дефекта EL2 в полуизолирующем GaAs основано на исследовании оптического поглощения в области 1,15 мкм предложенного Мартином. Для обычных концентраций центра EL2 в ПИ кристаллах GaAs $N_{EL2} = (1-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ коэффициент поглощения составляет $\alpha = 0.85 - 3.4 \text{ см}^{-1}$. При толщине подложки 500 мкм поглощение света на этой длине волны составляет 4-17 %. В стандартных двухлучевых спектрометрах с контрольным и эталонным образцами в оптических каналах сравнения точность измерения пропускания составляет 1 % при площади исследуемого образца 1-2 см². Поэтому для получения топограмм распределения концентрации центров EL2 требуется применение дифференциальных методик с пространственным разрешением менее 1 мм. Есть

три физических параметра, которые влияют на точность измерений и могут быть различными в каждой исследуемой точке пластины. Это слабое, но присутствующее фоновое поглощение вследствие других дефектов, рассеяние света на дислокациях и других пространственных дефектах; зависимость коэффициента отражения от состояния поверхности. Все эти факторы необходимо учитывать одновременно в каждой исследуемой точке. Мы предлагаем дифференциальную оптическую схему, в которой световой пучок двух различных длин волн λ_1 и λ_2 одновременно в одной точке зондирует концентрацию центров EL2 (λ_1) и учитывает фоновое поглощение, отражение и рассеяние света (λ_2). Это возможно осуществить, используя свойство дифракционной решетки, концентрировать световое излучение с длиной волны λ в различные порядки дифракции в соответствии с основным условием дифракции

$$d \sin \varphi = n\lambda$$

При одном и том же угле дифракции φ можно регистрировать излучения двух длин волн λ_1, λ_2 . Мы использовали дифракционную решетку с числом штрихов 300 мм^{-1} и концентрирующую свет в первом порядке при длине волны $3,6 \text{ мкм}$. Тогда свет с длиной волны $\lambda_1 = 1,15 \text{ мкм}$, зондирующий центр EL2, можно выделить в третьем порядке дифракции, а свет, учитывающий фоновое поглощение, рассеяние, отражение во втором порядке дифракции, будет иметь длину волны $\lambda_2 = 3/2 \lambda_1 = 1,725 \text{ мкм}$. В установке используется вольфрамовая галогенная лампа накаливания как источник светового излучения, дифракционный спектрометр МДР-12, сканирующий двухкоординатный стол Зонд-А4-М, блок сканирующих оптических фильтров, германиевый фотодиод в качестве приемника излучения и компьютеризированная аналого-цифровая система регистрации и обработки информации. Проведено исследование подложек ПИ GaAs толщиной 550 мкм и диаметром 76 мм , определена концентрация центра EL2 и ее распределение ее по площади пластины. На основе полученных результатов обсуждаются условия послеростовой термообработки кристаллов.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ SBN С ПРИМЕСЯМИ

Сг и Се.

О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько

ТГУ, Тверь

Кристаллы ниобата бария-стронция (SBN), относящиеся к классу релаксорных сегнетоэлектриков и имеющие структуру вольфрамовых бронз, находят широкое применение в оптоэлектронике. Оптические, диэлектрические свойства SBN значительно зависят как от соотношения Sr/Ba, так и от концентрации введенных примесей. Это обуславливает актуальность исследования влияния примесей на процессы поляризации этого материала во внешнем электрическом поле.

Нами проведены исследования динамики петель диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра образцов SBN конгруэнтного состава ($x=0,61$), как «чистых», так и с примесями Сг и Се в переменных (50 Гц) электрических полях величиной до 7 кВ/см. Также изучено влияние поляризации в постоянном поле на параметры петли диэлектрического гистерезиса. Поляризация кристаллов осуществлялась путем наложения электрического поля 5 кВ/см в парафазе с дальнейшим охлаждением под полем до комнатной температуры.

Результаты проведенных экспериментов показали, что значение поляризации, найденное по петле диэлектрического гистерезиса (при комнатной температуре), уменьшается с увеличением степени легирования примесями Се и Сг. Интересно отметить, что при определенном значении внешнего поля петля диэлектрического гистерезиса начинает трансформироваться из частной в насыщенную без дополнительного изменения величины подаваемого на образец поля. Продолжительность процесса занимает от 1,5 до 3 минут.

Для номинально чистых кристаллов петля гистерезиса имеет вид, близкий к прямоугольному (рис.1). При введении вышеуказанных примесей гистерезисная зависимость видоизменяется (рис.2).



Рис.1

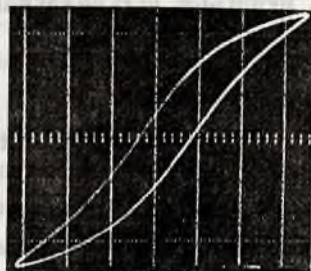


Рис.2

Авторы благодарны проф. S. Karphar и проф. R. Pankrath (Университет г. Оснабрюк, ФРГ) за предоставленные для исследований кристаллы.

ПОТОК ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВАКАНСИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ПО СДВИГУ

В.В. Ульянов, А.В. Тверскова, В.М. Кузнецов Г.Е. Руденский
ТГУ; ИФПМ СО РАН, Томск

На микроуровне локальные структурные превращения проявляются 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. Диффузионный механизм зарождения микронесплошностей считается маловероятным, 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 [1], в полях градиентов напряжений должна наблюдаться восходящая диф-

фузия точечных дефектов и 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 и направление потока вакансий $\vec{j}(\vec{r})$ при постоянной температуре T определяются коэффициентом диффузии, плотностью вакансий и градиентом химического потенциала μ_σ , который является функцией локальных напряжений $\sigma_{ij}(\vec{r})$ [1].

В данной работе методом молекулярной динамики рассчитаны химические потенциалы вакансий и ряд термодинамических характеристик для металлов Al, Cu, Ni при различных значениях величины одноосной деформации. Для расчета зависимости химического потенциала вакансии от линейной деформации $\mu_\sigma(u_{xx})$ использовались многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, полученные в рамках метода погруженного атома (МПА) [2]. Полная энергия металла E_{tot} при этом записывается в виде:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \Phi(r_{ij}), \quad (1)$$

где $F_i(\rho_i)$ - функция погружения, учитывающая многочастичный характер межатомного взаимодействия в металлах; ρ_i - электронная плотность, приходящая на узел i -атома со стороны окружающих атомов; $\Phi(r_{ij})$ - парный потенциал взаимодействия между i и j атомами, находящимися на расстоянии r_{ij} . В МПА плотность ρ_i вычисляется в приближении суперпозиции

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f(r_{ji}), \quad (2)$$

а функция распределения атомных плотностей $f(r)$ задается в виде:

$$f(r) = f_l \exp(-\chi(r - r_l)), \quad (3)$$

где f_i - масштабный множитель; r_i - параметр решетки идеального кристалла при равновесных условиях; χ - параметр, используемый для моделирования распределения атомной плотности электронов. В работе функция погружения и потенциал парного взаимодействия выбираются в следующем виде [2]:

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_i} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_i} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_i} \right);$$

$$\Phi(r) = -\alpha \left[1 + \beta \left(\frac{r}{r_u} - 1 \right) \right] \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_a} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

В МПА используется пять параметров: один параметр для нормирования функции погружения и три параметра для определения вида функции парного межатомного взаимодействия $\Phi(r_{ij})$ [2]. При этом параметры модели рассчитывались из условия согласия экспериментальных и теоретических значений модулей упругости второго порядка C_{11} , C_{12} , C_{44} , энергии образования вакансии $E_0^{f(v)}$ (без релаксации), энергии сублимации E_c и параметра решетки кристалла a_0 при равновесных условиях.

Расчеты расчета химического потенциала (с учетом многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия) на основании вышеизложенной модели показали, что при одноосном растяжении ГЦК металлов Al, Cu, Ni вдоль направлений [100], [110], [111] и объёмной деформации химический потенциал μ_σ имеет максимум в интервале относительной деформации $u_{xx} = 1,01 \dots 1,04$ (рис.).

Существование максимума означает: в интервале деформаций меньших деформации u_{xx}^m (соответствующей максимальному значению μ_σ , т.е. в интервале $u_{xx} < u_{xx}^m$) дополнительный диффузионный поток вакансий, обусловленный градиентом напряжений, направлен в сторону более сжатой области кристалла, а в интервале $u_{xx} > u_{xx}^m$ - в сторону более растянутой области кристалла, что должно приводить к

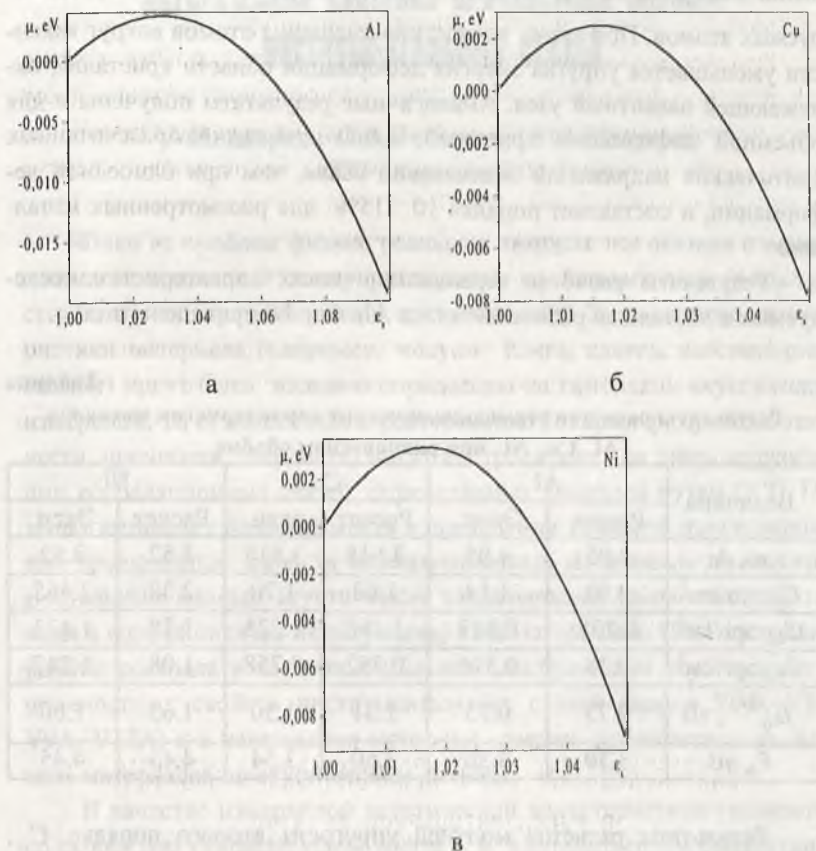


Рис. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [100] для Al (а), Cu (б) и Ni (в)

перенасыщению вакансиями этой области. Наличие максимума на зависимости $\mu_{\sigma}(u_{xx})$ имеет простое физическое истолкование. В величину μ_{σ} дает вклад энергия релаксации атомов (которая является отрицательной величиной), окружающих вакансию. Поскольку атомам при релаксации энергетически выгодно занимать позиции, соответствующие недеформированной кристаллической решетке, то при увели-

чении деформации u_{xx} увеличиваются релаксация и число релаксируемых атомов. При этом, вследствие смещения атомов вокруг вакансии уменьшается упругая энергия деформации области кристалла, окружающей вакантный узел. 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.

Результаты расчётов термодинамических характеристик исследуемых в настоящей работе металлов Al, Cu, Ni приведены в табл.

Таблица

**Результаты расчётов термодинамических характеристик металлов
Al, Cu, Ni при равновесном объёме**

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
$E_0^{f(v)}, \text{эВ}$	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

Результаты расчетов модулей упругости второго порядка C_{ik} , энергии образования вакансии $E_0^{f(v)}$, энергии сублимации E_c и параметра решетки кристалла a_0 при равновесных условиях хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными [2].

1. *Косевич А.М.* Основы механики кристаллической решетки. Теория кристаллической решетки. - Киев: Вища школа, 1988. - 300 с.

2. *J.Cai, Y.Y.Ye.* Simple analytical embedded-atom-potential model including a long-range force for fcc metals and their alloys //Phys.Rev.B. – 1996. - V.54, N12. – P.8398 - 8410.

АКУСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

А.В. Шарко, С.А. Бабичев, В.Л. Ульянов
ХГТУ, Херсон; ТПУ, Томск

Одна из проблем физики реальных твердых тел связана с нахождением соотношений между различными свойствами тела (в частности, между их акустическими и прочностными). Если упругие характеристики материала (например, модули Юнга, сдвига, всестороннего сжатия) могут быть надежно определены на основании акустических измерений, то прочностные характеристики (например, пределы текучести, прочности, твердость) могут контролироваться лишь на основании корреляционных связей, определяемых опытным путем [1,2]. Поэтому возникает необходимость в повышении точности прогнозирования прочностных свойств конструкционных материалов по экспериментальным данным акустических характеристик (скоростей упругих волн и коэффициентов их затухания) этих материалов. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании акустических и прочностных свойств инструментальных сталей (марок У7А, У8А, У9А, У12А) и в нахождении методики оценки прочностных свойств этих материалов по акустическим данным.

В качестве измеряемой акустической характеристики (совместно со скоростью ультразвуковой волны C и коэффициентом ее затухания α) использовалась частота стоячих упругих волн в образце (или частота резонансного пика в акустической системе "преобразователь – образец"). Образцы из исследуемого материала представляли собой стандартные цилиндры, предназначенные для испытаний на растяжение-сжатие и разрыв [1,2]. Так как величина сдвига резонансных пиков зависит от размеров образца и частоты ультразвуковых колебаний, то целесообразно использовать относительное изменение резонансной частоты $\Delta f / f$, не зависящее от размеров образца и частоты ультразвуковых колебаний. Исследование частотных зависимостей амплитуды, прошедшей через образец продольной ультразвуковой волны (в диапа-

зоне частот 2...2,5 МГц) показало, что расстояние между соседними резонансными пиками составляло ~ 40 кГц. Это соответствовало относительному изменению величины скорости $\Delta C / C \approx 1,8 \%$. В этот интервал ΔC укладываются значения максимальных изменений скоростей ультразвуковых продольных волн углеродистых и низколегированных сталей, подвергнутых термообработкой (закалкой, отжигом). Максимальные значения скоростей соответствуют максимальным значениям прочностных характеристик этих сталей, полученных после закалки и отпуска: пределам прочности $\sigma_B = 1720$ МПа, текучести $\sigma_{02} = 1600$ МПа и твердости HRC = 65 ед. Для средне- и высоколегированных сталей, для которых относительное изменение скорости продольной ультразвуковой волны более 1,8 %, рекомендуется использовать импульсный (а не резонансный) метод измерения акустических характеристик.

Экспериментально было установлено для сталей марки У8А, что с ростом $\Delta f / f$ монотонно возрастают σ_{02} и σ_B . Причем после закалки имело место снижение скорости ультразвуковых волн относительно отожженного состояния и ее монотонный рост с увеличением температуры отпуска. Показано, что относительные изменения скоростей объемных продольных волн $\Delta C_l / C_l$ монотонно убывают, а поверхностных волн $(\Delta C / C)_{\text{пов}}$ монотонно возрастают с увеличением σ_{02} и σ_B . При этом относительные изменения $\Delta C_l / C_l$ и $(\Delta C / C)_{\text{пов}}$ для данного интервала $\Delta \sigma_{02}$ и $\Delta \sigma_B$ приблизительно одинаковы. Это позволило надеяться, что точность оценки прочностных характеристик сталей будет более высокой, если в качестве входных акустических параметров использовать одновременно резонансную частоту автоциркуляции f при распространении продольных ультразвуковых волн в образце и время прохождения ультразвука t между двумя фиксированными положениями пьезопреобразователей, установленных на контролируемой поверхности образца. На образцах из стали марки У8А, прошедших разную термообработку (закалку при температуре 760 °С, отжиг при 650 °С, отпуск при 100...600 °С) были измерены резонансная частота f , амплитудно – частотные характеристики образцов и время t . После выполнения акустических измерений образцы были

подвергнуты разрывным испытаниям, в результате чего определялись пределы прочности σ_B , текучести $\sigma_{0.2}$, относительные удлинение δ , сужение ψ и твёрдость HRC.

Для решения задачи определения прочностных характеристик акустическим методом строили нейронную сеть [3], в которой выходными параметрами являлись следующие характеристики исследуемого материала: Y_1 – предел прочности, Y_2 – предел текучести, Y_3 – твёрдость, Y_4 – относительное удлинение, Y_5 – относительное сужение. В качестве входного параметра X_1 в одном случае использовалась частота f при контроле продольными волнами, а в другом случае к параметру X_1 добавлялся параметр X_2 - время t при контроле поверхностными волнами. Количество нейронов во входном слое равно одному (в первом случае) или двум (во втором случае). Количество нейронов в выходном слое принималось равным количеству выходных сигналов (пяти). Расчеты и эксперименты с различными сетями показали, что наиболее оптимальными являются нейронные сети, в которых в первом случае в среднем слое три нейрона, а во втором – четыре. Структурные схемы полученных нейронных сетей изображены на рис.1 и 2. На вход сети последовательно поступали данные акустических измерений. Сеть рассчитывала механические характеристики материала и определяла величину расхождения между вычисленными и экспериментальными данными (таблица).

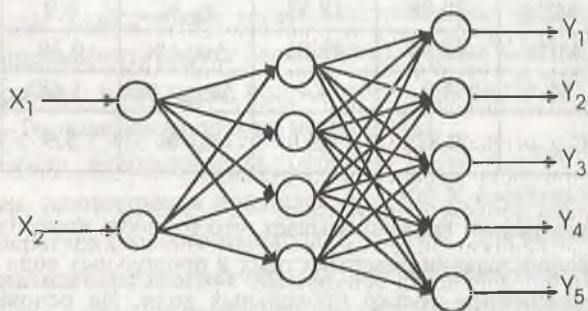


Рис.1. Структурная схема нейронной сети для определения прочностных характеристик сталей при контроле продольными и поверхностными волнами

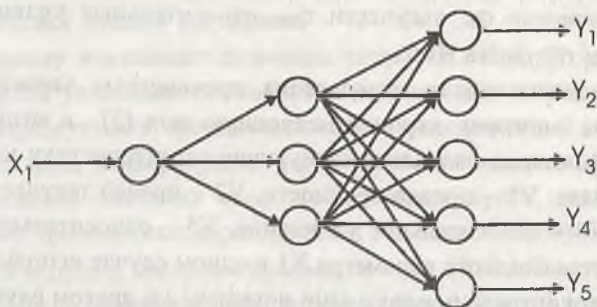


Рис.2. Структурная схема нейронной сети для определения прочностных характеристик сталей при акустическом контроле продольными волнами

Таблица
Результаты обработки экспериментальных данных нейронной сетью при контроле продольными (второй и пятый столбцы) и продольными и поперечными (третий и шестой столбцы) волнами

$\Delta\sigma_{\text{сред.}}$ МПа	13,57	13,56	$\Delta\text{HRC}_{\text{max}}$	1,85	1,48
$\Delta\sigma_{\text{Вmax.}}$ МПа	61,93	56,17	$\Delta\delta_{\text{cp}}$ %	0,51	0,48
$\epsilon_{\text{В max}}$ %	3,8	3,45	$\Delta\delta_{\text{max}}$ %	1,09	1,05
$\Delta\sigma_{02\text{сред.}}$ МПа	20,08	18,53	ϵ_{δ} %	6,9	5,9
$\Delta\sigma_{02\text{max.}}$ МПа	48,34	48,25	$\Delta\psi_{\text{cp}}$ %	0,39	0,31
$\epsilon_{02 \text{ max}}$ %	4,7	4,4	$\Delta\psi_{\text{max}}$ %	1,68	1,56
$\Delta\text{HRC}_{\text{cp}}$	0,87	0,67	ϵ_{ψ} %	5,9	5,4

Анализ данных табл. показывает, что точность контроля повышается при использовании поперечных и продольных волн по сравнению с применением только продольных волн. На основании этого можно сделать вывод, что для получения более достоверной информации об исследуемом материале целесообразно комплексное использование продольных и поперечных волн.

1. *Ботаки А.А., Ульянов В.Л., Шарко А.В.* Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. – М.: Машиностроение, 1983. – 80 с.
2. *Муравьев В.В., Зуев Л.Б., Комаров К.Л.* Скорость звука и структура сталей и сплавов. – Новосибирск: Наука, 1996. – 184 с.
3. *Круглов В.В., Борисов В.В.* Искусственные нейронные сети. – М.: Горячая линия – Телеком, 2001. – 120 с.

ПРЯВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$

А.С. Барышников, С.В. Барышников, В.В. Санов
БГПУ, Благовещенск

Соединения $Pb_{1-x}Ge_xTe$ одновременно являются сегнетоэлектриками и узкозонными полупроводниками, что не позволяет напрямую наблюдать эффекты, связанные с наличием спонтанной поляризации. В [1] была предложена методика поляризации кристаллов и керамики теллурида германия с использованием градиента температур и механических напряжений. В [2] были обнаружены эффекты, обусловленные наличием спонтанной поляризации в $GeTe$, такие как полярная теплопроводность и полярная термо-э.д.с. В то же время публикации, посвященные классическим сегнетоэлектрическим эффектам (пьезоэффект, пирозэффект, эффект Баркгаузена), практически отсутствуют. Данная работа посвящена исследованию керамических образцов $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$, поляризованных по методике [1].

В работе использовались образцы $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$ размерами $4 \times 4 \times 15$ мм, концентрация носителей при 300 К составляла $\sim 1,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, температура фазового перехода $T_c \approx 154$ К. Для создания частичной поляризации охлаждение образца через фазовый переход осуществлялось с градиентом температуры порядка 30-40 К. В эксперименте исследовалась температурная зависимость термо-э.д.с. (или термотока) для поляризованных и неполяризованных образцов. Измерения разности температур и напряжения на концах образца проводились в авто-

матризованном режиме с использованием цифровых приборов, карты Advantech PCL-812PG и персонального компьютера.

Результаты эксперимента можно свести к следующему: в сегнетофазе вблизи фазового перехода для поляризованных образцов кроме классической термо-э.д.с. появляется дополнительная составляющая, не зависящая от знака градиента температуры. Выше фазового перехода эта составляющая исчезает. По величине дополнительный сигнал соизмерим с сигналом термо-э.д.с. и может превосходить его. В первом приближении этот сигнал пропорционален квадрату градиента температуры.

Такой результат может объясняться либо существованием полярной термо-э.д.с. [2], либо проявлением классического пирозффекта. В пользу последнего свидетельствует локализация эффекта вблизи фазового перехода.

1. Бурсиан Э.В., Егоров В.А., Калимулин Р.Х., Гиришберг Я.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. - 1984. - Т.48, - №6. - С.1120.

2. Бурсиан Э.В., Гиришберг Я.Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках. - М: Прометей, 1989. - 197с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ CO_2 С ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ В СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ.

**Ю.Ф. Каргин, Е.М. Кожбахтеев, Е.Ю. Буслаева, С.П. Губин,
А.А. Марьин
ИОНХ РАН, Москва; ВНИИСИМС, Александров**

В работах [1, 2] нами показано, что гетерогенная реакция суперкритического (СКФ) изопропанола с твёрдыми простыми и сложными оксидами носит восстановительный характер. Реакции в которых оба реагента могут находиться в суперкритическом состоянии не изучены. В данной работе впервые экспериментально изучено взаимодействие

диоксида углерода и изопропилового спирта в области суперкритических параметров состояния обоих реагентов. Предварительно было исследовано поведение различных растворителей (формалин, уксусная кислота, этиловый спирт и др.) при высоких температурах. Для идентификации образующихся твердых фаз использовали методы РФА, ДТА, ЛРСА. В качестве подложек для фиксации продуктов реакции использовали пластины монокристаллического кремния, кварца и оксида алюминия. Опыты проводили в стальных автоклавах без футеровки и вкладышей. При температуре выше 450°C формалин, уксусная кислота и этиловый спирт проявляют окислительные свойства. В случае формалина и уксусной кислоты в автоклавах образуется твердый продукт, представляющий собой Fe_3O_4 (магнетит). В среде этилового спирта при 700°C происходит окисление поверхности Si пластин с образованием, в основном, SiO_2 (кварца). По данным ЛРСА на поверхности Si пластин во всех опытах имеются включения (или области, размером до 0,5 мм) примесных фаз с высоким содержанием железа.

Взаимодействие СКФ i-PrOH с диоксидом углерода существенно зависит от температуры; в области до 400°C заметного взаимодействия не наблюдается. Методом РФА установлено, что в области температур выше 450°C протекает реакция восстановления CO_2 с образованием на поверхности Si пластин твердого углерода в форме аморфной фазы («гало») и графита (ASTM 26-1079). При 400°C на поверхности корунда конденсируется, по-видимому, смесь продуктов каталитического превращения исходных компонентов. В жидкой фазе наблюдается расслоение и зафиксированы продукты конденсации ацетона и изопропанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 02-03-32686.

1. Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, С.П.Губин. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом.// Ж. неорганической химии. 2003, т.48, № 1, С.111-114.

2. Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, Ю.Ф.Каргин, С.П.Губин. Взаимодействие MnO_2 , Mn_2O_3 , α - Bi_2O_3 , и $Bi_{1-x}Ti_xMn_xO_{20}$ с изопропанолом в суперкритическом состоянии.// Неорганические материалы. 2002.т.38.№ 6. С.706-710.

АКУСТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ПЕРСУЛЬФАТЕ АММОНИЯ

В. Н. Беломестных, Е. П. Теслева

Филиал ТПУ, Юрга

Неорганические соли аммония играют заметную роль в физике и химии твёрдого состояния. Многоатомный катион NH_4^+ с водородными связями при сравнительно низкой энергии активации его пространственной переориентации приводит к сложной картине ионного беспорядка в кристаллических соединениях аммония при изменении внешних условий. При этом инициируются как структурные фазовые переходы (полиморфные превращения), так и твёрдофазные химические реакции (термические разложения, взрывы). Структурно нестабильны почти все известные соли аммония [1], химическая же нестабильность свойственна в основном соединениям аммония с многоатомными анионами типа азида аммония (анион N_3^-), нитрата аммония (NO_3^-), перхлората аммония (ClO_4^-), персульфата аммония ($S_2O_8^{2-}$) и др. Последнее наводит на мысль о том, что в сложных солях аммония возникает дополнительная нестабильность кристаллической решётки за счёт ориентационного беспорядка анионов. Структурная и химическая нестабильности, как известно [2], могут находиться в определённой связи друг с другом, а именно: полиморфные превращения скачкообразно меняют скорость химической реакции, а иногда и вообще делают химическую реакцию только принципиально возможной. В свете изложенного становится очевидной актуальность сведений о полиморфизме химически реагирующих кристаллов на основе сложных соединений аммония.

Цель настоящей работы состояла в изучении структурно – фазовой стабильности персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в температурной области, предшествующей его термическому разложению до пиросульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_7$. Эта реакция одностадийна



протекает при температурах ≤ 500 К и в качестве первичной стадии имеет разрыв перекисной – О – О связи, наименее прочной в персульфат – анионе $\bar{O}_3S - O - O - SO_3^-$ (энергия активации данной стадии $125,7 \pm 4,2$ кДж/моль) [3].

Эксперимент выполняли методом акустической спектроскопии, способным регистрировать фазовые переходы любой природы. Этот метод успешно использовался К. Гарландом при исследовании полиморфных превращений порядок – беспорядок λ - типа в галогенидах аммония (NH_4Cl, NH_4Br) [4], а нами при изучении структурной стабильности решёток кристаллов нитрата и перхлората аммония [5, 6]. Образцы персульфата аммония квалификации «хч» дисперсностью $\sim 0,5$ мм прессовали в виде таблеток диаметром 20 мм и толщиной 3÷4 мм. Из таблеток вырезались прямоугольные стержни, длина которых специально подбиралась для получения полуволнового вибратора на используемой частоте пьезокварцевого преобразователя X – среза $f = 100$ кГц. Одновременно с измерениями «стержневой» скорости продольного ультразвука v_l (относительная погрешность 0,1%) определяли внутреннее трение Q^{-1} (относительная погрешность 10%). Нагрев образцов осуществляли в печи на воздухе; скорость нагрева варьировали от 2 до 0,1 град/мин. Время одного эксперимента составляло 2÷3 часа, что существенно превышало время индукционного периода реакции $(NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow (NH_4)_2S_2O_7$ ($\tau \cong 22$ мин при $T = 443$ К) [3].

Основным итогом проведенных исследований является обнаружение во всех образцах персульфата аммония мощной акустической аномалии при температурах, предшествующих термическому разложению в пиросульфат аммония. При этом величина скачка скорости ультразвука $\Delta v_l/v_l$ достигает 30%, а максимум внутреннего трения Q^{-1} выходит за пределы разрешающей способности установки. В табл. приведены конкретные результаты по температурной зависимости скорости и затухания ультразвука в одном из образцов $(NH_4)_2S_2O_8$.

Таблица

Скорость и затухание ультразвука в персульфате аммония

t	v_l	$Q^{-1}, 10^{-3}$	t	v_l	$Q^{-1}, 10^{-3}$	t	v_l	$Q^{-1}, 10^{-3}$
°C	м/с	отн. ед.	°C	м/с	отн. ед.	°C	м/с	отн. ед.
20	2500	1,8	110	2210	11,2	134	2080	7,2
30	2470	0,8	120	2150	18,0	136	2100	7,0
40	2430	1,0	122	2090	-	138	2110	7,0
50	2400	1,9	124	1990	-	140	2115	6,9
60	2370	2,8	126	1660	-	150	2105	7,0
70	2330	4,0	126,5	2240	-	160	2100	7,1
80	2300	5,4	128	2060	11,5	170	2080	7,0
90	2270	6,6	130	2065	8,6	180	2050	7,0
100	2240	8,0	132	2070	7,8	200	2055	7,0

Температура, при которой наблюдается данная акустическая аномалия, варьируется от образца к образцу в пределах $t_{c1} = (118 \div 126)^\circ\text{C}$. В частности, отжиг образца персульфата аммония при $t = 95^\circ\text{C}$ в течение 0,5 часа, приводит к увеличению t_{c1} по сравнению с исходным образцом на 8 градусов. Вид аномальных изменений v_l и Q^{-1} в окрестности t_{c1} свидетельствует о том, что при указанной температуре в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ происходит структурная перестройка по типу фазового перехода 1 – го рода.

Кроме описанного основного сценария при t_{c1} дополнительно регистрируется незначительная акустическая аномалия при $t_{c2} = 130 \div 136^\circ\text{C}$ в виде минимума на кривой $v_l(t)$ и размытого максимума Q^{-1} . Вид этих аномалий соответствует “акустическому портрету” фазового перехода 2 – го рода.

Таким образом, непосредственно перед началом термохимического разложения кристалла персульфата аммония в его решетке происходят последовательно два структурных фазовых перехода, существенно повышающие реакционную способность данного вещества. Детали структурной перестройки $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в области $(118 \div 136)^\circ\text{C}$ подлежат выяснению.

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Часть 1. М.: Мир, 1982. – 434 с.

2. Мейер К. Физико–химическая кристаллография. М.: Metallurgia, 1972. – 480 с.

3. Болдырев В.В., Ворсина И.А., Гришакова Т.Е., Михайлов Ю.И. КР – спектроскопическое наблюдение первичной стадии термического разложения персульфатов. //ДАН СССР. 1989. Т.306, №3. С. 647 – 649.

4. Физическая акустика. Принципы и методы. Т.VII. Под ред. У. Мэсона и Р. Терстона. М.: Мир, 1974. – 429 с.

5. Беломестных В.Н. Физико – химическая акустика кристаллов. Томск: Изд. ТРОЦа, 1998. – 183 с.

6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Фазовое поведение перхлората аммония и его дейтерированного аналога. //Известия вузов. Физика. 2002. №11. С. 127.

ЗАПИСЬ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ РЕШЕТОК В КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ КОМБИНАЦИЯМИ ПРИМЕСЕЙ

**Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков, А.В. Егорышева, А.Г. Мартьянов,
А.Е. Мандель, С.М. Шандаров
ИОНХ РАН, Москва; ТГУ СУУР, Томск**

Фоторефрактивные кристаллы $Bi_{12}MO_{20}$ ($M=Si, Ge, Ti$) со структурой силленита широко изучаются в связи с возможностью их применения в устройствах оптической обработки информации, голографической интерферометрии и оптических датчиках. Привлекательным фоторефрактивным материалом для использования в красной области спектра является титанат висмута, относящийся к кубическому нецентросимметричному классу симметрии 23. Кристаллы $Bi_{12}TiO_{20}$ имеют малое удельное оптическое вращение ($\rho \sim 6,3$ град/мм на длине волны $\lambda = 633$ нм) и сравнительно высокую скорость фоторефрактивного отклика. Они допускают легирование различными примесями, существенно изменяющими оптические, фотопроводящие и фотохромные

свойства исходного монокристалла.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментального исследования взаимодействия световых волн на отражательных решетках в кристаллах $\text{V}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных различными комбинациями примесей. В экспериментах использовали монокристаллы титаната висмута, выращенные методом вытягивания на ориентированную затравку из раствора в расплаве (TSSG). Исходная шихта содержала оксиды висмута Bi_2O_3 и титана TiO_2 , а также смеси легирующих оксидов $\text{CaCO}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5+\text{CdO}$, $\text{CdO}+\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$, $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CoO}$ в различных отношениях. Исследуемые образцы имели толщину от 0.5 до 1.3 мм вдоль кристаллографического направления $[100]$ и оптически полированные грани (100) .

В экспериментах для формирования отражательных решеток использовали излучение He-Ne лазера с длиной волны $\lambda = 633$ нм и выходной мощностью ~ 40 мВт. Отражательная решетка формировалась при взаимодействии падающего светового пучка с отражённым от выходной грани образца. Небольшая клиновидность кристаллов позволяла разделить пучки, отраженные соответственно от входной и выходной граней. В экспериментах фиксировали динамику изменения интенсивностей отраженного (сигнального) пучка $I_S(t)$, а также прошедшего через кристалл пучка накачки $I_p(t)$. Было установлено, что минимальное время фоторефрактивного отклика для отражательных решеток наблюдается в кристаллах, легированных Cu+Co. Коэффициент двухпучкового усиления достигал величины 8 см^{-1} для кристаллов, легированных Fe+Cu. Отметим, что такие коэффициенты усиления для пропускающих решеток могут быть достигнуты только при использовании внешнего поля, прикладываемого к кристаллу, и нестационарных механизмов увеличения фоторефрактивного отклика.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ (грант №02-02-81044) и project INTAS – 01 - 0481).

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ СУПЕРКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

Ю.Ф. Каргин, Е.Ю. Буслаева, К.Г. Кравчук, А.В. Егорышева,
В.В. Волков, С.П. Губин
ИОНХ РАН, Москва

Известно, что многие характеристики оксидов (электрические, магнитные, оптические и др.) обусловлены их кислородной нестехиометрией. Однако методы изменения кислородной стехиометрии оксидов при относительно низких температурах ограничены. Ранее нами установлено, что взаимодействие суперкритического (СКФ) изопропанола с оксидами носит восстановительный характер [1, 2]. В данной работе представлены результаты исследования возможности регулирования кислородной стехиометрии сложных оксидных соединений за счет последовательного извлечения («экстракции») кислорода из объема кристаллов СКФ изопропанола.

Для исследования кислородной нестехиометрии использовали образцы в виде пластин ($5 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$), вырезанных из монокристаллов $\text{NaBiW}_2\text{O}_8\langle\text{Cr}\rangle$, PbMoO_4 , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si}$ (BSO), Ge (BGO), Ti (BTO)), а также монокристаллов BTO, легированных Mn, Cr, Cu, Ni, Co, V. Было найдено, что взаимодействие СКФ изопропанола приводит к образованию на поверхности монокристаллических пластин тонкого слоя металлического висмута или свинца (для PbMoO_4). Поэтому, для изучения спектров поглощения кристаллов после воздействия СКФ изопропанола их заново полировали. Толщина поверхностного слоя металла составляет 0,1 - 0,2 мм. Под этим слоем расположен второй слой с изменённой кислородной стехиометрией, который имеет толщину 0,5 - 2 мм. Глубина превращения зависит от времени контакта монокристалла с СКФ изопропанола.

Взаимодействие монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ с СКФ *i*-PrOH приводит к изменению их спектроскопических характеристик. Для нелегированных кристаллов BTO, BSO и BGO наблюдаются появление ши-

рокой малоинтенсивной полосы с максимумом при 15000-17000 см⁻¹ и рост поглощения в области “дефектной” полосы $\nu > 21000$ см⁻¹, а также увеличение фотоиндуцированного поглощения. Более наглядно изменение кислородной стехиометрии проявляется в кристаллах, легированных 3d-элементами. Так, взаимодействие СКФ *i*-PrOH с кристаллами ВТО<Cu>, ВТО<Mn> и ВТО<Cr> сопровождается изменением зарядового состояния легирующих добавок: $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ и $\text{Cr}^{+5} \rightarrow \text{Cr}^{+4}$, что приводит к соответствующему изменению их цвета, спектров поглощения, КД и индуцированного поглощения. В кристаллах BSO<Ni>, BSO<V>, ВТО<Ni>, ВТО<V>, изменение зарядового состояния Ni и V не наблюдается и изменение спектров образцов после их обработки изопропанолом полностью соответствует случаю нелегированных кристаллов.

Тождественность результатов отжига образцов в вакууме и их обработки в СКФ изопропанолу свидетельствует, что все перечисленные изменения спектроскопических свойств обусловлены изменением кислородной стехиометрии образцов. После отжига на воздухе (несколько суток при $T = 400^\circ\text{C}$) спектры подвергнутых обработке в СКФ спирте образцов приобретают первоначальный вид, т.е. идентичны спектрам исходных кристаллов.

Анализ спектра поглощения кристалла $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2\langle\text{Cr}\rangle$ со структурой шеелита показывает, что в исходном образце атомы хрома находятся в тетраэдрическом кислородном окружении (замещая атомы вольфрама) преимущественно в степени окисления +5. После взаимодействия кристалла с *i*-PrOH, наблюдается появление новых полос в спектре, соответствующих переходам в кристаллическом поле ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1({}^3\text{F})$ и ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1({}^3\text{P})$ $[\text{CrO}_4]^{4-}$ комплекса, что свидетельствует об изменении степени окисления хрома ($\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$).

Воздействие СКФ *i*-PrOH на кристалл PbMO_4 , относящийся к структурному типу шеелита, но не содержащий ионов переходных металлов, приводит к исчезновению полосы поглощения («плечо») в области 21000-24000 см⁻¹. Полученные нами данные аналогичны результатам [3] для кристаллов PbWO_4 , в которых наблюдается исчезновение полосы поглощения в области 20000-26600 см⁻¹, обусловлен-

ной кислородной нестехиометрией, при отжиге $PbWO_4$ в вакууме и её восстановление при отжиге образцов на воздухе.

Таким образом, метод обработки монокристаллов сложных оксидов i -PrOH в суперкритическом состоянии позволяет изменять их кислородную стехиометрию, т.е. избирательно «экстрагировать» кислород из объема кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-03-32686.

1. Ю.Ф.Каргин, Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, С.П.Губин. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом.// Ж. неорганической химии. 2003, т.48, № 1, С.111-114.

2. Е.Ю.Буслаева, Г.К.Кравчук, Ю.Ф.Каргин, С.П.Губин. Взаимодействие MnO_2 , Mn_2O_3 , α - V_2O_5 , и $V_{12}Ti_{1-x}Mn_xO_{20}$ с изопропанолом в суперкритическом состоянии.// Неорганические материалы. 2002.т.38.№ 6. С.706-710.

3. Б.И. Заднепровский, Нефёдов В.А., Смирнов А.А., И.С.Быков. // Неорганические материалы. 1999.т.35. №3.с.370-373.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КУБИЧЕСКИХ АНТИМОНИДАХ И ВИСМУТИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**М.Е. Леонова, О.К. Гулиш, Л.Г. Севастьянова, К.П. Бурдина,
А.И. Медовой, В.П. Тарасов
МГУ; РАЕН; ИОНХ РАН, Москва**

Известно, что все щелочные металлы образуют с элементами V группы Периодической системы стехиометрические соединения общей формулы A_3B , где А – щелочной металл, В – p -элемент V группы.

Наиболее часто в научных публикациях, посвященных антимонидам и висмутидам щелочных металлов, встречается определение «интерметаллиды», хотя в современных учебниках по химии указан-

ные пниктиды не без основания названы солеподобными, в отличие от антимонидов и висмутидов остальных металлов.

Электропроводимость расплавов некоторых висмутидов и антимонидов, не обладающих при комнатной температуре проводящими свойствами, может быть связана с некоторым вкладом ионности в химическую связь между щелочным металлом и Sb или Bi. На отсутствие чисто металлической связи в этих соединениях указывает и различие в межъядерном расстоянии А-В и в суммарной величине радиусов А+В.

На основании экспериментальных и литературных кристаллографических данных кубической модификации (ГЦК) пниктидов щелочных металлов рассчитана вероятная степень ионности химической связи А-В в соединении A_3B , где А – щелочной металл, В – р-элемент V группы.

Соединение	Li_3P	Li_3Sb	Li_3Bi	Na_3Sb	Na_3Bi	K_3Bi	Rb_3Bi	Cs_3Bi
$a_0, \text{Å}$	5,93	6,57	6,72	7,40	7,61	8,85	8,98	9,39
Степень ионности в A_3B	92	80	82	78	79	50	62	67
Степень ионности в АСl	73			80		80	79	75

Данные ЯМР-спектроскопии показали полную идентичность Li в Li_3Sb и Li_3Bi и в LiCl, который используется в качестве эталона в указанном методе анализа.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

А.В. Егорышева, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скорилов, А.А. Пронин
ИОНХ РАН, Москва

Методами РФА и ДТА проведено изучение фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Построено изотермическое сечение системы в субсолидусной области. Показано, что единственным квазибинарным, эвтектическим сечением в данной системе является - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Температура эвтектического взаимодействия компонентов составляет 658°C . Предполагаемые квазибинарные сечения между конгруэнтно плавящимися боратами висмута $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{B}_3\text{O}_6$ и Al_2O_3 не реализуются. Изотермическое сечение системы при 600°C может быть представлено 13 треугольниками сосуществующих фаз. Определены температуры эвтектических точек изотермических сечений системы.

Обнаружено новое тройное соединение состава $1\text{Bi}_2\text{O}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$. Построена фазовая диаграмма сечения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$, содержащего это соединение. Соединение $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{B}_8\text{O}_{21}$ плавится инконгруэнтно. Точки эвтектики и перитектики сечения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ соответствуют составам 15 и 55 моль.% Al_2O_3 и имеют температуры плавления 693 и 910°C , соответственно. Проведено индирование рентгенограммы нового тройного соединения. С наибольшей вероятностью соединение $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{B}_8\text{O}_{21}$ относится к гексагональной сингонии, имеет примитивную ячейку с параметрами - $a=4.559$, $c=9.2261 \text{ \AA}$, объемом $V=166.07 \text{ \AA}^3$.

Показано, что в отличие от систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Sc}$) в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ не образуется соединения со структурой хантита $\text{LnR}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр.гр. R32), что может быть связано с большим радиусом атома висмута по сравнению с радиусами редкоземельных элементов.

ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

$Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PBSN) И $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN)

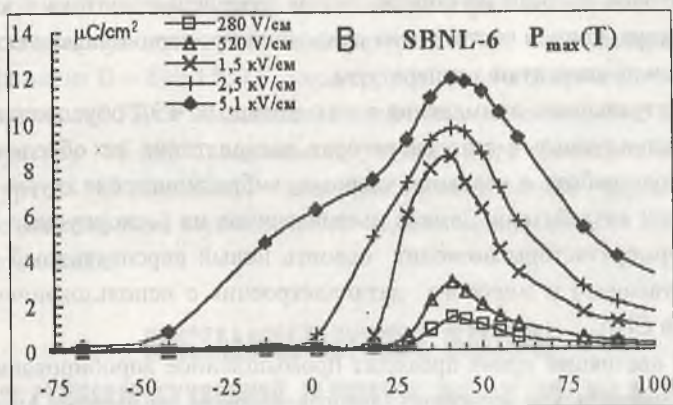
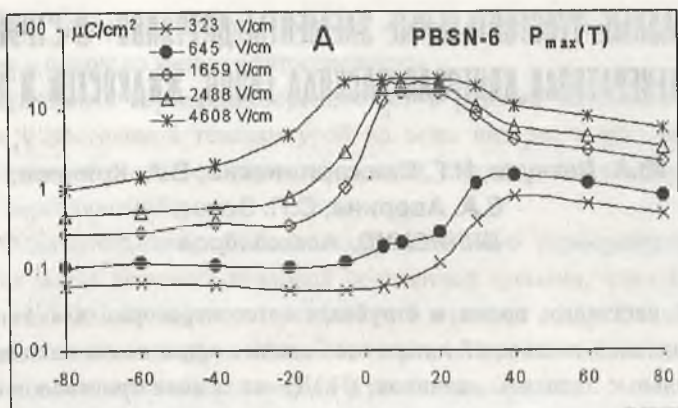
**А. В. Шильников, С.В. Кравченко, А.И. Бурханов,
И.П. Раевский, В.П. Сахненко, Л.И. Иевлева**
*ВГАСА, Волгоград; НИИ физики РГУ, Ростов-на-Дону;
ИОФ РАН, Москва*

В работе представлены результаты исследования переполаризационных процессов в монокристаллах-релаксорах $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN-61) при наличии примеси лантана в количестве 1 моль% (SBNL-61) и $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PSN) с наличием примеси бария в количестве 6 моль% – $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PBSN-6).

Установлено, что как в SBNL, так и в PBSN в области температур несколько ниже температуры максимума $\epsilon'_{эф}$ (T_m) наблюдаются особенности диэлектрического отклика связанные с явлениями индуцирования фазовых превращений типа стеклоподобная – релаксорная – СЭ фаза.

Рисунки иллюстрируют поведение зависимости $P_{max}(T)$ полученной из обработки ПП на частоте 0.1 Гц для PBSN-6 (А) и SBNL-61 (В). Видно, что при некотором значении измерительного поля E_0 видна аномалия в виде плато $P_{max}(T)$ при $T < T_m$. При этом значения $P_{max}(T)$ в области плато существенно растут с увеличением E_0 по сравнению с областью T_m .

Выделены как общие, так и различные моменты в поведении для этих материалов в режиме нагрева в «слабых», «средних» и «сильных» переменных полях. В работе так же сопоставляется поведение диэлектрического отклика в переменных полях и влияние на данный отклик постоянного смещающего поля на обе системы SBN и PBSN. На основе экспериментальных исследований проведен анализ вклада динамики доменных и фазовых границ в особенности поляризационных процессов в данных материалах.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №02-02-16232, гранта конкурсного центра минобразования РФ № E02-3.4-424 и гранта «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» № 202.03.02.04.

АЛМАЗНЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДАТЧИКОВ В СТРУЙНЫХ АВТОГЕНЕРАТОРАХ КОНТРОЛЯ РАСХОДА ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ПАРА.

**Ю.А. Детчуев, Н.Г. Санжарлинский, В.А. Крячков,
Е.А. Аверина, С.П. Зотов
ВНИИСИМС, Александров**

В настоящее время в струйных автогенераторах для контроля расхода газов, жидкостей и пара все большее применение находят чувствительные элементы датчиков (ЧЭД) на основе кристаллов синтетического полупроводникового алмаза (СПА). Принцип работы автогенераторов основан на попеременном разделении потока в каналах генератора, причем частота этих пульсаций пропорциональна скорости потока и не зависит от температуры.

Актуальность применения в них алмазных ЧЭД обусловлена тем, что используемые в автогенераторах пьезодатчики не обеспечивают надежную работу в условиях ударных, вибрационных и других механических воздействий. Замена пьезодатчиков на бескорпусные алмазные терморезисторы позволит освоить новый перспективный рынок отечественного и мирового датчикостроения с использованием кристаллов СПА.

В настоящее время проходит промышленное апробирование широкая номенклатура струйных автогенераторов на основе алмазных ЧЭД для жидкостей (кинематическая вязкость от $6 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ м²/с, температура от +5 до +180°С, плотность 650 – 1800 кг/м³, наибольшее статическое давление до 10 МПа), для газов (кинематическая вязкость от $5 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ м²/с, температура от -30 до +50°С, плотность 0,5 – 1,5 кг/м³, наибольшее статическое давление до 1 МПа) и пара в том числе перегретого (температура 95 - + 400°С, плотность 0,5 – 8 кг/м³, статическое давление до 10 МПа).

Алмазный ЧЭД представляет собой бескорпусной терморезистор бусинкового типа размером около 0,5 мм, закрепленный на жестких выводах металлостеклянного или металлокерамического корпуса, при-

званного обеспечить герметичность ввода и размещение кристалла алмаза в одном из каналов автогенератора.

Алмазный терморезистор работает в режиме теплового анемометра с постоянной температурой во всем интервале расходов, что обеспечивается соответствующей схемой управления и контроля частоты переключений.

Отличительными особенностями алмазного терморезистора являются малая величина тепловой постоянной времени, что обеспечивает наивысшую частоту переключений в потоке воздуха около 3000 Гц, и его высокая коррозионная стойкость на уровне платины, что позволяет использовать в различных агрессивных средах.

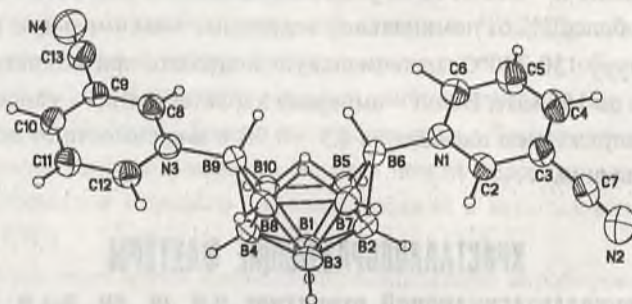
Кристаллы СПА р – типа проводимости позволяют обеспечить следующие значения электрических параметров терморезистора: сопротивление при комнатной температуре 20 - 80 Ом, температурный коэффициент $B = 800-1500$ К, уход сопротивления в процессе эксплуатации не более 3% от номинальной величины, максимальную рабочую температуру 150-300°C, максимальную мощность при комнатной температуре до 150 мВт. Вольт – амперная характеристика – варисторного типа с напряжением насыщения 0,5 – 0,9В в зависимости от исходного сопротивления.

КРИСТАЛЛОБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ $B_9-(3-CN-Py)_2B_{10}H_{12}$

**Т.М. Полянская
ИНХ СО РАН, Новосибирск**

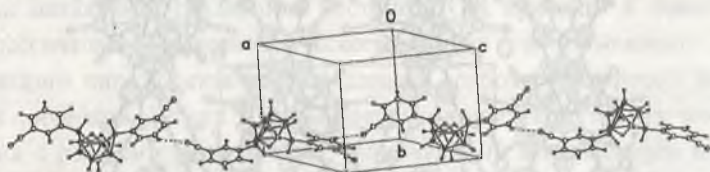
В настоящее время создание кристаллов на основе слабых межмолекулярных взаимодействий представляет весьма интенсивно развиваемую отрасль научных исследований. Супрамолекулярные структуры, созданные таким образом, играют очень важную роль в химии, биологии, материаловедении. На их основе возможно создание материалов с наперед заданными свойствами.

В данной работе методом РСА исследована кристаллическая структура кластерного производного декаборана(14) типа 6,9- $V_{10}H_{12}L_2$, где L – основания Льюиса, с приведенной в заголовке формулой, и проанализированы кристаллообразующие факторы в супрамолекулярной структуре этого соединения. Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены по стандартной методике на автоматическом дифрактометре CAD-4 при комнатной температуре (λMoK_{α} , графитовый монохроматор, $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$). Соединение имеет брутто-формулу $C_{12}H_{20}B_{10}N_4$ ($M = 328.42$) и относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.124$, $b = 9.348$, $c = 16.340 \text{ \AA}$, $\beta = 97.63^{\circ}$, $V = 1835.5 \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, $D(\rho_{расч}) = 1.188 \text{ г.см}^{-3}$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноатричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы H – изотропно) до $R1 = 0.032$.



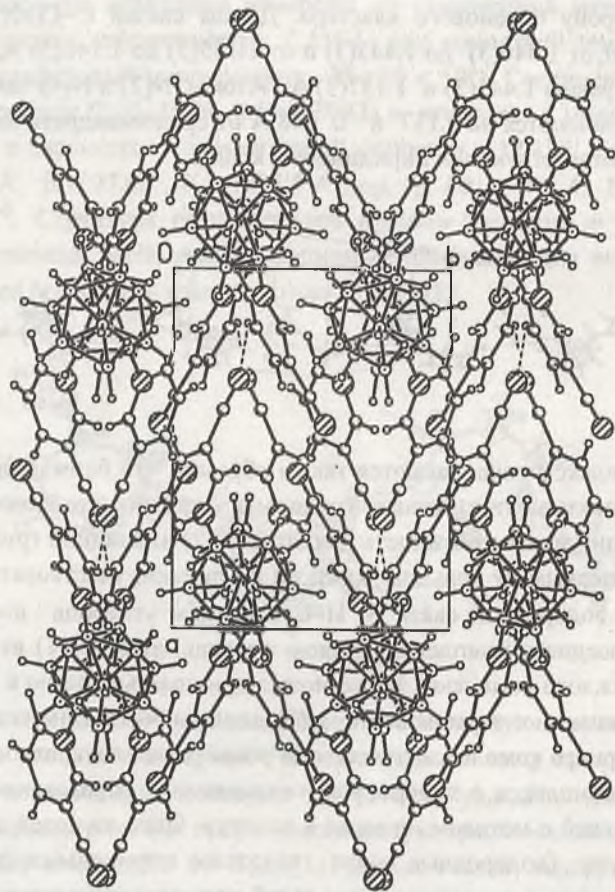
Комплексе $(3-CN-Py)_2V_{10}H_{12}$ имеет молекулярную структуру. Независимая часть элементарной ячейки содержит одну кристаллографически независимую молекулу $6,9-(3-CN-Py)_2V_{10}H_{12}$. Борановый кластер асимметричен и имеет классическую *арахно*-геометрию, типичную для комплексов $6,9-V_{10}H_{12}L_2$. Длины связей между атомами бора $B(5)-B(10)$ и $B(7)-B(8)$, связанными мостиковыми атомами водорода, равны $1.875(4)$ и $1.893(4) \text{ \AA}$. Остальные длины связей $B-B$ и $B-H_{конц}$ в кластере $|V_{10}H_{12}|$ варьируют в интервалах от 1.730 до 1.871 и от 1.02 до 1.15 \AA , средние значения $1.784(4)$ и $1.08(2) \text{ \AA}$ соответственно. Длины связей $B-H_m$ до мостиковых атомов водорода уклады-

ваются в узкий интервал 1.17 – 1.23 Å. Длины связей В–N фактически одинаковы и имеют среднее значение 1.597(3) Å. Длины связей N–C и C–C в Ru кольцах варьируют в интервалах 1.337(3) – 1.350(3) и 1.367(3) – 1.391(3) Å, средн. 1.345(3) и 1.381(3) Å соответственно. Цианидные группы в комплексе занимают *транс*-позиции и отклонены в сторону боранового кластера. Длины связей C–C(≡N) и C≡N варьируют от 1.440(3) до 1.443(3) и от 1.135(3) до 1.140(3) Å, средние значения равны 1.441(3) и 1.137(3) Å. Атомы N(2) и N(4) цианидных групп отклоняются на 0.137 и 0.048 Å от среднеквадратичных плоскостей соответствующих пиридиновых колец.



Комплексы располагаются таким образом, что ближайшими друг к другу оказываются разные Ru кольца соседних комплексов. При этом реализуется возможность для атома N(2) цианидной группы, связанной с первым Ru кольцом каждого комплекса, участвовать в образовании водородной связи N[⋯]H–C с атомом углерода второго Ru кольца соседнего комплекса. В свою очередь, атом C(11) второго Ru кольца каждого комплекса также может принимать участие в водородном связывании с атомом азота N(2) цианидной группы еще одного молекулярного комплекса, тем самым реализуется двукратное участие каждого комплекса в водородном связывании с образованием полимерных цепей с мотивом «голова к хвосту». Одна из цепей представлена на рис. (водородные связи показаны штриховыми линиями). Трансляционно независимое звено такой цепи содержит два комплекса с разной ориентацией борановых кластеров относительно направления цепочки. Геометрические характеристики этого взаимодействия равны: N[⋯]C 3.294, N[⋯]H 2.61 Å, угол N[⋯]H–C 126°.

Ниже показана укладка полимерных цепей комплексов в кристаллической структуре $6,9-(3\text{-CN-Py})_2\text{V}_{10}\text{H}_{12}$ в проекции на плоскость (001).



Автор признателен проф. В.В. Волкову за предоставление монокристалла для исследования.

ТЕРМО-ЭДС В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев, Н.В. Марченков
ДВГУ ПС, Хабаровск

В тонкослойных контактных системах металл-сегнетоэлектрик-металл (МСМ) известные термо- и фотоэлектрические явления не только имеют существенные особенности, но могут даже определяться свойствами приповерхностной (приэлектродной) области кристалла. В частности, существование внутреннего поля в несимметричной (с разными металлами) сэндвичной системе МСМ приводит к появлению неклассического пирозлектрического отклика (так называемого динамического пирозффекта [1]). В данной работе исследован термоэлектрический отклик в сильнолегированных кристаллах ниобата лития с разными электродами, включающий в медленную компоненту, обусловленную наличием термостимулированной ЭДС, пропорциональный температуре кристалла [2].

Знак термоЭДС определяется положением электродов, напыленных на противоположные грани кристалла, и не зависит от ориентации образца (например, для пары Al-Cr знак "-" всегда на Al-электроде). В экспериментах использовались беспримесные и легированные железом (в диапазоне 0.03-0.6 вес.% Fe) кристаллы LiNbO_3 толщиной 0,1-2 мм с различными парами электродов: алюминий (Al) - хром (Cr), индий (In) - хром (Cr), алюминий (Al) - медь (Cu), серебро (Ag) - алюминий (Al). Термоиндуцированный ток начинает регистрироваться с концентрации примеси более 0,25 вес.% и достигает максимума ($5 \cdot 10^{-12}$ А/см²К) при концентрации 0,3 + 0,4 вес.% Fe. Величина термо-ЭДС резко возрастает при уменьшении толщины образца и пропорциональна площади кристалла.

В работе рассмотрены термоэлектретная и термохимическая модели явления. \ Описанный эффект непирозлектрической термо-ЭДС в легированных кристаллах LiNbO_3 с электродами из различных металлов перспективен для регистрации излучения широкого спектрального диапазона с инфранизкими частотами модуляции.

1. Ицковский М.А., Щедрина Л.В. // ФТТ.- 1979.- 21, № 12.- С. 3567-3575.

2. Иванов В.И., Карпец Ю.М., Климентьев С.В. Изв. вузов, сер. физ. 2001. - N1. - С. 96-97.

PHOTOINDUCED ABSORPTION IN A PLANAR BTO/BSO WAVEGUIDE

Anna Egorysheva, Yury Kargin, Vladimir Volkov

Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Marina Frolova, Maxim Borodin, Stanislav Shandarov, Vladimir Shandarov

State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia

Detlef Kip

Technical University of Clausthal, Physics Institute, Clausthal-Zellerfeld, Germany

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) is a photorefractive crystal which has found numerous applications in two beam coupling and four-wave mixing experiments. Nowadays a photoinduced absorption in photorefractive crystal arouses interest regarding to integrated optics. The light propagation through photorefractive waveguide might give rise to extend the light band intensity what is important for development of integrated optic modulator.

The dynamics of the absorption coefficient variation in a planar photorefractive BTO/BSO waveguide has been studied. Ideally, the substrate and the film should have the same structure, similar lattice parameters and a comparable thermal coefficient of expansion so that a high quality crystalline join can be made. These requirements were realized with optical quality BTO-film epitaxial growth on $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ substrate by a drop crystal-

lization method. The uniform layer of BTO dispersed powder was placed in (100) or (110)- oriented BSO wafers, which were heated up to melting point of BTO. 15 minutes of heat time at melting point is available to grow high quality bubble-free BTO film. As-grown layer was subsequently polished up to 15 μm thickness.

The beam of He-Ne laser ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) was propagated through the waveguide along with red and green light background illumination of emitting diodes. A standard method of prism coupling was used to analyze effective refractive indices, while the model of parabolic distribution of refractive indices through the layer was successfully involved to measure the parameters of waveguide.

We studied the photoinduced effect for low-number (1-3) and high number (7-10) waveguide modes both with and without the background illumination. The duration of exposure is about 2 hours.

In all experiments a characteristic feature of light propagation in the waveguide, as well as in bulk sillenite-type crystals, is the rapid increasing of the absorption coefficient during beginning of exposure (1 s). For low-number waveguide modes the maximum of such increasing has been evidently observed, while for high-number modes the rising of absorption coefficient is continuous. The value of absorption enhancement is not more than 1 cm^{-1} . The switch on of incoherent illumination gives rise to additional increasing of absorption about 20 % for green light and less for red. The illumination cut off causes the rapid relaxation to stationary level of absorption.

This work was supported by INTAS under the Project 01-0481.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В НИОБАТЕ ЛИТИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин

Известно, что поляризация сегнетоэлектриков зависит от температуры и является определяющим фактором образования в них внутренних и внешних электрических полей высокой напряженности. Это может привести к нежелательным нарушениям в работе устройств, содержащих сегнетоэлектрические элементы, выполняющих в данном случае роль термоэлектрического преобразователя, образующего сильные электрические поля, которые могут не только вызвать пробой диэлектрика, но и формирование в нем многодоменной структуры, исключающей выполнение функциональных действий этого элемента.

К таким материалам относится и ниобат лития, монокристаллическая структура которого позволяет широко использовать его в квантовой, опто-, акустоэлектронике и пьезотехнике. Вместе с тем, влияние температурного воздействия на возникновение в кристалле электростатических зарядов и последующего влияния образованных ими внутренних электрических полей на рабочие характеристики преобразовательных элементов еще недостаточно изучены.

Представлялось целесообразным для изучения термостимулированного заряда в различных кристаллах использовать емкостные системы [1], обеспечивающие неразрушающие измерения и позволяющие, кроме определения общего возникающего заряда в кристалле при тепловом воздействии, в ряде случаев, исследовать и распределение его плотности.

Методика и техника эксперимента

Экспериментальная установка (рис. 1) содержит зонд 1, имеющий возможность вращаться по круговой траектории над исследуемым кристаллом 2, расположенном на предметном столике 3 с помощью

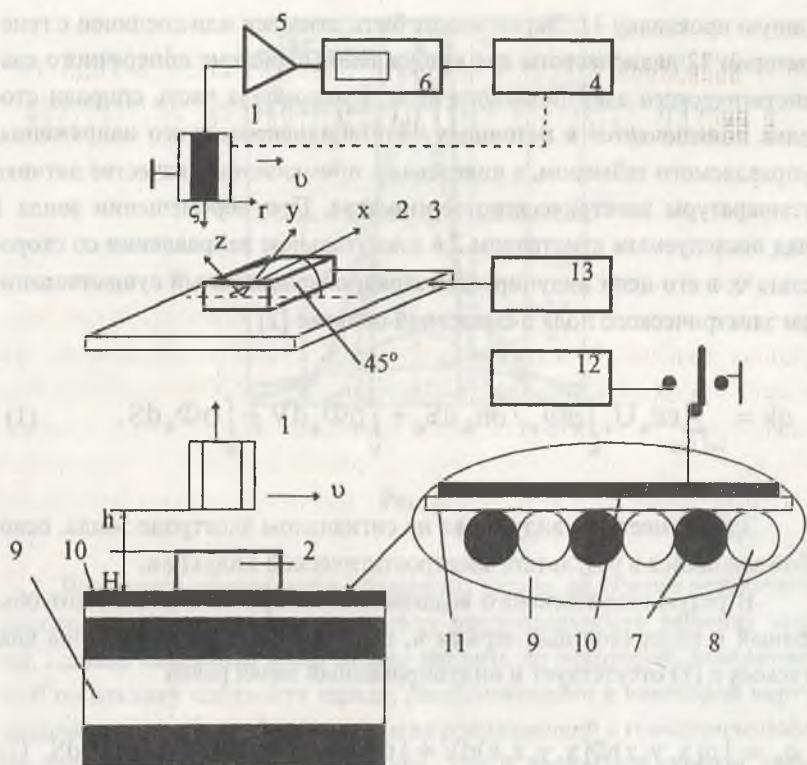


Рис. 1. Экспериментальная установка

сканирующего устройства 4. Зонд 1 через усилитель 5 соединен с индикатором 6, в качестве которого может использоваться осциллограф. Развертка осциллографа синхронизируется сканирующим устройством 4. Предметный столик 3 расположен на координатном устройстве, позволяющем изменять положение образца 2 относительно зонда 1 в радиальном и вертикальном направлениях с помощью микрометрических винтов. Столик 3 содержит нагревательный элемент, состоящий из бифилярной спирали нихромового и никелевого проводников 7, 8 одинакового диаметра, расположенной на изоляторе 9 и закрытой сверху проводящим экраном 10 через тонкую термостойкую изоляци-

онную прокладку 11. Экран может быть заземлен или соединен с генератором 12 радиочастоты для возбуждения в системе поперечного квазистатического электрического поля. Нихромовая часть спирали столика подключается к источнику 13 стабилизированного напряжения, управляемого таймером, а никелевая – применяется в качестве датчика температуры электрического термометра. При перемещении зонда 1 над исследуемым кристаллом 2 в азимутальном направлении со скоростью v , в его цепи индуцируется заряд, обусловленный существованием электрического поля в емкостной системе [2]

$$q_k = \sum_{i=1, i \neq n}^n \epsilon \epsilon_0 U_i \int_{S_i} \partial \Phi_k / \partial n_k dS_i + \int_V \rho \Phi_k dV + \int_S \sigma \Phi_k dS. \quad (1)$$

Здесь имеется в виду заряд на сигнальном электроде зонда, освобождающийся в результате электростатической индукции.

В результате теплового воздействия на кристалл возникают объемный и поверхностный заряды и, если $u_i = 0$, то первая группа слагаемых в (1) отсутствует и индуцированный заряд равен

$$q_k = \int_V \rho(x, y, z) \Phi[x, y, z, \epsilon] dV + \int_S \sigma[x, y, h(x, y)] \Phi(x, y, z, \epsilon) dS, \quad (2)$$

где Φ – функция, удовлетворяющая уравнению Лапласа в данной емкостной системе в присутствии слоя, когда k -й электрод (зонд) имеет максимальный потенциал, равный единице, а остальные электроды нулевой.

Решение такой задачи для однородного слоя выражается в виде сходящихся рядов. Вид этой функции представлен на рис. 2.

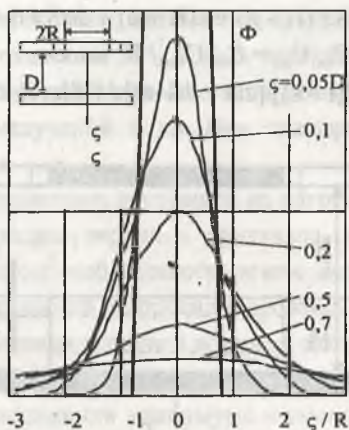


Рис. 2.

Численное определение объемного заряда на основе результатов эксперимента затруднительно в силу неоднозначности решения задачи. Однако объемный заряд можно оценить по некоторой, эквивалентной по отклику плотности заряда, расположенного в некоторой виртуальной плоскости, в общем случае не совпадающей с геометрическими границами исследуемого материала. Так в кристалле ниобата лития при тепловом воздействии возникает заряд противоположных знаков в параллельных плоскостях, перпендикулярных направлению распространения тепловой волны.

Виртуальные плоскости при этом находятся на некотором расстоянии d от геометрических поверхностей кристалла (рис. 3). В плоскости $\zeta = (h + d)$ функция Φ в приближении плоско-параллельного поля будет.

$$\Phi_1 = (H - d) / [(H - d) + \epsilon(h + d)], \quad (3)$$

а в плоскости $\zeta = D - d$

$$\Phi_2 = d / [d + \epsilon(D - d)]. \quad (4)$$

Соответственно индуцированный заряд будет обусловлен одновременным действием этих поверхностных зарядов

$$q=q_1 + q_2 = (H-d) \sigma S / (H-d) + \epsilon(H+d) - d\sigma S / d + \epsilon(D-d). \quad (5)$$

Поскольку $q = C_{\text{вх}} \cdot U_{\text{вх}} = C_{\text{вх}} U_{\text{вых}} / K$, имеем

$$\sigma_{\text{экв.}} \approx C_{\text{вх}} U_{\text{вых}} \cdot [(H-d)(1-\epsilon)] [\epsilon D + d(1-\epsilon)] / KS[\epsilon(H-d)(D-d) - \epsilon Dd]. \quad (6)$$

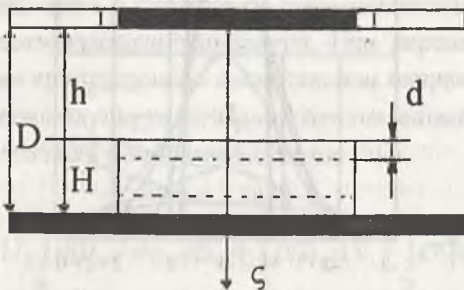


Рис. 3.

Как следует из экспериментов, в данном случае, можно считать $d \approx 0,2H$; $D = H + h = 10^{-2}$ м (при $H = 5 \cdot 10^{-3}$ м). Учитывая, что $K = 100$; $U_{\text{вых. макс}} = 10$ В; $C_{\text{вх}} = 10^{-10}$ Ф; $S = 10^{-7}$ м, а $\epsilon = 30$, получим эквивалентную плотность заряда $\sigma_{\text{экв.}} = 10^{-2} - 10^{-3}$ Кл/м², что и является причиной возникновения электрических разрядов в кристалле при тепловом воздействии.

Экспериментальные результаты

Кристаллу LiNbO_3 сообщались тепловые импульсы и наблюдались изменение плотности заряда во времени. Образец ($11 \times 8 \times 5$ мм³) помещался на нагревательный столик экспериментальной установки, позволяющей наблюдать панораму распределения заряда вдоль траектории сканирования зонда над кристаллом на расстоянии 4-5 мм от его поверхности. Такое значительное расстояние, равное минимальному размеру образца, обусловлено тем, что ниобат лития очень чувствителен к тепловому воздействию. В результате разделения зарядов в нем возникают как внутренние, так и внешние электрические поля высокой напряженности, приводящие к электрическим разрядам, которые наблюдались экспериментально в процессе исследований.

Как правило, в кристалле, изначально, существует разнополярный объемный заряд плотностью 10^{-7} Кл/м³, зависящий от предистории образца – воздействия на него давления, колебаний температуры, электромагнитных излучений и др. При сканировании зондом этот заряд обнаруживался.

При сообщении системе, состоящей из нагревательного элемента, изоляционной прокладки, экрана и кристалла, импульсов тепловой энергии 30–130 Вт.с/см² наблюдалось резкое возрастание объемных зарядов разных полярностей на противоположных гранях в течение 45 с по мере распространения тепловой волны, а затем эти заряды, в течение нескольких минут, уменьшались до нуля с последующим изменением полярности, достижении максимума и уменьшении до некоторого значения в течение нескольких десятков часов. Максимальное значение плотности заряда в данном кристалле отмечено при воздействии теплового импульса энергии 90 Вт.с/см². При меньшем и большем значении импульсов тепловой волны плотность возникающего объемного заряда уменьшается. Это положение распространяется и на непрерывный процесс нагревания образца при температуре 100–110 °С, при котором, так же, как и при импульсном нагревании, плотность заряда достигает максимума в течение 2–3 минут, затем уменьшается до нуля за 25–30 минут, а после прекращения нагревания возникает заряд противоположного знака, плотность которого достигает максимума в течение 1–2 минут. При этом наблюдаются периодически возникающие электрические разряды, приводящие к скачкообразному уменьшению плотности заряда с его последующим восстановлением.

Отмечено, что максимальная плотность объемного заряда в образце, возникающего после прекращения его нагревания, больше чем плотность заряда противоположного знака, характерного при тепловом воздействии. Время релаксации заряда после прекращения нагревания образца зависит от времени, в течение которого он нагревался при нейтральном зарядовом состоянии, достигнутом в процессе непрерывного нагревания. Так, если непрерывное нагревание образца при 110 °С прекращалось сразу после достижения нейтрального состояния, то заряд релаксировал в течение суток (минимальное значение плотности

10^{-7} Кл/м³), а если выдерживался в течение часа в таком, электрически нейтральном, состоянии, то процесс релаксации возрастал до 2 суток с достижением такой же минимальной плотности заряда.

Следует отметить, что кристалл LiNbO₃ значительно более чувствителен к поляризации при тепловом воздействии по сравнению с кристаллами кварца и тетрабората лития. На рис. 4 представлены зависимости изменения относительной плотности объемного заряда в кристалле ниобата лития $\rho(x, y, z)/\rho(x, y, z)_{\text{макс}}$ при сообщении ему тепловых импульсов 30, 60 и 90 Вт.с/см², а также при непрерывном его нагревании. Тепловые импульсы формировались в результате подачи напряжения 24 В на спираль нагревательного элемента сопротивлением 200 Ом в течение соответственно 10, 20 и 30 секунд.

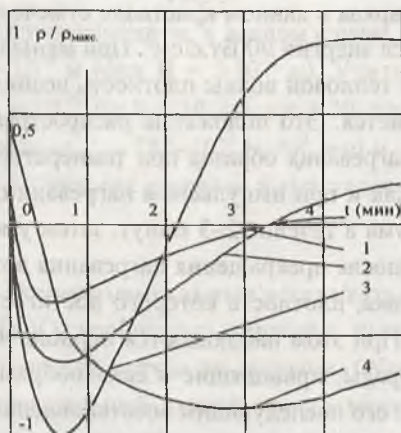


Рис. 4. Изменение индуцированного заряда на зонде во времени при различных значениях теплового импульса: 1 – 30 Вт.с/см²; 2 – 60 Вт.с/см²; 3 – 90 Вт.с/см²; 4 – непрерывное нагревание 120 Вт.с/см²

1. *Пронин В.П.* Электроемкостные системы в электрофизике. Саратов: СГАУ. 1998. 309 с.
2. *Матвеева И.А. и др.* К теории измерения поверхностных зарядов методом электростатической индукции // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 7. С. 1389–1395.
3. *Пронин В.П.* Прибор для панорамного исследования процессов накопления и релаксации электрических зарядов // ПТЭ. 1987. № 5. С. 184–186.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ИНДУКЦИИ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин

Проводимость несовершенных диэлектрических слоев занимает особое место в метрологии, поскольку необходимо оценивать сравнительно низкие ее значения (удельная проводимость меньше 10^{-10} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$). Современные методы, как правило, не позволяют осуществить такие измерения, тем более применительно к тонким слоям и без соприкосновения измерительного электрода с объектом исследования.

Задачи такого рода могут быть успешно разрешены с помощью емкостных методов, применяемых для исследования поверхностных распределений заряда [1]. Суть одного из них сводится к следующему. На поверхности слоя (в локальной области) с помощью коронного разряда создается электростатический заряд, распределение которого фиксируется. Далее, вследствие проводимости слоя, если слой без проводящей подложки, заряд «растекается» по поверхности и, через некоторое время (в зависимости от проводимости – несколько секунд или минут), зарядовое распределение фиксируется вновь. Из сопоставления этих двух результатов и оценивается поверхностная (продольная) проводимость слоя. При наличии заземленной подложки и сравнительно тонком слое (толщина значительно меньше размеров поверхности) объемная проводимость превалирует и это будет проявляться в уменьшении величины плотности электростатического заряда на поверхности слоя во времени без заметного «растекания». Исследуя распределения поверхностного заряда на слое в различные моменты времени и сопоставляя их величины, а также степень расширения области локализации, при известном значении диэлектрической проницаемости, можно определить значение проводимости слоя.

Действительно, пусть в окрестности точки Р слоя на заземленной подложке (рис.1, а) создан заряд со средней плотностью $\sigma(P, t_0)$. Диэлектрическая проницаемость слоя предполагается известной, а релак-

сация заряда происходит по экспоненциальному закону, что справедливо для подавляющего числа диэлектриков. В любой момент времени, после создания локализованного заряда, его среднюю плотность в окрестности точки Р можно выразить следующим образом

$$\sigma(P, t) = \sigma(P, t_0) \exp(-\Delta t \gamma / \epsilon \epsilon_0). \quad (1)$$

Отсюда следует

$$\gamma = \epsilon \epsilon_0 / \Delta t \ln [\sigma(P, t) / \sigma(P, t_0)]. \quad (2)$$

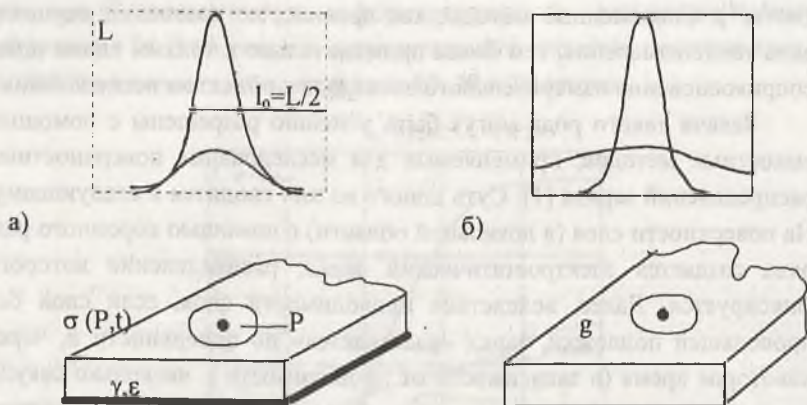


Рис. 1

То есть, измеряя распределение плотности заряда в различные моменты времени, можно определить поперечную составляющую проводимости слоя.

Если исследуемый слой без подложки (см. рис. 1, б), то, как уже отмечалось, заряд будет «растекаться» по поверхности без уменьшения его общей величины (в пренебрежении проводимостью окружающей среды). По максимальным значениям этого распределения в начальный и последующие моменты времени оценивается продольная составляющая проводимости

$$g = (\epsilon \epsilon_0 / t) \operatorname{ctg} \pi [\sigma(P, t) / \sigma(P, t_0)]. \quad (3)$$

Экспериментально это можно осуществить с помощью установки, структурная схема которой представлена на рис. 2.

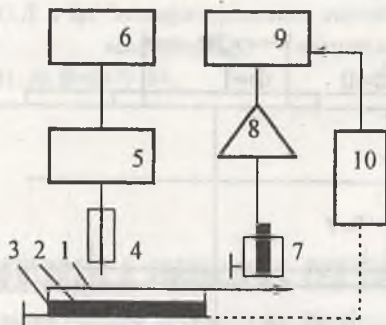


Рис. 2

Исследуемый слой 1 помещается на заземленную подложку 2 через слой, смачивающей его, проводящей жидкости 3. С помощью коронирующего зонда 4, источника высокого напряжения 5 и дозатора зарядки 6 на слое в определенной области создается локализованный заряд. Затем слой сканируется зондом 7.

Индукированное на зонде напряжение усиливается системой 8 и подается на осциллограф 9 (или измеритель амплитудного значения). Перемещение зонда над образцом и синхронизация развертки осциллографа осуществляется сканером 10. Локальный заряд можно наносить в нескольких областях, расположенных на траектории сканирования и, соответственно, оценивать в них величину проводимости слоя [2] или поверхность слоя электризовать полностью [3].

Поскольку в расчетные формулы входят отношения плотностей зарядов, параметры входной цепи зонда и усилительного тракта могут выбираться произвольно. Измерение распределения плотности заряда осуществляется зондом с диаметром сигнального электрода ОД-0,5 мм при его перемещении над поверхностью слоя на расстоянии порядка 0,1–0,5 мм. Средний диаметр зарядного пятна при расстоянии коронирующего зонда до поверхности слоя 0,5 мм составляет 1,5–2 мм, что и

определяет область усреднения информации поперечной проводимости слоя.

Возникающее на зонде напряжение определяется соотношением

$$U_{\text{вх.}} = [C_{\text{вх.}}]^{-1} \int_S \sigma[x, y, z(x, y)] \Phi(x, y, z, \epsilon) dS, \quad (4)$$

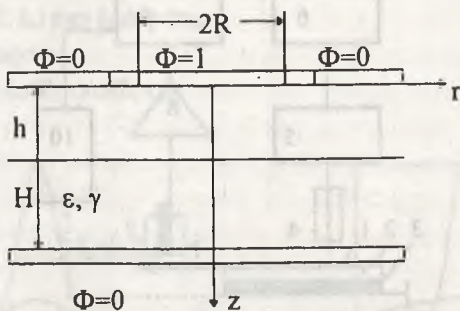


Рис. 3

где $C_{\text{вх.}}$ – входная емкость усилителя, $\Phi(x, y, z, \epsilon)$ – функция, удовлетворяющая уравнению Лапласа с соответствующими граничными условиями. Модель аксиально-симметричной зондовой системы показана на рис. 3.

Если слой имеет постоянную толщину H и $h + H \ll 2R$, то можно воспользоваться приближением плоско-параллельного поля, при котором $\Phi = H / (H + \epsilon h)$.

Интегральное соотношение (4) упрощается

$$U_{\text{вх.}} = H / (H + \epsilon h) \int \sigma(x, y, h) dS \quad (5)$$

Введя некоторое среднее значение $\bar{\sigma} = \sigma(x, y, h)$ на поверхности слоя, имеем

$$U_{\text{вх.}} \approx H \bar{\sigma} S / C_{\text{вх.}} (H + \epsilon h). \quad (6)$$

Так как $\bar{\sigma} = f(t)$, то

$$U_{\text{вх.}}(t) / U_{\text{вх.}}(t_0) = \bar{\sigma}(t) / \bar{\sigma}(t_0). \quad (7)$$

Проводимость слоя оценивается по формуле (2).

1. *Пронин В.П.* Электроемкостные системы в электрофизике. Саратов: СГАУ. 1998. 309 с.

2. *Пронин В.П.* Способ определения дефектов полупроводниковых слоев и диэлектриков // А.с. СССР № 868525. МКИ³ G 01 R 27/26. Бюл. № 36. 30.09.81.

3. *Арсентьев Ю.Д. и др.* Экспериментальное определение дефектов и релаксации заряда в высокоомных полупроводниковых слоях // Дефектоскопия. 1981. № 5. С. 79–84.

КОПЛАНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЕМКОСТНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин

При решении некоторых задач, связанных с определением геометрических и электрических параметров слоев необходимо, кроме поверхностной или объемной плотности заряда определять еще другие - диэлектрическую проницаемость, толщину, расстояние от зонда до слоя. Для этого нужно в емкостной системе сформировать несколько квазистатических периодических электрических полей радиочастоты, которые изменялись бы по разным законам в зависимости от изменения параметров исследуемого слоя [1]. Если слой расположен на проводящей подложке, то она может служить в качестве одного из возбуждающих электродов. Для формирования поля иного пространственного распределения и, соответственно, другой зависимости от параметров слоя, можно использовать электрод, находящийся в плоскости расположения торца сигнального электрода зонда.

Модель такой емкостной системы представлена на рис. 1. Кроме измерительного электрода 1 она состоит их двух возбуждающих - под-

ложки 3 и копланарного зонду электрода 2. Копланарные электроды 1 и 2 могут быть либо аксиально симметричны, либо образовывать двух-связную область.

Емкость $C_{1,3}$ можно представить как емкость с плоскопараллельным полем

$$C_{1,3} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{H + \epsilon h} \quad 1)$$

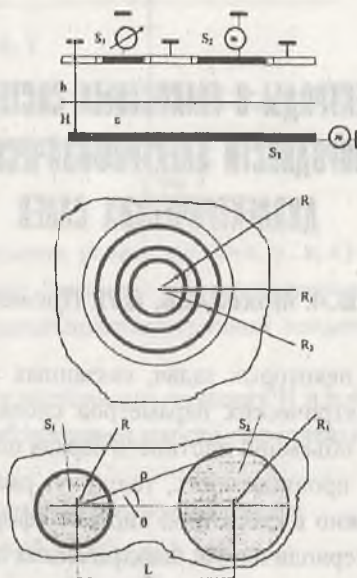


Рис. 1. Модель емкостной системы с копланарными электродами и слоем на проводящей подложке

Действительно в одной и той же системе электродов конфигурация поля может быть разной (рис. 2) но $C_{1,3} = C_{3,1}$

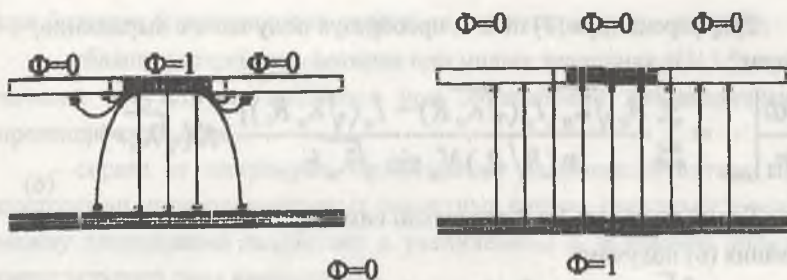


Рис. 2. Емкостная система с разными распределениями поля

Емкость копланарных электродов определяется

$$C_{12} = \epsilon_0 \int_{S_2} \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dS_2. \quad (2)$$

где Φ - функция, удовлетворяющая уравнению Лапласа в данной электродной системе, если сигнальный электрод имеет единичный потенциал ($\Phi_1 = 1$), а остальные нулевой ($\Phi_2 = \Phi_3 = 0$); S_2 - площадь второго электрода; n_2 - вектор-нормаль к поверхности S_2 .

Функция Φ аналитически выражается [2]

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n [I_0(\sqrt{\lambda_n} R) B_1 - I_0(\sqrt{\lambda_n} R_1) B_1]}{\sqrt{\lambda_n} N_n \ln(R/R_1)} \cdot K(\sqrt{\lambda_n} r) \frac{\sin \sqrt{\lambda_n} z}{\sin \sqrt{\lambda_n} h}; \quad r > R_1 \quad (3)$$

Здесь $\sqrt{\lambda_n}$ - собственные числа краевой задачи

$$A_n = (\sqrt{\lambda_n} \sin \sqrt{\lambda_n} h)^{-1}; \quad N_n = \frac{H}{2 \sin^2 \sqrt{\lambda_n} h} + \frac{\epsilon H}{2 \sin^2 \sqrt{\lambda_n} H}, \quad (4)$$

$I_0(\sqrt{\lambda_n} R)$ и $K(\sqrt{\lambda_n} r)$ - модифицированные функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода соответственно,

$$B = R \left\{ \left[I_1(\sin \sqrt{\lambda_n} R)^{-1} K_0(\sqrt{\lambda_n} R) + I_0(\sin \sqrt{\lambda_n} R)^{-1} K_1(\sqrt{\lambda_n} R) \right] \right\}^{-1} \quad (5)$$

$$B_1 = R_1 \left\{ \left[I_1(\sin \sqrt{\lambda_n} R_1)^{-1} K_0(\sqrt{\lambda_n} R_1) + I_0(\sin \sqrt{\lambda_n} R_1)^{-1} K_1(\sqrt{\lambda_n} R_1) \right] \right\}^{-1}$$

Дифференцируя (3) по z и, преобразуя полученное выражение, имеем

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right|_{z=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n \sqrt{\lambda_n} [I_0(\sqrt{\lambda_n} R) - I_0(\sqrt{\lambda_n} R_1)]}{\ln(R/R_1) N_n \sin \sqrt{\lambda_n} h} \cdot K(\sqrt{\lambda_n} r). \quad (6)$$

Если электроды 1 и 2 аксиально симметричны, то после интегрирования (6) получим

$$C_{1,2} = \frac{2\bar{h}\epsilon_0}{\ln(R/R_1)} \sum_{n=0}^{\infty} C_n [I_0(\sqrt{\lambda_n} R) - I_0(\sqrt{\lambda_n} R_1)] \times \\ \times [R_1 K_1(\sqrt{\lambda_n} R_1) - R_2 K_1(\sqrt{\lambda_n} R_2)], \quad (7)$$

где

$$C_n = \frac{2 \sin^2 \sqrt{\lambda_n} H}{\sqrt{\lambda_n} (h \sin^2 \sqrt{\lambda_n} H + \epsilon H \sin^2 \sqrt{\lambda_n} h)}, \quad (8)$$

R_1 и R_2 - внутренний и внешний радиусы 2-го электрода, $R_1 - R = \delta$ - зазор между 1 и 2 электродами.

В другом случае

$$C'_{1,2} = \frac{\epsilon_0}{\ln(R/R_1)} \sum_{n=0}^{\infty} C_n [I_0(\sqrt{\lambda_n} R_1) - I_0(\sqrt{\lambda_n} R)] \int_{\arcsin(R_1/\rho)}^{\arcsin(R/\rho)} \{ \rho \cos \theta [K_1(\sqrt{\lambda_n} b) - \\ - K_1(\sqrt{\lambda_n} a)] + [K_1(\sqrt{\lambda_n} b) + K_1(\sqrt{\lambda_n} a)] \sqrt{\rho^2 (\cos^2 \theta - 1) + R_1^2} \} d\theta, \quad (9)$$

где

$$b = \rho \cos \theta + \sqrt{\rho^2 (\cos^2 \theta - 1) + R_1^2} \quad a = \rho \cos \theta - \sqrt{\rho^2 (\cos^2 \theta - 1) + R_1^2} \quad (10)$$

На рис. 3 представлены графики зависимости емкости между копланарными аксиально-симметричными электродами от расстояния h между плоскостью их расположения и поверхностью диэлектрического слоя для разных его толщин H и значений диэлектрической проницаемости, рассчитанные по (7).

Можно условно выделить 3 области:

- слева от экстремума при малых значениях $h/R < 0,3$. Имеет место резкая зависимость емкости от h и ϵ область представляет интерес

при больших R при создании устройств для измерения расстояний;

- область экстремума, которая при малых значениях $\epsilon(1-1,5)$ практически отсутствует, интересна при определении диэлектрической проницаемости слоя;

- справа от экстремума. Представляет наибольший интерес при построении многопараметровых емкостных систем, поскольку емкости между электродами возрастает с увеличением h , а емкость плоско-параллельного поля уменьшается.

В системе двухсвязных электродов - эти зависимости аналогичны.

В аксиально-симметричной системе при условии $R_2 \gg R_1$

$$R_1 K_1(\sqrt{\lambda_n R_1}) \gg R_2 K_1(\sqrt{\lambda_n R_2}) \quad (11)$$

соотношение (7) упрощается

$$C_{1,2} = \frac{2\pi\epsilon_0}{\ln(R/R_1)} \sum_{n=0}^{\infty} C_n [I_0(\sqrt{\lambda_n R}) - I_0(\sqrt{\lambda_n R_1})] R_1 K_1(\sqrt{\lambda_n R_1}). \quad (12)$$

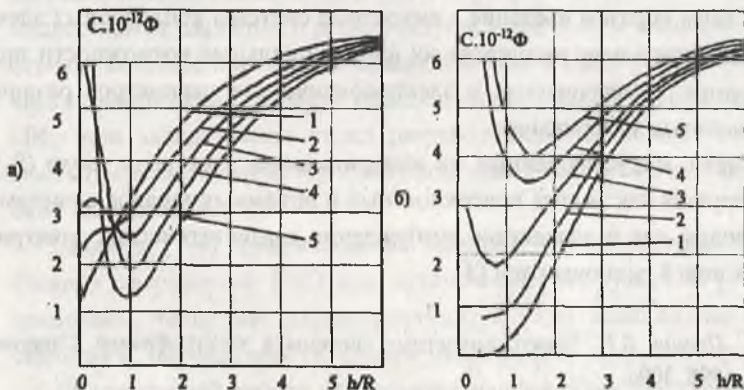


Рис. 3. Зависимость емкости копланарных аксиально-симметричных электродов от параметров слоя:

а) $R_1 - R = 0,007R$, $R_1 = 2,5R$, $R_2 = 5R$, $H = 1,6$; 1- $\epsilon=1$, 2- $\epsilon=1,5$, 3- $\epsilon=2$, 4- $\epsilon=4$, 5- $\epsilon=8$;

б) $\epsilon = 3$, 1 - $H = 0,23R$, 2 - $H = 0,82R$, 3 - $H = 1,32R$, 4 - $H = 2,52R$, 5 - $H = 3,46R$

Из рис. 4 следует, что это справедливо при $R_2 \approx (6-10)R$.

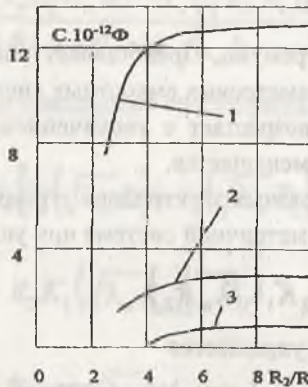


Рис. 4. Зависимость емкости копланарных аксиально-симметричных электродов от внешнего радиуса большого электрода

Таким образом введение в емкостные системы копланарных электродов значительно расширяет их функциональные возможности при измерении геометрических и электрофизических параметров различных слоистых материалов.

Заряд, индуцированный на измерительном электроде зонда (S_1), формируется как за счет поверхностных и объемных зарядов в системе электродов, так и вследствие возбуждения квазистатических электрических полей радиочастоты [3].

1. *Пронин В.П.* Електроемкостные системы в электрофизике. Саратов: СГАУ. 1998. 309с.

2. *Пронин В.П., Шевченко В.И.* Многопараметровый електроемкостный контроль диэлектрических слоев // дефектоскопия. 1988. № 2. С. 117-123.

3. *Пронин В.П.* Одновременное определение электростатического заряда и параметров диэлектрических слоев//ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8. С. 1479-1487.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

МЕТОД РАСЧЕТА НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПЬЕЗО- ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

А.М. Аллавердиев
МКДА, Москва

Пьезокерамические элементы (ПКЭ) в форме сферы находят широкое применение в различных областях техники в качестве гидроакустических излучателей и приемников звука, в приборах для регистрации сейсмических колебаний и т.п. Эти устройства в рабочих условиях подвергаются различного рода электромеханическим внешним воздействиям, которые приводят к возникновению в ПКЭ больших механических напряжений. В целях обеспечения надежной работы подобных ПКЭ при эксплуатации перед разработчиками возникает необходимость предсказать характер и значения появляющихся в них механических напряжений.

Работы [1-4] практически не содержат расчет напряженного состояния сферических ПКЭ при механических нагрузках. В [1-2] исследованы частотные характеристики, в [3,4] компоненты вектора смещения, напряженности электрического поля и другие параметры.

В настоящей работе исследуется напряженное состояние сферических ПКЭ при воздействии на них внешних механических нагрузок, когда эти преобразователи находятся в глубоких и сверхглубоких скважинах. Рассмотренные ПКЭ используются в отечественной аппаратуре, предназначенной для акустического коротажа. Эти преобразователи позволяют, не вынимая бура из скважины, определить характер полезных ископаемых, находящихся на данной глубине.

Пусть поляризованная по радиусу пьезокерамическая сфера с внешним b и внутренним a радиусами находится в общем случае под внешним $P_2 \exp(i\omega t)$ и внутренним $P_1 \exp(i\omega t)$ давлениями, меняющимися во времени по гармоническому закону. На внутреннюю и внешнюю поверхности сферы нанесены электроды, свободные от электрических нагрузок. Под действием заданных давлений преобразователь приводится в колебательное движение.

На основе определяющих уравнений пьезоупругости и соответствующих электромеханических граничных условий решена задача о радиальных колебаниях пьезокерамического сферического элемента. Приводятся результаты расчета компонент тензора механических напряжений и вектора смещения для трех случаев: пьезокерамическая сфера находится под внутренним и внешним давлением, только под внешней и только под внутренней нагрузкой. Расчет проведен для различных марок материалов пьезокерамики.

На основе проведенных теоретических расчетов была разработана программа для IBM-PC и получены численные результаты. Расчеты динамического режима проводились в области частот, находящейся ниже собственных частот преобразователя.

Как показали численные результаты, для смещения и компонент механического напряжения в области частот $0 \leq \omega \leq 0,4$ значения упомянутых величин практически мало отличаются от их значений в статическом режиме.

Численные результаты показывают также, что при двустороннем давлении максимальное смещение ($\bar{u}_{\max} = 0,58 \cdot 10^{-4}$) достигается на внешней поверхности сферы, а максимальное значение напряжения равно заданному давлению, причем оно отрицательное, т.е. сжимающее. Когда на сферу действует давление с внешней поверхности, максимальное смещение достигается на внутренней поверхности и составляет $\bar{u}_{\max} = 0,925 \cdot 10^{-4}$. В этом случае усилия являются сжимающими, максимальное значение принимает аксиальная компонента, которая на внутренней поверхности равна $\bar{T}_{\theta\theta \max} = 1,28\bar{P}_0$.

В случае, когда сфера находится только под внутренним давлением P_0 , максимальное смещение равно $\bar{u}_{\max} = 0,68 \cdot 10^{-4}$, а максимальное напряжение совпадает со значением подаваемого давления.

Как показывают численные результаты, при данном нагружении нормальная компонента T_{rr} - сжимающая, а аксиальная $T_{\theta\theta}$ - растягивающая. Для определения точного значения смещения u и следует задаваться внешним радиусом и вычислять u по формуле $u = \bar{u}b$.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют при фиксированных значениях частоты, отношений внутреннего и внешнего радиусов и подаваемых нагрузок предсказать формы распределения смещения и компонент механического напряжения по толщине стенки сферы, их максимальные значения и характер. Полученные результаты также позволяют, исходя из значения предела прочности пьезокерамики, определить допустимые границы подаваемой нагрузки.

1. Аллавердиев А.М., Кулиев Ю.Н. Об одном решении радиального колебания пьезокерамической сферы. В кн. Распространение упругих и упругопластических волн. Фрунзе: АН Кирг. ССР, 1979. С. 5-9.

2. Kalnins A. Effect of bending on vibrations of spherical shells//JASA. 1970. Vol. 47, № 5. P.1343-1353.

3. Борисейко В.А., Улитко А.Ф. Осесимметричные колебания тонкой пьезокерамической сферической оболочки//Прикладная механика. 1974. Т.10, № 10, стр. 2-10.

4. Аллавердиев А.М., Шермергор Т.Д., Брюшин А.В. Расчет напряженного состояния сферических оболочек с учетом механических потерь. Электронная техника. Серия Радиодетали и радиокомпоненты, вып. 3(80), М., 1990 стр. 40-44.

МЕТОД РАСЧЕТА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ГИДРОФОНОВ

А.М. Аллавердиев

МКДА, Москва

Пьезокерамические гидроакустические преобразователи находят все более широкое применение в гидрофизических исследованиях, что вызывает повышенный интерес к надежным методам расчета данных устройств.

В имеющейся в настоящий момент литературе используются математические модели, не учитывающие реальные потери происходящие в пьезокерамике. Такой подход правомерен для области частот, лежащих вне области резонанса. Учет механических потерь позволяет рассчитать основные характеристики гидрофона во всем диапазоне частот внешнего возбуждающего акустического сигнала.

Рассматриваются сферические или цилиндрические пьезокерамические толстостенные преобразователи, колеблющиеся под воздействием внешнего акустического сигнала, который изменяется по гармоническому закону. Учет механических потерь в пьезокерамике проводится в соответствии Фойгта-Кельвина [1] и гипотезы, выдвинутой в работах Лэйкса [2] и Холланда [3].

При таком подходе модули упругости пьезокерамического материала записываются в комплексном виде:

$$\tilde{c}_{ij} = c_{ij}^E \left(1 + \frac{i}{Q_M}\right),$$

где c_{ij}^E - модуль упругости пьезокерамики при постоянной напряженности электрического поля; Q_M - механическая добротность пьезокерамики; i - мнимая единица.

Как показали расчеты, поправки, вносимые с учетом диэлектрических потерь, пренебрежимо малы, и этот вид потерь может быть исключен из рассмотрения.

Получены численные результаты расчета акустических характеристик цилиндрических и сферических гидрофонов на ЭВМ во всем диапазоне частот внешнего возбуждающего сигнала для различных марок пьезокерамики.

1. Бленд Д. Нелинейная динамическая теория упругости. -М.: Мир, 1972. – 183с.
2. Shape-dependent Damping in Piezoelectric Solids/Lakes R.S.//IEEE Trans. – 1980. – v.SU-24, №4. – P.208-213.
3. Holland R., EerNisse E.P. Desing of Resonant Piezoelectric Dences. – London The M.I.T. Press. – 1969.

МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

А.М. Аллавердиев
МКДА, Москва

При океанологических и океанографических исследованиях все более широкое применение находят пьезокерамические цилиндрические излучатели. Это и исследования крупномасштабных вихревых движений вод, явлений рефлексии и изучение микронеоднородностей морского дна, внутренних волн, течений, слоев и т.п.

Во всех упомянутых случаях рассматриваются колебания твердого тела – пьезокерамического излучателя – в бесконечной жидкой среде (БЖС). При разработке таких устройств большое значение имеют не только электроупругие поля внутри преобразователя, но и акустические характеристики излучаемого сигнала, такие как распределение давления в ближней и дальней зонах, форма огибающей и т.д.

Для расчета этих характеристик используется двумерная математическая модель цилиндрического пьезокерамического излучателя, что позволяет учесть конечную высоту цилиндра и, таким образом, на-

правленность и форму излучаемого в БЖС сигнала. Для расчета колебаний цилиндрического излучателя используются численные методы. Контакт с БЖС учитывается введением эффективного импеданса. Расчет акустического давления в БЖС проводится численно-аналитическим методом.

На основе разработанных моделей были реализованы программы для ЭВМ и получены результаты для различных марок пьезокерамики.

1. *Бабаев А.Э., Савин В.Г.* Действие нестационарного электрического сигнала на пьезокерамическую цилиндрическую оболочку, контактирующую с жидкостью. //Акустич. журн. – 1987. – Т. 33, вып.5. – с. 938-940.

2. *Аллавердиев А.М., Рахматулин Х.А.*, Связанные неустановившиеся колебания пьезокерамических цилиндров //Изв. АН УССР, 1982, №2, с. 8-14.

3. *Аллавердиев А.М., Брюнин А.В.* Расчет напряженного состояния цилиндрических преобразователей. В кн., Математическое моделирование физических процессов в приборах микроэлектроники, М.: 1989, с.20-29.

4. *Коломиец Г.А., Улитко А.Ф.* Связанные электроупругие колебания толстостенных пьезокерамических цилиндров. “Тепловые напряжения в элементах конструкций”, Киев, 1969 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОЛЕЦ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

А.М. Аллавердиев, Медовой А.И.

МКДА; РАЕН, Москва

Теоретически исследовано напряженное состояние пьезокерамических элементов (ПКЭ) в виде колец при нагружении внутренним гидростатическим давлением и при циклическом нагружении. Исследование проводится на основе решения задачи о неустановившихся колебаниях пьезокерамического кольца, находящегося под воздействием внешних механических и электрических нагрузок (т.е. волновые

процессы в ПКЭ исследуются с учетом прямого и обратного пьезоэффектов одновременно). В отличие от работ [1-5] заданные внешние электромеханические нагрузки – давление и электрический потенциал изменяются во времени по произвольному закону $P(t)$ и $\varphi(t)$ [4,5]. В результате получено решение задачи об установившихся колебаниях при циклическом нагружении. Теоретические и машинные расчеты для компонент механического напряжения проведены с учетом внутренних потерь.

Найдена функциональная зависимость между разрушающими ПКЭ механическими и электрическими нагрузками для двух способов определения прочности. Как показывает анализ, наблюдается хорошее соответствие (в пределах 15-20%) между пределами прочности, рассчитанными теоретически и полученными экспериментально.

1. Берлинкур Д., Керран Д., Жаффе Г. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях «Физическая акустика». Под ред. У.Мэзона, Москва, изд-во «Мир» 1966г.

2. Аллавердиев А.М., Брюнин А.В. Расчет напряженного состояния цилиндрических преобразователей. В кн., Математическое моделирование физических процессов в приборах микроэлектроники, М.: 1989, с.20-29.

3. Коломиец Г.А., Улитко А.Ф. Связанные электроупругие колебания толстостенных пьезокерамических цилиндров. «Тепловые напряжения в элементах конструкций», Киев, 1969 г.

4. Аллавердиев А.М., Рахматулин Х.А. К теории неустановившихся колебаний пьезокерамических колец и дисков. Докл. АН УССР, 1982, №12, с.6-11.

5. Аллавердиев А.М., Рахматулин Х.А. Связанные неустановившиеся колебания пьезокерамических цилиндров. Изв. АН УССР, 1982, с.8-14.

МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А.М. Аллавердиев
МКДА, Москва

Существующие методы расчета пьезокерамических дисковых изгибных устройств не позволяют учесть влияние геометрических размеров и упругих свойств материалов электродов и клеевых слоев на их акустические характеристики [1-9]. Однако учет такого влияния становится особенно актуальным в данное время, когда на промышленной основе осуществляется переход к тонкопленочным технологиям при изготовлении рассматриваемых преобразователей.

Настоящая работа посвящена разработке методики расчета акустических характеристик пьезокерамического преобразователя, работающего в качестве приемника в квазистатическом режиме и состоящего из заземленной по контуру металлической мембраны, на торцевую поверхность которой жестко прикреплена тонкая пьезокерамическая дисковая пластина.

В состав рассматриваемого преобразователя входят пять однородных слоев: 1 – металлическая мембрана; 2- клей; 3- нижний электрод; 4 – пьезоэлемент; 5 – верхний электрод [5-9]. В цилиндрической системе координат для аксиально-симметричных изгибных деформаций уравнения состояния для любого слоя имеют известный вид [1,6].

Рассматриваемая задача решается в рамках классической теории изгиба на основе гипотез плоских сечений, считая, что суммарная толщина преобразователя мала по сравнению с его диаметром. Используя такой подход, находим координаты всех слоев относительно нейтральной поверхности:

$$Z_i = \frac{h_4}{2} \cdot \left[\sum_{k=1}^{i-1} \gamma_k - \sum_{k=i}^5 \gamma_k - \bar{e} \right];$$

$$\bar{e} = \frac{2 \cdot e}{h_4} = \frac{\sum_{m=1}^5 \left\{ \beta_m \left[\gamma_m^2 + \gamma_m \cdot \left(2 \cdot \sum_{k=1}^{m-1} \gamma_k - \sum_{k=1}^5 \gamma_k \right) \right] \right\}}{\sum_{m=1}^5 \gamma_m \cdot \beta_m},$$

$$\text{где } \gamma_i = h_i / h_4, \beta_i = E_i (1 - \sigma_i) / E_1 (1 - \sigma_1).$$

Здесь \bar{e} - расстояние от срединной поверхности до нейтральной, положение которой находится из требования равенства нулю компонент всех внутренних сил.

Учитывая, что $\int_{Z_4}^{Z_5} E_Z \cdot dZ = U_{\text{вых}}$, т.е. напряжению на электродах,

покрывающих поверхности пьезоэлемента, находим перемещения в соответствующих участках (с учетом граничных условий на краях и на стыке пьезоэлемент-мембрана), которые позволяют вычислить необходимые акустические параметры.

Акустическая чувствительность Γ по давлению определяется отношением выходного сигнала $U_{\text{вых}}$ к входному сигналу P .

$$\Gamma = \frac{U_{\text{вых}}}{P} \Big|_{l=0} = - \frac{3 \cdot g_{31} \cdot r_M^2}{8h_1} \cdot G, \quad \text{где } g_{31} = \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T};$$

$$G = \frac{\beta_4 (\bar{Z}_5 + \bar{Z}_4) (1 - \bar{a}^2) (1 - \sigma_1^2) \gamma_1 \cdot 8}{4\gamma_1^3 (1 - \sigma_4) (1 - K_p^2) \cdot m_3 + 3\beta_4 \cdot K_p^2 (1 - \sigma_1^2) (\bar{Z}_5 + \bar{Z}_4)^2 (1 - \bar{a}^2)}.$$

Эффективный коэффициент электромеханической связи [5] можно определить по формуле

$$K_{эф} = \frac{3 \cdot K_p (\bar{Z}_5 + \bar{Z}_4) \bar{a} (1 - \bar{a}^2) \sqrt{\beta_4 (1 - \sigma_1^2) (\bar{Z}_5 - \bar{Z}_4)}}{2 \cdot \sqrt{\gamma_1^3 (1 - \sigma_4)} (1 - K_p^2) (1 + m_5) \cdot m_3 \cdot m_6}$$

Для расчета представляющих практический интерес параметров рассматриваемых преобразователей на основе проведенных теоретических исследований были разработаны программы для ЭВМ. Расчеты показали, что максимальные значения прогибов достигаются в центре преобразователя, причем эти значения при учете клеевого слоя и электродов оказываются меньшими, чем без их учета.

Проведенные расчеты также показывают, что чем меньше толщина мембраны, клея, электродов и пьезоэлемента, тем выше значение максимального прогиба. Наоборот, чем больше значение диаметра металлической мембраны, тем выше значение максимального прогиба, что легко усматривается из полученных формул для прогибов. Вместе с тем следует учесть, что технология изготовления пьезокерамических пленок и прочность материалов пьезокерамики и металлической мембраны накладывают ограничения на предельные значения их геометрических размеров.

Из формулы расчета акустической чувствительности легко усмотреть, что для достижения ее максимального значения необходимо выбрать материал пьезокерамики с наибольшим значением g_{31} , возможно меньшим значением толщины и возможно большим значением радиуса мембраны. Однако предельные размеры металлической мембраны ограничиваются прочностью ее материала при изгибе.

Как показывают численные результаты, акустическая чувствительность пьезопреобразователя, у которого металлическая мембрана и пьезоэлемент изготовлены из латуни и пьезокерамики ЦТС-19, свое максимальное значение принимает в области $0,8 \leq \gamma \leq 1,6$ при $0,2 \leq \bar{a} \leq 0,9$. Приведенные зависимости говорят о существовании области оптимальных отношений толщины мембраны к толщине пьезоэлемента, обеспечивающие максимальное значение чувствительности. Расчеты также показали, что с увеличением толщины клеевого слоя значение акустической чувствительности уменьшается.

Численные результаты показывают также, что при отношениях радиуса пьезоэлемента к радиусу мембраны в области $0,75 \leq \bar{a} \leq 0,9$ и $\gamma_1 = 1,2$ коэффициент $K_{эф}$, характеризующий эффективность преобразования энергии, достигает своего максимального значения. Было также установлено, что с увеличением толщины клеевого слоя $K_{эф}$ снижается.

Проведенные математически расчеты и полученные на их основе численные результаты позволяют сделать вывод о существовании области оптимальных отношений геометрических размеров рассматриваемых преобразователей $0,8 \leq \gamma_1 \leq 1,2$, $0,75 \leq \bar{a} \leq 0,9$, при которых достигаются наилучшие выходные параметры. При расчетах были использованы следующие константы материалов :

мембраны из латуни:

$$E_1 = 9,8 \cdot 10^{10} \cdot H/M^2, \sigma_1 = 0,33, \rho_1 = 8,4 \cdot 10^3 \text{ кг}/M^3;$$

пьезоэлемента из ЦТС-19:

$$E_4 = 7,04 \cdot 10^{10} H/M^2, \sigma_4 = 0,367,$$

$$d_{31} = -1,48 \cdot 10^{10} K/H, \epsilon_{33}^T = 1,770 \cdot \epsilon_0 / M, \rho_4 = 7,79 \cdot 10^3 \text{ кг}/M^3, \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ ф}/M;$$

клеяного слоя:

$$E_2 = 3 \cdot 10^4 \text{ кг}/CM^2, \sigma_2 = 0,34, \rho_4 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг}/M^3;$$

электродов из серебра:

$$E_3 = E_5 = 7,5 \cdot 10^{10} H/M^2, \sigma_3 = \sigma_5 = 0,38; \rho_3 = \rho_5 = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг}/M^3.$$

1. Brauer H., Urankar L. // Z. Angew. Phys. 1970. V.29. P.125
2. Кулиев Ю.Н., Чегис И.Л. // Докл. На 8-й Всесоюз. акустич. конф. М., 1975. С.64.
3. Брашлов Э.С., Вассергисер М.Е. // Акустический журнал. М., 1980. Т.26, №4. С.590-595.
4. Adelman N.T., Stavsky Y. // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V.67, №3. P.819.
5. Антоляк Ю.Т., Вассергисер М.Е. // Акустический журнал. М., 1982. Т.28, №3, С.294.

6. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б.//Физика микроэлектронных приборов/МИЭТ. М., 1984. С.29.

7. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д.//Прикладная механика. 1987. Т.23, №5. С.59.

8. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д.//Проблемы прочности. 1987. №2. С.59.

9. Аллавердиев А.М., Соловьев В.М., Яковлев Б.Я.//Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь, 1990, с.154-164.

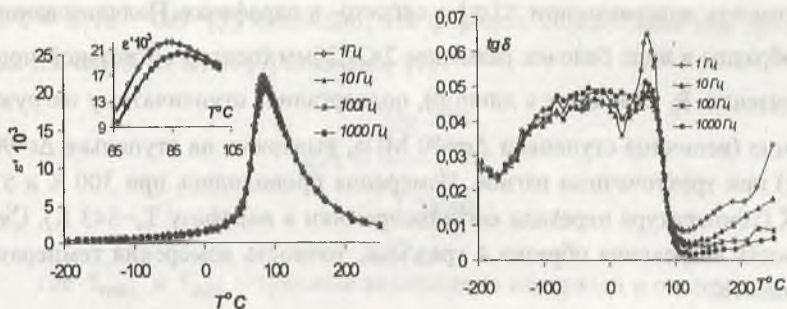
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИНКОНИОБАТА СВИНЦА-СКАНДИОНИОБАТА СВИНЦА (PZN-PSN) В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

**А.В. Шильников, А.И. Бурханов, А.В. Алпатов, К. Борманис,
А. Штернберг, А. Калване**

ВГАСА, Волгоград; ИФТТ Латвийского университета, Рига

В работе проведены исследования низко- и инфранизкочастотных диэлектрических свойств сегнетопьезокерамик системы $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$ с различным значением x ($x=0.05; 0.2; 0.5$). Рисунок иллюстрирует температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для состава $0.05\text{PZN}-0.95\text{PSN}$ в интервале частот ν от 1 Гц до 1 кГц. На врезки показано поведение $\epsilon'(T)$ в области температур T_m , соответствующих максимальным значениям $\epsilon'(T)$ для разных частот измерительного поля. Установлено, что частотная зависимость $T_m(\nu)$ подчиняется закону Фогеля-Фулчера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №02-02-16232, гранта конкурсного центра минобразования РФ №Е02-3.4-424 и гранта «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» № 202. 03. 02. 04.



Полученные результаты интерпретируются в рамках существующих моделей для релаксорных систем, в которых имеет место сосуществование и сегнетоэлектрического упорядочения и стеклоподобного состояния [1].

1. Глинчук М.Д., Елисеева Е.А., Стефанович В.А., Хильчер Б. //ФТТ, 2001, т.43, вып.7.С.1247-1254.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Л.В. Жога, А.В. Шильников, В.В. Шпейзман, Г.Г. Панкова
ВГАСА, Волгоград; ФТИ, С.-Петербург

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию кинетики хрупкого разрушения пьезо-сегнетокерамики ЦТС-24 в сегнето- и парафазах. Ранее [1] при анализе скоростной зависимости прочности сегнетокерамики ЦТС-22 было высказано предположение о возможности увеличения энергии разрушения U_0 при переходе из сегнето- в парафазу из-за изменения характера связи между атомами при перестройке решетки. На возможность изменения энергии при фазовом переходе указывалось и в работах [2,3]. Поэтому была поставлена задача оценить изменение U_0 , $V_{\text{эф}}$, получив экспериментальную зави-

симось долговечности $\tau(\sigma)$ в сегнето- и парафазах. Поляризованные образцы в виде балочек размером $2 \times 3 \times 20$ мм (вектор остаточной поляризации \bar{P}_0 совпадает с длиной), подвергались ступенчатому нагружению (величина ступеньки $\Delta\sigma = 10$ МПа, выдержка на ступеньке $\Delta t = 900$ с) при трехточечном изгибе. Измерения проводились при 300 К и 573 К (температура перехода сегнетокерамики в парафазу $T_c = 543$ К). Скорость нагревания образца 4 град/мин, точность измерения температуры ± 1 К.

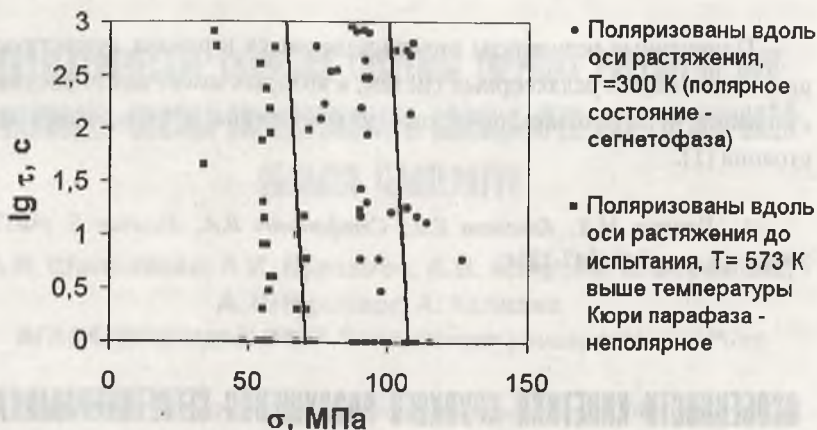


Рис. Временная зависимость прочности пьезо-сегнетокерамики ЦТС-24

На рис. представлены зависимости $\lg \tau(\sigma)$, где τ - время до разрушения для двух температур. Видно, что проявление временных эффектов в разрушении сегнетокерамики в сегнето- и парафазе качественно одинаково: есть образцы, показавшие конечную долговечность при постоянной нагрузке и разрушившиеся при повышении нагрузки (их долговечность помечена стрелочкой, направленной вниз) и разброс долговечностей велик. Проведем количественное сравнение данных по разрушению, т.е. произведем статистическую обработку данных, изображенных на рис., и построим зависимость средних значений логарифма долговечности $\lg \bar{\tau}$ от напряжений σ (считаем, что

$\ln \tau = \ln A - \alpha \sigma$ [5], очевидно, эта формула справедлива для средних значений $\ln \bar{\tau}$). В [6] показано, что

$$\lg A = \frac{\bar{\sigma} \lg \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}}{\int_{-\infty}^{\infty} W d\sigma}$$

где τ_{\max} и τ_{\min} - границы возможного интервала в опыте, а W - вероятность измерения в опыте доступного значения долговечности $\tau (\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max})$ при данном напряжении σ , т.е. отношение числа образцов с долговечностью в указанном интервале к испытывавшимся

при этом напряжении. Согласно [5,7] $\delta\sigma = \frac{\lg \tau_{\max} - \lg \tau_{\min}}{\lg A - \lg \tau_{\min}} \cdot \sigma_0$, в

нашем случае $\delta\sigma < \Delta\sigma 10 \text{ МПа}$ и при расчетах влиянием предыдущих нагружений можно пренебречь. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1.

	σ , МПа							
	70	80	90	100	110	120	130	140
n_{\downarrow}	0	1	12	29	41	48	48	19
n	-	5	14	5	7	-	1	-
n_{\uparrow}	49	43	23	15	1	1	-	-
W , МПа			6,82					
$\lg(A, c)$	43							

$\delta\sigma = 9,8 \text{ МПа}$

$\Delta\sigma > \delta\sigma$

$\lg \tau_{\max} = 2,95$

при $\bar{\sigma} = 99,17 \text{ МПа}$

$\lg \bar{t} = 3,4$

$\lg \tau_{\min} = 0$

Наклон зависимости $\lg(\tau)$ к оси X определяется коэффициентом $\alpha = 0,39 \text{ МПа}^{-1}$.

Разрушение сегнетокерамики ЦТС-24 при ступенчатом нагружении,
 $T = 573 \text{ K}$.

	σ , МПа								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$n \downarrow$									
n	0	1	2	4	10	6	0	1	0
$n \uparrow$									
W , МПа	6,54								
$\lg(A$, $c)$	28								

$$\alpha_2 = 0,396 \text{ МПа}^{-1}$$

$$\Delta\sigma > \delta\sigma$$

$$\text{при } \bar{\sigma}_2 = 61,85 \text{ МПа}$$

$$\lg \bar{t} = 3,5$$

$$W = 6,54 \text{ МПа}$$

По результатам расчета на рис.1 показаны зависимости $\lg \bar{t}(\sigma)$. Видно, что в парафазе ($T_2 = 573 \text{ K}$) средняя прочность сегнетокерамики примерно в 1,5 раза меньше, чем при $T_1 = 300 \text{ K}$, т.е. в сегнетофазе. Значения константы $\lg A$ в парафазе значительно ниже. Приняв $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$, используя [8] получим U_0 и $V_{\text{эф}}$ (см. таблица 2).

Таблица 2.

№	T , К	U_0 , эВ	$V_{\text{эф}} \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$
1	300	3,3	1,65
2	573	4,56	3,13

Следовательно, можно отметить, что в парафазе энергия активации разрушения возросла примерно в 1,4 раза по сравнению с энергией в сегнетофазе. Эффективный объем разрушения увеличился, примерно, в 1,9 раза. Это видно и по величине среднего значения σ_p : по сравнению с комнатной температурой оно упало в 1,6 раза.

Итак, показано, что проявление временных эффектов при разрушении сегнетокерамики в сегнето- и парафазах качественно одинаково. Количественное сравнение параметров кинетики разрушения пока-

зало: энергия активации разрушения U_0 при переходе в парафазу возросла в 1,4 раза, что можно объяснить изменением характера связи между атомами, а эффективный активационный объем $V_{эф}$ увеличился почти в 2 раза, что, вероятно, вызвано с исключением механизма релаксации напряжений, связанного с доменными стенками.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-02-16232), Конкурсного Центра министерства образования РФ (грант Е02-3.4-424) и гранта министерства образования «Керамика и сегнетокерамика» (№ 202-03-02-04).

1. Жога Л. В., Шильников А. В., Шпейзман В. В., Булгаков А. Т. Скоростная зависимость прочности поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22. ФТТ, (в печати), 2003.
2. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М. Наука, 1968. 463с.
3. Кобл Р. Л., Парих Н. М. Разрушение. Т.7. ч.1. М. Мир, 1976, 627с.
4. Греков А. А., Дашко Ю. В., Крамаров С. О., Розин Л. Г. IV Всесоюзная школа-семинар «Сегнетоэластики». Днепропетровск. 1988, с. 193-195.
5. Шпейзман В. В., Степанов В. А., Жога Л. В. Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л.: Наука. 1979, с. 45.
6. Шпейзман В. В., Вовнобой В. Б., Козачук А. И. Физ.-хим. обработка материалов. 1982, № 3, с. 113.
7. Степанов В. А., Шпейзман В. В., Жога Л. В. Физ.-хим. механика материалов. 1979, № 2, с. 20.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевская Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СОСТАВНОГО ПЬЕЗОИЗЛУЧАТЕЛЯ, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С ЖИДКОЙ СРЕДОЙ

А. М. Аллавердиев

МКДА, Москва

Составные осесимметричные пьезокерамические излучатели (СОПИ) часто используются в контакте с бесконечной жидкой средой (БЖС). Теоретический анализ данных преобразователей, являющихся комплексом электрических механических и акустических систем, - практически важная задача.

В данной работе метод конечных элементов (МКЭ) применяется для расчета СОПИ, аналитико-численный метод - к БЖС. Такой подход аналогичен работам [1,2]. БЖС будем вводить в модель системы как импеданс излучения и примем, что в жидкости возникают цилиндрические волны.

В [3] выведено на основе МКЭ матричное структурное уравнение движения СОПИ, с помощью которого был рассчитан частотный спектр, поле перемещения преобразователя. При написании структурного уравнения СОПИ в случае контакта излучающей накладки с БЖС, необходимо учитывать силы взаимодействия с жидкостью. Таким образом, матричное структурное уравнение СОПИ, контактирующего с БЖС, можно представить в следующем виде [3]:

$$\begin{bmatrix} \omega^2 M_{11} + k_{11}, & \omega^2 M_{12} + k_{12}, & \omega^2 M_{13} + k_{13} \\ \omega^2 M_{21} + k_{21}, & \omega^2 M_{22} + k_{22}, & \omega^2 M_{23} + k_{23} \\ \omega^2 M_{31} + k_{31}, & \omega^2 M_{32} + k_{32}, & \omega^2 M_{33} + k_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_b \\ U_c \\ W_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ f_c \end{bmatrix} + \{F\}_b \quad (1)$$

где k_{ij} и M_{ij} - матрицы жесткости и массы; ω - круговая частота; $\{V_b\}$ - вектор узловых смещений, $\{V_b\} = \{U_b, W_b\}^t$; $U_c W$ - компоненты векторного смещения; t - знак транспонирования; $\{F\}$ - глобальный вектор узловых сил и зарядов преобразователя; $\{f_c\}$ - вектор силы взаимодействия с жидкостью; индекс c относится к узлам, соприкасающимся со средой; индекс b - ко всем остальным узлам.

Для определения $\{f_c\}$ необходимо анализировать акустическую систему пьезоизлучатель – жидкость. Граничные условия для расчета частотного спектра и поле перемещения СОПИ и удовлетворение их уравнению (1) подробно описано в [3]. Сформулируем граничные условия на контакте излучатель – жидкость, т.е. на поверхности S' :

- 1) непрерывность потенциала скоростей;
- 2) непрерывность нормальных составляющих перемещений;
- 3) непрерывность нормальных составляющих колебательных скоростей.

Используя граничные условия на контакте с жидкостью, получено

$$f_c = j\omega Z_{cc} W_c, \quad (2)$$

где Z_{cc} – составная симметричная матрица акустического импеданса излучения:

$$Z_{cc} = -\omega\rho G [T + I][T - I]^{-1} k^{-1} G'. \quad (3)$$

Подставив (2) в (1) для исключения f_c , получим окончательное структурно уравнение движения составного пьезоизлучателя, контактирующего с БЖС.

Таблица

Расчетные и экспериментальные значения резонансных частот составного пьезоизлучателя

Номера образцов	a, мм	d, мм	Резонансные частоты пьезоизлучателя, кГц					
			f_{1P}	$f_{1Э}$	f_{1p}	f_{2P}	$f_{2Э}$	$f_{2Ж}$
1	19	11	26,14	25,98	25,81	58,53	57,81	57,18
2	22	11	26,09	25,91	25,42	55,61	54,79	54,73
3	22	17	24,72	24,49	24,38	50,41	49,63	49,61
4	23	30	21,81	21,54	21,41	45,85	45,24	45,01
5	25	25	22,24	21,93	21,84	49,12	48,44	48,81

Для исследования были выбраны пьезоизлучатели, составные части которых изготовлены из следующих материалов: пьезостержень – пьезокерамика ЦТСтБС-2; излучающая накладка – сплав Амгб; тыльная накладка – сталь 12*18Н9Т; шпилька – бронза БрБ2-Т-Кр-3г. Для всех образцов $h = 32$ мм; $b = 7,5$ мм; $c = 22$ мм; $r_1 = 9,5$ мм; $r_2 = 7,5$ мм; $r_3 = 2$ мм.

Для основной гармоники расхождение расчетных f_{ip} и экспериментальных значений $f_{iэ}$ резонансных частот преобразователя без контакта с БЖС составляло около 1%. Для значений второй резонансной частоты это расхождение достигло примерно 2%. Здесь же приведены рассчитанные первые ($f_{1эс}$) и вторые ($f_{2эс}$) резонансные частоты СОПИ, контактирующего с БЖС (см. таблицу).

Таким образом, результаты исследования СОПИ, контактирующих с БЖС, показывают, что МКЭ можно использовать для машинного проектирования пьезоизлучателя данного типа.

1. Kagawa Y., Yamabuchi T. and all. Finite element approach to acoustic transmission radiation system and application to horn and silencer design. J. Of Sound and Vibration, 1980, v. 69, № 2, p. 207-228.

2. Hunt J.T., Knittel M.R., Barach D., Finite element approach to acoustic radiation system from elastic structures. – J. of the Acous. Soc. Of Amer., 1974, v. 55, № 2, p. 269-280.

3. Аллавердиев А.М., Шермергор Т.Д., Ахмедов Н.Б. Исследование колебаний составных пьезоизлучателей. Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты, вып. 2(67), М., 1987, стр 50-52.

№	$f_{1эс}$	$f_{2эс}$	$f_{1р}$	$f_{2р}$	$f_{1э}$	$f_{2э}$	$\Delta f_{1\%}$	$\Delta f_{2\%}$
1	27,55	37,72	27,28	38,25	27,55	37,72	0,0	0,0
2	15,42	21,24	15,25	21,75	15,42	21,24	0,0	0,0
3	7,896	10,48	7,804	10,65	7,896	10,48	0,0	0,0
4	10,08	13,44	9,974	13,65	10,08	13,44	0,0	0,0
5	12,48	16,64	12,374	16,85	12,48	16,64	0,0	0,0

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ

А. М. Аллавердиев
МКДА, Москва

Пьезокерамические стержневые конструкции, совершающие продольные колебания, широко используются в различных областях техники. Усиление требования к микроминиатюризации, уменьшение массогабаритных размеров таких элементов выдвигают перед разработчиками актуальную задачу по оптимизации геометрической формы и различных электрофизических параметров рассматриваемых преобразователей.

Настоящая работа посвящена решению задачи по определению оптимальной формы поперечного сечения пьезокерамических стержней с присоединенной массой на конце, совершающих продольные колебания.

Пусть поляризованный по толщине консольный пьезокерамический стержень с присоединенной массой на конце приводится в колебательное движение в продольном направлении с помощью разности потенциалов, на торцевых поверхностях пьезостержня.

Первая собственная частота пьезостержня длиной l задана. Следует найти оптимальную форму поперечного сечения $F(x)$ и функции перемещения $u(x)$, которые придали бы функционалу

$$I = \int_0^l F(x) dx \quad (1)$$

минимальное значение.

Основные определяющие уравнения и граничные условия записываются равносильными соотношениями

$$u_1' = \frac{u_2}{F(x)}, \quad u_2' = -\frac{1}{c_{E11}} \rho_n F(x) \omega^2 u_1, \quad (2)$$

$$u_1(0) = 0, \quad u_2(l) = \frac{M}{c_{E11}} \omega^2 u_1(l) \quad (3)$$

Таким образом, имеем задачу об оптимизации формы прямоугольного пьезокерамического стержня, которая может быть сформулирована следующим образом: среди непрерывных функций перемещения, деформации и $F(x)$, удовлетворяющих на отрезке $[0, l]$

Уравнениям (2), а на концах его – условиям (3), найти такие, которые сообщают минимум функционалу (1).

При решении сформулированной задачи будем использовать терминологию, обозначения и выводы некоторых выражений, приведенных в [1,2]. В соответствии с ними составим гамильтониан, связанный с неопределенными множителями Лагранжа в виде:

$$H = -F(x) + \frac{\lambda_1 u_2}{F(x)} - \frac{\omega^2}{v^2} F(x) \lambda_2 u_1,$$

где v – скорость продольных волн с пьезостержне.

Множители Лагранжа выбираются из условия

$$\lambda_i' + \frac{\partial H}{\partial u_i} = 0$$

Условие же оптимальности записывается как

$$\frac{\partial H}{\partial F} = 1 + \frac{\lambda_1 u_2}{F^2(x)} + \frac{\omega^2}{v^2} \lambda_2 u_1 = 0 \quad (4)$$

Так как в задаче определяется минимум функционала I , то воспользуемся необходимым условием Клебша [3], что в данном случае сводится к выражению

$$\frac{\partial^2 H}{\partial F^2} = -\frac{2\lambda_1 u_2}{F^3} \leq 0$$

С учетом (4) из выражений (2) и (3) относительно функции перемещения получим выражение

$$u_1(x) = \frac{v}{\omega A} sh \frac{\omega}{v} x \quad (5)$$

С помощью уравнений (2), (3) и решения (5) для оптимального поперечного сечения пьезостержня получим выражение

$$F_{opt}(x) = \frac{\rho_m V_m \omega}{v} \cdot \frac{sh \varpi \cdot ch \varpi}{ch^2(\varpi \frac{x}{l})}$$

Таким образом, приведенное решение рассмотренной задачи позволяет оптимизировать формы проектируемых конструкций, что необходимо при миниатюризации пьезопреобразователей.

1. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д. Оптимальное проектирование пьезокерамических стержней. В кн. «Физические основы микроэлектронных приборов» - М.: 1987, стр. 92-97.

2. Аллавердиев А.М., Джавадов С.М., Шермергор Т.Д. Оптимизация формы пьезокерамических преобразователей. Прикладная механика. К., 1990, т. 26, №9, стр.125-129.

3. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. 1983, 392 стр.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАПРАВЛЕННОСТИ ПРИЕМОИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А. М. Алавердиев, В.Н. Дульдьер, А.И. Медовой
МКДА; РАЕН, Москва

В современных системах ультразвуковой диагностики широко используются преобразователи с фазированной пьезорешеткой. При этом способе визуализации углы излучения и приема ультразвуковых

волн по отношению к неподвижной поверхности могут изменяться в значительных пределах [1,2]. Поэтому исследование влияния эффекта полного внутреннего отражения на приемоизлучающие характеристики ультразвуковых преобразователей представляет очевидный интерес.

Как известно [3] при полном внутреннем отражении ультразвуковая волна в отражающей среде становится однородной; ее амплитуда убывает при удалении от границы раздела сред по экспоненциальному закону, а отраженный луч смещается по отношению к падающему лучу на некоторую величину L вдоль поверхности раздела. Критический угол полного отражения и величина смещения L зависят от скоростей звука в граничащих средах. Если в исследуемой среде может распространяться только продольная волна (например, тело человека, вода), то при косом падении ультразвукового луча на пьезопреобразователь в последнем возникают две компоненты колебаний — продольная и поперечная, отличающиеся не только направлением колебаний, но и скоростями. Если скорость этих колебаний превышает скорость звука в первой среде, то в угловой характеристике коэффициента отражения будут два критических угла: для продольных волн $\theta_{кр}^l$, для поперечных, так как скорость поперечных волн меньше скорости продольных волн.

Очевидно, что хотя в закритической области углов отражение той или другой компоненты колебаний становится полным, неоднородная волна будет охватывать некоторую прилегающую к границе раздела область пьезоматериала и возбуждать в ней механические колебания. Это значит, что при переходе в закритическую область углов ($\theta > \theta_{кр}$) пьезоэффект в пьезоматериале не исчезнет, однако его величина будет плавно снижаться по мере увеличения θ в связи с уменьшением эффективной глубины проникновения неоднородной волны. Глубину проникновения z можно определить из формулы

$$A = \frac{2}{m} A_0 \exp(-\alpha z),$$

05

где A – амплитуда волны в нижней среде;

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin^2 \theta - n^2]^{1/2}; m = \frac{\rho_2}{\rho_1}; n = \frac{c_1}{c_2};$$

λ – длина волны звука в исследуемой среде; A_0 – амплитуда падающей волны; $\rho_1 c_1$ и $\rho_2 c_2$ – плотность и скорость звука в исследуемой среде и пьезоматериале соответственно. Это справедливо для продольной и поперечной волн в пьезоматериале.

Если принять, что величина пьезонапряжения

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{4\pi d_{33}}{\epsilon S_0} pt,$$

где Q – заряд; C – емкость пьезоэлемента; d_{33} – пьезомодуль толщинных колебаний; p – давление; S_0 – площадь; t – толщина колеблющегося слоя пьезоматериала, которая может быть пропорциональна z_1 либо z_2 , то получим закон изменения пьезонапряжения в зависимости от θ в закритических областях для каждой из компонент колебаний.

Для углов $\theta'_{кр} < \theta < \theta'_{кр}$ к сигналу, генерируемому поперечной компонентой волны будет добавляться сигнал $\Delta U \approx z_1(\theta)$, убывающий с ростом θ , а при $\theta > \theta'_{кр}$, то есть при полном отражении, сигнал на пьезоприемнике $\Delta U(\theta) \approx z_1(\theta)$.

Рассмотрим влияние полного внутреннего отражения на приемную характеристику направленности для решеточного пьезопреобразователя. Углы полного внутреннего отражения – константы границы раздела для плоской и достаточно протяженной границы раздела. Однако если граница раздела имеет размер $\omega < l$, то, очевидно, что условия для возникновения полного внутреннего отражения нарушены. Формирование отраженных (преломленных) волн в этом случае обусловлено многократной дифракцией на гранях элемента размером ω . Исследование этой задачи выходит за рамки данной работы. Мы считаем важным отметить следующее? Полного внутреннего отражения

не будет, пока $\omega < l$, а углами полного внутреннего отражения будут те, для которых $l < \omega$. Критические углы в этом случае можно определить из угловой зависимости $l(\theta)$. Исследуем на конкретных примерах $l(\theta)$ и зависимость пьезонапряжения от ширины ω пьезоэлемента.

В качестве примера нами проведен расчет зависимости $l(\theta)$ для границы раздела вода - пьезоматериал ЦТС-36. Здесь $\theta'_{кр} = 22^\circ$, $\theta''_{кр} = 52^\circ$ - для сплошной и протяженной границы. Для $\theta > \theta'_{кр}$ l рассчитывается по формуле

$$l = -\frac{\partial \varphi}{\partial k},$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$; φ - фаза, которая находится из выражения

для коэффициента отражения

$$R = e^{i\varphi} = \frac{Z_1 \cos^2 2\gamma_1 + Z_2 \sin^2 2\gamma_1 - Z}{Z_1 \cos^2 2\gamma_1 + Z_2 \sin^2 2\gamma_1 + Z},$$

где Z_1 , Z_2 и Z - акустические импедансы соответственно продольных и поперечных волн в пьезоматериале и звуковых волн в жидкости; γ_1 - угол преломления поперечной волны в пьезоматериале.

В реальных условиях работы характеристика направленности даже полуволновой фазированной решетки будет иметь относительно большие дифракционные лепестки, обусловленные отличием элементов решетки от точечных и дискретностью вводимых временных задержек по апертуре решетки. По дифракционным лепесткам возможен прием ложных эхо-сигналов. Поэтому расширение диапазона до критических углов в полуволновой решетке приведет к снижению помехозащищенности системы. Необходимость учета этого обстоятельства обуславливает дополнительное требование при выборе оптимальной конструкции пьезорешетки. Исключить возможность приема эхо-

сигналов вне сектора обзора можно применением коллимирующего покрытия.

Величина смещения для продольной волны рассчитывалась по формуле

$$l_1 = \frac{\lambda_m}{\pi} \frac{\operatorname{tg} \theta (1 - n^2)}{(m^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - n^2) (\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}},$$

полученной на основе данных работы.

Проведенные расчеты показывают, что:

- полное внутреннее отражение звука на границе исследуемая среда – пьезопреобразователь не приводит к прекращению генерации пьезонапряжения. Величина пьезонапряжения в закритической области пропорциональна эффективной глубине проникновения неоднородной волны в пьезопреобразователь;

- полное внутреннее отражение для решеточного пьезопреобразователя наступает при угле падения звуковых волн θ_0 , превышающем критический угол полного внутреннего отражения $\theta'_{кр}$ для сплошной границы раздела сред. Величина углового смещения $(\theta_0 - \theta'_{кр})$ зависит от периода решетки и акустических свойств сред. Для полуволновой фазированной решетки величина углового смещения может быть значительной;

- полное внутреннее отражение звука может привести к заметному различию диаграмм направленности излучения и приема. Для полуволновой фазированной решетки это различие несущественно.

1. Милен Р.Д., Маковски А., Мейндл Дж.Д. Применение интегральной электроники в ультразвуковой медицинской аппаратуре. – ТИИЭР. Пер. с англ. – М.: 1979, т. 67, №9, с.112-126.

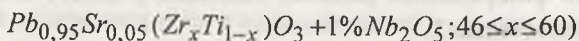
2. Фалькевич С.А. Фазированные решетки в ультразвуковой дефектоскопии (обзор). – Дефектоскопия, 1984, №3, с. 3-16.

3. Donnell M.O. Коллимация ультразвукового линейного матричного преобразователя. Патент США № 4441503, 1984.

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМУ СЖАТИЮ

А.А. Гурченко, В.Л. Ульянов, А.И. Медовой
ТПУ, Томск; РАЕН, Москва

Современные теоретические и экспериментальные исследования упругих и акустических свойств линейных и нелинейных диэлектриков определяются проблемами физики анизотропных материалов и физической акустики кристаллов. Методы физической акустики позволяют выявить и установить связь "свойство-структура" для каждого кристалла и осуществить контроль его структуры при широком спектре внешних воздействий. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании (используя импульсный эхо-метод) упругих свойств линейных диэлектриков (ионных монокристаллов с решеткой типа NaCl, керамических: высокоглиноземистых марок МК, ГБ-7 и стеатитовых марок СК-!, СНЦ) и нелинейных диэлектриков (пьезокерамики на основе оксидных твердых растворов цирконата и титаната свинца системы



в ромбоэдрической R- фазе, тетрагональной T- фазе, на границах и внутри (T-R) – области) при гидростатическом сжатии (до давлений $p \leq 0,1$ ГПа) и после воздействия высоким давлением на диэлектрик.

Импульсный эхо-метод основан на измерении времени прохождения сигнала τ через образец. Для кристаллов кубической системы модули упругости C_{ik} и скорости упругих волн v могут быть рассчитаны из соотношений:

$$c_{11} = \rho l^2 / \tau_{||100}^2; \quad c_{44} = \rho l^2 / \tau_{\perp 100}^2; \quad \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) = \rho l^2 / \tau_{||110}^2; \quad (1)$$

$$v_{l[100]} = l / \tau_{||100}; \quad v_{t[100]} = l / \tau_{\perp 100}; \quad v_{l[110]} = l / \tau_{||110}, \quad (2)$$

где $\tau_{||100}$ и $\tau_{\perp 100}$ – время распространения продольной волны в кристаллографических направлениях [100] и [110]; $\tau_{||100}$ – время рас-

пространения поперечной волны в $[100]$; l – длина образца в соответствующем направлении и ρ – плотность диэлектрика. При этом учитываются изменения длины $l(p) = l_0/s(p)$ и плотности $\rho(p) = \rho_0 s^3(p)$ образца с давлением (l_0 и ρ_0 – длина и плотность при $p = p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление и $s(p)$ – некоторая функция давления, имеющая определенный вид для каждой кристаллографической системы [1]).

Проведенные экспериментальные исследования модулей упругости монокристаллов LiF, галогенидов натрия (NaCl, NaBr, NaI) и калия (KCl, KBr, KI) позволили установить, что с увеличением давления модули упругости C_{11} и C_{12} монотонно возрастают, тогда как C_{44} для монокристаллов LiF, NaCl, NaBr возрастают, а для NaI, KCl, KBr, KI убывают. Причем скорость изменения с давлением у C_{11} и C_{12} больше, чем у C_{44} . Зависимости модулей упругости от давления близки к линейным. Оценка величин модулей Юнга и сдвига в кристаллографических направлениях $[100]$, $[110]$, $[111]$ по данным $C_{ik}(p)$ для исследованных кристаллов приводит к соотношениям $E_{100} < E_{110} < E_{111}$; $G_{100} > G_{110} > G_{111}$ для LiF и $E_{100} > E_{110} > E_{111}$; $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ для других кристаллов при любом давлении до 0,1 ГПа. При этом для LiF большим значениям модулям Юнга и сдвига соответствуют меньшие значения их производных по давлению, а для галогенидов натрия и калия большим значениям этих модулей упругости соответствуют и большие значения их производных по давлению. Коэффициенты $\Delta_c = C_{44} - C_{12}$, характеризующие отклонение от соотношения Коши, для исследованных монокристаллов возрастают с ростом давления: при всестороннем сжатии возрастает роль нецентральных взаимодействий ионов. Фактор упругой анизотропии для LiF уменьшается (оставаясь больше 1), а для галогенидов натрия и калия возрастает (оставаясь меньше 1) с ростом давления: анизотропия упругих свойств исследованных кристаллов изменяется с давлением.

Для ионных диэлектриков в зависимости от фактора упругой анизотропии A возможны следующие соотношения между скоростями продольных и поперечных упругих волн: при $A > 1$ $v_{l[100]} < v_{t[110]} < v_{t[111]}$; $v_{t[100]} > v_{t[111]} > v_{t[110]}$ (например, для LiF) и при $A < 1$ (например, для

галогенидов натрия и калия) $v_{||100} > v_{||110} > v_{||111}$; $v_{\perp100} < v_{\perp111} < v_{\perp110}$.

Использование керамических диэлектриков, работающих в устройствах, где они испытывают нагрузки растяжения - сжатия и кручения, вызывает необходимость изучения их модулей Юнга и сдвига из кручения при сжатии. В табл. приведены значения скоростей упругих волн и модулей упругости (при 295 К) керамических диэлектриков, химический и фазово-минералогический состав которых приведен в [2].

Таблица

Скорости распространения продольных v_l (м/с), поперечных v_t (м/с) упругих волн, модулей Юнга E (ГПа) и сдвига G (ГПа) керамических диэлектриков разных марок

МК		ГБ-7		СК-1		СНЦ	
v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t
9882	5880	9441	5516	6157	3570	6222	3596
МК		ГБ-7		СК-1		СНЦ	
E	G	E	G	E	G	E	G
373,4	157,5	339,7	138,3	115,2	46,4	115,3	46,4

Установлено что у всех керамических диэлектриков скорости упругих волн и модули упругости монотонно возрастают с ростом давления гидростатического сжатия. Сопоставление с фазово-минералогическим составом керамик марок МК, ГБ-7 позволило сделать выводы: 1) значения модулей упругости тем выше, чем больше содержание кристаллической фазы в этих материала; 2) большим значениям модулей упругости соответствуют меньшие значения их производных по давлению. Поскольку стеатитовые диэлектрики (СК-1, СНЦ) близки по химическому и фазовому составам, то сравнимы по величине и их модули упругости. Коэффициенты Пуассона при переходе от одного состава керамики к другому изменяются незначительно и лежат в пределах 0,2-0,3. Отсутствие экстремумов на зависимостях $v(p)$, $E(p)$ и $G(p)$ свидетельствует о том, что данные материалы не

испытывают полиморфных превращений в данном интервале давлений.

При воздействии давления на пьезокерамику на основе оксидных твердых растворов цирконата и титаната свинца уровень поглощения энергии ультразвуковых волн уменьшается в области R - , T - фаз и на границах (T-R) области (области морфотропного фазового перехода) и соответственно возрастают для этих областей скорости распространения продольных ультразвуковых волн и модули Юнга. Внутри области морфотропного фазового перехода величины скоростей волн несколько уменьшаются. При этом поглощение энергии волн со стороны R - фазы больше, чем со стороны T- фазы (как и было при атмосферном давлении). Механизм затухания ультразвуковых упругих волн в исследованных материалах связан с взаимодействием волн с подвижными (“вибрирующими”) доменными стенками разной ориентации (в T фазе это 180° – и 90° – ные домены, а в R фазе – 180° -, 109° - и 71° - ные домены). Вклады различных доменов со стороны T- и R - фаз в акустические и упругие параметры нелинейного диэлектрика определяют разный характер их изменений с давлением. С возрастанием давления подвижность доменных стенок уменьшается, а внутри области морфотропного фазового перехода, по-видимому, подвижность доменных стенок разной ориентации несколько возрастает при сжатии. Наблюдалась корреляция между концентрационными зависимостями акустических, упругих и диэлектрических (проницаемости и пьезомодуля) характеристик для данного нелинейного диэлектрика.

Таким образом, по акустическим характеристикам, используя различные методы физической акустики, можно следить за изменением микроструктуры линейных и нелинейных диэлектриков при воздействии на них гидростатического давления.

1. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск:Изд-е STT, 2001. – 226 с.

2. Костюков Н.С., Муминов М.И., Ким Ген Чан. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. – Ташкент: Фан, 1996. – 160 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

**В.В. Юрков, В.И. Палажченко, С.В. Ланкин, С.В. Барышников,
А.И. Медовой**
АНЦ ДВО РАН; БГПУ, Благовещенск; РАЕН Москва

В настоящей работе исследовалось термическое разрушение кристаллов клиноптилолита в цеолитизированных туфах Вангинского месторождения Амурской области методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгеновской дифрактометрии. Кривые ДТА были получены с помощью дериватографа Q-1000 в динамическом режиме со скоростью 10 град/мин. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке УРС-2.

По положению максимума экзотермического эффекта на кривой ДТА, а также по уменьшению интенсивности рентгеновских пиков на дифрактограмме, можно судить о структурных изменениях в кристаллической решетке цеолита. На ДТА кривой исследуемых образцов отмечается два экзотермических эффекта при температурах свыше 800°C, связанных с разрушением структуры и образованием новых соединений. Отсутствие экзoeffекта у некоторых образцов, вероятно, связано с медленной скоростью процессов разрушения. В силу этого, величина отклонения кривой ДТА от нулевой линии при малой скорости процесса может оказаться ниже чувствительности регистрирующего прибора.

В качестве сравнительной характеристики термической стойкости нами выбрано относительное изменение интенсивности рефлекса с межплоскостным расстоянием 3,96-3,99Å при прокаливании образцов

в течение часа в интервале температур от 100°C до 700°C. Одновременно при этих температурах определялась степень дегидратации образцов, которые выдерживались в течение трех суток во влажной среде. Как показали рентгенографические исследования, при прокаливании образцов до 300°C интенсивность рефлекса практически не изменяется; отмечается ее смещение в область малых углов, что говорит об изменении параметров элементарной ячейки клиноптилолита в процессе дегидратации таб. Испытуемые образцы полностью восстанавливают исходное содержание воды в эксикаторе в течение суток. С ростом температуры прокалывания степень дегидратации снижается: при температуре 400°C от исходного количества цеолитной воды восстанавливается только 70-75%, а при 600-650°C - 30-35%. Образцы, прокаленные при температуре 700°C, становятся рентгеноаморфными, т. е. практически не регенерируют.

Такая относительно низкая термическая стойкость исследованных образцов клиноптилолитсодержащих туфов объясняется примесью гейландита или минералов изоморфного ряда гейландит-клиноптилолит, испытывающих фазовые переходы и необратимо разрушающихся при температурах 200-300°C. Таким образом, для активации сорбционных свойств Вангинских клиноптилолитов, целесообразно их прокалывать при температурах 300-400°C.

Таблица

T, °C	a, Å	b, Å	c, Å	β°	V, Å ³
20	17,6171	17,8018	7,4175	115,195	2104,941
100	17,4404	18,0843	7,3953	117,226	2024,043
200	17,6437	17,6371	7,3672	115,823	2063,625
300	17,567	17,9816	7,3946	116,09	2097,813
500	17,5947	17,9356	7,4259	115,927	2107,549

ФРАГМЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДАХ РТУТИ

С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина

Анализ по литературным и собственным данным кристаллических структур $Hg_3X_2Y_2$ ($X=S, Se, Te$; $Y=Cl, Br, I$) показал, что главная структурная особенность их – ковалентные взаимодействия $Hg - X$, геометрия которых определяется как стремлением к линейной sp -координации Hg^{2+} атомами халькогена, так и, с другой стороны, стремлением к sp^3 -координации атомов халькогена. На эти факторы накладываются требования возможно более плотной упаковки крупных анионов халькогенов и сравнимых с ними по размеру ионов галогенов. В результате структуры представляют собой объемцентрированную (близкую к кубической) упаковку ионов халькогенов и галогенов, пронизанную связями $Hg-X$. Топология трех, сходящихся в атоме халькогена связей $X-Hg$ и линейных $X-Hg-X$, весьма разнообразна, она представлена замкнутыми, ленточными, слоистыми и каркасными конфигурациями. На рис. 1 показана колеччатая лента из квадратных циклов X_4Hg_4 в структуре $Hg_3S_2I_2$ и укладка трансляционно-связанных лент в элементарной ячейке. Такие же ленты, но при другом способе взаимной укладки, найдены в синтетических аналогах минерала гречишевита $Hg_3S_2BrCl_{0,33}I_{0,67}$, двумерная кольчуга из таких колец известна в структуре $Hg_3S_2Cl_{1,5}Br_{0,5}$, два вида пространственных каркасов – один без замкнутых циклов связей $Hg-X$ другой с половиной замкнутых колец (по сравнению с колеччатой лентой) имеют место соответственно в структурах кордеронита $Hg_3S_2Cl_2$ и $Hg_3Te_2I_2$.

Таким образом баланс сил, образующих дальний порядок, и межатомных взаимодействий реализуется в структурах халькогенидов ртути за счет некоторого искажения валентных углов $Hg-X-Hg$, приблизившихся к прямым, что позволило вписаться протяженным ковалентно-связанным фрагментам $[Hg_3X_2]^{2-}$ в достаточно плотную и симметричную упаковку объемных анионов.

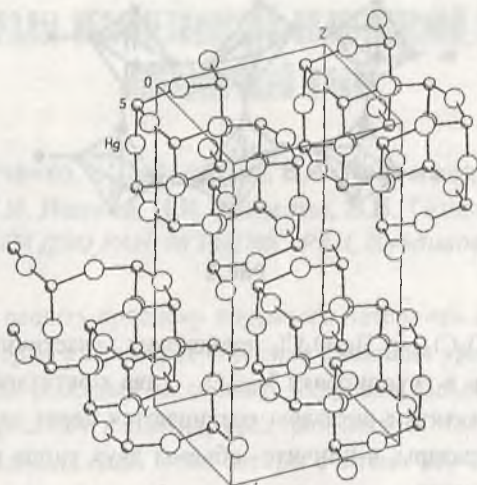


Рис.1

Замена халькогена на кислород, радиус которого существенно меньше, кардинально меняет структуру. В α - и β - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ковалентные связи Hg-O создают симметричный фрагмент – два оксоцентрированных тетраэдра, связанных общим ребром – взаимная упаковка которых и определяет строение кристалла. В эту «жесткую» атомную конфигурацию, обнаруженную также в структурах пояковина $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, ханавалтита $[\text{Hg}_2]_3\text{HgO}_3\text{Cl}_2$, пинчита $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$, входят 6 атомов Hg, образующих ромбически искаженный октаэдр (г-октаэдр) вокруг двух центральных атомов кислорода. Hg-вершины этого октаэдра участвуют и во внешних ковалентных связях, в частности, с соседними г-октаэдрами, но валентные углы здесь более лабильны. Так, в пояковите г-октаэдры соединены друг с другом через гантельные связи Hg-Hg ($\sim 2.5 \text{ \AA}$) (рис. 2).

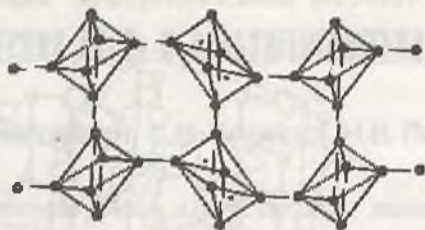


Рис. 2

В $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$ происходит частичная конденсация г-октаэдров в группировку Hg_{10}O_4 (два г-октаэдра с общим ребром), в ханавалтите г-октаэдры соединяются через оксоцентрированные Hg_4O тетраэдры, в пинчите объемы двух типов г-октаэдров взаимно пересекаются.

Факт образования жесткой атомной группировки – стабилизирующий структуру фактор, так как означает сокращение числа степеней свободы атомной системы. Дополнительное сокращение числа степеней свободы происходит за счет возникновения центра симметрии, который обычно имеет место в центре г-октаэдров. Поддержано РФФИ, грант № 01-05-65104.

1. С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Г. В. Романенко, Н. В. Первухина // Химия в интересах устойчивого развития.- 1999.-Т.7.-с. 497-503.
2. V. I. Vasil'ev, N. V. Pervukhina, G. V. Romanenko, S. A. Magarill, S. V. Borisov // Canad. Min.-1999.-V.37.-p.119-126.
3. Н. В. Первухина, Г. В. Романенко, С. А. Магарилл, В. И. Васильев, С. В. Борисов // ЖСХ.- 1999.-Т.40.-№1.-с.187-191.
4. С. А. Магарилл, Г. В. Романенко, Н. В. Первухина, С. В. Борисов, Н. А. Пальчик // ЖСХ.- 2000.-Т.41,№1.-с.116-126.
5. С. А. Магарилл, Н. В. Первухина, С. В. Борисов, Н. А. Пальчик // Кристаллохимия соединений низковалентной ртути.-М.:Янус-К, 2001.-168 с.

КОРУНДЫ, ГИАЦИНТЫ, ГРАНАТЫ, ШПИНЕЛИДЫ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ НЕЗАМЕТНИНСКОЙ ЗОЛОТОНОСНОЙ РОССЫПИ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

**Э.Г. Одариченко, Б.Л. Залищак, В.А. Пахомова, А.В. Мохов,
М.И. Лапина, Н.И. Екимова, В.Б. Тишкина
ДВГИ ДВО РАН; ИГРМПМГ РАН, Владивосток**

Попытки решить проблему коренного источника корундов и гиацинтов, на которые в Приморье обратили внимание при добыче золота из кайнозойских россыпей бассейна р. Кедровки только лишь в конце 80-ых годов прошлого столетия, предпринимались неоднократно различными исследователями. Одни авторы считают эти минералы вкрапленниками кайнозойских щелочных базальтоидов, расположенных восточнее площади месторождения, другие связывают их образование с метасоматическими процессами, происходившими в результате воздействия мезозойских гранитоидов на породы месторождения.

В настоящей работе проведены исследования корундов, гиацинтов, гранатов, шпинелидов и некоторых других аксессуарных минералов гранитоидов.

Россыпное месторождение золота с благородными корундом и цирконом расположено в центральной части юрского аккреционного комплекса Сихотэ-Алиня, сложенного турбидитами и субдукционным меланжем средней и поздней юры. В меланже и в виде отдельных крупных пластин присутствуют фрагменты пород пермско-раннепалеозойской океанической плиты: плитчатые кремни и кремнисто-глинистые породы. Кайнозойские отложения слагают долины р. Кедровка и ее левых притоков и представлены слабо диагенезированными гравелитами, конгломератами и аргиллитоподобными глинами.

В районе месторождения среди магматических образований более всего распространены тела мезозойских гранитоидов: биотитовые граниты, граносиениты, гранодиориты, аляскиты, гранит-порфиры, а также связанные с ними редкометальные пегматиты, грейзены и другие

метасоматиты. Здесь встречены немногочисленные дайки основного состава, их мощность не превышает первых метров.

Основой для исследования послужил каменный материал, собранный авторами на площади Незаметнинского рудного поля в период 2000-2002 годов. Из образцов пород изготовлены плоскопараллельные шлифы и пластины, наиболее интересные из них отобраны для исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300, оборудованном аналитической приставкой – энергодисперсионным спектрометром LINK ISIS в ИГЕМе РАН и на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5A в ДВГИ ДВО РАН.

Петрографическими исследованиями установлены кристаллы и агрегаты корунда в мусковитизированных граносиенит-порфирах, грейзенах месторождения; в протолочках из образцов измененных гранит-порфиров также обнаружены кристаллы корунда, состав которых подтвержден микрозондовым анализом.

Визуально-оптическое исследование включений в корундах месторождения Незаметное позволило выделить среди них три группы: 1) минеральные; 2) расплавные; 3) газово-жидкие.

Сингенетичные минеральные включения в корундах представлены рутилом, альбитом, цинксодержащим герцинитом, колумбитом, цирконом, флюоритом и монацитом. В первом приближении состав прогретых до $T\ 1400\ ^\circ\text{C}$ при $P\ 1\ \text{атм.}$ (не гомогенных - газовый пузырек сохранился) стекол расплавных включений соответствует граносиенитовым расплавам (таблица 1).

В россыпях бассейна р. Кедровка встречены красные, розовые, коричневые, бурые, желтоватые, желто-коричневые, бесцветные кристаллы циркона и их обломки размером до 20 мм. Кроме того, бесцветный циркон установлен среди сингенетичных минеральных включений в корундах и как аксессуарный минерал в мусковитизированных гранит-порфирах, граносиенит-порфирах. Циркон из россыпи обеднен гафнием, по сравнению с цирконами - включениями в корундах (таблица 2). Поэтому для первого характерно более высокое ZrO_2/HfO отношение, что, вероятно, указывает на более высокую щелочность сре-

ды, из которой кристаллизовались корунды и сингенетичные им включения циркона.

Гранат образует ситовидные кристаллы бледно-розового цвета размером до 3 мм, распределенные неравномерно в кварц-полевошпатовой основной массе мусковитизированных гранит-порфиров Незаметнинского штока. По составу он отвечает альмандину (таблица 3), обогащенному марганцем и железом и содержащему включения кварца, ортоклаза, мусковита и таленита (последний определен качественно).

Шпинель в россыпи представлена октаэдрическими кристаллами и их обломками черного цвета размером до 30 мм. Исследованные зерна оказались герцинитом (таблица 4). В синих и голубых корундах содержатся сингенетичные октаэдрические и ромбо-додекаэдрические кристаллы обогащенного цинком герцинита черного и зеленоватого (в тонких сколах) цвета размером от 40 до 300 мкм.

Анализ результатов исследования свидетельствует о метасоматическом происхождении корундов, гиацинтов, гранатов, шпинелидов и некоторых других акцессорных минералов Незаметнинских гранитоидов.

Таблица 1.

Химический состав прогретых стекол расплавных включений в корундах (мас%)

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Сумма
1	58.60	0.31	21.64	2.11	0.30	1.14	4.44	3.14	0.97	-	92.65
2	59.13	0.13	27.73	1.97	0.52	1.41	5.35	2.77	2.29	0.22	101.52
3	53.60	1.21	25.45	1.12	0.27	0.34	4.15	4.24	-	-	90.38
4	53.00	-	25.13	1.42	0.21	0.79	8.23	4.34	1.37	-	94.49

Таблица 2.

Химический состав включений циркона в корундах, циркона из россыпи и включений бадделита в цирконах (мас%)

№ п/п	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	FeO	ZrO ₂	HfO	Сумма	ZrO ₂ /HfO
1	-		2.89	31.41		-	0.13	61.38	3.05	98.86	20.12
2	-		1.80	31.40		0.16	0.16	61.61	2.74	97.87	22.49
3	-		0.73	32.97		-	-	67.10	2.10	102.90	31.95
4	-		-	32.87		-	-	63.25	3.63	99.75	17.42
5	0.25		-	34.54		-	-	61.74	0.86	97.84	71.79
6	-	-	-	33.54	0.20	-	2.58	71.96	0.81	109.09	88.84
7		0.22	1.45	2.72	0.42		0.67	94.56	-	100.04	
8				0.54	0.32	0.67	0.56	99.57	1.34	103.00	

1-4 – включения циркона в темно-синих корундах из россыпи; 5 – гиацинт из россыпи; 6 – включение циркона в магнетите; 7 – включение бадделита в гиацинте; 8 - включение бадделита в бесцветном цирконе.

Таблица 3.

Химический состав гранатов из мусковитизированных гранит-порфиров (мас%)

№ п/п	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	Сумма
1	-	-	19.40	37.55	-	0.32	11.25	30.47	98.99
2	0.29	-	20.12	36.85	-	0.40	13.97	28.25	99.88
3	0.39	0.54	22.63	37.76	1.12	0.64	12.61	23.74	99.43
4	-	-	19.92	36.44	-	0.34	11.92	32.42	101.04

Таблица 4.

Химический состав шпинелей из россыпи (мас%)

№ п/п	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	ZnO	Сум- ма
1	0.09	55.64	0.02	36.03	1.32	5.74	0.29	99.13
2	0.08	55.42	0.02	38.04	1.32	5.68	0.29	100.85
3	0.01	64.90	2.02	10.20	0.08	19.94	0.01	97.16
4	0.22	47.52	0.03	47.45	1.71	3.35	0.38	100.66
5	0.34	60.42	1.20	15.69	0.07	21.84	0.01	99.57
6	0.14	53.30	0.06	39.44	0.72	5.84	0.08	99.58
7	0.33	59.92	0.84	15.54	0.08	21.90	0.01	98.62
8	0.33	63.10	0.85	15.55	0.08	21.81	0.01	101.73

СОДЕРЖАНИЕ

РОСТ КРИСТАЛЛОВ, МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ, АППАРАТУРА СИНТЕЗА

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И ДИЗАЙН ТЕХНОЛОГИИ
РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Б.И. Кидяров 3

ВЫРАЩИВАНИЕ МАЛОДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
КВАРЦА НА СТЕРЖНЕВЫХ ЗАТРАВКАХ

*П.П. Шванский, Л.А. Гордиенко, Л.И. Циповер,
Е.В. Полянский, Т.Н. Зинковская, О.М. Орлов.* 8

О ВЛИЯНИИ ИОНОВ ЛИТИЯ НА ПРОЦЕСС ГИДРОТЕР-
МАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАРЦА

Т.А. Степанова, С.Н. Изичева 9

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО УСЛОВИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ «ТЯЖЕ-
ЛОЙ» ФАЗЫ В РАСТВОРАХ Na_2CO_3 и NaOH ПРИ ПРОМЫШ-
ЛЕННОМ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

А.А. Смирнов, Т.В. Соболева, Е.Г. Сопелева. 11

ВЛИЯНИЕ «ТЯЖЕЛОЙ» ФАЗЫ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ПРИ-
МЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАБОЧИХ РАСТВОРАХ ПРИ ПРО-
МЫШЛЕННОМ СИНТЕЗЕ КВАРЦА (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МИ-
НЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Т.В. Соболева, А.А. Смирнов, Е.Г. Сопелева. 13

АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ПУЛЬТА
УПРАВЛЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА КВАР-
ЦА

Н.Д. Терешков, П.Е. Шнайдер. 16

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОПТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА
В.Л. Бородин, И.В. Нефедова, П.П. Шванский. 20

РОСТ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРУГОВОГО
ДИХРОИЗМА КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ
ЖЕЛЕЗОМ
*А.И. Мотчаный, В.И. Бурков, А.В. Егорышева, Ю.Ф. Каргин,
П.П. Шванский. 23*

К ПРОБЛЕМЕ ВЫРАЩИВАНИЯ ВЫСОКОГЕРМАНИЕВОГО
КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
В.С. Балицкий, Д.В. Балицкий, Л.В. Балицкая, А.Н. Некрасов. . 25

ОСОБЕННОСТИ ИК- И РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ
КВАРЦА В ОБЛАСТИ 2500-3800 CM^{-1} , ВЫРАЩЕННЫХ В ТЯЖЕЛОЙ
ВОДЕ И РАСТВОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ЕЕ ОСНОВЕ
В.С. Балицкий, Г.В. Бондаренко, Х. Ивасаки, Л.В. Балицкая . . . 28

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ
ОРТОГЕРМАНАТА И ОРТОСИЛИКАТА ВИСМУТА
Д.Е. Кожбахтеева, Н.И. Леонюк. 30

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ
Т.Ю. Чемякова, Л.А. Пьянкова, А.С. Щеулин. 34

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ
И СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА
Д.В. Камашев. 36

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА НИТРИДА ГАЛЛИЯ
С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский, А.С. Степанов. 40

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ С ВЮРЦИТНОЙ СТРУКТУРОЙ СОСТАВА LiMeO_2 , где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$
Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский, И.М. Филиппов, А.С. Степанов 43

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ШИХТ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ С УПОРЯДОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ЛАНГАСИТА СОСТАВА: $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS) и $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS)
Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, Е.Н. Доморощина, А.Б. Дубовский, И.М. Филиппов. 45

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ ЛЕЙКОСАПФИРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖЕК, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭПИТАКСИАЛЬНОМ РОСТЕ GaN
С.Ю. Степанов. 47

ОБРАЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ АНДРАДИТА
Л.Н. Демьянец, Е.В. Жариков, Ю.В. Санкова, А.Я. Шапиро 51

ВЫРАЩИВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ГЕПТАНТАЛАТА НЕОДИМА
Е.А. Волкова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. 55

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО БОРАТА С ПРИМЕСЯМИ СКАНДИЯ И

ГАЛЛИЯ

О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, М.Д. Мелехова, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, А.В. Мохов. 59

СИНТЕЗ И РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТРОНЦИЕВОГО КУПРАТОБОРАТА

В.В. Мальцев, А.В. Комоско, Н.И. Леонюк. 63

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ MgO, CaO, SrO ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В НИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСИТОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

А. Маароос, Т. Кярнер, П. Либлик, Ч.Б. Луцник, Э. Фельдбах. 65

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ $Vi_2O_3 - V_2O_3 - KOH - NaOH - H_2O$

Е.М. Кожбахтеев, Ю.Ф. Каргин, А.А. Марьин. 67

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМЕ $Dy_2O_3 - HfO_2 - MoO_3$

Е.Ю. Бадмаева, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, С.Ф. Солодовников, Е.С. Золотова, Ж.Г. Базарова. 68

ВЫРАЩИВАНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ LBO

Н.А. Пыльнева, Н.Л. Циркина, В.Ф. Врацких, А.Ф. Рожков. 72

КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЯ ДЛЯ МНОГОЗОННЫХ ПЕЧЕЙ

А.Ф. Рожков, В.Ф. Врацких, Н.А. Пыльнева, Н.Л. Циркина. 75

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $KTiOPO_4$

М.Н. Цейтлин, Н.Б. Ангерт, Г.И. Шварцман, А. Жаров, М. Рот. 77

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ЛЮМИНЕС-
ЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Tm^{3+}:YAl_3(VO_3)_4$

*Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, О.В. Пилипенко, А.В. Мохов,
В.А. Рассулов, М.В. Арашаева. 79*

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ МО-
НОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ОКСИДНЫХ ВИСМУТ СО-
ДЕРЖАЮЩИХ СИСТЕМ

В.М. Скориков, В.П. Жереб. 83

ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРЕХ-
КОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕН-
НОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТО-
ДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

*В.И. Косяков, Е.Ф. Синякова, Н.А. Пыльнева, Л.А. Прохоров,
Н.Л. Циркина, Б.Н. Ненашев. 87*

ПИРОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕЛЕВИЗИОННАЯ СИСТЕМА В ТЕХ-
НОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМ-
НИЯ

В.А. Карачинов, С.В. Ильин, С.Б. Торицин, А.В. Кузнецов. 91

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ $LnBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

*Л.П. Козеева, М.Ю. Каменева, А.И. Романенко, О.Б. Аникеева,
В.Е. Федоров. 92*

РОСТ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ
АЛМАЗОВ

*Г.А. Гусаков, А.В. Мудрый, И.А. Шакин, Т.П. Ларионова,
А.И. Патук, Г.А. Дубров, В.В. Тихонов. 94*

ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫ-
СОКОМ ДАВЛЕНИИ.

Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина 96

ВЫРАЩИВАНИЕ АЛМАЗОВ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА УГЛЕВОДО-
РОДОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ
Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина. 97

МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА ОКСАЛАТА
КАЛЬЦИЯ
О.А. Голованова, В.А. Козут, Е.В. Желяев. 98

TECHNICS OF HYDROTHERMAL EXPERIMENT UNDER CY-
CLICALLY CHANGING HEAT FIELD CONDITIONS
*А.Е. Kokh, V.N. Popov, T.B. Bekker, P.V. Mokrushnikov,
К.А. Kokh. 99*

МЕХАНИЗМ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В
ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ, УСТРАНЯЮЩИЙ ИХ
ПРИМЕСНУЮ ЗОНАРНОСТЬ
К.П. Семенов. 102

СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

МЕТОДИКА ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СО-
ДЕРЖАНИЙ МИКРОПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕ
*В.Н. Астафьев, Н.И. Ненадович, М.Д. Терехина,
О.Н. Флеровская. 104*

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО
ЖЕЛЕЗОМ КВАРЦА
*С.К. Дедушенко, И.Б. Махина, А.А. Марьин, В.А. Муханов,
Ю.Д. Перфильев. 109*

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИ-
ОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
КВАРЦА ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ α - β ПЕ-

РЕХОДА

А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, А.Н. Никитин, Г.А. Соболев. 110

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МОНО-
КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

*С.Д. Колониус, О.В. Чесникова, М.В. Чукичев, Е.В. Кортунова,
В.И. Лютин, П.П. Шванский. 114*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬ-
НОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

*А.В. Помчалов, С.А. Мартынов, В.А. Лаптев, Е.В. Кортунова,
В.И. Лютин, П.П. Шванский, Е.В. Полянский. 115*

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОД-
НЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АМЕТИСТОВ В ОБЛАСТИ 3000-
3800 CM^{-1} (В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И
ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ)

В.С. Балицкий, Г.В. Бондаренко, О.В. Балицкая. 117

АКСИАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРУГОВОГО
ДИХРОИЗМА СИНТЕТИЧЕСКОГО АМЕТИСТА

*В.И. Бурков, А.В. Егорышева, Ю.Ф. Каргин, А.А. Марьин,
Е.В. Федотов. 120*

НОВОЕ ВИДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КРИ-
СТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИ-
РОВАННЫХ ТОКОВ

В.М. Скориков, В.И. Чмырев, Э.В. Ларина. 122

СТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ КООРДИНАЦИОННЫХ СО-
ЕДИНЕНИЙ

*Н.В. Подберезская, Г.В. Романенко, Н.В. Первухина, И.А. Байдина,
А.В. Вировец, С.А. Громилов, В.И. Алексеев, С.В. Борисов,*

В.В. Бакакин 127

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ

Б.И. Кидяров, В.В. Атучин, Н.В. Первухина 129

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ РОМБООДРИЧЕСКОЙ ТИОМОЧЕВИНЫ С ХЛОПРОИЗВОДНЫМИ МЕТАНА И ЭТАНА

Г.Н. Чехова, Н.В. Подберезская, Ю.В. Шубин, Г.В. Романенко, С.Ф. Солодовников, А.Р. Семенов, Ю.Г. Кригер 133

СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (M – K, Rb, Tl): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Л.В. Балсанова, Б.Г. Базаров, С.Ф. Солодовников, Ж.Г. Базарова 136

ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ РЗЭ И ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова 142

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ТАЛЛИЯ-ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЦИРКОНИЯ

Б.Г. Базаров, Р.Ф. Клевцова, Ц.Т. Базарова, К.Н. Федоров, Л.А. Глинская 145

ВЫРАЩИВАНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, Н.В. Сидоров, Д.В. Макаров, О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, А.В. Денисов, В.Т. Калинин . 148

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА

ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕК-
ТРАХ КРС

*Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, П.Г. Чуфырев, И.В. Бирюкова,
В.Т. Калинин* 152

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СЭ-АСЭ И МОРФОТРОПНАЯ ОБЛАСТЬ

В $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$.

*Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Н.А. Голубятник,
О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин* 157

СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В
КРИСТАЛЛАХ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$

*В.П. Герасимов, Ф.Ф. Лакомов, Д.М. Левин, Е.Е. Дикова,
Ф.Х. Гусейнов* 160

КАРБИД КРЕМНИЯ В ТЕЛЕВИЗИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРО-
МЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

В.А. Карачинов, С.Б. Торицин, В.И. Филиппов 163

АВТОКОЛЕБАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

А.А. Мокеев, Ан.А. Мокеев 165

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА МАТРИЧНОЙ
СТАБИЛИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ И В СВОЙСТВАХ МАТЕ-
РИАЛОВ С КМС НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ ЦЕРИЯ

*Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин, Н.Ф. Картенко, В.И. Бахарев,
В.В. Попов, Ю.М. Байков, В.А. Шабуров, А.Е. Совестнов,
Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис* 167

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГИПОФОСФИТОВ СО-
СТАВА $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, ГДЕ $\text{M} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$

*М.И. Наумова, Д.Ю. Наумов, Н.В. Куратьева,
Н.В. Подберезская* 171

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА H:LiNbO_3 СЛОЕВ
Д.И. Шевцов, И.С. Азанова, И.Е. Калабин, В.В. Атучин, А.Б. Волынцев, И.Ф. Тайсин. 174

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБЛУЧЕНИЮ И НАВОДОРОЖИВАНИЮ
А.А. Ботаки, В.Л. Ульянов, А.И. Медовой. 177

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ LiV_3O_5 , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ ФЛЮСОВ
Н.А. Пыльнева, А.М. Юркин, Н.Л. Циркина, А.П. Василенко, А.В. Колесников, Е.М. Труханов, В.В. Атучин, И.И. Зубринов, В.К. Сапожников, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев. 181

ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА ИОННЫХ И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ
В.Н. Беломестных, В.Л. Ульянов, В.В. Ульянов. 183

НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ СОСТАВА $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)
И.Е. Калабин, Т.И. Григорьева, Л.Д. Покровский, Д.В. Щеглов, Д.В. Шевцов, В.В. Атучин. 187

ОСОБЫЕ ВОЛНЫ В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ
О.Ю. Пикуль, К.А. Рудой, Б.И. Кидяров, П.Г. Пасько, В.И. Строганов. 191

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДТГС, ОБЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ
В.В. Иванов, Е.А. Клевцова, Т.А. Маркова, В.В. Макаров,

<i>С.И. Тютюнников, В.В. Ефимов</i>	192
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Na ₂ O – SiO ₂ В ОБЛАСТИ ОТ 33 ДО 58,5 % МОЛ. ОКСИДА КРЕМНИЯ	
<i>А.Б. Мешалкин, А.Б. Каплун</i>	194
КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ	
<i>П.П. Федоров, А.В. Шевченко, Л.М. Лонато, Н.А. Панисова, В.В. Арбенина, А.М. Самарцев</i>	197
МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ M _{1-x} R _x F _{2+x} ИЗ РАСПЛАВА	
<i>Т.Т. Басиев, В.В. Воронов, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, А.М. Самарцев, П.П. Федоров</i>	200
СИММЕТРИЯ d-ОБОЛОЧКИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ	
<i>Т.Ф. Веремейчик, Р.В. Галиулин</i>	201
ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ ШИРОКОПОЛОСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ	
<i>Е.В. Толстов, В.В. Криштон</i>	205
ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОЧИСТОГО ОБЛУЧЕННОГО ГЕРМАНИЯ	
<i>В.А. Быковский, Н.И. Долгих, В.В. Емцев, Е.Е. Халлер</i>	207
ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ПОДЛОЖКАХ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО GaAs, ПОДГОТОВЛЕННЫХ ДЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО НАРАЩИВАНИЯ	

В.А. Быковский, В.И. Хитько, Л.Г. Юрченко. 210

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ SbN С
ПРИМЕСЯМИ Cr и Ce .

О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько. 213

ПОТОК ДЕФОРМАЦИОННЫХ ВАКАНСИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕ-
ЛАХ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ПО СДВИГУ

В.В. Ульянов, А.В. Тверскова, В.М. Кузнецов, Г.Е. Руденский. . . 214

АКУСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

А.В. Шарко, С.А. Бабичев, В.Л. Ульянов. 219

ПРОЯВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В $\text{Pb}_{0,93}\text{Ge}_{0,07}\text{Te}$

А.С. Барышников, С.В. Барышников, В.В. Санов. 223

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ CO_2 С ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ В
СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ.

*Ю.Ф. Каргин, Е.М. Кожбахтеев, Е.Ю. Буслаева, С.П. Губин,
А.А. Марьин. 224*

АКУСТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ПЕРСУЛЬФАТЕ АММОНИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева. 226

ЗАПИСЬ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ РЕШЕТОК В КРИСТАЛЛАХ ТИ-
ТАНАТА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ КОМ-
БИНАЦИЯМИ ПРИМЕСЕЙ

*Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков, А.В. Егорышева, А.Г. Мартьянов,
А.Е. Мандель, С.М. Шандаров. 229*

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ
СУПЕРКРИТИЧЕСКИМ ИЗОПРОПАНОЛОМ

Ю.Ф. Каргин, Е.Ю. Буслаева, К.Г. Кравчук, А.В. Егорышева,

В.В. Волков, С.П. Губин 231

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В КУБИЧЕСКИХ АНТИМОНИДАХ И ВИСМУТИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.Е. Леонова, О.К. Гулиш, Л.Г. Севастьянова, К.П. Бурдина, А.И. Медовой, В.П. Тарасов 233

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Bi_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3

А.В. Егорышева, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скориков, А.А. Пронин ... 235

ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sb_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PBSN) И $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN)

А. В. Шильников, С.В. Кравченко, А.И. Бурханов, И.П. Раевский, В.П. Сахненко, Л.И. Иевлева 236

АЛМАЗНЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДАТЧИКОВ В СТРУЙНЫХ АВТОГЕНЕРАТОРАХ КОНТРОЛЯ РАСХОДА ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ПАРА.

Ю.А. Детчурев, Н.Г. Санжарлинский, В.А. Крячков, Е.А. Аверина, С.П. Зотов 238

КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ $6,9-(3-CN-Py)_2V_{10}H_{12}$

Т.М. Полянская 239

ТЕРМО-ЭДС В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-СЕГЕНЕТОЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев, Н.В. Марченко 243

PHOTOINDUCED ABSORPTION IN A PLANAR WBO/BSO WAVEGUIDE

*Anna Egorysheva, Yury Kargin, Vladimir Volkov, Marina Frolova,
Maxim Borodin, Stanislav Shandarov, Vladimir Shandarov
Detlef Kip. 244*

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В НИОБАТЕ ЛИТИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин. 246

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ИНДУКЦИИ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин. 253

КОПЛАНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЕМКОСТНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Б.А. Михайлов, В.П. Пронин. 257

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

МЕТОД РАСЧЕТА НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

А. М. Аллавердиев. 263

МЕТОД РАСЧЕТА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ГИДРОФОНОВ

А. М. Аллавердиев. 266

МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

А. М. Аллавердиев. 267

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОЛЕЦ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ГИДРО-

СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

А. М. Аллавердиев, А.И. Медовой. 268

МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А. М. Аллавердиев. 270

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИНКОНИОБАТА СВИНЦА-СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА (PZN-PSN) В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

А.В. Шильников, А.И. Бурханов, А.В. Алпатов, К. Борманис, А. Штернберг, А. Калване. 274

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Л.В. Жога, А.В. Шильников, В.В. Шнейзман, Г.Г. Панкова. . . . 275

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СОСТАВНОГО ПЬЕЗОИЗЛУЧАТЕЛЯ, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С ЖИДКОЙ СРЕДОЙ

А. М. Аллавердиев. 280

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ

А. М. Аллавердиев. 283

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАПРАВЛЕННОСТИ ПРИЕМОИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А. М. Аллавердиев, В.Н. Дульдиер, А.И. Медовой. 285

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМУ СЖАТИЮ

ПРИРОДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КЛИНОПТИ-
ЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

*В.В. Юрков, В.И. Палажченко, С.В. Ланкин, С.В. Барышников,
А.И. Медовой.* 294

ФРАГМЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПРИ-
РОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛО-
ГЕНИДАХ РТУТИ

С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина 296

КОРУНДЫ, ГИАЦИНТЫ, ГРАНАТЫ, ШПИНЕЛИДЫ И НЕКО-
ТОРЫЕ ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ НЕЗАМЕТНИНСКОЙ ЗОЛОТО-
НОСНОЙ РОССЫПИ (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

*Э.Г. Одариченко, Б.Л. Залищак, В.А. Пахомова, А.В. Мохов,
М.И. Лапина, Н.И. Екимова, В.Б. Тишкина.* 299

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Bekker T.B. 99
Borodin Maxim 244
Egorysheva Anna 244
Frolova Marina 244
Kargin Yury 244
Kip Detlef 244
Kokh A.E. 99
Kokh K.A. 99
Mokrushnikov P.V. 99
Popov V.N. 99
Shandarov Stanislav 244
Shandarov Vladimir 244
Volkov Vladimir 244
Аверина Е.А. 238
Азанова И.С. 174
Алавердиев А.М. 263, 266, 267,
268, 270, 280, 283, 285
Алексеев В.И. 127
Алпатов А.В. 274
Ангерт Н.Б. 77
Аникеева О.Б. 92
Арашаева М.В. 79
Арбенина В.В. 197
Астафьев В.Н. 104
Атучин В.В. 129, 174, 181, 187
Бабичев С.А. 219
Бадмаева Е.Ю. 68
Базаров Б.Г. 68, 136, 142, 145
Базарова Ж.Г. 68, 136, 142
Базарова Ц.Т. 145
Байдина И.А. 127
Байков Ю.М. 167
Бакакин В.В. 127
Балагуров А.М. 110
Балицкая Л.В. 25, 28
Балицкая О.В. 117
Балицкий В.С. 25, 28, 117
Балицкий Д.В. 25
Балсанова Л.В. 136
Барышников А.С. 223
Барышников С.В. 223, 294
Басиев Т.Т. 200
Бахарев В.И. 167
Беломестных В.Н. 183, 226
Бирюкова И.В. 148, 152
Бондаренко Г.В. 28, 117
Борисов С.В. 127, 296
Борманис К. 274
Бородин В.Л. 20
Ботаки А.А. 177
Бурдина К.П. 233
Бурков В.И. 23, 120
Бурханов А.И. 236,
Бурханов А.И. 274
Буслаева Е.Ю. 224, 231
Быковский В.А. 207, 210
Василенко А.П. 181
Васин Р.Н. 110
Веремейчик Т.Ф. 201
Вировец А.В. 127
Волков В.В. 229, 231
Волкова Е.А. 55
Волынцев А.Б. 174
Воронов В.В. 200

- Воронов О.А. 96, 97
Врацких В.Ф. 72, 75
Галиулин Р.В. 201
Герасимов В.П. 160
Глинская Л.А. 145
Голованова О.А. 98
Голубятник Н.А. 157
Гордиенко Л.А. 8
Григорьева Т.И. 187
Громилов С.А. 127
Губин С.П. 224, 231
Гулиш О.К. 233
Гурченюк А.А. 290
Гусаков Г.А. 94
Гусейнов Ф.Х. 160
Дедушенко С.К. 109
Демьянец Л.Н. 51
Денисов А.В. 148
Дегчуев Ю.А. 238
Дикова Е.Е. 160
Долгих Н.И. 207
Доморощина Е.Н. 40, 43, 45
Дороговин Б.А. 43, 45
Дубовский А.Б. 40, 43, 45
Дубров Г.А. 94
Дульдьер В.Н. 285
Егорышева А.В. 23, 120, 229,
231, 235
Екимова Н.И. 299
Емцев В.В. 207
Ефимов В.В. 192
Жариков Е.В. 51
Жаров А. 77
Желяев Е.В. 98
Жереб В.П. 83
Жога Л.В. 275
Залищак Б.Л. 299
Зинковская Т.Н. 8
Золотова Е.С. 68
Зотов С.П. 238
Зубринов И.И. 181
Иванов В.В. 192
Иванов В.И. 243
Ивасаки Х. 28
Ивичева С.Н. 9
Ивлева Л.И. 236
Ильин С.В. 91
Калабин И.Е. 174, 187
Калване А. 274
Калинников В.Т. 148, 152, 157
Камашев Д.В. 36
Каменева М.Ю. 92
Каплун А.Б. 194
Карачинов В.А. 91, 163
Каргин Ю.Ф. 23, 67, 120, 224,
229, 231, 235
Карпец Ю.М. 243
Картенко Н.Ф. 167
Кидяров Б.И. 3, 129, 191
Кислова И.Л. 213
Клевцова Е.А. 192
Клевцова Р.Ф. 145
Климентьев С.В. 243
Когут В.А. 98
Кожбахтеев Е.М. 67, 224
Кожбахтеева Д.Е. 30
Козеева Л.П. 92
Колесников А.В. 181

- Колониус С.Д. 114
Комоско А.В. 63
Конюшкин В.А. 200
Копорулина Е.В. 59, 79
Кортунова Е.В. 114, 115
Косяков В.И. 87
Кравченко О.Э. 148, 157
Кравченко С.В. 236
Кравчук К.Г. 231
Кригер Ю.Г. 133
Криштоп В.В. 205
Крычков В.А. 238
Кузнецов А.В. 91
Кузнецов В.М. 214
Кузнецов С.В. 200
Куратьева Н.В. 171
Кярнер Т. 65
Лакомов Ф.Ф. 160
Ланкин С.В. 294
Лапина М.И. 299
Лаптев В.А. 115
Ларина Э.В. 122
Ларионова Т.П. 94
Левин Д.М. 160
Леонова М.Е. 233
Леонюк Н.И. 30, 55, 59, 63, 79
Либлик П. 65
Лопато Л.М. 197
Дущик Ч.Б. 65
Лютин В.И. 114, 115
Маароос А. 65
Магарилл С.А. 296
Макаров В.В. 192
Макаров Д.В. 148
Малышкина О.В. 213
Мальцев В.В. 55, 59, 63
Мандель А.Е. 229
Маркова Т.А. 192
Мартынов С.А. 115
Мартьянов А.Г. 229
Марченков Н.В. 243
Марьин А.А. 67, 109, 120, 224
Махина И.Б. 109
Медовой А.И. 177, 233, 268, 285, 290, 294
Мелех Б.Т. 167
Мелехова М.Д. 59
Мешалкин А.Б. 194
Михайлов Б.А. 246, 253, 257
Мокеев А.А. 165
Мокеев Ан.А. 165
Мотчаный А.И. 23
Мохов А.В. 59, 79, 299
Мудрый А.В. 94
Муханов В.А. 109
Наумов Д.Ю. 171
Наумова М.И. 171
Некрасов А.Н. 25
Ненадович Н.И. 104
Ненашев Б.Н. 87
Нефедова И.В. 20
Никитин А.Н. 110
Одариченко Э.Г. 299
Орлов О.М. 8
Палажченко В.И. 294
Палатников М.Н. 148, 152, 157
Панасова Н.А. 197
Панкова Г.Г. 275

- Пасько П.Г. 191
Патук А.И. 94
Пахомова В.А. 299
Педько Б.Б. 213
Первухина Н.В. 127, 129, 296
Перфильев Ю.Д. 109
Пикуль О.Ю. 191
Пилипенко О.В. 59, 79
Подберезская Н.В. 127, 133, 171
Покровский Л.Д. 187
Полянская Т.М. 239
Полянский Е.В. 8, 115
Помчалов А.В. 115
Попов В.В. 167
Пронин А.А. 235
Пронин В.П. 246, 253, 257
Прохоров Л.А. 87
Пугачев А.М. 181
Пыльнева Н.А. 72, 75, 87, 181
Пьянкова Л.А. 34
Раевский И.П. 236
Рассулов В.А. 79
Рахманина А.В. 96, 97
Рожков А.Ф. 72, 75
Романенко А.И. 92
Романенко Г.В. 127, 133
Рот М. 77
Руденский Г.Е. 214
Рудой К.А. 191
Самарцев А.М. 197, 200
Санжарлинский Н.Г. 238
Санкова Ю.В. 51
Санов В.В. 223
Сапожников В.К. 181
Сахненко В.П. 236
Севастьянова Л.Г. 233
Семенов А.Р. 133
Семенов К.П. 102
Сидоров Н.В. 148, 152, 157
Синякова Е.Ф. 87
Скориков В.М. 83, 122, 235
Смирнов А.А. 11, 13
Смирнов Ю.П. 167
Соболев Г.А. 110
Соболева Т.В. 11, 13
Совестнов А.Е. 167
Солодовников С.Ф. 68, 133, 136
Сопелева Е.Г. 11, 13
Степанов А.С. 40, 43
Степанов С.Ю. 40, 43, 45, 47
Степанова Т.А. 9
Строганов В.И. 191
Суровцев Н.В. 181
Тайсин И.Ф. 174
Тарасов В.П. 233
Тверскова А.В. 214
Терехина М.Д. 104
Терешков Н.Д. 16
Тслева Е.П. 226
Тихонов В.В. 94
Тишкина В.Б. 299
Толстов Е.В. 205
Торицин С.Б. 91, 163
Труханов Е.М. 181
Тушинова Ю.Л. 68, 142
Тюнис А.В. 167
Тютюнников С.И. 192
Ульянов В.В. 183, 214

- Ульянов В.Л. 177, 183, 219, 290
Федоров В.Е. 92
Федоров К.Н. 145
Федоров П.П. 197, 200
Федотов Е.В. 120
Фельдбах Э. 65
Филин Ю.Н. 167
Филиппов В.И. 163
Филиппов И.М. 43, 45
Флеровская О.Н. 104
Халлер Е.Е. 207
Хитыко В.И. 210
Цейтлин М.Н. 77
Цинобер Л.И. 8
Циркина Н.Л. 72, 75, 87, 181
Чемекова Т.Ю. 34
Чесникова О.В. 114
Чехова Г.Н. 133
Чмырев В.И. 122
Чукичев М.В. 114
Чуфырев П.Г. 152
Шабуров В.А. 167
Шакин И.А. 94
Шандаров С.М. 229
Шапиро А.Я. 51
Шарко А.В. 219
Шванский П.П. 8, 20, 23, 114, 115
Шварцман Г.И. 77
Шевцов Д.В. 187
Шевцов Д.И. 174
Шевченко А.В. 197
Шильников А.В. 236, 274, 275
Шнайдер П.Е. 16
Шпейзман В.В. 275
Штернберг А. 274
Шубин Ю.В. 133
Щеглов Д.В. 187
Щербина О.Б. 148, 157
Щеулин А.С. 34
Юркин А.М. 181
Юрков В.В. 294
Юрченок Л.Г. 210
Яковлев Е.Н. 96, 97

мотивы и кристаллохимические закономерности для всех исследованных нами и другими авторами структур безводных гипофосфитов.

Таблица.

Кристаллографические данные для безводных гипофосфитов металлов состава $M(H_2PO_2)_2$.

M	Пр.гр. Z	Параметры элементарных ячеек				F _{изм.} R1	d, г/см ³
		a, Å α	b, Å β	c, Å γ	V, Å ³ V/Z, Å ³		
Be	P4 ₁ 2 ₁ 2 4	5,0117(5)	5,0117(5)	20,051(3)	503,63(9) 125,91	1372 0,0327	1,833
Ca	C2/c 4	15,105(2)	5,6545(8) 102,369(9)	6,6808(6)	557,36(12) 139,34	772 0,0321	2,027
Cd	C2/c 4	15,156(2)	5,4692(8) 102,487(14)	6,5516(13)	530,24(16) 132,56	831 0,0316	3,036
Sr	C2/c 4	15,6553(16)	5,9436(7) 93,905(9)	5,9177(7)	549,36(11) 137,34	530 0,0296	2,631
Pb	C2/c 4	15,516(2)	6,0081(7) 93,30(1)	5,9696(8)	555,49(19) 138,87	572 0,0382	4,032
Ba	Ccca 4	6,2390(8)	15,584(3)	6,1726(13)	600,15(19) 150,04	671 0,0316	2,958

1. Naumova M.I., Naumov D.Y., Podbereskaya N.V. // Acta Crystallographica, A58, 2002., P.c134.

2. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // Тезисы докладов X Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 24-29 ноября 2002, С. 274.

3. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // ЖСХ. 2004. - Т.45, №1. - в печати

4. Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В. // ЖСХ. 2004. - Т. 45. - в печати

5. Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software. CD4CA0 (Version 5.0), CAD-DAT (Version 5.1). Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.