

ТРУДЫ

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

## ТРУДЫ

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

8-12 сентября 2003 г.



Александров  
ВНИИСИМС

**Труды VI Международной конференции « Кристаллы : рост, свойства, реальная структура, применение ». 8-12 сентября 2003 г.  
Александров: ВНИИСИМС, 2003. 874 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.*

## **ТРУДЫ**

**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 6.04.2004. Подписано в печать 10.04.2004  
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Тираж 150 экз. Заказ 184

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

# КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И ДИЗАЙН ТЕХНОЛОГИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Б.И. Кидяров*

Основными факторами, предопределяющими возможность и способ выращивания кристаллов из растворов, является величина растворимости соли, которая должна быть не менее 5 мас. %, и ее температурная зависимость [1]. Однако знание этих параметров оказалось недостаточным для выявления общих закономерностей и априорной оптимизации процесса, так как каждое вещество при кристаллизации проявляет своеобразные особенности, обусловленные структурой и свойствами соли и ее растворов [2 - 3]. Шероховатость межфазной границы, и характер ее поверхностного плавления (растворения) зависят от критерия Джексона  $\alpha$ , теплоты растворения  $\Delta H_s$  и растворимости соли  $x_s$  ( $\alpha = \xi \{ (\Delta H_s(T, x) / kT_m) - \ln x_s(T) \}$  [4 - 6]. Эти величины предопределяют морфологическую нестабильность поверхности твердой фазы, захват примесей и включений растворителя, образование дислокаций и дефектов упаковки в кристаллах. Однако динамическая шероховатость поверхности  $\alpha_c$  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  $\gamma_i$  описывается теорией Дебая-Хюккеля и зависит от заряда и размеров ( $R_i$ ) ионов соли [7]. Для таких растворов выведено уравнение кинетики нуклеации, также включающее в себя заряд и размеры ионов соли [8]. 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 [7]. Соответственно, не наблюдается отчетливой корреляции между критерием шероховатости, закономерностями кристалли-

зации и качеством кристаллов, растущих из растворов [9]. Таким образом, необходимо более детально изучить взаимосвязь величин ( $x_s$ ,  $x_{sc}$ ,  $\Delta H_s$ ,  $q$ ) с размерным фактором ( $R_i$ ) в заданных группах изовалентных электролитов и сопоставить их с кристаллизационными свойствами водно - солевых систем. Поскольку подобные системные исследования отсутствовали при постановке данной проблемы, мы провели обширные исследования кинетики нуклеации в растворах 1 - 1, 1 - 2, 2 - 1 и других электролитов [10 - 11]. Это позволило предложить методологию априорного дизайна технологии роста кристаллов из водных растворов [12 - 13]. Здесь эти работы продолжены, в том числе с представлением экспериментальных данных по системному изучению кинетики нуклеации в растворах солей аммония [14].

#### **Размерный фактор и термодинамические свойства растворов**

Теория предсказывает параболическую зависимость растворимости изовалентных солей от радиуса ионов, однако она не вполне согласуется с экспериментальными данными. Более полный феноменологический анализ растворимости проведен нами [12]. Было показано, что произведение растворимости фактически представляет суперпозицию нескольких парабол или экстремумов ломаной линии, как в функции размера катионов, так и анионов. На рис.1 представлены резко немонотонные зависимости произведения растворимости  $SP$  от радиуса аниона солей натрия, калия и аммония  $R_a$  (кривые 1- 3). Таким же образом изменяются и другие свойства растворов солей: дифференциальная теплота растворения  $\Delta H_s$  (рис.2), поверхностное натяжение, криотектическая температура и так далее [15].

Это разногласие теории и эмпирических данных предопределяется недоучетом явления полиморфизма при расчете энергии кристаллической решетки ( $U_{cr}$ ), которое в действительности задает периодическое изменение  $U_{cr}$  по мере увеличения размеров ионов [7]. Энтальпия растворения  $\Delta H_s$  составляет только малую часть  $U_{cr}$  ( $\Delta H_s = U_{cr} - \Delta H_{hi}$ , где  $\Delta H_{hi}$  - энтальпия гидратации ионных компонентов соединения).

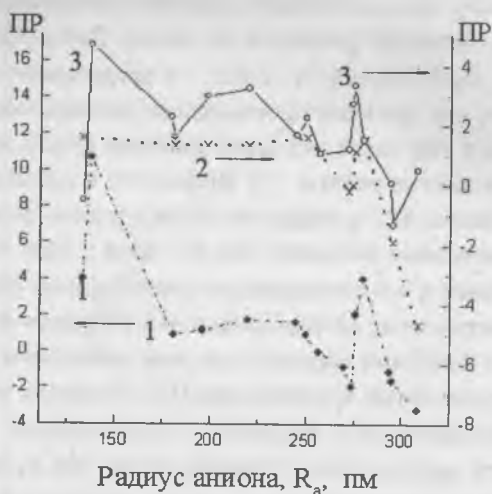


Рис. 1. Зависимость произведения растворимости ПР от радиуса аниона R солей. 1 - соли калия, 2 - аммония, 3 - натрия.

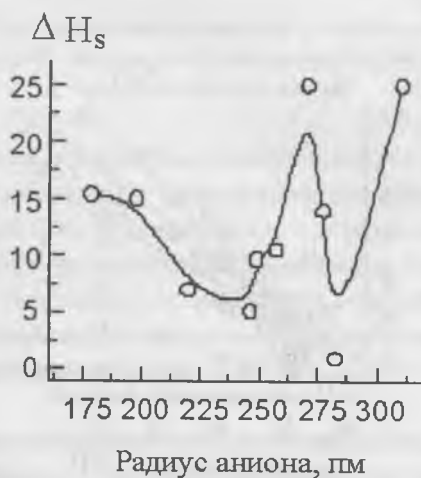


Рис. 2. Зависимость теплоты растворения  $\Delta H_s$  (кДж/моль) от радиуса аниона солей аммония

Кроме того, для дальнейшего анализа необходимо знать степень отклонения  $q$  реальных растворов от закона Дебая-Хюккеля в заданных группах электролитов. На рис.3 - 4 представлены эмпирические зависимости  $q$  как функции произведения растворимости  $SP$  ряда 1-1 электролитов, в том числе для солей аммония (Рис.3, кривая 4). Здесь использованы данные работы [7]. Видно, что  $q$  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  $\sim 15-20\%$  всех солей. Подобные зависимости с близкими параметрами узла наблюдаются для всех 1-2, 2-1, 3-1 и других групп электролитов [13]. Имеются как положительные, так и отрицательные отклонения коэффициента  $q$ , и  $q \neq 0$  для большей части электролитов. Отметим также, что температурный коэффициент растворимости солей, знание которого необходимо для выбора метода выращивания кристаллов из растворов, зависит от теплоты растворения и степени отклонения свойств растворов от идеальных моделей [16].

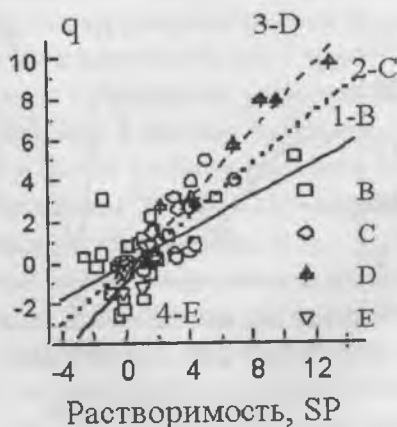
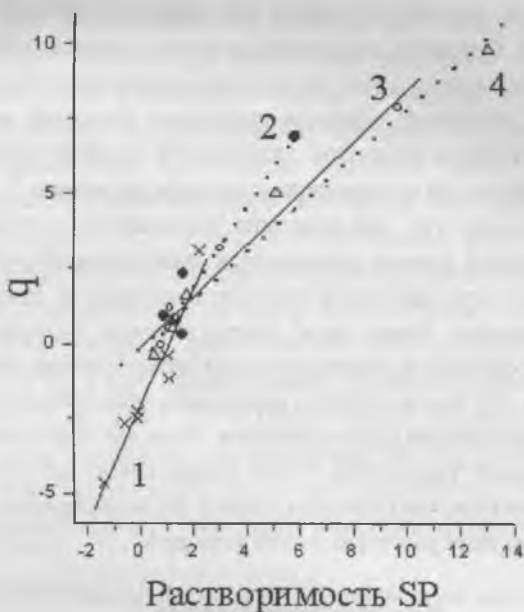


Рис. 3. Зависимость степени неидеальности  $q$  растворов 1-1 солей от произведения растворимости  $SP$ . 1-К, 2- Na, 3- Li, 4-  $NH_4$ -соли.



**Рис. 4.** Зависимость степени неидеальности  $q$  электролитов от произведения растворимости  $SP$ . Кривые 1-4: соли нитратов, хлоридов, бромидов и иодидов соответственно.

Таким образом, все реальные электролиты по их термодинамическим свойствам можно сразу разделить на три основные группы: 1) отмеченные идеальные, 2) неидеальные, с отрицательным значением  $q$ , 3) неидеальные, с положительным значением  $q$ . Следовательно, далее мы должны установить, как эти группы солей различаются по их кристаллизационным характеристикам и особенностям в росте совершенных и дефектных кристаллов.

#### **Системное изучение кинетики нуклеации из растворов**

При выращивании кристаллов из растворов необходимо знать факторы, воздействующие на растворимость солей и на устойчивость переохлажденных растворов [1]. Такими сильными факторами явля-

ются температура, состав раствора и его предварительный перегрев [10 - 14, 17 - 23]. Однако в настоящее время не имеется работ других авторов, в которых одним и тем же методом детально изучалась кинетика нуклеации объемных образцов растворов системно выбранной группы солей. Расчет и сравнение межфазного поверхностного натяжения  $\sigma_{т-ж}$  многих солей по различным данным проведено О. Сензлом [20 - 22]. Выяснено, что эта величина уменьшается с увеличением растворимости солей, однако наблюдается значительный разброс данных, неизбежный при различной чистоте реактивов и гетерогенном механизме нуклеации. Ранее нами статистическим методом многих проб изучены особенности кристаллизации многих солей калия и натрия [10 - 14, 24 -25]. Была показана полезность этих данных не только для понимания механизма кристаллизации, но и для априорного предсказания возможной технологии роста совершенных кристаллов [13, 25]. Здесь для примера мы приведем данные по исследованию кинетики нуклеации в водных растворах солей аммония.

#### Методика исследования

Экспериментальная методика и аппаратура для исследования кинетики нуклеации методом многих проб были развиты и описаны в работах [10, 14, 23]. Все растворы приготавливались растворением взвешенной навески соли в закрытой стеклянной или фторопластовой колбе при воспроизводимом перегреве  $T^+$ . После этого, раствор разливался по 3 мл в 10-70 стеклянных стаканчиков, устанавливаемых в латунной обойме. Сверху эти стаканчики сразу закрывались 4-х кратной линзой из оргстекла и помещались в массивный дюралевый термостат. Затем сверху и сбоку линза уплотнялась резиновой и латунной прокладками, а также полый гайкой, закручиваемой в обойму. При исследовании кинетики нуклеации во фторидных и щелочных растворах, а также при более высоких температурах использовались специальные фторопластовые стаканчики, имеющие тонкое дно  $\sim 0.3$  мм и закрываемые линзой, типа стандартного часового стекла [10, 23] Такие стаканчики для повышения прозрачности дна нагревались до  $250^{\circ}\text{C}$  и закаливались в воде или в жидком азоте.

Вначале исследования температура термостата устанавливалась на  $\sim 1^\circ\text{C}$  выше температуры насыщения раствора и поддерживалась с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в течении от 0.25 до 16 часов ( $\tau^+$ ). После этого термостат отключался от электросети и медленно остывал до завершения кристаллизации всех проб. Затем термостат снова разогревался до температуры  $T^+$ , превышающей исходную температуру предшествующего цикла на  $\Delta T_d = 1^\circ\text{C}$  и цикл повторялся. Момент появления ( $t$ ) первого центра кристаллизации в стаканчиках фиксировался визуально при периодической подсветке снизу через матовое стекло [23]. Максимальная температура  $T^+$  достигала при использовании линзы из оргстекла  $80-81^\circ\text{C}$ , а при использовании фторопластовых стаканчиков с часовым стеклом -  $114 - 116^\circ\text{C}$ . Общее число воспроизводимых циклов в одной серии экспериментов составляло 20 - 45, однако в отдельных случаях эксперимент продолжался повторно начиная с малых перегревов растворов. В этом случае общее число циклов составляло 70 - 75.

### **Результаты экспериментов по исследованию закономерностей сверхрастворимости солей аммония**

Ниже представлены хронологические зависимости температуры начала кристаллизации ( $T_c$ ) от предварительного перегрева ( $T^+$ ) растворов солей аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (реактив или исходные компоненты для синтеза - марки ОСЧ), которые построены таким же образом, как в работах [10, 14, 23]. Кроме того, получены оценки переохлаждений по сокращенной методике для растворов солей  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_4$ .

На рис. 5 - а представлены хронологические зависимости  $T_c$  от перегрева раствора  $T^+$  для средней пробы (№ 10,  $T_c^9$ , кривая 1), предпоследней ( $T_c^{16}$ , кривая 2) и последней пробы ( $T_c^{17}$ , кривая 3) растворов солей иодида аммония, которые колеблются с разбросом  $\pm 2^\circ\text{C}$  около среднего значения  $\sim 40$ ,  $36.5$  и  $36^\circ\text{C}$ . Максимальное переохлаждение растворов иодида аммония мало ( $10.5^\circ\text{C}$ ) и является наименьшим среди растворов указанных солей.

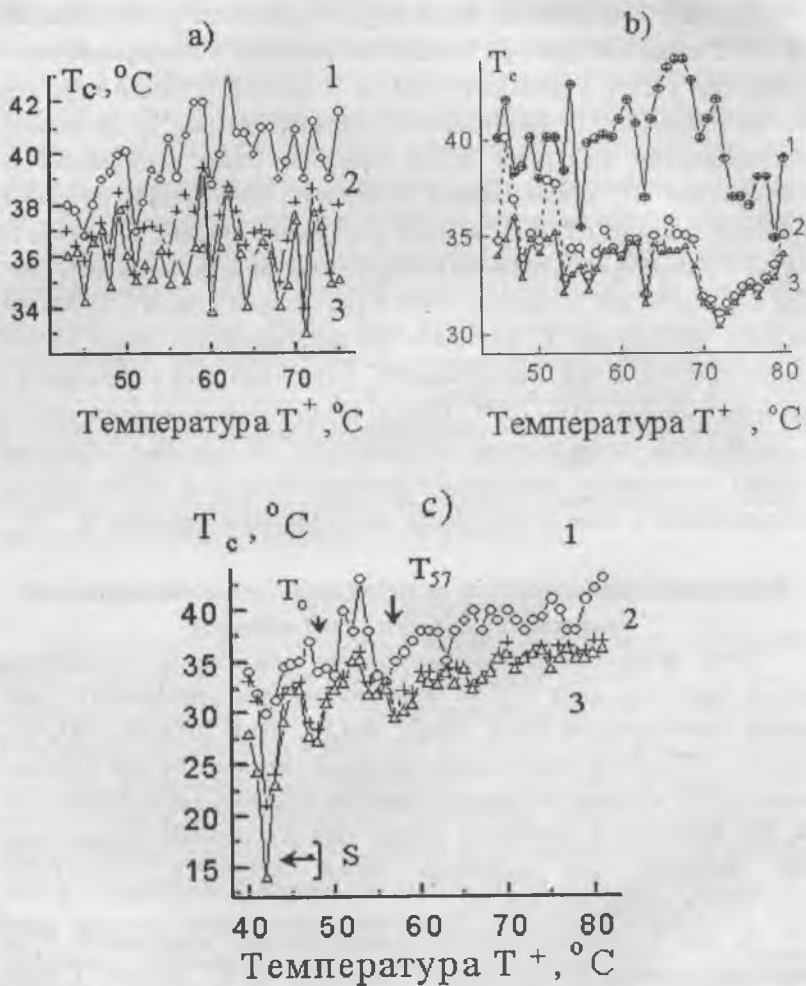


Рис. 5. Зависимости температуры начала кристаллизации средней  $T_c^1$ , предпоследней  $T_c^2$  и последней пробы  $T_c^3$  растворов солей аммония от температуры перегрева раствора  $T^+$  при повышении ее на  $1^\circ\text{C}$  в циклах повторных кристаллизаций (кривые 1-3). Здесь  $N_0$  - общее число проб,  $T_0$  - температура насыщения раствора: а)  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $N_0 = 17$ ,  $T_0 = 43^\circ\text{C}$ ; б)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $T_0 = 44^\circ\text{C}$ ,  $N_0 = 20$ ; в)  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $N_0 = 11$ ,  $T_0 = 48^\circ\text{C}$ .

Близка к представленной такая же зависимость для растворов перхлората аммония, рис.5 - б. В этом случае максимальное переохлаждение растворов незначительно и немонотонно возрастает с увеличением перегрева и числа циклов кристаллизации, и достигло 14,5°C. Эти две соли, а также периодат аммония относятся к третьей группе нашей классификации солей, растворы которых наименее устойчивы, а переохлаждение практически не зависит от тепловой предыстории растворов [25].

Растворы других солей аммония обладают значительной «памятью» о тепловой предыстории: их средние и максимальные переохлаждения, как правило, немонотонно возрастают с увеличением числа циклов кристаллизации, а также величины перегрева  $T^+$ , рис. 6 - 7. Однако, зависимость температуры начала кристаллизации растворов солей фторида аммония от  $T^+$  является обратной. Кроме того, видно, что после первичной выдержки раствора в перегретом состоянии  $\tau^+$  при  $T^+ = 57^\circ\text{C}$  и добавочной  $\tau^- > 10$  часов выдержки при  $\sim 42^\circ\text{C}$  в переохлажденном состоянии ниже  $48^\circ\text{C}$  (S) предельное переохлаждение растворов  $\Delta T_m$  еще более резко и немонотонно возрастает и достигает максимального значения  $34^\circ\text{C}$  (рис.5 - с). Полуширина зоны метастабильности составила  $\sim 26^\circ\text{C}$ . Такая зависимость характерна только для солей с малым размером аниона: фторидов и некоторых щелочей.

На рис.6 -а-с, 7-а-б представлены средние и максимальные переохлаждения растворов нитрата, хлорида, бромиды, иодата и хромата аммония, которые возрастают немонотонно с повышением перегрева  $T^+$ . Такой тип кристаллизации мы относим ко второй группе солей.

Ранее нами показано, что исследования кинетики нуклеации в растворах электролитов позволяют разделить все соли на три типичные группы по их кристаллизационной способности [10 -14]. 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ), либо уменьшаются с увеличением перегрева  $T^+$

(соль  $\text{NH}_4\text{F}$ ). 3) Для растворов третьей группы - переохлаждения минимальны ( $\Delta T_m \approx 6 - 30^\circ\text{C}$ ) и не зависят от перегрева и выдержки раствора в перегретом состоянии  $\tau^+$  (соли  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_4$ ).

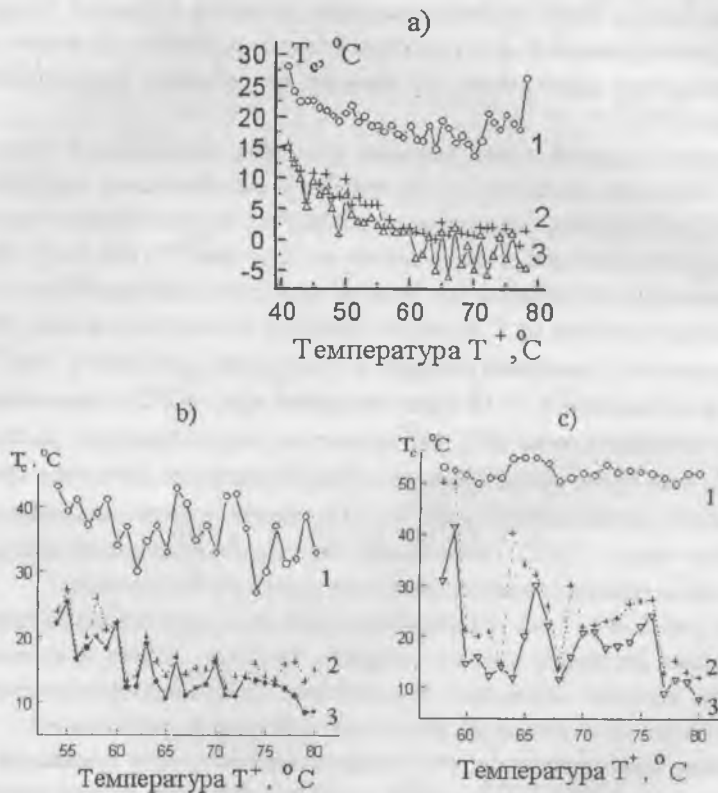


Рис. 6. Зависимости температуры начала кристаллизации средней  $T_c^1$ , предпоследней  $T_c^2$  и последней пробы  $T_c^3$  растворов солей аммония от температуры перегрева раствора  $T^+$  при повышении ее на  $1^\circ\text{C}$  в циклах повторных кристаллизаций (кривые 1-3). Здесь  $N_0$  - общее число проб,  $T_0$  - температура насыщения раствора: а)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $N_0 = 70$ ,  $T_0 = 40^\circ\text{C}$ ; б)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $T_0 = 54^\circ\text{C}$ ,  $N_0 = 20$ ; в)  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $N_0 = 20$ ,  $T_0 = 58^\circ\text{C}$ .

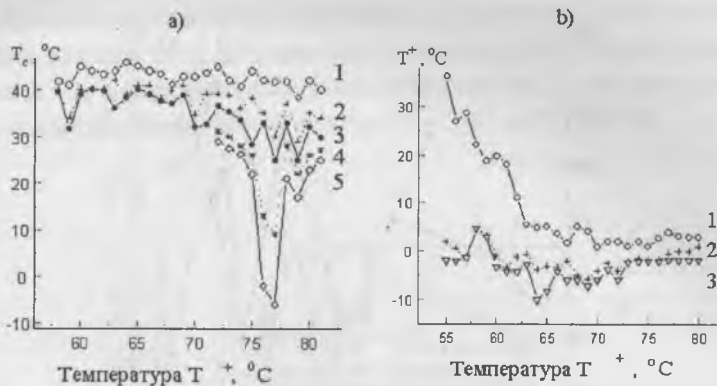


Рис. 7. Зависимости температуры начала кристаллизации средней  $T_c^1$ , предпоследней  $T_c^2$  и последней пробы  $T_c^3$  растворов солей аммония от температуры перегрева раствора  $T^+$  при повышении ее на  $1^\circ\text{C}$  в циклах повторных кристаллизаций (кривые 1-3). Здесь  $N_0$  - общее число проб,  $T_0$  - температура насыщения раствора: а)  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ,  $N_0 = 20$ ,  $T_0 = 57^\circ\text{C}$ ; здесь кривые 4 - 5 относятся предпоследней и последней пробе при повторении экспериментальной серии; б)  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ,  $T_0 = 55^\circ\text{C}$ ,  $N_0 = 20$ .

На рис.8 представлены общие немонотонные зависимости максимального переохлаждения  $\Delta T_m$  солей калия (кривая 1), натрия (кривая 2) и аммония (кривая 3) от радиуса аниона  $R_i$ , а на рис.1 - аналогичные зависимости произведения растворимости этих солей. Отдельно на рис.9 представлены эти зависимости для солей аммония. 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 ( $\Delta T_m$ ) как дополнительного параметра в дизайне технологии роста совершенных кристаллов. По-видимому, именно этих величин  $SP$  и  $\Delta T_m$  в значительной мере предопределяет фактор Джексона  $\alpha$  и морфологическую стабильность, или нестабильность межфазной границы «раствор-кристалл», и качество растущих кристаллов.

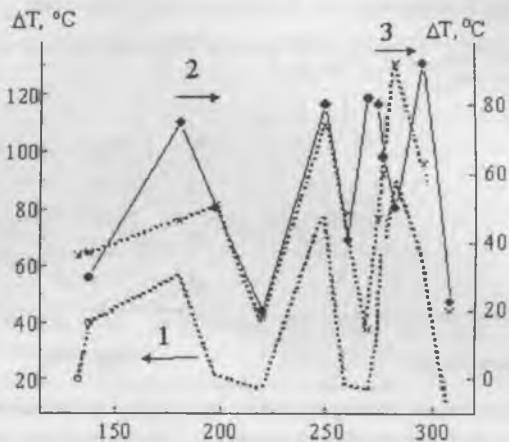


Рис. 8. Зависимость переохлаждения растворов от радиуса аниона солей.  
1- соли калия, 2 - натрия, 3 - аммония.

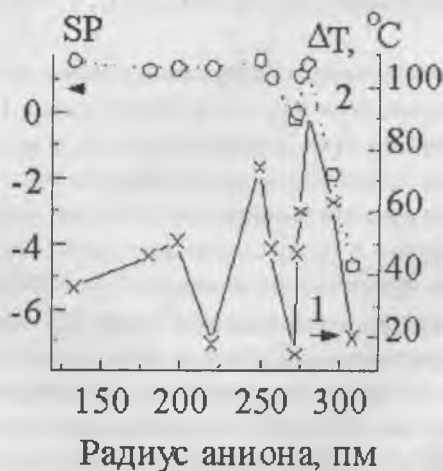


Рис. 9. Зависимость  $\Delta T_m$  и SP (кривые 1-2) растворов солей аммония от радиуса аниона  $R_i$ .

### Дизайн технологии роста кристаллов из растворов

Прямое сопоставление известных и изученных нами значений парных величин  $SP$  и  $\Delta T$  позволяет в первом приближении выявить линии 1 - 2, ограничивающие нечеткое множество, в котором скрыты неявные и недоопределенные функции  $F = f(\Delta T - SP)$  (рис.10).

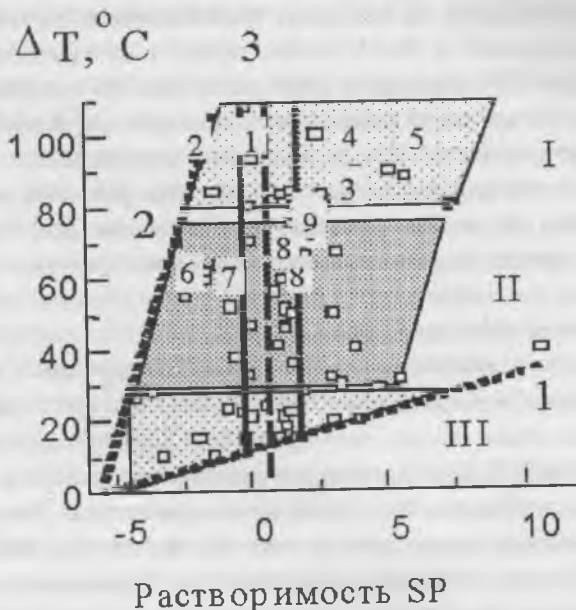


Рис. 10.

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 [13, 26]. Эти условия частично описаны нами ранее при разработке оптимальной технологии выращивания кристаллов ряда солей для прикладной физики. А именно: 1) Совершенные кристаллы хорошо растворимых солей I группы легко выращиваются разнообразными, даже ускоренными методами, так как устойчивость их пересыщенных растворов повышена. 2) Совершенные кристаллы раствори-

мых солей II группы могут быть выращены, как правило, только из многокомпонентных растворов, содержащих в определенном соотношении добавочный макро- и микрокомпонент. Макрокомпонент должен преимущественно повышать (или уменьшать) растворимость целевой соли и изменять структуру раствора. Микрокомпонент воздействует, прежде всего, на процессы, протекающие в переходном слое «раствор-кристалл», а также стабилизирует рост кристалла нужной модификации [13]. Принципы априорного подбора оптимального состава раствора для роста совершенных кристаллов нуждаются в дальнейшей проработке. 3) Для выращивания совершенных кристаллов солей III группы из наименее устойчивых растворов четко необходима прецизионная регулировка температуры с точностью до  $0.01 - 0.001^{\circ}\text{C}$ , либо дополнительно использование многокомпонентных растворов. Иначе здесь часто наблюдается быстрый рост и образование сростков и двойников из дефектных кристаллов.

Кроме того, кристаллы солей, образующих идеальные растворы и расположенных в узкой полосе близи линии 3 при  $q \approx 0$  (рис.10), 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  $SP$ ) часто необходимо понижать растворимость указанными методами. Устойчивость пересыщенных растворов I и II группы солей существенно повышается путем их термообработки и последующей перекристаллизации при заданных температурах [10].

Таким образом, все множество солей разбивается на 9 характерных групп, оптимальную технологию выращивания совершенных кристаллов которых в первом приближении можно частично предсказать априори. Некоторые примеры выращивания кристаллов этих групп приведены в [13, 25].

Здесь для иллюстрации высказанных положений мы приведем по собственным и литературным данным ряд примеров выращивания кристаллов солей различных групп, имеющих разные соотношения растворимости и сверхрастворимости.

1) Выращивание крупных совершенных кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) из растворов хорошо освоено разнообразными методами, и является практически единственным примером кристалла выращиваемого в настоящее время ускоренными методами [1, 26]. Этот кристалл имеет умеренную растворимость в воде [27], большое предельное переохлаждение растворов [13, 24], и принадлежит к первой группе нашей классификации солей (п.1, рис.10).

2) Более совершенные кристаллы пентабората калия ( $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , KB5) могут быть выращены из очень чистых водных растворов, или из растворов тройной водно-солевой системы  $\text{HNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  [28]. Эти кристаллы имеют пониженную растворимость в воде [27], но высокую сверхрастворимость [13] ( $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ). Они являются кристаллогидратом и принадлежат к первой группе солей (п.2, рис.10).

3) Крупные пьезоэлектрические кристаллы бромата натрия  $\text{NaBrO}_3$  легко растут из чистых водных растворов [1]. Они хорошо растворимы в воде [27] и имеют высокое предельное переохлаждение растворов ( $\Delta T > 85 - 90^\circ\text{C}$ ) [11] (п.3, рис.10).

4) Крупные кристаллы ацетата лития ( $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) также легко растут из чистых водных растворов [29]. Они хорошо растворимы в воде [29] и по нашим данным имеют высокое предельное переохлаждение растворов ( $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ ) (п.4, рис.10). Вследствие высокой вязкости растворов возможно введение добавок, понижающих растворимость.

5) Крупные кристаллы иодноватой кислоты достаточно уверенно выращиваются из водных растворов. Однако вследствие высокой растворимости ( $> 78\%$  мас.) [27] и высокой вязкости растворов рекомендуется добавка в раствор серной кислоты [30]. Предельное переохлаждение растворов по нашим данным  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ . В растворах  $\text{HIO}_3$  наблюдается пониженная электролитическая диссоциация и повышенная ассоциация молекул с образованием различных полимерных форм [31]. Поэтому SP таких растворов слишком мало [7], однако мы условно размещаем точку п.5, рис.10 в области высоких концентраций кислоты.

6) Выращивание пьезоэлектрических кристаллов **бромата калия** ( $\text{KBrO}_3$ ) методом охлаждения его насыщенных многокомпонентных растворов представлено в работе [32]. Было показано, что рост совершенных полногранных кристаллов возможен только при введении в раствор как макрокомпонента (соли нитратов натрия, цинка или кальция), так и микрокомпонента (соли нитрата бария или сульфата свинца). Бромат калия имеет пониженную растворимость в воде [27], среднюю сверхрастворимость и относится ко второй группе солей, рис.5 (предельные переохлаждения  $\sim 64^\circ\text{C}$ , сильный эффект «памяти» в кинетике нуклеации) [10, 13] (п.6, рис.10).

7) Совершенные кристаллы **иодата аммония** ( $\text{NH}_4\text{JO}_3$ ) близкой к псевдокубической форме и твердых растворов аммония-калия, аммония-рубидия, аммония-цезия близкой к тетрагонально-призматической форме ( $\sim 30$  мол %  $\text{MJO}_3$ ,  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) могут быть выращены в растворах системы  $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  ( $> 2$  мол %  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) без каких либо других добавок [33]. Все эти кристаллы имеют пониженную растворимость [27], и относятся ко второй группе солей (предельные переохлаждения  $\sim 60 - 64^\circ\text{C}$ , рис.7) (п.6, рис.10).

8) Прозрачные псевдокубические кристаллы **моноклинной или тригональной модификации иодата калия** могут быть выращены только из кислых водных растворов методом охлаждения или температурного перепада [1]. Нами показано, что более совершенные кристаллы тетрагонально-призматической формы растут из кислых растворов при введении микродобавок  $\text{LiJO}_3\text{-Mg}(\text{JO}_3)_2$  ( $< 0.2$  мас %) в соотношении  $\sim 10+5 : 1$  [13, 33]. Кристаллы имеют пониженную растворимость [27], средние предельные переохлаждения  $\sim 63^\circ\text{C}$  [13] и также относятся ко второй группе солей (п.6, рис.10).

9) Новые нелинейно-оптические кристаллы октагидрата иодата алюминия триклинной модификации ( $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) выращены нами методом охлаждения его многокомпонентных растворов [13, 33]. Кристалл имеет пониженную растворимость, и относится к второй группе солей. Его совершенные полногранные кристаллы не могут быть получены из чистых водных растворов. Было показано, что растворимость соли возрастает в тройной системе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Al}(\text{IO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$  и

выращивание совершенных призматически-пирамидальных кристаллов возможно в водно-солевой системе  $MgSO_4 - HIO_3 - H_2O$  (вторая группа солей, п.6, рис.10)..

10) Кристаллы **формиата бария** ( $Ba(HCOO)_2$ ) возможно вырастить из чистых водных растворов размером до 10 мм. Однако надежное получение крупных кристаллов удастся только при введении в раствор до 10 % мас глицерина [30, с.217]. Это вещество умеренно растворимо в воде, и его растворы переохлаждаются ~ до  $60^\circ C$  (вторая группа солей, п.7, рис.10).

11) Кристаллы **формиата лития** ( $LiCOOH \cdot H_2O$ ) при высокой точности поддержания температуры растут из водных растворов с достаточно редкими периодическими включениями раствора по одной из призматических граней. Более качественные кристаллы растут из растворов с добавлением глицерина. Вещество хорошо растворимо в воде, а предельное переохлаждение растворов составляет ~  $60^\circ C$  (вторая группа солей, п.8, рис.10).

12) Кристаллы **хлорида натрия** выращиваются из водных растворов только с добавлением серной кислоты или нитрата свинца [29, с.131], а хлоридов калия и аммония - примесей тяжелых металлов [1, 29-30]. Соли хорошо растворимы в воде, а переохлаждение растворов достигает  $54 - 75^\circ C$ , рис 6 - б [10, 23- 24] (вторая группа солей, п.9, рис.10).

13) **Нелинейно-оптические кристаллы нитрата калия** ( $KNO_3$ , ацентричная сегнетоэлектрическая фаза  $R3m$ ) получены нами из водных растворов при точной стабилизации температуры (отклонения менее  $< 0.01^\circ C$ ) и при введении в раствор нитрата бария ( $>2$  мас %), стабилизирующего сегнетофазу при комнатной температуре. Эти кристаллы имеют умеренную растворимость в воде [27], предельные переохлаждения растворов минимальны ~  $20^\circ C$  и относятся к третьей группе солей (п.10, рис.10). Много других примеров, подтверждающие отмеченные закономерности роста кристаллов солей различных групп, можно найти при сравнении данных тех же работ [1, 29 -30] с нашими данными по кинетике нуклеации из растворов [10 - 14, 23 - 25].

## Заключение

Таким образом, знание двух основных свойств растворов необходимо, прежде всего, для предсказуемой оценки эффективности кристаллизационных и ростовых технологий: растворимости (SP) и сверхрастворимости ( $\Delta T$ ). То-есть, хотя кристаллы выращивают, как правило, при небольших пересыщениях, сама способность раствора достигать определенных величин предельных переохлаждений, является сильной характеристикой типа кристаллизационной способности вещества. Из других факторов, усложняющих изложенную картину взаимосвязи кристаллизационных свойств растворов с качеством кристаллов, еще раз отметим различные типы ассоциаций в водных и других растворах солей (пример иодноватой кислоты), а также воздействие сложных механизмов адсорбции различных примесей и компонентов раствора на растущих гранях кристаллов [34-35]. Изложенные здесь и ранее результаты исследований, а также проведенного анализа проблемы позволяют либо получить априори приближенную оценку величин растворимости и сверхрастворимости, в том числе на основе известных размерных факторов ионов соли, либо провести минимум дополнительных исследований по заданной программе, и тем самым осуществить предварительный дизайн технологии роста новых перспективных кристаллов. Такой подход сокращает объем трудоемких исследований и позволяет целенаправленно оптимизировать разработку технологии выращивания крупных совершенных кристаллов для нелинейной оптики, электрооптики, акустоэлектроники и других направлений прикладной физики.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН, грант № 155.

1. *Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин О.Ю., Касаткин А.П.* Выращивание кристаллов из растворов. Второе издание. Л., Недра, 1983, 200 с.
2. *Мелихов И.В.* Промышленная кристаллизация как явление // Химическая технология, 2000, № 2, С.3-11.
3. *Мелихов И.В., Козловская Э.Д. А.М. Кутепов и др.* Концентрированные и насыщенные растворы. Ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 456 с.
4. *Bourne J.R., Davey R.J.* The role of solvent-solute interactions in deter-

ming crystal growth mechanisms from solution. I. The surface entropy factor. J. Crystal Growth. 1976, v.36, P. 278-286.

5. Sangwal K. On the estimation of surface entropy factor, interfacial tension, dissolution enthalpy and metastable zone – width for substances crystallizing from solution // J. Crystal Growth, 1989. v.97, P. 393-405.

6. Van der Eerden J.P. Surface roughening, surface melting and crystal quality // Faraday Discuss., 1993, v.95, P. 65-74.

7. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. Новосибирск, Наука, 1983, 267 с.

8. Тиман Б.Л., Решетняк Ю.Б. Влияние электростатического взаимодействия ионов в растворе на образование кристаллических зародышей // ЖФХ, 1986, № 1, С.201-202.

9. Трейбус Е.Б., Ким Су Чер // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 3. С. 613.

10. Кидяров Б.И. Эффект памяти и размерный фактор в кинетике нуклеации кристаллов из водных растворов // Сибирский химический журнал, 1993, № 2, С.5-14.

11. Kidyarov B.I. System investigation of the kinetics of crystal formation from sodium 1-1 electrolytes // Proceedings of the Forth International Conference «Single crystal growth, heat and mass transfer», in 4 volumes. V.2, Obninsk, SSC RF IPPE, 2001, P. 484-491.

12. Кидяров Б.И. Размерный фактор в растворимости, сверхрастворимости и росте кристаллов из водных растворов // Труды IV международной конференции: «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, ВНИИСИМС, 1999, Т.1, с.3-15.

13. Кидяров Б.И. Априорный выбор метода выращивания кристаллов из водных растворов // Физика кристаллизации. Сборник научных трудов № 18. Тверской ГУ, Тверь, С. 65-84

14. Кидяров Б.И. Нелинейные аккумулятивные процессы с долговременной памятью при образовании кристаллов из водных растворов // Четвертый международный семинар "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Астрахань: Астраханский гос. Пед. Ун-т., 2002, С.96-99.

15. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. System-Nummer 23. Ammonium. Lieferung 1, 2. Nachdruck 1936, 1955, 1969. (Verlag Chemie, GmbH, Weinheim und Berlin, 1936, 1955, 1969).

16. Лященко А.К., Портнова С.М., Петрова Е.В. О температурном коэффициенте растворимости солей в водных растворах // ЖНХ, 1982, Т.27, № 11,

C.2986-2989.

17. *Хамский Е.В.* Пересыщенные растворы. Л., 1975, 100 с.
18. *Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности. Л.: Химия, 1979, 343 с.
19. *Кидяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы, Новосибирск: Наука, 1979, 135 с.
20. *Söhnel O.* Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tension from crystallization data // *J. Cryst. Growth*, 1982, v.57, №1, P. 101-108.
21. *Nyylt Ja., Söhnel O., Matuchova, M., Broul M.* The kinetics of industrial crystallization. Amsterdam: Elsevier. 1985.
22. *Hussain Kh., Thorsen G., Malthe-Sorensen D.* Nucleation and metastability in crystallization of vanilin and ethyl vanilin // *Chem. Eng. Science*, 2001, v.56, P.2295-2304.
23. *Кидяров Б.И., Дандарон Н.Д., Дроздова О.В., Николаев И.В.* Статистическое исследование кинетики нуклеации в водных растворах хлорида калия // Теплофизические процессы при кристаллизации веществ. Институт теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1987, С.55-67.
24. *Кидяров Б.И., Дроздова О.В.* Влияние перегрева на кинетику нуклеации в водных растворах солей калия // *ЖФХ*, 1992, Т. 66, №12, С.3119-3123.
25. *Kidyarov B.I.* Nucleation kinetics and technology design for crystal growth from aqueous solution // *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 2003, V.13, №2, P. 51-55.
26. *Беспалов В.И., Бредихин В.И., Еришов В.П. и др.* Некоторые проблемы ускоренного роста монокристаллов типа KDP // *Рост кристаллов*, Т.17, М.: Наука, 1988, С. 150-164.
27. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972, 245 с.
28. *Kidyarov B.I., Romashko L.N.* Potassium pentaborate tetrahydrate: interrelation between the morphology and quality of crystals and the composition of the mother aqueous system // *Proceedings of the Third International Conference «Single crystal growth, strength problems and heat mass transfer»*, in 2 volumes. V.1, Obninsk, SSC RF IPPE, 2000, p. 239-244.
29. *Вильке К.-Т.* Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977, С.136.
30. Теория и практика выращивания кристаллов. Ред. Дж. Джилман. М.: Металлургия, 1968, С.223.
31. *Goldman S, Bates R.G., Robinson R.A.* Osmotic coefficients and activity coefficients of iodic acid // *J. Sol. Chem.* 1974, V. 3, № 8, P.593-602.
32. *Kidyarov B.I.* Crystal growth of potassium bromate from multicomponent

aquosystem // Proceedings of the Forth International Conference «Single crystal growth, heat and mass transfer», in 4 volumes. V.2, Obninsk, SSC RF IPPE, 2001, p. 346-351.

33. *Kidyarov B.I.* Crystallization law for multicomponent aquosystem and use of ones to develop of crystal growth technology // Collected materials of International conference «Crystallogenesis and Mineralogy», St. Peterburgs State University, 2001, p.174-176.

34. *Lahav M., Leiserowitz L.* The effect of solvent on crystal growth and morphology // Chem. Eng. Science, 2001, V.56, P.2245-2253.

35. *Франке В.Д., Пунин Ю.О., Д.С. Кенунен.* Адсорбционная неустойчивость роста кристаллов // X Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. С.264.

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

*А. Маароос, Т. Кярнер, П. Либлик, Ч.Б. Луцки, Э. Фельдбах*

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 можно предполагать сосуществование СЭ и АЛЭ, однако наличие примесей (например, ионов  $Mg^{2+}$ ) требует специального 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  $T_{пл}=2800^{\circ}C$ ) кристаллов MgO описана в [3,4]. В Институте физики Тартуского университета разработан вариант методики лабораторного выращивания чистых и легированных примесями монокристаллов CaO ( $T_{пл}=2580^{\circ}C$ ) и SrO ( $T_{пл}=2430^{\circ}C$ ). Использован метод роста из расплава. В случае MgO стенки тигля имеют тот же состав, что и у выращиваемого кристалла, и выполняют роль ростовых затравок. При выращивании монокристаллов CaO и SrO состав внутренней стенки реактора был более сложным. Схематически ростовая установка показана

на рис. 1. Рост кристаллов происходит в охлаждаемом водой реакторе из нержавеющей стали, вмещающем около 10 кг CaO или SrO, соответственно. Прилегающим к стальной стенке реактора теплозащитным слоем ( $\cong 5$  см) служили CaCO<sub>3</sub> или SrCO<sub>3</sub>. Внутренняя часть (по отношению к теплоизолирующему слою) заполнялась смесью осушенных CaO и CaCO<sub>3</sub> или SrO и SrCO<sub>3</sub>. Исходным сырьем служили CaO, CaCO<sub>3</sub>, смесь CaO + CaCO<sub>3</sub> (1:3), SrO, SrCO<sub>3</sub>, смесь SrO + SrCO<sub>3</sub> (1:3) марки ос. ч. 17-2, ос. ч. 16-2 и ос. ч. 7-4. Самые хорошие результаты получены, когда исходным сырьем была смесь CaO и CaCO<sub>3</sub> (1:3) или SrO и SrCO<sub>3</sub> (1:3). При расплавлении CaO или SrO расплав заполнял часть полости, образовавшихся после улетания CO<sub>2</sub>. В самой нижней части происходила кристаллизация CaO или SrO.

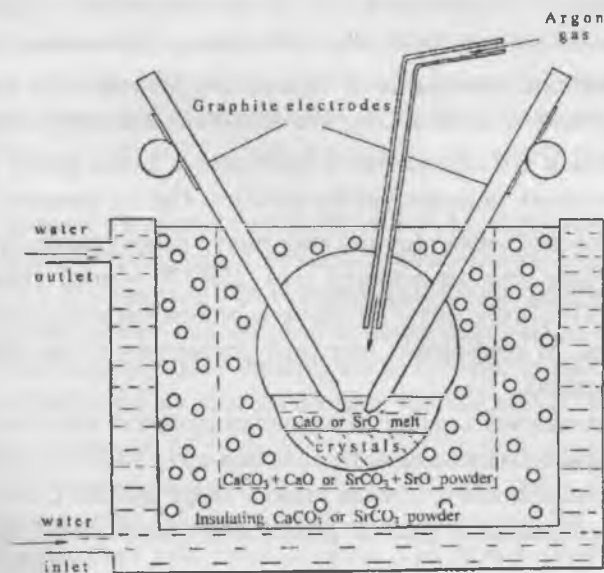


Рис. 1. Лабораторный реактор для выращивания гигроскопичных монокристаллов CaO и SrO.

Количество катионных примесей в кристаллах CaO и SrO удалось уменьшить как и при выращивании MgO, используя в качестве исходного материала однократно или двукратно перекристаллизованные из расплава материалы или сублимированные кристаллики CaO и SrO в смеси с CaCO<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> (1:3), соответственно.

При использовании такой смеси исходных материалов электрическая дуга между графитовыми электродами работала хорошо: практически не образовывался карбид кальция (CaC<sub>2</sub>) или карбид стронция (SrC<sub>2</sub>) и не было микровзрывов в реакторе. Взрывы в реакторе, вероятно, возникают в основном за счет образования ацетилена из карбидов и влаги из окружающей среды (например: CaC<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + CaO).

Для защиты гигроскопических и чувствительных к продуктам разложения CaCO<sub>3</sub> или SrCO<sub>3</sub> высокой чистоты применена продувка системы реактора очищенным и осушенным инертным газом (аргоном). Увеличение давления CO<sub>2</sub>, как защитной атмосферы, опасно – увеличивается и его содержание в кристалле, а также растет вероятность образования монокристаллов кальцита CaCO<sub>3</sub> (смотри, например, [5].) Для получения высоких температур использована двухэлектродная дуговая печь переменного тока (250-300 Ампер). Применяли электроды (17x17x200 мм) – из графита особой чистоты; применяли также пакеты из графитовых стержней (диаметром 6 мм) для спектрального анализа.

Для уменьшения количества анионных примесей исходное сырье для роста было прокалено на воздухе 4 часа при 150-200°C для удаления сорбированной влаги, а после этого 5 часов при 580°C для удаления хемисорбированной воды и разложения соединения Ca(OH)<sub>2</sub> и Sr(OH)<sub>2</sub>.

Прозрачность выращенных кристаллов CaO и SrO можно увеличивать прокалкой их выше 1800°C в вакууме [6] или на воздухе прямо в реакторе, как это было сделано и с кристаллами MgO [4].

Величина полученных кристаллов допускала выкалывание пла-

стин  $10 \times 10 \times 15$  мм, которые легко раскалывались *in situ* в высоком вакууме. Плотность дислокаций на поверхности  $[100]$  была  $8 \div 12 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$  (дислокационная структура была проявлена травлением кристаллов ледяной уксусной кислотой, а также с изобутиловым спиртом, настоянным на  $\text{PbCl}_2$ ).

На основе радиоспектрометрических исследований можно заключить, что наши кристаллы содержат в отдельности примесей до 20-30 ppm.

Оптические характеристики выращенных номинально чистых и легированных различными ионами монокристаллов подверглись исследованию на специальной установке с двойным вакуумным монохроматором, что позволило измерять очень слабые свечения в широкой области спектра (1,7 – 10 эВ) при облучении электронным пучком (8 кэВ,  $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) при 8-380 К [7]. Весьма чувствительным индикатором на наличие примесных дефектов служила собственная краевая люминесценция свободных экситонов, которая была интенсивна в MgO (свечения 7,69 и 7,712 эВ), и в десятки раз слабее в CaO (6,92 и 6,39 эВ).

В качестве примера на рис.2 приведена краевая катодолюминесценция особо чистых дважды перекристаллизованных монокристаллов MgO при 8 К. Отметим, что свечение свободных экситонов в MgO особенно интенсивно при облучении синхротронным излучением 55 эВ [8] (возбуждение ионов магния), когда глубина проникновения радиации в кристалл в десятки раз больше, чем для электронного пучка. Введение в кристалл  $10^{-2}$  м%  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Be}^{2+}$  тушит свечение экситонов в десятки раз и вызывает появление широких полос люминесценции с максимумами 5,3 эВ и 6,45 эВ, соответственно (см. рис. 3). Эти полосы возникают при рекомбинации электронов проводимости с дырками, локализованными на кислороде, рядом с ионами  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Be}^{2+}$  [9,10]. При легировании MgO ионами  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  возникают характерные синее и красное свечения (см. рис.2) [11,12].

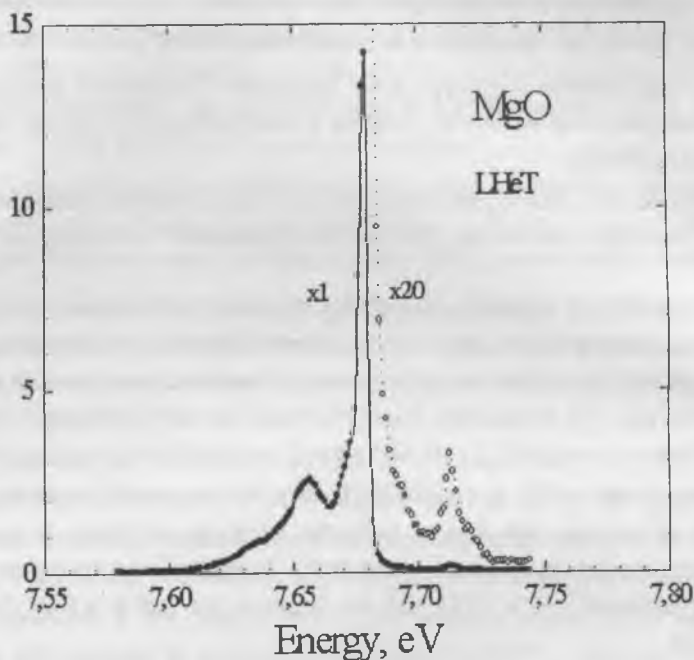


Рис. 2. Краевое свечение свободных экситонов в нелегированных монокристаллах MgO.

Для монокристаллов CaO, с чистой поверхностью (после скола *in situ* в высоком вакууме) характерно наличие двух величин ширины запрещенной зоны в согласии с рассчитанной зонной схемой, соответствующих прямым и непрямым электронным переходам в этом оксиде (см, например, [13]). По-видимому, это проявляется (см. выше) в наличии двух слабых при 8 К краевых свечений. При введении в CaO ионов  $Mg^{2+}$  возникает широкая полоса люминесценции с максимумом 5,7 эВ, а при введении ионов  $Be^{2+}$  – полоса свечения с максимумом 4,63 эВ [14].

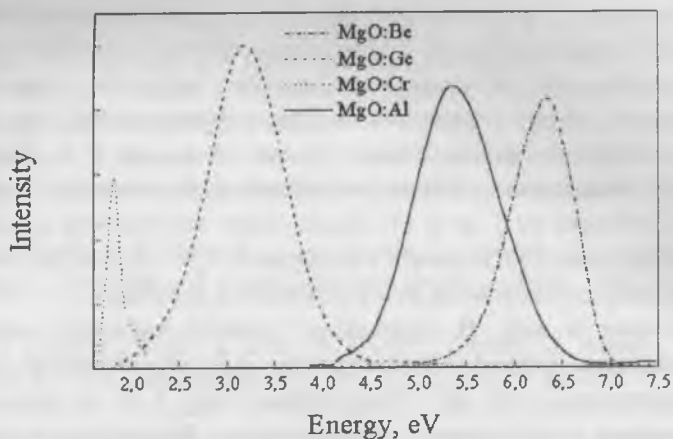


Рис. 3. Характерные полосы катодолуминесценции монокристаллов MgO, легированных Be, Al, Ge, и Cr. Температура 8 К.

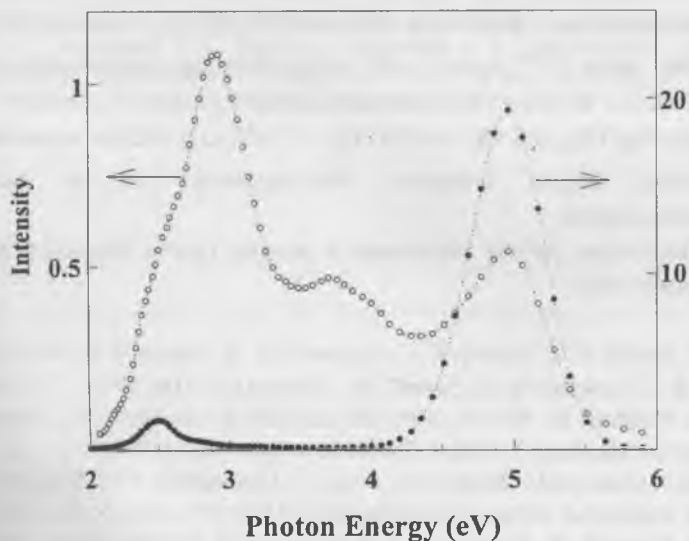


Рис. 4. Эмиссионный спектр монокристаллов SrO до (○) и после (●) скальвания при 8 К. Для двух спектров излучения использованы разные шкалы интенсивностей.

Изучение фотолюминесценции и катодолюминесценции гигроскопичных кристаллов SrO без скола кристалла непосредственно в измерительной установке с высоким вакуумом практически невозможно. На рис.4 приведены спектры свечения чистых кристаллов SrO до скола и непосредственно после скола при 8 К. Свечение «старой» поверхности состоит по крайней мере из четырех широких полос в области от 2 до 6 эВ. После скола поверхности в высоком вакууме доминирует полоса с максимумом 4,95 эВ, контур которой практически не изменяется при возбуждении фотонами 5,7 – 26 эВ и электронами 6 кэВ. В кристаллах худшего качества возрастает интенсивность полосы с максимумом 2,5 эВ. Основная полоса люминесценции 4,95 эВ, обнаруженная при 8 К в первых же выращенных в лаборатории монокристаллах SrO, интерпретирована как свечение автолокализованных экситонов [2]. По сравнению с кристаллами MgO, имеющими плотнейшую кубическую упаковку ионов кислорода, где весьма интенсивно свечение свободных высокоподвижных экситонов большого радиуса, в кристаллах SrO большие ионы  $Sr^{2+}$  значительно раздвигают анионную подрешетку, что приводит к значительному уменьшению ширины валентной зоны  $E_V$  (для MgO  $E_V \cong 6$  эВ, для SrO  $E_V \cong 3$  эВ [15]). Малая подвижность валентных дырок, вероятно, благоприятна для их быстрой автолокализации.

Настоящая работа выполнена в рамках гранта Научного Фонда Эстонии № 5027.

1. Валбис Я. А., Калдер К. А., Куусманн И. Л., Луцик Ч. Б., Ратас А. А., Рачко З. А., Спрингис М. Е., Тийт Б. М. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22 С. 83.
2. Feldbach E., Kink R., Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Lõhmus A., Maaros A., Martinson I. // Chem.Phys.Letters. 1995. V. 241. P. 597.
3. Abraham M. M., Butler C. T., Chen Y. // J.Chem.Phys. 1971. V. 55. P. 3752.
4. Маароос А. // Труды Инст.Физ.Астр. АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 49.
5. Barker E. H., Nazareth F. J., Robertson D. S. // J.Cryst.Growth. 1985. V. 71. P.197.
6. Hughes A. E., Runciman W. A. J. // Phys.C: Solid State Physics. 1969. V. 2. P. 37.

7. Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Мугур П. А., Туйт Б. М., Фельдбах Э. Х., Шацкина П. Б., Эдула Я. Я. // Труды Инст.Физ.АН Эст.ССР. 1980. Т. 51 С. 57.
8. Kirm M., Vielhauer S., Zimmerer G., Lushchik A., Lushchik Ch. // Surface Review and Letters. 2002. V. 9. P. 1363.
9. Kirm M., Feldbach E., Kärner T., Lushchik A., Lushchik Ch., Maaros A., Nagirnyi V., Martinson I. // Nuc.Instrum.Methods in Phys.Res. B. 1998. V. 141. P. 431.
10. Lushchik A., Kirm M., Kudryavtseva I., Lushchik Ch., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. // Rad.Effects and Defects in Solids. 1992. V. 157. P. 537.
11. Kärner T., Dolgov S., Kirm M., Liblik P., Lushchik A., Maaros A., Nakonechnyi S. // Nuc. Instrum.Methods in Phys. Res.B. 2000. V. 166-167. P. 411.
12. Kück S., Fornassiero L., Hermann E., Mix E., Huber G., Kärner T., Maaros A. // Laser Physics. 2000. V. 10. P. 411.
13. Dolgov S. A., Kärner T., Maaros A., Savikhina T. I., Vasil'chenko E. A. // Phys.Stat.Sol. (b). 1994. V. 186. P. 581.
14. Lushchik Ch., Feldbach E., Frorip A., Kirm M., Lushchik A., Maaros A., Martinson I. // J.Phys.:Condens.Matter. 1994. V. 6. P. 11177...
15. Stepanyuk V. S., Szasz A., Grigorenko A. A., Katsnelson A. A., Farberovich O. V., Mikhailin V. V., Hendry A. // Phys.Stat.Sol. (b). 1992. V. 173. P. 633.

# МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ КВАРЦА

*С.К. Дедушенко, И.Б. Махина, А.А. Марьин, В.А. Муханов,  
Ю.Д. Перфильев*

## Введение

Окрашенные разновидности кварца имеют большое значение для современного ювелирного производства. В настоящее время ВНИИ-СИМС производит следующие виды синтетического ювелирного кварца: горный хрусталь, дымчатый (раух-топаз) и черный (морион) кварц, перунит, аметист, цитрин, празеолит, аметрин. Окраска последних четырех минералов обусловлена содержащейся в них примесью железа, позволяющей получить камни с фиолетовым, желтым, зеленым и коричневым оттенками.

Положение примеси железа в структуре кварца, электронное строение иона металла, а также общее количество и соотношение различных форм железа в кристалле являются главными факторами, определяющими окраску, а значит и ювелирную ценность, кристалла. Поэтому исследованию природы примеси железа в кварце посвящено значительное число работ. Однако до настоящего времени имеется ряд нерешенных проблем.

Одной из таких проблем, имеющих не только прикладное, но и важное фундаментальное значение, является определение состояния окисления железа в аметисте.

Надежно установлено, что окраска аметиста связана с примесью железа [1]. Известно, что аметистовую окраску приобретает кварц, допированный железом(III), в процессе гамма-облучения. (Трехвалентное железо вводится в кварц при его гидротермальном синтезе в присутствии соединения железа(III) – оксида, гидроксида, фторида и т.п. и пока не имеется оснований утверждать, что в условиях гидротермального синтеза кварца состояние окисления железа может изменяться.) Известно также, что ЭПР-сигнал, наблюдаемый на образцах необлученного кварца и приписываемый парамагнитному иону  $Fe^{3+}$ ,

теряет интенсивность в процессе гамма-облучения. Это связывалось с изменением электронной конфигурации железа с образование иона  $Fe^{4+}$  [2]. Значительные усилия, направленные на установление состояния окисления железа в минерале, были также затрачены при исследовании окраски методом оптической электронной спектроскопии [3,4].

Междисциплинарный интерес проблемы заключается в том, что до настоящего времени существование в природе состояний окисления железа, выше, чем +3 не установлено. Этот интерес подогревается появляющимися гипотезами о возможном присутствии железа в необычно высоких состояниях окисления на поверхности Марса [5].

Мессбауэровская спектроскопия является мощным современным методом анализа железосодержащих систем. Метод позволяет определять количество различных форм железа в образце, состояние окисления металла в каждой из них, магнитные и др. свойства системы. Поэтому мессбауэровская спектроскопия является «естественным» методом для разрешения проблемы о состоянии окисления железа в аметисте. Однако содержание железа в этом минерале настолько мало (содержание железа составляет от сотысячных до десятиллионных массовых долей), что чувствительность метода абсорбционной мессбауэровской спектроскопии не достаточна для анализа образцов как натурального, так и синтетического кварца, содержащих железо естественного изотопного состава. Относительное содержание изотопа  $^{57}Fe$ , на котором наблюдается эффект Мессбауэра, в природной изотопной смеси составляет только 2,1%. Поэтому замещение содержащегося в кварце железа природного изотопного состава моноизотопным железом-57 позволило бы увеличить почти в 50 раз чувствительность метода.

Целью настоящей работы является синтез кварца, допированного моноизотопным железом и его изучение методом мессбауэровской спектроскопии.

### Эксперимент

Выращивание кварца, допированного железом, проводили из гидротермального раствора фторида аммония в соответствии с известной

методикой [6]. Для синтеза использовался лабораторный автоклав объемом 250 мл с контактной футеровкой из фторопласта. Затравочная пластина размером 50x25x2 мм была вырезана параллельно плоскости пинакоида из бесцветного синтетического кварца. Автоклав заполнялся 15% раствором фторида аммония и шихтой из природного кварца марки КЖ-3 (150 г), в которую добавили 1 г оксида железа (III), обогащенный на 95% изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Контроль температуры осуществлялся термопарами, установленными снаружи автоклава. Синтез проводился при температуре 300°C в зоне растворения и при 260°C в зоне кристаллизации. Расчетное давление в автоклаве составило 10 МПа.

В результате 30-дневного синтеза был получен качественный нарост железосодержащего кварца размером 55x26x9 мм. Средняя скорость роста при этом составила 0,23 мм/сутки на две стороны затравки.

Анализ на содержание железа в полученном образце кварца проводился методом атомной абсорбционной фотометрии на пламенном спектрометре «Квант-2А» фирмы «Кортек». Для проведения анализа навеску измельченного кварца растворили в избытке плавиковой кислоты, полученный раствор упарили. Остаток растворили в концентрированной соляной кислоте, а затем разбавляли при проведении измерений.

Анализ показал, что содержание железа в полученном образце кварца составляет  $5,5 \cdot 10^{-5}$  % по массе.

Абсорбционные мессбауэровские спектры регистрировали при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре ЯГРС-6 «Персей» российского производства (усовершенствованная разработка Союзного научно-исследовательского института приборостроения), работающего в режиме постоянных скоростей; контроль и корректировка (стабилизация) скорости вибратора спектрометра осуществляется при помощи лазерного интерферометра. В качестве источников  $\gamma$ -излучения использовали стандартный источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице металлического родия активностью 0,6 ГБк производства ЗАО «Циклотрон» (г. Обнинск). Спектрометр был оборудован сцинтилляционным детектором (сцинтиллятор - пластина NaI толщиной 0,1 мм).

Для проведения мессбауэровских измерений из полученного на-

роста кварца перпендикулярно направлению роста были выпилены пластины толщиной 1 мм.

Химические сдвиги в данной работе представлены относительно  $\alpha$ -Fe.

### Результаты и обсуждение

Мессбауэровское исследование объектов, содержащих железо в микроколичествах, представляет сложную экспериментальную задачу. В первую очередь это связано со значительным временем регистрации спектра (десятки дней). Это требует достижения высокой стабильности спектрометрической аппаратуры, независимости ее показаний от времени, температуры окружающей среды, случайных внешних воздействий и прочих причин. Таким требованиям в целом отвечает мессбауэровский спектрометр «Персей». Этот прибор снабжен не имеющей аналогов в мире системой стабилизации скорости вибратора, имеющей обратную связь. Контроль над скоростью вибратора осуществляется с помощью лазерного интерферометра. В случае отклонения скорости вибратора от заданной вследствие каких-либо воздействий происходит коррекция задающего сигнала вибратора, вследствие чего значение скорости возвращается к заданному.

Экспериментальный мессбауэровский спектр синтезированного образца, полученный за две недели непрерывных измерений, представлен на рис.1. Спектр представляет собой суперпозицию значительного числа линий, разбросанных в широком скоростном диапазоне, большинство из которых без сомнения связаны с происходящими в веществе магнитными взаимодействиями. С одной стороны, эти взаимодействия могут быть обусловлены присутствием в веществе включений магнитоупорядоченных фаз, например примесей оксидов и/или гидроксидов железа. С другой стороны, появление линий сверхтонкой магнитной структуры может быть связано с разнообразными релаксационными явлениями в веществе.

Предположим, что сверхтонкая магнитная структура спектра обусловлена присутствием магнитных фаз, а релаксационные явления проявляются незначительно. Тогда интенсивное поглощение в цен-

тральной части спектра (рис.1) обусловлено присутствием в образце магнитонеупорядоченных форм железа.

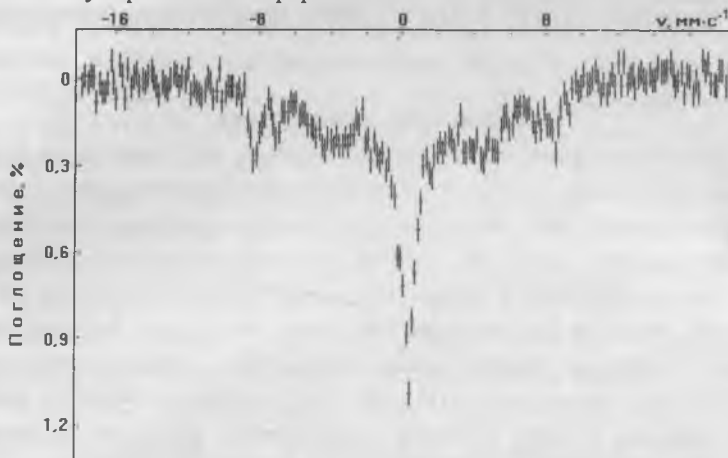


Рис. 1. Абсорбционный мессбауэровский спектр допированного железом кварца (291 К).

На рис.2а показана центральная часть мессбауэровского спектра, представленного на рис.1. В спектре можно выделить линию с максимумом поглощения около  $0,4 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ , интенсивность которой падает в процессе гамма-облучения образца (рис.2б). В свою очередь, в облученном образце появляется линия с максимумом поглощения около  $0,0 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Согласно известной зависимости химического сдвига от состояния окисления для соединений железа в кислородном окружении [7], значения  $0,4$  и  $0,0 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  соответствуют производным трех- и четырехвалентного железа соответственно. Такой результат согласуется с гипотезой о присутствии железа в состоянии окисления +4 в аметисте. Однако потребуются дальнейшие измерения, прежде чем удастся предложить однозначную интерпретацию представленных спектров, т.к. спектр имеет весьма сложную структуру, и другие интерпретации возможны.

Повороты образца относительно направления мессбауэровского

излучения не позволили обнаружить какое-либо изменение относительных интенсивностей линий спектра, свойственное монокристаллическим образцам. Однако это вполне закономерно, если полагать, что железо изоморфно замещает кремний в структуре кварца. В этом случае ион металла заключен в кислородный тетраэдр, а пространственная ориентация трех тетраэдров, имеющих в элементарной ячейке кварца, различна. Таким образом, нет оснований ожидать проявления выраженной анизотропии эффекта Мессбауэра.

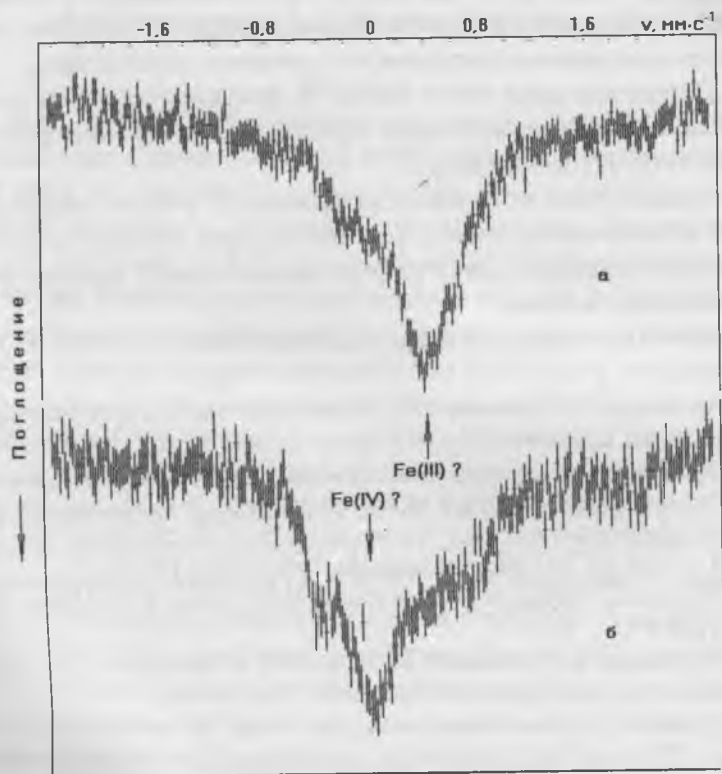


Рис. 2. Центральные части абсорбционных мессбауэровских спектров образца допированного железом кварца: (а) не облученный образец; (б) образец после гамма-облучения.

Попытки исследования поликристаллических образцов, полученных из монокристалла, не привели к успеху. Измельчение образца сопровождалось значительным уменьшением доли проходящего мессбауэровского излучения вследствие рассеяния.

### Выводы

Таким образом, метод мессбауэровской спектроскопии принципиально позволяет изучать микропримеси железа в кварце. Однако обогащение железа изотопом  $^{57}\text{Fe}$ , а также использование в качестве образца монокристаллической пластины подходящей толщины могут оказаться решающими факторами для успешного эксперимента.

Гидротермальный синтез кварца из фторидного раствора в присутствии железа сопровождается образованием различных производных металла в структуре кварца.

Гамма-облучение образцов допированного железом кварца приводит к изменению их мессбауэровских спектров, которые могут быть объяснены переходом одной из форм трехвалентного железа в четырехвалентное состояние.

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

1. Ченцова Л.Г., Цинобер Л.И., Самойлович М.И. // Кристаллография, 1966, Т.11, №2, с.236-244.
2. Заитов М.М., Зарипов М.М., Самойлович М.И., Хаджи В.Е., Цинобер Л.И. // Кристаллография, 1974, Т.19, №5, с.1090-1092.
3. Lehmann G. // American Mineralogist, 1975, V.60, p.335-337.
4. Cohen A.J. // American Mineralogist, 1975, V.60, p.338-339.
5. Tsapin A.I., Goldfeld M.G., McDonald G.D., Nealson K.H. // Icarus, 2000, V.147, p.68-78.
6. Балицкий В.С., Махина И.Б., Марьина Е.А., Колодиева С.В. / Синтез минералов, Александров:ВНИИСИМС, 2000, Т.1, с.194-206.
7. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids, 1985, V.46, p.763-789.

# СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДОЛЮМИ- НЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА, ВЫРА- ЩЕННЫХ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

*С.Д. Колониус, И.Н. Один, М.В. Чукичев, В.П. Чегнов,  
Е.В. Кортунова, В.И. Лютин, П.П. Шванский*

## Введение

Оксид цинка ( $ZnO$ ), широко используемый в акустоэлектронике пьезоэлектрик с самым большим коэффициентом электромеханической связи из известных полупроводников, стал в последнее время объектом повышенного внимания в оптоэлектронике. Это связано с тем, что, во-первых, он является широкозонным полупроводником ( $E_g \sim 3.3$  эВ при  $T=300$  К) с большим квантовым выходом фото- и катодолюминесценции вследствие прямых межзонных переходов, во-вторых, обладает большой энергией связи экситона ( $\sim 60$  мэВ) и, следовательно, эффективной ультрафиолетовой люминесценцией при высоких температурах [1]. В настоящее время становится важной задача получения однородных высококачественных монокристаллов и пленок  $ZnO$ . Выращивание крупных кристаллов  $ZnO$  осложнено рядом проблем, обусловленных свойствами этого соединения.  $ZnO$  имеет высокую температуру плавления ( $T_m \sim 1975^\circ C$ ), что препятствует выращиванию кристаллов из расплава. Низкое давление пара при температурах до  $1200^\circ C$  затрудняет выращивание кристаллов  $ZnO$  осаждением из паровой фазы. В настоящее время лишь три метода позволяют получать кристаллы  $ZnO$  более или менее значительных размеров: выращивание из раствора в расплаве, гидротермальный метод (ГТ) и метод химического осаждения из газовой фазы (ГФ). В этой работе мы проводим сравнительные исследования катодолюминесценции (КЛ) и анализ люминесцентных свойств кристаллов, выращенных методами ГФ и ГТ.

### Экспериментальная методика

Для получения кристаллов ZnO химическим осаждением из газовой фазы в системе ZnO-H<sub>2</sub> использовали метод выращивания кристаллов из газовой фазы на ориентированную затравку без контакта боковой поверхности растущего кристалла со стенками ампулы, впервые предложенный для кристаллов CdS [2]. Выращивание кристаллов ZnO проводили в многозонных электропечах с резистивными нагревателями в кварцевых ампулах, заполненных смесью водорода и аргона. Температура в зоне роста обычно составляла 1100-1200°C. Давление и состав газовой смеси выбирали таким образом, чтобы обеспечивалась скорость роста кристалла ~ 0,05-0,15 мм/ч.

Источником служила окись цинка, полученная сжиганием цинка в атмосфере кислорода. Перед помещением в ростовую ампулу источник подвергали дополнительной специальной термообработке.

Выращенные кристаллы имели высоту до 10 мм и диаметр до 40 мм и имели слегка зеленоватую окраску.

Обычно после роста кристаллы имели удельное сопротивление в порядке  $10^{-1} - 10^{-2}$  Ом\*см, концентрацию носителей  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и подвижность электронов  $\sim 100-300$  см<sup>2</sup>/(V\*s).

Кристаллизация цинкита в гидротермальных условиях осуществлялась методом прямого температурного перепада, при котором растворяющийся оксид цинка (шихта) находящийся при более высокой температуре в нижней части рабочего объема, конвективными потоками переносится в верхнюю часть (камеру роста), где расположены затравочные пластины. Зоны роста и растворения разделены перегородкой (диафрагмой), имеющей отверстия. Обычно процент открытия диафрагмы при выращивании цинкита составляет 5-7.

Поскольку растворы, применяемые для выращивания ZnO, агрессивны (KOH+ LiOH+ NH<sub>4</sub>OH), для защиты стенок автоклава от коррозионного воздействия щелочей их помещают в защитные вкладыши из специального сплава или из платины.

Кристаллы выращивали при температурах 330-350°C, давлении 20-30 МПа со скоростью 0,07-0,15 мм в сутки. В этих условиях были получены монокристаллы, не содержащие двойников, включений, проколов и других дефектов весом более 200 г. Исследования проводили на кристаллах, выращенных в направлении положительного мо-

ноэдра.

Спектры КЛ снимались на установке, состоящей из импульсной электронной пушки, криостата, дифракционного монохроматора и регистрирующей системы. КЛ возбуждалась импульсным пучком электронов с энергией 40 кэВ, длительность импульса равнялась 0,5 мкс, ток пучка от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 10 мкА, диаметр пятна облучаемой поверхности равнялся  $\sim 1$  мм. Спектры снимались на спектрометре ДФС-12 в интервале длин волн от 360 до 650 нм при температурах образцов 298 и 78 К. Излучение регистрировалось ФЭУ-79.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Общий вид спектров катодолюминесценции кристаллов оксида цинка, выращенных ГФ и ГТ методами, при комнатной температуре, показан на Рис.1. При 300 К спектр КЛ состоит из двух полос: полосы краевой люминесценции, образуемой излучательной рекомбинацией экситонов (ультрафиолетовая линия) и широкой примесной полосы (зеленая линия). Максимумы линий краевой люминесценции для кристаллов, выращенных ГФ и ГТ методами, находились при  $3850 \pm 10$  Å и  $3880 \pm 10$  Å соответственно. Полуширина ультрафиолетовой линии в ГФ и ГТ кристаллах составили 0,10 и 0,14 эВ соответственно.

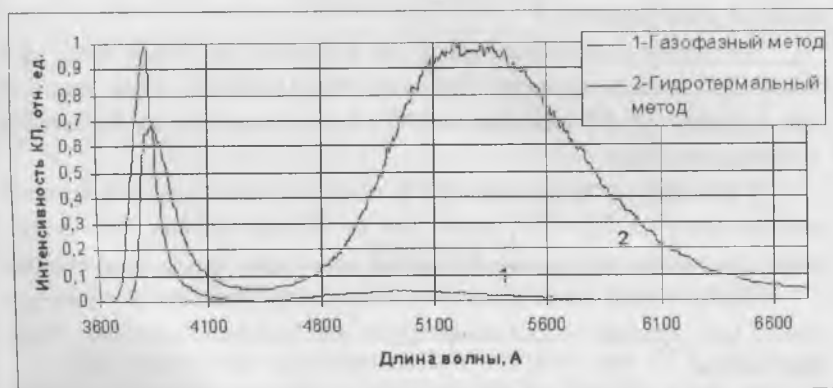


Рис. 1. Общий вид спектров КЛ кристаллов, выращенных ГФ и ГТ методами при  $T=300$  К. Спектр кристаллов, выращенных ГТ методом, увеличен в 100 раз.

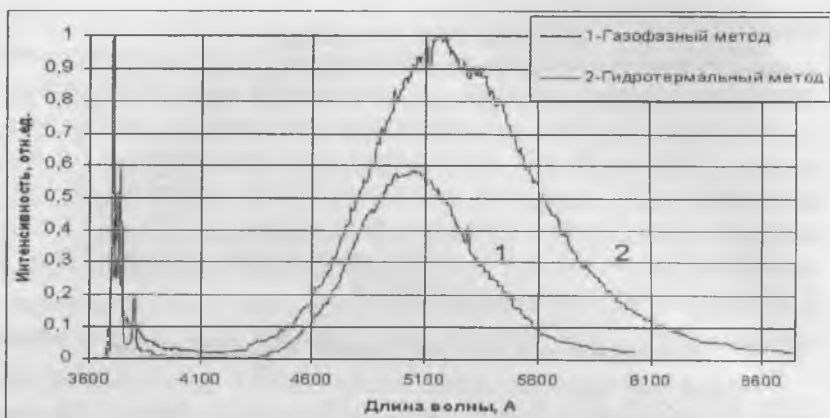


Рис. 2. Общий вид спектров КЛ кристаллов, выращенных ГФ и ГТ методами при  $T=77\text{K}$ . Спектр кристаллов, выращенных ГТ методом, увеличен в 27 раз.

Сравнение интенсивностей краевой полосы при  $T=300\text{ K}$  и плотности тока пучка  $0,25\text{ мкА}$  показывает, что в кристаллах, выращенных ГФ методом, она примерно в 90 раз больше, чем в кристаллах, выращенных ГТ методом, что говорит о наличии в последних большей концентрации различных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Для кристаллов, выращенных ГФ методом, при  $300\text{ K}$  максимум примесной полосы находится на длине волны  $5000\text{ Å}$ , а для кристаллов, выращенных ГТ методом, на  $5350\text{ Å}$ , а их полуширины  $0,35$  и  $0,47\text{ эВ}$  соответственно.

В кристаллах, выращенных ГФ методом, интенсивность краевой полосы при токе  $0,25\text{ мкА}$  более чем на порядок больше, чем интенсивность примесной полосы, в то время как в кристаллах, выращенных ГТ методом, имеет место обратное соотношение. Вместе с тем уже при токе  $5\text{ мкА}$  краевая полоса доминирует над примесной в обоих типах кристаллов.

При  $78\text{ K}$  краевая полоса КЛ обоих типов кристаллов расщепляется на структуру узких линий, представляющих бесфонные экситонные линии и их фонные повторения. Для кристаллов, выращенных ГФ методом, максимумы линий люминесценции находятся на:  $3700$ ,

3750, 3830, 3925, 5000 Å. Причиной возникновения полосы с максимумом 3700 Å скорее всего является излучательная рекомбинация экситона, связанного на нейтральном доноре, а полоса с максимумом 3750 Å возникает из-за рекомбинации экситона, связанного на доноре с более глубоко лежащим энергетическим уровнем. Полосы с максимумами 3830 и 3925 Å являются фонными повторениями линии с максимумом 3750 Å с участием оптического фона кристаллической решетки с  $h\Omega=0,10\pm 0,05$  эВ. Для кристаллов, выращенных ГТ методом, краевая полоса состоит из линий с максимумом при 3725, 3850, 3940 Å, а максимум зеленой полосы при 5180 Å. Линия с максимумом 3725 Å возникает из-за рекомбинации экситона на нейтральном доноре, а полосы с максимумами 3850 и 3940 Å – ее фонные повторения. Интенсивность краевой полосы в кристаллах, выращенных ГТ методом, более чем на порядок ниже, чем в кристаллах, выращенных ГФ методом.

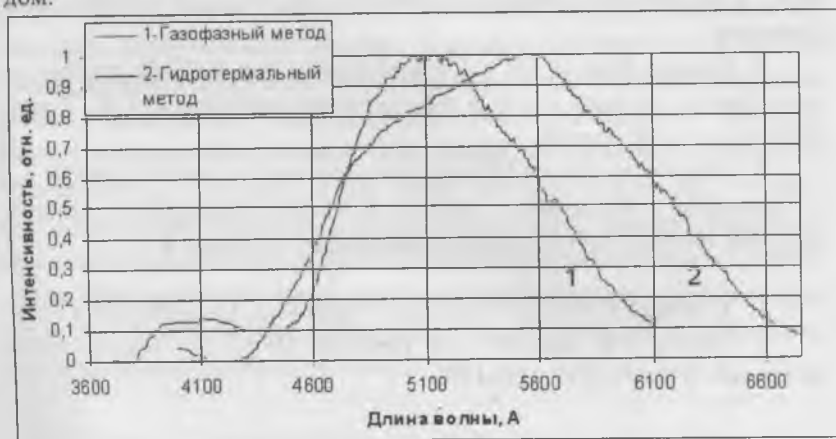


Рис. 3. Спектр КЛ кристаллов, выращенных ГФ и ГТ методами

Для кристаллов, выращенных ГФ методом, при 77 К максимум примесной полосы находится на длине волны 5100 Å, а для кристаллов, выращенных ГТ методом, на 5200 Å. Для определения механизмов КЛ, образующих примесную полосу, были сняты спектры КЛ с задержкой времени регистрации 2-4 мкс, которые показаны на Рис.3.

Из спектра КЛ видно, что примесная полоса кристалла, выращенного ГФ методом, состоит из одного центра, а в кристалле, выращенном ГТ методом, в образовании примесной полосы участвуют по крайней мере два центра с сильно перекрывающимися полосами КЛ. Для определения природы этих центров требуются дополнительные исследования.

### Выводы

Приведенные результаты исследования спектров КЛ кристаллов, выращенных ГФ и ГТ методами, и их сравнение показывают:

1. Интенсивность краевой полосы выше в кристаллах, выращенных ГФ методом, что свидетельствует о большей концентрации безизлучательных центров в ГТ кристаллах.

2. Интенсивность зеленой полосы выше в кристаллах, выращенных ГТ методом, что говорит о наличии в них большей концентрации примесей.

3. Краевая полоса КЛ в ГФ кристаллах при  $T=77$  К состоит из двух близко лежащих полос и их фононных повторений, а в ГТ кристаллах из одной полосы.

4. Примесная полоса ГФ кристалла состоит из одного центра, а в ГТ кристалле в образовании примесной полосы участвуют по крайней мере два центра с сильно перекрывающимися полосами КЛ

1. *D.M.Bagnal, Y.F.Chen, Z.Zhu et.al. // Appl. Phys. Lett., 1998. V.73, P.1038*

2. *Марков Е.В., Давыдов А.А. Известия АН СССР, неорганические материалы, 1975, т.11, N10, 1755-1758*

# ТЕХНИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО ЦИКЛИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ ТЕПЛООВОГО ПОЛЯ

*А.Е. КОХ, В.Н. ПОПОВ, Т.Б. БЕККЕР, П.В. МОКРУШНИКОВ,  
К.А. КОХ*

С целью регуляризации процессов теплопереноса при гидротермальном росте кристаллов был предложен новый подход основанный на создании неоднородного циклически изменяющегося теплового поля на внешних стенках автоклава. Разработанная экспериментальная установка позволяет создавать вращающиеся тепловые поля с различными амплитудно-частотными характеристиками в зонах роста и растворения и фиксировать изменения линейных размеров автоклава в ходе ростового процесса. Последнее позволяет получать дополнительную информацию о системе. В условиях вращения тепловых полей в обеих зонах были получены кристаллы высокого качества. Наряду с экспериментальными исследованиями проводятся работы по численному моделированию процессов теплопереноса. Численное моделирование основано на решении системы дифференциальных уравнений Навье-Стокса и Дарси-Бринкмана-Форшхаймера в приближении Буссинеска. Показано, что даже малая неоднородность температурного поля в азимутальном направлении приводит к существенным изменениям в структуре потока.

## **Введение**

Особенностью кристаллов, выращиваемых гидротермальным методом, является присутствие ростовой зональности, параллельной фронту кристаллизации. Повышение точности поддержания температуры способствует уменьшению зональности, но не приводит к ее полному исчезновению. Моделирование процессов теплопереноса при гидротермальном росте кристаллов показало, что массообмен

между нижней, более горячей частью автоклава (как правило, зона растворения) и верхней, более холодной (зона роста) происходит пульсационно. В результате этого в объеме автоклава происходят самопроизвольные колебания температуры, которые и являются, по-видимому, причиной возникновения ростовой зональности в кристаллах, выращенных гидротермальным методом [1].

В условиях высоких давлений (~1.5-3 кБар) и умеренных температур (~450-650°C) толстостенный металлический автоклав полностью герметичен, что исключает какие-либо методы активного контактного воздействия. С целью регуляризации конвективного процесса был предложен новый подход, основанный на создании вращающегося теплового поля (Heat Field Rotation Method – HFRM) на внешних стенках автоклава [2]. Ранее HFRM был успешно применен при выращивании кристаллов из растворов в расплаве [3,4]. Использование этого метода при гидротермальном росте кристаллов может привести к управляемости процесса и, следовательно, к возможности его оптимизации и выращиванию структурно совершенных однородных кристаллов.

## Экспериментальные исследования

### Экспериментальная установка

Схема установки, позволяющей создавать вращающиеся тепловые поля как в зоне роста, так и в зоне растворения, показана на рис.1а. Стальной автоклав с наружным диаметром 80 мм, внутренней полостью диаметром 30 мм и высотой 450 мм помещается в цилиндрическую нагревательную печь, состоящую из верхней и нижней зон нагрева. Каждая зона состоит из 15 равномерно распределенных по окружности нагревательных элементов (НЭ), которые представляют собой навитую с определенным шагом спираль. НЭ укрепляются в печи на керамических стержнях между двумя кольцами, изготовленными из шамотного кирпича. Длина нагревательных элементов, т.е. ширина зоны нагрева равна 19 см для обеих зон.

15 НЭ в каждой зоне разделены на пять групп по три последовательно соединенных НЭ в каждой. В качестве датчика температуры

используется параллельная Pt-Pt/10%Rh термопара, состоящая из пяти рабочих спаев, помещенных в каждую из пяти групп. Конструкция регулирующей термопары обеспечивает устойчивое поддержание средней температуры при динамическом режиме подключения нагревательных элементов. В системе терморегулирования используются коммутаторы нагрузки, обеспечивающие подключение групп НЭ по заданной программе [5]. Таким образом, описанная установка позволяет создавать вращающиеся тепловые поля с различными амплитудно-частотными характеристиками. Одна из возможных конфигураций теплового поля показана на рис. 1b: при последовательном переключении групп НЭ 1-2-3 → 2-3-4 → 3-4-5 и т.д. на внешних стенках автоклава будет реализовано вращающееся тепловое поле с симметрией  $rotL_1$ .

Для косвенного контроля *PT*-условий в установке укреплены два микрометрических индикатора (рис. 1a), которые через толкатели из кварцевых стержней регистрируют изменение линейных размеров автоклава (длины и радиуса). Расширение автоклава измеряется на высоте 90 мм от нижнего торца – эксперименты показали что именно в этом месте происходит максимальное изменение радиального размера автоклава.

### Ростовые эксперименты

Эксперименты по выращиванию кристаллов изумруда осуществлялись при перекристаллизации в гидротермальных условиях шихты природного берилла из месторождения Изумрудные Копи (Урал). Кристаллизационная среда состояла из кислых фторидных и хлоридных растворов сложного химического состава. Давление в диапазоне 1200-1500 атм было обусловлено заполнением автоклава расчетным количеством водного раствора. Затравочные пластины из синтетического и природного берилла были ориентированы по (5.5.  $\overline{10}$ .6).

Экспериментальные результаты, полученные в условиях вращения теплового поля в зоне растворения были представлены в [2].

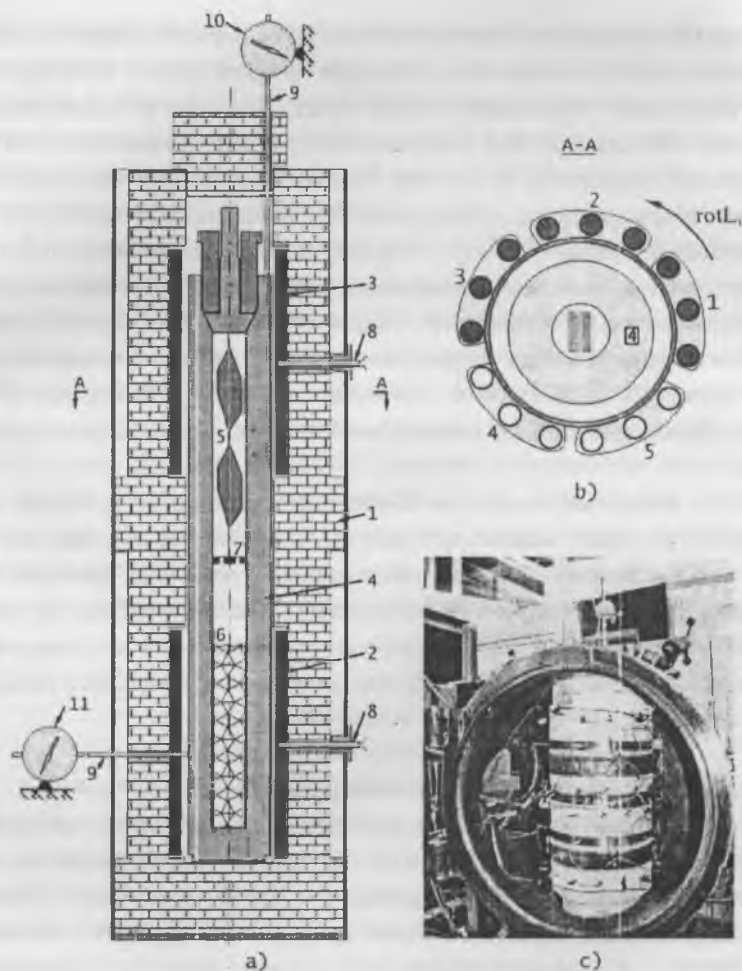


Рис. 1. а) Схема установки: (1) теплоизоляционный каркас нагревательной печи из шамотного кирпича, (2) и (3) нагреватели нижней и верхней зоны, соответственно, (4) автоклав, (5) зона роста кристаллов, (6) зона растворения шихты, (7) диафрагма, (8) регулирующие термодпары, (9) кварцевые стержни, (10) микрометр удлинения, (11) микрометр расширения автоклава; б) реализация вращающегося теплового поля с симметрией  $rotL$ ; в) внешний вид нагревательной печи, помещенной в защитный кожух.

В настоящее время проводятся опыты по выращиванию кристаллов в условиях вращения теплового поля как в зоне растворения, так и в зоне роста. Тепловое поле в верхней и нижней зонах имело симметрию  $\text{rot}L_1$ . Были получены кристаллы высокого качества (категория А) (рис.2). Подбираются и оптимизируются ростовые параметры (частота и амплитуда тепловой волны на наружной стенке автоклава, разность средних температур между зонами растворения и роста, высота области нагрева стенок автоклава и т.д.).

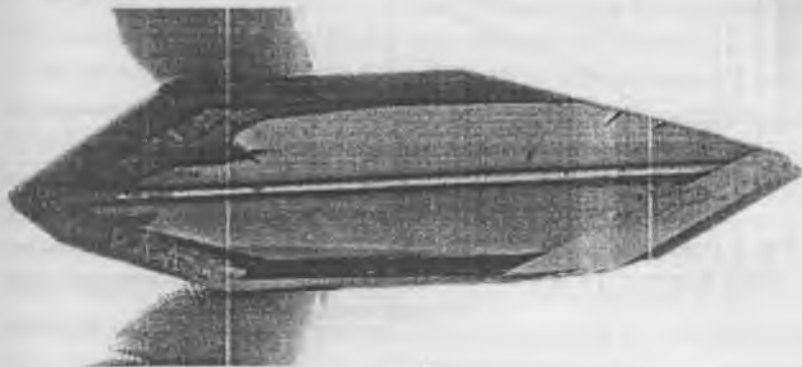


Рис. 2. Кристалл изумруда, выращенный в условиях вращения тепловых полей в зонах роста и растворения.

### Измерение линейных размеров автоклава

На рис.3 приведены результаты измерения удлинения и расширения пустого (1) и заполненного (2) автоклавов. Из анализа данных на рис.3а следует, что по величине удлинения можно оценивать некую среднеинтегральную температуру автоклава с точностью около  $\pm 1^\circ\text{C}$ , что соответствует разрешению измерения величины удлинения  $\pm 5$  мкм. Излом на линии удлинения (рис.3б) соответствует включению охлаждения со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{сут}$  на 37-ой день ростового эксперимента. Следует отметить, что охлаждение со столь незначительной скоростью было зафиксировано по изменению длины автоклава разработанной измерительной системой.

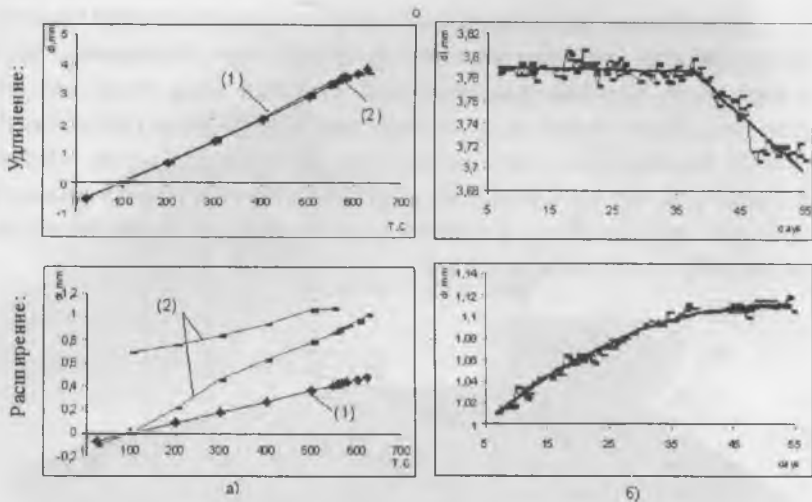


Рис. 3. Показания микрометрических датчиков а) при разогреве и охлаждении пустого (1) и заполненного (2) автоклава; б) в процессе ростового эксперимента.

Сравнение линий расширения пустого и заполненного автоклава свидетельствует о том, что расширение заполненного автоклава заметно больше по величине и происходит под воздействием внутреннего избыточного давления. Регистрация величины расширения показывает, что в данной зоне автоклав работает в режиме температурной ползучести [6], расширение автоклава происходит и при постоянной температуре (рис.3б). Контроль за этим параметром дает важную информацию о безопасном давлении внутри автоклава. Величина остаточного расширения в ростовых экспериментах составляет около 0.6 мм.

### Численное моделирование

Для лучшего понимания происходящих процессов наряду с экспериментальными исследованиями проводятся работы по численному моделированию. Рассматривается модель слабосжимаемой вязкой жидкости. Численное моделирование основано на решении системы

трехмерных нестационарных уравнений Навье-Стокса и Дарси-Бринкмана-Форшхаймера в приближении Буссинеска [7,8]. Задаются граничные условия первого рода. Математическая модель и алгоритмы расчета полей скоростей и температур детально изложены в [9].

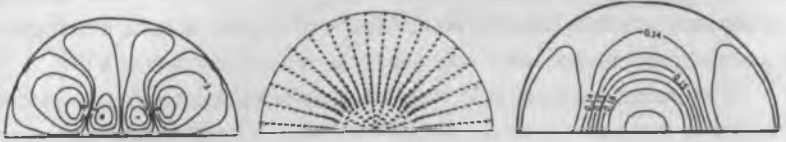
Результаты численного моделирования процессов теплопереноса в верхней части автоклава показали существование автоколебательного конвективного режима [9], что полностью согласуется с результатами работ [7,8].

Авторами рассмотрена возможность управления процессами тепло и массопереноса в автоклаве посредством неравномерного разогрева его стенок. На рис.4,5 представлены результаты численного моделирования процессов теплопереноса в автоклаве, верхняя зона которого разделена вертикальной перегородкой, моделирующей затравочную пластину. Вычисления проведены при  $Pr=1$ ,  $Gr=10^6$ ,  $Da=10^6$ . На рис.4 показаны азимутальная составляющая вектора скорости (а), структура течения (б) и температурное поле (в) в горизонтальном сечении  $R_0\varphi$  для четырех различных случаев: равномерный нагрев (1), дополнительный разогрев боковой стенки автоклава в сегменте  $\pi/9$  с центром при  $\varphi=90^\circ$ ;  $0^\circ$  и  $180^\circ$ ;  $45^\circ$ , соответственно (2-4). В сегменте дополнительного разогрева температура на  $0.1^\circ\text{C}$  выше чем на остальной поверхности. Структура течения в плоскости  $R_0z$  при  $\varphi=45^\circ$  для этих четырех случаев показана на рис.5.

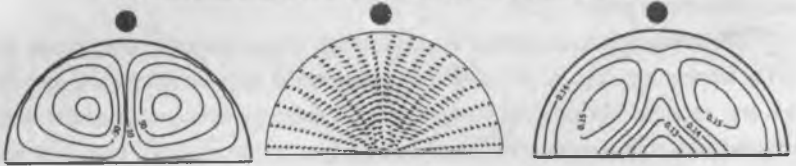
Из представленных результатов видно, что даже малая неоднородность температурного поля в азимутальном направлении приводит к существенным изменениям в структуре потока. Таким образом, подтверждается идея возможности управления термогравитационной конвекцией и, соответственно, процессом теплопереноса в гидротермальной кристаллизационной среде относительно низкоэнергетическим воздействием, каковым является вращение внешнего теплового поля.

Исследования проведены при поддержке грантов РФФИ №02-05-64280, №03-05-06097, №03-05-06098.

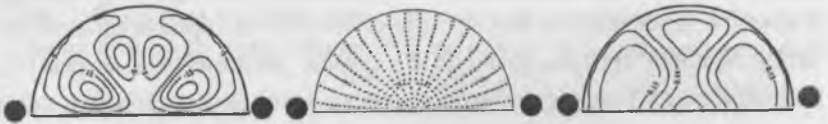
(1) Равномерный нагрев:



(2) Дополнительный нагрев в секторе  $\pi/9$  с центром  $\varphi = 90^\circ$ :



(3) Дополнительный нагрев в секторе  $\pi/9$  с центром  $\varphi = 0^\circ, \varphi = 180^\circ$ :



(4) Дополнительный нагрев в секторе  $\pi/9$  с центром  $\varphi = 45^\circ$ :

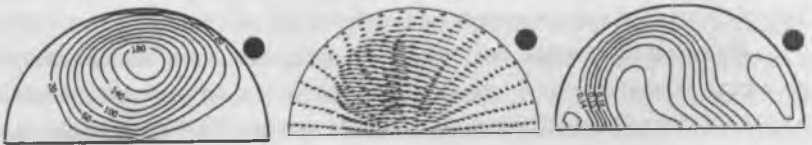


Рис. 4. Азимутальная составляющая вектора скорости (а), структура течения (б) и температурное поле (в) в горизонтальном сечении  $R0\varphi$  для четырех различных случаев: равномерный нагрев (1), дополнительный разогрев боковой стенки автоклава в зоне  $\pi/9$  с центром  $\varphi=90^\circ; 0^\circ$  and  $180^\circ; 45^\circ$ , соответственно (2-4).

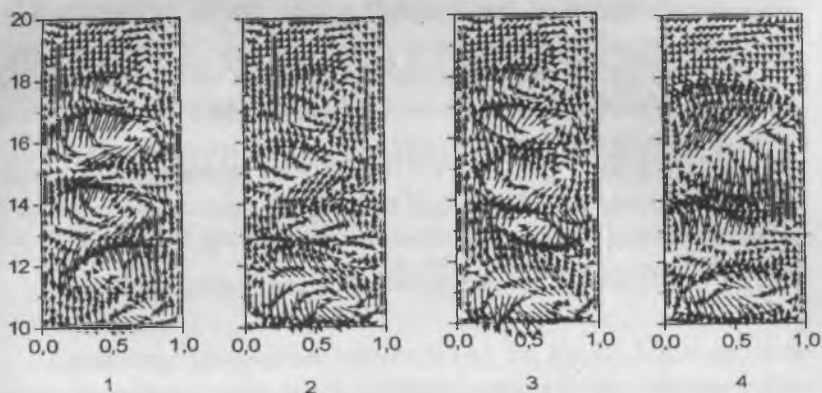


Рис. 5. Структура течения в плоскости  $R0z$  при  $\varphi=45^\circ$  для случаев равномерного нагрева (1), дополнительный разогрева боковой стенки автоклава в зоне  $\pi/9$  с центром  $\varphi=90^\circ; 0^\circ$  and  $180^\circ; 45^\circ$ , соответственно (2-4).

1. Thomas V.G., Demin S.P., Foursenko D.A., Bekker T.B., Pulsation processes at hydrothermal crystal growth (beryl as example). *J. Crystal Growth* 206 (1999) pp.203–214.

2. А.Е.Кох. Гидротермальный рост кристаллов изумруда в условиях вращающегося теплового поля. – В кн.: Труды V Межд. конф. “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”, т. 1, 2001, Александров, ВНИИСИМС, с. 153-163.

3. Koh A.E., Kononova N.G. Crystal growth under heat field rotation conditions. *Solid-State Electronics* 44 (2000) pp. 819-824.

4. Koh A.E., Kononova N.G., Mokruchnikov P.W. An azimuthal pattern of heat field in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth. *J. Crystal Growth* 216 (2000) pp. 359-362.

5. Koh A.E., Kononova N.G. Crystal growth under heat field rotation conditions. *Solid-State Electronics* 44 (2000) pp. 819-824.

6. А.Е.Кох, В.А.Влезко, К.А.Кох. Установка для выращивания кристаллов гидротермальным методом в условиях вращающихся тепловых полей. - ПТЭ, 2003, №3, с.151-156.

7. Д.Г.Малова, Л.М. Штеренлихт, Ю.А. Попов. Н.В. Переверзева. Промышленные сосуды гидротермального синтеза на повышенные температуры до 500°C. - Труды ВНИИСИМС, том XIV, 1997, с. 396-410.

8. Chen Q.S., Prasad V., Chatterjee A., Larkin J. A porous media-based

transport model for hydrothermal growth. *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) pp. 710-715.

9. *Chen Q.S., Prasad V., Chatterjee A.* Modeling of fluid and heat transfer in a hydrothermal crystal growth system: use of fluid-superposed porous layer theory. *J. Heat Transfer* 121 (1999) pp. 1049-1058.

10. *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)*, ed. by R.E. Riman, East Brunswick, NJ, 2002, p.320-324.

# 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*

Примесные химические элементы (Al, Fe, Ca, Li, Mg и др.) в рабочих растворах в виде ионов и образующихся с их участием побочных минеральных фаз захватываются растущими кристаллами, создавая те или иные дефекты (нуль-, одно-, двух- и трехмерные). Ранее было показано, что источником этих элементов являются примеси в шихте, реактивах, воде. Кроме того, часть из них привносится в растворы при коррозии конструктивных металлических элементов автоклавов [3].

Дополнительным вторичным поставщиком примесных элементов является «тяжелая» фаза, накапливающаяся в донных частях автоклавов. Количество «тяжелой» фазы может достигать в зависимости от объема сосуда нескольких десятков килограммов. В течение одного или нескольких циклов в ней накапливается ряд химических элементов, содержание которых может составлять несколько мас. % от объема тяжелой фазы. При неполной очистке сосудов в последующих циклах происходит частичное растворение «тяжелой» фазы и ряд примесных металлов переходит 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, а также зависит от РТ-условий синтеза.

В зоне кристаллизации объем образующейся «тяжелой» фазы незначителен и по приблизительной оценке не превышает нескольких кг.

При расслаивании растворов здесь образуются многочисленные мелкокапельные выделения Na-Si студнеобразных гидрогелей, относительно равномерно распределенных в растворе.

В течение цикла капельные выделения гелей претерпевают последовательную серию изменений: дегидратацию, раскristаллизацию, 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 (в результате параллельно-последовательных реакций, метасоматических замещений.).

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

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

При раскristаллизации гидрогелей в основном образуются эгирин, кванцфельдит, клинохолмквистит, твердые гидрогели, тонкодисперсный кварц. Одной из причин раскristаллизации гидрогелей с одной стороны, является протекание химических реакций при абсорбции металлов [2]. С другой – гидрогель, обладающий большой вязкостью, является высокопористым образованием, поры которого заполняются при абсорбции примесных металлов насыщенным раствором. В результате незначительных колебаний РТ-режима синтеза они являются 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 раскristаллизованных гидрогелей при синтезе кварца. В их составе отмечается сложное по форме ядро, состоящее из смеси микророзернистого 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», «хлопьевидные» или «ежеподобные» агрегаты). «Хлопьевидные» раскристаллизованные гидрогели практически не захватываются растущими кристаллами кварца. Поскольку эти относительно крупные (50-500 мкм) агрегаты имеют зазубренные края с нитевидными кристаллами эгирина или других минералов и не могут долго удерживаться («прилипнуть») конвекционными потоками растворов на поверхности растущих кристаллов, чтобы произошло их зарастание кварцем (рис.1). В то же время ряд минералов, образующихся при прямых реакциях из истинных растворов в виде единичных мельчайших (1-10 мкм), плоскопараллельных форм, могут легко входить в растущий кварц (эмелеусит, сподумен, кванфельдит, кварц и др.) (рис.2). Условиями для возникновения прямых реакций в растворах должны быть определенные повышенные концентрации (критические) тех или иных примесных элементов. Поэтому снижение концентрации примесных металлов в растворах препятствует формированию побочных минеральных фаз.



Рис. 1. Морфология минеральных агрегатов: а) эгирина б) эмелеусита



**Рис. 2.** Плоскопараллельные кристаллы эзелеусита на затравочной пластине увел. 2500, цикл 2997

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 ее 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. В то же время гидрогели, а особенно при вводе сосудов в режим, могут легко заполнять пустотные каналы травления в затравочных пластинах или трещины в растущем кварце и обуславливают возникновение в кристаллах различных дефектов и, в том числе, «голубых лучей».

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. *Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд-во «Химия», Л., 1969, 480 с.
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, ВИС МПР РФ, 2001, с. 143-144.

# УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «ТЯЖЕЛОЙ» ФАЗЫ В РАСТВОРАХ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{NaOH}$ ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА. НОВЫЕ ДАННЫЕ

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

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

Авторские минералого-петрографические исследования побочных продуктов синтеза впервые показали многостадийность и чрезвычайную сложность этого процесса. Установлено более 70 рентгеноаморфных и кристаллических фаз. По времени, месту и условиям образования, они были сначала разделены на семь парагенетических ассоциаций [1]. Впоследствии эти данные были уточнены и выделено пять парагенетических ассоциаций (ПА), которые более объективно отражают закономерности образования побочных минералов: I – твердые гели переменного состава (5-7 разновидностей); II – перекристаллизованные твердые гели, содержащие тухуалит, фенаксит, амфибол, лансфордит, трону, акмит; III – биметасоматические минералы на металлических деталях автоклавов – эгирин двух и эмелеусит трех генераций, акмит, литидионит, сугилит, меррихьюит двух генераций, афганит; IV – раскристаллизованные гидрогели, содержащие эгирин двух генераций, кванфьелдит, кварц, твердый гель, клинохолмквистит, эмелеусит; V – гидротермальные минералы, образующиеся за счет прямых реакций из растворов с участием примесных элементов – натросилит, эмелеусит, сподумен, эгирин, кванфьелдит, кварц, натрит, самородная медь.

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 может исчисляться десятками килограммов. В то же время в зоне кристаллизации кварца ее количество незначительно и представляет собой мелкокапельные выделения размером в 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. В донных частях автоклавов изучен последовательный ряд преобразования гидрогелей как в течение одного цикла, так и при неполной очистке сосудов в последующих. В обобщенном виде он представлен следующими минеральными фазами: гидрогель-твердый гель, эгирин, натросилит, кванфьелдит, кварц, эмелеусит (при добавках Li-реактивов), амфиболы и др.

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 наросшим слоем кварца в кристаллах-ловушках (рис.). Они представлены твердыми гелями и продуктами раскристаллизации гидрогелей. Последние в результате параллельно-последовательных реакций могут давать несколько рядов минеральных фаз: гидрогель → микрозернистый эгирин → нитевидный эгирин («хлопьевидный») + кванфьелдит + микрозернистый кварц + твердый гель → нитевидный эгирин → эмелеусит (при добавке литиевого реактива). Процесс расслаивания рабочих растворов устанавли-

ливается во всех изученных циклах (около 30), но масштабы его проявления различны. Полимеризация ионов кремнезема может происходить либо в течение всего цикла, либо имеет циклический характер. Однако, при вводе сосудов в режим во всех случаях происходит расслаивание растворов, но пока эти данные не систематизированы. В дальнейшем они требуют выявления корреляционных зависимостей РТ-параметров синтеза и качества выращенных кристаллов кварца.

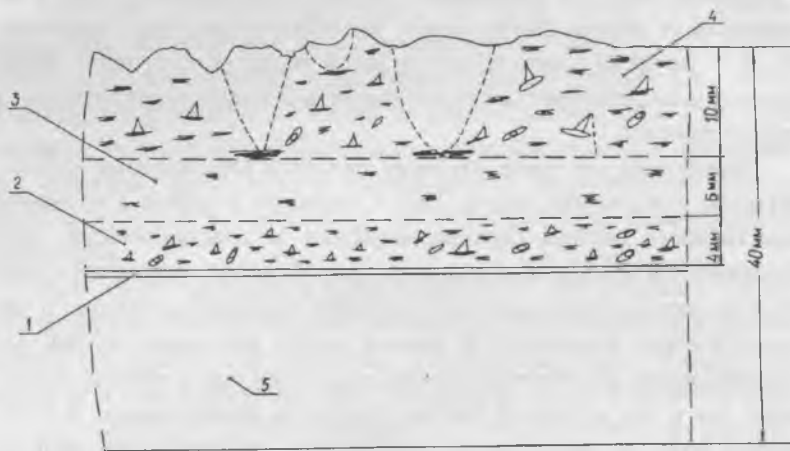


Рис. Распределение твердых включений в кристалле-ловушке кварца (СВД-29, цикл С-1535, 6,78%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

1 - затравочная пластина; 2, 3, 4 - ритмическое чередование твердых включений; 5 - нижняя бездефектная часть кристалла.

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, ВИС МПР РФ, 2001, с. 143-144.

# 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*

## Выращивание легированных редкоземельными элементами монокристаллов ниобата лития

Монокристаллы ниобата лития, легированные редкоземельными элементами (Er, Tb, Gd, Dy, Pr, Tm), выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке "Кристалл-2" из платиновых тиглей  $\varnothing$  65 мм в условиях малого (2-4 град/см) осевого градиента в направлении полярной оси (z-срез) при постоянных скоростях вращения (16 об/мин) и перемещения (0.8 мм/час). При этом скорость приращения кристалла составляла 1.08 мм/час. Процесс заканчивали при достижении веса кристалла  $\approx$  100 г (кристаллизовалось не более 12 % общей массы расплава). Все выращенные кристаллы имели плоский фронт кристаллизации и одинаковые геометрические размеры:  $\varnothing$  = 30 мм, длину цилиндрической части  $L_{ц}$  = 30 мм. Для получения серии кристаллов с различными концентрациями примеси (0.1-3.5 вес. %) легирование производили от меньшей концентрации к большей (примеси вводились в шихту перед наплавлением в виде соответствующего оксида  $Re_2O_3$ ). Расплав перед началом роста выдерживался 5-6 часов в условиях перегрева (на 120 - 150°C) для гомогенизации примеси в расплаве. После получения всей серии кристаллы отжигали в установке "Лантан" при  $t = 1200^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 град/час.

Далее отрезали конусную часть кристалла и пластину с его хво-

стовой части и методом рентгенофлуоресцентного анализа определяли концентрацию легирующей примеси в кристалле. Расчет коэффициента распределения примеси производили по формуле:

$$k_p = \frac{[C_{кр}]_к}{[C_p]},$$

где  $[C_{кр}]_к$  – концентрация примеси конусной части кристалла, вес.%,

$[C_p]$  – расчетная концентрация примеси в расплаве.

При расчете количества примеси, оставшейся в расплаве после очередного цикла выращивания кристалла, использовали среднюю концентрацию примеси в выращенном кристалле

$$[C_{кр}] = \frac{[C_{кр}]_к + [C_{кр}]_х}{2},$$

где  $[C_{кр}]_х$  – концентрация примеси в хвостовой части кристалла. Фактически нами определялся коэффициент распределения в начальный момент выращивания кристалла, когда содержание примеси в расплаве вблизи фронта кристаллизации было максимально близко к расчетному. Таким образом, условия эксперимента позволяют корректно сравнивать результаты определения коэффициента распределения для различных редкоземельных элементов в широком интервале концентраций примеси в расплаве

### Методика эксперимента

Параметры решетки кристаллов ниобата лития определяли на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение на трубке 35 кВ, ток 20 мА, интервал измерения углов отражения  $2\theta = 40 - 100$  град). Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программ UNITCELL (расчет параметров элементарной ячейки) и Powder cell 1.8 (моделирование порошковых дифрактограмм по структурным данным).

Температуру плавления и температуру Кюри кристаллов с различным содержанием легирующей примеси определяли методом ДТА.

В качестве эталона использовали прокаленный  $Al_2O_3$ . Навеска образца составляла 400 мг, скорость нагрева 10 град/мин.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния (КР) из монокристаллических блоков вырезались образцы в виде параллелепипедов размерами  $6 \times 7 \times 8$  мм<sup>3</sup>, ребра которых по направлению совпадали с основными кристаллофизическими осями. Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров КР монокристаллов ниобата лития различного химического состава производилась при комнатной температуре с помощью спектрометра Ramanor U-1000 и модернизированного спектрометра ДФС-24. Спектры возбуждались излучением  $Ag^+$ -лазера ИЛА-120 (514.5 нм, мощность 0.05 Вт). Погрешность измерения частоты, ширины и интенсивности линии составляют  $\pm 1$  см<sup>-1</sup>,  $\pm 3$  см<sup>-1</sup> и 5%, соответственно.

Поскольку в спектрах фоторефрактивных кристаллов под воздействием лазерного излучения возможны временные изменения, то регистрация спектров осуществлялась спустя один час после начала облучения кристалла, когда изменения становятся практически равными нулю.

Плотность кристаллов определяли методом гидростатического взвешивания в рабочей жидкости (толуоле). Массу исследуемого образца измеряли на воздухе и в рабочей жидкости с помощью лабораторных весов ВЛР-200г. Специальная конструкция держателя образца и кюветы с рабочей жидкостью позволяла на два порядка уменьшить ошибку от таких традиционных мешающих факторов, как влияние силы поверхностного натяжения, нестабильность уровня жидкости, погрешность от погружаемой части держателя образца и др.

### **Коэффициенты распределения редкоземельных элементов в ниобате лития**

Коэффициенты распределения различных редкоземельных элементов в монокристаллах ниобата лития в целом соотносятся с эффектом лантаноидного "сжатия", выражающегося в уменьшении радиуса катионов при увеличении заряда атомного ядра, и закономерно уменьшаются от Тm к Pr, по крайней мере, в области малых концен-

траций (Рис.1 и таблица 1). Причем, для Dy и Tb величина коэффициента распределения ( $k_p$ ) близка к единице и слабо зависит от концентрации примеси в расплаве. Для Er наблюдается немонотонная зависимость  $k_p(C_p)$  и величина его меняется от 1.7 (в области малых концентраций) до  $\sim 0.9$  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  $0.09 - 0.12$ .

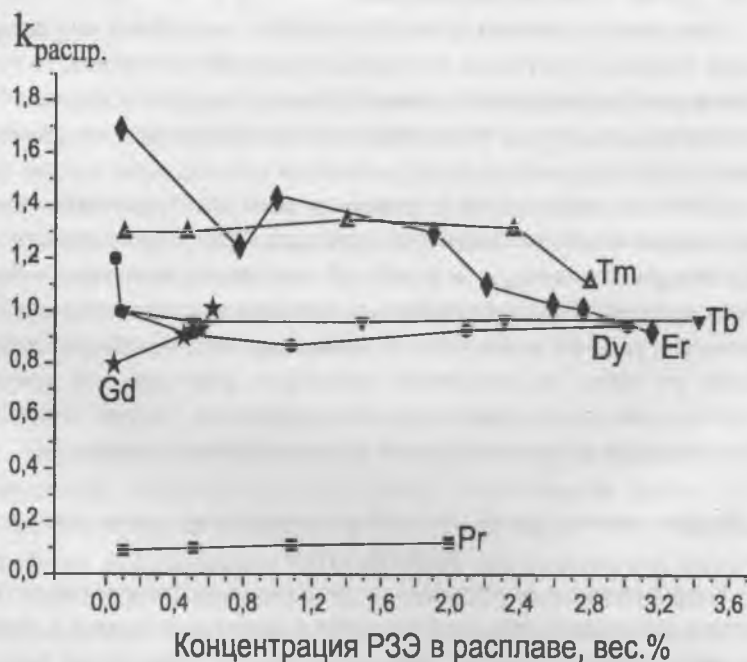


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения РЗЭ в монокристаллах ниобата лития от концентрации примеси в расплаве.

Таблица 1

## Обзор свойств редкоземельных элементов

№	Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация	Атомный радиус А	Валентность	Ионный радиус (свободн) А	К.ч.	Ионный радиус А	Т <sub>плав.</sub> °С	Электроотрицательность
59	Pr празеодим	140,90765	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1,82	3	1	6 8 9	1,13 1,27 1,32	932	1,07
					4	1	6 8	0,99 1,1		
64	Gd гадолиний	157,25	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1,79	3	0,94	6 7 8 9	1,08 1,14 1,19 1,25	1312	1,11
65	Tb тербий	158,92534	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1,77	3	0,89	6 7 8 9	1,06 1,12 1,18 1,24	1353	1,10
					4	0,89	6 8	0,9 1,02		
66	Dy диспрозий	162,50	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1,77	2	0,88	6 7 8	1,21 1,27 1,33	1409	1,10
					3	0,88	6 7 8 9	1,05 1,11 1,17 1,22		
68	Er эрбий	167,26	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1,75	3	0,85	6 7 8 9	1,03 1,09 1,14 1,2	1522	1,11
					2	0,85	6 7 8 9 10	1,31 1,34 1,39 1,44 1,49		
69	Tm тулий	168,93421	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1,74	3	0,85	6 8 9	1,02 1,13 1,19	1545	1,11
					2		6 7	1,17 1,23		

Считается, что в области малых концентраций примеси при описании процесса кристаллизации все разнообразие фазовых диаграмм двухфазных систем можно свести к двум прямым, касательным к кривым ликвидуса и солидуса в точке плавления основного компонента. Эти прямые направлены вниз, если примесь понижает температуру плавления, и вверх, если она ее повышает. Если примесь понижает температуру плавления, значения равновесного коэффициента распределения будут меньше единицы ( $k_p < 1$ ). В противном случае, когда примесь повышает температуру плавления вещества,  $k_p > 1$ . Однако для всех исследованных примесей (в диапазоне  $k_p = 0.09 - 1.7$ ) температура плавления растет с ростом концентрации примеси (Рис. 2).

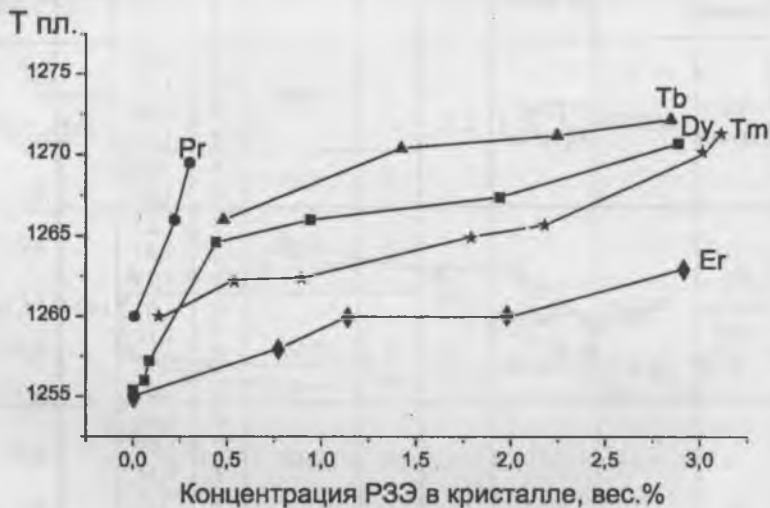


Рис. 2. Зависимость температуры плавления монокристаллов ниобата лития от концентрации РЗЭ в кристалле.

Это может быть связано с тем, что ниобат лития является конгруэнтно плавящейся промежуточной нестехиометрической фазой переменного состава, максимум на кривых ликвидуса и солидуса которых оказывается сильно сглаженным, что свидетельствует о диссоциации

соединения в твердом и жидком состоянии. Характер зависимости температуры плавления и  $k_p$  от концентрации легирующей система  $\text{LiNbO}_3$  не может рассматриваться как псевдобинарная. Изменение температуры плавления с ростом концентрации примеси в этом случае определяется не простыми правилами, описанными выше для двойных систем, а формой поверхности солидуса тройной диаграммы. Причем, в общем случае, она может быть такой, что температура плавления будет закономерно повышаться с ростом концентрации примеси как с  $k_p < 1$ , так и с  $k_p > 1$ .

### **Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки и температуры Кюри и положение редкоземельных катионов в структуре ниобата лития**

Тип катионов, их положение в октаэдре и их распределение по октаэдрам в значительной степени определяют сегнетоэлектрические оптические свойства кристаллов ниобата лития. При этом в структуре псевдоильменита приблизительно только две трети октаэдров заполнены основными или примесными катионами. Остальные октаэдры остаются вакантными [1-3]. Ионный радиус примеси при легировании должен соответствовать размерам октаэдра и положение примесных и основных катионов в октаэдрах и особенности их распределения вдоль полярной оси будут определяться, прежде всего, радиусом примесных катионов, характером связей, образуемых катионами с кислородной подрешеткой, а также их зарядами [4-7]

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 РЗ катиона.

Распределение примесных катионов по октаэдрам, симметрия примесного центра и тип дефектной структуры моделируется с помощью вакансионных моделей (наиболее распространенными из которых являются модель литиевых вакансий (Li-site vacancy model) и модель

ниобиевых вакансий (Nb-site vacancy model) [1]). В последнее время, однако, появился ряд работ, результаты которых свидетельствуют в пользу первой модели [8,9]. Далее все рассуждения предполагается проводить именно в рамках модели литиевых вакансий.

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 [10-20]. В ранних работах предполагалось, что четырехвалентные примеси занимают в структуре положения ниобия, двухвалентные – лития, а трехвалентные – лития и ниобия, причем в последнем случае образуются соседние зарядоскомпенсированные пары –  $(M^{3+})_{Li}-(M^{3+})_{Nb}$  [20,21]. Более поздние исследования располагают катионы с различными зарядами в положениях лития [20,22,23], по крайней мере, при низких концентрациях примеси. В [10,16,18] указывалось на два спектроскопически неэквивалентных положения Eг в положении лития, а в работе [13] на 6 спектроскопических положений. Причем, модель, предложенная в последней работе предполагает наличие эрбия в позициях и лития и ниобия, относительное перераспределение катионов по различным позициям (site redistribution) и увеличение дефицита лития (т. е. рост числа вакансий  $V_{Li}$ ) с ростом концентрации легирующей добавки. Для Eu в [12,16] указывается на четыре неэквивалентных положения в структуре (данные метода SSS), причем, по данным RBS для конгруэнтного кристалла однозначно подтверждается нахождение катионов  $Eu^{3+}$  в позициях лития (36%) и ниобия (64%) и образование зарядоскомпенсированных пар  $(Eu^{3+})_{Li} - (Eu^{3+})_{Nb}$  [12]. В [16,17,19] оптическими методами установлено 2 оптически неэквивалентных центра для Ho и Tm, три - для Nd и Yb, четыре - для Pr и Eu. Вопрос о по-

ложении P3 катионов в структуре не может быть решен на основе оптических данных, но методами RBS для всех вышеперечисленных катионов подтверждается, что они занимают позиции лития в структуре, но имеют разное тригональное кристаллическое поле [14-17,19]. Причем, все катионы сдвинуты в направлении полярной оси с регулярной позиции лития (off-centered) и величина сдвига возрастает по зависимости близкой к линейной с увеличением радиуса катиона. С другой стороны, если в [15,6] утверждается, что Nd находится в позиции лития и занимает три неэквивалентных положения, то в [18,24] предполагают шесть таких позиций и возможность координации неодима в литиевых и ниобиевых положениях структуры. Анализируя литературные данные, можно однозначно констатировать только октаэдрическую координацию P3 катионов, невозможность тетраэдрической координации, а также тригональную симметрию примесных центров (3c).

С другой стороны, основные физические характеристики ниобата лития монотонно изменяются в пределах области гомогенности (в частности, температура Кюри ( $T_c$ ) при увеличении отношения Li/Nb возрастает [1-3]), 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 [9]. Вид таких зависимостей может служить индикатором позиции примесных дефектов в решетке. Утверждается, что наибольшее влияние на  $T_c$  оказывают катионные вакансии (в рамках рассматриваемой модели дефектной структуры - вакансии в литиевой подрешетке) [9]. Действительно, однозначная зависимость между концентрацией катионных вакансий и  $T_c$  четко прослеживается в номинально чистом ниобате лития - увеличение содержания  $Li_2O$  сопровождается понижением концентрации литиевых вакансий (вплоть до нуля при Li/Nb=1 и идеальной структуре) с одновременным повышением  $T_c$ .

**Таблица 2**

**Некоторые свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития  
различного состава**

Li <sub>2</sub> O, мол. %	Химическая формула	<i>M</i>	V <sub>Li</sub> , ат.%	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>ρ</i> , г/см <sup>3</sup>	<i>T<sub>C</sub></i> , К
47.5	Li <sub>0.9194</sub> Nb <sub>1.0164</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.644</sub> O <sub>3</sub>	148.7797	1.29	5.1513	13.8794	318.9529	4.6465	1371
48.0	Li <sub>0.9351</sub> Nb <sub>1.0130</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6520</sub> O <sub>3</sub>	148.6007	1.04	5.1506	13.8766	318.7913	4.6433	1394
48.4	Li <sub>0.9478</sub> Nb <sub>1.0104</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6416</sub> O <sub>3</sub>	148.4472	0.83	5.1501	13.8751	318.7012	4.6368	1407
48.5	Li <sub>0.9510</sub> Nb <sub>1.0098</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6392</sub> O <sub>3</sub>	148.4137	0.78	5.1499	13.8743	318.6628	4.6393	1415
48.65	Li <sub>0.9560</sub> Nb <sub>1.0088</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6352</sub> O <sub>3</sub>	148.3556	0.70	5.1497	13.8730	318.6066	4.6383	1418
48.7	Li <sub>0.9574</sub> Nb <sub>1.0085</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6340</sub> O <sub>3</sub>	148.3373	0.68	5.1496	13.8726	318.5874	4.6380	1421
49.0	Li <sub>0.9671</sub> Nb <sub>1.0066</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6264</sub> O <sub>3</sub>	148.2281	0.53	5.1493	13.8709	318.4999	4.6369	1431
49.5	Li <sub>0.9834</sub> Nb <sub>1.0033</sub> (V <sub>Li</sub> ) <sub>0.6132</sub> O <sub>3</sub>	148.0346	0.26	5.1487	13.8654	318.3654	4.6318	1441
50.0	LiNbO <sub>3</sub>	147.8432	0	5.1479	13.8657	318.2073	4.6281	1456

В таблице 2 приведены формулы ниобата лития различного состава, рассчитанные в рамках модели литиевых вакансий, а также параметры решетки и рентгеновская плотность. Там же приведены температуры Кюри, измеренные методом ДТА. Концентрационная зависимость температуры Кюри аппроксимируется полиномами:

$$T_C = -442.77 + 32.617C,$$

$T_C = -11328 + 477.77C - 4.551C^2$ , где *C* – концентрация Li<sub>2</sub>O в мольных процентах [25,26].

Подобная ситуация реализуется при легировании ниобата лития катионами Mg<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, локализующихся в литиевых положениях решетки: при повышении содержания примеси число литиевых вакансий падает, а температура Кюри возрастает (Рис. 3) [25-28].

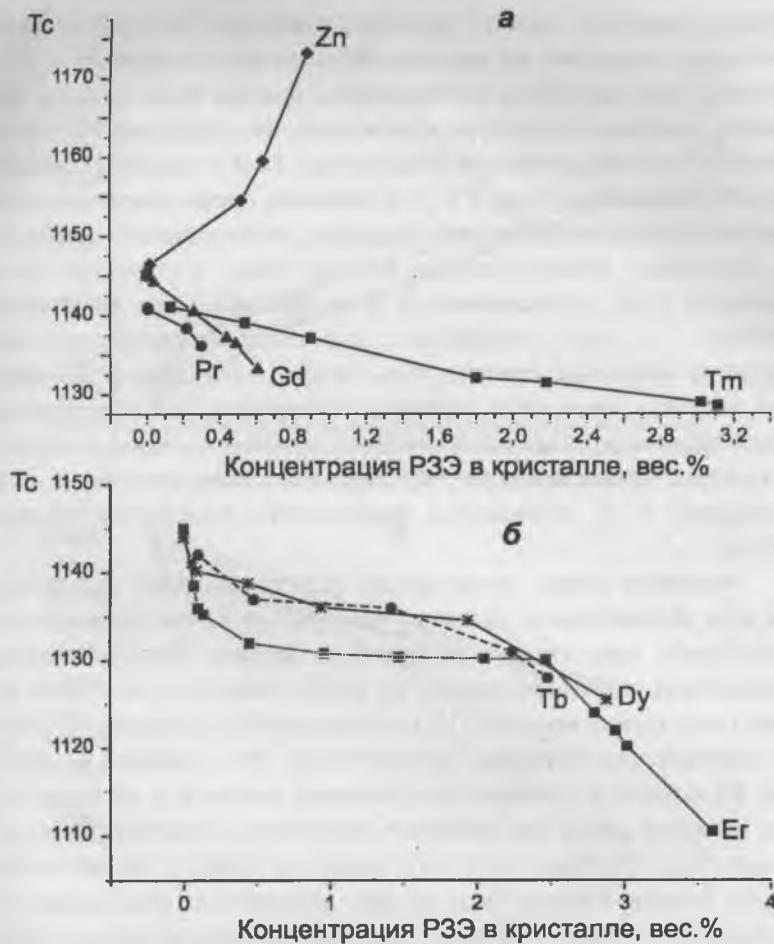


Рис. 3. Зависимость температуры Кюри монокристаллов ниобата лития от концентрации РЗЭ в кристалле.

Температура точки структурного фазового перехода в кристалле понижается с понижением степени его структурного совершенства [29]. Так, в номинально чистых ниобата лития она уменьшается с уменьшением величины  $R=[Li]/[Nb]$  [25,26]. При этом уменьшается степень заполнения литиевых позиций в структуре и катионная под-

решетка кристалла заметно разупорядчивается [30-32]. 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 катионной подрешетки. Если в структуре ниобата лития примесные катионы с  $1 < Z < 4$  занимают преимущественно позиции катионов 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 [25,26].

В ниобате лития, легированном редкоземельными элементами, для всех исследованных примесей температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации легирующей добавки (Рис.3). 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 РЗ 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 [10-20]. Более того, изменение структурных характеристик кристаллов ниобата лития, легированных РЗЭ, косвенно подтверждают это предположение. Так, в модели Нассау и Лайнса предполагается увеличение объема элементарной ячейки номинально чистого кристалла ниобата лития при уменьшении отношения  $Li/Nb$  [25,26]. Увеличение объема элементарной ячейки наблюдается и в нашем случае при увеличении концентрации РЗЭ в кристалле (Рис.4а).

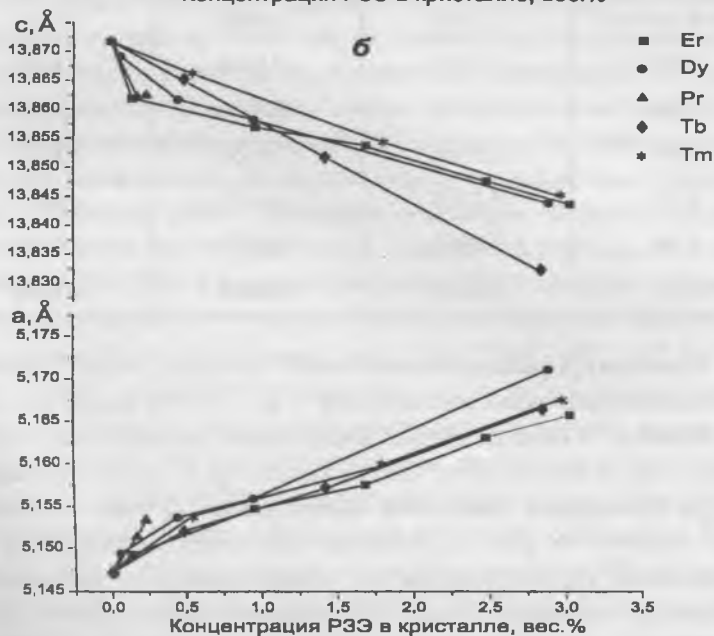
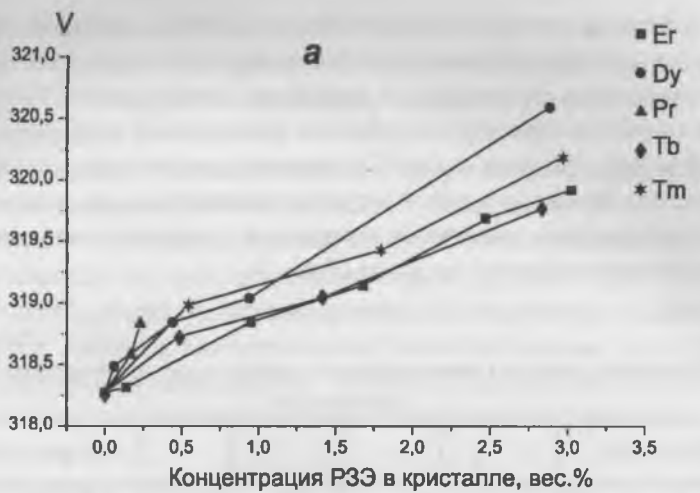


Рис. 4. Зависимость объема (а) и параметров (б) элементарной ячейки монокристаллов ниобата лития от концентрации РЗЭ в кристалле.

Правда, в отличие от модели Нассау и Лайнса, в которой предполагается преимущественное увеличение параметра  $c$  при незначительном увеличении параметра  $a$ , в кристаллах, легированных РЗЭ, параметр  $c$  с ростом концентрации примеси уменьшается, а параметр  $a$  растет (Рис. 4 б). Только в случае Gd, параметр  $a$  возрастает, а параметр  $c$  в пределах ошибки измерений остается неизменным, при одновременном закономерном увеличении измеренной плотности монокристалла с ростом концентрации гадолиния (Табл. 3).

*Таблица 3*

**Некоторые свойства монокристаллов ниобата лития легированных гадолинием**

[Gd], мас.%	$a$ , Å	$c$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
0 конгр.состав	5.1493	13.8600	4.6378
0.005	5.1487	13.8549	4.6580
0.26	5.1492	13.8660	4.6639
0.44	5.1504	13.8530	4.6666
0.45	5.1515	13.8570	4.6697
0.49	5.1528	13.8580	4.6766
0.52	5.1532	13.8600	4.6792

В литературе рассматривается также ситуация, когда РЗ катионы (Eu<sup>3+</sup>широком диапазоне концентраций – Er, Dy, Tb) имеют нелинейный характер: в области низких концентраций примеси наблюдается резкий спад, за ним следует участок, на котором  $T_c$  почти не изменяется. При дальнейшем повышении концентрации  $T_c$  снова достаточно резко уменьшается (Рис.3). Аномалии наблюдаются (примерно в том же диапазоне концентраций) и для концентрационных зависимостей температуры плавления (Рис.2). 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 из-

менением ближайшего окружения и локализации примесного центра [10-20]. В модели, приведенной в [13], рассматривается возможность изменения соотношения и характера примесных центров с изменением концентрации РЗЭ.

По-видимому, 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. На рис. 5 показана трансформация формы линии, соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов (МВК) кислорода Nb-O-Nb при изменении состава кристалла. Из рисунка видно, что линия имеет сложный контур. Анализ на ЭВМ по программе разделения контуров показывает, что в спектре номинально чистых кристаллов ниобата лития конгруэнтного ( $R=0,946$ ) и стехиометрического ( $R=1$ ) составов, а также в спектре кристаллов конгруэнтного состава, легированных сравнительно малыми количествами ионов с  $1 < z \leq 3$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $B^{3-}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ), в области МВК наблюдается только одна линия, рис. 5, кривые 2-5. В спектре кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных сравнительно большими количествами этих же примесных ионов (в нашем случае Ег), в области валентных мостиковых колебаний атомов кислорода отчетливо наблюдаются две линии с частотами 873 и  $\approx 900 \text{ см}^{-1}$ , рис.5, кривая 1 (на рисунке линия с частотой  $900 \text{ см}^{-1}$  выделена отдельно пунктиром). Таким образом, номинально чистые и слабо легированные кристаллы ниобата лития в пределах области гомогенности обнаруживают одномодовое поведение.

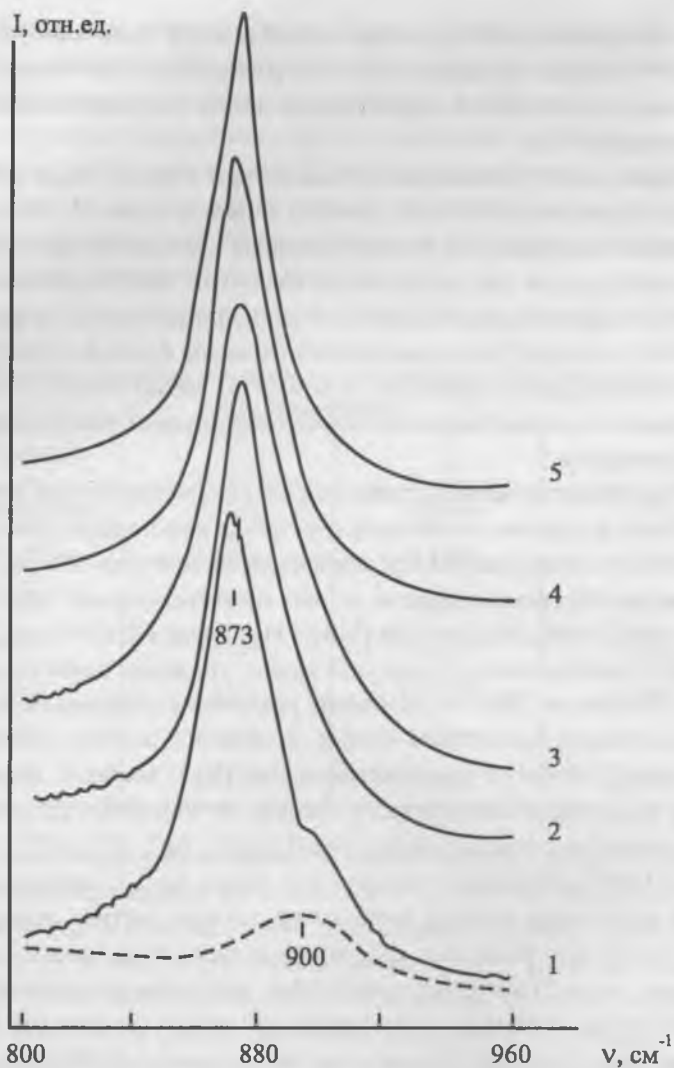


Рис. 5. Спектры КР монокристаллов ниобата лития различного химического состава в области частот валентных мостиковых колебаний Nb-O-Nb  
 1 – Er (3.02), 2 – Zn (0.1), 3 – В (0.12 вес. %),  
 4 – конгруэнтный состав (нелегированный),  
 5 – стехиометрический состав (нелегированный).

В случае сравнительно высоких концентраций легирующих добавок кристалл ниобата лития обнаруживает признаки двухмодового поведения. Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах вследствие кластеризации основных и примесных ионов в катионной подрешетке. Этот факт может указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурных упорядоченных подрешеток кластерообразных дефектов разных типов, в противном случае наблюдалось бы не расщепление, а только уширение соответствующей линии. Таким образом, в катионной подрешетке легированных кристаллов ниобата лития присутствует разупорядочение структуры в виде кластеризации основных и примесных катионов. В результате при превышении определенной степени разупорядочения кластеризация катионов проявляется в спектре КР в виде двухмодового поведения.

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

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V.1. Amsterdam. 1978. p.481-601.
3. Abrahams S.C. Properties of lithium niobate. New York. 1989. 234 p.
4. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow E.R.A., Schirmer A.F. // Phys.Rev. 1989. V.40. № 17. p.11909-11916.
5. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. // J.Phys.Chem.Solids. 1991. V.52. № 1. p.201-210.
6. Zhang Hong Xi, Xu Chong Guan, Chang Xuebin, Xu Yuheng. // J.Chim. ceram. Soc. 1991. V. 19. N 6. P.523-526.
7. Feng Xi-Qi, Tang Tong B. // J. Phys. : condens Matter. 1993. V. 5. N 15. P. 2423-2430.
8. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto I.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. // J.Solid State Chem. 1992. V.101.p.340-352.
9. Зилинг К.К. //Изв. АН, сер. физ. 1997. Т. 61. N 2. С. 327 - 332.
10. Duchowicz R., Nuñez L., Tocho J.O., Cussò F. //Solid State Comm. 1993. V.88. № 6. 439-442.
11. Kovacs L., Rebouta L., Soares J.C., da Silva M.F. //Radiation Effects and

Defect in Solids. 1991.V.119-121. 445-450.

12. Muñoz Santiuste J.E., Macalic B., Garsía Solé J. //Phys.Rev. 1993. V.47. №1. 88-94.

13. Gill D.M., McCaughan L., Wright J.C. //Phys.Rev. 1996. V.53. №5. 2334-2344.

14. Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Garsía Solé J. //Appl.Phys.Lett. 1995. V.67. №25. 3735-3737.

15. Garsía Solé J., Petit T., Jafferezic H., Boulon G. //Europhysisc Letters. 1993. V.24. № 9. 719-724.

16. Garsía Solé J. // Physica Scripta. 1994.V.T55. 30-36.

17. Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Boulon G., Bausá L.E., Garsía Solé J. // Phys.Rev. 1995. V.52. № 9. 6278-6284.

18. Dominiak-Dzik G., Golab S., Pracka I., Ryba-Romanowski W. //Appl.Phys. 1994. A58.

19. Garsía Solé J., Lorenzo A., Petit T., Boulon G., Roux B., Jaffrezic H. //Jornal de Physique IV. 1994.V.4. C4-293 – C4-296.

20. Kovács L., Rebouta L., Soares J.C., da Silva M.F., Hage-Ali M., Stoquert J.P., Siffert P., Sanz-García J.A., Corradi G., Szallre Zs., Polgár K. //J. Phys.: Condens.Matter. 1993. V.5. 781-794.

21. Nassau K. //Ferroelectricity ed E.F. Weller (Amsterdam: Elsevier). 1967.

22. Zaldo C., Prieto C., Dexpert H., Fessler P. // J. Phys.: Condens.Matter. 1991. V.3. 4135.

23. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., Schirmer O.F. //Phys.Rev. 1991. V. B44. 11909.

24. Tocho J.O., Camarillo E., Cusso F., Jaque F., Garsía Solé J. //Solid State Commun. 1992. V.80. 575.

25. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макаров Д.В. и др. // Труды четвертой международной конференции "Кристаллы - рост, свойства, реальная структура, применение". Т.1. Александров. ВНИИСИМС. 1999. С.524-539.

26. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Скиба В.И. и др. //Неорганические материалы. 2000. Т. 36. №5. С.

27. Grabmaier B.C., Wersing W., Koestler W. // J. of Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 339-347.

28. Grabmaier B.C., Otto F. // J. of Crystal Growth. 1986. V. 79. P. 682 - 688.

29. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М.: Мир. 1982. Т.1. 434 с., т.2. 335 с:

30. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т.

// Неорганические материалы. 1998. Т.34. №8. С. 903-910.

31. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т.

// Труды Третьей международной конференции "Кристаллы – рост, свойства, реальная структура, применение" Т.1, Александров, ВНИИСИМС. 1997. С. 349 – 374.

32. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. // Труды Третьей международной конференции "Кристаллы – рост, свойства, реальная структура, применение". Т.1, Александров, ВНИИСИМС. 1997. С. 375-411.

# 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. Калинин*

Представляет научный и практический интерес выяснить, как изменение степени структурного совершенства катионной подрешетки фотоактивного сегнетоэлектрика ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), возникающее при изменении его состава (при изменении отношения  $\text{Li/Nb}$  и легировании), влияет на фоторефрактивный эффект ("optical damage"). Этот эффект заключается в том, что под действием лазерного излучения, проходящего через кристалл в месте прохождения луча в кристалле происходит изменение показателя преломления [1-5]. Причем, необыкновенный показатель преломления изменяется существенно больше, чем обыкновенный. После прекращения действия лазерного излучения в месте прохождения луча в кристалле остается область (трек) с измененным показателем преломления, которая может существовать довольно длительное время. Фотоиндуцированное изменение показателей преломления (эффект фоторефракции) возникает при сравнительно низких интенсивностях ( $\approx 10 \text{ мВт/см}^2$ ) лазерного излучения и не обнаруживает пороговой интенсивности.

Фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития легко наблюдать визуально. На рис.1 представлены сечения лазерного луча, прошедшего через кристалл конгруэнтного состава. В начальный момент времени фоторефракция незначительна. Через один час после начала облучения образца фоторефрактивный эффект имеет уже практически максимальное значение. Из рис.1 видно, что если лазерный луч направлен перпендикулярно оптической оси, то его сечение, имеющее в начальный момент форму круга, со временем приобретает форму эллипса, большая полуось которого направлена вдоль оптической оси кристалла. Если лазерный луч направлен вдоль оптической

оси, то со временем также происходит размытие его сечения в кристалле, но форма сечения при этом не изменяется и остается круглой.

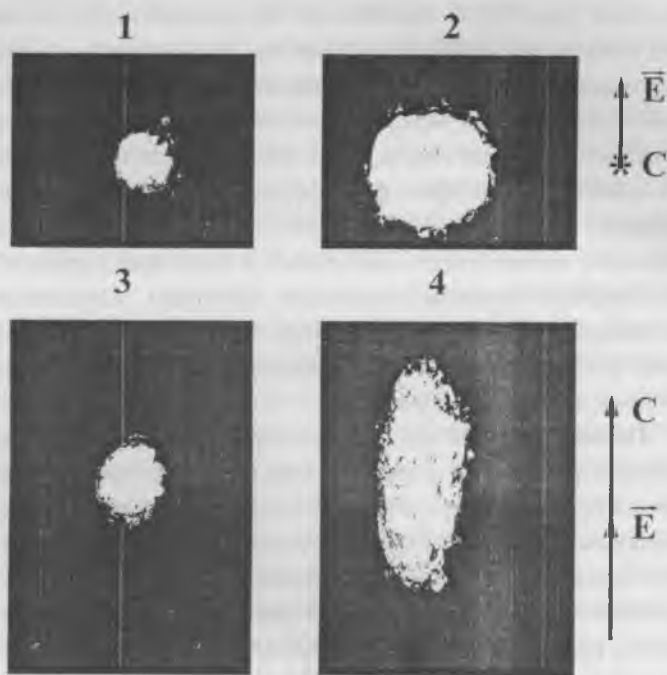


Рис. 1. Сечение лазерного луча, прошедшего через кристалл ниобата лития конгруэнтного состава.  $T=293K$ : 1, 2 - лазерный луч направлен вдоль полярной оси кристалла; 3, 4 - лазерный луч направлен перпендикулярно полярной оси кристалла. Изображения 1 и 3 получены через 5 с после начала облучения образца; изображения 2, 4 - через 60 мин

Фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрическом кристалле обусловлен тем, что электроны с уровней, образованных примесями и уровней, связанных с собственными дефектами структуры, под действием электрического поля лазерного излучения, переходят из запрещенной зоны в зону проводимости с последующим захватом на глубокие ловушки в запрещенной зоне, создавая тем самым достаточно

сильные нескомпенсированные электрические поля, способные изменять показатель преломления кристалла. При этом пространственная миграция электронов происходит преимущественно в направлении поля спонтанной поляризации (рис. 1). Наиболее сильно эффект фоторефракции проявляется в кристаллах, легированных ионами, способными изменять свое зарядовое состояние. Так, в кристаллах ниобата лития, легированных ионами Fe, Cu, Mn и др., обладающими переменной валентностью эффект фоторефракции существенно (на несколько порядков) возрастает по сравнению с номинально чистыми образцами. Появление оптического повреждения в таких кристаллах обусловлено перезарядкой примесных ионов под действием лазерного излучения. Фоторефрактивный эффект в таких примесных кристаллах ниобата лития интересен в связи с возможным его применением для голографической записи информации.

Номинально чистые сегнетоэлектрические кристаллы высокой степени структурного упорядочения, ввиду их низкой темновой проводимости [4], обычно обладают сравнительно невысоким фоторефрактивным эффектом. По этой причине взаимодействие с лазерным излучением номинально чистых монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, а также примесных кристаллов различной степени упорядочения катионной подрешетки исследовалось сравнительно мало. Между тем исследования подобных кристаллических систем имеют важное прикладное значение. При применении кристаллов ниобата лития в качестве электрооптических модуляторов и удвоителей частоты даже незначительное оптическое искажение приводит к неконтролируемому увеличению остаточного светового потока и соответственно - к уменьшению контрастности. При этом снижается эффективность преобразования лазерного излучения в генераторах гармоник и происходит искажение рабочих характеристик в устройствах. Снижение чувствительности сегнетоэлектрических кристаллов к фоторефракции будет способствовать расширению пределов применимости этих материалов в приборах квантовой электроники и повышению их эффективности. До настоящего времени задача сколько-нибудь существенного повышения порога возникновения

фоторефракции в кристаллах ниобата лития остается нерешенной. (Негативными последствиями фоторефракции, является также нестабильность (или потеря) генерации в твердотельных лазерах на основе кристалла ниобата лития, легированных редкоземельными элементами, вследствие искажения фронта световой волны.

Монокристаллы ниобата лития для оптических применений, обладающие пониженным эффектом фоторефракции, можно получить, легируя их нефоторефрактивными ионами, например, ионами  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ . Внедрение этих ионов в структуру увеличивает температуру Кюри [6] и подавляет фоторефрактивный эффект, обусловленный присутствием в структуре малых количеств неконтролируемых примесей, обладающих переменной валентностью (Fe, Mn, Cu и др.) [7-9]. Механизм этого явления до сих пор остается невыясненным до конца. Эффект подавления достаточно тонкий и требует детального выяснения механизмов внедрения и локализации легирующих примесей в структуру кристалла. В кристаллах ниобата лития фоторефрактивный эффект определяется, видимо, не только длиной волны и поглощенной энергией (дозой) лазерного излучения, наличием фоторефрактивных примесей (в том числе неконтролируемых), но и тонкими особенностями упорядочения катионов в катионной подрешетке вдоль полярной оси. Изменяя степень этого упорядочения можно варьировать величину фоторефрактивного эффекта.

Нами по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) в различных поляризационных геометриях исследован фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов, а также в серии легированных кристаллов:  $LiNbO_3:Mg$  (0,001-0,75 масс.%),  $LiNbO_3:B$  (0,08-0,12),  $LiNbO_3:Gd$  (0,002-0,44),  $LiNbO_3:Y$  (0,24-0,46),  $LiNbO_3:Ta$ . Источником возбуждения спектра и одновременно источником, вызывающим фоторефракцию служила линия генерации 488,0 нм аргонового лазера ILM-120. Поскольку в спектрах КРС фоторефрактивных кристаллов наблюдаются заметные временные изменения проявляющиеся в том, что после начала облучения образца лазерным излучением со временем происходит усиление интенсивности фононов, запрещенных правилами отбора для данной

геометрии рассеяния, то спектры регистрировались не менее чем через час после начала облучения образца, когда временные изменения становятся практически равными нулю. Проявление фоторефрактивного эффекта в спектрах КРС кристалла ниобата лития подробно описано в работах [10-15].

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, по-видимому, степени структурного совершенства кристалла.

Таким образом, спектроскопия КРС может быть 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,

очевидно, 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 фоонов в зависимости от концентрации фоторефрактивных примесей, а также 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  $E(LO)$  фооны), рис.2 - рис.4. 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  $A_1(TO)$  фоонам, которые правилами отбора запрещены в геометрии  $X(ZX)Y$ , но разрешены в геометрии  $Z(XX)Y$ . Причем, частоты  $A_1(TO)$  фоонов в геометрии рассеяния  $X/Z(Z/XX)Y$  немного отличаются от частот соответствующих фоонов в геометрии  $Z(XX)Y$ . Этот факт указывает на смешанный характер фоонов в геометрии рассеяния  $X/Z(Z/XX)Y$ .

С ростом концентрации легирующих примесей наблюдается значительное изменение интенсивности линии  $635\text{ см}^{-1} A_1(TO)$  по сравнению с интенсивностью линии  $580\text{ см}^{-1} E(TO)$ . Причем, интенсивность линии  $635\text{ см}^{-1}$  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, рис.2. При легировании конгруэнтного кристалла ионами  $V^{3+}$  для исследованных концентраций наблюдается только уменьшение интенсивности линии с частотой  $635\text{ см}^{-1}$ , рис.3. Эффекты уменьшения интенсивности линии с

частотой  $635\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о понижении фоторефракции при легировании кристалла и хорошо коррелируют с обнаруженным нами ранее упорядочением в катионной подрешетке вдоль полярной оси для этого диапазона концентраций легирующих примесей [16]. Это упорядочение наиболее значительно в области малых концентраций примесных ионов с зарядами, промежуточными между зарядами ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  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  $117\text{ см}^{-1}$ ) малоинтенсивной линии в области  $120\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей спектру второго порядка и обусловленной рассеянием света на суммарных акустических фонах симметрии  $A_1$  и заметное уменьшение ширины некоторых линий, свидетельствующие об упорядочении структуры.

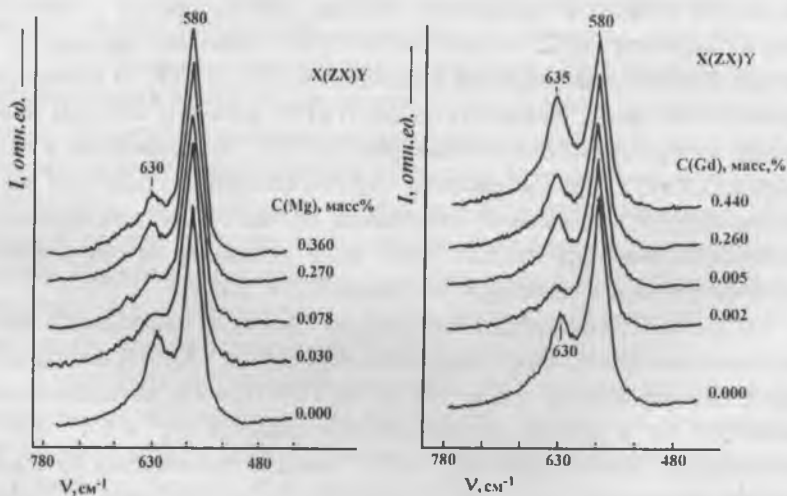


Рис. 2. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .  $T=293\text{K}$

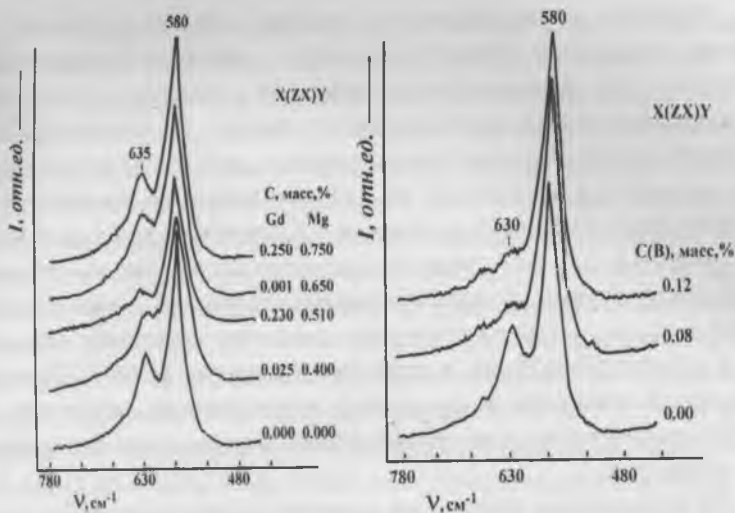


Рис. 3. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных  $B^{3+}$  и  $(Gd^{3+} + Mg^{2+})$ .  $T=293K$

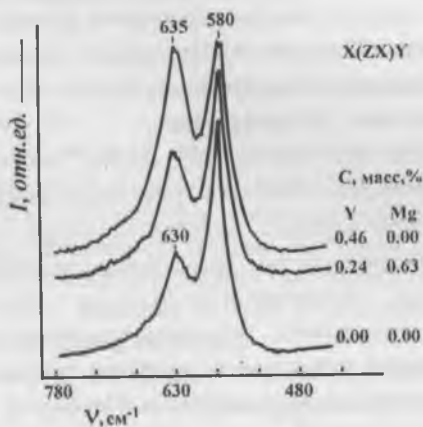


Рис. 4. Фрагменты спектров КРС в области колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава, легированных  $Y^{3+}$ .  $T=293K$

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  $120 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего связанному состоянию двух акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю, существенном уширении линий, соответствующих полносимметричным 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  $635 \text{ см}^{-1} A_1(TO)$ , 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  $B^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Gd^{2+}$ , 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 [16]. 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  $Mg^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $B^{3+}$  не вносят вклад в релаксационную составляющую фотоотклика, обусловленную поглощением на заряженных примесях и дефектах, поскольку не образуют глубоких энергетических подуровней в запрещенной зоне а, 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 грантом РФФИ. Проект № 03-03-32964.

1. М. Лайнс, А. М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир. Москва 1981, 736 с.
2. P. Guenter, J.-P. Huignard. Photorefractive Materials and Their Applications (I, II). Appl.Phys., Vol.61, 62. Springer, Berlin, Heidelberg 1988, 1989.
3. Б. И. Стурман, В. М. Фридкин. Фотовольтаический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М., "Наука", 1992, 208 с.
4. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. - М.: Наука, 1978. 279 с.
5. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
6. Палатников М.Н., Скиба В.И., Сидоров Н.В., Микаров Д.В., Бирюкова И.В., Серебряков Ю.А., Кравченко О.Э., Калинин В.Т. Неорганические материалы. 2000. Т.36. № 5. С.593-598.
7. R. Goering, A. Rasch, W. Karthe. SPIE vol 1274 Electrooptic and Magneto-optic Materials II. 18, 1990.
8. D. Von der Linde, A. M. Glass, K. F. Rodgers. Appl. Phys. Letts. 25, 155, 1974.

9. *И. Канаев, В. Малиновский, А. М. Пугачев.* ФТТ, 27, 1772, 1985.
10. *Кострицкий С.М., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Новомлинцев А.В., Пугачев А.М.* Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59, № 9. С. 41-47.
11. *Коротков П.А., Обуховский В.В., Дмитрик Г.Н.* . Опт. и спектр. 1982. Т. 52, № 3. С. 572-574.
12. *Дмитрик Г.Н., Коротков П.А., Радченко П.С.* Опт. и спектр.1985. Т. 58, N.6. С.1355-1357.
13. *Кострицкий С.М., Семенов А.Е., Филиппов И.В.* Опт. и спектр. 1984.Т. 57, N.4. С.759-761.
14. *Семенов А.Е., Филиппов И.В.* Опт. и спектр. 1984. Т. 56, № 5. С. 833-835.
15. *Семенов А.Е., Черкасов Е.В.* ЖФХ.1980. Т.54, вып. 10. С. 2600-2603.
16. *Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Серебряков Ю.А., Лебедева Е.Л., Калинин В.Т.* Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 4. С. 496-506

# ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ ШИРОКОПОЛОСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

*Е.В. Толстов, В.В. Криштоп*

В ранних работах [1] представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований преобразования ИК-излучения в кристалле иодата лития и КТР. 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  $\text{LiNbO}_3$ .

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).

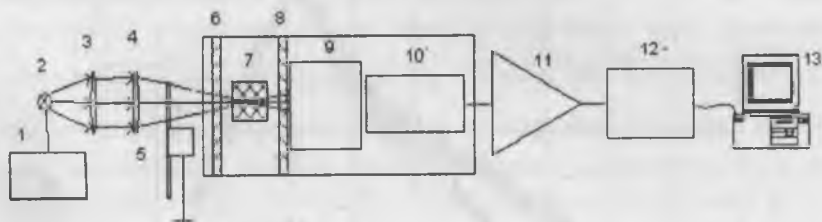


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1-ЛАТР; 2-источник излучения; 3,4-линзы ( $F=94$  мм и  $F=220$  мм); 5-модулятор (150 Гц); 6-светофильтр; 7-нелинейно-оптический кристалл; 8-светофильтр (СЗС-21); 9-дифракционный монохроматор МСД-2; 10-ФЭУ-29; 11-селективный усилитель У2-8; 12-АЦП; 13-IBM-совместимый компьютер.

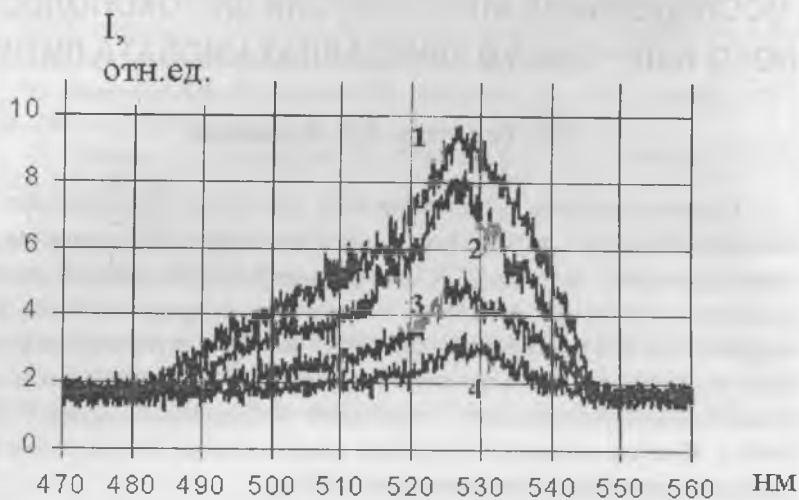


Рис. 2. Спектры преобразованного ИК излучения при различной температуре вольфрамовой нити лампы.

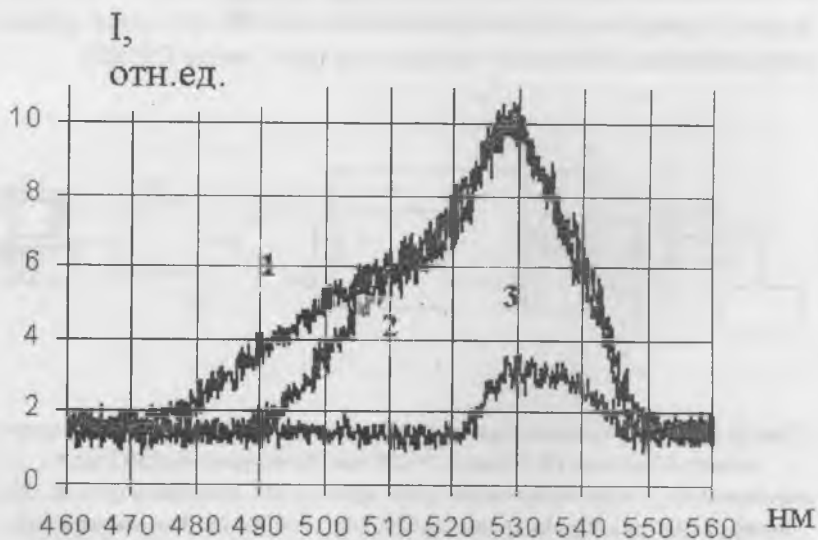


Рис. 3. Спектры преобразованного излучения при различной ширине ИК спектра излучения при температуре нити вольфрама 2850К.

## Электрооптическая модуляция излучения на частоте второй гармоники в кристаллах ниобата лития

Для генерации гармоник необходимо выполнение условий синхронизма. Сущность этих условий заключается в соблюдении закона сохранения импульса. Условие синхронизма может быть выполнено, если коэффициенты преломления волны исходной частоты и второй гармоники для соответствующего направления волны равны между собой.

Угол  $\theta_m$  между направлением, в котором выполняется условие синхронизации, и оптической осью кристалла называют углом синхронизации. Значение этого угла определяется формулой

$$\sin^2 \theta_m = [(n_o^\omega)^2 - (n_o^{2\omega})^2] / [(n_e^{2\omega})^2 - (n_o^{2\omega})^2], \quad (1)$$

где нижние индексы обозначают тип волны (о – обыкновенная, е – необыкновенная);  $\omega$  - частота основного излучения,  $2\omega$  - частота второй гармоники.

Для генерации второй гармоники необходимо выполнение условий синхронизации, то есть равенство коэффициентов  $n_o^\omega$  и  $n_e^{2\omega}$ . Если угол между направлением луча лазера и оптической осью кристалла отличается от угла синхронизма  $\theta_m$  больше, чем на определенную величину  $\Delta\theta_m$ , называемую шириной синхронизма, генерации не будет. Теоретическое значение ширины синхронизма рассчитывается по формуле [2]

$$\Delta\theta_m = 5,6 (\gamma l)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – параметр согласования (для ниобата лития  $\gamma = 3,4 \times 10^5$  (м·рад)<sup>-1</sup>);  $l$  - длина кристалла в направлении синхронизма. Расчет для  $l = 10^{-2}$  м дает  $\Delta\theta_m = 1,6 \times 10^{-3}$  рад ( $\approx 5'$ ).

Известно, что ниобат лития при наложении внешнего электрического поля вдоль направления оптической оси остается одноосным. Индикатриса показателя преломления в этом случае имеет вид

$$(1/n_0^2 + r_{13}E_z)(x^2 + y^2) + (1/n_c^2 + r_{33}E_z)z^2 = 1, \quad (3)$$

где  $r_{13}=8,6 \times 10^{-12}$  м/В,  $r_{33}=30,8 \times 10^{-12}$  м/В – электрооптические коэффициенты,  $E_z$  – напряженность электрического поля вдоль оси Z.

Из уравнения (3) найдем изменения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей при наличии внешнего электрического поля напряженностью E

$$\Delta n_o = (n_o^3 r_{13} E_z) / 2, \quad \Delta n_c = (n_c^3 r_{33} E_z) / 2. \quad (4)$$

Анализируя выражения (4) видим, что показатель преломления для необыкновенного луча изменяется значительно быстрее, чем обыкновенного.

Из формулы (1) очевидно, что выйти из синхронизма можно, если изменять за счет электрооптического эффекта показателя преломления обыкновенной и необыкновенной волны основного излучения и второй гармоники. Расчет по формуле (1) дает на длине волны основного излучения  $\lambda_1 = 1,09214$  мкм значение угла синхронизма  $\theta_m = 81,306^\circ$ . Если же приложено внешнее электрическое поле, то, вследствие изменения показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей угол синхронизма в общем случае станет уже другим. Так, если приложено внешнее электрическое поле  $E = 10^6$  В/м вдоль оптической оси (она совпадает в ниобате лития с осью спонтанной поляризации  $P_s$ ), то новое значение угла синхронизма, вычисленное по формуле (1) с учетом выражений (4), составит  $\theta_m' = 81,58787^\circ$ , то есть угол синхронизма изменится на  $\Delta\theta' = 16,9'$ . В случае, когда вектор напряженности электрического поля направлен в сторону, противоположную  $P_s$ ,  $\theta_m'' = 81,003^\circ$ , а ширина синхронизма  $\Delta\theta'' = 16,3568'$ .

Получаем, что если кристалл вырезан под углом синхронизма  $\theta_m$  к оптической оси, то, накладывая внешнее электрическое поле, можно вызвать такие изменения показателей преломления, которые позволят выйти за пределы угла фазового синхронизма больше, чем на ширину синхронизма  $\Delta\theta_m$ , то есть при повышении напряженности электрического поля эффективность генерации второй гармоники будет уменьшаться.

Таким образом, прикладывая к кристаллу ниобата лития переменное напряжение с некоторой частотой  $\Omega$ , можно эффективно модулировать излучение на частоте второй гармоники по интенсивности. Из данных таблицы 1 и учитывая, что угловая ширина синхронизма  $\Delta\theta_m = 5'$ , получаем, что полуволновое напряжение  $U_{\lambda/2}$  такого модулятора составит примерно 1500 В при длине кристалла вдоль оси Z 1 см.

Отметим, что приведенные выше вычисления справедливы для кристалла высокого качества. В экспериментальных работах было отмечено, реальная ширина синхронизма больше в 2-4 раза теоретического значения, полученного по формуле (2). Возможной причиной такого расхождения может быть блочность кристаллов, так как направления блоков могут отличаться на  $10-50'$ . Но даже в случае большего значения ширины синхронизма управление эффективностью ГВГ возможно, но с меньшей глубиной модуляции или при более высоких значениях управляющего напряжения.

1. Емельяненко А.В., Криштон В.В. Экспериментальное исследование эффективности преобразования широкополосного сфокусированного излучения в  $\text{LiIO}_3$  //Материалы Межд. симпозиум (Первые Самсоновские чтения).- Хабаровск: Дальнаука.- 1998. – С.106.

2. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. – 264с.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

*Т.Ю. Чемякова, Л.А. Пьянкова, А.С. Щеулин*

Свойства и качество искусственных кристаллов определяется двумя главными факторами: составом и свойствами исходного сырья и особенностями ростового процесса. При существующей расплавной технологии выращивания флюорита методом Бриджмена-Стокбаргера в полной мере оправдывается принцип наследования: полученные кристаллы наследуют состав и свойства исходного материала [1]. Так, характер люминесценции синтетических монокристаллов  $\text{CaF}_2$  определяется структурой центров излучения, наследуемой от исходного природного флюорита, и зависит от состава редкоземельных элементов (РЗЭ). Варьируя технологическими параметрами процесса выращивания, можно изменить лишь те свойства, которые не зависят или мало зависят от состава. Поэтому, в первую очередь, особое внимание должно уделяться выбору исходного материала. 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 Суранского (Ю. Урал) и Амдерминского (Пай-Хой) месторождений.

В месторождении Амдерма с состав руд на ряду с флюоритом входят кварц, кальцит, сфалерит, галенит, халькопирит и пирит. Химический состав руд отличается повышенным содержанием Ba, Ti, Sr, Y [2].

Были проведены серии экспериментов по выращиванию оптического флюорита с варьированием параметров роста (таблица). Основные дефекты, наблюдаемые в кристаллах, выращенных из сырья дан-

ного месторождения – включения второй фазы, расположенные в основном по границам блоков, структурные пузыри, образующие упорядоченную решетку в кристалле и возникающие при нарушении стехиометрии состава и насыщении расплава кислородосодержащими примесями.

Процесс выращивания монокристаллов из флюоритов «Амдерма» осложнён стадией предварительной перекристаллизации расплава состоящий из нескольких этапов [3]:

- 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 течении часа при температуре плавления.

Подобная процедура позволяет освободиться от большинства вредных примесей и значительно повысить выход оптического флюорита (рис. 1 а и б). 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.

Лучшие кристаллы получены из фиолетовых и бесцветных разновидностей плавикового шпата (выход 70 %), однако для нейтрализации кислородосодержащих примесей требуется вводить довольно большое количество «просветлителя»  $PbF_2$ , до 3 вес. %.

В состав руд суранского месторождения входят флюорит, селлаит, кальцит, доломит, кварц, пирит и крилтионит. Исследования [4, 5] показали, что суранский флюорит в целом характеризуется двумя специфическими особенностями. Первая – высокая чистота материала в отношении изоморфных примесей тяжелых металлов, прежде всего РЗЭ и марганца. Вторая – в необычно бедном наборе активных в рентгенолюминесценции  $TR_{Ca^{3+}}$  дефектов. Однако обе характеристики минерала обнаруживают зависимость от цвета и текстурно-структурных

особенностей образца, типа и геометрического положения вмещающего его рудного тела.

Таблица

Наиболее часто встречающиеся дефекты при выращивании  $\text{CaF}_2$  из различных типов природного флюорита

Тип флюорита	Основные дефекты				Условия роста		Выход, %
	Вторая фаза	люминесценция	«облака»	блочность	Скорость, мм/ч	$\text{PbF}_2$ * вес. %	
Месторождение «Суран»							
1 – Белый непрозрачный, без включений	-	-	-	-	4,5	0,5	80
2 – Белый непрозрачный, с включениями	+	+	+	+	4	0,5	10
3 – Светло-голубой прозрачный	+	+	-	-	5	2	60-80
4 – Бесцветный прозрачный	-	-	-	-	10	1,2	90-100
5 – Зеленый прозрачный	+	+	+	+	12	2,5	60
Серый полупрозрачный,	+	-	+	-	12	2	50-80
Синий прозрачный	+	+	+	+	8	2	10-90
Светло-фиолетовый прозрачный	+	+	+	-	5	1	40
Месторождение «Амдерма»							
Фиолетовый и бесцветный	+	-	+	-	10	2	30-70

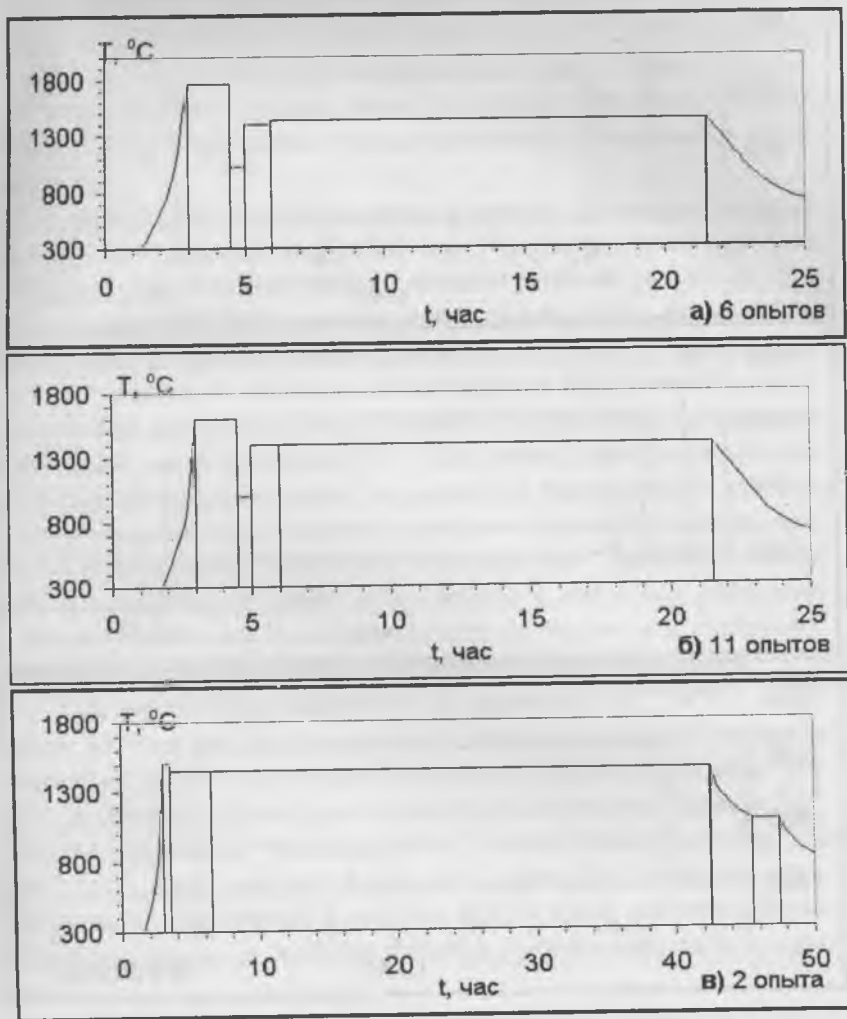


Рис. 1. Режимы выращивания монокристаллов CaF<sub>2</sub> из флюорита месторождения "Амдерма": кристаллы d=28 мм (а, б), d=56 мм (в), скорость роста V=10 мм\ч (а,б), 4 мм\ч (в), добавка PbF<sub>2</sub> : 1.2 - 1.6 (а), 1.6-3.2 (б), 1.3-1.6(в) вес.% Выход монокристаллов 45-50 % (а), 60-70% (б) и 30-70%(в)

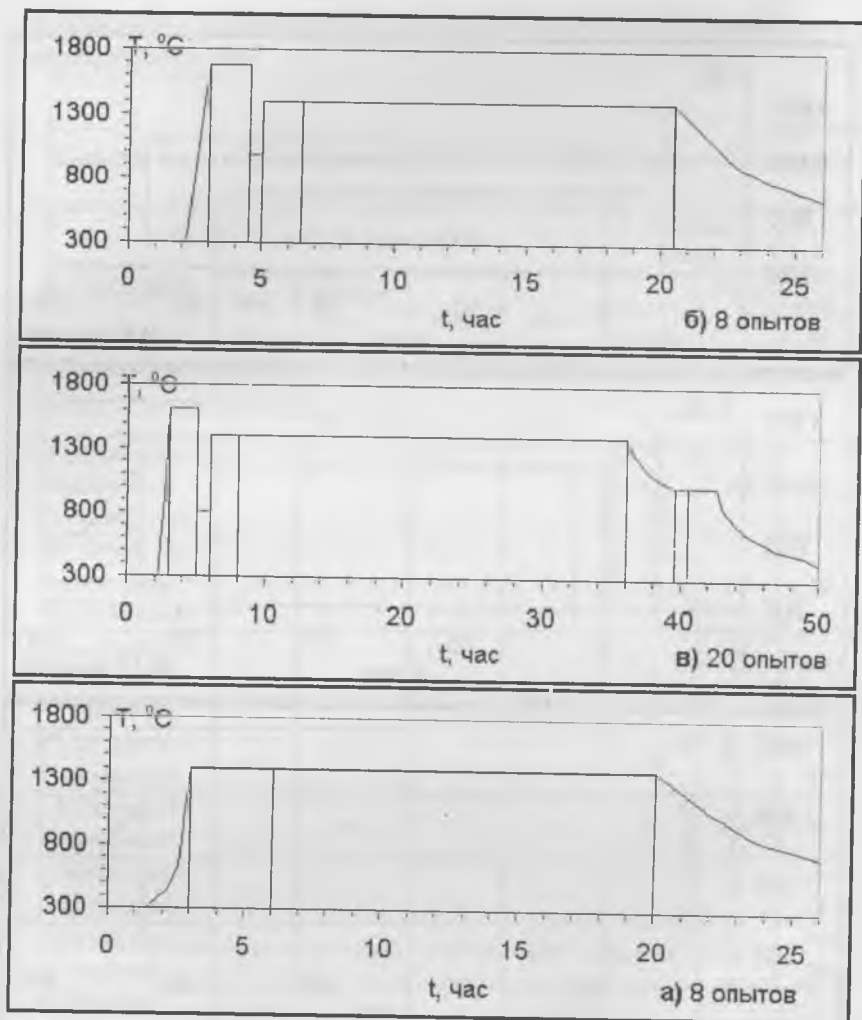


Рис. 2. Режимы выращивания монокристаллов  $\text{CaF}_2$  из флюорита месторождения "Суран": кристаллы  $d=28$  мм (а, б),  $d=56$  мм (в), скорость роста  $V=10$  мм/ч (а, б), 4 мм/ч (в), добавка  $\text{PbF}_2$ : 0,8 - 2,4 (а), 2,4 (б), 2--2,7 (в) вес.%. Выход монокристаллов 40-90% (а), 80-90% (б) и 80-90% (в)

Кристаллы, выращенные из сырья с повышенным содержанием пирита и РЗЭ, обладают сильной люминесценцией. При использовании флюорита с повышенным содержанием магния и бария в кристаллах появляются закономерно ориентированные включения, образующиеся в результате распада твердых растворов и вызывающие светорассеяние.

Примеси РЗЭ изоморфно входят в решетку флюорита благодаря близости ионных радиусов. Как известно [6], редкие земли могут быть введены в кристалл флюорита до десятков мольных процентов. При этом физико-химические свойства кристаллов (Тпл., теплопроводность, температуропроводность) влияющие на скорость кристаллизации существенно не меняются. Эта особенность обуславливает сходство основных параметров кристаллизационных процессов выращивания кристаллов, активированных РЗЭ. Получению высококачественных монокристаллов препятствует неоднородное распределение примеси по объему кристалла, в частности, появление ячеистой структуры приводит к нарушению оптических характеристик. Проблема очистки кристаллического материала тесно связана с вопросами разделения компонентов при кристаллизации, основным параметром, определяющим его эффективность, является коэффициент распределения  $k$ .

При выращивании флюорита, обогащенного  $Yb^{3+}$  и  $Y^{3+}$ , имеющими  $k$  0.84 и 0.94, соответственно, остаточный расплав обогащается примесью, количество которой увеличивается с ростом размера кристалла. Примесь собирается в верхней части кристалла. Примесь  $Er^{3+}$  имеет  $k \approx 1$ , равномерно распределяется по всему объему кристалла. Для  $Gd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  с  $k \geq 1$ , кристалл в каждый момент роста захватывает примеси больше, чем остается в расплаве, то есть конец кристалла обедняется активатором, т.е. наиболее чистой получается верхняя часть кристалла.

Ярко-зеленые и интенсивно голубовато-синие образцы, непосредственно контактирующие с блоками массивного селлаита, являются сравнительно редкими для суранского месторождения «редкоземельными» минералами. Суммарная концентрация лантаноидов и иттрия составляет первые сотни г/т, но за счет иттрия она может достигать

порядка тысячи г/т. В кристаллах, полученных из этого типа сырья, наблюдаются такие дефекты, как интенсивная люминесценция в видимом свете, блочность, «облака». Повысить качество кристаллов позволяет увеличение содержания «просветлителя»  $\text{PbF}_2$  в шихте до 2-3 вес.%. К промежуточному по уровню изоморфного замещения типу относятся умеренно-редкоземельные флюориты. Содержание лантаноидов в них достигает 25-50 г/т [4], это скрытокристаллические, светло-серые и среднекристаллические голубые образцы минерала. Кристаллы получают практически безблочные.

Из большинства разновидностей флюоритов Суранского месторождения возможно выращивание оптических монокристаллов (выход до 90%) без стадии предварительной перекристаллизации расплава (рис. 2а). Однако при появлении значительных дефектов (блочность, люминесценция, «пузыри»), например при выращивании из зеленых и желтых разновидностей стадия предварительной перекристаллизации расплава позволяет увеличить продукции от 20 до 90% (рис. 2б). В случае роста кристаллов больших диаметров всегда эффективно использование стадии перекристаллизации расплава и медленных скоростей выращивания (рис. 2в). 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.

Из мраморовидных с прожилками углерода и фиолетовых с вкраплениями кальцита и пирита разновидностей флюорита получить качественные кристаллы не удалось, даже при предварительной очистке сырья методом термического дробления и последующей обработке кислотами.

Наиболее качественные кристаллы получены из фарфоровидного белого, прозрачного бесцветного и голубого скрытокристаллических разновидностей флюорита (выход более 90%). Появляющиеся дефекты

(включения, пузыри, люминесценция) удаляются внедрением «просветлителя»  $\text{PbF}_2$  (до 0.5 вес. %), варьированием соотношения градиента температуры и скорости роста, симметрией теплового поля и т.д.

Измерены спектры пропускания для кристаллов, выращенных из различных разновидностей (рис. 3, таблица).

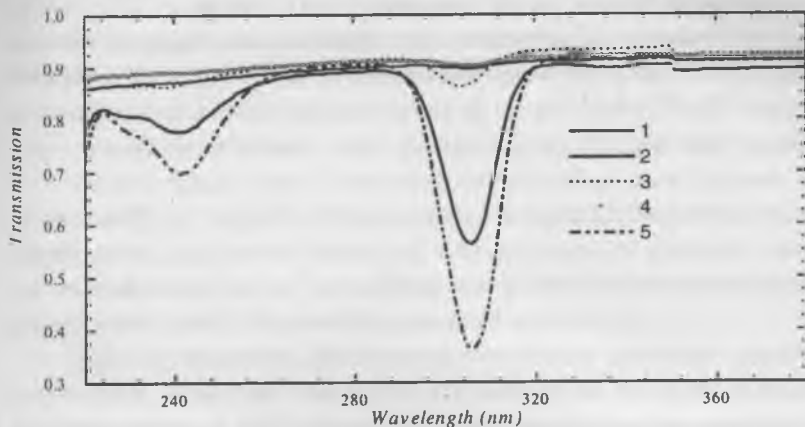


Рис. 3. Спектры пропускания различных сортов флюорита Суранского месторождения: 1- белый непрозрачный, без включений; 2 – белый непрозрачный, с включениями; 3 – светло-голубой прозрачный; 4 – бесцветный прозрачный; 5 – зеленый прозрачный.

Лучшие спектральные характеристики получены для белого флюоридного и прозрачного бесцветного скрытокристаллических разновидностей флюорита. Это сырьё может быть использовано для получения монокристаллов  $\text{CaF}_2$  прозрачных в УФ области спектра.

1. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит// М, 1983, 133 с.

2. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Флюорит Уральско-Новоземельской провинции и проблемы его использования// Сыктывкар, АНСССР, 1977, 47 с.

3. Чемякова Т.Ю., Пьянкова Л.А., Сёмов М.П. Особенности получения

оптического флюорита в зависимости от качества исходного сырья // РНК-2002, М

4. *Смолянский П.Л.* Рентгенолюминесценция и распределение редкоземельных элементов во флюоритах Суранского месторождения (Ю.Урал) // ЗВМО, 2002, №4, с. 70-83.

5. *Крупенин Н.С., Меллер П., Дульски П.* Редкоземельные и малые элементы во флюоритах и вмещающих доломитах Суранского месторождения (нижний рифей, Южный Урал) // Геохимия, 1999, 11. С.78-89

6. *Ипполитов Е.Г., Гарашина Л.С., Маклачков А.Г.* О флюоритовых фазах в системах  $\text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ ,  $\text{SrF}_2 - \text{LnF}_3$  и  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3$  // Неорганические материалы, Т. 3, №1, 1967, с. 73-77

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАЛЬЦИЕВЫХ ВАНАДАТОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

*В.В. Мальцев, Э. Жано*

## Введение

Синтезированные в 70-х годах ванадаты с общей формулой  $\text{CaV}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) в последнее время привлекают внимание своими необычными магнитными свойствами. В их кристаллических структурах ванадий-кислородные слои построены из квадратных пирамид  $\text{VO}_5$  и имеют общие черты с перовскито-производными купратами [1]. В системе  $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  выявлено несколько магнитных соединений с так называемой спиновой щелью, часть из которых имеют двумерный характер, т.е. их свойства при трехмерной кристаллической решетке описываются в рамках двумерной модели [2].

Одна из основных проблем формирования слоистых структур кальциевых ванадатов связана со стабилизацией четырехвалентного состояния ванадия (+IV). Используемая до сих пор методика получения керамических образцов в вакуумированных запаянных трубках не позволяет фиксировать истинное давление кислорода в процессе эксперимента. В данной работе развит альтернативный путь создания и поддержания необходимого давления кислорода в процессе синтеза монофазных керамик с общей формулой  $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$  ( $n=3,4$ ) и выращивания монокристаллов ванадатов кальция.

## Методика эксперимента

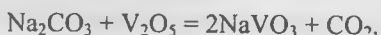
Синтез керамических образцов и кристаллов в системе  $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  осуществлялся в специально изготовленной для этих целей печи в потоке газа при заданных парциальных давлениях кислорода. Печь представляла собой трубу из очень плотной керамики, исключая влияние внешней среды на процесс кристаллизации, наружным нагревательным элементом. Точность поддержания температуры составляла  $1^\circ\text{C}$ , однако этого было достаточно для проведения большинства опытов. Очищенный и обычный аргон, а также калиброван-

ная аргон-кислородная смесь подавались в печь через электронные дозаторы. Количественное определение содержания кислорода в выходящем потоке газа осуществлялось циркониевым контроллером. В течении каждого эксперимента компьютер фиксировал данные о температуре и давлении в печи, что в дальнейшем давало возможность судить о происходящих в шихте реакциях.

В качестве основного реагента использовался оксид ванадия (V+)  $V_2O_5$  (99.6%).  $V_2O_3$  приготавливался из  $V_2O_5$  обычным путем, т.е. 24-часовым прокаливанием в атмосфере  $H_2$  при  $900^\circ C$ . В отличие от традиционного синтеза в запаянной ампуле,  $VO_2$  получался из порошка  $V_2O_3$  при  $900^\circ C$  и давлении кислорода  $2 \times 10^{-4}$  атм. в течении нескольких часов с использованием описанной выше печи.

Кальциево-ванадатные керамики синтезировались из оксидов кальция и ванадия  $VO_2$  (IV+) или из  $CaO$  и смеси  $V_2O_3$  (III+) и  $V_2O_5$  (V+). В итоге выход ванадатов  $CaV_3O_7$  или  $CaV_4O_9$  составлял около 70%, побочными фазами с обоих случаев были  $Ca_2V_2O_7$  и  $VO_2$ . Реагенты в стехиометрических соотношениях тщательно перетирались в агатовой ступке с использованием ацетона. Приготовленная шихта прессовалась в таблетки диаметром 8 мм под давлением 50 бар, которые затем отжигались при температуре от 700 до  $900^\circ C$  и давлении кислорода согласно диаграмме устойчивости этих соединений, представленной на рисунке 1.

Для раствор-расплавной кристаллизации  $CaV_3O_7$  и  $CaV_4O_9$  использовался растворитель  $Na_{1-x}Ca_xV_2O_5$ , который готовился в две стадии. Сначала в атмосфере воздуха при  $550^\circ C$  в течение суток отжигалась смесь карбоната натрия с пятиокисью ванадия для удаления углекислого газа по схеме:



Затем полученный таким образом ванадат натрия смешивался с предварительно синтезированным  $CaV_3O_7$  в весовом соотношении 1 : 1, нагревался до  $900^\circ C$  и охлаждался 24 часа до  $850^\circ C$  при давлении кислорода  $3 \times 10^{-4}$  атм. После растворения в кипящей воде остатков непрореагировавшего  $NaVO_3$  крупнокристаллический  $Na_{1-x}Ca_xV_2O_5$  легко отделялся механическим путем. Этот растворитель стабилен при по-

вышенных температурах и не разрушает кристаллические структуры  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  и  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , например, в противоположность  $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ .

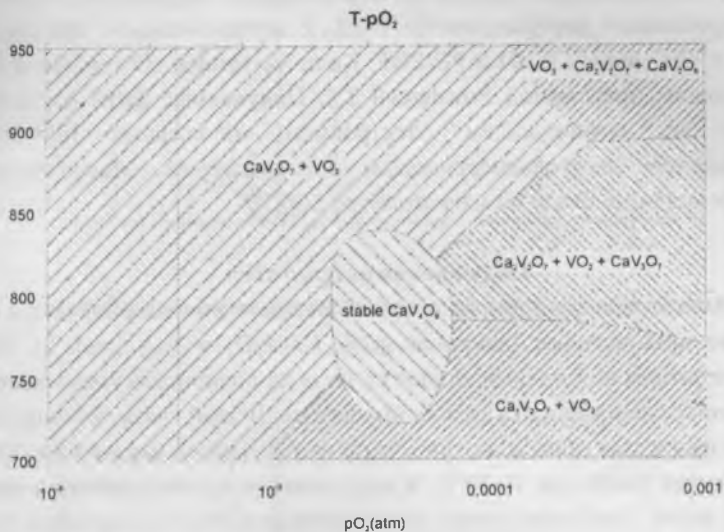


Рис. 1. Диаграмма стабильности недопированных Ca – V керамик.

Предварительно приготовленная шихта прессовалась в таблетку диаметром 10 мм с усилием 50 бар, которая затем в платиновом тигле, используя специальный керамический держатель, опускалась в предварительно разогретую до стартовой температуры печь (около 800°C). Конструкция держателя позволяла максимально быстро поместить тигель с таблеткой в рабочую зону печи и сразу же начать откачку воздуха из камеры. Таким образом удавалось избежать окисления находящегося в шихте  $\text{V}_2\text{O}_3$  до  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что неизбежно на воздухе при высоких температурах. Оптимальные температуры синтеза монокристаллических образцов составляли 750 – 820°C. Размер кристаллов напрямую зависел от времени эксперимента и находился в интервале от 1-1.5 до 7-8 мм при продолжительности опыта от 3 до 20 суток.

По окончании эксперимента полученные кристаллы отделялись механически от застывшей массы, а ее остатки сначала растворялись в

кипящей дистиллированной воде, а затем кристаллы помещались в ацетон и подвергались воздействию ультразвука.

Рентгенофазовый анализ кристаллических образцов проводился на порошковом диффрактометре INEL, с использованием программы EVA и баз данных ICSD и PC-PDF. Количественное соотношение фаз уточнялось программой Powdercell 2.3. Полученные фазы изучались также на сканирующем электронном микроскопе JSM-5800, оснащенный энергодисперсионным спектрометром. Магнитные измерения выполнены на магнетометре SQUID.

### Обсуждение результатов

В ходе эксперимента было установлено, что во всех случаях в керамике присутствуют побочные фазы  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  и  $\text{VO}_2$  (рис. 2). При многократном повторении циклов синтеза их количество уменьшается, но полностью избавиться от них не удалось. В этой связи использовалась химическая обработка тщательно измельченной керамики в 50%-м растворе  $\text{NaOH}$  при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  и интенсивном перемешивании в течение 2 часов. При превышении этого времени  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  интенсивно разлагался. Рентгеновские исследования показали, что  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$  растворяется в щелочи полностью за 5-10 минут, после чего основной пик  $\text{VO}_2$  начинает расщепляться и к концу реакции смещается на несколько десятых тета. Таким образом, после реакции остаются только две фазы – основная  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  и  $\text{VO}_2$  со смещенным пиком, которое связано с потерей им некоторого количества кислорода.  $\text{VO}_2$  со смещенным пиком гораздо более активен, это подтверждено экспериментально. После добавления в этом случае  $\text{CaO}$  до стехиометрии и очередного термоциклирования остаются лишь  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  и  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ . Далее, для получения чистого  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ , можно снова повторить процесс обработки керамики в щелочи при аналогичных условиях, и полностью растворить  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  (рис. 3). Другой путь – несколько термоциклирований с перетирированием керамики,  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  при соответствующих температуре и давлении кислорода переходит в  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ . При этом, однако, может снова образоваться «паразитная» фаза  $\text{CaV}_2\text{O}_7$ .

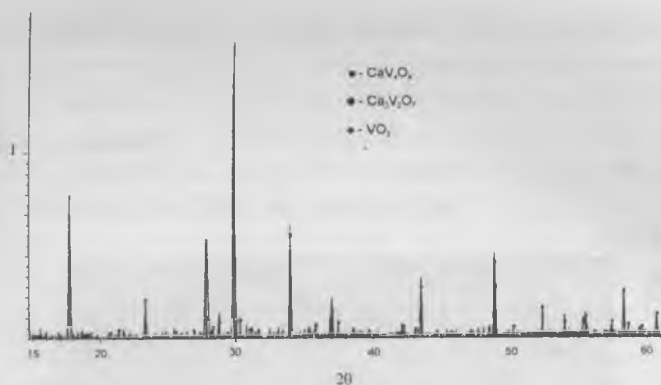


Рис. 2. Один из примеров многофазности керамических образцов.

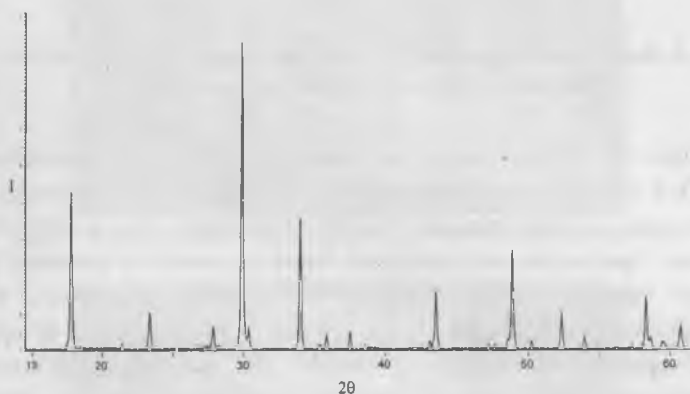


Рис. 3. Дифрактограмма однофазной керамики и кристалла  $\text{CaV}_4\text{O}_9$

При добавлении натрия в исходную шихту в виде его карбоната без предварительного синтеза, как это описано выше, диапазон давлений, при которых фазы  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  и  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  стабильны, смещается в сторону более высоких давлений кислорода (рис.4). На представленной диаграмме стабильности фаз в присутствии Na во всех случаях первой кристаллизуется  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Вместе с тем, в левой части он сохраняется и после нескольких термоциклирований, в то время как в правой части диаграммы всегда более стабилен  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ .

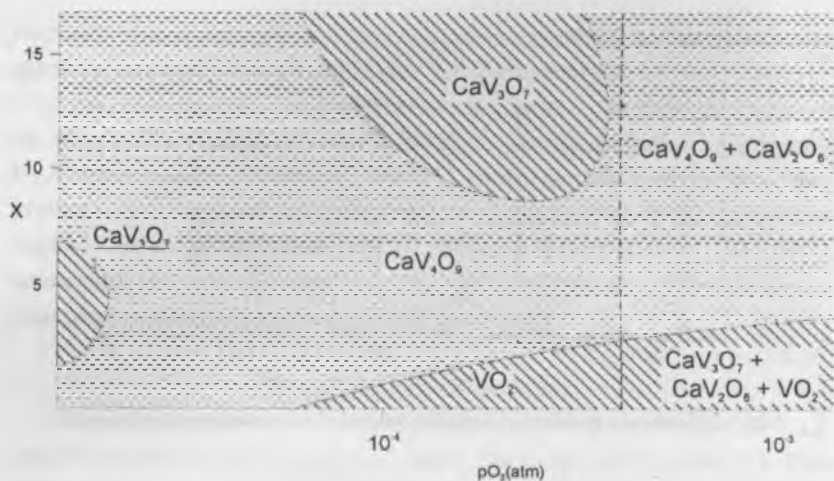


Рис. 4. Диаграмма стабильности Ca – V в присутствии натрия (x – процентное содержание Na по отношению к Ca).

При получении монокристаллических образцов концентрация  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  и  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  в исходных растворах-расплавах и температура кристаллизации соответствовали тем же параметрам, что и при синтезе керамик. Кристаллы этих ванадатов были выращены в условиях радиального температурного градиента. Полученные кристаллы имеют пластинчатый габитус (рис. 5). Цвет кристаллов изменялся от практически черного для толстых пластинок до прозрачного бутылочно-зеленого, хорошо видимого на тонких чешуйках и изломах. Образцы обладали явной спайностью по (001). Под микроскопом отчетливо видны следы пузырей, связанных с захватом растущим кристаллом газовых включений углекислоты, как результат термического разложения карбоната натрия (рис.6).

#### Магнитные свойства.

На полученных кристаллах проведен ряд магнитных измерений. В системе  $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$  с  $n=2, 3, 4$  возможно огромное разнообразие магнитных состояний.  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  сохраняет основное «классическое» состояние, антиферромагнитную последовательность на длинном рас-

стоянии. В отличие от него,  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  обладает неустойчивым разупорядоченным основным состоянием типа «spin-liquid». Это необычное состояние взаимосвязано с топологией магнитных взаимодействий в виде сети двумерных четырехугольников спина  $S=1/2$  для  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ . Магнитные свойства этих фаз были изучены путем измерения магнитной восприимчивости и намагниченности (рис. 7).

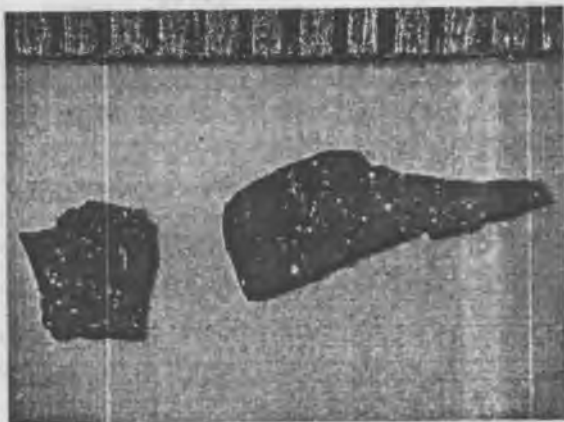


Рис. 5. Пластинчатые кристаллы  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  под микроскопом.

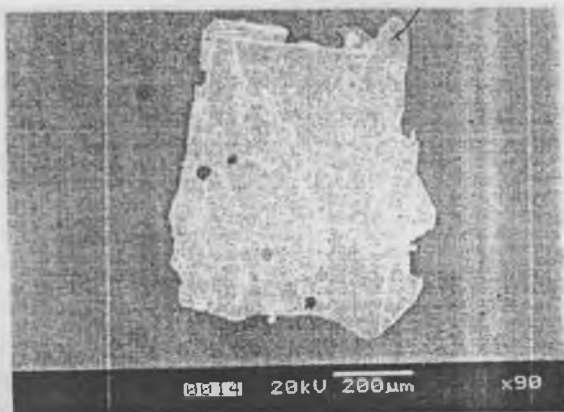


Рис. 6. Кристалл  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  (хорошо видны отверстия, проходящие сквозь пластинки, следы газовых включений).

$10^4 \chi (\text{cm}^3/\text{Vmol})$

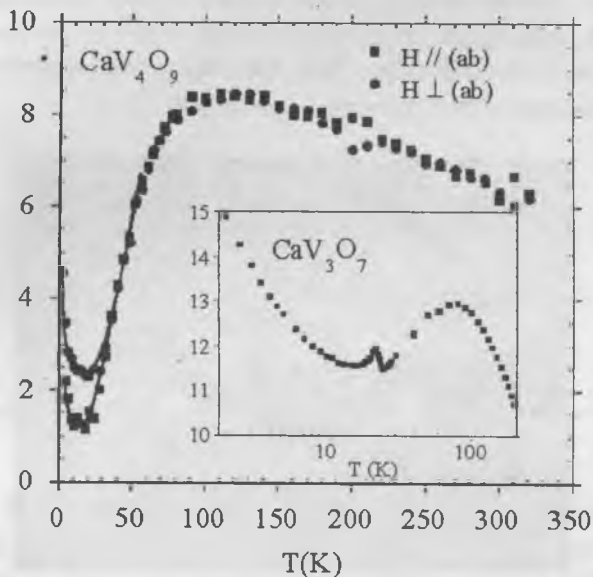


Рис. 7. Магнитная восприимчивость керамических образцов и монокристаллов с разной ориентацией по отношению к магнитному полю.

### Заключение

В работе рассмотрено фазообразование в системе  $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$  при различном давлении кислорода и в присутствии дополнительных элементов в шихте, таких как натрий. Построена диаграмма стабильности для  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  и  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ , изучена реакция  $\text{CaV}_3\text{O}_7 + \text{VO}_2 \rightleftharpoons \text{CaV}_4\text{O}_9$  при различных температурах и давлениях кислорода. Получены керамические и монокристаллические образцы  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  и  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  и изучены магнитные свойства.

Работа выполнена при частичной поддержке программ «Интеграция», РФФИ и «Университеты России».

1. P.Y. Zavalij and M.S. Whittingham, Acta Cryst. B 55 (1999) 627.
2. Guo Liu, J.E. Greedan. J. Solid State Chem. 103 (1993) 139.

# ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЕВО-СТРОНЦЕВЫХ КУПРАТОВ ЛЕДДЕРНОГО ТИПА

*В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас*

## Введение

Спин-леддерные структуры (несоразмерные фазы)  $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ , где  $M$  – щелочноземельный элемент, интенсивно изучаются последние годы и рассматриваются как промежуточные между одно- и двумерными спиновыми системами [1]. Структура несооразмерной фазы, обычно сокристаллизующейся с  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  (Bi-2212), описана впервые в 1989 году [2]. Выделение индивидуальных соединений со структурным типом  $LiCuO_2$  [3,4] позволило наглядно построить их из фрагментов структур  $MCu_2O_3$  ( $A$ ) и  $M_{1-x}CuO_2$  ( $B$ ), т.е.  $[MCu_2O_3]_m[M_{1-x}CuO_2]_n = mA_nB$  (рис.1). Это одна из наиболее сложных леддерных систем из-за многообразия возможных изоморфных замещений в катионной позиции  $M$ , сопровождающегося искажением структуры (без смены ее типа) и изменением свойств соединений. Среди них  $Cu^{2+}$ -спин-1/2 леддерные материалы представляет особый интерес как высокотемпературные сверхпроводники.

Из общей схемы условий получения Ca,Sr-купратов (рис.2) видно, что несооразмерные фазы могут быть синтезированы при нормальных условиях [5]. Однако, учитывая, что температура эвтектики в системе SrO-CuO превышает  $1000^\circ C$ , часто процесс проводится при повышенном давлении кислорода, что помогает предотвратить разложение  $4 CuO \rightleftharpoons 2Cu_2O + O_2 \uparrow$ . В настоящее время известно три подхода к синтезу кристаллического материала такого типа.

Хронологически первым, по-видимому, является метод охлаждения нестехиометрического расплава, используемого обычно для выращивания кристаллов Bi-2212, но перегретого выше  $1000^\circ C$  [2,6,7]. Приемы, предложенные авторами работы [8], ближе к твердофазному синтезу. Исходная шихта гомогенизировалась и отжигалась 4 дня на воздухе при  $950^\circ C$  с несколькими промежуточными перетираниями.

Полученная в результате многофазная смесь, которой авторы тем не менее приписывали единую формулу  $Sr_{0,4}Ca_{13,6}Cu_{24}O_z$ , на самом деле отвечает только валовому составу исходного материала. Затем этот спек нагревался до  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 часов в газовой атмосфере из 80%  $Ag$  и 20%  $O_2$  под давлением в  $2000 \text{ кг/см}^2$ . Достаточно широко используется и метод плавающей зоны (TSFZ) при избыточном давлении кислорода от 2 до 10 атмосфер [9]. Предварительно изготовленные керамические стержни соответствующего состава подвергались зонной плавке при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  и последующей перекристаллизации в печи с оптическим нагревом [10, 11]. В целом, анализ литературных данных свидетельствует о недостаточной воспроизводимости всех этих методов синтеза кристаллов щелочноземельных купратов.

В предлагаемой статье представлены результаты исследования условий синтеза монокристаллов  $[(Ca,Sr)_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$  с  $m/n = 0,7-1,0$  методом охлаждения раствора кристаллообразующих оксидов в расплаве  $Bi_2CuO_4-CuO$ . Раствор-расплавной кристаллизации было отдано предпочтение по той причине, что это позволяло варьировать температурный режим эксперимента и выращивать кристаллы как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ - модификаций несоразмерной фазы, избегая возможного фазового перехода при  $960^\circ\text{C}$  [12], а также сокристаллизации  $Bi-2212$  и  $Bi_2Sr_2CuO_x$  ( $Bi-2201$ ), что сильно затрудняло отделение от закристаллизованного расплава несоразмерных фаз по окончании эксперимента.

### Методика эксперимента

Для воспроизводимого получения монокристаллов сверхпроводящей  $\alpha$ -модификации был разработан способ выращивания из частично расплавленной шихты, названный "методом расплавленного пояса", схематически представленного на рис.3. По своей идее он близок к известному гарнисажному плавлению и выращиванию кристаллов из "холодного тигля". Распределение температуры, при отрицательном ее градиенте в печи, поддерживается таким образом, чтобы общее плавление шихты происходило лишь на заданном участке вблизи стенок корундового кристаллизационного контейнера, а в осталь-

ных частях из нее должен выплавляться только растворитель и стекать на дно тигля. Монокристаллы несоизмерных фаз формируются в относительно более холодной зоне, предположительно, по механизму роста вискеров.

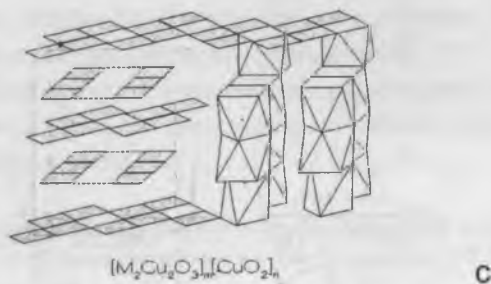
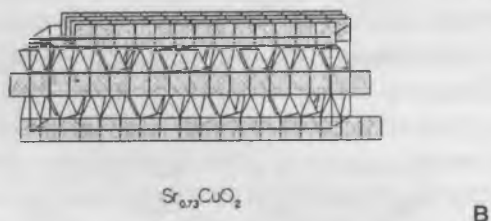
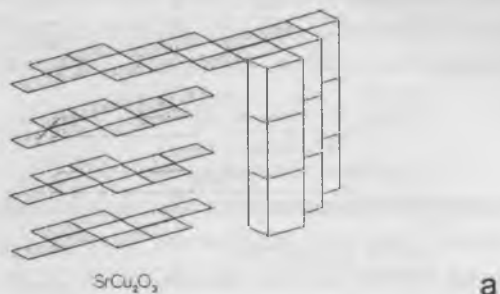


Рис. 1. Кристаллические структуры  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  (А),  $\text{Sr}_{0.73}\text{CuO}_2$  (В) и  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$  (С).

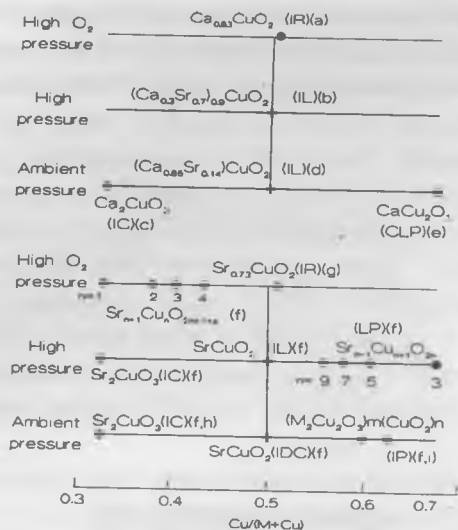


Рис. 2. Фазы, полученные в системе Ca(Sr)-Cu-O.

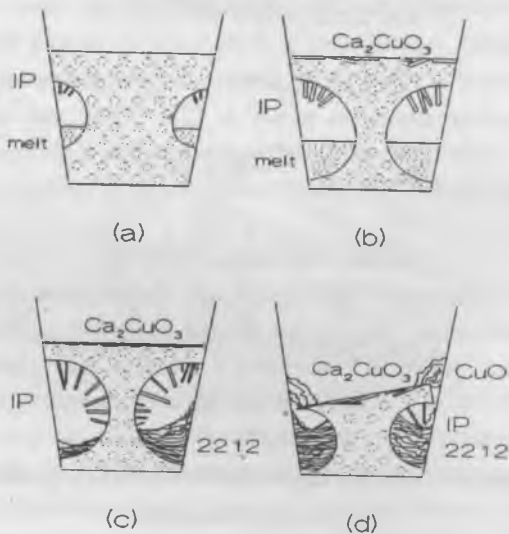


Рис. 3. Схема кристаллизации по методу "расплавленного пояса".

Эксперимент считается успешным, если не происходит полного плавления срединного стержня, поддерживающего верхнюю корку (рис. 3в). В этом случае на гранях кристаллов несоразмерных фаз видны только "капли" состава 2201, осаждающиеся из испаряющегося расплава на их относительно холодную поверхность. При неудачном исходе (рис. 3г), когда стержень плавится, кристаллы попадают в расплав - и после полного охлаждения на них наблюдается сплошная пленка 2212.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы 1, процесс кристаллизации прерывался при температурах  $T_{fin}$  закалкой или декантацией расплава, которая возможна выше 880°C. В таких экспериментах расплав обычно нагревался выше 1040°C. Кристаллы несоразмерной фазы (до 1 см длиной) формировались под кристаллической коркой Са-алюмината, образующиеся за счет частичного взаимодействия расплава с корундовым тиглем (рис. 4). Они представляли собой удлинённые призмы черного цвета (рис.5). Качество их было высоким, но они не обладали сверхпроводимостью. Попытка изменить соотношение Са/Sr в пользу кальция приводило к сокристаллизации несоразмерной фазы с  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , а увеличение концентрации CuO - к образованию, наряду с леддерными структурами, тенорита (рис.6). Наилучшие результаты по получению сверхпроводящих кристаллов были достигнуты при  $T_{max} = 930-950^\circ\text{C}$  и  $T_{fin} 812-820^\circ\text{C}$  (рис.7). Температурная зависимость сопротивления и данные по магнитной восприимчивости для сверхпроводящего образца N 1317 (табл.2) приведены на рис.8.

Таблица 1

Характеристика условий выращивания монокристаллов несоразмерных фаз и основные сокристаллизующиеся фазы по данным РФА и МРСА(\*)

Опыт N	Состав исходного расплава	$T_{max}$ (°C)	t (h)	V (°C/h)	$T_{fin}$ (°C)	Интерпретация дифракционной картины
1187*	1-1-0.9-3(+0.1 Y)	983	-	0.6	794	$(\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.7})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ + $\text{Pb}_{20}\text{Sr}_{11}(\text{Ca}, \text{Y})_3\text{Cu}_9\text{O}_x$
1314	2-3-2.85-4 (+0.15Y)	970	-	1.0	832	$\text{CuO} + \text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2 +$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SrBi}_2\text{O}_4$

Таблица 1 (окончание)

Опыт N	Состав исходного расплава	$T_{max}$ (°C)	$t$ (h)	$V$ (°C/h)	$T_{fin}$ (°C)	Интерпретация дифракционной картины
F17	3.6-3-2.9-4 (+0.4 Pb; 0.1 Y)	980	20	4.0	850	IP5/7+ ( $Sr_{0.45}Ca_{0.55}$ ) <sub>2</sub> ( $Bi_{0.18}Cu_{0.82}$ ) $O_{2.976}$
1366	3.6-4-2.96-6 (+0.4 Pb; 0.04 Y)	1048	-	2.0	887	$CaSrCu_3O_x$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ $Ca_4Bi_6O_{13}$
1369	3.6-4-2.96-6 (+0.4 Pb; 0.04 In)	1047	-	2.0	883	IP 7/10 + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1372	(559)	1042	-	1.0	883	IP 7/10 $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + CuO
1377	4-2-4-4	1040	-	4.0	885	$Ca_{1.9}Sr_{0.1}CuO_3$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1381	3.36-3-3-4 (+0.64 Pb)	1040	-	2.0	880	IP 7/10 + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + ( $Sr_{0.45}Ca_{0.55}$ ) <sub>2</sub> ( $Bi_{0.18}Cu_{0.82}$ ) $O_{2.976}$
1382	3.36-3-3-4 (+0.64 Pb)	1100	-	4.0	400	IP 5/7 + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + $Cu_2O$
1386	2.01.5-1.5-3	1037	-	20.0	25	$Bi_2(Bi_{0.15}Sr_{0.85})_2CuO_6$ + $Ca_4SrBi_6O_{14}$ + $Bi_2O_3$ + $Sr_3Cu_2Bi_2O_8$
1396	3.2-3-3-6 (+0.8 Cd)	906	10	0.8	856	IP 7/10 + CuO + $Bi_{2.30}Sr_{1.70}CuO_x$ + $Bi_5Sr_7CuO_x$
1403	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	907	10	0.8	864	$CuO$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + $CaSrCu_3O_x$
1405	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	921	10	1.5	878	$CuO$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1409	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	923	10	0.2	898	$CuO$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1412	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	898	-	0.5- 1.2		IP 7/10 + CuO + $Bi_{10}Sr_{10}Cu_5O_{29}$
1416	4-3-2.9-6 (+0.1 Y)	922	12	1.0	880	IP 5/7 + $Sr_{9+x}Cu_5Bi_{11-x}O_z$ + $Bi_2CuO_4$
1417	3-2-1.9-6 (+0.1 Y)	922	-	0.6	881	$CuO$ + $Bi_{2.15}Sr_{1.92}Ca_{0.75}Cu_2O_8$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1424	3.2-3-3-6 (+0.8 Cd)	861	-	4.0	795	IP 5/7 + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + $Bi_{1.95}Sr_{1.84}Ca_{1.23}Cu_{1.88}O_8$
1031*	4-3-2-2.8-4	930	-	4.0	812	IP + Bi-2201
1427*	4-3-2-2.8-4	930	-	4.0	812	IP + (Ca,Sr) <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>
1435*	4-3-3-4	930	-	4.0	812	IP + Bi-2212
1436	4-3-2-2.8-4	932	-	1.0	804	$Bi_{1.95}Sr_{1.84}Ca_{1.23}Cu_{1.88}O_8$ + $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$ + $Sr_6Bi_2O_9$



Рис. 4 Монокристаллы несоизмерной фазы на корке из Са-алюмината.



Рис. 5. Кристаллы несоизмерной фазы (опыт 1298, табл.2).

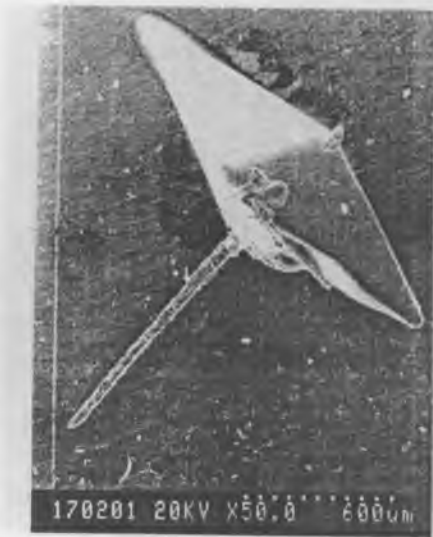


Рис. 6. Срастание кристаллов несоизмерной фазы с теноритом ( $\text{CuO}$ ).

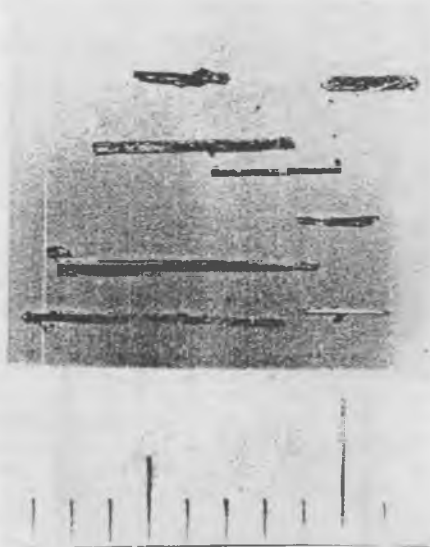
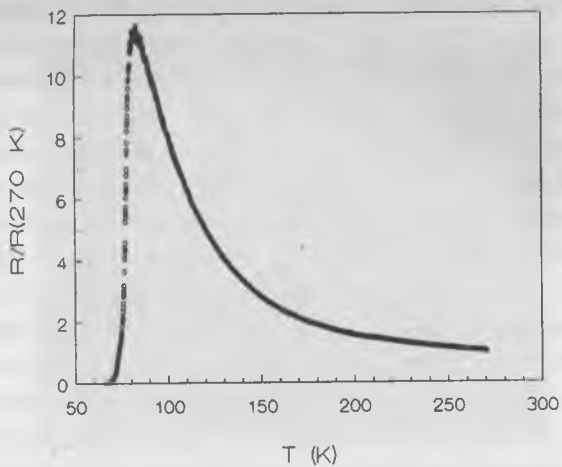
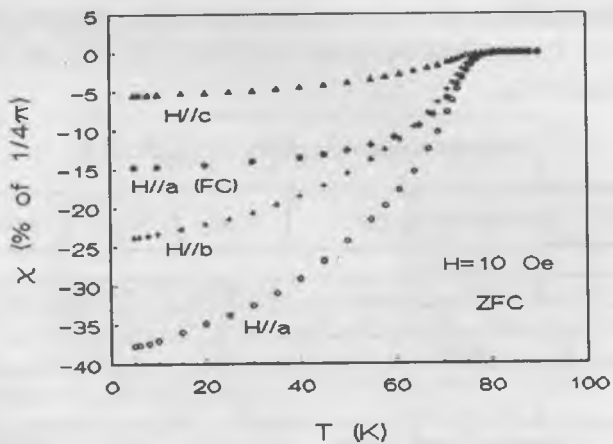


Рис. 7. Сверхпроводящие кристаллы несоизмерной фазы.



(a)



(b)

Рис. 8. Температурная зависимость сопротивления (а) и магнитной восприимчивости сверхпроводящего кристалла (N 1317).

В случае окончания эксперимента ниже 820°C на кристаллах наблюдалась пленка 2212 (рис.9), которая легко идентифицировалась по нетипичным для  $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$  оптическим характеристикам. Так, на "as-grown" кристалле (N 800) (табл.2) наблюдалось два рефлекса в области  $2\theta=29^\circ$  и  $2\theta=31^\circ$  (рис.10). Второй из них относится к отражению 4-ого порядка от плоскости  $\{100\}$ , показывая, что поверхность кристалла параллельна  $(bc)$ , в то время как первый соответствует межплоскостному расстоянию 30.5 Å и согласуется с параметром  $c$  для Bi-2212. После удаления полировкой поверхностного слоя ~1 мкм, картина значительно изменялась: (а) рефлексы от фазы Bi-2212 исчезали; (б) интенсивность рефлексов, соответствующих  $a$ -параметру  $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$  возрастала в несколько раз; (в) появлялись дополнительные отражения, указывавшие на разориентацию блоков ~0.3-0.4°, что свидетельствовало о полном удалении поверхностной пленки. Соответствующие изменения отмечались и в оптическом спектре (рис. 11). Диэлектрическая функция для "as-grown" образца N 800 представлена комплексным вкладом двух компонент  $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$  [13] и Bi-2212 [14]. Спектр отполированного образца подобен обычному для  $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ .

Таблица 2  
Состав монокристаллов  $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$

N опыта	Химический состав	a (Å)	b (Å)	c (Å)	T <sub>c</sub> (K)
<i>m/n=1/1</i>		<i>Fmmm</i>			
1031	$(Sr_{0.49}Ca_{0.48}Bi_{0.03})_2Cu_{3.38}O_{5.98}$	11.360(4)	12.906(6)	3.9067(8)	87 K
1369	$(Ca_{0.96}Sr_{0.99}Bi_{0.05})(Cu_{4.53}Al_{0.17})O_6$	11.393(5)	13.042(5)	3.9137(9)	н/с
<i>m/n=5/7</i>		<i>F222</i>			
1317	$(Sr_{3.5}Y_{0.1}Ca_{5.9}Al_{0.1}Bi_{0.3}Pb_{0.1})(Cu_{15.1})O_{29}$	11.319(2)	12.763(2)	19.49(1)	80 K
800	$(Ca_{4.86}Sr_{4.42}Bi_{0.05})Cu_{17}O_{29}$	11.349(7)	12.896(5)	19.49(3)	84 K
1098	$(Ca_{5.84}Sr_{4.02}Bi_{0.14})Cu_{15.84}O_{29}$	11.346(1)	12.809(3)	19.52(1)	82 K
1380	$(Ca_{5.03}Sr_{3.48}Bi_{0.31})Cu_{16}O_{29}$	5/7			80K
1298	$(Sr_{6.1}Y_{0.4}Ca_{3.3}Bi_{0.1}Pb_{0.1})Cu_{16.4}O_{29}$	11.346(3)	12.996(3)	19.586(9)	н/с
1366	$(Sr_{5.35}Ca_{3.7}Bi_{0.3}Y_{0.21}Al_{0.1})Cu_{17}O_{29}$	5/7			н/с
1382	$(Ca_{5.4}Sr_{2.43}Bi_{0.46})(Cu_{16.57}Al_{0.43})O_{29}$	5/7			н/с

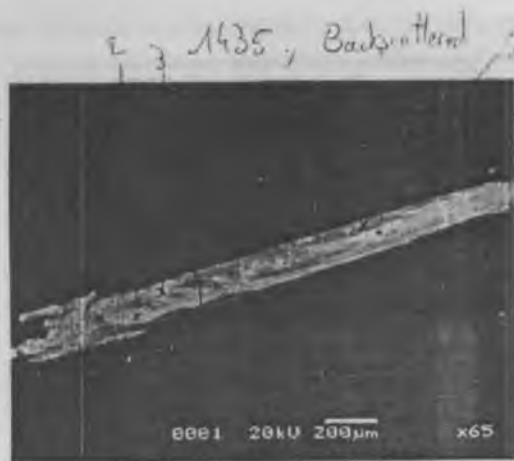


Рис. 9. Пленка 2212 на монокристалле из опыта 1435 (снимок в обратных электронах):

т.1  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$  т.2  $(\text{Ca}_{5.0}\text{Sr}_{4.8}\text{Bi}_{0.2})\text{Cu}_{16.7}\text{O}_{29}$  т.3  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$   
 т.4  $(\text{Ca}_{5.0}\text{Sr}_{4.9}\text{Bi}_{0.1})\text{Cu}_{16.6}\text{O}_{29}$  т.5  $(\text{Ca}_{5.1}\text{Sr}_{4.4}\text{Bi}_{0.4})\text{Cu}_{15.9}\text{I}_{29}$

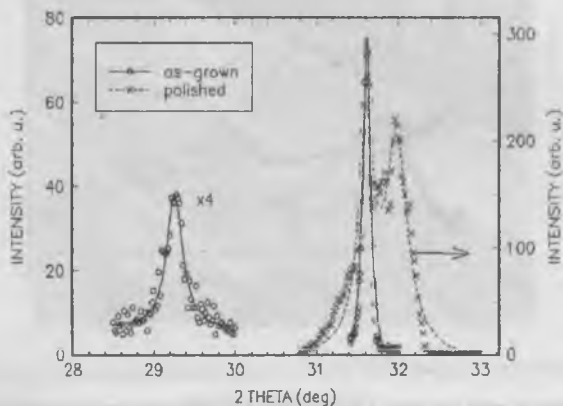


Рис. 10. Кривые качания для монокристаллического образца N 800 ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ): - "as-grown" - сплошная линия, кружки, - отполированная поверхности того же образца - пунктирная линия, крестики.

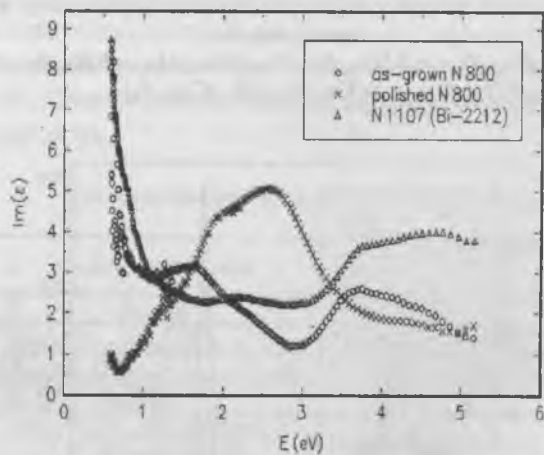
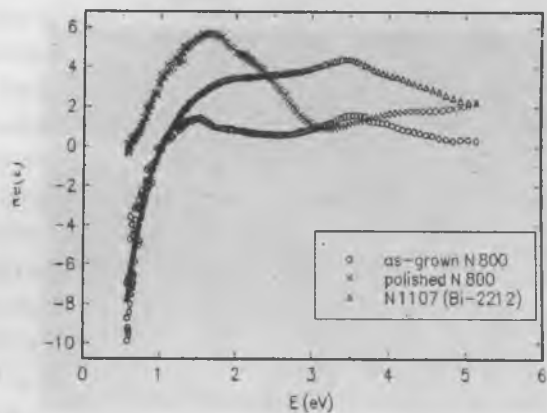


Рис. 11. Реальная (вверху) и мнимая (внизу) части диэлектрической функции для «as-grown» (кружки) и отполированного (крестики) образца N 800, а также сверхпроводящего кристалла N 1107 (треугольники) Bi-2212-фазы ( $T_c=82\text{K}$ ).

При более высоких температурах на поверхности кристаллов несоизмеримых фаз осаждались и застывали капли состава 2201, легко удаляемые механическим способом после окончания эксперимента (рис.12).

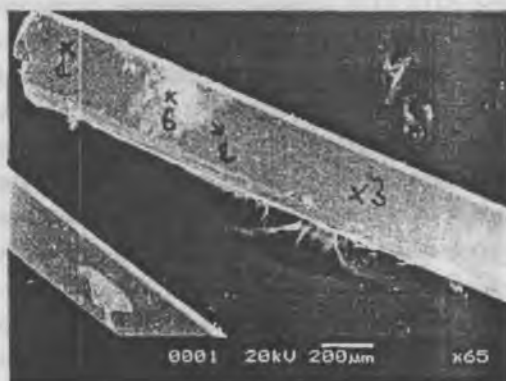
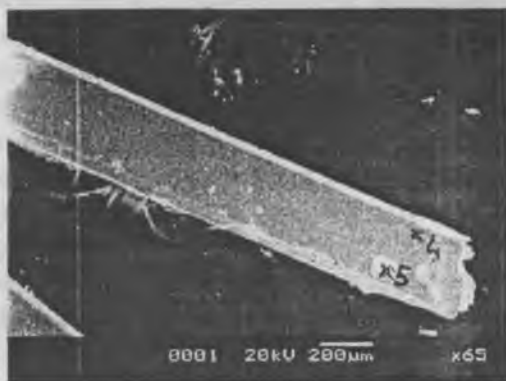


Рис. 12. Раскристаллизованные капли 2201 на поверхности монокристалла из опыта 1424:



Поскольку при получении всех сверхпроводящих монокристаллов температуры максимального нагрева исходной шихты не превышали  $960^{\circ}\text{C}$ , то можно полагать, что несверхпроводящие индивиды являются высокотемпературной  $\beta$ -модификацией, а сверхпроводимость исключительно связана с  $\alpha$ -формой несоразмерной фазы. Переход  $\alpha \Rightarrow \beta$ , по-видимому, является необратимым.

Общими проблемами основных двух методов (с использованием флюса и плавающей зоны) выращивания монокристаллов  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$  являются последовательность фазообразования и величина областей метастабильности, позволяющая поддерживать их кристаллизацию при изменяющихся концентрационных условиях. Вопрос о первоочередности кристаллообразования, в частности, о возможности сокристаллизации несоразмерной фазы и известного высокотемпературного сверхпроводника Bi-2212 оставался открытым до тех пор, пока не стало очевидным, что этот процесс зависит от состава расплава и скорости охлаждения. При раскристаллизации стекол (например, при мгновенной закалке расплава), фаза  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  формируется позже, чем 2212 [15]. Однако снижение скорости охлаждения приводило к первичной кристаллизации  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  по отношению к 2212: хорошо оформленные игольчатые кристаллы несоразмерной фазы наблюдались в мелкокристаллической керамике состава 2212 [16]. Следовательно, необходимо учитывать кинетику кристаллизации, что в настоящее время возможно только на качественном уровне в связи со сложностью исследуемой системы. Соответственно и эксперименты по выращиванию кристаллов требуют особенно тщательного соблюдения температурно-концентрационных режимов. Однозначно можно говорить, таким образом, о последовательности кристаллизации и областях метастабильности фаз только для конкретного состава расплава и фиксированного температурного режима. В результате, общие проблемы немедленно превращаются в частные вследствие ограниченной возможности для метода плавающей зоны менять состав расплава и скорости роста в таких же широких пределах, как при кристаллизации из нестехиометрических расплавов. Например, нельзя вводить в расплав оксид висмута, поскольку из-за его высокой летучести и агрессивности

корродирует поверхность отражающих сфер печи с оптическим нагревом. В этом случае необходимо и строгое соответствие между скоростью роста, скоростями вращения кристалла и керамического стержня, а также составом расплава с ощутимой вязкостью, так как при безтигельной плавке слой расплава между кристаллом и керамикой должен удерживаться силами поверхностного натяжения. Преимуществом такой кристаллизации является большая скорость роста. Однако при высокой вязкости это не способствует формированию однофазного качественного кристалла, тем более, когда речь идет об инконгруэнтно плавящемся соединении.

При выращивании кристаллов из раствора в расплаве  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-CuO}$  методом охлаждения сложнее избежать сокристаллизации  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$  с  $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$  (структурный тип  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ), пределы устойчивости которого в этой системе чрезвычайно близки к несоответствующей фазе [16]. Существенным оказывается соотношение  $\text{Ca/Sr}$  в расплаве: с его повышением образуется соединение со структурным типом  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , зачастую в виде включений в кристаллах в  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ .

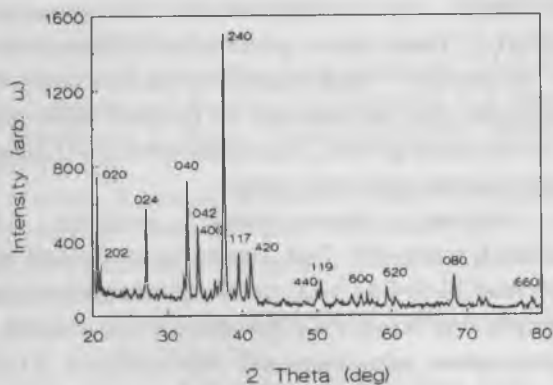
В этой связи в качестве примера был проанализирован срез кристалла несоответствующей фазы в виде удлиненной призмы, образовавшегося в полости такого раствора-расплава (правда, с небольшой добавкой  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) прикрепленного одним концом к исходной матрице. Его состав у конца соответствовал отношению катионов  $(\text{Ca,Sr})\text{:Cu}\text{:Bi} = 1\text{:}1\text{:}1$ , причем количество  $\text{Ca}$  почти втрое превышало содержание  $\text{Sr}$  (при  $\text{Ca/Sr}=2\text{:}1$  в расплаве). Подобное соотношение позволяло предположить разные варианты структуры: (1)  $(\text{Ca,Sr,Bi})_2\text{CuO}_3$  – структурный тип  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , (2)  $(\text{Bi,Ca,Sr})_2\text{CuO}_4$  – структурный тип  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  и (3)  $(\text{Ca,Sr})(\text{Cu,Bi})_2\text{O}_3$  – структурный тип  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ . Последнее соединение образуется только при повышенном давлении кислорода. Конечно, допустима диссоциация  $\text{CuO}$  по схеме  $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ , но поскольку эксперименты проводились в атмосфере воздуха, то трудно предположить, что весь выделяющийся в процессе реакции кислород остается в зоне кристаллизации. Имеются все основания для синтеза купрата висмута  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  в среде с избытком висмута и меди, однако структура

его весьма специфична, чтобы допустить существенные замещения висмута на кальций и стронций. Поэтому наиболее вероятным представляется образование структурного типа  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  с весьма экзотическим количеством висмута. Примеры существования подобных фаз описаны для системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [17], причем структуры  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  и  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$  имеют общий строительный элемент - цепочку из Cu-O квадратов. Далее состав кристалла постепенно приближался к  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ . В нем появляется около 2% Y (при среднем для кристаллов в этом эксперименте - 1%), выравниваются концентрации Ca, Sr - их отношение становится равным 1.8-2 (при среднем 1.7).

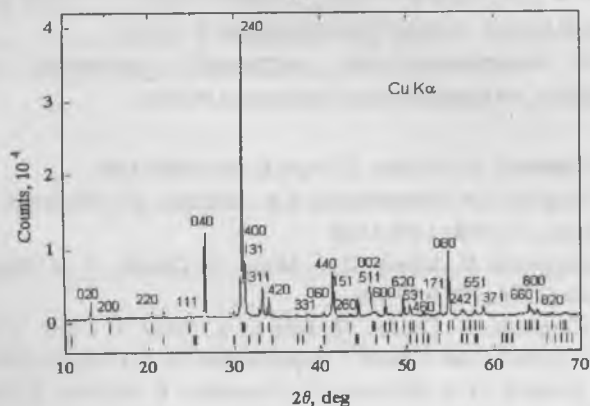
Получить более полное представление об особенностях роста монокристаллов  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$  удалось из анализа дифрактограмм образцов, полученных методом плавающей зоны (рис.13) из керамических стержней с исходными составами  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (рис.13а) и  $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (рис.13б) с добавлением оксида меди непосредственно в зону кристаллизации при давлении кислорода 2 атм. Структурный анализ по методу Ритвельда показал, что в первом случае перекристаллизованный образец состоял из двух фаз: (1)  $[\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3][\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_{2+\gamma}]$ ,  $a=11.473$ ,  $b=13.406$ ,  $c=3.944$  А, Fmmm и (2)  $\text{SrCuO}_2$ ,  $a=3.571$ ,  $b=16.329$ ,  $c=3.912$  А, Cmc. Второй стержень был практически однофазным. Включения, предположительно  $\text{SrCuO}_2$  и  $\text{CuO}$ , дают несколько слабых рефлексов, не позволяющих определить параметры решетки. Однако, как и в первом опыте, он не являлся "искомым"  $\text{M}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , а модификацией  $m/n=1$  -  $[(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y})_2\text{Cu}_2\text{O}_3][\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_{2-\gamma}]$  с  $a=11.320$ ,  $b=12.761$  и  $c=3.903$  А. Симметрия ячейки понижалась до Pmmm.

На основе полученных экспериментальных данных можно представить схему комплексообразования при кристаллизации фаз методом плавающей зоны и из нестехиометрического расплава. Исходная шихта  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  - не что иное как  $14\text{SrO}+24\text{CuO}$ . При нагревании взаимодействуют равные количества SrO и CuO по схеме  $14\text{SrO}+14\text{CuO}=14\text{SrCuO}_2$ , то есть образуется структурный тип с изолированными леддерными лентами. Под давлением может, конечно, формироваться и 2-х ножечный леддер  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ , но только частично,

из-за дефицита меди в расплаве. Затем  $\text{SrCuO}_2$  вступает в реакцию с остатками меди, в результате чего синтезируется  $[\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]$   $[\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_{2+\gamma}]$ , структура которого отличается от  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  только тем, что леддерные плоскости заполнены без вакансий через одну, а остальные - только наполовину, что фактически соответствует  $[\text{SrCu}_2\text{O}_3]$   $[\text{SrCuO}_{1.5}]$ .



а



б

Рис. 13. Дифрактограммы кристаллов, выращенных методом плавающей зоны.

В расплаве состава  $2\text{Bi}_2\text{O}_3+3\text{SrO}+3\text{CaO}+4\text{CuO}$  в первую очередь, вероятно, реагируют оксиды меди и висмута, в результате ленты  $\text{CuO}$  разрушаются, образуется  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  с изолированными квадратами  $\text{CuO}_4$  и повышается, таким образом, подвижность расплава. Следующие два этапа могут рассматриваться по аналогии с методом плавающей зоны: формируются  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  и  $[\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_3][\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_{2+\gamma}]$ . Однако изолированные комплексы  $\text{CuO}_4$  могут достраивать дефектные  $\text{Cu-O}$  ленты. В итоге получается одна из модификаций несоизмерной фазы  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ . Такая схема предполагает образование этой фазы как процесс “вторичного” комплексообразования в расплаве, который может происходить при выполнении по крайней мере двух условий: (1) в присутствии растворителя, разрыхляющего  $\text{Cu-O}$  цепочки оксида меди и (2) при высоких скоростях роста.

Таким образом, эксперименты показали, что фаза  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$  с  $m/n=5/7, 7/10\dots$  является вторичной при кристаллизации в системе  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ , т.е. не существует области концентраций, в которой она находится в равновесии с расплавом. Первичная же фаза представлена модификацией  $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3][\text{Cu}_{1-\delta}\text{O}_{2+\gamma}]$ . Высокотемпературной сверхпроводимостью обладает лишь низкотемпературная  $\alpha$ -форма, для выращивания монокристаллов которой разработан специальный метод - метод “расплавленного пояса”.

Работа выполнена при частичной поддержке программ «Интеграция», «Университеты России» и РФФИ.

1. *J.G.Bednorz, K.A.Muller. Z. Phys. B. 64 (1986) 189.*
2. *T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine. J.V. Waszczak, R.S. Roth. Mater. Res. Bull. 23 (1988) 1429-1438.*
3. *J. Karpinski, H. Schwer. G. I. Meijer, K. Conder, E. M. Kopnin and C. Rossel. Physica C 274 (1997) 99-106.*
4. *J. Karpinski, K. Conder, H. Schwer, J. Löhle, L. Lesne, C. Rossel. A. Morawski, A. Paszewin and T. Lada. J. Superconduct. 8, 4 (1995) 515-518.*
5. *L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Chenyshov, V. Rybakov, V. Maltsev, M. Baran. New aspects in the crystal chemistry of  $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ -type ( $M= \text{Ca, Sr, Y, Bi}$ ) cuprates. Acta Cryst.. A56, (2000) 149-156.*
6. *E.M. McCarron, M.A. Subramian, J.C. Calabrese, R.L. Harlow. Mater.*

Res. Bull. 23 (1988) 1355-1365.

7. *A.F.Jensen, F.K.Larsen, I.Johannsen, I.Cisarova, K.Maly, P.Coppens.* Acta Chem. Scand., 47 (1993) 1179-1189.

8. *M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto and H. Hayakawa.* Phys. Rev. B 57 1 (1998) 613-621.

9. *M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mōri and K. Kinoshita.* J. Phys. Soc. Jpn. 65, 9 (1996) 2764-2767.

10. *U. Ammerahl, G.Dhalenne, A.Revcolevschi, J.Berthon, H.Moudden.* J.Cryst.Growth 193 (1998) 55.

11. *U.Ammerahl, A.Revcolevschi.* J. Cryst. Growth 197 (1999) 825-832.

12. *Б. В. Слободин, А. А. Фотиев, А. С. Космынин, Г. Е. Штер, Н. К. Гаркушин, В. Л. Балашов и А. С. Трунин.* Сверхпроводимость: физика, химия, техника 3, 3 (1990) 523-526.

13. *G.-J.Babonas, L.Leonyuk, A.Galickas, A.Reza, L.Shvanskaya, L.Dapkus, V.Maltsev.* Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 496-501.

14. *G.-J.Babonas, R.Dagys, V.Kregždė, L.Leonyuk G.Pikinskas,* Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 671.

15. *W. Wong-Ng, Ch.K.Chiang, S.W.Freiman, L.P.Cook, M.D.Hill.* Amer. Ceram. Soc. Bull., 71, 8 (1992), 1261-1267.

16. *O.Cabeza, O.Barca, F.Miguelz.* J. of Low Temp. Phys. 107, 5-6 (1997) 503-509.

17. *Н.В.Подберезская, Р.Ф.Клевцова, Л.А.Глинская, А.В.Вировец, Л.П.Козеева, Л.И.Юданова, В.Е.Федоров, С.В.Борисов.* Известия Сибирского отделения АН СССР, сер. Химических наук, 1 (1990) 94-108.

# МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ . ИЗ РАСПЛАВА

*П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, А.М. Самарцев,  
В.В. Воронов., Т.Т. Басиев, В.В. Осико*

В системах, образованных фторидами редкоземельных элементов и бария, как и в других системах  $MF_2 - RF_3$ , где  $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$  образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ , в которых концентрация фторидов РЗЭ может превышать 50 мол % ( $x \leq 0.52$ ) [1,2]. В системах с фторидами цериевой группы ( $R = La-Tb$ ) на кривых плавления твердых растворов образуются максимумы. Монокристаллы этих твердых растворов, выращиваемые из расплава, обладают рядом интересных свойств. Возможность широкого изменения состава обуславливает возможность варьирования физических характеристик. В частности, эти материалы представляют интерес как твердые электролиты с высокой ионной проводимостью [3-5], сцинтилляторы [6,7], а также элементы лазеров, генерирующих в ИК - диапазоне. Применение кристаллов в оптике диктует необходимость получения монокристаллов высокого качества.

Одна из проблем при выращивании кристаллов твердых растворов флюоритовой структуры - образование характерной неоднородности типа ячеистой субструктуры. Это явление в твердых растворах  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  наблюдалось в работах [3,8-11].

Целью данной работы является исследование условий появления ячеистой субструктуры при выращивании монокристаллов и оценка коэффициентов диффузии катионов в расплаве.

## **Оценка условий устойчивости фронта кристаллизации**

Образование ячеистой субструктуры связывается с нарушением устойчивости фронта кристаллизации вследствие концентрационного

переохлаждения (т.н. морфологической неустойчивостью фронта кристаллизации) [12 -14]. Теория процесса детально разработана для случаев малой концентрации примеси с постоянными характеристиками кристалла и расплава, в частности, при постоянном значении коэффициента распределения. Однако, в данной работе мы имеем дело с широкими концентрационными областями твердых растворов и расплавов, из которых проводится выращивание.

Фторид бария, как и другие соединения со структурой флюорита, имеет малую теплоту плавления. Это связано с размытым фазовым переходом в решетке флюорита [15], заключающемся в разупорядочении анионной подрешетки при температурах выше  $T \approx 0.0090 T_0^{1.61}$ , где  $T_0$  - температура плавления [16]. Принимая для фторида бария теплоту плавления  $\Delta H = 5300 \pm 300$  кал/мол (среднее из данных [17,18]) и  $T_0 = 1628$  К (по нашим данным) получаем энтропию плавления  $\Delta S = 3.26$  кал/мол $\cdot$ К. Такая малая энтропия плавления, в соответствии с критерием Джексона [19], свидетельствует о нормальном механизме кристаллизации. Действительно, гранный рост не наблюдался при выращивании из расплава как фторида бария, так и твердых растворов на его основе.

Малая теплота плавления позволяет при обсуждении морфологической устойчивости фронта кристаллизации пренебречь процессом тепловыделения и рассматривать только массоперенос.

Рассмотрим в приближении Тиллера-Чалмерса (одномерная модель без учета теплоты кристаллизации, скачка плотности, вклада поверхностной энергии, анизотропии коэффициента распределения) случай направленной кристаллизации из расплава со скоростью  $R$  твердого раствора по нормальному механизму (рис.1). Концентрация твердого раствора не предполагается малой. Как причину потери устойчивости фронтом кристаллизации мы принимаем концентрационное переохлаждение, которое не возникает, если величина градиента температур у фронта кристаллизации  $G$  будет больше величины градиента равновесной температуры затвердевания  $T_L$

$$G = dT/dl \Big|_f > dT_L/dl \quad (1),$$

где индекс  $f$  обозначает фронт кристаллизации.

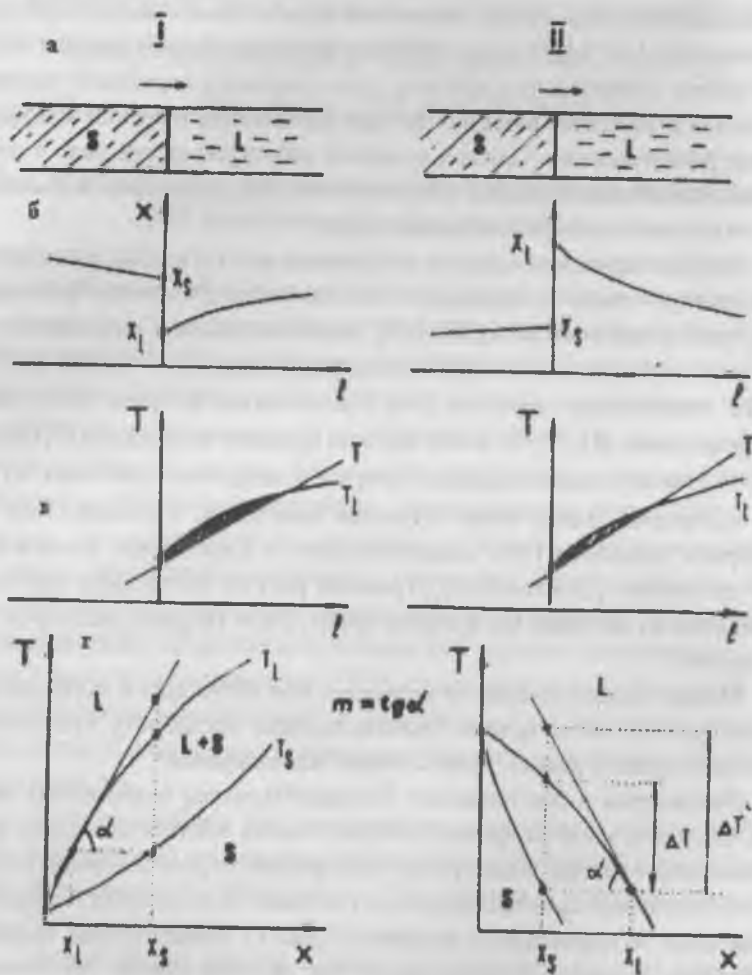


Рис. 1. Схемы направленной кристаллизации (а), распределения концентраций (б) и температур (с) на фронте кристаллизации, фазовых равновесий твердое (S) - жидкое (L) и расчета функции устойчивости  $F(x) = \Delta T' = (x_S - x_L) \operatorname{tg} \alpha'$  (д), для случаев  $k > 1$  (I) и  $k < 1$  (II).

Учитывая два процесса массопереноса - скачкообразное отеснение (при  $k < 1$ , рис. 1а) или поглощение (при  $k > 1$ , рис. 1б) второго компонента, а также его диффузию в объем (рис. 1а) или из объема (рис. 1б) расплава, получаем уравнение материального баланса

$$R(x_S - x_L) = -D \, dx/dl \quad (2),$$

где  $x$  - концентрация,  $D$  - коэффициент взаимодиффузии, индексы  $S$  и  $L$  относятся к концентрации кристалла и расплава на фронте кристаллизации.

Из (1) и (2), учитывая соотношения

$$dT_L/dl = (dT_L/dx)(dx/dl) = m(dx/dl) \quad (3),$$

где  $m$  - тангенс угла наклона линии ликвидуса, получаем критерий устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению

$$GR/D > m \, \Delta x \quad (4),$$

где  $\Delta x = x_S - x_L$  - скачок концентрации на фронте кристаллизации.

Правая часть неравенства (4),  $F(x) = m \, \Delta x$ , была названа [20-22] функцией устойчивости. Если процесс кристаллизации близок к квазиравновесному, то эту функцию можно рассчитать из фазовой диаграммы. Способ построения функции устойчивости из фазовой диаграммы указан на рис. 1г. Для каждой конкретной концентрации в кристалле функция устойчивости рассчитывается как  $F(x) = \Delta T' = \Delta x \, \text{tg} \alpha$ . Функция устойчивости  $F(x)$  имеет размерность температуры, неотрицательна (обращается в ноль в точках чистых компонентов и в точках конгруэнтного плавления твердых растворов - минимумах и максимумах). Физический смысл функции устойчивости заключается в том, что, когда фигуративная точка процесса кристаллизации, описываемая величинами  $R$ ,  $D$ ,  $G$ ,  $x_S$ , находится выше кривой  $F(x)$ , концентрационное переохлаждение отсутствует, ниже кривой - переохлаждение имеет место и плоский фронт кристаллизации неустойчив.

Выражение (4) является расширением на область больших концентраций и нестационарных процессов хорошо известного критерия устойчивости Тиллера-Чалмерса

$$G/R > -m(1-k)x_0/kD \quad (5),$$

где  $x_0$  - концентрация примеси вдали от фронта кристаллизации.

Оценим возможность пренебрежения теплопереносом при рассмотрении процессов выращивания твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ . Согласно критерию Секерки [13,23], поправка, которую необходимо добавить к параметру  $G/R$  в критерии устойчивости, составляет  $\theta = \Delta H \rho_L / 2K_L$ , где  $\rho_L$  - плотность расплава,  $K_L$  - теплопроводность расплава. Используя данные работ [24,25], согласно которым для фтористого бария при температуре плавления  $\rho_L = 4,14 \text{ г/см}^3$ ,  $K_L = 0.705 \cdot 10^{-2} \text{ кал/сек.см.град}$  (взята эффективная теплопроводность с учетом лучистого теплообмена) получаем  $\theta = 0.93 \cdot 10^4 \text{ град/сек.см}^2$ . Для типичных значений  $G = 70 \text{ град/см}$ ,  $R = 10 \text{ мм/час}$  получаем  $G/R = 2.5 \cdot 10^5 \text{ град/сек.см}^2$ , т.е. поправкой  $\theta$  действительно можно пренебречь.

Фазовые диаграммы систем  $BaF_2 - RF_3$  систематически изучены в работе [1,2]. В этом исследовании предприняты необходимые меры предосторожности против гидролиза. При изучении фазовых равновесий использован специальный дозатор, позволяющий изменять состав анализируемого вещества без вывода установки из рабочего режима, что позволило примерно вдвое улучшить воспроизводимость результатов эксперимента. Графические расчеты функций устойчивости были проведены в работах [9-11].

В данной работе нами был предпринят пересчет функций устойчивости. Это вызвано следующими причинами. Для расчета функций устойчивости необходимо знание кривых ликвидуса и солидуса для соответствующих твердых растворов. Корректность данных по кривым ликвидуса была подтверждена расчетами коэффициентов распределения [26] методом модифицированной криоскопии по уравнению Вант-Гоффа

$$m = \left( \frac{dT}{dx_L} \right)_{x=0} = \frac{RT_0^2}{\Delta H} (k-1) \quad (6),$$

где  $m$  - тангенс наклона ликвидуса,  $\Delta H$  - энтальпия плавления,  $T_0$  - температура плавления матрицы. Обработка данных по кривой ликвидуса в виде полиномов дает непосредственно величину  $m$ . Было показано хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными как методами классической криоскопии [17], так и при исследо-

вании распределения примесных компонентов, вводимых в виде радиоактивных индикаторов, при экстраполяции скорости кристаллизации к нулю [27]. Это является также свидетельством установления фазовых равновесий при направленной кристаллизации расплавов и корректности использования фазовых диаграмм для описания этих процессов.

Сложнее обстоит дело с кривыми солидуса. Во-первых, хорошо известен эффект неравновесной кристаллизации расплавов твердых растворов вследствие медленной (при реальных скоростях охлаждения в методике ДТА – пренебрежимо малой) диффузии компонентов в твердом состоянии [28]. Этот эффект приводит к занижению температур солидуса и опусканию соответствующих кривых. В частности, в работе [29], в которой корректно определены температуры ликвидуса для системы  $BaF_2-LaF_3$ , температуры солидуса существенно занижены даже по сравнению с работой [1,2]. С другой стороны, в области высоких концентраций интервал плавления твердых растворов становится очень велик, достигая 200-300 К. При этом температура начала плавления, определяемая по началу отклонения кривой ДТА от нулевой линии [30], может быть фиксирована с большой ошибкой. Это дает эффект завышения температуры солидуса. Наложение этих двух факторов приводит к тому, что кажущиеся величины коэффициентов распределения, рассчитываемые из фазовых диаграмм, сложным (в некоторых случаях немонотонным) образом зависят от концентрации.

Таким образом, в данной работе мы осуществили пересчет функций устойчивости из данных [1,2] по фазовым диаграммам, задавая монотонными концентрационными зависимостями коэффициентов распределения. Эти зависимости определяли, задавая значения коэффициента распределения в наиболее надежных точках:  $k_0$ ,  $k = 1$  в точке максимума (если он существует) и для максимально насыщенного твердого раствора, соответствующего неинвариантному трехфазному равновесию (эвтектического или перитектического типа). Сравнивая рассчитанные функции устойчивости с экспериментальными данными по наличию ячеистой субструктуры в кристаллах были оценены коэффициенты диффузии катионов в расплаве.

### Система $BaF_2-CeF_3$

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис.2а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени.

$$T_l = 1318.4x^3 - 2193.1x^2 + 829.58x + 1355 \quad (7)$$

Температура в уравнении (7) и ниже приведена в градусах Цельсия.

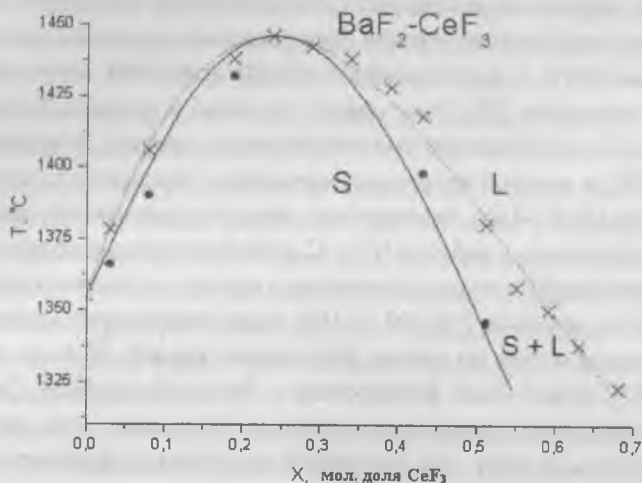


Рис.2а

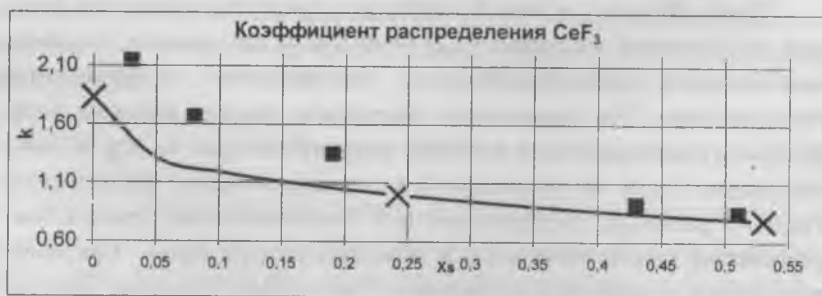


Рис. 26



Рис. 2в

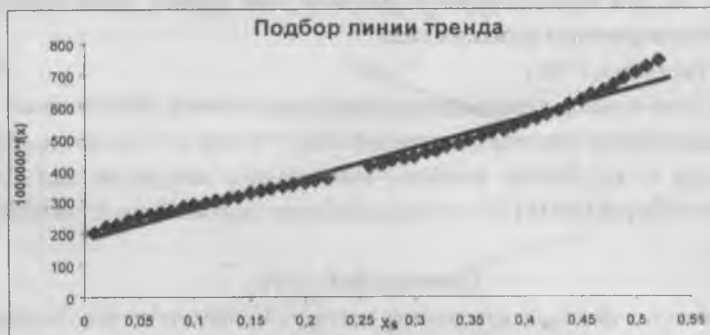


Рис. 2г

Рис. 2. Фазовая диаграмма система  $\text{BaF}_2\text{-CeF}_3$  по данным [1,2] (а,  $\bullet$ -солидус,  $\blacksquare$ -ликвидус), концентрационная зависимость коэффициента распределения  $\text{CeF}_3$  (б  $x_0$ -исходные расчетные точки,  $-$  -экспериментальные данные, полученные из фазовой диаграммы), соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$  (в), подбор аппроксимирующей функции  $f(x)$  (г).

На кривых плавления имеется максимум, соответствующий, согласно этому уравнению, составу  $x_0=0.242$ . Исходя из уравнения (7), расчет по уравнению (6) дает величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0=1.83$ . Для оценки концентрационной зависимости коэффициента распределения использовали величины  $k_0=1.83$ ,  $k=1.00$  при  $x=x_0$  и  $k=0.84$  при температуре эвтектики. С использованием этих величин получено уравнение

$$k=1.83-1.27x_s^{0.30} \quad (8).$$

где  $x_s$ -концентрация солидуса. Концентрационная зависимость коэффициента распределения  $CeF_3$  приведена на рис.26. Из рисунка видно, что на экспериментально построенной диаграмме действительно имел эффект занижения кривой солидуса, что проявляется в отклонении экспериментальных величин  $k$  от расчетной кривой в области небольших концентраций  $CeF_3$ . Исходя из уравнений 7 и 8 рассчитана кривая солидуса приведенная на рис. 2а. Комбинируя уравнения 7 и 8, мы рассчитали функцию устойчивости, общий вид которой приведен на рис.2в. Для аналитического описания этой кривой была подобрана аппроксимирующая функция вида

$$F(x)=x(x-x_0)^2/f(x) \quad (9).$$

Такой подбор аппроксимирующего выражения обеспечивает точное выполнение граничных условий:  $F(x) = 0$  при  $x = 0$  и  $x = x_0$ ,  $f(x) = 0$  при  $x = x_0$ . Расчет методом наименьших квадратов дал  $f(x) = 0.00095825x_s + 0.00018137$  с коэффициентом корреляции  $R^2=0.9786$  см. рис. 2г.

### Система $BaF_2-DyF_3$

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис.3а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени

$$T_L=1401,5x^3 - 1598.0x^2 - 72.662x + 1355 \quad (10).$$

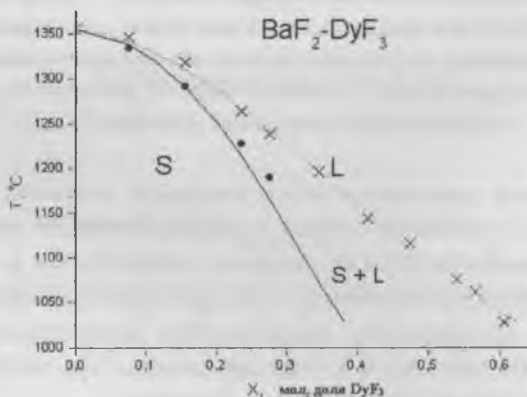


Рис. 3а

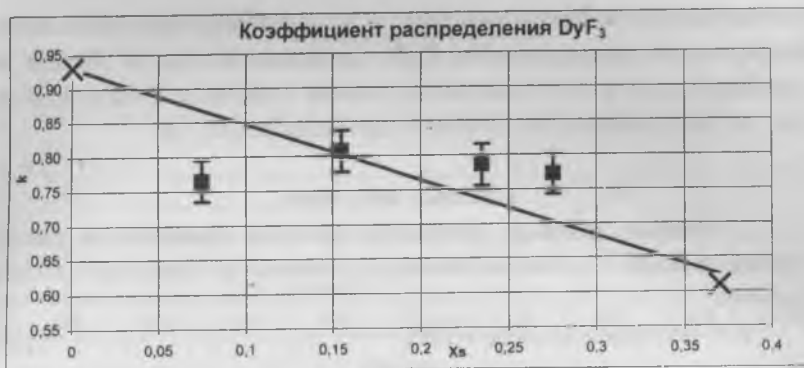


Рис. 3б

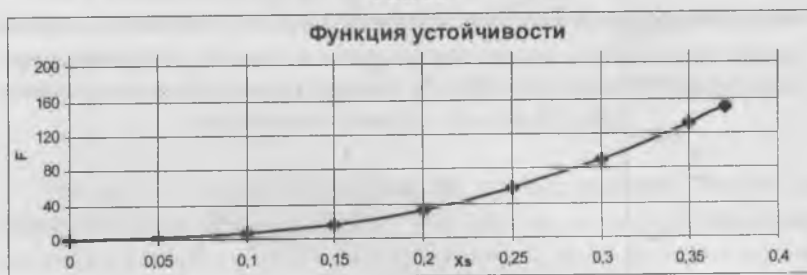


Рис. 3в

Рис. 3. Фазовая диаграмма система  $\text{BaF}_2\text{-DyF}_3$  по данным [1,2] (а,  $\bullet$ -солидус,  $\times$ -ликвидус), концентрационная зависимость коэффициента распределения  $\text{DyF}_3$  (б  $\times$ -исходные расчетные точки,  $\square$ -экспериментальные данные), соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{F}_{2+x}$  (в).

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. Исходя из уравнения (10) расчет по уравнению (6) дает величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0=0.93$ . Мы задавались простейшей линейной зависимостью коэффициента распределения от концентрации.

$$k=0.93-0,8246x_s \quad (11).$$

Для определения ее. помимо  $k_0=0.93$  использовали величину  $k$  для предельно насыщенного твердого раствора, участвующего в трех-

фазном перитектическом равновесии. Концентрационная зависимость коэффициента реаспределения  $DyF_3$  приведена на рис.36. Исходя из уравнений (10) и (11), рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 3а. Вид функции устойчивости приведен на рис. 3в.

### Система $BaF_2$ - $HoF_3$

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис.4а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом второй степени.

$$T_L = -857.72x^2 - 16.372x + 1355 \quad (12)$$

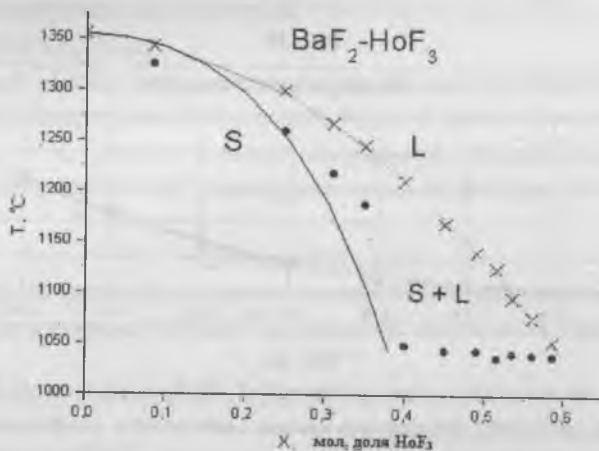


Рис. 4а

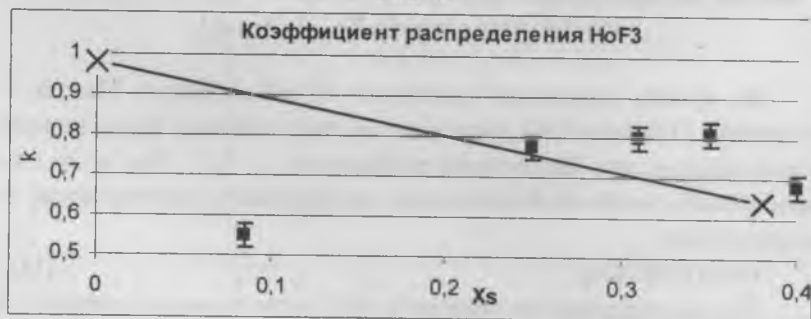


Рис. 4б



Рис. 4в

Рис. 4. Фазовая диаграмма система ВаF<sub>2</sub>-НoF<sub>3</sub> по данным [1,2] (а, •-солидус, x-ликвидус), концентрационная зависимость коэффициента распределения НoF<sub>3</sub> (б x-исходные расчетные точки, - экспериментальные данные), соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора Ва<sub>1-x</sub>Нo<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (в).

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. Расчет по уравнению (6) с использованием (12) дает величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0=0.98$ . Концентрационная зависимость коэффициента распределения задавалась аналогично системе ВаF<sub>2</sub>-DуF<sub>3</sub>.

$$k=0.98-0,8947x_s \quad (13),$$

см. рис. 4б. Исходя из уравнений (12) и (13), рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 4а. Вид функции устойчивости приведен на рис. 4в.

#### Система ВаF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub>

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис. 5а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом второй степени.

$$T_L = -893.13x^2 - 191.25x + 1355 \quad (14)$$

Максимумов на кривых плавления нет. Исходя из уравнения (14) расчет по уравнению (6) дает величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении  $k_0=0.81$ . Концентрационная зависимость коэффициента распределения (рис. 5б) задавалась аналогично системе

BaF<sub>2</sub>-DyF<sub>3</sub>.

$$k=0.81-0,4179x_s \quad (15).$$

(15).

Исходя из уравнений (14) и (15), рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 5а. Вид функции устойчивости приведен на рис.5в.

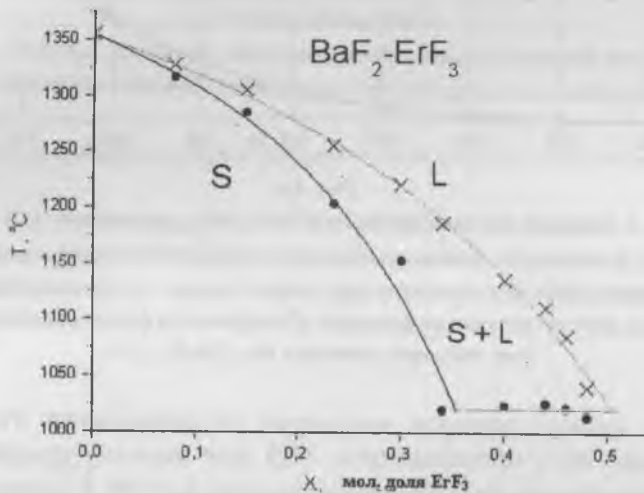


Рис. 5а

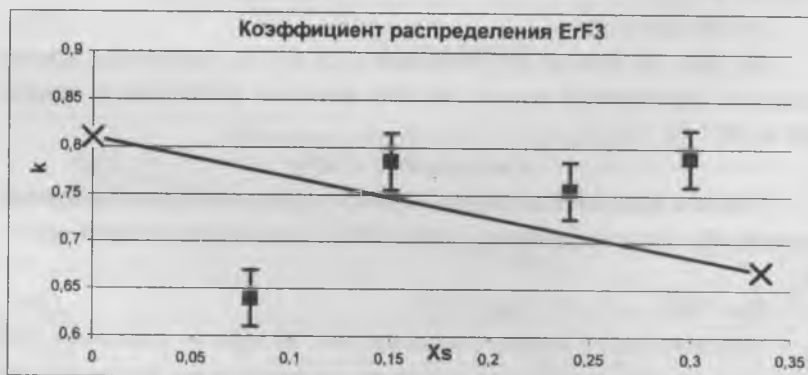


Рис. 5б



Рис. 5в

Рис. 5. Фазовая диаграмма система  $BaF_2-ErF_3$  по данным [1,2] (а, о-солидус, х-ликвидус), концентрационная зависимость коэффициента распределения  $ErF_3$  (б х-исходные расчетные точки, - экспериментальные данные), соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора  $Ba_{1-x}Er_xF_{2+x}$  (в).

#### Экспериментальная часть.

Выращивание монокристаллов проводилось методом Бриджмена в вакуумируемой камере с использованием графитовых многоканальных тиглей и графитовых нагревателей сопротивления. Один из вариантов конструкции теплового узла и характеристики теплового поля приведены на рис. 6. Выращивание проводили во фторирующей атмосфере, в качестве которой использовали газообразный  $CF_4$  (давление ~ 0,1 атм). Исходные реактивы высокой чистоты предварительно также переплавляли в атмосфере  $CF_4$ .

После выращивания кристаллы подвергали шлифовке и полировке. Фотографирование ячеистой субструктуры проводили под микроскопом в проходящем свете. Примеры ячеистой субструктуры приведены на рис. 7.

Для оценки коэффициентов диффузии в расплаве использовали метод концентрационных серий кристаллов, выращенных в идентичных условиях в одном многоячеистом тигле. Реальный состав кристаллов уточняли по величинам параметров решетки для твердых растворов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  [32]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрак-

тометре ДРОН-2, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , с вторичным кристаллом монокристаллического графита.

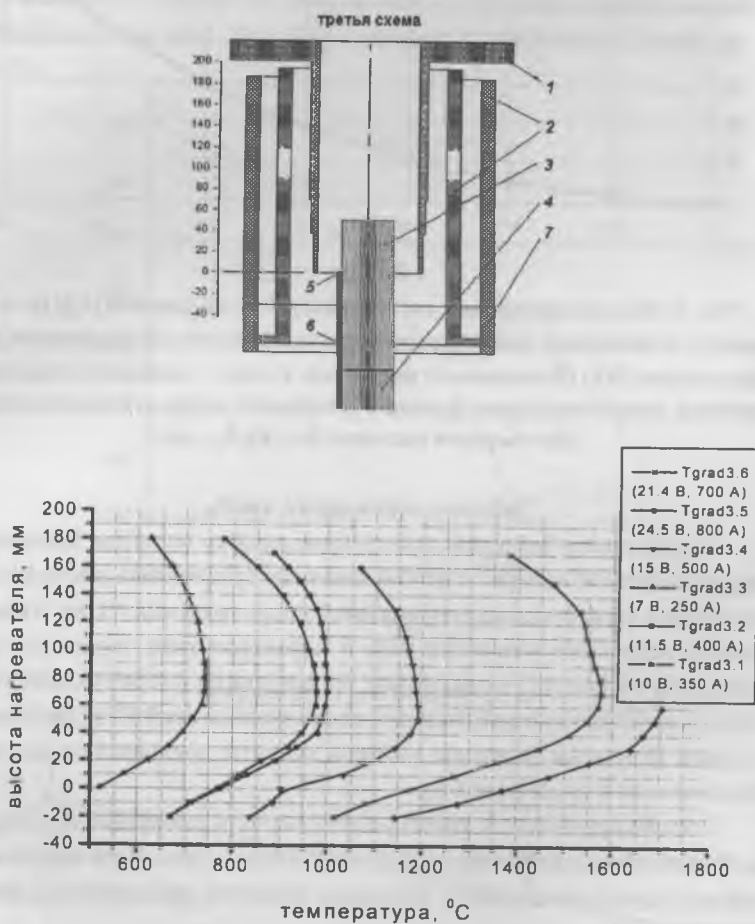


Рис. 6. Схема теплового узла (а) (1 - нагреватель, 2 - тепловые кольцевые экраны, 3 - тигель, 4 - подставка тигля, 5 - термомпара, 6 - соломка, 7 - подставка экранов) и распределения температуры (б) в кристаллизационной установке.

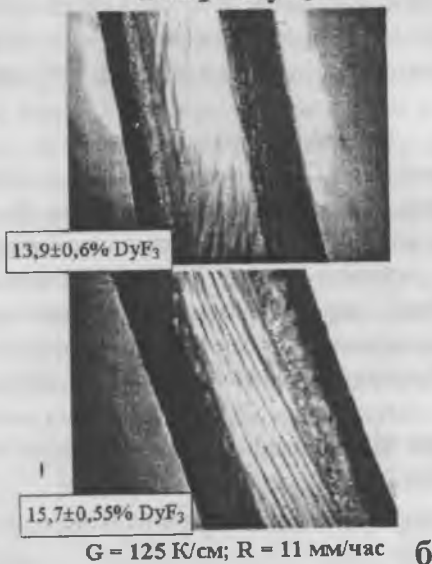
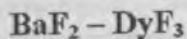
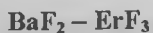


Рис. 7. Картины ячеистой субструктуры. Фотографии полированных кристаллов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$  (а, радиальное распределение, диаметр кристалла 10 мм),  $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{F}_{2+x}$  (б, продольное распределение).

При выращивании серии монокристаллов  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 8.9 \cdot 10^4$  град. сек/см<sup>2</sup> ячейки отсутствуют при концентрации  $x \leq 0.001$  (0.1 мол.%) и появляются при  $x = 0.002$ . Это дает величину коэффициента диффузии  $D = (5 \pm 1.5) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. С этой величиной согласуются результаты выращивания концентрированных твердых растворов ( $x = 0.2 - 0.4$ ).

При выращивании серии монокристаллов  $Ba_{1-x}Dy_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 4,5 \cdot 10^5$  град. сек/см<sup>2</sup> критическая концентрация соответствует  $x = 0.07$ , что дает величину коэффициента диффузии  $D = (6.3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

При выращивании серии монокристаллов  $Ba_{1-x}Ho_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 5.2 \cdot 10^5$  град. сек/см<sup>2</sup> критическая концентрация соответствует  $x = 0.08$ , что дает величину коэффициента диффузии  $D = (3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

При выращивании серии монокристаллов  $Ba_{1-x}Er_xF_{2+x}$  обнаружилось, что при величине параметра процесса  $G/R = 5.2 \cdot 10^5$  град. сек/см<sup>2</sup> ячейки критическая концентрация соответствует  $x = 0.035$ , что дает величину коэффициента диффузии  $D = (4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

### Обсуждение результатов.

Пример системы  $BaF_2-CeF_3$  показывает, что функция устойчивости  $F(x)$  может иметь достаточно сложную форму. В области малых концентраций, где можно принять  $k$  постоянным и аппроксимировать кривую ликвидуса участком прямой, ее можно описать как прямую, выходящую из начала координат. Это соответствует традиционному графическому представлению критерия Тиллера [12]. Из-за малой величины коэффициента диффузии  $D$  область концентраций, в которой можно выращивать безъязычистые кристаллы, весьма невелика. Однако, область, отвечающая концентрационной окрестности состава максимума на кривых плавления твердого раствора  $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ , представляет больше возможностей для выращивания однородных кристаллов. В этой точке не только сама функция устойчивости равна нулю  $F(x) = 0$ , но и ее производная. Таким образом, небольшое отклонение от состава максимума не приводит к потере устойчивости фронта кристаллизации.

При движении по ряду РЗЭ и при уменьшении ионного радиуса РЗЭ состав точки максимума смещается в сторону чистого компонента, и затем максимум исчезает. Согласно нашим расчетам, системы  $\text{BaF}_2\text{-DyF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-HoF}_3$  в которых  $k_0 \approx 1$ , близки к так называемым тангенциальным экстремумам, к т.е. к случаям совпадения максимумов с ординатой чистого компонента. При этом вид функций устойчивости при малых концентрациях не может быть описан прямой, выходящей из начала координат, см. рис. 3 и 4. Такая ситуация весьма выгодна для получения однородных кристаллов твердых растворов достаточно высокой концентрации.

Выражение вида

$$k = a - bx_s^n \quad (16),$$

где  $n \approx 0.3 - 0.5$ , по-видимому, достаточно хорошо описывает концентрационную зависимость коэффициента распределения для широкого круга систем. В частности, такая же зависимость была подобрана для системы  $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$  [9-11]. Оно соответствует монотонному падению  $k$  с концентрацией, причем соответствующая кривая проходит через единицу в точке максимума. Линейная зависимость  $k(x_s)$ , использованная нами для аппроксимации данных для систем с фторидами Dy, Ho, Er, не противоречит (16), поскольку для  $k < 1$  выражение (16) дает практически линейную зависимость  $k(x_s)$ , см. рис. 2 б.

Работа выполнена при частичной поддержке EOARD- МНТЦ, грант № 2022.

1. *Ткаченко Н.Л.* Исследование систем  $\text{BaF}_2\text{-(Y,Ln)F}_3$  и получение монокристаллов на их основе. Дисс. ... канд. геол.-минер. наук. М.1974.

2. *Sobolev B.P., Tkachenko N. L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V.85. № 2. P.155.

3. *Wapenaar K.E.D., van Koesveld J.L., Schoonmam J.* Conductivity enhancement in fluorite-structured  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  solid solutions. // Solid State Ionics. 1981. V.2 P.145-154

4. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific features of ion transport in non-stoichiometric fluorite-type  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  (R = La - Lu) phases. // Solid State Ionics. 1989. V.31. P.269-280.

5. *Trnovcova V., Sorokin N.I., Fedorov P., Krivandina E.A., Sramkova T., Sobolev B.P.* Electrical properties of heavily doped fluorite-structured  $\text{BaF}_2\text{:RF}_3$  (R

- = rare earth element, Y,Sc) single crystals. // Ionics. 2000. V.6. P.351-358
6. *Sobolev B.P.*, ed. Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona 1994. 261 pp.
  7. *Visser R., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Hollander R.W., Schotanus P.* Scintillation properties of  $Ce^{3+}$  doped  $BaF_2$  crystals. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1991. V. 38. P. 178-183.
  8. *Joukoff B., Primot J., Talbot C.* Crystal growth and structural particularities of  $(BaF_2)_{1-x}(Y, LnF_3)_x$  solid solutions. // Mater. Res. Bull. 1976. V.11. No.10. P.1201-1208.
  9. *Федоров П.П., Туркина Т.М., Мелешина В.А., Соболев Б.П.* Условия образования ячеистой субструктуры в монокристаллах твердых растворов неорганических фторидов флюоритовой структуры. Рост кристаллов. М.:Наука. 1988. Т. 17. С. 198-215
  10. *Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P.* Morphological stability of  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  solid solutions single crystals (M- alkaline earth, R - rare earth elements). // Butll. Soc. Cat. Cien.1992.t.13. №.1.P.259-271.
  11. *Туркина Т.М.* Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , где M = Ca, Sr, Ba; R – PЗЭ. Дисс.... канд. физ.-мат. хим. наук. М.: МГУ. 1990. 160 с.
  12. *B. Chalmers.* Principles of solidification. John Wiley & Sons, Inc. New York e.a.
  13. *Б. Чалмерс.* Теория затвердевания. М.:Металлургия. 1968. 288 с.
  14. *Sekerka R.F.* Morphological stability.// J.Crystal Growth. 1968.V.3/4.P.71-81.
  15. *Weeks J.D., van Saarloos W., Grant M. J.* Crystal Growth 1991. V. 112. P. 244-282.
  16. *Bredig M.A.* The order-disorder ( $\lambda$ ) transition in  $UO_2$  and other solids of the fluorite type of structure. // Colloq. inter. CNRS.1972. No.205. P.183-197.
  17. *Федоров П. П.* Корреляция температур плавления и размытого фазового перехода у дифторидов со структурой флюорита.// Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 365-367
  18. *Delbove F., Lallemand-Chatain S.* Determination cryometrique a la limite de dilution infine, des coefficients de distribution entre solution solide et solution ignee fondue, des ions trivalent des terres rares dissons dans les fluorures alcalino-terreux. // C.r.acad.sci. 1970. T.270C. P.964-966.
  19. *Ефремова Р.И., Матизен Э.В.* Энтальпия  $BaF_2$ ,  $SrCl_2$  и  $SrF_2$  при высоких температурах. //Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. 1970. № 2. Вып.1. С.3-12
  20. *Алфинцев Г.А., Овсиенко Д.Е.* Особенности роста из расплава кри-

сталлов веществ с разными энтропиями плавления. //Рост кристаллов. Т.13. М. Наука. С. 121-133.

21. Федоров П.И., Федоров П.П. Основы технологии особо чистых веществ. М.:МИХМ, МИТХТ. 1982. 95 с.

22. Федоров П.П., Туркина Т.М. Связь диаграммы состояния с устойчивостью плоского фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов твердых растворов из расплава. Тезисы докл. VI Всес. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор. 1985. Ереван: Изд. АН Арм. ССР. Т. 1. С. 45-46.

23. Федоров П.П. Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации бинарных твердых растворов вблизи точек минимумов и максимумов на кривых ликвидуса. //Неорган. матер. 2001. Т. 37. № 1 С. 95-103.

24. Sekerka R.F. A stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion. // J. Appl.Phys.1965. V.36. No.1. P.264-268.

25. Kirschenbaum A.D., Cahill J.A., Stokes C.S. The density of molten metal fluorides in the range of 1600-2500 K. // J. Inorg.Nucl. Chem. 1960. V.15. No.3/4. P.297-304.

26. Алабовский А.Н., Венераки И.Э., Соколов В.А., Хлебников О.Е. Определение коэффициентов теплопроводности фторидов Li, Mg, Ca и Ba в жидком состоянии. Промышленная теплотехника. 1981. Т.3. № 5 . С. 97-101.

27. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П. Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем  $M\text{F}_2\text{-RF}_3$ .// Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67-72.

28. Карелин В.В. Физико-химические основы получения монокристаллических материалов в твердых растворах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Дисс. ... докт. хим. наук. М.:МГУ, 1985. 1985 г. 361 с.

29. Петров Д.А. Нарушение равновесия при кристаллизации твердых растворов. //Журн. физической химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1449-1460.

30. R.H.Nafziger, N. Reazance. Alkaline-Earth-Fluoride-  $\text{LaF}_3$  systems with implications for electroslag melting. // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. V. 55. № 3. P. 130-134

31. Федоров П.П., Медведева Л.В. О термографическом определении температур ликвидуса. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674-2677.

32. Федоров П. П., Соболев Б.П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз  $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210-1219.

# СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (M – K, Rb, Cs, Tl): ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

*Л.В. Балсанова, Б.Г. Базаров, С.Ф. Солодовников,  
Ж.Г. Базарова*

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.

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в субсолидусной области тройных систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (M – K, Rb, Cs, Tl) и физико-химическому исследованию образующихся в них фаз.

## Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза тройных молибдатов использовали предварительно прокаленные средние молибдаты лития, калия и цезия (все квалификации «ч.»). Молибдаты рубидия, таллия и гафния получали твердофазным взаимодействием  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (о.с.ч.),  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (о.с.ч.),  $\text{HfO}_2$  (ч.) с  $\text{MoO}_3$  (х.ч.) при температурах 500-750°C в течение 50-100 ч.

Фазообразование в тройных 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.

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа ( ДРОН-УМ1, Ni-фильтр,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение ), термического анализа ( дериватограф ОД-103, скорость нагревания 10 град/мин ), ИК-спектроскопии (SPECORD 751R).

Необходимые для рентгенографических исследований монокристаллы тройных молибдатов получали кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования.

Рентгеноструктурное исследование ряда выращенных кристаллов проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4-SDP ( $\text{MoK}\alpha$ -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.

### Результаты и обсуждение

Сведения об элементах ограничения систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (M – K, Rb, Cs, Tl) взяты из литературы или получены нами.

Двойные системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4$  (M – K, Rb, Cs), представляющие одну из сторон исследуемых концентрационных треугольников изучены в [1-4]. Нами подтверждены данные об образовании двойных молибдатов состава  $\text{LiMMoO}_4$ . В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Tl}_2\text{MoO}_4$  согласно [5] образуется соединение переменного состава  $\text{Tl}_{3-x}\text{Li}_{1+x}(\text{MoO}_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

В системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (M – K, Rb, Cs, Tl) образуются соединения составов  $\text{M}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{M}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$  [6, 7].

Методами РФА и ДТА заново изучено твердофазное взаимодействие в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}(\text{MoO}_4)_2$  (M = Hf, Zr). Образцы систем готовили через 10 мол. % (в областях предполагаемых твердых растворов через 5 мол. %), которые отжигали на воздухе при 500-600°C в течение 100-150 ч.

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  $\text{Li}_2\text{M}(\text{MoO}_4)_3$  [8, 9]. Кристаллическая струк-

тура (пр. гр. P2<sub>1</sub>mn, Z = 8, R = 0,056) ранее была определена на примере литий-циркониевого молибдата в предположении состава Li<sub>2</sub>Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [10].

Впервые установлено, что оба двойных молибдата имеют переменный состав Li<sub>10-4x</sub>M<sub>2+x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>. Области гомогенности, оцененные рентгенографически на отожженных и закаленных от 600°C образцах, составляют 0,21 ≤ x ≤ 0,68 для M = Hf и 0,21 ≤ x ≤ 0,48 для M = Zr. Определены параметры элементарных ячеек и температуры инконгруэнтного плавления обоих соединений (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические характеристики и температуры плавления соединений Li<sub>10-4x</sub>M<sup>IV</sup><sub>2+x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>9</sub> (M<sup>IV</sup> – Zr, Hf)

Состав соединения	хх	Параметры элементарных ячеек, Å			V, Å <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , ±10°C
		a	b	c		
Li <sub>10-4x</sub> Hf <sub>2+x</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	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
Li <sub>10-4x</sub> Zr <sub>2+x</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>9</sub>	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

По данным РФА в системах Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Me<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Me = K, Rb, Tl) образуются тройные молибдаты Me<sub>5</sub>(Li<sub>1/3</sub>Hf<sub>5/3</sub>)(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (Me = K, Rb, Tl) (S<sub>1</sub>), Me<sub>3</sub>LiHf<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (Me = K, Rb, Tl) (S<sub>2</sub>) и RbLiHf(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (S<sub>3</sub>).

Методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве Rb<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> выращены кристаллы фазы S<sub>1</sub>. Подходящие для рентгеноструктурного исследования монокристаллы получены при соотношении шихты (спек соединения) и растворителя 1:2.

Таблица 2

Кристаллографические и рентгеноструктурные данные для  
 $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	$R\bar{3}c$
Параметры элементарной ячейки	$a = 10,659(2)$ $c = 38,241(8) \text{ \AA}$
Объем ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) / $Z$	4344,7(13) / 6
$d$ (выч), г/см <sup>3</sup>	3,867
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	19,499
Пределы углов отражения $\theta$ , град	2,45-34,96
Число снятых отражений	3532
Число использованных отражений $n$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1815 [R(int) = 0,0752]
Число уточняемых параметров $p$	115
Коэффициент экстинкции	0,00073(3)
$S = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / (n-p)]^{1/2}]$	0,996
$R(F) = \sum   F(\text{эксп})  -  F(\text{выч})   / \sum  F(\text{эксп}) $	0,0340
$wR(F^2) = [\sum w[(F(\text{эксп})^2 - F(\text{выч})^2)^2 / \sum (w[F(\text{эксп})^2]^2)]^{1/2}$	0,0734

Один из выращенных практически бесцветных монокристаллов фазы  $S_1$  размерами  $0,20 \times 0,34 \times 0,44 \text{ мм}^3$  использовали для рентгеноструктурного исследования. Поскольку уже на начальном этапе была очевидна изоструктурность этого соединения двойному молибдату  $\text{K}_5(\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5})(\text{MoO}_4)_6$  [11], в качестве стартовой модели был взят набор координат этой структуры. Анизотропное уточнение подтвердившейся модели структуры с учетом ее электронейтральности и статистического заселения атомами Li и Hf двух “смешанных” позиций Mg и Zr привело к  $R = 0,0340$ . Окончательные значения позиционных и тепловых параметров базисных атомов структуры приведены в табл. 3, а основные межатомные расстояния – в табл. 4.

Позиционные и эквивалентные тепловые параметры базисных атомов в структуре  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$

Атом	X	Y	Z	U(экв) <sup>*</sup> , E <sup>2</sup>
Mo(1)	0,3740(2)	0,3900(2)	0,1161(1)	0,0121(4)
Mo(2)	0,2947(2)	0,3508(2)	0,2163(1)	0,0126(4)
M(1) <sup>**</sup>	0	0	0	0,0067(1)
M(2) <sup>***</sup>	0	0	0,7499(1)	0,0082(1)
Rb(1)	0	0	0,1032(2)	0,0542(13)
Rb(2)	0	0	0,3978(1)	0,0166(5)
Rb(3)	0,3294(5)	0,0496(3)	0,1674(1)	0,0379(3)
O(1)	0,3295(17)	0,3910(18)	0,0723(3)	0,017(3)
O(2)	0,5271(16)	0,3612(16)	0,1160(3)	0,030(4)
O(3)	0,4180(14)	0,5623(15)	0,1349(3)	0,020(3)
O(4)	0,2324(15)	0,2437(15)	0,1384(4)	0,016(3)
O(5)	0,3450(20)	0,3960(20)	0,2569(5)	0,053(5)
O(6)	0,2570(15)	0,4856(14)	0,1980(3)	0,021(3)
O(7)	0,4390(18)	0,3624(19)	0,1962(4)	0,026(3)
O(8)	0,1364(10)	0,1710(11)	0,2166(3)	0,020(3)

\*U(экв) =  $4(U_{11} + U_{22} + 0,75U_{33} - U_{12})/9$ .

\*\*M = 0,790(3) Hf + 0,210(3) Li.

\*\*\*M = 0,877(3) Hf + 0,123(3) Li.

В кристаллической структуре  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$  оба сорта атомов Mo имеют тетраэдрическую кислородную координацию с более значительным разбросом индивидуальных расстояний Mo-O по сравнению с изоструктурными  $K_5(M_{0,5}Zr_{1,5})(MoO_4)_6$  (M = Mg, Mn) [11, 12]. Это может быть связано как с меньшей точностью установления строения рубидий-литий-гафниевого молибдата, так и с различием катионного заполнения. В то же время расстояния катион-кислород в октаэдрах M(1)O<sub>6</sub> и M(2)O<sub>6</sub> во всех трех структурах весьма близки, что, видимо, отражает незначительность влияния катионов Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> (еще и с учетом их относительно низкого содержания) при практически идентичной стереохимии циркония и гафния. Вполне ожидаемы

лишь различия между расстояниями К-О и Rb-О, но и здесь они укладываются в интервал 0,1-0,2 Å при полном соответствии КЧ = 9, 9, 12 для Rb(1), Rb(2) и Rb(3) соответственно.

Таблица 4

Основные межатомные расстояния (Å) в структуре  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$

Mo(1)-тетраэдр		M(2)-октаэдр		Rb(3)-полиэдр	
Mo(1)-O(1)	1,74(1)	M(2)-O(2)	2,08(1) × 3	Rb(3)-O(1)	2,82(1)
Mo(1)-O(4)	1,76(1)	M(2)-O(8)	2,10(1) × 3	Rb(3)-O(4)	2,95(1)
Mo(1)-O(3)	1,80(1)	<M(1)-O>	2,09	Rb(3)-O(5)	3,02(2)
Mo(1)-O(2)	1,80(1)			Rb(3)-O(3)	3,09(1)
<Mo(1)-O>	1,775	Rb(1)-полиэдр		Rb(3)-O(6)	3,12(2)
		Rb(1)-O(4)	2,87(2) × 3	Rb(3)-O(7)	3,13(2)
		Rb(1)-O(5)	2,99(2) × 3	Rb(3)-O(8)	3,33(1)
Mo(2)-тетраэдр		Rb(1)-O(6)	3,22(1) × 3	Rb(3)-O(7')	3,34(2)
Mo(2)-O(5)	1,63(2)	<Rb(1)-O>	3,03	Rb(3)-O(4')	3,40(2)
Mo(2)-O(7)	1,67(2)			Rb(3)-O(8')	3,48(1)
Mo(2)-O(8)	1,81(1)	Rb(2)-полиэдр		Rb(3)-O(2)	3,49(1)
Mo(2)-O(6)	1,82(1)	Rb(2)-O(7)	2,92(2)	Rb(3)-O(2')	3,51(2)
<Mo(1)-O>	1,73	Rb(2)-O(1)	2,93(2)	<Rb(3)-O>	3,22
		Rb(2)-O(3)	3,21(1)		
M(1)-октаэдр		<Rb(2)-O>			
M(1)-O(6)	2,06(1) × 3	Кратчайшие межкатионные расстояния			
M(1)-O(3)	2,13(1) × 3	Mo(1)-Rb(2)	3,749(3)	Mo(2)-Rb(3')	3,890(3)
<M(1)-O>	2,095	Mo(2)-Rb(1)	3,783(5)	Hf(1)-Rb(2)	3,907(4)
		Mo(2)-Rb(3)	3,843(4)	Mo(1)-Rb(3)	3,921(5)

В структуре  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$ , как и в структурах его калиевых аналогов [11, 12], установлено статистическое заселение позиций M(1) и M(2), в данном случае – атомами лития и гафния. Стоит заметить, что во всех трех структурах наблюдается тенденция к предпочтительному заселению низкозарядными катионами положения M(1), что хорошо коррелирует как с более высокой степенью искажения M(1)O<sub>6</sub>-октаэдра по сравнению с M(2)O<sub>6</sub>-октаэдром, так и с более равномерным расположением MoO<sub>4</sub>-тетраэдров вокруг последнего. Можно

предположить, что и в других примерах реализации данного структурного типа партнер четырехзарядного катиона в позициях  $M(1)$  и  $M(2)$  будет скорее всего предпочитать первое положение по сравнению со вторым.

Аксонметрическая проекция структуры  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$  дана на рис. 1, где хорошо виден ажурный смешанный каркас из  $(Hf, Li)O_6$ -октаэдров и  $MoO_4$ -тетраэдров, в крупных пустотах которого располагаются атомы рубидия. Видимо, нет нужды в более подробном описании организации структуры, детально разобранной в [11, 12]. Заметим только, что изученный нами новый пример этого структурного типа еще больше раздвигает его границы, свидетельствуя о его значительной устойчивости и возможности реализации для широкого набора катионов с подходящими ионными радиусами, такими как  $Me = K^+, Rb^+, Tl^+, A = Li^+, A^{2+}, R^{3+}, M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$  и, возможно, другими

Результаты решения структуры рубидиевой фазы  $S_1$  легли в основу определения параметров элементарных ячеек калиевого и таллиевого аналогов. Метрические характеристики приведены в табл. 5.

Таблица 5

**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

Тройные молибдаты  $Me_3LiHf_2(MoO_4)_6$  ( $Me = K, Rb$ ) ( $S_2$ ) отнесены к структурному типу  $KAl(MoO_4)_2$  с вероятным статистическим замещением атомов Al на атомы Li и Hf в пропорции 1:2. Соединение  $Tl_3LiHf_2(MoO_4)_6$  подобно по структуре  $KIn(MoO_4)_2$  с утроением наименьшего параметра *c* (табл. 6).

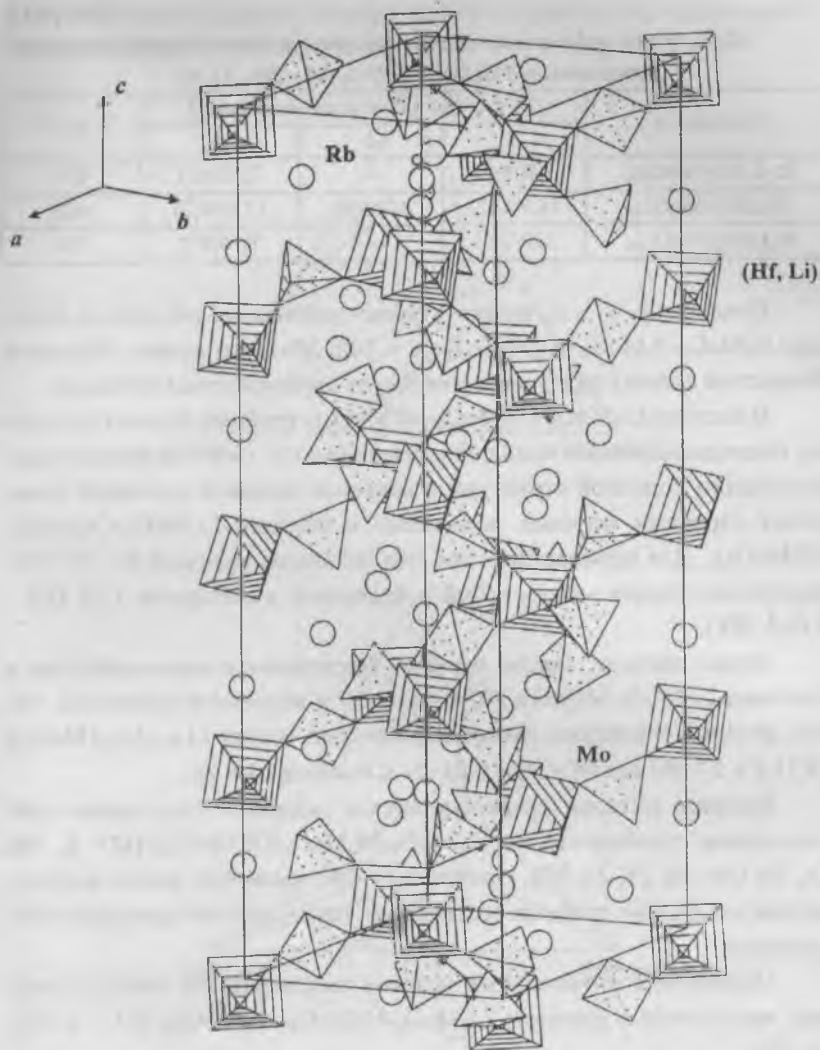


Рис. 1. Проекция структуры  $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$  на плоскость (316).

Таблица 6

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>	
$Rb_3LiHf_2(MoO_4)_6$	5,801(1)	—	7,533(2)	610
$Tl_3LiHf_2(MoO_4)_6$	14,970(2)	8,764(6)	17,484(2)	600
$K_3LiHf_2(MoO_4)_6$	5,807(3)	—	7,169(4)	610

Соединения  $S_1$  и  $S_2$  изоструктурны тройным молибдатам в системах  $K_2MoO_4-AMoO_4-Hf(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Mn$ ), что можно объяснить близостью ионных радиусов лития и этих двухвалентных металлов.

В системе  $Li_2MoO_4-Cs_2MoO_4-Hf(MoO_4)_2$  тройных фаз не образуется, очевидно, слишком большой размер иона  $Cs^+$  (1.81 Å) препятствует реализации подобной структуры и является основной причиной изменения характера фазовых равновесий в системе  $Li_2MoO_4-Cs_2MoO_4-Hf(MoO_4)_2$ . Для примера отметим, что величины радиусов  $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Rb^+$  достаточно близки между собой и находятся в интервале 1.59 (K) – 1.66 Å (Rb).

Таким образом, заново изучено твердофазное взаимодействие в системах  $Li_2MoO_4-M(MoO_4)_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) и впервые установлено, что оба двойных молибдата имеют переменный состав  $Li_{10-4x}M_{2+x}(MoO_4)_9$  ( $0,21 \leq x \leq 0,68$ ) для  $M = Hf$  и  $0,21 \leq x \leq 0,48$  для  $M = Zr$ .

Впервые методом «пересекающихся разрезов» установлено субсолидусное строение систем  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-Hf(MoO_4)_2$  ( $M - K, Rb, Cs, Tl$ ) (рис.2а, 2б, 3а, 3б), в результате чего выявлены новые представители семейства тройных молибдатов одно-одно-четырёхвалентных металлов.

Определены оптимальные условия твердофазного синтеза тройных молибдатов в системах  $Li_2MoO_4-M_2MoO_4-Hf(MoO_4)_2$  ( $M - K, Rb, Cs, Tl$ ).

Кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования выращены монокристаллы  $Rb_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$ , определена структура этого соединения и выявлена ее связь со структурами тройных молибдатов одно-двух-четырёхвалентных металлов.

Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений.

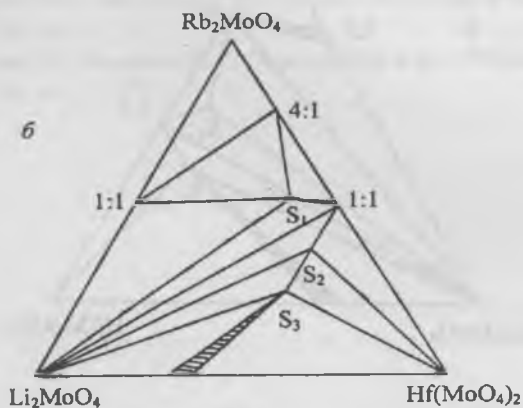
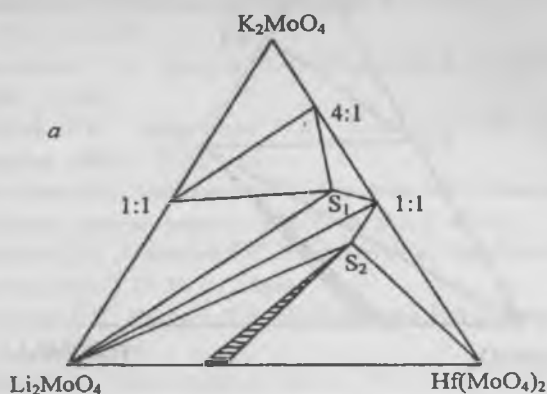


Рис. 2. Схема фазовых равновесий в системах:

*a* -  $Li_2MoO_4$ - $K_2MoO_4$ - $Hf(MoO_4)_2$     *б* -  $Li_2MoO_4$ - $Rb_2MoO_4$ - $Hf(MoO_4)_2$

$S_1$  -  $Me_5(Li_{1/3}Hf_{5/3})(MoO_4)_6$  ( $Me = K, Rb$ )     $S_2$  -  $Me_3LiHf_2(MoO_4)_6$  ( $Me = K, Rb$ )

$S_3$  -  $RbLiHf(MoO_4)_3$

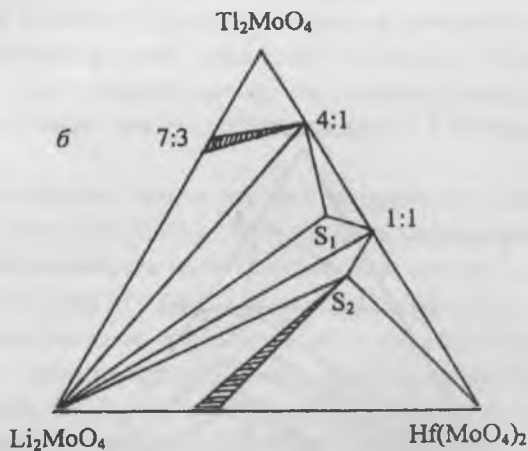
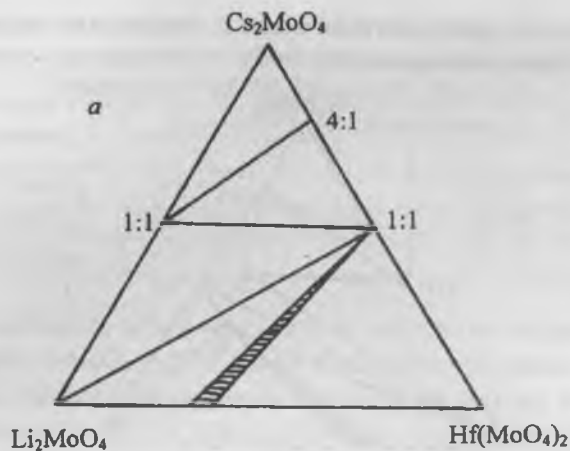


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в системах:  
 а -  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  б -  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Tl}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$   
 $S_1$  -  $\text{Me}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$  (Me = Cs, Tl)  $S_2$  -  $\text{Me}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$  (Me = Cs, Tl)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-02-17890-а).

1. *Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. М.: Наука, 1990.
2. *Самусева Р.Г., Бобкова М. В., Плющев В.Е.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 11. С. 3140.
3. *Мельникова С.В., Воронов В.Н., Клевцов П.В.* // Кристаллография.. 1986. Т. 31. № 2. С. 402.
4. *Клевцов П.В., Мельникова С.В., Клевцова Р.Ф., Круглик А.И.* // Кристаллография. 1988. Т. 33. С. 1168.
5. *Мохосоев М.В., Архинчеева С.И., Базарова Ж.Г., Хажеева З.И., Мункуева С.Д.* // Журн. неорган. химии.. 1989. Т. 34. №5. С. 1310
6. *Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 7. С. 1844.
7. *Золотова Е.С., Клевцов П.В., Подберезская Н.В.* // Неорган. материалы. 1976. Т. 12. №2. С. 284.
8. *Трунов В.К.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. С. 553.
9. *Клевцов П.В., Золотова Е.С.* // Неорган. материалы. 1973. Т.9. №1. С.79.
10. *Клевцова Р.Ф., Антонова А.А., Глинская Л.А.* // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1043.
11. *Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 11.
12. *Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 5. С. 895.

# 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*

## Введение

Полиморфизм (от греческого 'polymorphos' - многообразный) - способность некоторых веществ существовать в состояниях с разной кристаллической структурой - известен уже более двухсот лет. Установлено, что 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. Полиморфизму посвящена одна из крупных работ В.И. Вернадского - его лекция «О полиморфизме как общем свойстве материи» (1891 год) при вступлении в должность приват-доцента Московского университета, в которой он подчеркнул, что полиморфизм - существование нескольких кристаллических модификаций одного и того же вещества - не случайная игра природы, а общее свойство твердого вещества. Он высказал мнение о том, что полиморфизм "не входит в обычный круг исканий при изучении химических соединений, поэтому его находили не всегда. Всякий раз, когда почему-либо начинали искать его, нахо-

дили либо его, либо верные признаки его существования". Сейчас основной тезис лекции Вернадского общепризнан. Внешние признаки проявления полиморфизма - неприводимые формы кристаллов одного и того же вещества и разные цветовые характеристики. В.И. Вернадский в этой же лекции обсуждал вопрос и о различиях между изомерией и полиморфизмом. Важнейшим отличительным признаком он считал поведение соединений в растворах - изомеры, будучи переведены в раствор или расплав, остаются различными по структуре и свойствам, а полиморфные модификации оказываются тождественными, если их растворить или расплавить. Именно к этому признаку необходимо прибегать и сейчас для решения вопроса об изомерии или полиморфизме. Вернадский же высказал мнение о том, что полиморфные разновидности должны принадлежать к разным видам из 32 возможных видов кристаллографической симметрии конечных фигур. Уточняя эту мысль, мы принимаем сейчас, что истинные полиморфные модификации одного и того же вещества должны принадлежать к разным из 230 федоровских групп симметрии бесконечных кристаллических решеток. Как показано автором [1], наиболее изученными в отношении полиморфизма оказываются неорганические [2] и органические соединения [3]. Мы же отмечаем, что по систематике типов полиморфизма координационных соединений, содержащих как неорганическую (металл), так 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 [4-22]. 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.

Заметно выросло количество полиморфных соединений - от нескольких десятков во времена Митчерлиха, сотен - во времена Вернадского, до нескольких тысяч в настоящее время. Круг объектов настоящей работы ограничивается авторскими исследованиями строения ко-

ординационных соединений разных химических классов, среди которых найдены полиморфные структуры. Цель работы - обобщение полученных данных и систематика как причин, приводящих к образованию полиморфных разностей, так и структурных особенностей образовавшихся полиморфов. Для некоторых из исследованных классов КС проведен анализ связи структуры со свойствами соединений.

### **Примеры полиморфизма координационных соединений (КС)**

На примерах исследованных нами кристаллических структур КС - разных по типам координационного окружения металлов и лигандов, создающих это окружение, - проанализированы и систематизированы причины, вызывающие существование полиморфных модификаций, показаны различия в симметрии, метрических характеристиках элементарных ячеек, типах упаковок структурообразующих фрагментов. Агрегационная изменчивость молекулярных форм, т.е. изменение химического строения, связанное с агрегатными переходами, может быть весьма разнообразной. Особенно это касается смешанных фаз, где условия существования молекул данного вещества зависят от действия растворителя и могут быть такими разными, что одно и то же вещество... может менять химические свойства. В своей работе мы прослеживаем только конечное состояние - структуру образовавшегося кристалла и связываем между собой условия образования конденсированных фаз и структурные особенности образовавшихся продуктов, не касаясь химических причин, изменивших строение молекул. Как отмечается в [3], «внутреннее вращение частей молекулы является богатейшим источником изменчивости молекулярных конфигураций, поэтому с точки зрения энергетической оценки можно говорить о настоящей (*цис*-, *транс*- и конформационной) геометрической изомерии при простой связи. Вследствие соизмеримости энергий внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия в конденсированных фазах могут реализоваться молекулярно-полиморфные модификации энергетически невыгодные для свободных молекул.

Приведенный список литературы далеко не исчерпывает всех исследованных нами полиморфных соединений и, тем более, мал в срав-

нении с общим количеством известных, имеющихся в базах данных. Задача состоит в том, чтобы сконцентрировать внимание на фактах разнообразного структурного проявления полиморфизма даже для такого ограниченного круга объектов. Анализ структурных данных проведен с учетом предистории исследованных кристаллов: получены ли кристаллы в процессе химического синтеза или синтезированное вещество кристаллизовали специально для получения монокристаллов из одного или разных растворителей. Выбор соединений для определения структуры проводился с учетом внешних признаков (цвет, форма кристаллов-полиморфов), а отбор среди исследованных по типу внутреннего строения (сохранения или изменения координационного окружения атома металла) и организации структуры в целом (изолированные молекулы, димеры, цепочки, слои) по типу связи - химической или межмолекулярной типа водородной или ван-дер-ваальсовой. Систематика особенностей строения проведена отдельно для кристаллов, полученных в одном и разных синтезах или кристаллизациях. Необходимо обратить внимание на такие обычно неконтролируемые условия как концентрации и кислотность сред во время синтеза и перекристаллизации - это касается полиморфных кристаллов, полученных в одном синтезе. Условия получения кристаллов в разных синтезах или кристаллизации из разных растворителей, отмечаемые как «при комнатной температуре и нормальном давлении» могут тоже отличаться в пределах десятка шкальных единиц.

Кристаллическое поле обычно не оказывает существенного влияния на геометрические параметры (значения межатомных расстояний и валентных углов) в неорганических соединениях. В случае жестких молекул координационных соединений роль кристаллического поля может проявиться в выборе конформаций, обеспечивающих оптимальную упаковку молекул. Образование водородных связей оказывает дополнительное сильное воздействие на конфигурацию и конформацию молекул. Далее на примерах демонстрируется проявление влияния кристаллического поля на особенности структур образовавшихся в разных условиях кристаллов - полиморфов.

Структуры четырех соединений, имеющих полиморфные моди-

фикации, кристаллы которых получены в одном синтезе, показывают структурные изменения в строении полиморфов относительно друг друга (рис.1-4).

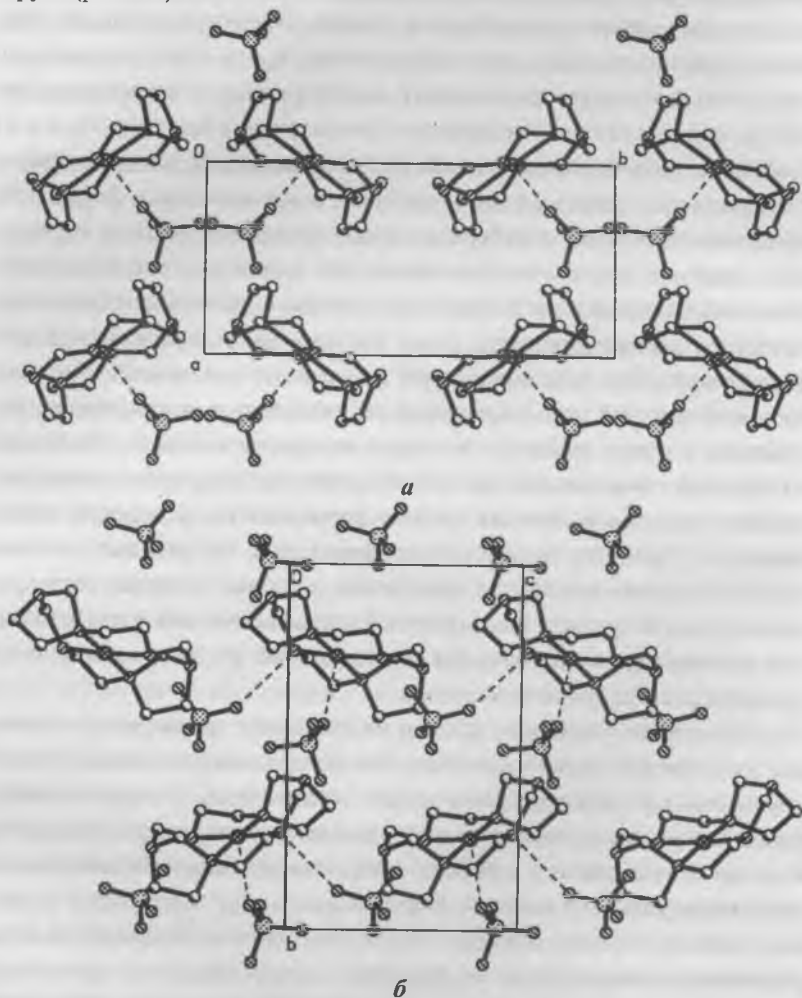


Рис. 1 Разные конформеры одного синтеза - кристаллы  $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_6)\text{ClO}_4$ :  
 $\alpha$  - желтые -  $a = 7,246$ ,  $b = 14,999$ ,  $c = 9,123$  Å,  $\beta = 99,86^\circ$ ,  $V = 1000,5$  Å<sup>3</sup>,  
 пр.гр.  $Pc$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,74$  г/см<sup>3</sup> -  $\alpha$ ;  $\beta$  - красные -  $a = 9,092$ ,  $b = 13,203$ ,  $c =$   
 $9,374$  Å,  $\beta = 117,23^\circ$ ,  $V = 1000,5$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,70$  г/см<sup>3</sup> -  $\beta$ .

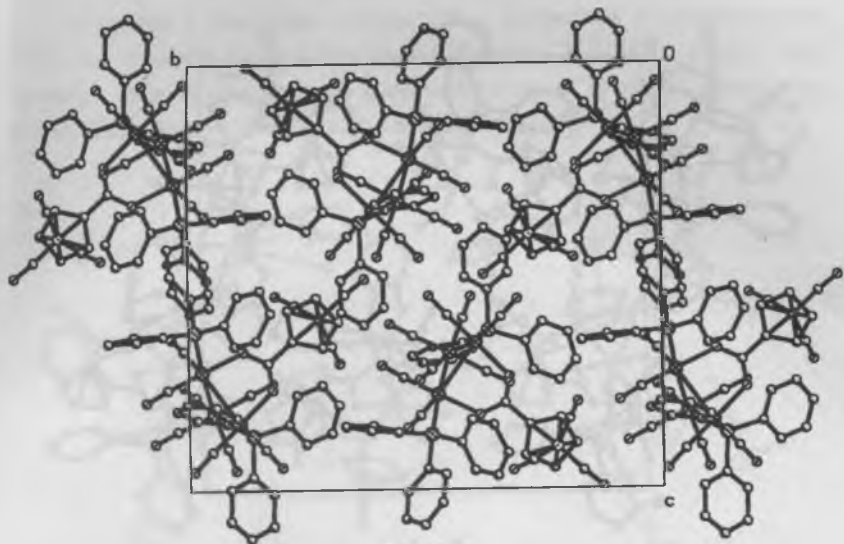


Рис. 2а

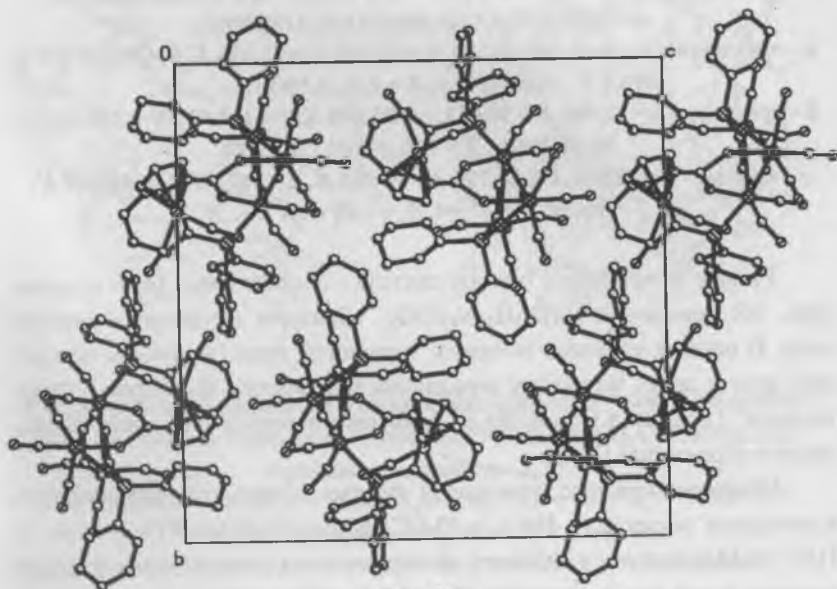


Рис. 2б

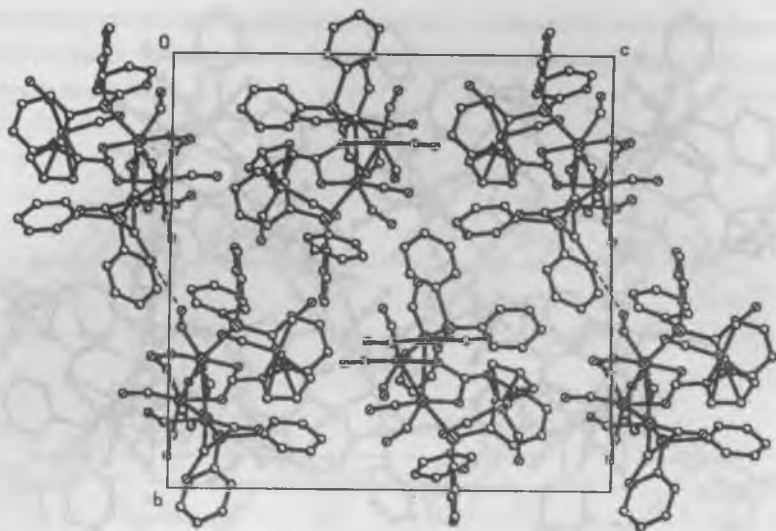


Рис.2в

Рис. 2 Структуры полиморфных модификаций кластеров осмия  
 $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO}_3)(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2)$ :

$\alpha$  - оранжево-красные -  $a = 13,739$ ,  $b = 21,416$ ,  $c = 21,416 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115,45^\circ$ ,  $V = 5690,0 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,84 \text{ г/см}^3 - a$ ;

$\beta$  - красные -  $a = 12,943$ ,  $b = 20,752$ ,  $c = 25,590 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125,52^\circ$ ,  $V = 5594,0 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,85 \text{ г/см}^3 - б$ ;

$\gamma$  - желтые -  $a = 12,942$ ,  $b = 20,754$ ,  $c = 23,568 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,89^\circ$ ,  $V = 5595,0 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,86 \text{ г/см}^3 - в$ .

Разные конформеры одного синтеза - желтые (рис. 1а) и красные (рис. 1б) кристаллы  $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_6)\text{ClO}_4$  образуют и упаковки разного типа. В первом упаковке молекул “елочного” типа (молекулы под углом друг к другу по закону зеркальной плоскости), во втором - “паркетного” (тоже под углом, но со сдвигом по закону плоскости скользящего отражения) [7].

Оранжево-красные, красные и желтые кристаллы трехъядерных кластерных молекул  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-O}_2\text{CC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO}_3)(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$  (рис. 2) [18] упаковываются в близких по метрике, но разных элементарных ячейках одной симметрии (рис. 2а и 2б) и с понижением симметрии до ацентричной (рис. 2в).

Различие в упаковках кристаллов – рацематов кластерных комплексов  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3\{(\mu\text{-O-CNHCH}_2\text{COOEt})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})\}(\text{CO})_9$  обусловлено разной ориентацией концевой группы  $\text{COOEt}$  по отношению к плоскости осмиевого треугольника (рис. 3) [17].

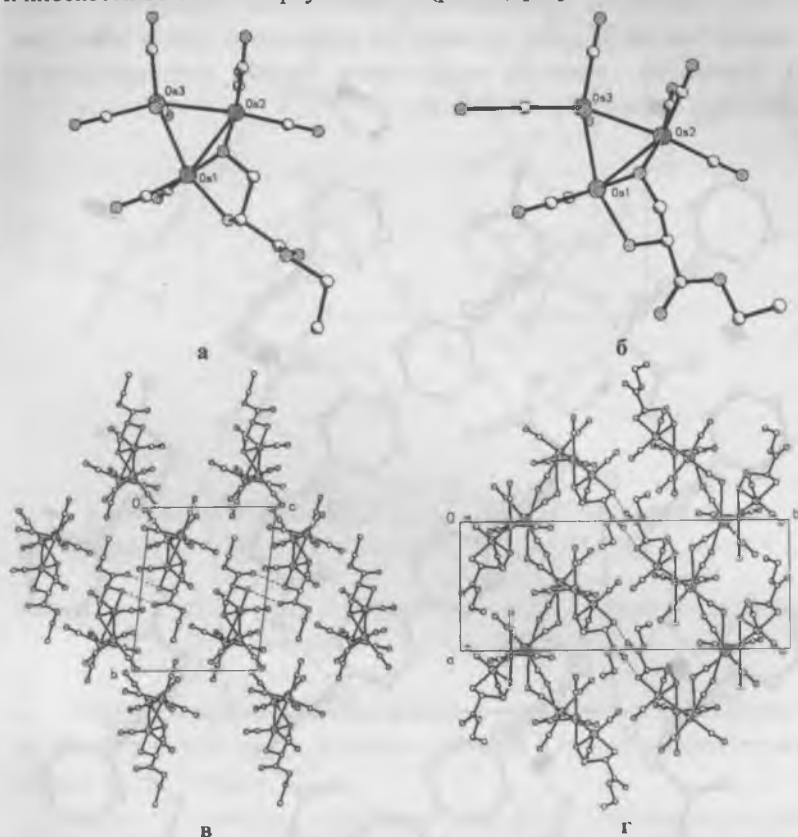


Рис. 3 Различие в упаковках в кристаллах-рацематах кластерных комплексов осмия  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3\{(\mu\text{-O-CNHCH}_2\text{COOEt})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})\}(\text{CO})_9$ :  
строение комплексов - а, б;

$\alpha$  -  $a = 8,898$ ,  $b = 12,832$ ,  $c = 10,022$  Å,  $\alpha = 96,77$ ,  $\beta = 103,74$ ,  $\gamma = 90,08^\circ$ ,  $V = 5690,0$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P-1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 2,88$  г/см<sup>3</sup> -  $\epsilon$ ;

$\beta$  -  $a = 9,371$ ,  $b = 23,364$ ,  $c = 9,798$  Å,  $\beta = 103,74^\circ$ ,  $V = 2143,0$  Å<sup>3</sup>,  
пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 2,962$  г/см<sup>3</sup> -  $z$ .

Цепочки (связаны водородными связями и тянутся вдоль оси  $y$ ) и центросимметричные димеры в структурах полиморфных модификаций  $cis$ -Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)(Py)Cl<sub>2</sub> по-разному упакованы в кристаллах: в цепочках молекулы трансляционно идентичны (“кирпичный” закон укладки), так же цепочки уложены по отношению друг к другу (рис. 4а). Димеры же, связанные водородными связями, упаковываются по паркетному закону (рис. 4б) [19, 20].

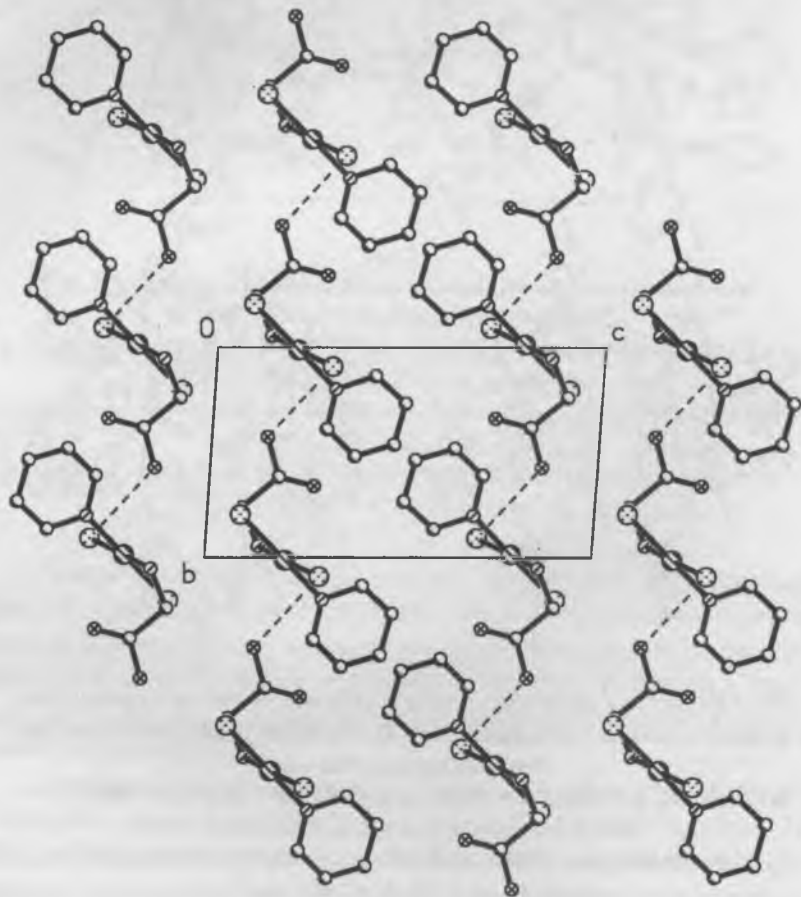


Рис. 4а

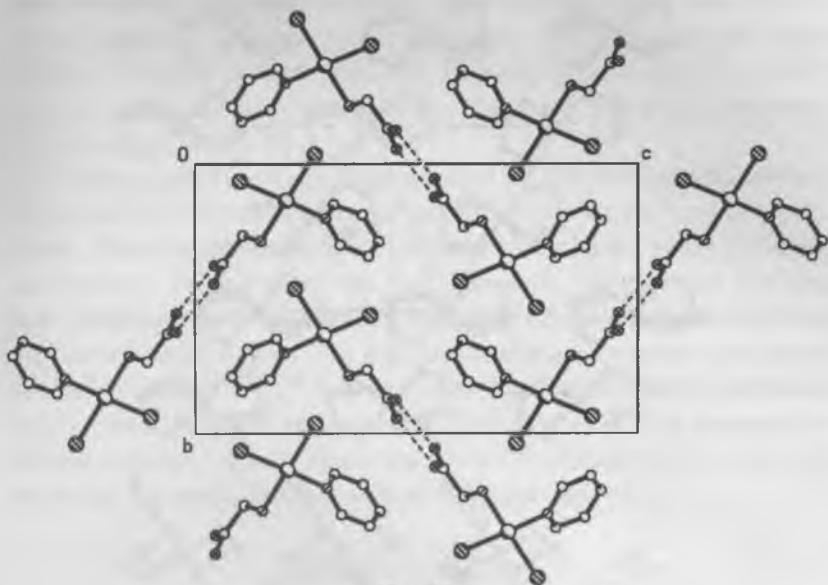


Рис. 46

Рис. 4 Две полиморфных формы *cis*-Pt(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>)(Py)Cl<sub>2</sub>:

монокл. -  $a = 5,317$ ,  $b = 11,226$ ,  $c = 18,179$  Å,  $\beta = 91,32^\circ$ ,  $V = 1680,8$  Å<sup>3</sup>,

пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 2,57$  г/см<sup>3</sup> -  $a$ ;

трикл. -  $a = 6,752$ ,  $b = 7,043$ ,  $c = 12,398$  Å,  $\alpha = 96,77^\circ$ ,  $\beta = 79,40^\circ$ ,  $\gamma = 107,66^\circ$ ,  $V =$

$550,9$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P-1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 2,533$  г/см<sup>3</sup> -  $b$ .

Далее приведены примеры структур полиморфных кристаллов, полученных в разное время, в разных синтезах и перекристаллизациях из разных растворителей.

В кристаллических структурах двух форм моноклинного транс-(изоотиоцианато)бис(этилендиамин)никеля(II) показано, что структурные изменения связаны с ориентационным положением аниона относительно плоскостей этилендиаминовых циклов (рис. 5) [9].

Паркетная в слое укладка транс-бис(глицинато) комплексов платины (рис. 6а) и кирпично-стопочная упаковка такого же комплекса палладия (рис. 6в) представлены вместе, поскольку есть рентгенографические данные, свидетельствующие о наличии двух модификаций

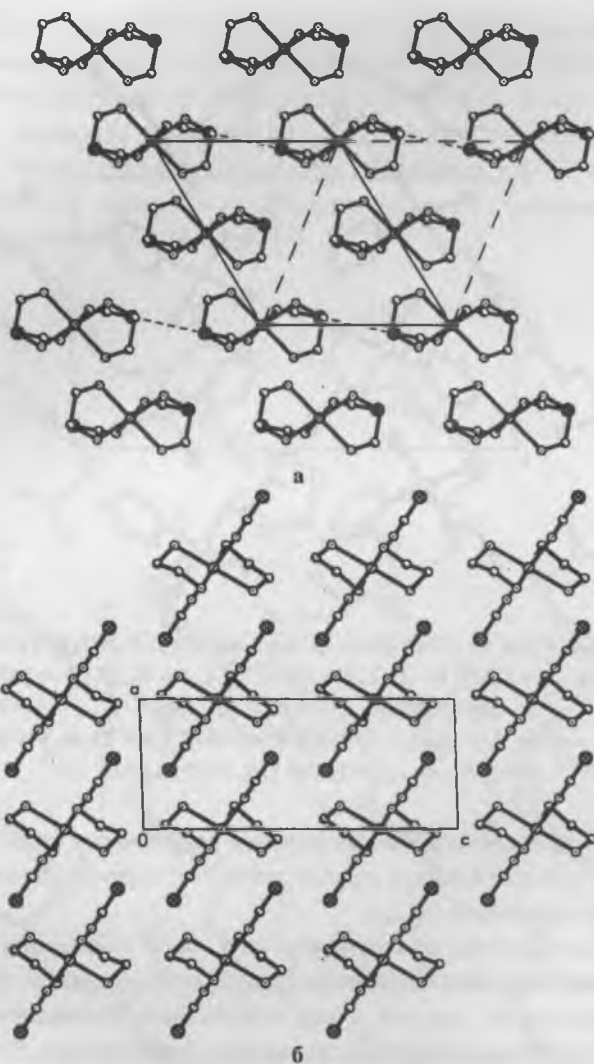


Рис. 5 Полиморфные модификации  $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{SCN})_2$ :  
 форма 1 -  $a = 10,176$ ,  $b = 8,203$ ,  $c = 8,791$  Å,  $\beta = 120,99^\circ$ ,  $V = 629,1$  Å<sup>3</sup>,  
 пр.гр.  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,558$  г/см<sup>3</sup> - а;  
 форма 2 -  $a = 6,047$ ,  $b = 7,340$ ,  $c = 14,365$  Å,  $\beta = 91,90^\circ$ ,  $V = 637,2$  Å<sup>3</sup>,  
 пр.гр.  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,538$  г/см<sup>3</sup> - б.

для каждого из названных металлов. Цис-комплексы платины объединены в димеры, уложенные по паркетному закону и связанные водородными связями в слои (рис. 6б). Геометрические изомеры имеют разные упаковки, но типы упаковок такие же как и для молекул-конформеров [16, 21, 22].

Влияние растворителя сказывается и на строении внутренней координационной сферы металла-комплексообразователя, и на типе упаковки. Перекристаллизация из гексана соединения меди с метилзамещенным лигандом состава  $L = C_9H_{13}N_2O_3$ , содержащим стабильный нитроксильный радикал, приводит к образованию квадратного окружения металла (рис. 7а), а в выращенных из гексана кристаллах такого же состава  $Cu(L^{Mc})_2$  атомы меди находятся в тетраэдрическом окружении. Обе структуры слоистые, в первой - слои из практически плоских молекул параллельны плоскости (10-2), во второй - слои гофрированы и параллельны плоскости (001) (рис 7б).

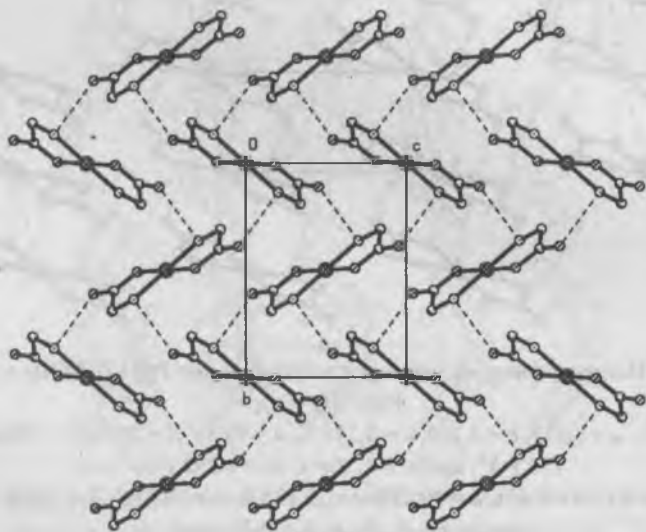


Рис. 6а

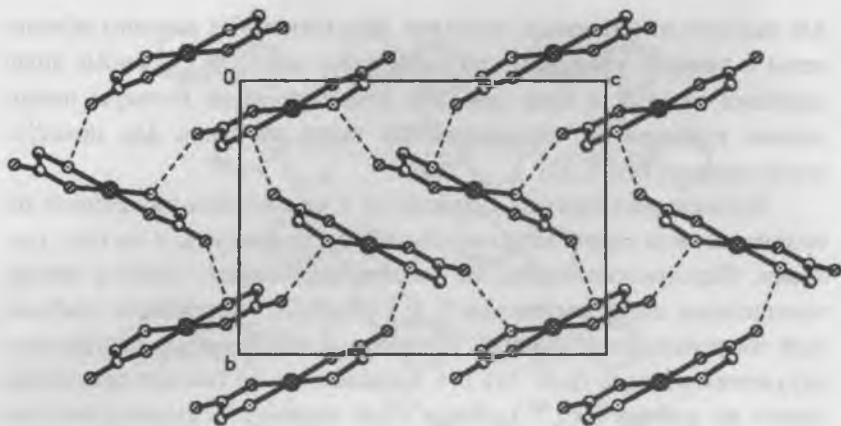


Рис. 66

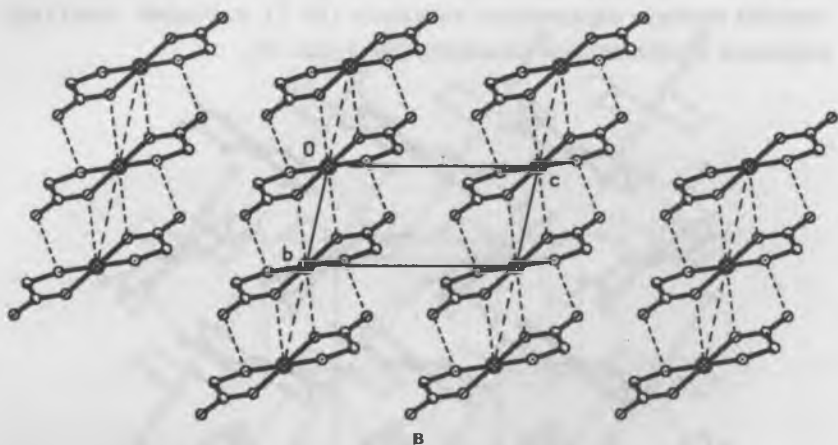
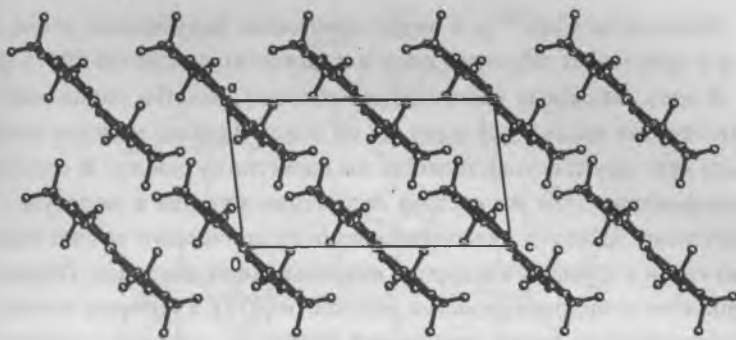


Рис. 6. Полиморфные модификации *транс*- и *цис*-Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и *транс*-Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:

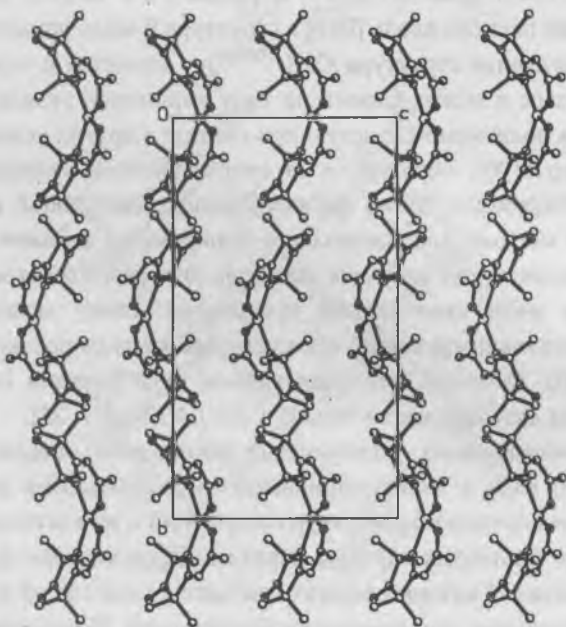
*α*-*транс* -  $a = 5,322$ ,  $b = 4,169$ ,  $c = 8,332$  Å,  $\alpha = 99,88$ ,  $\beta = 98,04$ ,  $\gamma = 104,44^\circ$ ,  $V = 173,1$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P-1$ ,  $Z = 1$ ,  $d_c = 3,292$  г/см<sup>3</sup> - *a*;

*цис*-Pt -  $a = 5,431$ ,  $b = 10,420$ ,  $c = 13,133$  Å,  $\gamma = 107,30^\circ$ ,  $V = 738,9$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P2_1/b$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 3,70$  г/см<sup>3</sup> - *б*;

*β*-*транс*-Pd -  $a = 5,664$ ,  $b = 9,046$ ,  $c = 7,796$  Å,  $\beta = 120,33^\circ$ ,  $V = 344,8$  Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 2,452$  г/см<sup>3</sup> - *в*.



а



б

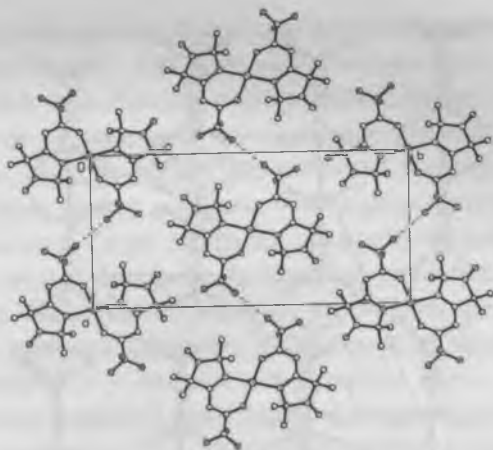
Рис. 7 Квадратная (из гексана) и тетраэдрическая (из этанола) координация Cu в структурах полиморфных модификаций  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{Me}})_2$ :

$\beta$  -  $a = 7,728$ ,  $b = 10,679$ ,  $c = 13,846$  Å,  $V = 1117$  Å<sup>3</sup>,  
 пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,34$  г/см<sup>3</sup> - а;  
 $\alpha$ - -  $a = 10,296$ ,  $b = 20,615$ ,  $c = 11,423$  Å,  $V = 2425$  Å<sup>3</sup>,  
 пр.гр.  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,25$  г/см<sup>3</sup> - б.

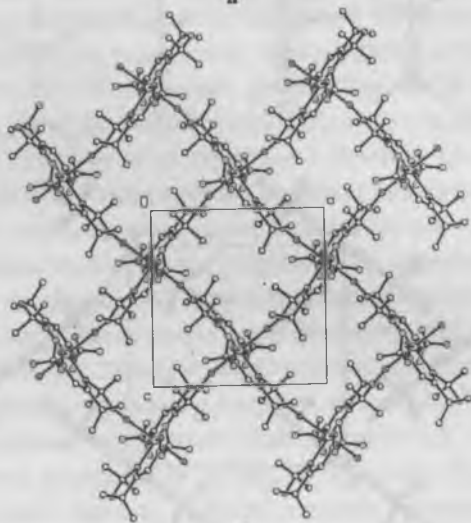
Комплексы  $\text{Co}(\text{L}^{\text{Cl}^3})_2$  с тетраэдрическим окружением атома металла в кристаллах образуют слои в плоскостях семейства  $\{001\}$  (рис. 8а). В слое связанные водородными связями цепочки кирпичной укладки тянутся вдоль  $[100]$  через 0,5 по оси  $u$ . Укладка молекул относительно друг друга осуществляется по паркетному закону. В структуре  $\beta$ -модификации того же состава окружение металла в молекуле - по квадратному закону и дополняется до октаэдрического за счет образования связи с атомами кислорода нитроксильных лигандов. Образуются при этом слои, параллельные плоскости  $(010)$ , в которых молекулы, ориентированные вдоль диагоналей грани  $ac$ , создают практически квадратные петли (рис. 8б) [6, 23]. Периоды  $a$  и  $b$  близки, но происходит удвоение периода вдоль  $[001]$  в структуре  $\beta$ -модификации.

Молекулярная структура  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2$  - слоистая с чередованием молекул в слое и между слоями по типу кирпичной укладки (рис. 9а) переходит в полимерно-слоистую при синтезе в других условиях. Слои параллельны  $(100)$ , образуются за счет паркетной укладки молекул (рис. 9б). Окружение атома металла представляет собой центросимметричный квадрат, дополненный до бипирамиды атомами кислорода нитроксильных групп соседних молекул. Эти расстояния в структуре соединения меди существенно превышают длину экваториальных (внутримолекулярных) связей как следствие ян-теллеровской природы ионов  $\text{Cu}(\text{II})$ . Отметим, что аналогичные модификации получены и исследованы для комплексов  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  [11, 23].

Для полиморфных модификаций комплексов металлов первого переходного ряда с имидазолиновыми нитроксильными радикалами проведено сопоставление структур соединений с их магнитными свойствами. Для некоторых изучены обратимые структурные фазовые переходы, причиной которых служит изменение длин связей в координационных полиэдрах при изменении температуры. Выявлены структурные особенности, определяющие различия в магнитных свойствах полиморфных модификаций большой группы координационных соединений переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами [8, 11, 12, 23].



а



б

Рис. 8. Молекулярная (тетраэдр) и полимерная (октаэдр) структуры



- $\alpha$  -  $a = 10,162$ ,  $b = 20,781$ ,  $c = 6,091 \text{ \AA}$ ,  $V = 1286,3 \text{ \AA}^3$ ,  
 пр.гр.  $P2_12_12$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,444 \text{ г/см}^3$  - а;  
 $\beta$  -  $a = 10,830$ ,  $b = 20,038$ ,  $c = 11,196 \text{ \AA}$ ,  $V = 2429,8 \text{ \AA}^3$ ,  
 пр.гр.  $Pbca$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 1,53 \text{ г/см}^3$  - б.

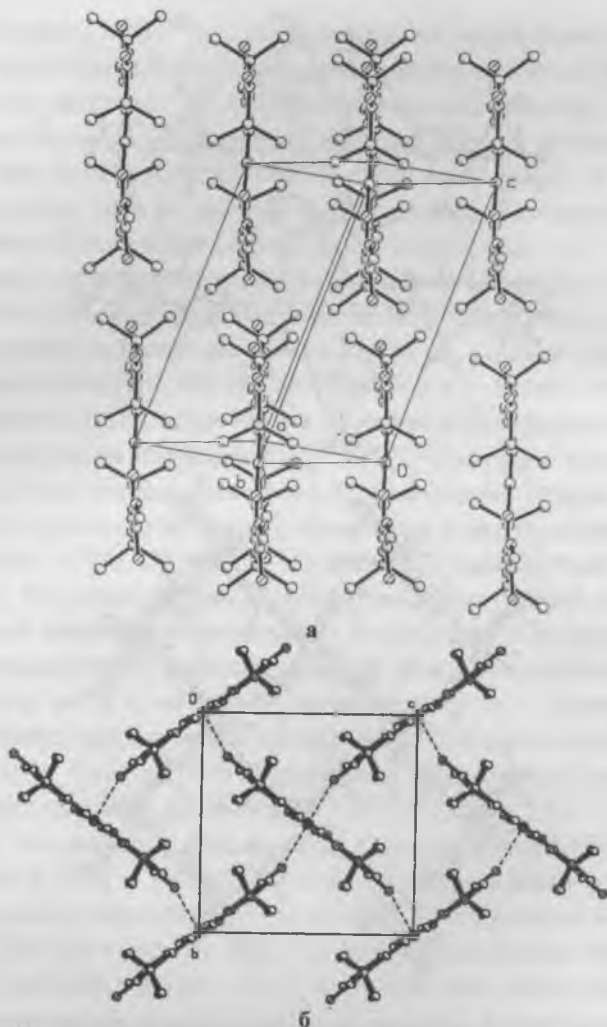


Рис. 9. Молекулярные (квадрат) и полимерные (*транс*-бипирамида) слои структуры  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{COOMe}})_2$ :

$\alpha$  -  $a = 5,761$ ,  $b = 10,026$ ,  $c = 11,241 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100,12$ ,  $\beta = 99,35$ ,  $\gamma = 99,67^\circ$ ,  $V = 617,6 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P-1$ ,  $Z = 1$ ,  $d_c = 1,463 \text{ г/см}^3$  -  $a$ ;

$\beta$  -  $a = 11,929$ ,  $b = 10,830$ ,  $c = 11,190 \text{ \AA}$ ,  $V = 1346,8 \text{ \AA}^3$ , пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $d_c = 1,342 \text{ г/см}^3$  -  $b$ .

Таким образом, рассмотренные примеры представляют собой немногочисленную группу, однако, в ней прослеживается разнообразие форм проявления структурного полиморфизма. Выявить очередность роста кристаллов-полиморфов в одном синтезе, как правило, не удастся. Установить, какая из форм более стабильна, можно только путем расчета. Обобщая, можно отметить, что конформационные (угловые или ориентационные более лабильных фрагментов молекул) изменения молекул находят отражение во внешних признаках. В приведенных примерах соединения отличались изменением цвета или его оттенков. Более глубокие изменения - структурные, прежде всего, это изменение симметрии и метрики элементарных ячеек при сходных или разных типах упаковок комплексов. Возможны (за счет водородных связей) димеризация или образование цепочек и разная их укладка. Проанализировано влияние геометрической изомерии (*цис*-, *транс*- и конформационной) 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 центросимметричны 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 центросимметричные 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.

Заметим, что полиморфные модификации представляют большой интерес при исследовании связи структуры с ее симметрией. На большом числе примеров прослежена тенденция к минимизации удельного

объема (объема, приходящегося на одну молекулу или комплекс) и стремление к образованию наиболее симметричной структуры. Эти две антагонистические тенденции, как правило, приходят к компромиссу в укладке комплексов по законам гранецентрированной или объемноцентрированной псевдокубических упаковок, которые отличаются лишь расстояниями между соседними квадратными сетками, центрирующими друг друга.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить наших многочисленных соавторов, синтезировавших исследованные полиморфные соединения.

1. *Леонидов Н.Б.* // Росс. химич. журнал (Журн. Росс. химич. общества им. Д.И. Менделеева). 1997. Т. XLI, № 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.
4. *Вировец А.В., Подберезская Н.В., Болдырева Е.В. и др.* // Журн. структ. химии. 1992. Т.33, №6. С.146-156.
5. *Болдырева Е.В., Подберезская Н.В.* // Журн. структ. химии. 1995. Т.36, №1. С.168-177.
6. *Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Овчаренко В.И.* // Журн. неорг. химии. 1992. Т.37, №7. С.1525-1530.
7. *Романенко Г. В., Подберезская Н.В.* // Журн. структ. химии. 1992. Т.33, №1. С.100-105.
8. *Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Musin R.N., Sagdeev R.Z.* // Inorg. Chem. 1994. V.33, N15. P.3370-3381.
9. *Подберезская Н.В., Шахтинейдер Т.П., Вировец А.В. и др.* // Журн. структ. химии. 1991. Т.32, №5. С.96-102.
10. *Подберезская Н.В., Романенко Г. В., Первухина Н.В.* // Журн. структ. химии. 1990. Т.31, №2. С.99-105.
11. *Икорский В.Н., Овчаренко В.И., Первухина Н.В. и др.* // Журн. неорг. химии. 1992. Т.37, №5. С.1177-1183.
12. *Shvedenkov Yu., Ikorskii V., Romanenko G., Fursova E., Ovcharenko V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V.334. P.405-414.
13. *Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. и др.* // Журн. структ. химии. 1979. Т.20, №6. С.1096-1099.
14. *Подберезская Н.В., Беляев А.В., Бакакин В.В. и др.* // Журн. структ.

химии. 1981. Т.22, №6. С.32-38.

15. Подберезская Н.В., Бакакин В.В., Венедиктов А.Б. и др. // Журн. структ. химии. 1985. Т.26, №5. С.103-108.

16. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Борисов С.В. // Журн. структ. химии. 1982. Т.23, №2. С.88-94.

17. Максаков В.А., Ершова В.А., Вировец А.В. и др. // Металлоорган. химия. 1991. Т.4, №2. С.305-310.

18. Подберезская Н.В., Максаков В.А., Словохотова И.В. и др. // Журн. структ. химии. 1999. Т.40, №6. С.1128-1142

19. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Крылова Л.Ф. и др. // Журн. структ. химии. 1980. Т.21, №1. С.168-174.

20. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Крылова Л.Ф. и др. // Журн. структ. химии. 1983. Т.24, №6. С.128-133.

21. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Борисов С.В., Голубовская Э.В. // Журн. структ. химии. 1982. Т.23, №1. С.88-92.

22. Freeman H.C., Golomb M.L. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25B. P. 1203-1206.

23. Романенко Г.В. Кристаллохимия координационных соединений металлов первого переходного ряда с имидазолиновыми нитроксильными радикалами. / Автореферат дисс. на соиск. уч. степ. докт. химич. наук. Новосибирск, 2002. 42 С.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ТИОМОЧЕВИНЫ С ХЛОРПРОИЗВОДНЫМИ МЕТАНА И ЭТАНА

Г. Н. Чехова, Н.В. Подберезская, Ю.В. Шубин,  
Г.В. Романенко, С.Ф. Солодовников

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  $\alpha$ -каркас хозяина перестраивается в иную модификацию –  $\beta$ -каркас, метастабильный относительно исходной устойчивой  $\alpha$ -модификации ( $\mu^\alpha < \mu^\beta$ , где  $\mu^i$  – 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  $\alpha$ -модификации тиомочевины (пр. гр.  $Pbnm$ ,  $d_{\text{расч}} \approx d_{\text{эксп}} = 1.405$  г/см<sup>3</sup>,  $k_{\text{уп}} = 0.78$ ,  $T_{\text{пл}} = 180^\circ\text{C}$  с разложением) клатратообразующий сотовидный каркас  $\beta$ -тиомочевины относится к ромбоэдрической сингонии (пр. гр.  $R\bar{3}c$  [1],  $d_{\text{расч}} \approx 0.82$  г/см<sup>3</sup>,  $k_{\text{уп}} \approx 0.35-0.41$ ). Вследствие неустойчивости  $\beta$ -каркаса и отсутствия направленных взаимодействий гость-гость и гость-хозяин СВ ромбоэдрической тиомочевины чрезвычайно чувствительны к условиям равновесия, что затрудняет изучение их свойств. Тем не менее, 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 Å) идентичности вдоль оси канала ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) [2]. При этом на основа-

нии статистической обработки совокупности полученных разными методами данных установлено, что в пределах погрешности измерений (0.2–1.2 % отн.) изученные бинарные СВ  $\beta$ -тиомочевины представляют собой во всей области устойчивости фазы постоянного состава; термодинамическая стабильность СВ возрастает в порядке перечисленных выше молекул-гостей (в этой же последовательности растут  $k_{yn}$ ). Моделирование способа расположения включенных молекул с учетом их размера и формы, а также метрики канала и стехиометрии СВ (рис. 1) свидетельствовало о том, что заполнение матричного пространства происходит в соответствии с известным принципом плотнейшей упаковки, характерным для молекулярных соединений без направленных связей [3].

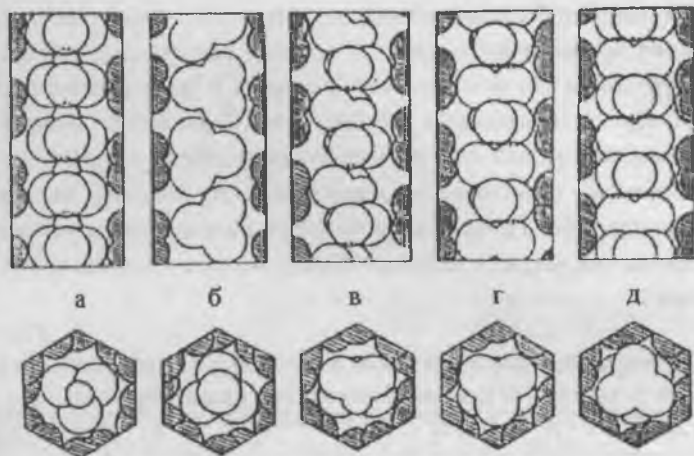


Рис. 1. Модель укладки молекул-гостей в каналах ромбоэдрической тиомочевины (а –  $\text{CHCl}_3$ , б –  $\text{CCl}_4$ , в –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ , г –  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , д –  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ). Заштрихованы фрагменты молекул матрицы.

Последующие спектроскопические исследования показали отсутствие заметного взаимодействия гость-хозяин, а изучение методом ДТА – совпадение рядов термической и термодинамической устойчивости. При исследовании термической устойчивости было обнаруже-

но, что все изученные СВ разлагаются выше температур кипения чистых компонентов-гостей (таблица 1). При этом СВ, полученные в рамках бинарной системы гость-хозяин (СВ1) разлагаются на исходные компоненты ( $\alpha$ -тиомочевину и газообразный гость) при более низкой температуре, нежели СВ2, синтезированные с использованием растворителей (метанол, этанол, уксусная кислота). Если для СВ с большинством компонентов-гостей разница температур разложения составляет 2–4°, то в случае  $\text{CCl}_4$  она достигает 12°; СВ1 и СВ2 для этого гостя по-разному ведут себя и в изотермических условиях (рис. 2). Детальные исследования показали, что переход СВ2 в СВ1 не реализуется, а СВ1 в СВ2 происходит (рис. 3) в неконтролируемых условиях – случайным образом. Согласно кристаллографическим данным (метод порошка) СВ1 и СВ2 изоструктурны, причем СВ1 для изученных гостей имеют несколько больший объем элементарной ячейки (табл. 2). Для выяснения причины наблюдаемых отличий решена структура СВ1 с гексахлорэтаном как наиболее устойчивым СВ из изученного набора гостей (табл. 1). Повышенная устойчивость СВ является, по-видимому, следствием наилучшей для изученного ряда гостей комплементарности молекулы включенного компонента и полости каркаса  $\beta$ -тиомочевины (рис. 1), чему способствуют размеры молекулы-гостя и собственная симметрия – наличие, как и в каркасе хозяина, оси третьего порядка.

Таблица 1

Температуры разложения СВ, полученных в бинарных системах гость-хозяин (СВ1) и с использованием растворителей (СВ2)

Гость	$T_{\text{кип}} \text{ гостя } (\pm 0,2), \text{ K}$	СВ	$T_{\text{разл}} \text{ СВ, } (\pm 0,4), \text{ K}$
$\text{CHCl}_3$	334.2	СВ1	345.6
		СВ2	347.9
$\text{CCl}_4$	350.2	СВ1	399.2
		СВ2	411.4
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	418.9	СВ1	439.6
$\text{C}_2\text{HCl}_5$	435.1	СВ1	452.6
		СВ2	454.8
$\text{C}_2\text{Cl}_6$	458.9 (возгонка)	СВ1	464.1
		СВ2	467.1

Кристаллографические характеристики СВ ромбоэдрической  
тиомочевины

Гость	СВ	Параметры эл. ячеек в гексагональной установке, Å		Объем эл. ячейки, Å <sup>3</sup>
		<i>a</i>	<i>c</i>	
CHCl <sub>3</sub>	СВ1	15.859(9)	12.665(7)	2758(7)
	СВ2	15.828(8)	12.643(11)	2741(6)
CCl <sub>4</sub>	СВ1	15.698(4)	12.476(8)	2662(4)
	СВ2	15.707(3)	12.448(5)	2659(2)
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	СВ1	16.125(3)	12.479(5)	2810(2)
	СВ2	16.049(2)	12.412(1)	2768.5(6)

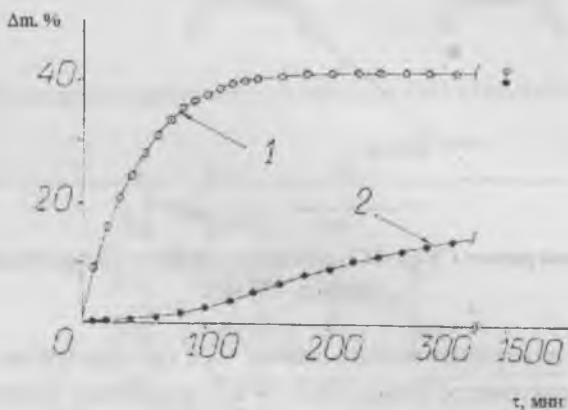


Рис. 2. Потеря веса СВ1 (кривая 1) и СВ2 (кривая 2) с CCl<sub>4</sub> при 298 К (навески образцов — 350 и 351 мг соответственно).

Монокристаллы соединения тиомочевины с гексахлорэтаном выращены в изотермических условиях при 20°C с использованием данной фазовой диаграммы тиомочевина–гексахлорэтан–уксусная кислота [2]. После отделения осадка, выпавшего при сливании равных объемов растворов эвтонических составов, отделяющих область существования СВ от областей кристаллизации α-тиомочевины и гексахлорэтана, маточник выдерживали в эксикаторе над гранулированным КОН до появления твердой фазы.

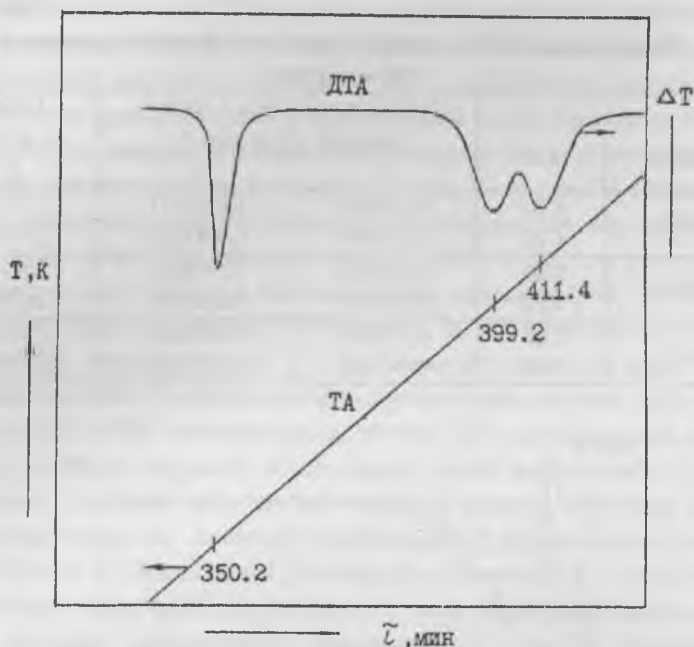


Рис. 3. Термограмма СВ1 с  $\text{CCl}_4$  (скорость нагрева 2,8 град/мин, навеска образца – 34 мг).

Набор экспериментальных данных ( $578 I_{hkl}$ ) получен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS P4 в стандартных условиях ( $\lambda$  Мо  $K_\alpha$ ) при 298 К. Параметры тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) элементарной ячейки:  $a = 16.097(2)$ ,  $c = 12.450(3)$  Å,  $V = 2793.6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1.659$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\text{изм}} = 1.661 \pm 0.005$  г/см<sup>3</sup> (флотация),  $Z = 6$  состава  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{S}_3$ . Позиции атомов Н определены экспериментально и уточнены. Представление о структуре дает проекция вдоль [001] (рис. 4), расположение молекул-гостей на тройных осях показано на рис. 5. Полученные данные свидетельствуют о высокой упорядоченности общей системы, что не характерно для ромбоэдрических (высокотемпературных) СВ тиомочевины, гостевая подсистема в которых для изученных до нас случаев в той или иной степени разупорядочена.

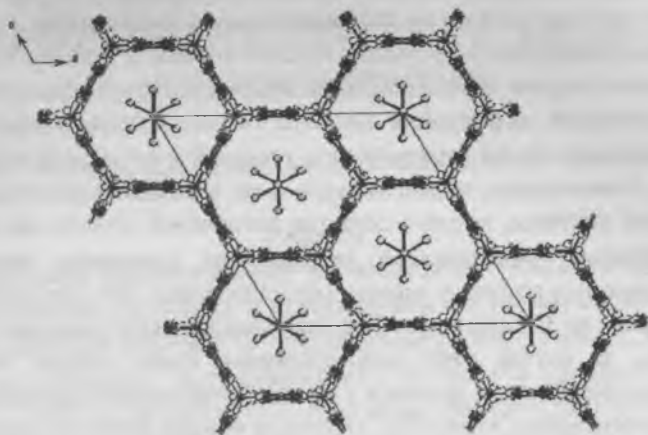


Рис. 4. Проекция структуры вдоль  $[001]$  для СВ1 с гексахлорэтаном.

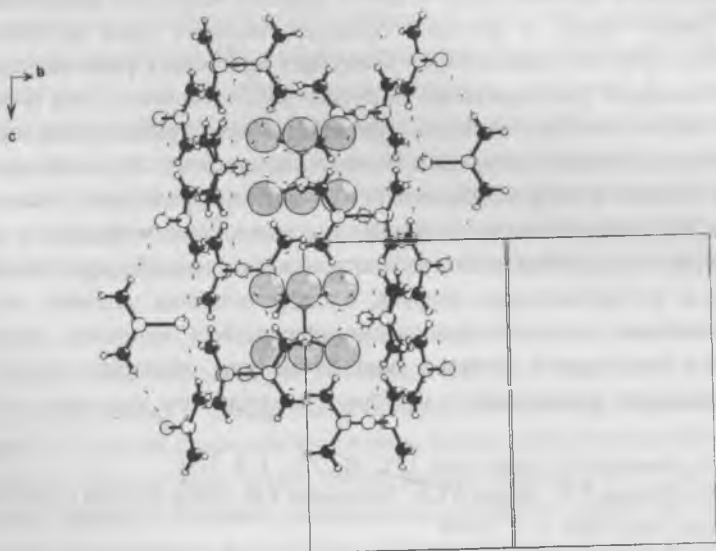


Рис. 5. Расположение молекул гексахлорэтана относительно тройных осей (совпадающих с осью канала СВ).

Из кристаллографических данных также следует, что «канальная длина» гостевой молекулы несколько короче «идеальной», характерной для газообразного состояния гексахлорэтана, и заметно короче ее значения в твердом состоянии. «Стягивание» гостевой подсистемы при незначительной деформации молекул гексахлорэтана, обеспечивающее в монокристалле соразмерность гостевой и хозяйской подсистем, играет, по-видимому, определяющую роль в стабилизации супрамолекулярной системы, которая остается устойчивой вплоть до 467 К – температуры, превышающей температуры плавления чистой  $\alpha$ -тиомочевины и возгонки чистого гексахлорэтана. СВ1 для этого гостя разлагается на 3° ниже (табл. 1), а «канальная длина» совпадает с «идеальной». В случае СВ2 осуществляются более тесные контакты молекул-гостей друг с другом и с фрагментами молекул матрицы (объемы элементарных ячеек СВ2 несколько меньше (табл. 2), нежели таковые для СВ1), что в свою очередь понижает внутреннюю энергию кристалла. Вышеизложенное позволяет предположить возможность реализации в гостевой подсистеме по крайней мере двух видов контактов (*транс-транс* и *цис-цис*) соседних молекул (или их цепочек-доменов [4]). Матрица хозяина выступает при этом в роли «высокоорганизованного растворителя», допуская варьированием длин Н-связей некоторую «свободу выбора» ориентаций молекулам-гостям при их включении в канал матрицы в момент образования СВ, и образуя при этом близкие в энергетическом (и кристаллографическом) плане каркасы. 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 одномерной гостевой подсистеме уже сформированного СВ затруднено и происходит в основном посредством доменных стенок [4].

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. 76-88.
3. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: АН СССР, 1955.
4. *Семенов А.Р., Чехова Г.Н., Кригер Ю.Г., Дядин Ю.А.* // Журн. структурн. химии. 1997. Вып. 3. С. 716-721.

# РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕПТАТАНТАЛАТОВ НЕОДИМА И ЕВРОПИЯ

*Н.И. Леонюк, Е.А. Волкова, В.В. Мальцев, Е. Кавалли*

## Реферат

Кристаллы редкоземельных гептатанталатов  $\text{RETa}_7\text{O}_{19}$  термически и химически устойчивы и перспективны как высококонцентрированный лазерный материал. В предлагаемой работе изложены результаты исследований фазообразования в области существования  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  (НГТ) и  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  (ЕГТ) в сложных системах на основе боратов и молибдатов лития и калия и кристаллизации этих соединений для измерения оптических характеристик. Полученные из боратных и молибдатных растворов-расплавов визуально-однородные пластинчатые кристаллы гептатанталатов с размерами  $2 \times 2 \times 1$  мм<sup>3</sup> принадлежат к классу симметрии  $6/m$ . Их огранка характеризуется небольшим числом простых форм: две гексагональные пирамиды, пинакоид и гексагональная призма. Изучены спектры люминесценции НГТ и ЕГТ. Анализ показал, что они сильно зависят от содержания оптически активных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  в неэквивалентных позициях кристаллической структуры. На основе полученных данных можно полагать, что эти гептатанталаты представляют интерес для лазерной техники.

## Введение

Гептатанталаты неодима  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  (НГТ) и европия  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  (ЕГТ) принадлежат к обширной группе политанталатов, первые представители которой были синтезированы более трех десятилетий тому назад [1]. Полученный путем твердофазных реакций НГТ [2] сразу привлек внимание высоким содержанием активных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и слабым концентрационным тушением люминесценции [3]. Но детальное исследование его свойств затруднялось отсутствием монокристаллов. Кроме того, выяснилось, что полученные образцы нестехиометричны,

в них содержится непрореагировавший оксид тантала из-за различных парциальных давлений пара исходных веществ. Скорость испарения  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  выше, чем  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , т.е. часть оксида неодима улетучивается из шихты, не успев прореагировать с  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [4]. Позднее, с целью исследования физических свойств мелкие кристаллы гептатанталата неодима удалось получить и из раствора в расплаве [5]. Они представляли собой пластинки сиреневого цвета, толщина которых менялась в зависимости от условий кристаллизации.

Полная структурная расшифровка НГТ на монокристаллах выполнена в работе [6]: пространственная группа  $R\bar{6}_3/mcm$ , параметры элементарной ячейки  $a=6.232\text{\AA}$ ,  $c=19.985\text{\AA}$ . Рентгенографическое изучение подтвердило структурное подобие  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  и ранее изученного  $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$  [7].

В данной статье обобщены результаты исследования условий кристаллизации неодимового и европиевого гептатанталатов из растворов в расплавах  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KB}_5\text{O}_8$  и  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$  и представлены их спектроскопические характеристики.

### Эксперимент

При выращивании кристаллов НГТ и ЕГТ кристаллообразующими компонентами служили оксиды  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  или  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , а растворителями были  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KB}_5\text{O}_8$  и  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$  квалификации "Ч" и "ЧДА". На первом этапе экспериментов растворитель в несколько приемов наплавлялся в платиновый тигель при  $500^\circ\text{C}$  для удаления воды. После достижения постоянного веса к расплаву-растворителю добавлялись  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , или  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в стехиометрическом соотношении, смесь нагревалась до  $1150^\circ\text{C}$  и выдерживалась при этой температуре в течение суток. Затем раствор-расплав охлаждался до  $850^\circ\text{C}$  со скоростью  $0.5\text{-}2^\circ\text{C}/\text{ч}$  и до  $350^\circ\text{C}$  по  $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Кристаллы отмывались от затвердевшего расплава в 50%-ном растворе соляной кислоты.

Нерастворимые в кислоте кристаллические фазы первоначально сортировались на группы по визуальным признакам. Затем все они идентифицировались с использованием порошкового рентгеновского

дифрактометра ДРОН УМ-1 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр, интервал углов  $2\theta$  2-80° и  $\text{CoK}\alpha$ , интервал углов  $2\theta$  15° - 80° в непрерывном режиме съемки). Анализ дифрактограмм осуществлялся с использованием базы данных ICDD (International Center for Diffraction Data).

Для исследования состава, внешней морфологии и микрорельефа поверхности этих индивидов использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп JSM-5300, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Link ISIS. Изображения получены во вторичных электронах с последующей цифровой обработкой.

Спектры излучения и поглощения кристаллов  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  и  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  были записаны в непрерывном (от 250 до 2200 нм) и импульсном (400-1100 нм) режимах в температурном интервале 10-298К с помощью модулированной спектроскопической системы, оснащенной 1.26 м SREX монохроматором, а также соответствующими источниками возбуждения, детекторами и гелиевым криостатом.

### Результаты и их обсуждение

#### Система $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{Eu}_2\text{O}_3)\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

НГТ - одна из основных фаз, синтезирующихся в исследованной части тройной системы  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (рис.1). Он кристаллизуется в виде гексагональных пластинок сиреневого цвета, прозрачных, с гладкими блестящими гранями и размерами до 2.5 мм (рис.2). Наблюдаются некоторые вариации формы этих кристаллов с изменением условий кристаллизации, прежде всего состава раствора-расплава (рис.3) и в меньшей мере - содержания кристаллообразующих оксидов. Степень развития граней пинакоида увеличивается с возрастанием количества борного ангидрида в растворителе: повышение концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  ведет к полимеризации бор-кислородных радикалов. Следовательно, полимеры могут блокировать грани {0001} как структурно-подобные, поскольку в этих же плоскостях расположены их собственные  $\text{BO}_3$ -треугольники.

Из других фаз, вблизи ветви  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  на диаграмме состояния (2 и 4 на рис.1), получены желто-коричневые кристаллы  $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$  псевдокубического габитуса, размером до 3 мм, с шероховатыми гра-

нями. С увеличением концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в поликомпонентном расплаве (области 5, 6 и 7) их цвет меняется до сиреневого, характерного для соединений неодима. Структура кристаллов  $\text{Nd}_{0,33}\text{TaO}_3$ -перовскитоподобная с тетрагональным искажением и с удвоенными параметрами ( $a=b=7.822\text{\AA}$ ,  $c=3.883\text{\AA}$ ) [8]. При эквимоллярных содержаниях неодима и тантала кристаллизуются также две модификации  $\text{NdTaO}_4$ : буровато-красные пирамидального габитуса кристаллы со структурой  $\beta$ -фергусонита и моноклинные буро-зеленые уплощенные игловидные индивиды [9]. У границы  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в небольших количествах образуются и непрозрачные кристаллы  $\text{NdTa}_5\text{O}_{14}$ , морфологически сходные с  $\text{LiTaO}_3$ . У них псевдокубическая, антискелетная форма, желто-коричневый цвет. Рентгенограммы свидетельствуют о процессах разложения [1]. Можно выделить ряд отражений, принадлежащих одной из модификаций  $\text{NdTa}_3\text{O}_9$ , а так же  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Скорее всего, в этом случае реакция разложения  $\text{NdTa}_5\text{O}_{14}$  протекает по схеме:  $\text{NdTa}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{NdTa}_3\text{O}_9 + (\alpha, \beta)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .

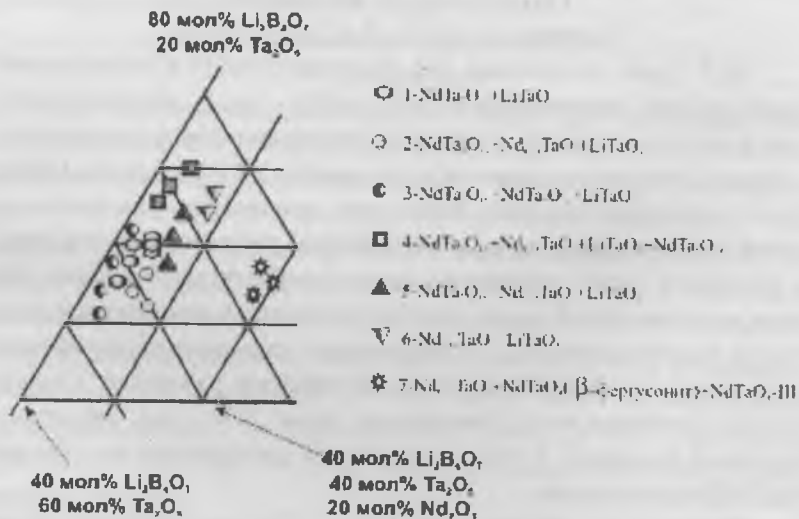


Рис. 1. Области кристаллизации  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при 1150-850 °C



1 см

Рис. 2. Пластинчатые кристаллы  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$

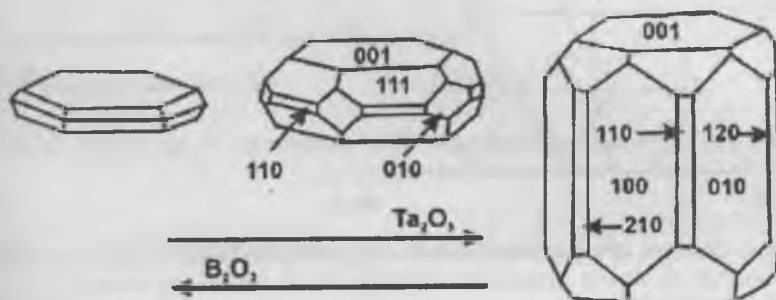


Рис. 3. Изменение габитуса кристаллов  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$

Кроме танталатов неодима, в системе в области существования НГТ практически при всех исследованных соотношениях оксидов образуется танталат лития  $\text{LiTaO}_3$  [5].

Характер фазообразования в системе  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  очень сходен с приведенными выше данными для неодимовой. Основываясь

на полученных результатах, в близких условиях были получены также кристаллы ЕГТ для для спектроскопических исследований.

#### Система $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2V_4O_7$

Замена  $Na_2V_4O_7$  на  $K_2V_4O_7$  при прочих близких условиях резко упрощает картину фазообразования (рис 4). Вдоль линии  $K_2V_4O_7-Ta_2O_5$  на диаграмме при содержании тетрабората до 60 мол% шихта вплоть до  $1150^\circ C$  не плавится, а при увеличении его количества до 90 мол% охлаждающийся со скоростью  $2-3^\circ/\text{час}$  расплав застекловывается. Во всех рассмотренных случаях образуются лишь сиреневые прозрачные псевдокубического габитуса кристаллы  $Nd_{0.33}TaO_3$  и бесцветные игловидные выделения  $KTaO_3$ .

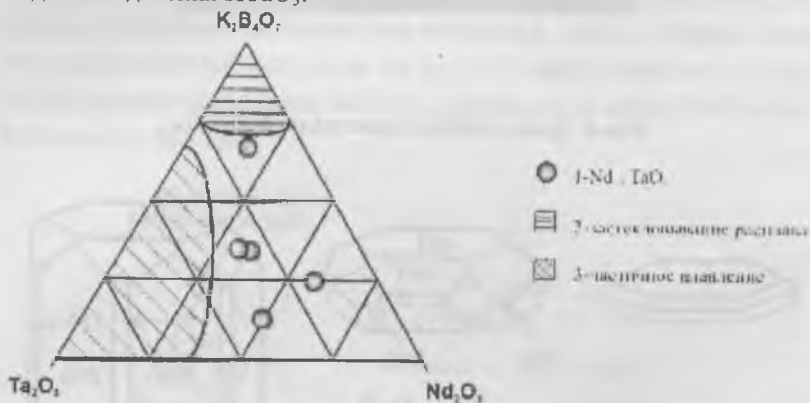


Рис. 4. Области кристаллизации  $NdTa_{0.19}O_{19}$  в  $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2V_4O_7$  при  $1150-850^\circ C$

#### Система $Nd_2O_3-Ta_2O_5-KB_5O_8$

Как и в предыдущем случае, основными кристаллическими фазами в области существования расплавов являются  $Na_{0.33}TaO_3$  и танталат калия (рис. 5). Вместе с тем, на участках 1 и 2 образуются, соответственно, НГТ и удлиненные сиреневые кристаллы  $NaTa_3O_9$  со структурой перовскита. Кристаллы НГТ, в отличие от образцов из Li-содержащей системы, как правило, имеют более изометрический габитус. Причиной в данном случае, скорее всего, является несколько

меньшая вязкость раствора-расплава. Уплощенные индивиды наблюдаются лишь на “зеркале” застеклованного раствора-расплава, по-видимому, как следствие повышенного теплоотвода и температурных градиентов у поверхности расплава. Часто они срстаются с танталом калия, причем ось *c* пластинчатых кристаллов НГТ параллельна удлинению игловидных кристаллов  $KTaO_3$ , т.е. сростки иголок перпендикулярны плоскости пластинок.

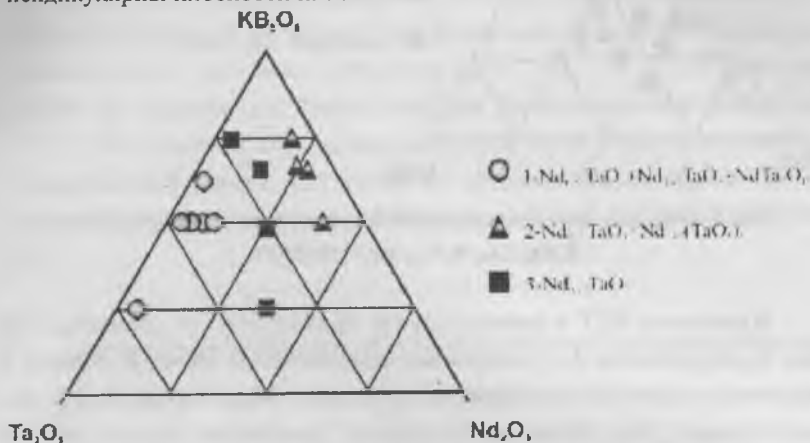


Рис. 5. Области кристаллизации  $NdTa_7O_{19}$  в системе  $Nd_2O_3-Ta_2O_5-KB_5O_8$  при 1150-850 °С

#### Система $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$

Растворы-расплавы на основе тримолибдата калия являются самыми представительными по числу синтезированных твердых фаз (рис.6). НГТ кристаллизуется преимущественно в пределах областей 1, 2 и 3, причем в третьем случае совместно с  $Nd_{0.33}TaO_3$ , а во втором - образуются так же пирамидообразные бурого цвета кристаллы орто-танталата неодаима ( $NdTaO_4$ ) со структурой  $\beta$ -фергусонита размером до 2.5 мм. Однако, полученные в области 2 (содержание растворителя до 72 мол%) кристаллы  $Nd_{0.33}TaO_3$  имеют характерный “неодимовый” светло-сиреневый цвет, в то время как на участке 3 - желтовато-коричневый.

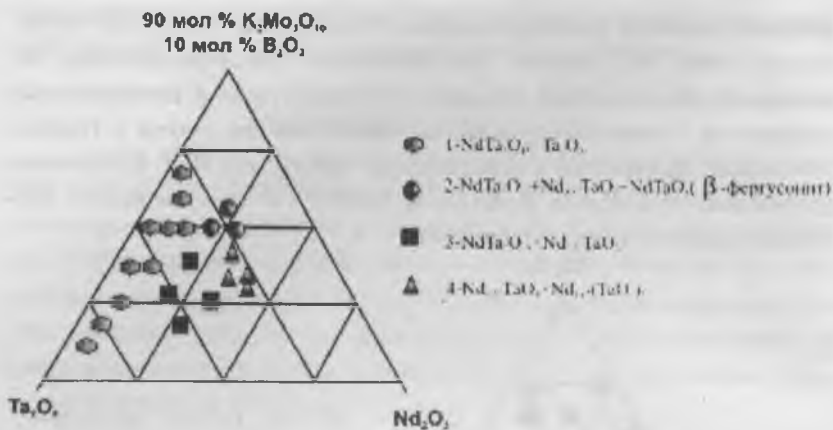


Рис. 6. Области кристаллизации  $NdTa_7O_{19}$  в системе  $Nd_2O_3-Ta_2O_5-K_2Mo_4O_{10}-B_2O_3$  при  $1150-850^\circ C$

Кристаллы НГТ в первом случае призматические (область 1 на рис. 6), а в областях 2 и 3 сохраняют пластинчатый облик. В области 4 выделены сиреневые игловидные кристаллы  $Nd_{1,67}(TaO_3)_3$ . Кроме перечисленных фаз, везде синтезируются кристаллы оксида тантала столбчатого габитуса. Их окраска изменяется от золотисто- до темно-коричневого по мере увеличения содержания редкоземельного оксида в шихте.

Серьезным достоинством системы на основе тримолибдата калия является существование в ней области мономинеральной кристаллизации НГТ при сравнительно приемлемых температурах (до  $1150^\circ C$ ) (область 1 на рис. 6), где вполне реальна контролируемая кристаллизация. При этом здесь же, при замене неодима на европий, устойчив и ЕГТ, что позволило получить его кристаллы по аналогии с НГТ.

#### Оптическая спектроскопия Nd- и Eu-гептатанталатов

Спектры люминесценции изучены для кристаллов  $NdTa_7O_{19}$  и  $EuTa_7O_{19}$ , синтезированных в системе  $Nd_2O_3(Eu_2O_3)-Ta_2O_5-Li_2B_4O_7$ , и определяются оптически активными ионами в неэквивалентных пози-

циях их структур. Согласно данным [6] у НГТ  $Ta^{5+}$  и  $Nd^{3+}$  статистически заселяют тригональные антипризмы в пропорции 1:1. Поэтому можно полагать, что на оптически активный ион будет воздействовать ряд слегка различающихся кристаллических полей, обусловленных, например, некоторыми отличиями в строении второй координационной сферы. Спектр излучения НГТ содержит большее число компонентов, которые ожидалось получить из традиционной теоретической модели, основанной на теории кристаллического поля. Время жизни люминесценции составляет приблизительно 140  $\mu s$  и практически не зависит от температуры. Более того, при повышении температуры от 10 К до 298К полосы поглощения расширяются и зачастую сливаются в непрерывный спектр, что могло бы представлять интерес в случае использования этих материалов в качестве твердотельных лазеров (рис 7, 8).

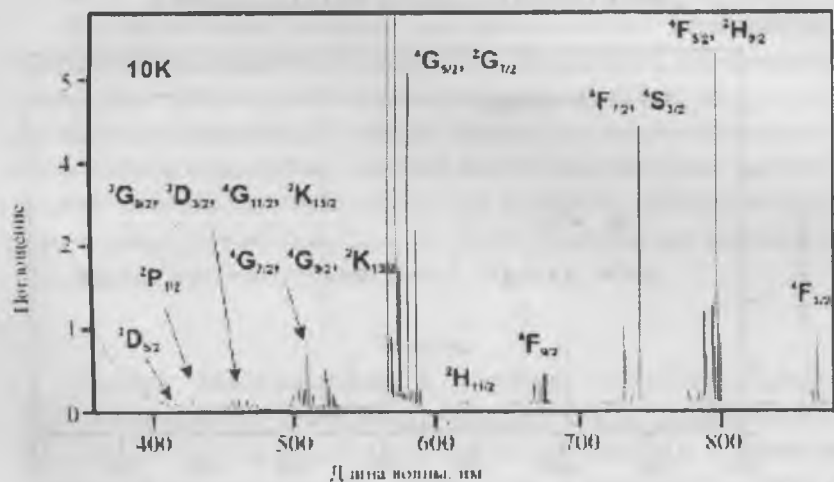


Рис. 7. Спектр поглощения  $NdTa_7O_{19}$  при 10 К

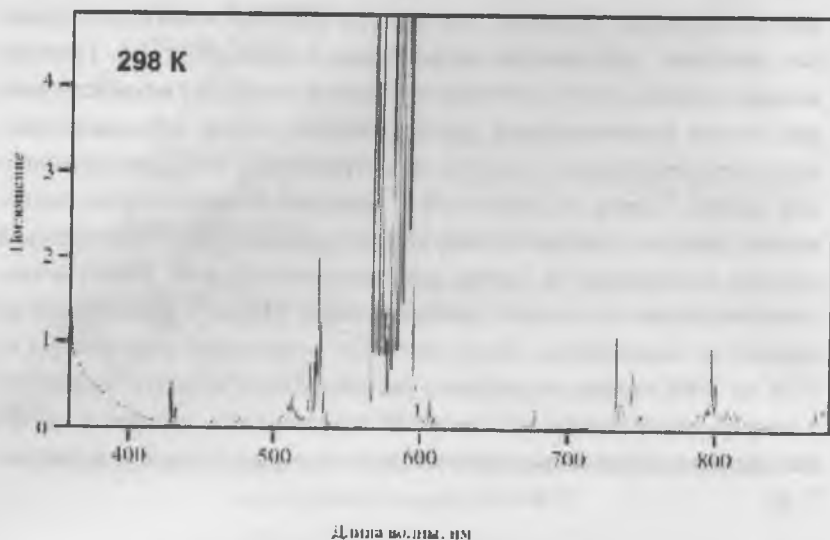


Рис. 8. Спектр поглощения  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  при 298 К

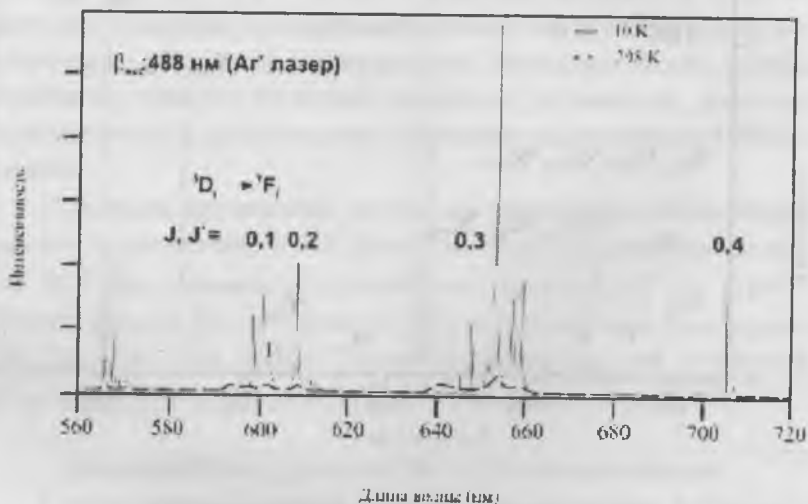


Рис. 9. Спектр излучения кристаллов  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , синтезированных в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

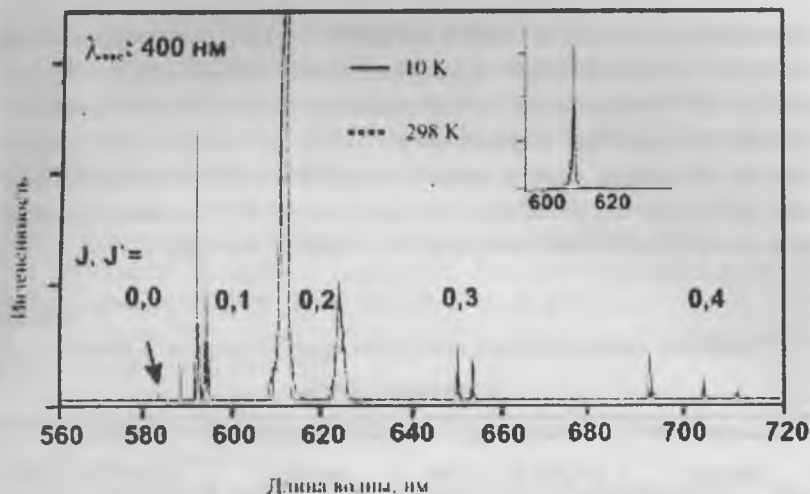


Рис. 10. Спектр излучения кристаллов  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , синтезированных в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$

Предварительное изучение спектроскопических характеристик кристаллов ЕНТ показало, что они так же, прежде всего, определяются симметрией позиции оптически активного иона. С другой стороны, характеристики эмиссионных спектров зависят от условий эксперимента и присутствия в кристаллах примесей даже в незначительных концентрациях. Фактически, как структура, так и энергия наблюдаемого перехода между состояниями  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ) различны для кристаллов, выращенных в разных условиях (рис 9, 10)

### Выводы

Изучено фазообразование в системах  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-KB}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$ . В процессе спонтанной кристаллизации на основе тетра- и пентаборатов лития и калия, а также тримолибдата калия получены кристаллы  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  и  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , уточнены области их мономинеральной кристаллизации и сравнении с более ранними данными. Исследованы спектры поглощения и испускания кристаллов при 10К и 298К. Они определяются со-

держанием оптически активных ионов  $Nd^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  в неэквивалентных позициях кристаллической структуры. Эмиссионные спектры для кристаллов НГТ, полученных из растворов-расплавов различных концентраций, по существу не отличаются, тогда как в случае ЕГТ сильно зависят от условий роста и наличия примесей и требуют дополнительных исследований. На основе этих результатов НГТ можно рассматривать как перспективный материал для лазерной техники.

Таблица

Сравнение дифрактограмм продуктов кристаллизации в системе с эталоном из ICDD

Исследуемый образец			NdTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub> [ICDD 37 - 1319]			Исследуемый образец			NdTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub> [ICDD 37 - 1319]		
d <sub>hkl</sub> (Å)	I	hkl	d <sub>hkl</sub> (Å)	I	hkl	d <sub>hkl</sub> (Å)	I	hkl	d <sub>hkl</sub> (Å)	I	hkl
10.003	4	0 0 2	9.960	5	0 0 2	2.611	6	2 0 2	2.601	10	2 0 2
5.400	32	1 0 0	5.390	40	1 0 0	2.500	3	0 0 8	2.492	5	0 0 8
4.990	32	0 0 4	4.980	35	0 0 4	2.462	46	1 1 5	2.452	60	1 1 5
4.751	10	1 0 2	4.740	10	1 0 2	2.378	5	2 0 4	2.337	15	2 0 4
3.686	3	1 0 4	3.659	5	1 0 4	unmatched			2.271	1	1 1 6
3.331	78	0 0 6	3.323	60	0 0 6	2.267	2	1 0 8	2.262	3	1 0 8
Unmatched			3.111	3	1 1 0	2.103	8	1 1 7	2.101	25	1 1 7
3.079	100	1 1 1	3.075	100	1 1 1	2.040	4	2 1 0	2.037	10	2 1 0
2.988	42	1 1 2	2.970	60	1 1 2	2.029	12	2 1 1	2.026	20	2 1 1
2.833	10	1 0 6	2.828	15	1 0 6	1.999	13	0 0 1	unmatched		
Unmatched			2.818	10	1 1 3	1.950	6	1 1 8	1.945	20	1 1 8
Unmatched			2.696	1	2 0 0	1.891	1	2 1 4	1.885	5	2 1 4
2.649	45	1 1 4	2.639	60	1 1 4	1.818	6	2 1 5	1.813	8	2 1 5

### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.В. Мохову и Е.В. Копорулиной за помощь в электронно-микроскопических исследованиях. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" и РФФИ (проект 00-05-65-350).

1. *Chretien M.M. and Bodirot D*, Compt. Rend C263/2 (1966) 882

[1] *Cavalli E., Leonuyk L.I., Leonuyk N.I.*, Flux growth and optical spectra of  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$  crystals, J. Crystal Growth, vol.224, 2001, pp. 67-73

[2] *Исупова Е.Н., Рамон Э., Савченко Е.П., Келер Э.К.*, Политатанталаты РЗЭ, Неорг. Мат., т.12, № 2, 1975

[3] *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г. и Фотиев А.А.*, Спектральные и люменесценсные характеристики кристаллов  $(\text{Nd}_x\text{La}_{1-x})\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  (ВИНИТИ, Деп. № 2346, Москва, 13.06.1975) 11 с.

[4] *Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактионова Н.В.*, Спектральный анализ редкоземельных окислов, М., "Наука", 1974, с.13

[5] *Леонюк Л.И., Бутузова Г.С., Леонюк Н.И.*, Способ получения гептатанталата неодима, А.с. 3680736 (СССР). Пр. 27.12.1983, рег. 22.8.1985

[6] *Пуцаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Леонюк Л.И., Богданова А.В.*, Кристаллические структуры Nd – танталатов: новые формы  $\text{Nd}(\text{TaO}_3)_3$  и  $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ , Кристаллография, т. 1, вып. 6, 1987, с. 1392 - 1398

[7] *Gatenhouse B.M.*, Crystal structure of some niobium and tantalum oxides  $\text{CeTa}_7\text{O}_{19}$ , J. Solid State Chem., vol. 27, 1979

[8] *Пуцаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Богданова А.В., Леонюк Л.И.*, Кристаллическая структура  $\text{Nd}_{0,33}\text{TaO}_3$ -новой полиморфной модификации  $\text{NdTa}_3\text{O}_9$ , Кристаллография, т. 31, вып. 5, 1986, с. 897-900

[9] *Ямнова Н.А., Пуцаровский Д.Ю., Богданова А.В., Леонюк Л.И.*,  $\text{NdTaO}_4$ -новый структурный тип в ряду  $\text{TRTaO}_4$ , Кристаллография, т.31, вып. 5, 1986, с. 892

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КУПРАТОБОРАТОВ И РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

*В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк*

## Введение

Активное исследование магнитных свойств купратов с момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости стимулировало в свою очередь интенсивный поиск новых легированных антиферромагнетиков. Среди них оказались и вещества, свойства которых можно описать в двумерной модели:  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_4\text{O}_9$ ,  $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ . В результате, выявлено несколько новых магнитных систем с так называемой спиновой щелью. К числу этих материалов принадлежит купратоборат  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , свойства которого активно изучаются последние годы на керамических образцах [1]. Магнитная восприимчивость у него резко падает при 20К, а спиновая щель наблюдается при  $\sim 30$  К. Получение же монокристаллов достаточного размера и качества позволило бы выявить анизотропию магнитных характеристик и их корреляцию со структурой кристалла. В предлагаемой статье предпринята попытка проанализировать общие черты строения известных медьсодержащих боратов и на фоне этого - оценить кристаллизационную способность  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

## Кристаллохимия купратоборатов

Структура  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  - одного из наиболее привлекательных представителей этой группы соединений - была расшифрована авторами [2] в 1991 году на мелкокристаллических образцах, полученных из расплава в присутствии  $\text{LiBO}_2$ . С кристаллохимической точки зрения, его нельзя относить к классу оксидов хотя бы потому, что он содержит явно выраженные  $\text{BO}_3$ -треугольники (рис.1). С другой стороны, причислять это соединение к собственно боратам также не совсем корректно, поскольку описание структуры, как состоящей из катионов и

изолированных  $\text{VO}_3$ -треугольников, не отражает ее суть. В действительности, не менее очевидно в его элементарной ячейке выделяются слои из  $\text{Cu}_2\text{O}$ -димеров – двух квадратов, соединенных сторонами. Более того, именно они ответственны за уникальные свойства этого нового магнетика. Следовательно, предпочтительнее, чтобы в качестве основной структурной единицы фигурировал смешанный купратоборатный радикал  $[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]^{2-}$ . Тогда формула медьсодержащего бората может быть представлена как  $\text{Sr}[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]$ . Целесообразность подобного подхода вытекает из анализа структур других соединений со смешанными комплексами, содержащими одновременно борокислородные и медькислородные радикалы, выполняющими функцию анионов, что согласуется с идеями работ [3,4].

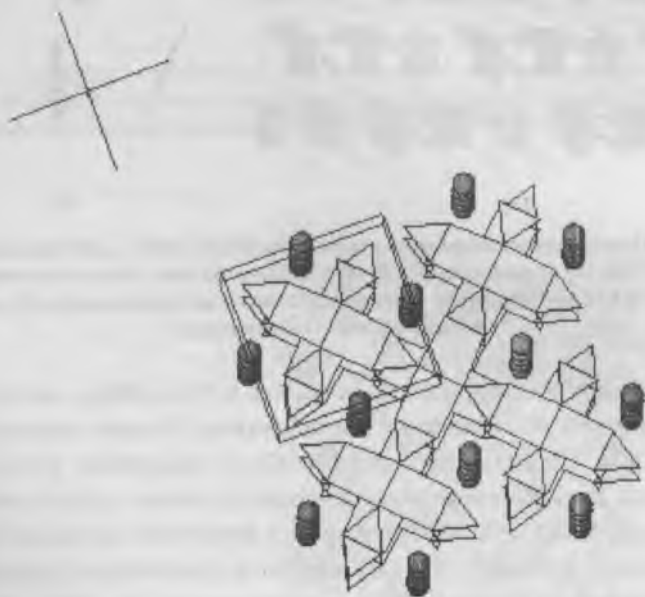


Рис. 1. Модель кристаллической структуры  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , построенная по данным [2] (проекция, близкая к  $ab$ ): четырехугольники –  $\text{CuO}_4$ , треугольники –  $\text{BO}_3$ , кружки – атомы Sr.

Нульмерная, или островная структурная единица из смешанных купратоборатных анионов с достаточно сложной архитектурой пока известна лишь у  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ : два комплекса состава  $\text{CuVO}_5$  ( $\text{Cu-O}$  квадрат и присоединенный к нему стороной  $\text{B-O}$  треугольник) объединены друг с другом вершинами двух дополнительных борокислородных треугольников (рис.2).

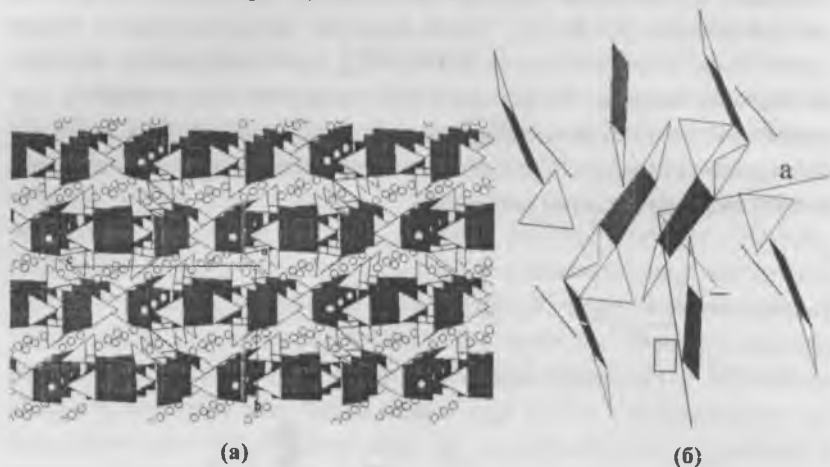


Рис. 2. Полиэдрическая модель структуры  $\beta\text{-Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$  (по данным [5], № 202935): (а) общий вид ( $\text{Cu-O}$  четырехугольники выделены темным цветом,  $\text{B-O}$  треугольники - светлым,  $\text{Ca}$  показан кружками); (б) конфигурация  $\text{Cu-B-O}$  комплекса.

Большинство же купратоборатов, как и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , имеют слоистое строение и разделяется на две подгруппы. Первые содержат слои из  $\text{CuVO}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_{10}$ , дополненные  $\text{Cu-O}$  квадратами (рис.3 и 4). Структуры второго семейства фактически изотипны хорошо известному купрату  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Они отнесены к категории двумерных благодаря наличию плоскости из  $\text{Cu-O}$  квадратов, соединенных вершинами.  $\text{B-O}$  - комплексы располагаются в параллельных им слоях, замещая или чередуясь с «гантельной» медью исходной структуры. Возможно также образование «тройной» соли, когда  $\text{VO}_3$ -треугольники чередуются с  $\text{CO}_3$ -треугольниками. У всех структур второй подгруппы, таким образом, наблюдается ярко выраженный фрагментарный характер.

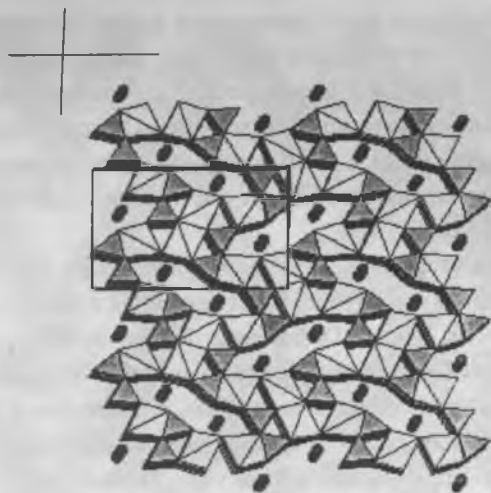


Рис. 3. Проекция *bc* структуры  $\text{Cu}_2\text{CoO}(\text{B}_2\text{O}_5)$  в полиэдрах (по результатам [5], № 400438): темные и светлые четырехугольники - Cu-O с медью в разных позициях; треугольники -  $\text{BO}_3$ -группы; кружки - атомы Co.

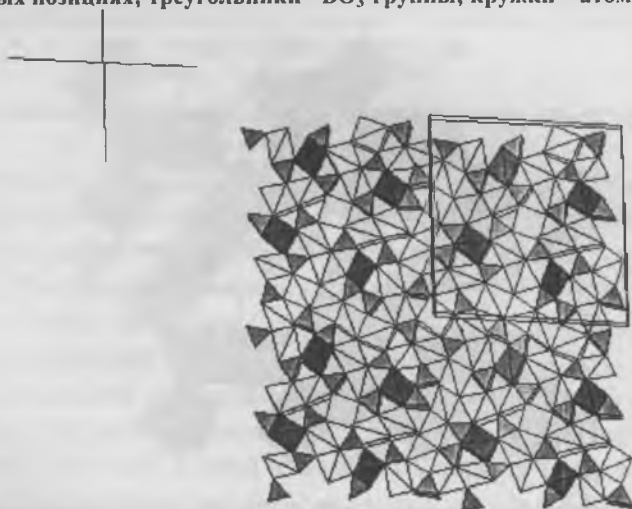


Рис. 4. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_{15}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_6$  (по данным [5], № 35201): четырехугольники  $\text{CuO}_4$ -группы с Cu в разных позициях, треугольники -  $\text{BO}_3$ -группы в плоскости *bc* структуры.

$\text{YSr}_2(\text{Cu}_{0.4}\text{B}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_{6.13}$  в виде, имеющемся в базе структурных данных (см. [6], № 75868), не может быть включен ни в группу купратоборатов, ни в группу боратов. Статистическое заполнение квадратов в позиции Cu1 медью и бором вряд ли возможно. Скорее всего, тут имеет место упорядочение бора и меди, как это происходит в купратокарбонате в подобном структурном типе, где позиция Cu1 имеет фиксированный состав -  $\text{Cu}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ .

Трехмерные (каркасные) купратобораты также можно расчленить на 2 типа. В первой подгруппе 3D структурная единица построена из тех же комплексов, что и 2D единицы первой подгруппы -  $\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_{10}$ . Эти строительные блоки с дополнительными Cu-O квадратами формируют двумерные смешанные полианионы, а последние в свою очередь объединяются между собой в трехмерную конструкцию с помощью Cu-O квадратов. Такой каркас найден у  $\text{Cu}_9\text{Ti}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_6$  (рис.5) и топологически подобен каркасной структуре из Cu-O квадратов и As-O тетраэдров в минерале олівените,  $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ . Пример людвигитоподобной структуры 3D купратоборатов 2-го типа показан на рис. 6.

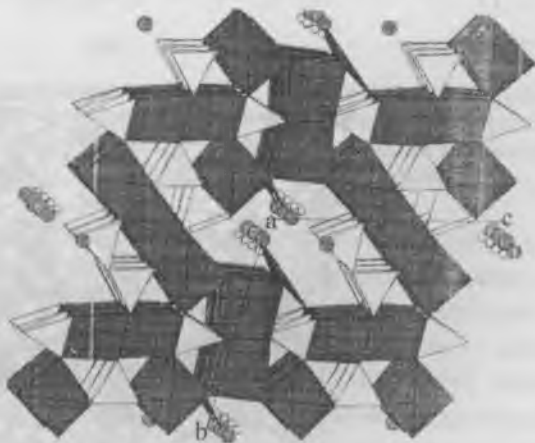


Рис. 5. Проекция *bc* структуры  $\text{Cu}_9\text{Ti}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_6$  (по данным [5], № 400722); Cu-O- квадраты показаны темным цветом,  $\text{BO}_3$ -треугольники – светлым, мелкие кружки – Ti, крупные – атомы O, не входящие в "кислотный" комплекс.

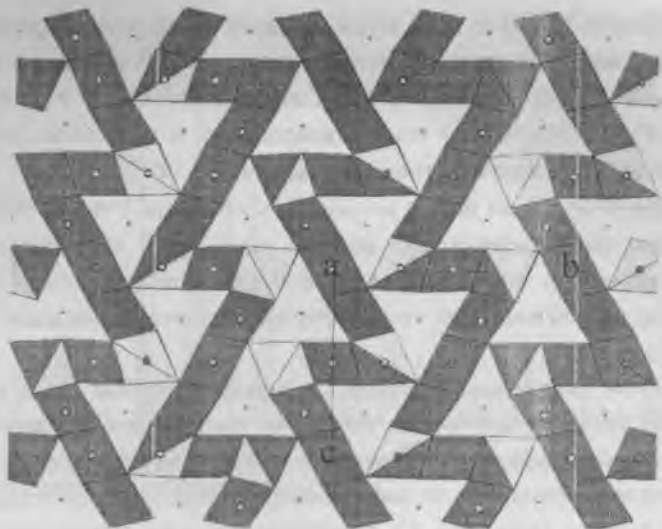


Рис. 6. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_2(\text{AlBO}_3)_2$ , проекция  $bc$  (по данным [5], № 68860): топологически подобное лудвигиту расположение лент из квадратов (оснований октаэдров), темные – Cu, светлые – Cu, Al; атомы В показаны черными точками.

### Кристаллизация $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ и комплексобразование в купрато-боратных расплавах

Принимая во внимание результаты [2], в данной работе для получения кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  также использовались близкие приемы - раствор-расплавная кристаллизация в платиновых тиглях в атмосфере воздуха. Исходными веществами (квалификации “хч”) были карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ , оксид меди  $\text{CuO}$ , борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ , тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и метаборат лития  $\text{LiBO}_2$ .

Эксперименты проводились как с предварительным обезвоживанием буры, т.е. растворителя, так и без этой процедуры. В первом случае тигель заполнялся шихтой в два этапа. Сначала в несколько приемов синтезировался растворитель при нагревании до  $500^\circ\text{C}$ . Затем к доведенному до постоянного веса обезвоженному тетраборату натрия добавлялись карбонат стронция, оксид меди и борный ангидрид в соотношении, соответствующем стехиометрии  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , причем та-

ким образом, чтобы на семь весовых частей растворителя приходилась одна весовая доля кристаллизуемого материала. В остальных опытах исходная шихта состава  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$  или  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{LiBO}_2 = 1:1:3$  гомогенизировалась и доводилась до постоянного веса при многократном нагревании до  $550^\circ\text{C}$ .

Приготовленная шихта нагревалась по  $10$  град/час до  $900\text{-}950^\circ\text{C}$ . Температура поддерживалась на этом уровне от  $5$  до  $24$  часов, после чего равномерно снижалась до  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  со скоростями от  $0.5$  до  $4$  град/час. Положительный температурный градиент в расплаве составлял около  $5^\circ/\text{см}$ .

После окончания эксперимента кристаллические фазы извлекались из тигля механическим способом. Их состав анализировался с помощью сканирующего микроскопа Jeol JSM-5800LV. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре INEL XRG 3000 (Capillary-Debye Scherrer Geometry), Cu K $\alpha$ -излучение, а интерпретация результатов - с помощью компьютерной программы EVA-Solid Solutions, v.5.0, rev.2 (Bruker Analytical X-ray System) на основе базы данных PC PDF Data Base 1998 [6].

В целом, при использовании в качестве растворителя тетрабората натрия наблюдалось расслаивание расплава. У дна тигля, застывший расплав представлял собой прозрачное слегка раскристаллизованное стекло ярко-голубого цвета, по составу близкое к  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , в котором удалось зафиксировать комплексы купратобората  $\text{Cu}_{15}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_2$ , пиробората стронция  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и купрата стронция  $\text{SrCuO}_3$ . В верхней его части образовалась темная корка из мелких кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  и  $\text{CuO}$ . Между ними находился непрозрачный скрытокристаллический слой голубовато-зеленого цвета, состоящего преимущественно из  $\text{Cu}_{15}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_2$  и следов различных боратов натрия.

Типичная рентгенограмма закристаллизованного расплава на основе литиевого метабората показана на рисунке 7. Основными фазами являются стронциевые бораты и купратобораты, а также бораты лития и оксид меди. Прозрачные кристаллы сиреневого цвета -  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  (рис. 8).

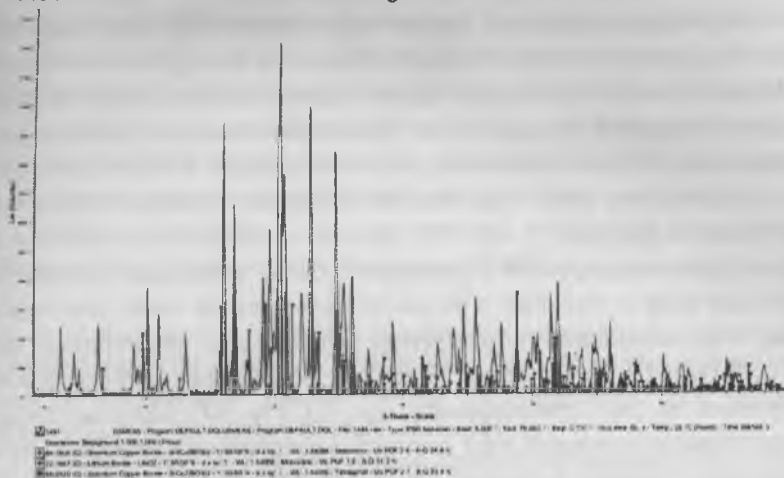


Рис. 7. Фазовые соотношения в системе SrO-CuO-Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области существования SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Рис. 8. Кристаллы SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Кристаллохимический анализ синтезирующихся фаз позволяет оценить особенности комплексообразования в исследуемых системах. Можно полагать, что в первой серии экспериментов не была достигнута гомогенизация расплава из-за чрезвычайно высокой вязкости растворителя – тетрабората натрия, боро-кислородные комплексы которого представляют собой трехмерный каркас из тетраэдров  $\text{BO}_4$  и треугольников  $\text{BO}_3$  (см. [7], стр. 18). Поэтому в основной стеклообразной фазе (рентгеноаморфной) растворилось лишь небольшое количество оксидов меди и стронция, в результате чего, тем не менее, впоследствии сформировались структурные комплексы, характерные для  $\text{Cu}_{15}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_2$ , а также  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  с островными пироборатными группами из двух треугольников (см. [7], стр. 47). Промежуточный скрытокристаллический слой состоит, в основном из боратов натрия: каркасных  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$  и островного (кольцевого)  $\text{NaBO}_2$ . И только, по-видимому, у поверхности расплава была достаточная концентрация оксидов стронция и меди для формирования купратобората  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

В случаях с растворителем  $\text{LiBO}_2$ , структура которого, как и  $\text{NaBO}_2$ , содержит изолированные кольца из  $\text{BO}_3$ -групп, при образовании изолированных треугольников требуется энергия только на разрыв кольца, а не на перестройку всего каркаса с изменением координации некоторой части атомов бора, как это имеет место при использовании тетрабората натрия. В целом, допустимо, что перспективным растворителем для получения купрато-боратов, кроме  $\text{LiBO}_2$  или  $\text{NaBO}_2$ , будет и борат натрия,  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ . Его полианион состоит из  $\text{BO}_3$ -цепочек, которые могут частично разрушаться при плавлении.

### Выводы

Проанализированы общие черты строения известных медьсодержащих боратов, в которых выявлены смешанные  $\text{Cu-B-O}$  анионы и полианионы, а также кристаллизационная способность  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . В ходе экспериментов получены кристаллы этого купратобората, пригодные для изучения магнитных свойств. Результаты анализов и их

сопоставление со структурами кристаллизующихся фаз позволяют представить схему комплексообразования в исследуемых поликомпонентных расплавах. Можно полагать, что в этих системах наиболее приемлемыми растворителями для раствор-расплавной кристаллизации купратоборатов являются  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{13}$ , структуры которых содержат борокислородные полимеры, относительно легко трансформируемые при плавлении и кристаллизации.

Работа выполнена при частичной поддержке программ «Интеграция», «Университеты России» и РФФИ.

1. *H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda.* Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . *Phys. Rev. Letters* 82 (1999) 3168-3171.

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

3. *Леонюк Л.И., Г.-Ю.Бабонас, Д.Ю.Пуцаровский, В.В.Мальцев.* Основные подразделения структурной систематики купратов. *Кристаллография*, 43, N 2 (1998) 291-305.

4. *Мальцев В.В., Л.В.Шванская, Е.В.Соколова, Л.И.Леонюк, Г.-Ю. Бабонас.* Структурная классификация природных и синтетических купратов. *Записки ВМО*, 2000, N 5, стр. 13-18.

5. *ICSD Database*, 1997.

6. *PC PDF Database*, 1998, JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

7. *Н.И. Леонюк, Л.И. Леонюк.* Кристаллохимия безводных боратов. 215 с. М. Изд. МГУ, 1983.

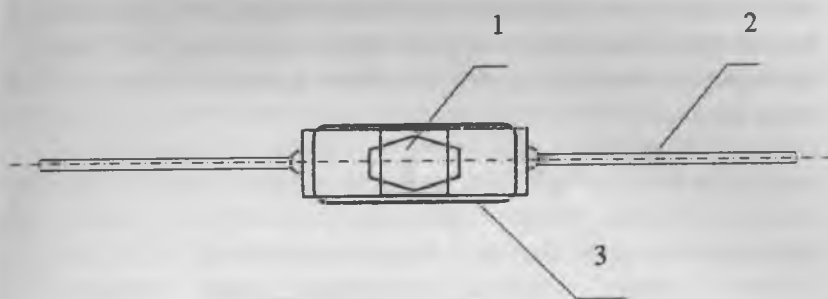
# СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА

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

Монокристаллы цинкита ( $ZnO$ ) обладают одновременно пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, что делает их перспективными для применения как в пьезотехнике, опто- и акустоэлектронике, так и в полупроводниковом приборостроении. Свойства цинкита отличаются стабильностью в интервале температур до  $700^{\circ}C$ .

Ранее [4] нами были исследованы некоторые электрофизические характеристики полупроводниковых приборов (терморезисторов, варисторов и т.п.) на основе монокристаллов  $ZnO$  и показана их перспективность. Однако при разработке и дальнейшей эксплуатации вновь созданных полупроводниковых устройств всегда возникают вопросы, связанные со стабильностью и изменением их параметров под действием внешних факторов (температурное, радиационное воздействие, старение во времени и т.п.). При этом реакция прибора зависит не только от свойств материала активного элемента, но и от конкретного исполнения прибора: конструкции, материалов корпуса и выводов, свойств электрических контактов и переходных слоев и т.п. В настоящее время наиболее разработано и используется во ВНИИСИМС [1,2] корпусирование активного элемента в металл-стеклянный корпус (рис.1). В настоящей работе предпринята попытка ответить на поставленные выше вопросы для приборов, где в качестве активных элементов были использованы монокристаллы  $ZnO$ .

Монокристаллы цинкита являются [3] сильнолегированным, слабокомпенсированным полупроводниковым материалом типа  $A^{IV}B^{VI}$  с шириной запрещённой зоны порядка 3,2 эВ, донорами в котором служат собственные дефекты: атомы  $Zn$  в междоузельном положении и (в меньшей степени) вакансии кислорода с энергией ионизации 0,02 - 0,05 эВ.



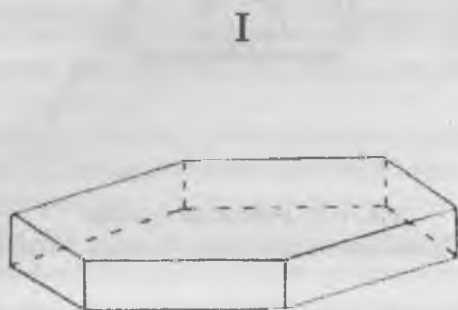
**Рис. 1. Конструкция прибора.**

1—монокристалл; 2—платинитовый электровывод; 3—стеклянный корпус.

Кристаллизация цинкита в гидротермальных условиях осуществлялась методом прямого температурного перепада в сильнощелочных растворах  $\text{KOH} + \text{LiOH} + \text{NH}_4\text{OH}$  при температуре кристаллизации порядка  $350^\circ\text{C}$  и давлении 30 - 40 МПа [5]. Для исследований применяли кристаллы спонтанного зарождения, которые в значительных количествах образуются в опытах по выращиванию монокристаллов. Основными габитусными гранями таких кристаллов являются положительный и отрицательный моноэдры, гексагональные призма и пирамида.

Для исследований отбирались монокристаллы размером 0,3 - 0,4 мм, отличающиеся по габитусу и по захвату примесей. В первую группу образцов входили уплощённые кристаллы, ограничение которых состояло из наиболее развитых граней моноэдров (+С и -С) (рис.2), которые и являлись контактными гранями при корпусировании, и граней гексагональной призмы. Во вторую и третью группы образцов отбирались удлиненные и изометричные кристаллы с доминирующим развитием граней гексагональной призмы и гексагональной пирамиды. Как правило, один из торцов призмы был ограничен либо сколом, либо гранью моноэдра. Местом присоединения электрических контактов для образцов этих групп служили противоположные грани гексагональной призмы. Образцы второй группы были прозрачными, а образцы третьей группы - темными или полупрозрачными, т.е. визуально

наблюдалось включение примесей. Таким образом, образцы второй и третьей групп отличались между собой либо скоростью, либо температурными условиями роста, либо наличием примесных элементов в рабочем растворе.



II и III

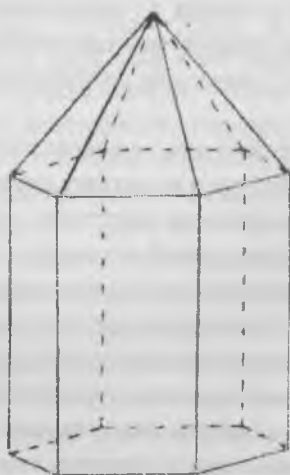


Рис. 2. Габитус кристаллов ZnO по группам образцов.

Измерения номинального электросопротивления ( $R_{25}$ ) изготовленных приборов производились при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ , причем для выявления однородности и омичности созданных контактов направление измерительного тока менялось на противоположное.

Установлено, что разброс номинального электросопротивления для образцов первой группы составляет от  $0,17\text{ кОм}$  до  $\sim 90\text{ кОм}$  (среднее значение  $\sim 1,3\text{ кОм}$ ) при асимметрии электропроводности приборов от  $0,8$  до  $5,9\%$ . Для образцов второй и третьей групп эти параметры соответственно имели следующие значения: разброс электросопротивления от  $1,04$  до  $39,8\text{ кОм}$  (среднее значение  $\sim 5,4\text{ кОм}$ ) и от  $0,5\text{ кОм}$  до  $1,3\text{ Мом}$  (среднее значение  $\sim 11,6\text{ кОм}$ ); асимметрия электропроводности - от  $2,0$  до  $10,4\%$  и от  $2,0$  до  $12,0\%$ .

Для приборов, при изготовлении которых использовались кристаллы, уплощённые по оси  $C$ , среднее значение температурного коэффициента электросопротивления  $\alpha$  составляло величину порядка  $2,0\%$ /град., тогда как для изометричных и удлинённых кристаллов эта величина составляет  $\sim 2,5\%$ /град.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) изготовленных приборов снимались на стандартном оборудовании (измеритель характеристик полупроводниковых приборов Л2-56), применяемом в полупроводниковой промышленности. ВАХ образцов (рис.3) - типичные S-образные кривые с линейным и туннельным участками, последний из которых обусловлен температурной активацией носителей. Срыв ВАХ наступает при токах порядка  $1-2\text{ мА}$ . При достижении  $I \sim 45-50\text{ мА}$  исходное сопротивление приборов необратимо уменьшается. Асимметричность ВАХ как и асимметрия электропроводности приборов составляет величину  $2-12\%$ . В отличие от алмазных терморезисторов, участок отрицательного дифференциального сопротивления на ВАХ приборов выражен менее явно.

При определении энергии активации носителей заряда на зависимости  $\ln R(1/T)$  (рис.4) наблюдался излом в районе температур  $70 - 80^{\circ}\text{C}$ , а энергия активации составляла:  $\Delta E = 0,47\text{ эВ}$  при  $25^{\circ}\text{C} < t < 70^{\circ}\text{C}$  и  $\Delta E = 0,63\text{ эВ}$  при  $70^{\circ}\text{C} < t < 300^{\circ}\text{C}$ . Для одного из образцов наблюдался переход к области истощения примеси при  $t = 490^{\circ}\text{C}$ , но ис-

следовать эту область не представилось возможным из-за температурных ограничений, накладываемых свойствами материала корпуса приборов.

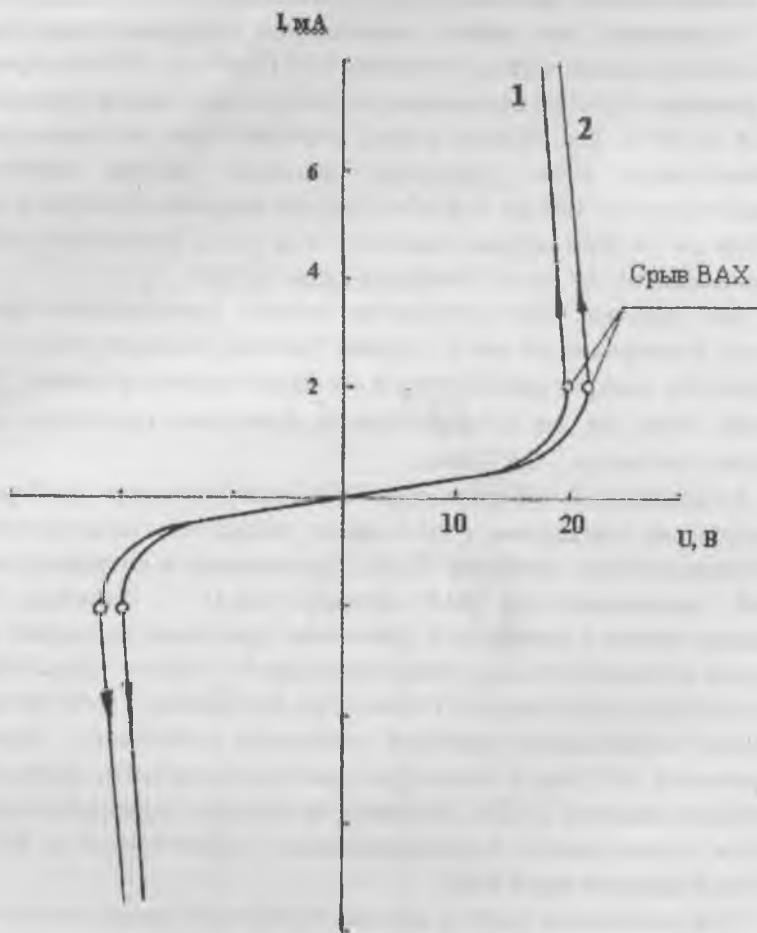


Рис. 3. Типичная вольт-амперная характеристика прибора.  
1 – исходная ВАХ; 2 – ВАХ после  $\gamma$ -облучения.

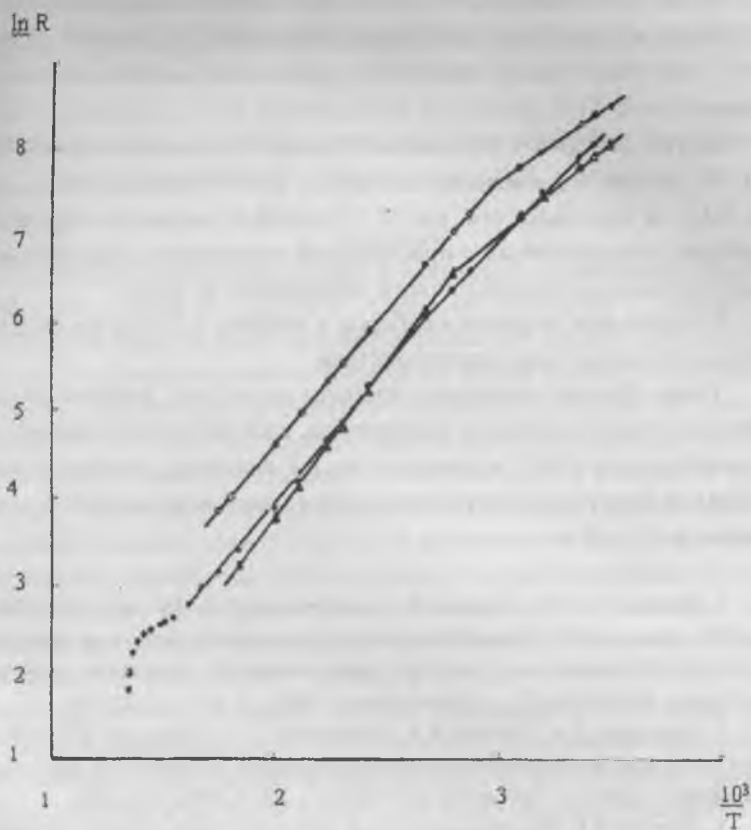


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления некоторых образцов ZnO.

Одним из важнейших вопросов является определение влияния воздействий внешней среды на стабильность электрических параметров. С этой целью образцы приборов из всех трех ранее упоминавшихся групп подвергались воздействию высоких температур и  $\gamma$ -облучения.

Отжиг приборов при  $t = 150^{\circ}\text{C}$  в течение 100 часов практически не изменял их исходного электросопротивления ( $R_{25}$ ), а отжиг при  $t = 250^{\circ}\text{C}$  уже после 8 часов приводил к увеличению значения этого параметра.

Под воздействием  $\gamma$ -облучения  $R_{25}$  также повышалось и при дозе  $231 \cdot 10^6$  рентген его изменение достигало 10-15 %, но при этом характер ВАХ не изменялся (см. рис.3). Различий в поведении параметров приборов, изготовленных с применением уплощённых, удлинённых и изометричных кристаллов цинкита, обнаружено не было.

Естественное старение приборов в течение 1,5 года не повлияло на рассмотренные выше характеристики.

Таким образом, описанные приборы могут быть успешно использованы в качестве датчиков температуры, расхода газов и жидкостей и т.п. в области до  $150^{\circ}\text{C}$ , а также в качестве защитных элементов (варисторов) от перегрузок электронных схем с максимальным током в цепи защиты до 30 - 40 мА.

1. *Бондаренко М.Г., Лаптев В.А., Мартынов С.А., Мазулев В.В., Помчалов А.В., Аристов П.А.* Терморезисторы на основе монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза: характеристики, параметры, применение.//Труды ВНИИСИМС. - Александров, 1998. - Т.ХV. - С. 92 - 96.

2. *Дороговин Б.А., Лаптев В.А., Мартынов С.А., Полянский Е.В., Помчалов А.В.* Способ изготовления полупроводникового нелинейного резистора в стеклянном корпусе. Патент RU 2197032 С1, 20.01.2003.,Бюл.№2.

3. *Квасков В.Б.* Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. М.: Энергоатомиздат. - 1988. - 126 с.

4. *Кортунова Е.В., Лютин В.И., Шванский П.П., Мартынов С.А., Помчалов А.В., Лаптев В.А., Полянский Е.В.* Изучение электрофизических свойств гидротермальных кристаллов цинкита.// Труды V Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение.» - Александров, 2001. - Т.2 - С.101 -106.

5. *Кортунова Е.В., Лютин В.И.* Выращивание кристаллов цинкита.// Разведка и охрана недр. - М.: «Недра», 1995. - №3. - С. 9 - 11.

# РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , 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. Суворцев*

## 1. Введение

Триборат лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) в настоящее время широко применяется для генерации гармоник лазерного излучения в видимой и ультрафиолетовой области спектра, а также для параметрической генерации с широкополосной перестройкой длины волны [1-4]. Данный материал характеризуется широким диапазоном пропускания света в видимой и УФ областях спектра, достаточно высокими для боратов значениями нелинейно-оптических коэффициентов и рекордной стойкостью к оптическим повреждениям, что позволяет практически использовать высокие уровни плотности мощности накачки [3,5]. Реальные условия применения LBO, а именно, высокие плотности оптической мощности, необходимость поддержания условий фазового синхронизма при рабочих апертурах до  $1\text{см}^2$  и длинах элементов до  $2\text{см}$  и повышение долговечности приборов до максимально возможного уровня налагают чрезвычайно жесткие требования к геометрическим размерам и дефектной структуре кристаллов. Традиционно используемые ростовые среды на основе избытка  $\text{B}_2\text{O}_3$  не обеспечивают необходимого качества и размеров кристаллов ввиду высокой вязкости и узкой температурной зоны кристаллизации [6-10]. В данной работе исследованы дефектная структура и некоторые физические характеристики кристаллов LBO, выращенных из раствора в расплаве молибдатов. Такой тип растворителя был впервые предложен в [11]. Данная ростовая среда обладает низкой вязкостью при температурах выращивания, что позволяет избежать захвата частиц растворителя в кристалл [12,13]. Оптимальный выбор условий роста позволяет получать кристаллы LBO оптического качества с поперечным размером более  $10\text{ см}$  и весом  $\sim 500\text{ г}$ . Специфической особенностью примененной технологии роста является отсутствие вращения и вытягивания кристалла, в результате чего кристаллы LBO имеют совершенную огранку [12,14].

## 2. Дефектная структура

Структура макродефектов в кристалле LBO, выращенном из молибдатного расплава, исследовалась методами рентгеновской топографии на просвет и отражение. Для получения максимально полного представления о пространственном распределении дефектов по сечению кристалла была вырезана пластина (100) среза через центральную, подзатравочную зону. Геометрия пластины и схема ее расположения в объеме кристалла показана на Рис.1. Топограммы на просвет были зафиксированы для рефлексов (004) и (060) по методу Ланга с использованием  $\text{Mo K}_\alpha$  излучения ( $\lambda=0.709\text{\AA}$ ), полученного с помощью однокристального  $\text{Si (001)}$  монохроматора. Топограммы на отражение были получены для рефлекса (600) с применением  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  излучения ( $\lambda=1.541\text{\AA}$ ) после двухкристального монохроматора. В последнем случае расходимость падающего на образец пучка после  $\text{Si (004)}$  асимметричного монохроматора не превышала 1 угловой секунды.

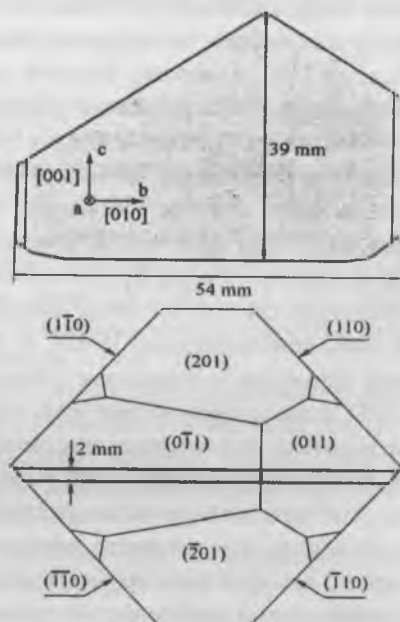


Рис. 1. Расположение исследованной рентгеновской топографией пластины в объеме кристалла LBO.

Топограммы «на просвет» для различных векторов дифракции представлены на Рис.2. Обнаружены следующие основные типы дефектов: границы секторов роста, дислокации и сегрегационные полосы. Наиболее контрастным образованием является система широких темных полос, образующих в совокупности фигуру искривленного ромба ABCD, дополняемого менее интенсивными полосами AA<sub>1</sub>, BB<sub>1</sub> и DD<sub>1</sub> (Рис.2а-в). Отметим, что затравка кристалла находилась вблизи точки С. Если представить себе процесс разрастания кристалла из затравки, то становится понятным, что обнаруженные полосы соответствуют сечениям поверхностей, сформированных расходящимися ребрами кристалла, плоскостью исследуемой пластины. Так, например, полоса АВ соответствует ребру, образованному при пересечении граней (-201) и (011). Расположение данных межсекториальных границ внутри пластины схематично показано на Рис.2г. Можно предположить, что рентгеновский контраст для этих линий проявляется вследствие захвата примесей из расплава в зону контакта секторов роста, характеризующуюся повышенной дефектностью. Ранее начальные стадии развития близкой по топологии системы дефектов, по-видимому, были обнаружены в [10]. Однако из-за малых размеров кристалла, анализируемого в [10], прямое сопоставление затруднено.

В наиболее удаленной от подзатравочной зоны области пластины, выше линий BB<sub>1</sub> и DD<sub>1</sub>, на Рис.2а-в проявляется система многочисленных тонких полосок. Контраст становится сильнее и полоски становятся более длинными по мере приближения к внешней поверхности кристалла. Они залегают параллельно граням кристалла (011) и (0-11) с переломом на межсекториальной границе AA<sub>1</sub>. По-видимому данная система дефектов декорирует сегрегационные слои, формирующиеся при развитии медленно растущих граней (011) и (0-11) на заключительных стадиях роста. Отметим, что для областей, прилегающих к внешней поверхности кристалла, при наиболее сильных проявлениях полосчатость фиксируется также и оптическими методами. Серия отражательных топограмм для периферийной части пластины показана на Рис.3. Здесь же для каждой из топограмм в качестве параметра приведено положение соответствующего угла дифракции на кривой кача-

ния. Ширина данной кривой на уровне половины интенсивности не превышает 6 угловых секунд, что в совокупности с большой площадью сечения пучка падающего излучения ( $10 \times 6 \text{ мм}^2$ ) говорит о высокой структурной однородности образца.

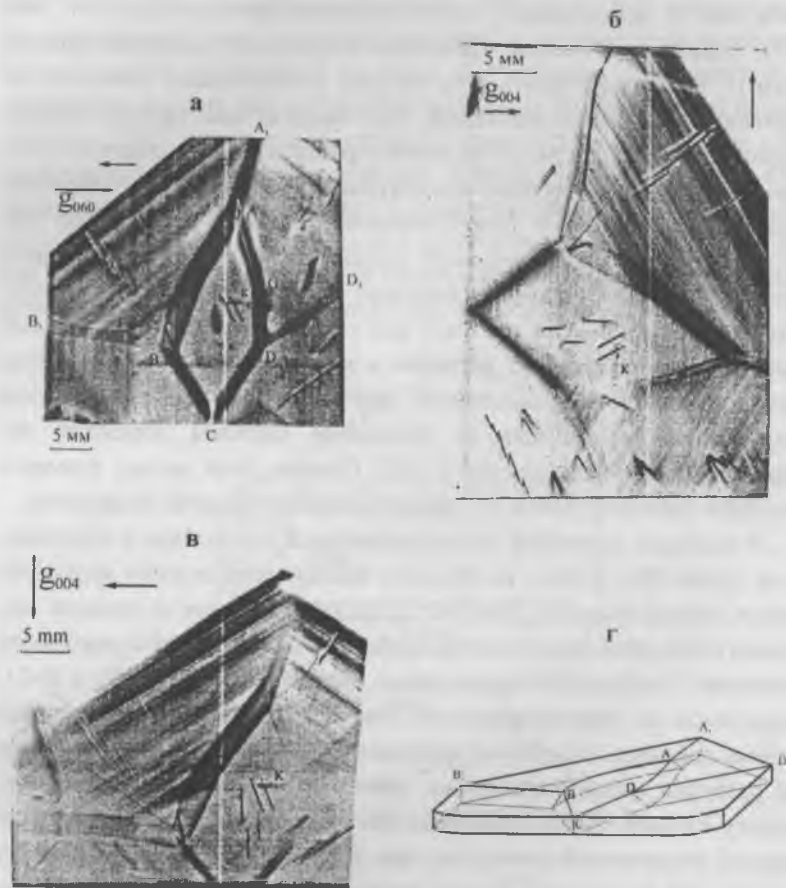


Рис. 2. Топограммы «на просвет» (а-в) и расположение межсекториальных границ в исследованной пластине LBO (г).

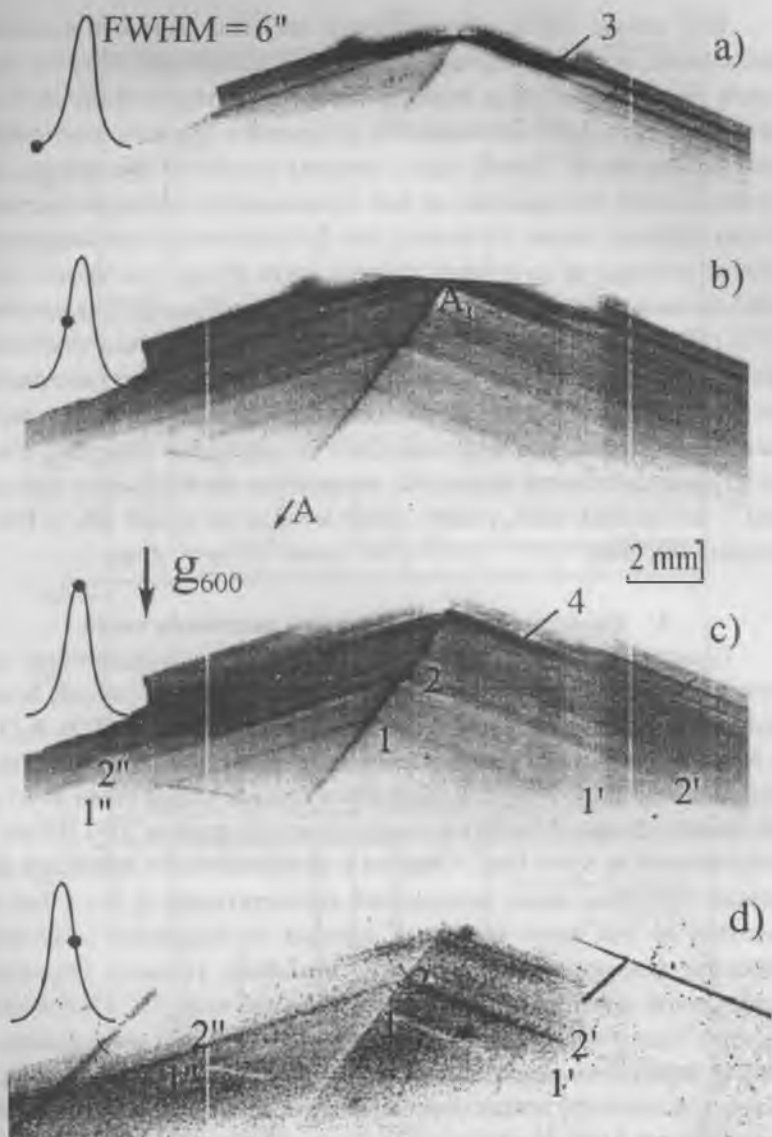


Рис. 3. Отражательные топограммы для различных углов дифракции.

Еще одним типом обнаруженных дефектов являются ростовые дислокации, особенно хорошо видные на топограммах Рис.2б,в. Значения векторов Бюргера, определенные по критерию гашения, говорят о том, что в LBO наблюдаются дислокации краевого, винтового и смешанного типов. Линии, вдоль которых вытянуты дислокации, для подавляющего большинства из них пересекаются в области затравки. Таким образом, можно заключить, что большинство из них зародилось вблизи затравки на начальных стадиях роста. Ранее отмечалось, что в LBO мощным источником генерации дислокаций являются включения [7,15,16]. В кристаллах LBO, выращенных из молибдатных расплавов, захвата растворителя не происходит и, соответственно, количество дополнительных дислокаций минимально. Средняя плотность дислокаций в исследованном кристалле LBO не превышает 30шт/см<sup>2</sup>. Более того, имеются области кристалла, совершенно свободные от дислокаций – внутренняя часть ромба ABCD и части от линий BB<sub>1</sub> и DD<sub>1</sub> в сторону затравки.

### 3. Спектры комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния света в выращенном кристалле LBO были измерены для геометрий рассеяния  $s(bc)a$ ,  $b(ca)c$ ,  $b(ab)a$ ,  $b(cc)a$ , что соответствует рассеянию на  $B_2(TO)$ ,  $B_1(TO)$ ,  $A_2(TO)$  и  $A_1(TO)$  фононах. Измерения были проведены на двухрешеточном спектрометре ДФС-24 при возбуждении длиной волны света 514.5 нм аргонового лазера (150мВт) в спектральном диапазоне 10-1710 см<sup>-1</sup> с разрешением не хуже 1см<sup>-1</sup>. Образец с полированными гранями и размерами 6×10×8мм вдоль направлений соответственно  $a$ ,  $b$  и  $c$  был изготовлен из той части кристалла, которая не содержала каких-либо дефектов, фиксируемых оптическими методами. Точность кристаллографической ориентации всех граней была не хуже 10'. Полученные спектры частот фононных линий и их относительные интенсивности (Рис.4) хорошо согласуются с литературными данными [17-19]. Проявлений каких-либо новых спектральных компонент, ранее не упоминавшихся для LBO, не обнаружено. Таким образом, можно заключить, что исследованный образец представляет собой фазу LBO (пространственная группа  $C_{2v}$ ) без каких-либо включений иных фаз.

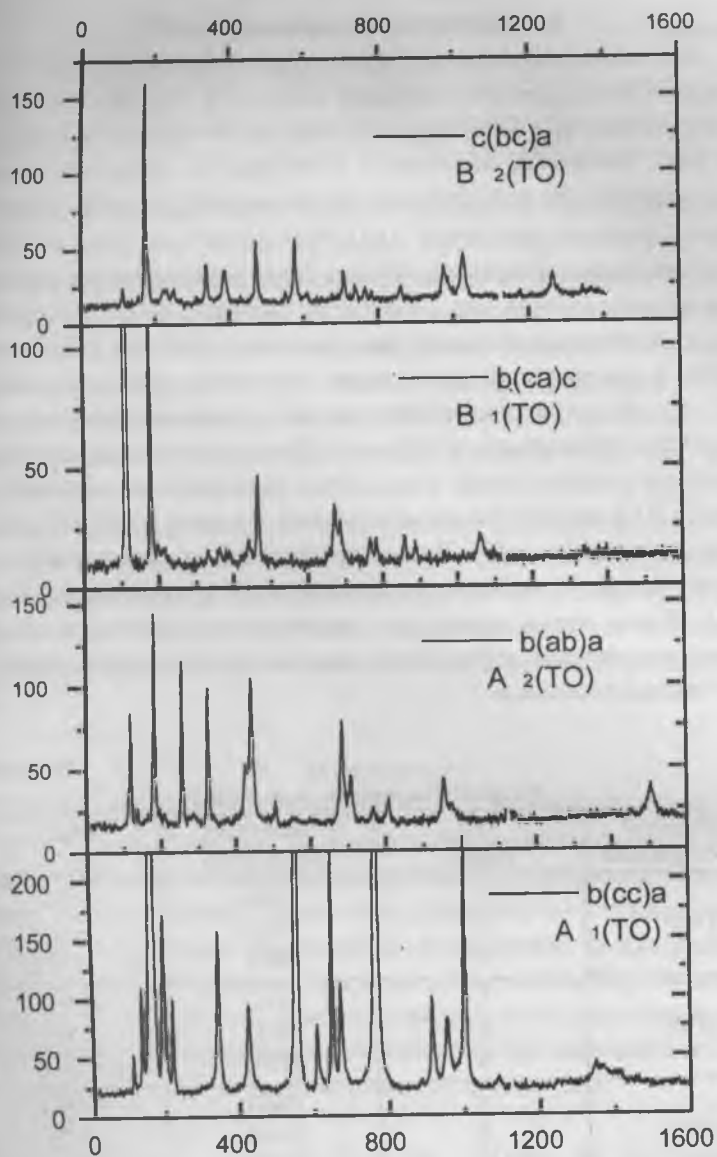


Рис.4. Спектры комбинационного рассеяния света в LBO.

#### 4. Акустические параметры LBO

Для измерения скоростей звука в кристалле был использован интерференционный акустооптический метод [20]. Образец LBO по своим параметрам был аналогичен образцу, на котором измерялись спектры КРС. Основным источником погрешности измерения скорости звука является неопределенность геометрических размеров образца. В нашем случае они составляли  $6.051 \times 10.042 \times 6.051$  мм вдоль осей а, b и с соответственно. Плотность образца была определена гидростатическим методом и составила  $2.4789 \text{ г/см}^3$ . Значения скоростей продольных (L) и сдвиговых (S) волн представлены в Таблице 1. Возможная ошибка в измерении скорости звука во всех случаях не превышала  $2 \cdot 10^{-4}$  м/с. На основе полученных данных определены упругие постоянные LBO, приведенные в Таблице 2. Вычисленные значения удовлетворительно соответствуют результатам единственной известной нам работы [21], в которой также определялись параметры LBO. В среднем разница составляет  $\sim 10\%$ . Интересно отметить, во всех случаях упругие постоянные, полученные в настоящей работе, выше определенных в [21]. Можно предположить, что данное соотношение является следствием пониженной дефектности кристаллов LBO, выращенных из молибдатных расплавов.

Таблица 1

Скорости звуковых волн в LBO

Направление распространения	Тип Волны	Направление поляризации	Скорость, м/с
[100]	L	[100]	6338,2
	S	[010]	4050.5
	S	[001]	8473.0
[010]	L	[010]	8612
	S	[001]	5319
	S	[100]	4024.8
[001]	L	[001]	6940.1
	S	[010]	5324
	S	[100]	5736.7

Таблица 2

Упругие коэффициенты LBO ( $10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ )

$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
11.940	18.395	9.960	7.026	8.473	4.067

Несмотря на малое количество изученных на настоящий момент боратных кристаллов, можно сравнить акустические характеристики некоторых представителей данного типа оксидов. Так диапазон скоростей звуковых волн в LBO (8612 - 4024.8 м/с) практически соответствует таковому (9917.6 - 4867.7 м/с) для другого бората  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , имеющего точечную группу  $D_{2d}$  [22]. Однако упругие постоянные  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  приблизительно вдвое выше, чем в LBO, что в основном связано с заметно более высокой плотностью метабората меди,  $\rho=4.020 \text{ г/см}^3$ . Пока из известных нам материалов наибольшим коэффициентом упругости обладает  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , в котором  $C_{11}=123.78 \text{ Nm}^{-2}$  [22]. Плотность данного материала составляет  $\rho=3.83 \text{ г/см}^3$  и, очевидно, значительная величина коэффициента  $C_{11}$  определяется большой скоростью звука продольной волны в направлении [100]. Таким образом можно заключить, что кристалл LBO не обладает выдающимися акустическими параметрами.

### 5. Заключение

Произведенное исследование реальной дефектной структуры кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  и некоторых физических характеристик данного материала показало, что применение молибдатных расплавов в качестве ростовой среды позволяет существенно улучшить качество и размеры получаемых кристаллов. Достигнутые в настоящее время размеры кристаллов достаточно велики для того, чтобы можно было выделить образцы практически бездислокационного материала с размерами достаточными для изготовления высококачественных нелинейнооптических элементов для наиболее ответственных применений.

1. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li and S. Lin, New nonlinear-optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , J. Opt. Soc. Am. B6 (1989) 616.
2. D.E. Withers, G. Robertson, A.J. Henderson, Yan Tang, Yong Cui, W. Sib-

- bett, B.D. Sinclair and M.H. Dunn, Comparison of kithium triborate and  $\beta$ -barium borate as nonlinear media for optical parametric oscillators, *J. Opt. Soc. Am. B10* (9) (1993) 1737-1743.
3. D.N. Nikogosyan, Lithium triborate (LBO): A review of its properties and applications, *Appl. Phys. A58* (1994) 181-190.
  4. Jie Jiang and Toshifumi Hamasa, High repetition-rate femtosecond optical parametric oscillator based on  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , *Optics Commun.* 211 (2002) 295-302.
  5. Yasunori Furukawa, S.A. Markgraf, Masayoshi Sato, Hidetsugu Yoshida, Takatomo Sasaki, Hisanori Fujita, Tatsuhiko Yamanaka and Sadao Nakai, Investigation of the bulk laser damage of lithium triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 65 (12) (1994) 1480-1482.
  6. Zhao Shuqing, Huang Chaoen and Zhang Hongwu, Crystal growth and properties of lithium triborate, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 805-810.
  7. X.B. Hu, S.S. Jiang, X.R. Huang, W. Zeng, W.J. Liu, C.T. Chen, Q.L. Zhao, J.H. Jiang, Z.G. Wang, Y.L. Tian and Y. Han, The formation mechanisms of dislocations and negative crystals in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  single crystals, *J. Cryst. Growth* 163 (1996) 266-271.
  8. Weizhuo Zhong and Dingyuan Tang, Growth units and morphology of lithium triborate (LBO) crystals, *J. Cryst. Growth* 166 (1996) 91-98.
  9. D.D. Nihtianova, D.P. Shumov, J.J. Macicek and A.T. Nenov, Inclusions in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystals, obtained by the top-seeded solution growth method in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  system. Part 2, *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 527-533.
  10. H.G. Kim, J.K. Kang, S.H. Lee and S.J. Chung, Growth of lithium triborate crystals by the TSSG technique, *J. Cryst. Growth* 187 (1998) 455-462.
  11. C. Parfeniuk, I.V. Samarasekera, F. Weinberg, J. Edel, K. Fjeldsted and B. Lent, Growth of lithium triborate crystals. II. Experimental results, *J. Cryst. Growth* 158 (1996) 523-533.
  12. N.A. Pylneva, N.G. Kononova, A.M. Yurkin, G.G. Bazarova and V.I. Danilov, Growth and non-linear optical properties of lithium triborate crystals, *J. Cryst. Growth* 198/199 (1999) 546-550.
  13. V.I. Kosyakov, N.A. Pylneva, Z.G. Bazarova and A.M. Yurkin, Topology of liquidus surface in  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3\text{-MoO}_3$  system: implications to the growth of lithium triborate single crystals, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 573-584.
  14. N. Pylneva, V. Kosyakov, A. Yurkin, G. Bazarova, V. Atuchin, A. Kolesnikov, E. Trukhanov and C. Ziling, Real structure of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) crystals grown in  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  system, *Cryst. Res. Technol.* 36 (12) (2001) 1377-1384.
  15. Qinglan Zhao and Yisen Huang, The dislocation fringes in crystals of lithium boric oxide, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 932-934.

16. *Q.L. Zhao, Y.S. Huang, D.Y. Tang, A.D. Jiang, W.Z. Zhong and S.K. Hua*, Study of growth defects and structure in nonlinear-optical crystals of lithium boric oxide, *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 294-301.

17. *Quan-Yuan Shang, B.S. Hudson, Chaoen Huang*, Infrared and Raman spectra of lithium triborate: vibrational assignment and a correlation with its nonlinear optical activity, *Spectroscopica Acta* 47A (2) (1991) 291-298.

18. *G. Xiong, G. Lan, H. Wang and C. Huang*, Infrared Reflectance and Raman Spectra of lithium triborate single crystal, *J. Raman Spectr.* 24, (1993) 785-789.

19. *Yi-Jian Jiang, Y. Wang and Ling-Zhi Zeng*, Analysis of Raman Spectra of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  Single Crystals, *J. Raman Spectr.* 27 (1996) 601-607.

20. *С.В. Богданов, И.И. Зубринов, Е.В. Пестряков, В.К. Сапожников*, Интерференционный акустооптический метод измерения скорости звука, *Акуст. Журнал* 46 (1) (2000) 35-41.

21. *Y. Wang, Y.J. Jiang, Y.L. Liu, F.Y. Cai and L.Z. Zeng*, The elastic and piezoelectric properties of a lithium triborate single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 67 (17) (1995) 2462-2464.

22. *К.С. Александров, Б.П. Сорокин, Д.А. Глушков, Л.Н. Безматерных, С.И. Бурков, С.В. Белущенко*, Электромеханические свойства и анизотропия распространения акустических волн в метаборате меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , *Физика тверд. Тела* 45 (1) (2003) 42-45.

23. *R. Guo and A.S. Bhalla*, Pyroelectric, piezoelectric, and dielectric properties of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  single crystal, *J. Appl. Phys.* 66 (12) (1989) 6186-6188.

# ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ РАЗРА- БОТКЕ МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

*В.И. Косяков, Е.Ф. Синякова, Н.А. Пыльнева, Л.А. Прохоров,  
Н.Л. Циркина, Б.Г. Ненашев*

## Введение

Направленная кристаллизация (НК) многокомпонентных расплавов – один из важнейших методов получения монокристаллов химических соединений и твердых растворов [1,2]. Этот метод широко используется для получения кристаллических материалов, используемых в качестве лазерных, нелинейно-оптических и нелинейно-акустических сред, материалов для оптических фильтров, суперионных проводников и т.д. [3,4]. Возможность управлять фазовым и химическим составом образца, а также влиять на его макроструктуру позволяет использовать кристаллизационную технологию для получения многокомпонентных многофазных композиций, используемых в качестве конструкционных материалов, компактных ВТСП материалов, применяемых в левитационных устройствах, а также других функциональных композитов [5,6].

Для разработки методик получения кристаллических материалов из многокомпонентных расплавов нужно знать фазовую диаграмму химической системы в области кристаллизации заданной фазы или многофазного композита. Эта информация используется для выбора состава исходного расплава, определения области температур кристаллизации, прогноза изменения фазового и химического состава образцов, нахождения условий возникновения концентрационного переохлаждения или других факторов, приводящих к нарушению стабильности кристаллизационного процесса [7,8]. При консервативной НК (методы Чохральского, Бриджмена, Киропулоса и др. [9]) состав расплава и, соответственно, состав кристаллического образца обычно изменяются при кристаллизации. Для стабилизации состава или получе-

ния образцов с заданным концентрационным профилем часто используют методы неконсервативной НК (зонная плавка, метод Чохральского с подпиткой, кристаллизация в активной атмосфере или в присутствии экстрагента [10,11]). Для разработки всех этих методов необходима качественная информация о строении фрагмента диаграммы плавкости многокомпонентной системы в области кристаллизации заданной фазы или фазового комплекса, а также количественные данные об элементах поверхности ликвидуса, принадлежащих этому фрагменту. Чем выше компонентность выбранной химической системы, тем обычно сложнее как разработка метода получения материалов, так и исследование диаграммы. Поэтому в настоящее время для получения сложных материалов методами кристаллизации расплавов используют, в основном, бинарные и трехкомпонентные системы. Последние применяют для выращивания монокристаллических и поликристаллических образцов тройных соединений, плавящихся с разложением или имеющих высокотемпературные фазовые переходы, а также для понижения вязкости расплава или уменьшения его реакционной способности. Кроме того, кристаллизация в тройных системах может быть использована для получения двухфазных и трехфазных эвтектических и перитектических композитов.

Для количественного описания диаграммы плавкости тройной системы нужно знать поверхность ликвидуса и ее отображение на поверхность солидуса, показывающее взаимосвязь между составами равновесных фаз [12]<sup>1</sup>. На изотермических сечениях диаграмм эту взаимосвязь изображают в виде системы конноид в двухфазных областях диаграммы плавкости. Топология изотермического сечения диаграммы сохраняется в некотором температурном интервале, но изменяется в результате протекания какой-либо инвариантной фазовой реакции в тройной системе или в одной из ограничивающих ее бинарных систем. Поэтому для описания диаграммы тройной системы также необходима

---

<sup>1</sup>Иногда полагают, что для описания диаграммы плавкости многокомпонентной системы достаточно описания поверхностей ликвидуса и солидуса. Но такие данные не содержат условий двухфазных равновесий и поэтому не позволяют описывать изменение состава фаз в процессе кристаллизации.

информация о таких реакциях в виде температуры инвариантного равновесия и составов равновесных фаз. Если известна температурная последовательность таких реакций в системе, несложно построить топологическую схему фазовой диаграммы, а также возможные схемы ее сечений заданными плоскостями.

Для построения диаграмм плавкости трехкомпонентных систем чаще всего изучают политермические разрезы методом ДТА и изотермические сечения по данным РФА исследования закаленных образцов. Эти методы обычно весьма эффективны для диаграмм с небольшим числом фаз и фазовых реакций. В системах с фазами постоянного состава, не имеющих высокотемпературных фазовых переходов, и с единственной жидкой фазой числа четырехфазных инвариантных равновесий с участием расплава  $N$  связано с количеством бинарных и тройных соединений ( $k_2$  и  $k_3$ ) выражением [13]

$$N = k_2 + 2k_3 + 1. \quad (1)$$

Число моновариантных линий на поверхности ликвидуса равно

$$M = 2k_2 + 3k_3 + 3. \quad (2)$$

Эти соотношения можно применять для топологически эквивалентных фазовых диаграмм с неширокими областями существования твердых растворов. Фазовый переход у компонента или соединения порождает дополнительно две инвариантные точки внутри или на границе треугольника составов. Двухкомпонентное соединение, разлагающееся в твердом состоянии вблизи солидуса, может порождать поле его первичной кристаллизации на поверхности ликвидуса, при этом возникают еще две точки четырехфазного равновесия с участием расплава. Эти соотношения иллюстрируют существенное усложнение топологии поверхности ликвидуса при увеличении количества фаз в системе. Наличие твердых растворов, квазибинарных инвариантных равновесий, областей расслаивания расплава приводят к дополнительному усложнению диаграммы плавкости трехкомпонентной системы.

Исследование сложных фазовых диаграмм с использованием традиционных подходов требует проведения большой экспериментальной работы, а интерпретация экспериментальных данных часто сопряжена с серьезными трудностями. Политермические сечения таких диаграмм

часто весьма сложны, а расшифровка ДТА данных затруднена из-за наложения близких термических эффектов, трудностей априорного выбора образцов с наиболее информативными термограммами, отсутствия данных о фазовом и химическом составе исследуемых образцов. Так как такие сечения не отражают условия фазовых равновесий, они не позволяют определить положение коннод в системах с твердыми растворами. Эту задачу обычно удается решить, исследуя структуру и состав фаз закаленных образцов, предварительно выдержанных при температурах между ликвидусом и солидусом. Специфические трудности этого метода связаны с необходимостью определять состав расплава и незакаливаемых твердых фаз по результатам анализа продуктов их превращений с образованием фазовых комплексов, стабильных при низких температурах. Сложность приготовления однородных образцов для ДТА, медленность достижения равновесия в твердофазных образцах и в системах с вязкими расплавами, высокие энергетические барьеры зарождения фаз со сложными структурами и большими параметрами элементарной ячейки также существенно осложняют исследование фазовых диаграмм традиционными методами. Для изучения диаграммы плавкости системы с большим числом фаз необходимо построить несколько изотермических сечений, т.е. исследовать фазовый и химический составы большого количества образцов. Все эти факторы ответственны за многочисленные противоречия в трактовке разными авторами экспериментальных данных по одной и той же диаграмме, за несогласованность не только количественных данных об условиях фазовых равновесий, но и приводимых в литературе образов фазовых диаграмм или их фрагментов. Примеры можно найти в справочниках, обзорных статьях и в оригинальных работах по исследованию фазовых диаграмм (см., например, [14-16]).

В связи с такой ситуацией специалисты по росту кристаллов нередко сталкиваются с дефицитом необходимой для них информации об условиях фазовых равновесий, с ее ненадежностью или противоречивостью. В этом случае возникает необходимость проверки литературных данных об интересующем их фрагменте диаграммы, либо исследование этого фрагмента в случае отсутствия или недостатка ин-

формации о нем. Одним из доступных для таких специалистов методов является направленная кристаллизация (НК) расплава. В настоящем сообщении рассмотрены основные особенности использования НК для изучения отдельных фрагментов диаграмм плавкости тройных систем, которые могут представлять интерес для получения однофазных и многофазных материалов.

### Теория и эксперимент

Перспективы использования НК для исследования фазовых диаграмм связаны, в первую очередь, с возможностью определять составы расплава и находящиеся с ним в равновесии фаз в произвольный момент кристаллизации. Для этого необходимо проводить процесс в квазиравновесном режиме, в котором диффузионный перенос компонентов в твердом образце пренебрежимо мал, процессы диффузии и конвекции в расплаве обеспечивают его однородность, на фронте кристаллизации реализуются условия термодинамического равновесия, процесс проводится в консервативной кристаллизационной системе. Но даже когда эти условия полностью не выполняются, НК позволяет получить сведения о возможных фазовых равновесиях с участием расплава.

Термодинамический анализ процесса консервативной квазиравновесной НК многокомпонентного расплава проведен в [17-19]. Он позволяет рассчитывать распределение компонентов и фаз в направленно закристаллизованном образце, если известны термодинамические свойства расплава и кристаллических фаз системы или положение коннод на диаграмме плавкости. С другой стороны, результаты исследования фазового и химического состава образцов, полученных НК, можно использовать для построения диаграмм плавкости многокомпонентных систем. Используем выведенные ранее уравнения для описания НК трехкомпонентных расплавов, а также рассмотрим некоторые результаты ее применения для изучения фрагментов диаграмм плавкости систем Fe-Ni-S и  $B_2O_3$ - $Li_2O$ - $MoO_3$ . В некоторых случаях они дополнены данными термического анализа. Выбор этих систем обусловлен тем, что для них имеются неполные данные о топологии диаграмм

мы плавкости и явный дефицит или почти полное отсутствие количественной информации. Поэтому, результаты НК могут уточнить и дополнить уже опубликованную информацию, а согласованность с ней будет являться подтверждением их правильности.

### Методика эксперимента

Образцы в оксидной системе готовили из смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  марки о.с.ч, которую тщательно перемешивали и затем расплавляли в платиновом тигле при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . После 24 часовой выдержки расплав переливали в платиновую лодочку длиной 160мм. Поперечное сечение лодочки имело форму равнобедренной трапеции с основаниями 10 и 20мм и высотой 25мм. Лодочку с застывшим расплавом загружали в запаянную с одной стороны кварцевую трубу, которую помещали в нагреватель сопротивления установки для НК. Для уменьшения массопереноса при кристаллизации лодочку располагали под небольшим углом к горизонтали. После расплавления вещества нагреватель перемещали вдоль лодочки со скоростью 0,107 мм/час. Следует отметить заметные потери содержимого лодочки (до 6%) за счет испарения преимущественно  $\text{MoO}_3$ . От полученного слитка отбирали пробы на РФА, высверливая их твердосплавным сверлом.

Исходные образцы в системе Fe-Ni-S готовили из железа и никеля (99,99%) и серы (99,9999%), дополнительно очищенной вакуумной перегонкой. После медленного (8 суток) разогрева в эвакуированной кварцевой ампуле до плавления, выдержке в этом состоянии, охлаждения до  $800^\circ\text{C}$  и последующей закалки, образец массой около 12 г помещали в кварцевую ампулу с конусообразным дном, эвакуировали до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Па и запаивали. Кристаллизацию проводили, опуская ампулу в двухзонной печи со скоростью 0,081 мм/час. После окончания кристаллизации ампулу закачивали на воздухе со средней скоростью ~ 100 град/мин. Оценки по критерию Пекле и сравнение наших результатов с литературными и собственными данными исследования диаграммы методами термического анализа (ТА) и изотермического отжига свидетельствовали о соблюдении квазиравновесного режима. Аксиальный температурный градиент на фронте кристаллизации со-

ставлял  $\sim 3$  град/мм. Это отвечало скорости снижения температуры образца вблизи фронта кристаллизации  $\sim 0.004$  град/мин.

После исследования образцы были разрезаны на цилиндрические участки для приготовления аншлифов. Структуру и состав фаз на их поверхности определяли методами микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Для определения температур фазовых реакций специально приготовленные образцы массой 0.2 г в эвакуированных термографических ампулах нагревались со скоростью  $\sim 15$  град/мин. Координаты термических эффектов определяли по данным автоматического дифференцирования кривых температура – время.

В соответствии с правилом фаз Гиббса некоторый участок образца, полученный НК трехкомпонентного расплава, может состоять из одной, двух или трех фаз. Далее будет представлено теоретическое описание наиболее распространенных ситуаций при исследовании тройных фазовых диаграмм методом НК, которые, в основном, будут проиллюстрированы экспериментальными примерами.

### Определение уравнений фазовых реакций

Образцы, полученные НК многокомпонентного расплава, обычно состоят из нескольких участков с разным фазовым составом. При квазиравновесной кристаллизации трехкомпонентного расплава могут образовываться одна, две или три кристаллические фазы, каждая из которых может быть твердым раствором или иметь постоянный состав, в случае кристаллизации компонента или соединения, когда возможные отклонения от точной стехиометрии настолько малы, что ими можно пренебречь. Равновесие расплава  $L$  с фазой  $\alpha$  является бивариантным. Поэтому состав исходного расплава характеризуется двумя независимо задаваемыми концентрациями компонентов. Фигуративная точка, описывающая состав расплава на концентрационном треугольнике, находится в поле первичной кристаллизации фазы  $\alpha$ . Для определения топологии поверхности ликвидуса, и, следовательно, всей диаграммы плавкости нужно определить относительное положение всех полей первичной кристаллизации на поверхности ликвидуса и

установить, какие моновариантные и инвариантные реакции с участием расплава протекают на границах этих областей.

В трехкомпонентной системе могут протекать два типа моновариантных реакций с участием расплава: перитектическая ( $L + \alpha \rightarrow \beta$ ) и эвтектическая (котектическая) ( $L \rightarrow \alpha + \beta$ ). Они отражаются на поверхности ликвидуса в виде моновариантных линий, разделяющих соседние поля первичной кристаллизации двух фаз. Перитектическая реакция приводит к исчезновению фазы  $\alpha$  и появлению фазы  $\beta$ . Поэтому в результате реакции в направленно закристаллизованном образце появятся два участка: первый – из фазы  $\alpha$ , второй – из фазы  $\beta$ , перитектическая реакция протекает на границе  $\alpha/\beta$  между этими участками. При котектической реакции из расплава выделяются две кристаллические фазы. В направленно закристаллизованном образце этой реакции отвечает участок, состоящий из фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Если состав исходного расплава выбран в области первичной кристаллизации одной из этих фаз, двухфазному участку предшествует однофазный. Граница  $\alpha/\alpha\beta$  или  $\beta/\alpha\beta$  между участками образца отвечает началу эвтектической реакции. И, наконец, в конце НК составы твердого образца и расплава должны обязательно совпадать, поэтому в системах с ограниченными твердыми растворами кристаллизация заканчивается, как правило, выделением тройной эвтектики. В этом случае в закристаллизованном образце появляется еще одна граница, например  $\alpha\beta/\alpha\beta\gamma$ . Отметим, что при ограничениях на вариации состава расплава возможны вырожденные фазовые реакции (квазибинарные и квазиунарные), в которых трехкомпонентная система ведет себя как двух- или однокомпонентная. В настоящей работе эти случаи не рассматриваются. Проведенный анализ показывает, что для получения уравнений фазовых реакций достаточно определить перечень фаз во всех участках направленно закристаллизованного образца. Этот способ можно применять даже в системах с летучим компонентом, когда количественное описание поведения системы при направленной кристаллизации затруднено.

Выращивание крупных монокристаллов трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) с хорошими нелинейно-оптическими характеристиками из бинарного расплава  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  затруднено из-за его высокой вязкости.

Добавка  $\text{MoO}_3$  снижает вязкость расплава и повышает качество кристаллов LBO [20]. Топологический анализ диаграммы плавкости проведен в [21]. Поле первичной кристаллизации LBO показано на рис. 1. Мы провели НК расплава состава (мол. доли)  $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.3176$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - 0.1583$ ,  $\text{MoO}_3 - 0.5241$  и исследовали распределение фаз в образце методом РФА. Изменение состава расплава при консервативной НК показано прямолинейным отрезком. Испарение  $\text{MoO}_3$  из расплава приводит к некоторой неконсервативности системы и к небольшому искривлению реальной траектории. Однако, количество испарившегося вещества было невелико и не существенно не влияло на результат. Начальный участок слитка состоял из  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , на втором участке выделялась эвтектическая смесь  $\text{LiB}_3\text{O}_5 + \text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ . Этот результат подтвердил наличие в системе котектического равновесия  $L = \text{LiB}_3\text{O}_5 + \text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ .

В системе  $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{S}$  присутствуют моносulfидный твердый раствор  $(\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y})\text{S}_{1\pm\delta}$  (*mss*) и хизлевудитовый твердый раствор  $(\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y})_{3\pm\delta}\text{S}_2$  (*hzss*). Поля первичной кристаллизации этих фаз контактируют на диаграмме плавкости [22]. Были приготовлены несколько образцов, составы которых лежали в области кристаллизации *mss*. После НК начальный участок этих образцов состоял из *mss*, на втором участке кристаллизовалась фаза *hzss*. Это свидетельствует о протекании в системе квазибинарной перитектической реакции  $L + mss \rightarrow hzss$ . Проведенный в [23] топологический анализ фазовой диаграммы системы  $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{S}$  включает эту фазовую реакцию.

### Направленная кристаллизация однофазного образца

Уравнения, описывающие НК однофазного многокомпонентного образца [17, 19], для трехкомпонентного расплава принимают вид:

$$\frac{d \ln x_i^L}{d \ln(1-g)} = x_i^\alpha - x_i^L \quad (3)$$

или

$$\frac{d \ln x_i^L}{d \ln(1-g)} = k_i^\alpha - 1. \quad (4)$$

Здесь  $k_i^\alpha = x_i^\alpha / x_i^L$ , ( $i = 1, 2$ ) – коэффициенты распределения компонентов между кристаллической фазой  $\alpha$  и расплавом,  $x_i^\alpha$  и  $x_i^L$  – их концентрации в этих фазах,  $g$  – координата процесса. Для обработки экспериментальных данных удобно выражать концентрации  $x$  в массовых долях. В этом случае  $g$  – отношение массы твердого слитка к массе исходного образца или числу молей в образце в произвольный момент НК. При построении фазовых диаграмм принято выражать концентрации в мол. долях ( $x$ ), поэтому все дальнейшие концентрации выражены именно таким образом. При этом величина  $g$  равна отношению числа молей всех компонентов в закристаллизованном слитке и в исходном образце. Если  $(x_{10}, x_{20})$  – состав исходного расплава, начальное условие имеет вид

$$x_1^L = x_{10}, \quad x_2^L = x_{20} \quad \text{при } g = 0. \quad (5)$$

Отрезок кривой распределения заканчивается, если при направленной кристаллизации изменится фазовый состав образца, или если составы расплава и выделяющихся из него кристаллов совпадут. Последнее возможно, когда состав расплава отвечает точке минимума на поверхности ликвидуса, эта точка может лежать внутри концентрационного треугольника, на его стороне или в вершине, отвечающей легкоплавкому компоненту.

Исключив из системы (4) переменное  $g$ , получаем уравнение  $f(x_1^L, x_2^L) = 0$  траектории перемещения фигуративной точки, отражающей состав расплава, по поверхности ликвидуса при кристаллизации (путь кристаллизации)

$$\frac{d \ln x_2^L}{d \ln x_1^L} = \frac{k_2^\alpha - 1}{k_1^\alpha - 1}. \quad (6)$$

Ясно, что через заданную точку поверхности ликвидуса проходит только одна кривая, описываемая уравнением (6). При выполнении условия (5) кривая (6) начинается в точке  $(x_{10}, x_{20})$  и заканчивается, в точке  $(x^*, x^*)$ , отвечающей минимуму на поверхности ликвидуса или точке пересечения кривой  $f(x_1^L, x_2^L) = 0$  с моновариантной линией. Если приготовить второй образец, состав которого  $(x'_{10}, x'_{20})$  лежит на пути

кристаллизации первого образца, кривая  $f(x_1^L, x_2^L) = 0$  на участке  $(x'_{10}, x'_{20}) - (x^*_{1}, x^*_{2})$  совпадает с кривой  $f(x^L_{1}, x^L_{2}) = 0$ . Это свойство кривых распределения полезно для планирования кристаллизационных экспериментов и проверки воспроизводимости и согласованности результатов НК.

Для описания поведения системы в рассматриваемом процессе достаточно знать зависимости коэффициентов распределения компонентов от состава расплава:  $k_1^\alpha(x_1^L, x_2^L)$  и  $k_2^\alpha(x_1^L, x_2^L)$ , т.е. положение коннод в двухфазной области  $(L, \alpha)$  фазовой диаграммы. С другой стороны, такую информацию можно получить из кривых распределения компонентов в образце  $x_1^\alpha(g)$  и  $x_2^\alpha(g)$ . Для этого проинтегрируем уравнения (3) с условием (5) следующим образом

$$x_i^L = \frac{x_{i0} - \int_0^g x_i^\alpha dg}{1 - g}, \quad i = 1, 2. \quad (7)$$

Эти уравнения позволяют в произвольный момент кристаллизации определить состав расплава, находящийся в равновесии с твердой фазой  $\alpha$  состава  $x_1^\alpha, x_2^\alpha$ , а также рассчитать коэффициенты распределения компонентов.

Если из расплава, состоящего из компонентов А, В и С, кристаллизуется соединение постоянного состава  $A_m B_n C_p$ , уравнения (7) принимают вид

$$x_1^L = \frac{x_{10} - (m/q)g}{1 - g}, \quad x_2^L = \frac{x_{20} - (n/q)g}{1 - g}, \quad (8)$$

где  $q = m + n + p$ . Путь кристаллизации при этом описывается прямолинейным отрезком

$$x_1^L = ax_2^L - b, \quad a = \frac{qx_{10} - m}{qx_{20} - n}, \quad b = an/q. \quad (9)$$

Прямолинейный путь кристаллизации показан на рис. 1. На рис.2а показаны кривые распределения компонентов в образце, полученном НК расплава с исходным составом  $x_{Fe} = 0.180, x_{Ni} = 0.350, x_S = 0.470$  (на

рисунке он показан горизонтальной пунктирной линией). Также показано изменение состава расплава, рассчитанное по формулам (6). Начальный участок образца состоит  $mss$ , на втором участке кристаллизуется  $hzss$ . В точке перехода кривые распределения компонентов в твердом образце претерпевают разрыв, а на зависимости концентрации компонента в образце от  $g$  наблюдается излом. Эти особенности относятся к квазибинарной перитектической реакции  $L + mss \rightarrow hzss$ . На рис. 2б приведены зависимости коэффициентов распределения компонентов от  $g$ . По этим данным легко определить зависимость  $k_{Fe}$ ,  $k_{Ni}$  и  $k_S$  от состава расплава вдоль пути кристаллизации. Естественно, что в точке фазовой реакции на зависимостях  $k_i(g)$  также наблюдаются точки разрыва.

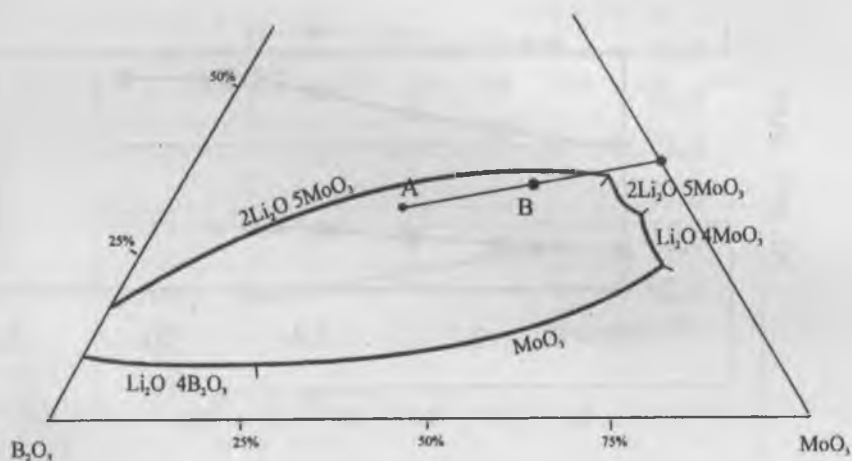


Рис. 1. Фрагмент диаграммы плавкости системы  $B_2O_3 - Li_2O - MoO_3$  и траектория изменения состава расплава при консервативной НК. Точка А соответствует исходному расплаву, в точке В начинается двухфазная кристаллизация.

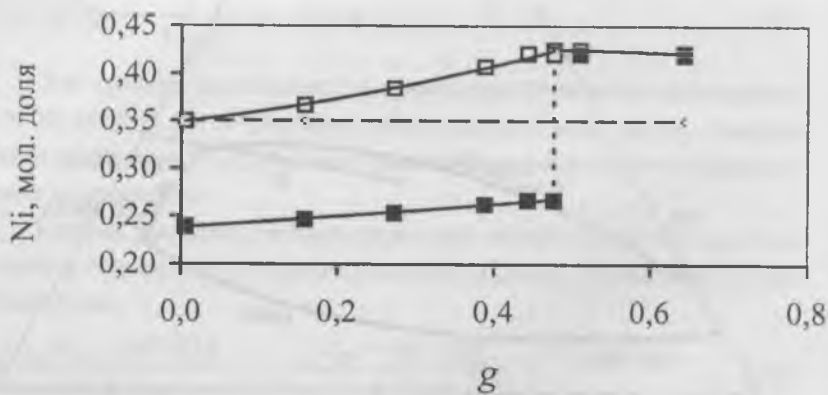
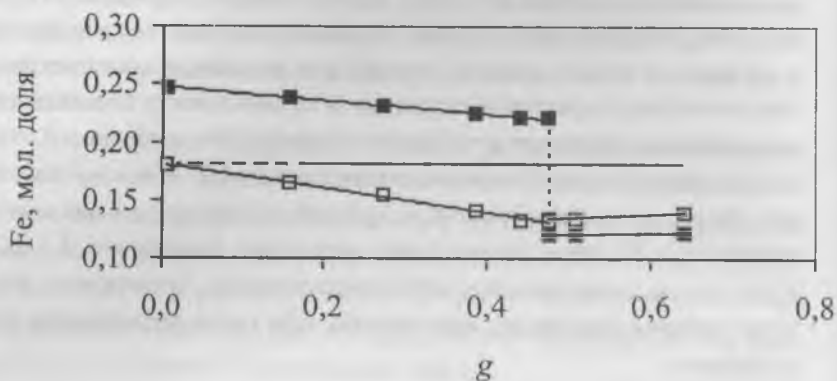


Рис. 2а Пример кривых распределения компонентов в направленно закристаллизованном образце состава  $x_{Fe} = 0.180$ ,  $x_{Ni} = 0.350$ ,  $x_S = 0.470$ . Темные квадраты – концентрация компонента в твердом слитке, светлые квадраты – в расплаве. Штриховой горизонтальной показана концентрация компонента в исходном расплаве.

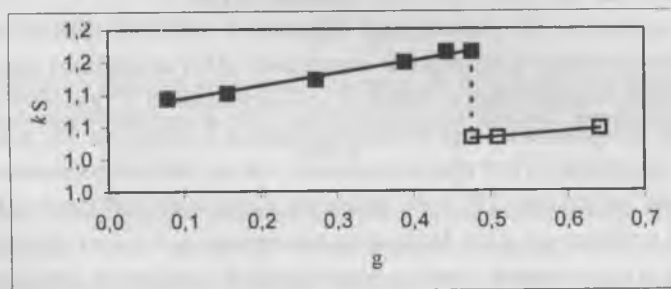
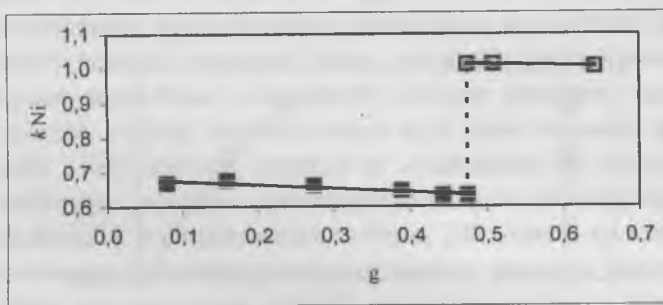
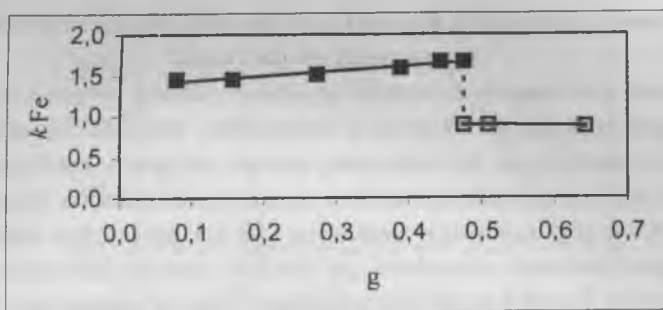


Рис. 26 Изменение коэффициентов распределения компонентов в процессе НК. Затененные квадраты – коэффициенты распределения компонентов между *mss* и расплавом, светлые квадраты – между *hzss* и расплавом.

### Построение фрагмента фазовой диаграммы в области кристаллизации твердого раствора

Если приготовить несколько образцов, составы которых лежат на пути кристаллизации образца, и определить методом термического анализа температуры их плавления, можно построить пространственную модель пути кристаллизации в виде криволинейного отрезка  $f(T, x_1^L, x_2^L) = 0$  на поверхности ликвидуса. Так как результаты направленной кристаллизации позволяют для каждого состава расплава определить состав твердой фазы, находящийся с ним в равновесии, можно построить кривую  $f(T, x_1^a, x_2^a) = 0$ , которая является отображением состава расплава на поверхность солидуса (путь кристаллизации на этой поверхности). Соединив точки составов сосуществующих фаз, получим множество коннод, образующих линейчатую поверхность, которая проходит через путь кристаллизации данного образца. В общем случае, эта поверхность не является плоской. Но, в отличие от традиционных плоских политермических разрезов, поверхность, построенная по данным НК, является таким сечением фазовой диаграммы, которое отражает условия термодинамического равновесия между расплавом и твердым раствором. Пример такого сечения, построенного по данным НК (рис. 2) и ДТА, показан на рис. 3.

Результаты НК нескольких образцов в области кристаллизации твердого раствора в сочетании с данными ДТА позволяют построить соответствующий набор сечений и использовать их в качестве «каркаса» для построения поверхностей ликвидуса и солидуса. На рис. 4 показана проекция путей кристаллизации  $mss$  на концентрационный треугольник по данным НК трех образцов. Описание результатов НК образца I приведено в [24]. Путь кристаллизации для него строго прямолинейен, а все конноды лежат в вертикальной плоскости. Это означает, что разрез фазовой диаграммы вдоль пути кристаллизации является квазибинарным. Пути кристаллизации образцов II и III искривлены. Конноды в этом случае являются касательными к пути кристаллизации и образуют веерообразную фигуру на концентрационном треугольнике. Сечения ФД, построенные по данным НК и ДТА могут служить каркасом, на которые «натянуты» поверхности ликвидуса и солидуса.

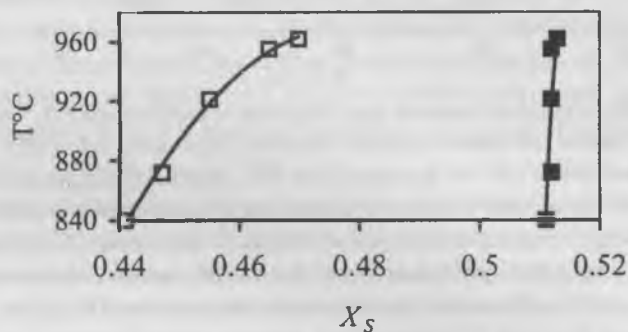
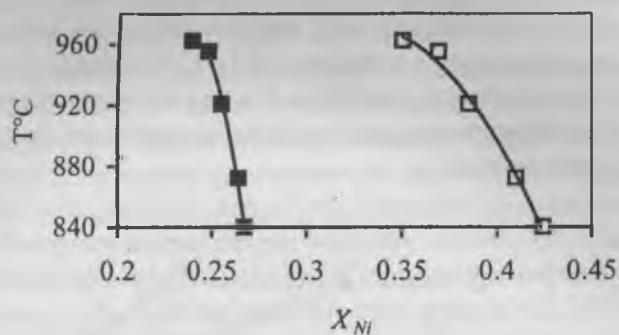


Рис. 3. Сечение фазовой диаграммы системы Fe-Ni-S в области первичной кристаллизации  $mss$  вдоль пути кристаллизации образца, показанного на рис. 2.

Фрагмент поверхности ликвидуса на рис. 4 построен в виде изотерм, проведенных через точки на путях кристаллизации. Используются также данные о кривой ликвидуса системы Ni – S [25]. Из-за того, что поверхность солидуса расположена почти вертикально, ее невозможно изобразить в том же масштабе. Для описания равновесий между твердым раствором и расплавом мы выбрали метод отображения закона, по которому связаны составы равновесных твердой и жидкой фаз. Для этого достаточно изображения коннод при разных составах и температурах. Такая информация достаточна для расчета распределения ком-

понентов в образце при консервативной кристаллизации по уравнениям (3), или при неконсервативной кристаллизации (например, зонной плавки) по уравнениям, описанным в [11]. Отображение поверхности солидуса на поверхность ликвидуса можно также представить в виде изолиний коэффициентов распределения компонентов на концентрационном треугольнике.

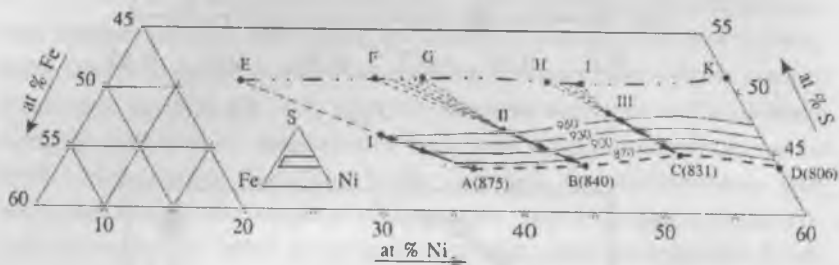


Рис. 4. Пути кристаллизации трех образцов в области  $mss + L$ . Точки I-III соответствуют составам исходных образцов, линии IA, IIB и III C показывают изменение состава расплава при НК, линия AD (жирный пунктир) отвечает изменению состава расплава при моновариантной реакции  $L + mss \rightarrow lzss$ , тонкими пунктирными линиями показана трансформация коннод в процессе кристаллизации. Линия EK отвечает поверхности солидуса. Изотермы проведены по результатам НК и ДТА.

#### Построение моновариантных линий на поверхности ликвидуса

При изучении фазовой диаграммы традиционными методами координаты точек на моновариантных линиях находят по пересечению двух криволинейных отрезков на политермических или изотермических сечениях, либо определяют их как пересечение криволинейных фрагментов поверхности ликвидуса, относящихся к полям первичной кристаллизации фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Точность таких операций обычно невелика. Если количество экспериментальных точек мало, не всегда удается надежно установить даже тип моновариантной реакции. Данные по фазовому и химическому составу направленно закристаллизованных образцов позволяет непосредственно определять координаты точек на моновариантных линиях, что обеспечивает лучшую точность их построения и идентификации фазовых реакций.

Выше было показано, что точка на перитектической линии отвечает разрыву на кривых распределения компонентов в закристаллизованном образце. Путь кристаллизации на концентрационном треугольнике пересекает такую линию, причем в точке пересечения на линии, описывающей путь кристаллизации, появится излом. Как правило, граница между областями кристаллизации разных фаз хорошо видна на боковой поверхности слитка. Это позволяет локализовать отбор проб для анализа в местах слитка, лежащих вблизи этой границы, но по разные стороны от нее. Результаты определения состава расплава по уравнению (7) на этой границе позволяют определить одну точку на перитектической кривой. Для построения всей кривой необходимо закристаллизовать несколько образцов и аппроксимировать полученные результаты полиномом или другой функцией. Так как при НК одновременно определяются составы сосуществующих фаз, ее результаты позволяют также проследить трансформацию коннодных треугольников реакции  $L + \alpha \rightarrow \beta$  вдоль моновариантной линии. Вершины треугольников, отвечающие составам фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , ограничивают участок поверхности солидуса, который отражает равновесие между этими фазами при моновариантной реакции. Результаты изучения моновариантной реакции  $L + mss \rightarrow hzss$  с применением НК показаны на рис. 5. Данные экстраполированы до стороны Ni – S концентрационного треугольника, для чего использована информация о фазовой диаграмме бинарной системы [22]. Показаны кривые изменения составов фаз при исследуемой реакции и положения коннодных треугольников, определенные по данным НК.

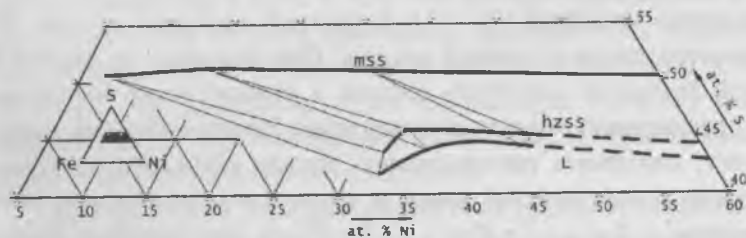


Рис. 5. Построение коннодных треугольников и определение изменения состава расплава и твердых фаз для моновариантной реакции  $L + mss \rightarrow hzss$ .

НК можно применять также для изучения котектической реакции  $L \rightarrow \alpha + \beta$ . В этом случае начальный отрезок пути кристаллизации будет находиться в области кристаллизации фазы  $\alpha$  или  $\beta$ , а затем он будет совпадать с котектической линией. Кривые распределения компонентов на первом отрезке описываются уравнениями (3), а на втором отрезке - уравнениями

$$\frac{dx_i^L}{d \ln(1-g)} = x_i^\alpha \varphi + x_i^\beta (1-\varphi) - x_i^L. \quad (9)$$

Здесь  $\varphi$  - доля фазы  $\alpha$  в котектической смеси фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . В моновариантной реакции можно изменять в некоторых пределах только концентрацию одного из компонентов в одной из фаз, составы остальных фаз будут определяться условиями термодинамического равновесия. Запишем уравнение моновариантной линии  $L + mss \rightarrow hzss$  на поверхности ликвидуса в виде

$$x_2^L = f(x_1^L). \quad (10)$$

Из (9) и (10) можно получить следующее выражение, позволяющее определить изменение величины  $\varphi$  в процессе НК бинарной эвтектической смеси

$$\varphi = \frac{(dx_2^L / dx_1^L)(x_1^L - x_1^\beta) - (x_2^L - x_2^\beta)}{(dx_2^L / dx_1^L)(x_1^\alpha - x_1^\beta) - (x_2^\alpha - x_2^\beta)}. \quad (11)$$

Система уравнений (9) - (11) полностью описывает процесс НК двухфазного слитка в тройной системе. Она позволяет по данным о фазовой диаграмме рассчитать составы и относительные количества фаз в произвольный момент кристаллизации. Решение обратной задачи позволяет определить трансформацию вершин коннодного треугольника вдоль моновариантной линии на фазовой диаграмме в виде зависимостей  $x_2^L = f(x_1^L)$ ,  $x_1^\alpha = f^\alpha(x_1^L)$  и  $x_1^\beta = f^\beta(x_1^L)$ . Эти уравнения применимы и в случаях, когда одна или две твердые фазы имеют постоянный состав.

## Заключение

При разработке методов выращивания кристаллов из трехкомпонентных расплавов в консервативных и неконсервативных системах важно знать:

- Положение области первичной кристаллизации выращиваемой фазы на концентрационном треугольнике. Эти данные необходимы для выбора составов исходного расплава для роста кристаллов.

- Координаты поверхности ликвидуса поля первичной кристаллизации необходимы при подборе температурных условий роста кристаллов, оценке условий возникновения концентрационного переохлаждения и некоторых других причин нарушения устойчивости процесса кристаллизации.

- Закон, связывающий состав кристалла с составом расплава внутри этой области. Эти данные позволяют прогнозировать изменение состава кристалла в процессе роста или определять закон изменения мощности источников или стоков компонентов для получения заданного профиля состава кристалла.

- Структуру границ этой области, т.е. положение моновариантных линий и уравнения фазовых реакций на границах области первичной кристаллизации. Эта информация позволяет предвидеть возможность образования включений примесных фаз и разбить поле первичной кристаллизации на сектора, в каждом из которых может возникнуть определенная примесная фаза.

В настоящей работе показана возможность решения всех этих задач сочетанием НК и ДТА. Выбор этих методов адаптирован именно для специалистов по росту кристаллов. Действительно, информативные эксперименты по НК несложно провести в большинстве ростовых установок. Иногда удобнее создать специальную установку для применения НК для изучения фазовой диаграммы, ее изготовление доступно и несложно для таких специалистов.

Консервативная НК трехкомпонентных расплавов применима для получения эвтектических двухфазных и трехфазных композиций. Как видно из проведенного рассмотрения, перитектические направленно закристаллизованные композиции можно получить только при некон-

сервативной НК. Для решения технологических задач получения эвтектических и перитектических композиций нужно знать положение соответствующих моновариантных линий или инвариантных точек на диаграмме плавкости, а также составы фаз, принимающих участие в термодинамическом равновесии. НК позволяет получить достаточно точную необходимую информацию.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Существенная физико-химическая информация содержится в ростовых экспериментах и даже в технологических результатах при серийном производстве монокристаллов или поликристаллических фаз и композитов. Часто она не принимается во внимание и остается в лабораторных или технологических журналах, хотя может представлять существенную ценность. Осознание специалистами возможностей НК позволит им выделять такие данные и тем самым обеспечивать возможность их использования для построения фазовых диаграмм. Важность такой деятельности обусловлена также спецификой НК, позволяющей, в некоторых случаях добывать уникальную информацию о фазовых диаграммах, которую трудно или практически невозможно получить другими методами [19, 26]. Использование таких данных может существенно способствовать улучшению качества информации о фазовых диаграммах, повышению их надежности, ускорению роста информационного фонда о фазовых диаграммах в справочниках и банках данных.

Работа частично поддержана РФФИ (грант 01-05-64706).

1. *В.А. Тимофеева*. Физико-химические и методические основы раствор-расплавного поиска новых технических кристаллов. Москва, 1990, 497 с.
2. *P. SanthanaRaghavan, P. Ramasamy*. Crystal growth. Processes and methods. KPU Publ. 2000, 420 p.
3. *Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка*. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Выща школа. 1989, 200 с.
4. *А.А. Блистанов*. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М. Мисис. 2000, 432с.
5. *Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин*. Успехи химии, 2000 т. 69, с. 1 – 34.
6. *Р. Эллиот*. Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Металлургия, 1987, 352 с.
7. *М. Флемингс*. Процессы затвердевания. М.: Мир. 1977. 423 с.

8. *W. Kurtz, D.J. Fisher.* Fundamentals of solidification. Trans. Tech. Publ., 1992, 302 p.
9. *К.Т. Вильке.* Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977, 600с.
10. *В.А. Тиллер.* Основные положения теории затвердевания. / Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия. 1968, с. 294 – 350.
11. *V.I. Kosyakov, N.A. Pylneva.* Abstract Book of the 1<sup>st</sup> Asian Conf. On Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-1, 2000), Senday, Japan, p. 382-383.
12. *В.И. Косяков, Н.В. Сурков.* Геология и геофизика, 1998, т.39, №9, с.16-33.
13. *В.И. Косяков.* ДАН, 2000, т. 374, с. 356 – 358.
14. Фазовые диаграммы тугоплавких оксидных систем (Справочник). Ред. Р.Г. Гребенщиков. Т.6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников. Санкт-Петербург: Наука, 1997.
15. *П.П. Федоров, Н.Е. Кох, Н.Г. Кононова.* Успехи химии, 2002 т. 71, с. 741 – 763.
16. *С.Н. Чижевская, Л.Е. Шелимова, В.И. Косяков, В.А. Шестаков.* Неорганические материалы, 1997, т.33, № 8, с. 903-911.
17. *В.И. Косяков, Я.М. Буждан, В.А. Шестаков.* Сб. «Неформальные математические модели в химической термодинамике» Новосибирск: Наука, 1991.-С.130-153.
18. *В.И. Косяков.* Сибирский хим. журнал. 1993. Вып.3. С.56-61.
19. *В.И. Косяков.* Геология и геофизика, 1998, т. 39, №9, с. 66-77.
20. *N.A. Pylneva, N.G. Kononova, A.M. Yurkin, Z.G. Bazarova, V.I. Danilov.* J. Cryst. Growth, 1999, v. 198/199, p. 546- 549.
21. *V.I. Kosyakov, N.A. Pylneva, Z.G. Bazarova, A.M. Yurkin.* Mater. Res. Bulletin, 2001, v.36, p. 573-584.
22. *V.I. Kosyakov, E.F. Sinyakova, V.A. Shestakov.* Metallurg. & Mater. Trans., 1999, v. 30B, pp 715-722.
23. *В.И. Косяков, А.Г. Краева, Ж.Н. Федорова, Е.Ф. Синакова.* Геология и геофизика. 1996, N 12, С.7-17.
24. *В.И. Косяков, Е.Ф. Синакова, Б.Г. Ненашев.* ДАН, 2001, т. 381, с. 814 – 817.
25. Binary alloy phase diagrams. Ed.-in Chief T.B. Massalski. Second Edition. ASM Intern. 1992. Vol. 2.
26. *В.Н. Вигдорович, А.Е. Вольян, Г.М. Курдюмов.* Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976, 200 с.

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

*М.И. Наумова, Н.В. Куратьева, Д.Ю. Наумов,  
Н.В. Подберезская*

## Введение

В последнее время солям фосфорноватистой кислоты уделяется значительное внимание в связи с широким спектром использования этих соединений в различных областях промышленности (мягкие восстановители, реагенты в каталитических синтезах фосфорорганических соединений, антиоксиданты). Однако строение соединений данного класса достаточно слабо изучено. Поэтому исследование кристаллических структур гипофосфитов  $Be, Ca, Sr, Ba, Cd$  и  $Pb$  представляет не только интерес с фундаментальной точки зрения как накопление базы структурных исследований, но и практический интерес.

Анализ литературных данных [1-9] свидетельствует о малочисленности структурных исследований безводных солей фосфорноватистой кислоты, вероятно, из-за сильной гигроскопичности этих соединений и их способности к разложению. Поэтому целью настоящего исследования было подобрать условия для роста кристаллов безводных гипофосфитов  $Be, Ca, Sr, Ba, Cd$  и  $Pb$ , пригодных для рентгеноструктурного анализа, а также выявить общие кристаллохимические закономерности, позволяющие объяснить свойства соединений этого класса. Началу работы в этой области положили исследования строения гипофосфитов  $Li$  и  $NH_4^+$ , а также  $K, Rb$  и  $Cs$ , результаты которого представлены в работах [10-12].

## Экспериментальная часть

В лабораторных условиях гипофосфиты металлов получают по реакции взаимодействия оксидов или гидроксидов (сульфатов) [13] соответствующих металлов с фосфорноватистой кислотой  $H_3PO_2$  (ее кальциевой или бариевой солями). Полученные такими способами со-

ли обычно мелкокристалличны. Исследовать их строение возможно косвенными – спектроскопическими и рентгенографическим – методами, которые не дают полного представления о способах координации полифункционального тетраэдрического гипофосфит-аниона.

Рост кристаллов безводных гипофосфитов металлов II группы: Be(II) – (I), Ca(II) – (II), Sr(II) – (III), Ba(II) – (IV) и двухзарядных Cd(II) – (V) и Pb(II) – (VI) проводился из водных растворов гипофосфитов соответствующих металлов, предварительно полученных из их карбонатов и фосфорноватистой кислоты. Безводный гипофосфит Mg (II) таким способом вырастить не удалось, так как в результате получается гексааквакомплекс [14], дегидратация которого привела к рентгеноаморфному образцу гипофосфита Mg, поэтому его структуру установить пока не удалось.

Монокристаллы имели форму хорошо ограненных тонких, прямоугольных, прозрачных пластинок для соединений  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  и  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  с максимальными размерами не превышающим 0,08 мм по толщине и 0,27 и 0,3 мм в плоскости пластинки соответственно; толстых ромбовидных пластинок – для  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  и  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  с максимальными размерами не превышающим 0,31 и 0,35 мм в плоскости пластинки соответственно и пирамидок – для  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  с размерами ребер, не превышающими 0,3 мм.

Экспериментальный материал для определения кристаллических структур соединений (I – VI) получен по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 с использованием  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) излучения и графитового монохроматора [15]. Съемку проводили при температуре 293 К. Параметры элементарной ячейки во всех случаях уточнены по 24 рефлексам (с учетом Фриделевских).

Кристаллографические данные для  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ : сингония тетрагональная, пр. гр.  $P4_12_12$ ,  $a = 5,0117(5)$ ,  $b = 5,0117(5)$ ,  $c = 20,051(3) \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{яч}} = 503,63(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{вмч}} = 1,833 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 0,760 \text{ мм}^{-1}$ . Всего измерено 1372 рефлексов от кристалла размерами  $0,53 \times 0,47 \times 0,17 \text{ мм}^3$  в области съемки  $2\theta$  от  $8,14^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 59,88^\circ$  ( $-6 \leq h \leq 6$ ,  $-4 \leq k \leq 7$ ,  $-27 \leq l \leq 28$ ), из них 699  $I_{\text{hkl}}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0315$ ) и

599 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0327$ ,  $wR_2 = 0,0923$  для 599  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0410$ ,  $wR_2 = 0,0983$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  1,078, коэффициент экстинкции 0,018(6).

Кристаллографические данные для  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ : сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 15,105(2)$ ,  $b = 5,6545(8)$ ,  $c = 6,6808(6)$  Å,  $\beta = 102,369(9)^\circ$ ,  $V_{\text{яч}} = 557,369(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{выч}} = 2,027$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 1,609$  мм<sup>-1</sup>. Всего измерено 772 рефлексов от кристалла размерами  $0,31 \times 0,18 \times 0,08$  мм<sup>3</sup> в области съемки  $2\theta$  от  $5,52^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 58,24^\circ$  ( $0 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $-9 \leq l \leq 8$ ), из них 748  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0188$ ) и 563 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0321$ ,  $wR_2 = 0,0965$  для 563  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0475$ ,  $wR_2 = 0,1346$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  1,137, коэффициент экстинкции 0,001(2).

Кристаллографические данные для  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ : сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 15,6553(16)$ ,  $b = 5,9436(7)$ ,  $c = 5,9177(7)$  Å,  $\beta = 93,905(9)^\circ$ ,  $V_{\text{яч}} = 549,36(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{выч}} = 2,631$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 10,305$  мм<sup>-1</sup>. Всего измерено 530 рефлексов от кристалла размерами  $0,08 \times 0,08 \times 0,08$  мм<sup>3</sup> в области съемки  $2\theta$  от  $5,22^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 59,96^\circ$  ( $-18 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ), из них 477  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0398$ ) и 279 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0296$ ,  $wR_2 = 0,0667$  для 279  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0577$ ,  $wR_2 = 0,0723$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  0,791, коэффициент экстинкции 0,0067(8).

Кристаллографические данные для  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ : сингония ромбическая, пр. гр.  $Ccca$ ,  $a = 6,2390(8)$ ,  $b = 15,584(3)$ ,  $c = 6,1726(13)$  Å,  $V_{\text{яч}} = 600,15(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{выч}} = 2,958$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 7,067$  мм<sup>-1</sup>. Всего измерено 671 рефлексов от кристалла размерами  $0,27 \times 0,24 \times 0,04$  мм<sup>3</sup> в области съемки  $2\theta$  от  $5,22^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 58,32^\circ$  ( $0 \leq h \leq 8$ ,  $-18 \leq k \leq 21$ ,  $0 \leq l \leq 8$ ), из них 415  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0845$ ) и 269 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:

вили:  $R_1 = 0,0316$ ,  $wR_2 = 0,0748$  для 269  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0532$ ,  $wR_2 = 0,0827$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  0,887, коэффициент экстинкции 0,0016(5).

Кристаллографические данные для  $Cd(H_2PO_4)_2$ : сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 15,156(2)$ ,  $b = 5,4692(8)$ ,  $c = 6,5516(13)$  Å,  $\beta = 102,487(14)^\circ$ ,  $V_{\text{яч}} = 530,24(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{выч}} = 3,036$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 4,626$  мм<sup>-1</sup>. Всего измерено 831 рефлексов от кристалла размерами  $0,35 \times 0,2 \times 0,05$  мм<sup>3</sup> в области съемки  $2\theta$  от  $5,50^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 59,78^\circ$  ( $-21 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 9$ ), из них 765  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0165$ ) и 677 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0316$ ,  $wR_2 = 0,0914$  для 677  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0367$ ,  $wR_2 = 0,1014$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  1,103, коэффициент экстинкции 0,0051(10).

Кристаллографические данные для  $Pb(H_2PO_4)_2$ : сингония моноклинная, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 15,516(3)$ ,  $b = 6,0081(12)$ ,  $c = 5,9686(12)$  Å,  $\beta = 93,30(3)^\circ$ ,  $V_{\text{яч}} = 555,49(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  указанного состава,  $\rho_{\text{выч}} = 4,032$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 30,857$  мм<sup>-1</sup>. Всего измерено 528 рефлексов от кристалла размерами  $0,10 \times 0,10 \times 0,02$  мм<sup>3</sup> в области съемки  $2\theta$  от  $5,26^\circ$  до  $2\theta_{\text{макс}} = 49,90^\circ$  ( $-18 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ), из них 483  $I_{hkl}$  независимых ( $R_{\text{int}} = 0,0239$ ) и 284 наблюдаемых ( $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$ ). Значения факторов расходимости составили:  $R_1 = 0,0333$ ,  $wR_2 = 0,0527$  для 284  $I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$  и  $R_1 = 0,0797$ ,  $wR_2 = 0,0576$  для всех независимых рефлексов, использованных в расчете, S-фактор по  $F^2$  0,994, коэффициент экстинкции 0,00011(8).

Поглощение учтено по реальной огранке кристаллов. Контроль за состоянием кристаллов во время съемки проводили по интенсивностям трех контрольных отражений, измеряемых через каждый час. Отклонения от средних значений интенсивностей не превышали 3%. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [16]. Координаты атомов представлены в табл. 1, позиции H-атомов выявлены экспериментально, уточнены независимо в изотропном варианте. Анизотропные параметры атомных смещений даны в табл. 2, основные длины связей и величины валентных углов – в табл. 3.

Таблица 1

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) для  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  и  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  при  $T = 293 \text{ K}$ .  $U_{eq}$  определяется как одна треть следа ортогонализированного  $U_{ij}$  тензора.

	x	y	z	$U_{eq}$
$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Be(1)	0,0017(6)	1,017(6)	0	0,0326(7)
P(1)	0,49154(11)	0,92911(14)	0,07203(3)	0,0378(2)
O(1)	0,2219(3)	1,0397(3)	0,05763(8)	0,0426(7)
O(2)	0,7104(4)	1,0440(4)	0,03120(12)	0,0725(8)
H(1)	0,554(4)	0,972(4)	0,1381(11)	0,029(6)
H(2)	0,495(3)	0,685(5)	0,0619(10)	0,039(7)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Ca(1)	0	0,16591(17)	0,25	0,0204(3)
P(1)	0,14070(7)	0,68208(17)	0,21868(14)	0,0212(3)
O(1)	0,0744(2)	0,8608(5)	0,1026(4)	0,0299(7)
O(2)	0,1097(2)	0,4335(5)	0,2290(5)	0,0307(7)
H(1)				
H(2)				
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Sr(1)	0	0,2507(2)	0,25	0,0163(4)
P(1)	0,13762(9)	0,7515(5)	0,2755(2)	0,0171(4)
O(1)	0,0868(3)	0,9021(8)	0,1124(7)	0,0200(11)
O(2)	0,0874(3)	0,5969(9)	0,4188(7)	0,0194(11)
H(1)	0,185(4)	0,885(13)	0,404(10)	0,021
H(2)	0,193(4)	0,643(13)	0,168(10)	0,021
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Ba(1)	0,5	0,25	0,25	0,0235(3)
P(1)	0	0,10705(15)	0,25	0,0255(4)
O(1)	0,1467(6)	0,1571(3)	0,1046(4)	0,0316(10)
H(1A)	0,115(6)	0,059(2)	0,368(6)	0,031
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Cd(1)	0	0,16799(9)	0,25	0,0216(2)
P(1)	0,13907(9)	0,6834(2)	0,2216(2)	0,0211(3)
O(1)	0,0710(3)	0,8621(7)	0,1026(7)	0,0319(9)
O(2)	0,1118(3)	0,4237(7)	0,2296(7)	0,0324(9)
H(1)	0,167(4)	0,784(12)	0,404(11)	0,025
H(2)	0,201(4)	0,692(11)	0,096(11)	0,025
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$				
Pb(1)	0	0,2501(4)	0,25	0,328(3)
P(1)	0,1391(2)	0,753(2)	0,2707(7)	0,0413(12)
O(1)	0,0882(7)	0,902(2)	0,1175(17)	0,049(3)
O(2)	0,0902(6)	0,5945(18)	0,4188(16)	0,034(3)
H(1A)	0,1927	0,8864	0,4118	0,050
H(1B)	0,1927	0,6251	0,1412	0,050

Таблица 2

Анизотропные параметры атомных смещений ( $\text{\AA}^2$ ) для  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  и  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ .

$$T = \exp(-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ])$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Be(1)	0,0268(10)	0,0268(10)	0,0443(19)	0,0033(11)	-0,0033(11)	-0,0030(15)
P(1)	0,0221(3)	0,0480(4)	0,0432(4)	0,0100(2)	-0,0027(2)	-0,0023(2)
O(1)	0,0241(8)	0,0595(12)	0,0442(8)	-0,0137(8)	0,0036(6)	0,0057(7)
O(2)	0,0236(8)	0,0925(19)	0,1014(17)	0,0487(13)	0,0111(10)	0,0017(10)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Ca(1)	0,0311(6)	0,0153(5)	0,0147(5)	0	0,0048(4)	0
P(1)	0,0236(5)	0,0182(5)	0,0208(5)	0,0003(3)	0,0026(4)	-0,0010(4)
O(1)	0,0384(16)	0,0319(16)	0,0180(13)	-0,0010(11)	0,0029(11)	0,0076(13)
O(2)	0,0403(17)	0,0161(14)	0,0373(16)	0,0064(12)	0,0121(13)	-0,0023(12)
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Sr(1)	0,0251(5)	0,0074(5)	0,0163(5)	0	0,0020(3)	0
P(1)	0,0196(9)	0,0123(8)	0,0194(8)	-0,0006(14)	0,0016(7)	0,0009(15)
O(1)	0,028(3)	0,011(3)	0,021(2)	0,005(2)	0,004(2)	0,000(2)
O(2)	0,026(3)	0,014(3)	0,019(2)	0,004(2)	0,004(2)	0,000(2)
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Ba(1)	0,0109(3)	0,0433(5)	0,0163(3)	0	0	0
P(1)	0,0172(8)	0,0349(11)	0,0243(9)	0	-0,0006(15)	0
O(1)	0,0200(17)	0,048(2)	0,027(2)	0,005(3)	0,0012(18)	-0,003(2)
$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Cd(1)	0,0328(3)	0,0141(3)	0,0171(3)	0	0,0036(2)	0
P(1)	0,0223(6)	0,0191(6)	0,0207(6)	0,0010(5)	0,0022(5)	-0,0012(15)
O(1)	0,043(2)	0,0193(18)	0,031(2)	-0,0016(15)	0,0016(18)	0,0112(16)
O(2)	0,040(2)	0,0175(17)	0,042(2)	0,0048(17)	0,0139(19)	-0,0013(16)
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$						
Pb(1)	0,0323(5)	0,0333(5)	0,0329(5)	0	0,0018(3)	0
P(1)	0,033(2)	0,047(3)	0,044(2)	-0,030(5)	0,002(2)	-0,002(7)
O(1)	0,058(8)	0,051(9)	0,038(7)	0,011(7)	0,000(6)	-0,007(7)
O(2)	0,023(6)	0,046(8)	0,033(6)	-0,011(6)	0,003(5)	-0,001(6)

Таблица 3

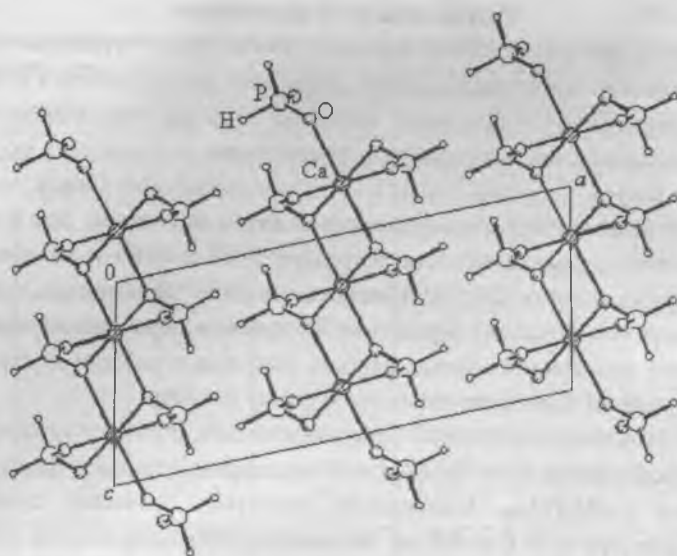
Основные межзатомные расстояния  $d$  (Å) и значения валентных углов ( $^\circ$ ) в соединениях  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , Валентные углы  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  и  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

связи	$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$
межатомные расстояния						
M-O	1,602(3) x 3 1,609(3) x 2	2,270(3) x 2 2,384(3) x 2 2,388(3) x 2	2,621(5) x 2 2,627(5) x 2 2,630(5) x 2 2,637(5) x 2	2,779(4) x 4 2,785(4) x 4	2,223(4) x 2 2,311(4) x 2 2,334(4) x 2	2,645(12) x 2 2,656(9) x 2 2,663(10) x 2 2,679(10) x 2
полиэдр	тетраэдр	искаженный октаэдр	тетрагональная антипризма	квадратная антипризма	искаженный октаэдр	квадратная антипризма
M...H(1)	3,268 x 2 3,485 x 2	3,367 x 2 3,770 x 2 3,925 x 2 4,128 x 2	3,690 x 2 3,751 x 2 3,827 x 2 3,874 x 2	3,866 x 4 3,898 x 4	3,276 x 2 3,467 x 2 3,754 x 2	3,762 x 2 3,784 x 2 3,793 x 2 3,830 x 2
P-O(2) P-O(1)	1,4848(19) 1,488(16)	1,488(3) 1,514(3)	1,507(5) 1,504(5)	1,501(4) x 2	1,484(4) 1,510(4)	1,474(13) 1,531(12)
P(1)-H(1) P(1)-H(2)	1,24(3) 1,38(2)	1,35(3) x 2	1,30(7) 1,28(7)	1,268 x 2	1,30(7) 1,38(7)	1,400 x 2
M-M	5,012 x 4 6,132 x 4 6,146 x 4	3,831 x 2 5,043 x 2 5,655 x 2	4,187 x 2 4,200 x 2 5,918 x 2 5,944 x 2	4,388 x 4 8,381 x 4 8,393 x 4	3,756 x 2 4,891 x 2	4,233 x 2 4,235 x 2
P-P	4,081 x 2 4,184 x 2 4,238 4,593 x 2 4,923 5,012 x 4 5,038 x 2	3,924 x 2 4,299 x 2 4,359 4,506	4,181 x 2 4,206 x 2 4,262 4,299 4,631	4,388 x 4 4,455 4,545 x 2 4,568 x 2	3,841 x 2 4,288 x 2 4,311 4,454	4,205 x 2 4,264 x 2 4,273 4,309 4,586 x 2
M-P	2,872 x 2 2,959 x 2	3,494 x 2 3,498 x 2 3,643 x 2 4,592 x 2	3,6538(15) x 3 3,6606(15) x 3 3,664(3)	3,806 x 4 3,833 x 4	3,440 x 2 3,416 x 2 3,549 x 2 4,499 x 2	3,680 x 2 3,681 x 4 3,713 x 2
Валентные углы						
O(1)-P(1)-O(2)	114,78(12)	118,29(18)	116,8(2)	117,4(4)	118,3(2)	118,1(5)
O(1)-P(1)-H(1)	109,4	105(2)	106(3)	108,0	105(3)	107,8
O(2)-P(1)-H(1)	107,6	111(2)	110(3)	108,0	114(3)	107,8
O(1)-P(1)-H(2)	110,3	109,5(19)	109(3)	108,0	98(3)	107,8
O(2)-P(1)-H(2)	106,5	114(2)	112(3)	108,0	107(3)	107,8
H(1)-P(1)-H(2)	108	96(3)	102(3)	107,2	114(4)	107,1

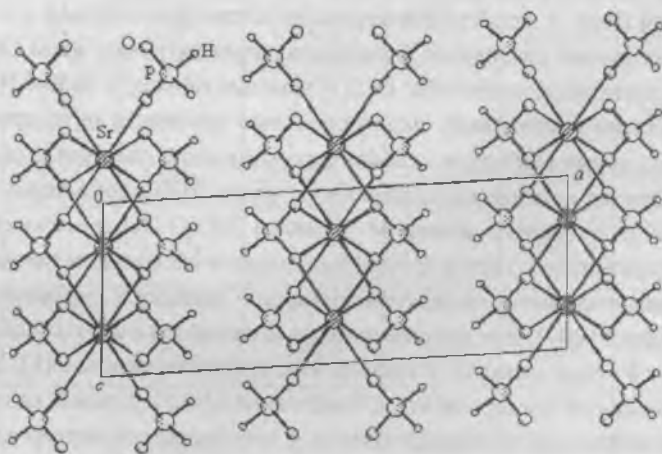
## Результаты и их обсуждение

Имея две кислородные вершины, искаженные тетраэдры  $\text{H}_2\text{PO}_2^+$  потенциально могут несколькими способами присоединяться к металлу: монодентатно, бидентатно, выполняя роль мостика. Максимально возможная степень координации, реализуемая в структурах соединений металлов I группы [10-12] – тетрадентатно-мостиковая, то есть каждый атом кислорода координирован двумя металлами. Две взаимно перпендикулярные плоскости тетраэдра РНН и РОО и их взаимная ориентация в пространстве кристалла создают дополнительные возможности для создания окружения катионов и образования наиболее коротких трансляций. Однозначность решения в каждом конкретном случае принадлежит рентгеноструктурному анализу.

Результаты определения кристаллических структур показывают, что гипофосфиты  $\text{M} = \text{Ca}$  и  $\text{Cd}$  изоструктурны, строение показано на примере  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ . Соединения слоистые, проекции слоев М-октаэдров при  $x = 0$  и  $0,5$  на плоскости (010) показаны на рис. 1 а. Строение слоя в плоскости (100) приведено на рис. 2 а. Окружение иона металла образуется шестью гипофосфит-анионами, попарно связанными осью 2, кристаллографически независимые атомы кислорода которых имеют различную функциональную нагрузку: атом О(1) всегда бидентатно-мостиковый, О(2) – монодентатен, в целом  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  – тридентатно-мостиковый. Экваториальные плоскости октаэдров образованы двумя О(2) двух гипофосфитных ионов, связанных осью 2 ( $z = 1/4$ ). Эти же группы, трансляционные вдоль [010], дополняют экваториальную плоскость атома М атомами О(1). Центросимметричная этим пара анионов (центр  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) дополняет в аксиальном направлении координацию металла и одновременно связывает металлы вдоль трансляций [001]. Две связанных осью 2 гипофосфитных группы объединяют 4 атома металла: к трем из них координированы О(1), два О(2) координируют четвертый атом. Расстояния М-О(1) близки, независимо от геометрии расположения аниона и превышают величину связи М-О(2) с монодентатными атомами О(2) на  $0,1$  в гипофосфите кальция и на  $0,09 \text{ \AA}$  в гипофосфите кадмия. Длины связей приведены в табл. 3.

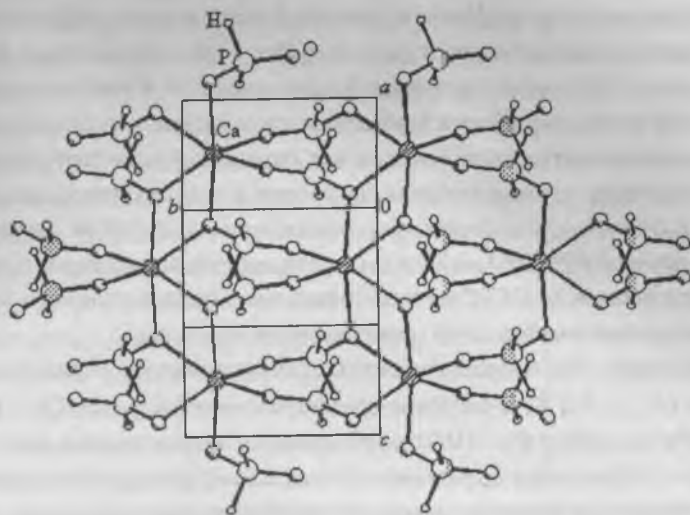


а

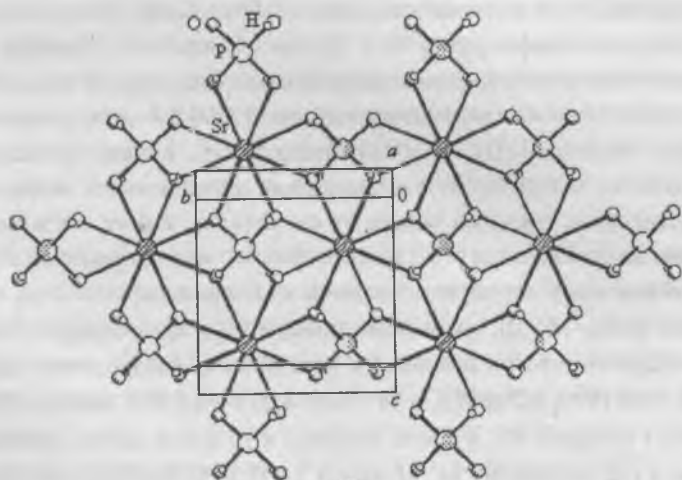


б

Рис. 1. Упаковка слоев в структурах гипофосфитов Ca(II) и Cd(II) (на примере  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ) — а, Sr(II) и Pb(II) (на примере  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ) — б



a



b

Рис. 2. Строение слоя в структурах гипофосфитов  $\text{Ca}(\text{II})$  и  $\text{Cd}(\text{II})$  (на примере  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ) —  $a$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$  (на примере  $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ) —  $b$

В плоскости  $bc$  на уровнях  $x = 0$  и  $0,5$  ионы металла образуют искаженно квадратные сетки, сдвиг которых относительно друг друга определяется вектором  $c$ -решетки. Расстояние  $M-M$  в этой сетке  $3,831 \text{ \AA}$ . В этой связи, анализируя совместное размещение катионов и анионов, можно считать этот искаженный параллелограмм центрированным по объему атомом металла на уровне  $x = 0,5$  и четырьмя гипофосфит-анионами, у которых координаты  $x$  атома фосфора соответственно равны  $0,087$ ,  $0,63$ ,  $0,37$  и  $0,13$ . Эти элементарные строительные единицы состава  $M_2(H_2PO_2)_4$  трансляционны в направлении оси  $b$ . Интерверсионно связанные с ними трансляционны вдоль оси  $c$ .

Казалось бы близость метрических параметров элементарной ячейки ( $\Delta_{\max} \sim 0,5 \text{ \AA}$ ) и сходство симметрии гипофосфитов  $Ca - (II)$  и  $Cd - (V)$ ,  $Sr - (III)$  и  $Pb - (VI)$  (самое существенное отличие в величине угла  $\beta \sim 10^\circ$ ) должны определить и сходство структур этих соединений. Общая организация структур действительно одинакова. Изоструктурные между собой гипофосфиты  $Sr$  и  $Pb$  так же, как соли  $Ca$  и  $Cd$  слоистые, слои в тех же плоскостях  $(100)$  и  $(200)$ . Устройство слоя в структурах гипофосфитов  $Sr$  и  $Pb$  представлено на примере гипофосфита  $Sr$  на рис. 1 б. Однако организация слоя другая (рис. 2 б) относительно ближнего окружения атомов  $M$  (КЧ 8 — квадратная антипризма). Если в  $(II)$  и  $(V)$ -гипофосфитах анион тридентатно-мостиковый, то в  $(III)$ ,  $(VI)$ -соединениях он становится тетрадентатно-мостиковым, связывая четыре атома металла, так же как в соединениях металлов I группы [10-12]. Связанный с исходным осью 2 анион координирует эту же четверку атомов металла по другой паре параллельных ребер  $M-M$ , тем самым симметризуя  $M_4$  — четырехугольник таким образом, что он становится практически квадратным. Расстояния  $M-M$   $4,187$  и  $4,200 \text{ \AA}$  для  $M = Sr$  и  $4,233$  и  $4,235 \text{ \AA}$  для  $M = Pb$ . Углы  $MMM$  близки к  $90^\circ$  в обоих случаях, в то время как в соединениях  $M = Ca$  и  $Cd$  расстояния  $M-M$  равны  $3,831$  и  $3,756 \text{ \AA}$  для гипофосфитов  $Ca$  и  $Cd$  соответственно, углы  $\sim 60^\circ$ . Вследствие такой симметрии и окружение центрального атома ионами  $H_2PO_2^-$  более симметрично-квадратная, близкая к правильной антипризма. Однако такие изменения мало сказываются на значениях периодов элементарных ячеек —

максимальные изменения претерпевают оси  $b$  и  $c$  при переходе от Са- к Cd-соли, а ось  $a$  на  $0,14 \text{ \AA}$  больше в структуре Sr-соли в сравнении с гипофосфитом Pb. Объем элементарной ячейки на  $27 \text{ \AA}^3$  увеличен в кристалле Са в сравнении с Cd. Изменение объема в Sr- и Pb-солях составляет  $\sim 6 \text{ \AA}^3$ . Наиболее сильное изменение претерпевает угол  $\beta$ -элементарной ячейки, что, по-видимому, служит компенсационным фактором, поскольку метрические параметры изменяются не столь сильно. Главными факторами, отличающими структуры этих групп, служат функциональные различия, роли  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ионов и ориентация их в трехмерном пространстве кристаллов:  $\text{O}^{\cdot\cdot}\text{O}$  ребро тетраэдра почти параллельна векторам  $[031]$  и  $[0-31]$  в структурах Са- и Cd- солей, и  $[011]$  и  $[0-11]$  в кристаллах гипофосфитов Sr и Pb.

Дальнейшая симметризация структуры с сохранением тетраденатной мостиковой функции гипофосфит-ионов и окружения иона металла по закону квадратной антипризмы происходит в кристаллах гипофосфита бария. Как и в соединениях Sr(II) и Pb(II) два слоя связаны вектором  $c$ -решетки. Подобное строение слоя имеют Sr( $\text{S}_2$ ) [17, 18] и Ba( $\text{Te}_2$ ) [19, 20]. Гантели  $\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{Te}_2^{2-}$  ориентированы параллельно диагоналям вытянутых ромбов, образующихся в слоях квадратных оснований антипризм. Аналогичную ориентацию имеют  $\text{O}^{\cdot\cdot}\text{O}$  ребра тетраэдрического аниона  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  в структурах III, IV, VI. Авторами [21] показано, что такие структуры относятся к структурному типу  $\text{CuAl}_2$  [22].

Анализ результатов исследования структуры  $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  показал, что ее можно представить в виде слоев, кристаллографическая связь между которыми осуществляется за счет оси  $4_1$  (рис. 3 а). Расстояние между слоями  $c/4 = 5,013 \text{ \AA}$  соответствует таковому в структурах гипофосфитов металлов I и II групп. Атомы бериллия образуют в слое квадратную сетку, метрика которой совпадает с периодами  $a$  и  $b$  элементарной ячейки кристалла. Ребра  $\text{O}^{\cdot\cdot}\text{O}$  тетраэдров  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  параллельны сторонам  $\text{Be}_4$  квадратов (осей  $a$  и  $b$  элементарной ячейки) (рис. 3 б). Вокруг Be – тетраэдр, образованный бидентатно-мостиковыми гипофосфит-анионами, связывающими между собой два атома Be. Следующий слой относительно первого смещен на  $1/2$  по  $z$  и в

центр грани  $ab$ , второй через  $\frac{1}{2}z$  точно над первым, третий имеет  $z = \frac{3}{4}$  расположен над вторым.

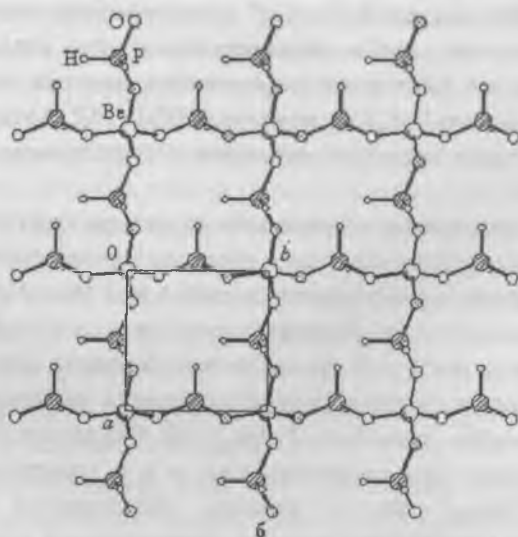
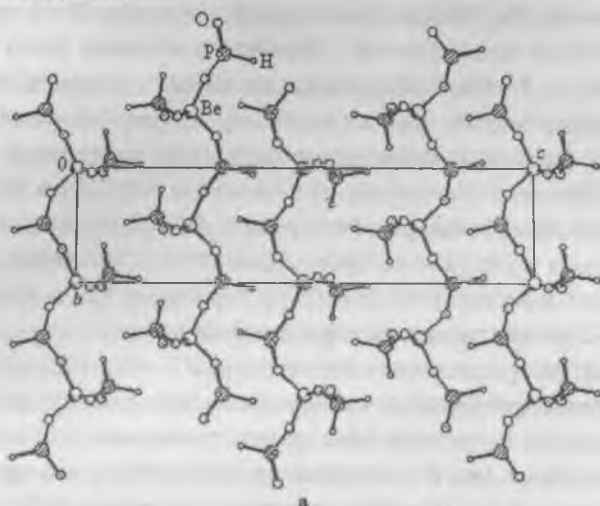


Рис. 3. Упаковка слоев в структуре гидрофосфита Be(II) — *a* и строение слоя — *б*

### Заключение

Таким образом, нами синтезированы гипофосфиты металлов II группы: Be(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) и двухзарядных Cd(II) и Pb(II), подобраны условия для роста кристаллов этих соединений (за исключением магния), пригодных для рентгеноструктурного анализа. Для выращенных кристаллов определены кристаллические структуры, особенности которых позволяют разделить эти соединения на три группы, несмотря на общий для всех (слоистый) тип структур. Первая представлена одним соединением — тетрагональным гипофосфитом Be(II), в котором ион металла имеет тетраэдрическое окружение, а анион выполняет бидентатно-мостиковую функцию. Во вторую группу входят моноклинные гипофосфиты Ca(II) и Cd(II) с октаэдрической координацией центральных атомов и разной (три- и тетрадентатно-мостиковой) координирующей ролью гипофосфит-ионов. Третью группу представляют разные по симметрии — моноклинные (Sr(II)- и Pb(II)-) и ромбический (Ba(II)-) — гипофосфиты, в которых катионы окружены тетрадентатно-мостиковыми анионами по закону квадратной антипризмы.

1. *Weakley T.J.R.* // *Acta Crystallogr.* — 1979. — B35, № 1. — P. 42–45.
2. *Tanner P.A., Yu-Long L., Mak T.C.W.* // *Polyhedron.* — 1997. — 16, № 3. — P. 495–505.
3. *Асланов Л.А., Ионов В.М., Порай-Кошиц М.А. и др.* // Неорганические материалы. — 1975. — 11, № 1. — С. 117–119.
4. *Matsuzaki T., Iitaka Y.* // *Acta Crystallogr.* — 1969. — B25, № 10. — P. 1932–1938.
5. *Weakley T.J.R., Watt W.W.L.* // *Ibid.* — 1979. — B35, № 12. — P. 3023–3024.
6. *Tanner P.A., Sze T.-H., Mak T.C. et al* // *J.Cryst.Spectr.Res.* — 1992. — 22, № 1. — P. 25–30.
7. *Tanner P.A., Faucher M.D., Mak T.C.W.* // *Inorg.Chem.* — 1999. — 38, № 26. — P. 6008–6023.
8. *Catti M.* // *Acta Crystallogr.* — 1979. — B35, № 5. — P. 1041–1046.
9. *Zachariasen W.H., Mooney R.C.L.* // *J. Chem. Physics.* — 1934. — 2, № 1. — P. 34–37.
10. *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.

11. *Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В.* // ЖСХ. – 2004. – 45.

12. *Наумова М.И., Куратьева Н.В., Наумов Д.Ю., Подберезская Н.В.* // ЖСХ. – в печати.

13. *Brun G., Norbert A., Caucanas-Dumail M.* // Rev.Chimie minérale. – 1972. – 9. – P. 581–589.

14. *Kuratieva N.V., Naumova M.I., Naumov D.Y., Podberezkaya N.V.* // Acta Crystallographica. – 2003. – V. E59. – P. i89-i91.

15. Enraf-Nonius (1989). CAD-4 Software. CD4CA0 (Version 5.0), CAD-DAT (Version 5.1). Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.

16. *Sheldrick, G.M.* // SHELXS97 and SHELXL97. Program for the Refinement of Cristal Structure. University of Göttingen, Germany, 1997.

17. *Schnering H.G., Goh N.K.* // Naturwissenschaften. – 1974. – B61. – S.272.

18. *Kawada I., Kato K., Yamaoka S.* // Acta Crystallogr. – 1976. – B32. – P. 3110–3111.

19. *Li J., Guo H.-Y., Carey J.R. et al.* // Mat Res. Bull. – 1994. – 29. – P. 1041–1048.

20. *Li J., Guo H.-Y., Prosperio D.M., Sironi A.* // J. Sol. State Chem. – 1995. – 117. – P. 247–255.

21. *Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Борисов С.В.* // ЖСХ. – 2001. – 42, № 4. – С. 783–817.

22. *Friauf J.B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1927. – 49. – P. 3107–3114.

# СИНТЕЗ МЕЛКИХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

*В.А. Муханов., Е.Б. Филиппова*

Для проведения наиболее эффективного и экономичного способа разделки твердых и сверхтвердых кристаллов сапфира, карбида кремния, нитрида титана – штрипсовой или проволочной распиловки, а также шлифовки этих материалов, в качестве абразива используется алмазный микропорошок зернистостей от 40/28 мкм. до 14/10 мкм.

Предпочтительным является монокристаллический микропорошок с повышенными прочностными характеристиками, позволяющий производить большее число циклов распиловки.

В монографии [1] вкратце был описан соответствующий таким требованиям микропорошок марки АСМПК (АСМ повышенного качества) и содержалось предположение о целесообразности использования в качестве источника углерода при целевом синтезе природного графита, а также применения металла-растворителя, предварительно насыщенного углеродом. Следует отметить, что по данным [1] кристаллы марки АСМПК превосходят по абразивной способности кристаллы марки АСН в диапазоне зернистостей от 5/3 мкм. до 20/14 мкм. в 1,5-3 раза, а алмазный микропорошок зернистостей 28/20 и выше не отличается от алмазов марки АСН.

Целью настоящей работы было создание эффективной методики синтеза мелких алмазов повышенной прочности при высоком общем выходе со спека ( не менее 2,5 карат ) с максимальным содержанием кристаллов зернистости 20/10 мкм.

Анализ данных серии экспериментальных циклов спекания показал, что достичь поставленной цели можно, соблюдая нижеследующие условия.

1. Использование в качестве источника углерода при синтезе природного графита марки ГСМ, предварительно обработанного в деэнтрегаторе, зернистостью менее 40 мкм.

2. Применение в качестве металла-растворителя эвтектического

сплава Ni:Mn марки ПРГН-40"А" с размером частиц менее 40 мкм.

3. Оптимальный состав шихты для синтеза микропорошков определен как соотношение 30-40вес.% углерода и 60-70вес.% металла-растворителя.

4. Введение предварительной термообработки шихты в вакууме при 960°C в течение 0,5-1,5 часов для пропитки графита металлом и науглероживания металла-растворителя.

5. Готовая шихта снаряжается в контейнер с реакционным объемом  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  с использованием торцевых нагревателей, обеспечивающих оптимальный температурный режим синтеза при постоянной подаваемой мощности.

6. Оптимальный временной режим синтеза определен как 50-90 секунд.

Выход кристаллов алмаза с такого цикла спекания достигал 4 карат (при содержании в шихте 40вес.% графита). Доля основной зернистости 28/20 мкм. составляла 30-35вес.%, а доля зернистости 20/14 достигала 20вес.%. При обеспечении максимального начального давления в КВД и, соответственно, увеличении числа зародышей, можно добиться смещения максимума зернового распределения в зону 20/14 мкм.

При работе на аналогичной шихте в КВД тороидной конфигурации ( $P \sim 8,0 \text{ ГПа}$ ) легко сместить максимум зернового распределения до 5/3 мкм. [2]. Однако при сравнительно низких давлениях ( $\sim 4,5 \text{ ГПа}$ ) сместить максимум зернового распределения ниже 20/14 мкм. не удается.

Эту цель удастся достичь введением в шихту для синтеза строго определенного количества кристаллов алмаза размером от 3 до 7 мкм. Введение всего 1вес.% алмаза зернистости 5/3 мкм., как дополнительных центров кристаллизации в термообработанную в вакууме шихту, позволило сместить максимум распределения на зерно 14/10 мкм. ( $\sim 30\text{вес.}\%$ ), а общий выход зернистостей 20/14 и 14/10 довести до 57вес.%.

Полученные преимущественно хорошо ограненные кристаллы алмаза кубооктаэдрической формы имеют в 1,5-2 раза более высокую

абразивную способность в сравнении с зернами порошков АСН для зернистостей 28/20, 20/14, 14/10, но несколько уступают по этому показателю значениям АСМПК, заявленным в [1] для зернистости 14/10.

На основании приведенных технологических показателей можно признать изложенную методику достаточно эффективной для производственного использования. Выделение алмазов из спеков протекает довольно легко и с минимальными потерями при применении стандартных технологий отмывки. Полученные кристаллы алмаза могут быть эффективно использованы при штрипсовой и проволочной распиловке и шлифовке твердых и сверхтвердых материалов.

1. *Синтез алмазов. Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Шульженко, А.А. Богатырева Г.П.*; под ред. Новикова В.Н. Киев: Наукова думка, 1987, с.42-46.

2. *Санжарлинский Н.Г., Муханов В.А., Носухин С.А.* Кристаллизация алмаза в квазиизотермических условиях. В кн. Синтез минералов. Том 3.: ВНИИСИМС, 2000. С. 144-178.

## ВЫДЕЛЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ САПФИРОВЫХ ШЛАМОВ

*В.А. Муханов, В.С.Коваленко*

В последние годы приобретает распространение наиболее экономичный способ разделки кристаллов – штрипсовая распиловка твердых материалов в трансформаторном масле (или в смазочно-охлаждающих жидкостях на основе 5%-ного водного раствора 1,3-пропандиола) с помощью алмазного порошка обычно зернистостью 50/40, 40/28, 28/20 мкм.), в частности лейкосапфира. После многочисленных (до 20 циклов) распиловок сапфира абразивно-маслянная смесь загустевает из-за высокого содержания мелкодисперсного сапфира, причем весовая доля алмаза составляет в маслянистом плотном осадке 10-15 вес.% (доля масла 10-15%). Такой плотный осадок образуется после осаждения частиц в сливаемой части абразивно-масляной смеси в течение недели. (Смотри описание физической рекуперации [1].) Кроме основного компонента сапфира в этом осадке содержатся значительные количества (от 5 до 20 вес.%) железа из штрипсовых лент, до 5-10 вес.% карбидов бора и кремния (добавки при распиловке), до 5-10 вес.% кварца и стекла (подложки при распиловке сапфира).

В работе [2] кратко была описана методика выделения алмаза из сапфирового шлама, включающая в себя выжигание масла в металлических тиглях. обработку при 540-550°C в течение 1 часа расплавом натриевой щелочи ( на 1 кг. прокаленного шлама необходимо 2,5-3 кг. NaOH) с небольшим количеством KNO<sub>3</sub> для доокисления сажи, образовавшейся при разложении масла. После размыва щелочной плавки, промывки остатка и обработки его кислотой мгновенно образуется алмазосодержащий по всему объему гель, который необходимо промывать большим количеством воды. Затем ведется обработка полученной массы щелочью NaOH для растворения аморфного кремнезема, далее осуществляется многократная и длительная промывка водой, что неудобно технологически и приводит к потерям мелких кристаллов алмаза. В конечном итоге при тщательном соблюдении технологической дисциплины, включая длительное отстаивание растворов, имеется

возможность полного выделения алмазной фазы и дальнейшего использования ее при штрипсовой распиловке и шлифовке твердых и сверхтвердых материалов.

Целью настоящей работы является усовершенствование технологии для уменьшения промывных операций и сокращения возможных потерь алмаза.

Указанная цель достигается выжиганием органической компоненты, введением операции удаления металла, проведением щелочного спекания не с натриевой, а с калиевой щелочью, за счет чего резко уменьшается количество алмазосодержащего геля, соответственно снижается риск потерь алмаза.

В первую очередь необходимо удалить органическую компоненту (масло или смазочно-охлаждающую жидкость). Самый простой способ - выжигание при  $540^{\circ}\text{C}$ . Затем путем обработки 30%-ной соляной кислотой удаляется железо. После операций промывки и отфильтровывания получается концентрат с содержанием алмаза от 15 до 40 вес. %.

Этот концентрат обрабатывается расплавом калиевой щелочи с добавлением калиевой селитры при  $540^{\circ}\text{C}$  (на 1 кг. концентрата берется 3 кг. гидроокиси калия) в течение 1-1,5 часов. При этом порошки карбида бора и стекла растворяются полностью, корунд и карборунд частично сохраняются. Следует учитывать, что скорость растворения пластины корунда всего 2-3 мкм в час на одну сторону при  $580^{\circ}\text{C}$  в расплаве  $\text{KOH-KNO}_3$  (10 вес. %).

Необходимо использовать именно калиевые соединения, так как с натриевыми образуются сложные алюмосиликаты типа содалита, которые при обработке соляной кислотой мгновенно образуют гель, затрудняющий дальнейшую переработку. С калиевыми соединениями силикаты образуются в значительно меньшей степени, особенно если в шихте нет железа, способного образовывать силикаты, и при обработке промытого после щелочной плавки осадка горячей ( $70^{\circ}\text{C}$ ) соляной кислотой гель выпадает не сразу, а через 5-12 минут, причем его выпадение начинается на кристаллах алмаза. В итоге все находящиеся в толще раствора кристаллики алмаза слипаются и выпадают в виде

донного осадка, и только потом основная масса раствора превращается в гель. Осветленный гель отчерпывается, а алмазосодержащий гель (5-10% от общей массы) промывается, обрабатывается калиевой щелочью, вновь промывается и отмучивается для отделения крупных кусков сапфира и прочих инородных предметов.

Полученный алмаз-сырец фильтруется (доля алмаза составляет 90-95вес%, остальное сапфир, карбид кремния и примеси силикатов). Алмаз сырец обрабатывается расплавом калиевой щелочи для доочистки (с 10-12 предыдущих плавок в одной плавке), затем обработка производится аналогично описанному выше.

В итоге получается алмаз с содержанием посторонних примесей не более 5вес.% (обычная доля 1-3 вес.%). В основном это корунд и карборунд. Оценка содержания примесей в алмазе производится рентгено-фазовым анализом и это самый простой, надежный и, после проведения калибровочных измерений, самый точный способ.

Полученный алмаз классифицируется в дистиллированной воде. Процесс затруднен из-за наличия значительного количества тонких пластинок на фоне изометричных овализованных зерен алмаза. 70вес% алмаза составляют зерна основной зернистости (максимум распределения 28/20 и 20/14 мкм.).

Распределение по зернистостям полученного алмаза приведено в таблице.

*Таблица*

**Примерное распределение по зернистостям алмаза, полученного из сапфирового шлама. Исходные алмазные порошки 50/40 мкм. по ситовой классификации (70/60 мкм. по жидкостной классификации), 60/40, 40/28 мкм. по жидкостной классификации.**

Размер, мкм.	60/40	40/28	28/20	20/14	14/10	менее 10
Доля, вес.%	2	4	35	20	17	22

Значения абразивной способности полученных кристаллов алмаза лежат между значениями АСМ и АСН по ГОСТ 9206-80 ближе к значениям АСН, в то время как у исходных кристаллов абразивная способность несколько выше. Это связано, по-видимому, с недостаточно хорошей классификацией микропорошков.

По итогам работы разработана технологическая инструкция по выделению алмазов из сапфировых шламов.

Если обрабатывать уже отклассифицированные порошки по отдельным зернистостям в щелочной плавке с гидроокисью калия и калиевой селитрой с последующей вышеизложенной обработкой, дроблением в шаровой мельнице или вихревой электромагнитной установке, химической очисткой от налипшего железа и жидкостной классификацией, то можно добиться по зерновому составу полного соответствия ГОСТ 9206-80, а долю примесей (корунда и карборунда) снизить до 0,5вес.% и ниже.

Разработанная методика позволяет с минимальными затратами труда выделять практически полностью алмазы из сапфировых шламов. Полученные алмазы используются при штрипсовой распиловке и шлифовке сапфира и нисколько не уступают по качеству обработки исходным порошкам алмаза.

1. Муханов В.А., Репина О.В., Коваленко В.С. Рекуперация абразивных порошков из смазочно-охлаждающих жидкостей. // Труды ВНИИСИМС. Т.15. 1998. С. 189-191.

2. Муханов В.А. Совершенствование способов выделения алмазов из различного алмазосодержащих материалов.// Труды ВНИИСИМС. Т.16. 2000. С. 119-126.

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*В.А. Муханов*

Описаны методы очистки алмаза от графита и способы выделения алмаза из различных алмазосодержащих материалов.

Технические природные и синтетические алмазы являются достаточно дорогим сырьевым материалом: цены на технические порошки в зависимости от размера и качества колеблются в диапазоне от 150 до 10000 долларов США за 1 килограмм.

В связи с этим является актуальным усовершенствование способов извлечения алмазов из различных алмазосодержащих материалов (алмазосодержащие спеки, отработанный алмазный инструмент, различные отходы и шламы, содержащие алмаз) с целью снижения потерь алмаза при исключении, насколько возможно, снижения качества извлекаемых алмазных зерен - их размера и прочности на сжатие. При этом необходимо стремиться к минимизации материальных затрат на проведение этих процессов.

Целью настоящей работы является повышение эффективности выделения алмазов из различных алмазосодержащих материалов, в первую очередь, из промышленных алмазосодержащих спеков.

Как известно, основное количество синтетических алмазов изготавливается сжатием до сверхвысоких давлений (выше 4 ГПа) с последующим нагревом до высоких температур (выше 1200°C) смеси порошков графита и металла - растворителя углерода (в России и странах СНГ - сплав никель-марганец ПРГН40А). При этом получают спеченные штапики-спеки, состоящие в зависимости от условий их получения и состава исходной смеси из 14÷35 вес.% алмаза, 14÷25 вес.% графита, 40÷70 вес. % металла-растворителя углерода.

Методы выделения алмазов из различных материалов представлены в обзоре [1].

Для выделения алмаза из промышленных алмазосодержащих спеков до недавнего времени использовался, в основном, следующий способ. Алмазосодержащие спеки дробят, затем для удаления металла обрабатывают при небольшом нагревании соляной кислотой (часто с добавлением азотной кислоты). После удаления металла большую часть графита отмучивают на водяных вибростолах, при этом небольшая часть мелких алмазов уносится в графитовые шламы (доля алмаза в шламах 2,5-7 вес. %). Оставшийся алмазный концентрат очищают от графита хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты, хромового ангидрида (или бихромата калия) и воды в весовом отношении 3:(0,7+1):(1,5+2)), часть графита при этом окисляется, а большая часть отмучивается с некоторой потерей алмаза. Графитовые шламы с содержанием алмаза 3 вес. % и менее, как правило, не перерабатывают, т.е. часть алмаза теряется.

Недостатками этого способа являются использование экологически вредных веществ - азотной кислоты и хромовых соединений, а также потеря части мелких алмазов в ходе процесса.

В конце 70-х годов во ВНИИСИМС был разработан щелочно-солевой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков [2].

Раздробленные спеки (200-600 г) обрабатывают в смеси 2 кг гидроксида калия и 0,8-1,0 кг нитрата калия при 540-550°C в течение 1,5 часов, затем массу размывают, осветленную после отстоя часть раствора сливают, а оставшуюся жижу и остатки спеков обрабатывают соляной кислотой. В ходе щелочно-солевой плавки окисляется только часть графита и небольшая часть металла, основное удаление металла происходит при обработке соляной кислотой, после чего с помощью хромовой смеси удаляют, в основном отмучиванием, остатки графита.

Недостатками способа являются большой расход дорогостоящих химреагентов, использование соединений хрома, потеря части мелких алмазов при сливании щелочных растворов и при отмучивании графита в хромовой смеси.

В начале 90-х годов во ВНИИСИМС был предложен модифицированный кислотный способ с последующей щелочной доработкой, объединивший достоинства выше описанных способов и лишенный их недостатков [3].

В основу разработки этого способа были положены следующие соображения:

1. Необходимо раздробить спеки до размеров менее 2 мм, чтобы увеличить поверхность взаимодействия.
2. Необходимо удалить из спеков металл.
3. Необходимо максимально уменьшить долю графита в спеке, так как частицы графита экранируют металл от кислоты и, отслаиваясь от кусочков спека в ходе бурной реакции, образуют на поверхности кипящей кислоты обильную пену, а в конце процесса заливают дно реактора, в силу чего часть наиболее крупных частиц спека не может прореагировать с кислотой.
4. Наиболее дешевый окислитель для графита и металлорастворителя – кислород воздуха.

Спеки дробят на щековой дробилке до размера частиц менее 2 мм (до тех пор пока доля частиц размером более 2 мм будет менее 10% от исходного веса) и рассеивают по фракциям +2 мм, 2000/630 мкм, 630/315 мкм, -315 мкм для лучшего окисления и взаимодействия с кислотой. Спеки окисляют по фракциям на воздухе при 580-590°C в течение 30-90 минут. Значительная часть графита (10-30%) выгорает, происходит частичное окисление и растрескивание металла. Охлажденный до комнатной температуры материал обрабатывают 30%-ной соляной кислотой в пластмассовых емкостях, прикрытых пластмассовыми емкостями с холодной водой для уменьшения потерь хлористого водорода. В каждую пластмассовую емкость объемом 13л помещают 2,0-2,5 кг термообработанных спеков, соляную кислоту прибавляют постепенно, сообразуясь с ходом реакции, из расчета 2,5-3,0 л кислоты на 1 кг спеков с долей металла 70 вес.%. Взаимодействие с соляной кислотой проходит бурно, не требует дополнительного подогрева, и реакция со спеками фракции 2000/630 мкм заканчивается через 4-5 часов; доля непрореагировавшего (+315 мкм) материала 1+3 вес.%.

Затем алмазно-графитовую смесь сушат, растирают, просеивают через сито 315 мкм (все получающиеся алмазы меньше 315 мкм). Остаток +315 мкм отправляют вместе с новой партией спеков на обработку соляной кислотой. Графит из фракции (-315 мкм) отделяют отмучиванием, при этом вместе с графитом отделяется и часть мелких алмазов.

Отмученный графит, содержащий мелкие алмазы, окисляют в течение 1,5 часов при 560-580°C на воздухе. При этом большая часть графита выгорает, тогда как алмазы в этих условиях практически не окисляются. Получившийся концентрат вместе с алмазами, оставшимся после отмучивания, подвергают щелочной плавке с постепенным добавлением нитрата калия до прекращения реакции.

После размыва расплава и обработки остатка соляной кислотой получают чистые алмазы. Этот способ не требует использования азотной кислоты и соединений хрома, при этом практически полностью исключаются потери алмаза.

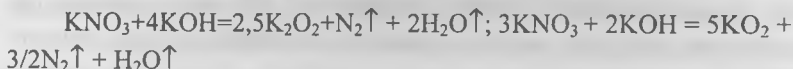
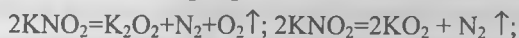
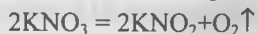
Для того чтобы еще более сократить расход химреагентов, необходимо было увеличить долю окисленного графита: тогда будет необходимо меньшее количество кислоты при кислотной обработке и меньшее количество нитрата при щелочной плавке, соответственно в расплаве будет меньше доля труднее размываемых карбонатов и появится возможность замены гидроксида калия на гидроксид натрия.

Для увеличения удельной поверхности графита необходимо провести цикл интеркалирование—деинтеркалирование (внедрение веществ в графит—выход веществ из графита с расщеплением последнего на тонкие чешуйки).

Наиболее подходящими веществами для проведения расщепления графита являются нитраты и нитриты калия и натрия, а также их гидроокиси и смеси этих веществ. Наиболее часто нами использовались смеси нитрата калия с гидроксидом калия ( $KNO_3:KOH=1:(1-4)$  по весу) в количестве 1÷5 вес.% от веса спеков (в виде 5-10 %-ного водного раствора).

При нагревании с этими химреагентами происходят следующие превращения, сопровождающиеся возможным образованием промежу-

точных соединений перекиси и надперекиси калия [4]:



Кроме того, частично образуются манганаты  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  и никелат калия  $\text{K}_2\text{NiO}_2$ .

Перекись калия по данным Мордковича с соавторами [5] образует с графитом при 350-370°C соединения внедрения первой ступени состава  $\text{C}_8\text{K}_2\text{O}_2$ , которое выше 400°C разлагается на соединения высших ступеней и расщепленный реакционноспособный графит. Такой расщепленный графит начинает окисляться на воздухе уже при 400°C, но наиболее оптимальна для его выжигания температура 560÷580°C.

Таким образом, большая доля графита окисляется при термообработке спеков, лучше окисляется и металл-растворитель. Как показали специальные эксперименты, скорость окисления алмаза при 580°C в присутствии 5 вес.% ( $\text{KNO}_3 + 4\text{KOH}$ ) не увеличивается и составляет для порошка АС6 40/28 мкм менее 1 вес.% в час при толщине насыпки алмаза 100 мкм, так же как и в отсутствие добавок.

Благодаря использованию добавки  $\text{KOH-KNO}_3$  количестве 1-5 вес.% от веса графита в окисляемой смеси графита и алмаза, полученной после удаления металла в ходе проведения термообработки на воздухе, удается добиться степени окисления графита 95-99% при 560-580°C за 1,0-1,5 часа. Скорость окисления графита в присутствии 1-5 вес.% щелочных активаторов увеличивается в 7-10 раз.

При щелочной плавке удалось осуществить замену дорогого гидроксида калия на дешевый гидроксид натрия, однако для доокисления графита лучше использовать  $\text{KNO}_3$ , так как соединения калия хорошо интеркалируют графит, и процесс окисления проходит более плавно, чем при использовании  $\text{NaNO}_3$ .

Термоокисленные в присутствии смеси  $\text{KOH-KNO}_3$  раздробленные спеки гораздо энергичнее и без образования пены реагируют с 30 % соляной кислотой, в итоге расход кислоты снижается на 10-15%.

Затраты химреагентов на 1000 карат алмазов, выделенных из спеков, изготовленных во ВНИИСИМС при использовании разных способов представлены в таблице 1. В таблице 2 приведен расход химреагентов на выделение 1000 карат алмазов из промышленных спеков разного состава и сопоставлены экономические показатели предлагаемой технологии и щелочно-солевой технологией, использовавшейся во ВНИИСИМС в 1979-1993 г.г. Из таблиц следует, что удельный расход химреагентов на выделение алмаза удалось снизить в 20-30 раз, а удельные энергозатраты – в 2,5-8 раз.

В таблице 3 приведены данные по эффективности выделения алмазов различными кислотными способами из алмазосодержащих спеков разного состава. Из представленных данных следует, что предлагаемый нами способ является наиболее экономически эффективным по сравнению с другими кислотными способами и практически исключает потери алмаза за счет переработки всех "хвостов".

Следует отметить, что в присутствии 1 вес.% добавки KOH-KNO<sub>3</sub> (1:1 по весу) скорость окисления графита ГМЗОСЧ 50/40 мкм при 580°C за первый час составляет до 0,15 г с 1 см<sup>2</sup> поверхности при засыпке толщиной 20 мм, что в 10 раз больше, чем в отсутствие добавки, при толщине насыпки 50 мкм окисление в присутствии активатора (1-2 вес. %) проходит за 1 час практически полностью.

Другие добавки менее активны: 1 вес.% CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O увеличивает скорость окисления графита в 2 раза, 1 вес. %MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O в 1,5 раза, 1 вес.% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в 3-5 раз при 580-600°C. Используемые в промышленности активаторы – нитрат меди, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ванадат аммония NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, хлорид ванадила VOCl<sub>3</sub>, в количестве 1-2 вес% к весу графита также существенно (в 3-5 раз) увеличивают скорость его окисления при температурах 620-650°C, однако, они также заметно увеличивают и скорость окисления алмаза. Кроме того, соединения ванадия ядовиты, как и соединения шестивалентного хрома. Используемые нами щелочные активаторы окисления, в принципе, позволяют проводить окисление графита даже при 400°C, однако, оптимальная температура – 560-580°C. Механизм активации окисления, по-видимому, следующий [4]:

Таблица 1

Стоимость и расход химреагентов на выделение 1000 карат алмаза из спеков и нейтрализацию отработанных растворов до pH 9,5  
(выход алмаза 14 вес. %)

Хим. реагент	Цена руб. /кг (ноябрь 1999г.)	Способы выделения алмаза				
		щелочно-солевой, кг	кислотный с использованием HNO <sub>3</sub> *, кг	кислотный без использования HNO <sub>3</sub> ** кг	модифицированной щелочной доработкой, кг	усовершенств., кг
KOH	30	8	—	—	0,8	0,005
KNO <sub>3</sub>	13	3,5	—	—	0,2	0,1
HCl (30 %)	0,6	13,38	9,3	6,67	4,46	4,07
HNO <sub>3</sub> (58%)	22	—	2,6	—	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	7	1,0	4,25	4,5	—	—
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54	0,2	1,35	1,5	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	0,2	1,35	1,5	—	—
NaOH для плавки	7	—	—	—	—	0,45
NaOH для нейтрал.	7	—	8,5	5,7	1,0	0,75
(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ). для нейтрал.	(2,5)	—	(11,0)	(7,5)	(1,2)	(0,98)
Материальные затраты руб./1000 карат алмаза						
Нейтрализ. с NaOH		313,1	223,7	171,4	36,56	12,3
Нейтрализ. с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ***		313,1	191,7	150,25	32,4	9,5

\* - данные из [6];

\*\* - способ с разрывлением спеков электрогидравлическим ударом и ультразвуковой обработкой [6]

\*\*\*- нейтрализация с помощью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> менее удобна технологически

Таблица 2

Стоимость и расход химреагентов на выделение 1000 карат алмаза из спеков и нейтрализацию обработанных растворов до pH 9,5:

Химреагент	Цена, ноябрь 1999 руб/кг	А			Б			В		
		1,кг	2,кг	3,кг	1,кг	2,кг	3,кг	1,кг	2,кг	3,кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
КОН	30	8	0,8	0,005	11,2	0,7	0,012	8	0,6	0,018
KNO <sub>3</sub>	13	3,5	0,22	0,1	5,5	0,2	0,2	4	0,2	0,25
NaOH для плавки	7	—	—	0,45	—	—	0,55	—	—	0,55
NaOH для нейтрализации	7	—	1,0	0,75	—	1,0	0,75	—	0,52	0,4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> для нейтрализации	(2,5)	—	(1,3)	(0,98)	—	(1,4)	(0,98)	—	(0,7)	(0,53)
HCl(30%)	0,6	13	4,5	4,07	18,2	3,7	3,0	14	2,8	2,2
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54	0,2	—	—	0,7	—	—	0,5	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	7	1,0	—	—	2,1	—	—	1,5	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	0,2	—	—	0,7	—	—	0,5	—	—
Электроэнергия, кВт*ч	0,43	30	12	10	42	10	8	30	9	7
Материальные затраты, руб./1000 карат алмаза										
Нейтрализ. с NaOH	—	326	41,72	16,6	497	37,82	17,3	355,8	29,8	14,77
Нейтрализ. с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	326	37,97	13,8	497	33,62	14,5	355,8	27,9	13,3

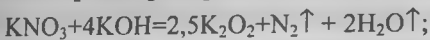
А - спекы с содержанием металла-катализатора 70 вес.% и алмаза (АС20) 14 вес.%; Б - спекы с содержанием металла-катализатора 50 вес.% и алмаза (АС6) 20 вес.%; В - спекы с содержанием металла-катализатора 40 вес.% и алмаза (АС4) 30 вес.%; 1- щелочно-солевая технология; 2- модифицированный кислотный способ с щелочной доработкой; 3- усовершенствованный способ.

Таблица 3

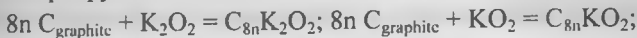
Затраты химреагентов (кг) на выделение 1000 карт алмаза из спеков го-  
могенного снаряжения (с учетом нейтрализации растворов до рН 9.5)

Химреагент	Це- на*, руб/ кг	А				Б				В			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
HCl (30 %)	0.6	9.3	6.7	6.7	4.07	5.0	3.5	3.5	3.0	2.5	1.5	1.5	2.2
HNO <sub>3</sub> (58 %)	20	2.6	—	—	—	1.5	—	—	—	0.7	—	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %)	7	4.25	4.5	0.6	—	6.5	6.8	1.2	—	4.5	4.8	0.7	—
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54	1.35	1.5	0.2	—	2.0	2.25	0.4	—	1.4	1.6	0.22	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	1.35	1.5	0.2	—	2.0	2.25	0.4	—	1.4	1.6	0.22	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.5	11.0	7.5	3.1	0.98	10.23	9.17	2.85	0.98	6.33	6.06	1.44	0.53
NaOH	7.0	8.3	5.66	2.34	1.1	7.72	6.92	2.17	1.3	4.78	4.57	1.05	0.95
KNO <sub>3</sub>	13	—	—	—	0.1	—	—	—	0.2	—	—	—	0.25
Электро- энергия, не более, кВт·ч	0.43	10	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	7
Материальные затраты руб. на выделение 1000 карат алмаза													
Нейтрализа- ция NaOH	—	228	175.44	41.70	16.6	264.85	241.94	55.59	17.3	174.36	173.19	26.01	14.77
Нейтрализа- ция Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	196	154.57	33.07	13.8	236.38	220.43	47.58	14.5	156.73	156.35	21.98	13.3

Примечания. \* — ноябрь 1999 г.; А — спекы с содержанием металла-катализатора 70 вес. % и алмаза (АС20) 14 вес. %; Б — спекы с содержанием металла-катализатора 50 вес. % и алмаза (АС6) 20 вес. %; В — спекы с содержанием металла-катализатора 40 вес. % и алмаза (АС4) 30 вес. %; 1 — кислотный с использованием HNO<sub>3</sub> способ (потери алмаза 1-3 %) [6] 2 — кислотный без использования HNO<sub>3</sub> (потери алмаза 1-3 %) [6]; 3 — кислотный с флотацией и отмучиванием графита (потери алмаза до 3—5 %), 4- предлагаемый нами усовершенствованный способ (потери алмаза менее 0.1%).



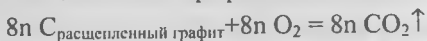
Образовавшиеся перекиси и надперекиси калия внедряются в графитовую матрицу с образованием соединений различных ступеней ( $m$  и  $n$  варьируются от 1 до 5):



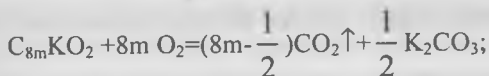
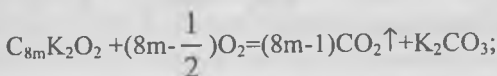
Перекись и надперекись калия могут пронизывать графитовую матрицу с выделением расщепленного графита и образовывать соединения внедрения в новых областях.



Расщепленный графит легко окисляется кислородом воздуха:

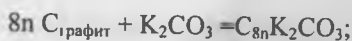


Сами соединения внедрения также окисляются кислородом воздуха по схеме:



Необходимо отметить, что карбонаты натрия и калия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  также являются достаточно хорошими активаторами окисления графита с температурой максимальной скорости окисления  $T_{\text{max}} = 570-580$  °С, в то время как  $T_{\text{max}}$  для смеси  $\text{KOH-KNO}_3$  (1 вес.%) составляет 530-540 °С (окисление графита ГМЗ ОСЧ 50/40 мкм в дериватографе на платиновой тарелке диаметром 18,5 мм при равномерной насыпке, величина навески графита 40 мг). Возможно,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  способны внедряться в графит:





Даже такие соединения, как хлористый натрий и борная кислота увеличивают скорость окисления графита в 3-5 раз ( $T_{\text{max}}=580^\circ\text{C}$ ), посколькy и в этом случае возможно их внедрение в графит.

Таким образом, резкое увеличение (до 10 раз) на начальном этапе скорости окисления графита в присутствии щелочных активаторов можно объяснить расщеплением и вспучиванием графитовой матрицы в ходе процесса, а также стабилизацией пористой структуры образующейся при испарении воды, в которой был растворен активатор. Ускорение скорости окисления может быть связано и с электрохимической коррозией графита в расплаве активатора, как ионного проводника (значение электрохимических потенциалов различных частей углеродного материала могут сильно отличаться). Эффективная энергия активации  $E_a$  для окисления графита была рассчитана из данных термического анализа по скорости окисления.

$$\ln\left[\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_{T_2} \cdot \frac{m_0}{(m_0 - \Delta m_{T_2})}\right] - \ln\left[\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_{T_1} \cdot \frac{m_0}{(m_0 - \Delta m_{T_1})}\right] = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

где  $\frac{dm}{d\tau}$  - скорость окисления,  $\Delta m_T$  - потеря веса при достижении тем-

пературы  $T$ ,  $R=8,31$  Дж/(моль\*К),  $m_0$  - исходная масса окисляемого вещества  $E_a$  для чистого графита при  $500-700^\circ\text{C}$  равна  $120 \pm 15$  кДж/моль, для графита с щелочными активаторами при  $500-700^\circ\text{C}$  -  $50 \pm 5$  кДж/моль, а для алмаза как с щелочными активаторами, так и без них при  $500-700^\circ\text{C}$  составляет  $150 \pm 20$  кДж/моль

Необходимо отметить, что такие соединения, как  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$ ,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$  и другие оксиды, карбиды, нитриды амфотерных и кислотных элементов являются ядами (ингибиторами) окисления графита в присутствии щелочных активаторов, т.к. эти соединения связывают щелочные активаторы, при этом скорость окисления

резко падает. Поэтому для окисления графита в присутствии заметных количеств ингибиторов приходится использовать борную кислоту (обычно 1-2 вес.%), которая не слишком сильно увеличивает скорость окисления (примерно в 5 раз) и поэтому требует более высоких температур (600-610°C и выше), однако обладает замечательным свойством предотвращать окисление алмазов (зерна алмазов покрываются тонкой пленкой  $B_2O_3$ , и температура начала заметного окисления алмазов увеличивается с 560-580 до 660-680°C). Недостатком такой технологии является загрязнение окружающей среды соединениями бора, обладающими относительно высокой токсичностью. Применение же соединения меди и ванадия нецелесообразно из-за их высокой токсичности и активации ими процессов окисления алмазов.

Таким образом щелочные активаторы снижают температуру начала заметного окисления графита на 150-200°C и эффективную энергию активации его окисления при 500-700°C в 2,4 раза, при этом скорость окисления графита увеличивается до 10 раз.

Благодаря новой эффективной методике окисления графита удается с очень малыми затратами выделить алмазы АС6 из алмазосодержащих графитовых шламов (доля алмаза 4÷6 вес.%): шламы обжигаются при 580°C в течение 10 часов при помешивании на воздухе, затем к обожженному шламу (их вес составляет около 40% от исходного) добавляют 1-2 вес.% смеси  $KNO_3+4KOH$  (в виде водного раствора) и за следующие 5-6 часов выжигают основную массу графита (90-95%), полученный концентрат сплавляют с гидроксидом натрия с добавлением небольшого количества нитрата калия для доокисления графита.

Затраты химреагентов на выделение 1000 карат алмаза (85% фракции -40 мкм) при выходе алмаза 5 % составляют  $KNO_3$  0,1 кг,  $NaOH$  0,5 кг,  $HCl$  (30%) 1,5 кг, т.е. всего 5,3 рубля. Расход электроэнергии не более 60 квт.час или 25,8 рублей на 1000 карат алмаза, в итоге общие материальные затраты 3,1 коп. за 1 карат. Проверочные эксперименты показали, что потеря алмазов при окислении составила не более 1%. В перспективе энергозатраты могут быть снижены ещё в

3-5 раз при использовании установок более эффективного выжигания графита.

Выделение алмазов из спеков с послыйным снаряжением проводят аналогично описанному выше. Спекы, предварительно расколотые на 4—8 частей, обрабатывают 30—60 мин в инертной атмосфере при 780-800°C. При этом наблюдается растрескивание частиц спеков по границам раздела фаз, что облегчает их последующее окисление на воздухе в муфельной печи при 580-600°C в течение 1 ч и взаимодействие с 30 %-ной соляной кислотой в пластмассовых емкостях (до 2 кг спеков в одной 13-литровой емкости, 3.0—3.5 л 30 %-ной соляной кислоты на 1 кг спеков).

Практически весь металл растворяется в течение суток. Графитовые шайбы отделяют от алмазов с помощью сита 800 мкм. Оставшиеся графитовые шайбы, содержащие до 5 % алмаза, измельчают в вибрационном измельчителе "ИВ микро" и прокаливают 1-2 ч при 580-590 °C на воздухе в муфельной печи. Графит при этом выгорает, а оставшуюся смесь алмаза с небольшим количеством графита вместе с ранее выпавшими кристаллами алмаза очищают щелочной обработкой [3]. При этом расход гидроксида калия на выделение 1 карата алмаза снижается в 5 раз, исключаются потери алмаза и необходимость использования соединений шестивалентного хрома и азотной кислоты (табл. 4). Гидроксид в щелочной плавке можно заменить гидроксидом натрия, что значительно удешевляет процесс выделения (табл. 4).

Таким образом, разработанный модифицированный кислотный с щелочной доработкой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков послыйного снаряжения характеризуется значительно меньшими затратами химреактивов. Кроме этого, исключаются потери алмаза и использование экологически вредных соединений хрома и азотной кислоты.

С учетом вышесказанного разработаны способы выделения алмазов:

1. Из графитовых "хвостов" алмазного производства - отмученный графит после обработки хромовой смесью (доля алмаза 10 вес.%);

Таблица 4

Затраты химреактивов (кг) на выделение 1000 карат алмаза из спеков послыонного снаряжения с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5

Химреактив	Способы выделения алмаза				
	Щелочно-солевой	Кислотный с большим использованием $\text{HNO}_3^*$	Кислотный с малым использованием $\text{HNO}_3^{**}$	Усовершенствованный кислотный	Усовершенствованный кислотный с использованием $\text{NaOH}$
KOH	8.0	-	-	1.6	-
$\text{KNO}_3$	0.5	-	-	0.5	0.5
HCl (30%)	11.7	16	16.7	6	6
$\text{HNO}_3$ (58 %)	0.6	8	2.0	-	-
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (96 %)	2.0	2.3	2.5	-	-
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.5	0.6	0.65	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.5	0.6	0.65	-	-
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (NaOH)	-	13.6	11.0	1.07 (0.8)	(2.15)
Электрoэнер- гия, кВт*ч	30	25	25	15	15
Материальные затраты рублей на 1000 карат алмаза в ценах ноября 1999 г.					
	319.02	284.85	151.35	73.25 (76.15)	(37.6)

Примечания. Выход алмаза из спеков 10 вес. %.

\* Фактические затраты во ВНИИСИМС в 1977 г. [6].

\*\* Затраты после предварительной электрогидравлической и ультразвуковой обработки спеков [6].

2. Из тяжелой части нейтрализованных растворов (доля алмаза 1 вес. %);

3. Из алмазосодержащих частей отработанного инструмента;

а) на кобальтовой связке (доля алмаза 4 вес. %);

б) на твердосплавно-медной связке (доля алмаза 2 вес. %);

в) на медь-оловянной связке (доля алмаза 5 вес. %);

г) на органической связке (доля алмаза 30 вес. %).

Расход электроэнергии составляет не более 10-15 квт·ч на 1000 карат алмаза (результаты представлены в табл. 5, номера столбцов соответствуют номерам описанных выше алмазосодержащих материалов).

Были также проведены работы по упрощению отделения алмаза от графита. В ряде случаев достаточно эффективен способ выделения алмаза из алмазографитовой смеси, путем первоначального рассева этой смеси по фракциям на ситах (желательно с малым шагом по размеру отверстий сит:  $\sqrt[3]{2}$  :500, 400, 315, 250, 200, 160, 125, 100, 80, 63, 50, 40 микрон и т.д., а лучше с шагом в  $\sqrt{2}$  :500, 450, 400, 360, 315, 280, 250, 225, 200, 180, 160, 140, 125, 110, 100, 90, 80, 70, 63, 56, 50, 45, 40 мкм, с последующим отмучиванием в воде более легких частиц графита от более тяжелых алмазных частиц: при этом из смеси 90 вес. % графита и 10 вес. % алмаза отмучивается вместе с графитом не более 5-10 вес. % алмазов, присутствующих в смеси, а в алмазном концентрате, остается всего 10-15 вес. % графита.

Разделение рассеянных по фракциям смесей алмаза и графита с размером частиц более 125 мкм лучше проводить с помощью электрического сепаратора ЭС-2.

Был также опробован хлорный способ разрыхления алмазосодержащих спеков. При наличии доступных источников газообразованного хлора и возможностей для его улавливания и рекуперации, легко осуществить выделение алмаза из алмазосодержащих спеков хлорированием последних в кварцевой трубе при 500-600°C в течение 1-2 часов. При этом образуются хлориды никеля и марганца, которые в присутствии хлора внедряются в графит с образованием слоистых соединений графита:

Таблица 5

Расход химреагентов (в кг) с учетом нейтрализации растворов до pH 9,5  
на 1000 карат алмаза

Алмазосодержащие материалы	1	2	3				Цена на реагенты за 1 кг (ноябрь 1999г), руб.
			а	б	в	г	
Химреагенты	кг	кг	кг	кг	кг	кг	
HCl (30%)	2	2,8	17	26	16	0,2	0,6
NaOH для плавки	0,25	0,4	—	2,4	—	—	7
NaOH для нейтрализации	0,6	8,7	5,6	5,9	5,6	0,07	7
KNO <sub>3</sub>	0,1	0,1	—	1,5	—	—	13
HNO <sub>3</sub>	—	—	—	7,3	4,5	—	22
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> для нейтрализации	(0,8)	(11,5)	(7,4)	(7,8)	(7,4)	(0,09)	2,5
Цена химреагентов, рублей на 1000 карат алмаза							
при нейтрализации NaOH	8,45	81,80	49,40	253,8	147,8	0,61	
при нейтрализации Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,45	49,65	28,70	232,0	127,1	0,35	



В дальнейшем температуру повышают до 700°C и в течение 30 минут отгоняют хлориды металлов в токе хлора (используя большую летучесть NiCl<sub>2</sub>, можно разделить хлориды никеля и марганца), соединения графита при этом разлагаются с образованием расщепленного графита с активированной поверхностью. Затем полученную смесь графита и алмаза со следовыми количествами металлов и их хлоридов обрабатывают в токе воздуха при 560-570°C в течение 1-1,5 часов для выжигания графита. Полученный алмазный концентрат с небольшим количеством графита (~5 вес.%) подвергают термообработке смесью гидроксида и нитрата калия и после обработки соляной кислотой и промывки водой получают чистые алмазы.

Таким образом, описанные простые, эффективные и дешевые методики могут быть успешно использованы для экологически чистого выделения алмазов из различного алмазосодержащего сырья.

Автор выражает признательность В.Л. Соложенко за ряд ценных замечаний.

1. *Исаев Р.Н.* Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки [обзор]. Сверхтвердые материалы 1989. №2. с. 30-34

2. *Петрова Н.И.* Физико-химические основы выделения алмазов из спеков в расплаве солей. Синтез минералов. М.: Недра, 1987. т. 1. с.462-484.

3. *Муханов В.А.* Усовершенствование процесса выделения алмаза из алмазосодержащих спеков. Труды ВНИИСИМС. 1997, т. 14. с.360-368.

4. *Турова Н.Я.* Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН. 1999г. 140с.

5. *Mordkovich V.Z., Ohki K, Yoshimura S, Hino S., Yamashita I., Ehoki T.* Potassium Oxygen graphite intercalation compounds // Synth. Metals. 1994. v.60. N1. p.79-83.

6. *Сунтеля В.В., Мартынов С.А., Безделкин В.В.* и др. Отчет по НИР "Исследование возможности повышения интенсивности выделения алмазов из спеков" М.: МИРЭА. 1977. 108с.

# ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина*

Представлены результаты экспериментов по выращиванию моно- и поликристаллов алмаза, а также слоев на алмазной подложке из углеводородов с различным типом химической связи  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Установлено, что в условиях проведенных экспериментов параметры синтеза алмазов не зависят от типа связи исходного углеводорода. Анализ термодинамических условий показал, что P-T параметры синтеза алмаза существенно зависят от проницаемости стенок реакционной ампулы. Результаты проведенных исследований сопоставляются с результатами, выполненными в других лабораториях.

## Введение

В настоящее время широко распространен метод получения алмазов из углеводородов путем осаждения из газовой фазы. Впервые синтез алмаза на алмазной подложке из газа, т.е. в метастабильных условиях, наблюдался Дерягиным и Спицыным в 1956 году [1]. Нарращивание осуществлялось на алмажном кристалле путем разложения соединений  $СВ_4$  и  $СI_4$ . Несколько позднее, в 1958 году, Эверсол [2] наблюдал осаждение алмаза при разложении метана, этана и других содержащих углерод газов.

В дальнейшем вопросы синтеза алмаза в метастабильных условиях изучались Дерягиным, Спицыным, Федосеевым, Варниным и другими исследователями [3,4]. Состояние проблемы изложено в работах [3].

Основными научными результатами этого направления являются доказательство возможности образования алмаза при низких давлениях и разработка метода селективного выделения алмаза из смеси, содержащей графит и другие формы углерода.

При высоких давлениях получение алмазов из органических веществ предпринимались еще в XIX веке. Впервые синтез алмазов из

углеводородов был осуществлен в 1965 году Венторфом [5].

Процессы при высоких и низких давлениях не являются конкурентами. У каждого из них есть свои преимущества. В частности, выращивание совершенных монокристаллов возможно только в области стабильности алмазов, т.е. при высоких давлениях.

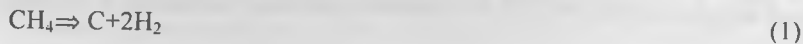
Настоящий доклад содержит результаты исследований по синтезу алмазов из углеводородов, выполненных в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН [6-17]. В докладе представлены термодинамические расчеты параметров образования алмаза, эксперименты по получению моно- и поликристаллов алмазов из у.в., эксперименты по наращиванию алмазных слоев, анализ дальнейших путей развития направления синтеза алмазов из у.в. при высоких давлениях.

### Термодинамические условия образования алмаза при пиролизе углеводородов

#### а. Замкнутый реакционный сосуд

Рассмотрим образование алмаза и графита при пиролизе углеводородов в замкнутом сосуде. Некоторые черты процесса пиролиза удобно проследить на моделях, в которых реакционная смесь представляет собой идеальную смесь газов. В качестве объекта анализа рассмотрим пиролиз метана при давлениях  $P=0,1\text{МПа}$ ,  $P=200\text{МПа}$  ( $T=1000\text{К}$ ).

При условии, что продуктами пиролиза являются углерод и водород, которое выполняется лишь приближенно [18], реакцию пиролиза можно представить в виде:



Сродство по Де-Донде  $A_c$ , являющееся движущей силой процесса (1), имеет вид:

$$A_c = \mu_{\text{CH}_4} - \mu_{\text{C}} - 2\mu_{\text{H}_2} = -\Delta G_0 - RT \ln \left[ \frac{P}{P_0} \times (\gamma_{\text{H}_2} X)^2 / \gamma_{\text{CH}_4} (1-X) \right], \Delta G_0 = G_{0\text{CH}_4} - G_{0\text{C}} - 2G_{0\text{H}_2} \quad (2),$$

в ( 2 ) учтено, что химические потенциалы  $\mu$  для идеальной смеси представляются в виде:

$$\mu_{H_2} = G_{H_2}^{\circ} + RT \ln(P\gamma_{H_2}X/P_0), \mu_{CH_4} = G_{CH_4}^{\circ} + RT \ln(P\gamma_{CH_4}(1-X)/P_0), \mu_C = G_C^{\circ} + \int V_C dP \quad (2')$$

где  $P_0 = 0,1 \text{ МПа}$  - стандартное давление,  $P$ -давление в реакционном сосуде,  $X$  и  $(1-X)$  - мольные доли водорода и метана в смеси,  $G^{\circ}$  - стандартная энергия Гиббса,  $\gamma$ -коэффициент активности,  $V_C$  - мольный объем углерода, индекс "с" принимает значения  $c=g$ , если углерод - графит,  $c=d$ -алмаз.

При  $P = P_0$  значение коэффициента активности  $\gamma_{H_2}(P_0)$  равно единице; при  $P=200 \text{ МПа}$  величина  $\gamma_{H_2}(P)$  лишь приблизительно равна единице [13]. Для упрощения выкладок будем считать, что и при  $P=200 \text{ МПа}$   $\gamma_{H_2} \approx 1$ . Такая неточность не повлияет на последующие выводы.

С учетом сделанного замечания выражение (2) можно представить в виде:

$$A_c \approx -\Delta G^{\circ}_c - RT \ln[P/P_0 \times (X)^2 / (1-X)] \quad (3).$$

Предположим, что в начальный момент в сосуде находится один метан. Со временем появляются углерод и водород. Процесс разложения метана (1) прекращается, когда концентрация водорода  $X$  становится равной равновесной  $X = \bar{X}$ . Проследим изменение сродства, являющегося движущей силой процесса, при увеличении концентрации водорода в реакционном объеме.

На рис.1 представлены значения сродства  $A_c$  как функции  $X$ , вычисленные по формулам (2), (3), когда продуктами реакции являются либо алмаз (толстая линия), либо графит. Верхние кривые -  $P=0,1 \text{ МПа}$ , нижние -  $P=200 \text{ МПа}$ .

Если углерод выделяется в виде графита, то при давлении  $P_0 = 0,1 \text{ МПа}$  равновесная концентрация водорода  $X_g=0,91$ ; если в виде алмаза, то  $X_d=0,86$  (рис.1 ). Количество графита, находящегося в реакционном сосуде при равновесии составляет 0,83 ; алмаза - 0,75.

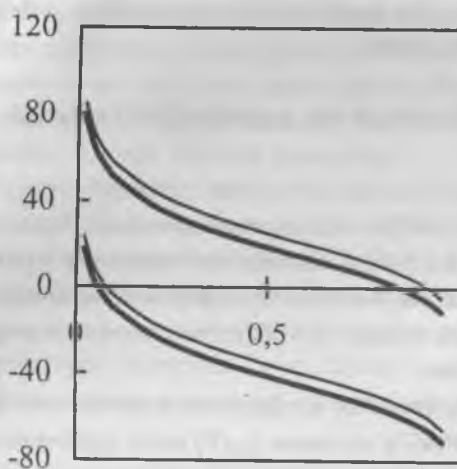


Рис.1

При увеличении давления до 200 МПа равновесные концентрации водорода снижаются, соответственно уменьшается количество образующегося углерода: графита - до 0,035, алмаза до 0,023.

Из проведенных выше расчетов следует, что в замкнутом объеме количество образующегося углерода с ростом давления резко уменьшается. Более благоприятные условия для пиролиза углеводородов при высоком давлении является открытый для водорода сосуд.

### в. Открытый для водорода сосуд

В качестве модели рассмотрим систему, состоящую из двух смежных сосудов А и В. В сосуде А, находящимся при высоком давлении, происходит реакция разложения у.в., в сосуде В, отделенного от сосуда А мембраной, проницаемой только для водорода, находится водород (рис.2). Температуры в обеих частях одинаковые.

Давления в обеих частях поддерживается постоянным  $P_A = \text{const.}$ ,  $P_B = \text{const.}$

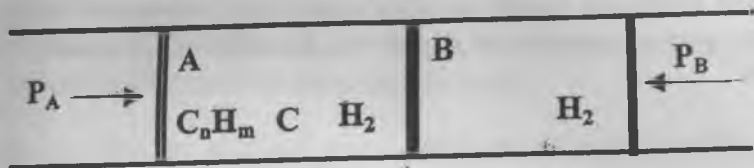


Рис.2

Определим термодинамические условия реакции разложения углеводорода в этой системе. Для всей системы A+B справедливо общее соотношение:

$$TdS \geq dU + \delta W$$

где  $S, U, W$  -энтропия, внутренняя энергия и работа системы A+B.

Вследствие аддитивности энтропии и внутренней энергии, а также ввиду того, что система совершает механическую работу  $\delta W = P_A dV_A + P_B dV_B$ , имеем:

$$T(S_A + S_B) \geq d(U_A + U_B) + P_B dV_B + P_A dV_A$$

Принимая во внимание условия  $T = \text{const}$ ,  $P_A = \text{const}$ ,  $P_B = \text{const}$ , получаем:

$$d(U_A + P_A V_A - TS_A) + d(U_B + P_B V_B - TS_B) = d(G_A(T, P_A) + G_B(T, P_B)) \leq 0 \quad (4)$$

где  $G_A(T, P_A)$ ,  $G_B(T, P_B)$  - энергии Гиббса веществ в сосудах A и B.

Неравенство (4), выраженное через химические потенциалы, имеет вид:

$$\sum_i \mu_{Ai}(P_A) dn_{Ai} + \mu_{AH_2}(P_A) dn_{AH_2} + \mu_{BH_2}(P_B) dn_{BH_2} \leq 0 \quad (5)$$

В (5) индексы A и "i" означают, что вещество "i" (за исключением водорода) находится в сосуде A. Химический потенциал водорода обозначен  $\mu_{AH_2}(P_A)$ .

Если изменение количества водорода  $dn_{AH_2}$  в основном обусловлено обменом между сосудами A и B, т.е., если предполагается, что

обмен водородом между сосудами происходит значительно быстрее, чем протекает реакция, то  $dn_{A\text{H}_2} \gg dn_{A\text{i}}$ , и выражение (5) приобретает вид:

$$\mu_{A\text{H}_2}(P_A)dn_{A\text{H}_2} + \mu_{B\text{H}_2}(P_B)dn_{B\text{H}_2} \leq 0 \quad (6)$$

При переходе водорода из сосуда А в сосуд В выполняются следующие соотношения:  $dn_{A\text{H}_2} = -dn_{A\text{i}}$ ,  $dn_{A\text{H}_2} < 0$ , учет которых дает возможность представить (6) в виде:

$$\mu_{A\text{H}_2}(P_A) \geq \mu_{B\text{H}_2}(P_B) \quad (7)$$

Соотношение (7) предполагает, что мембрана, разделяющая сосуды А и В "мгновенно" (по сравнению со временем протекания химической реакции) выравнивает химические потенциалы водорода в сосудах и что при прохождении мембраны нет потерь ни частиц, ни энергии. Реальные "мембраны" не обладают перечисленными выше свойствами. Рассмотренная модель позволяет учесть лишь возможность выхода водорода из зоны реакции, а также учесть давление водорода вне реакционного сосуда.

Рассмотрим сродство  $A_c$  для реакции пиролиза метана (1), которое вычислялось ранее для закрытого сосуда. Величина сродства зависит от концентрации водорода в реакционном объеме (2). В замкнутом сосуде со временем устанавливается равновесная концентрация  $\bar{X}$  и реакция разложения у.в. прекращается. В открытом сосуде значение концентрации водорода определяется равенством химических потенциалов (7). Если давление в сосуде В не изменяется, то и концентрация водорода в сосуде  $A_c$  не изменяется и, следовательно, сродство постоянно. В рассматриваемом диапазоне давлений, как было отмечено в предыдущем разделе, химические потенциалы (2') представляются в виде:

$$\mu_{A\text{H}_2} = G_{\text{H}_2}^0 + \text{RTLn}(P_A X/P_0), \quad \mu_{B\text{H}_2} = G_{\text{H}_2}^0 + \text{RTLn}(P_B/P_0), \text{ и, следовательно, } X = P_B/P_A \quad (8)$$

Последнее соотношение дает возможность выразить средство (3) в зависимости от давления водорода в сосуде В.

$$A_c \approx -\Delta G_c^\circ - RT \ln \left[ \frac{P_A}{P_0} \times \frac{(P_B/P_A)^2}{(1-P_B/P_A)} \right] \quad (9)$$

Скорости реакции (1)  $W_d$  - для алмаза,  $W_g$  - для графита, выраженные через средство, также могут быть представлены как функции давления водорода в сосуде В -  $P_B$ .

$$W_c = k_c (1-x) [1 - \exp(-A_c/RT)] \quad (10)$$

где  $k_c$  - константа скорости прямой реакции (1).

Поскольку скорость  $W_c$  зависит от средства и константы  $k_c$ , то при условии  $k_d > k_g$  возможно образование метастабильной модификации даже при неравенстве  $A_g > A_d$ .

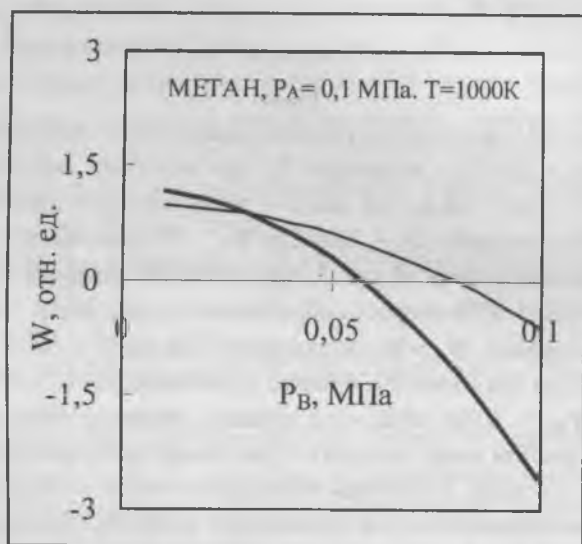


Рис.3

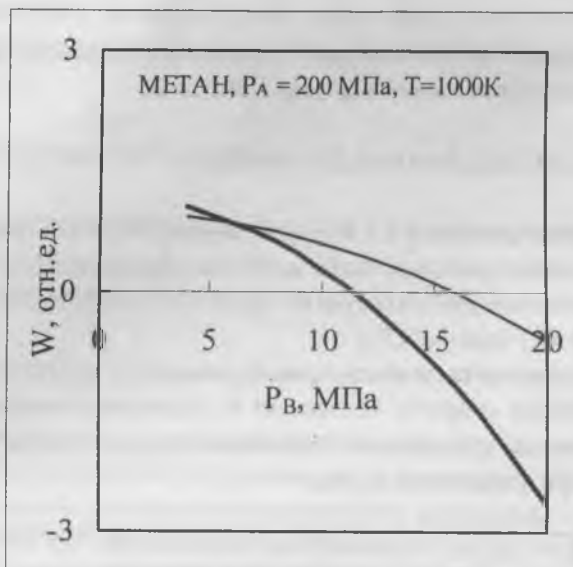


Рис.4

На рис.3,4 представлены графики зависимости скоростей  $W_d$  и  $W_g$  от давления в сосуде с водородом  $P_B$  при константе скорости прямой реакции (1)  $k_d = 1,2 \text{ кг}$ ; на рис.3 - давление в реакционном сосуде  $P_A = 0,1 \text{ МПа}$ , на рис.4 -  $P_A = 200 \text{ МПа}$ ;  $W_d$  - толстая линия..

Как можно видеть на рис.3, при давлении водорода в сосуде В, ниже  $P_B < 0,065 \text{ МПа}$  скорость образования алмаза выше скорости образования графита  $W_d > W_g$ ; аналогично - на рис.4 -  $W_d > W_g$  при  $P_B < 6 \text{ МПа}$ . При давлениях  $P_B$ , близких к равновесным ( $P_B = 0,091$  - для графита,  $P_B = 0,086 \text{ МПа}$  - для алмаза), скорость образования стабильного графита выше скорости образования метастабильного алмаза. Можно показать, что вблизи равновесия скорость образования стабильной модификации всегда превосходит скорость образования метастабильной. Этот факт имеет значение при выращивании монокристаллов метастабильной модификации.

На основании проведенного анализа можно заключить:

1. При высоких давлениях количество образующегося при пиро-

лизе углерода в замкнутом объеме мало.

2. В открытом для водорода сосуде величина сродства реакции пиролиза метана определяется давлением водорода вне реакционного сосуда.

3. Соотношение скоростей образования графита и алмаза может меняться в зависимости от давления водорода вне реакционного сосуда.

Анализ условий образования графита и алмаза, проведенный выше, предполагал, что реакционная смесь является идеальной смесью газов водорода и метана. Это дало возможность определить химический потенциал водорода. При высоких давлениях, когда реакционную смесь нельзя считать идеальной, применим следующую схему вычисления сродства реакции пиролиза, протекающую в открытом для водорода сосуде.

Предположим, что в начальный момент в сосуде А находится один моль углеводорода  $C_nH_m$ , а сосуд В пустой. Энергия Гиббса системы А+В в этот момент  $(G_A+G_B)_{\text{начальн.}} = \mu_{C_nH_m}(P_A)$ .

Предположим, далее, что в системе А+В прошли процессы, в результате которых в сосуде А находится углерод (графит, алмаз, фуллерит  $C_{60}$  и т.д) под давлением  $P_A$ , а в сосуде В -водород под давлением  $P_B$ . Суммарная для двух сосудов конечная энергия Гиббса  $(G_A+G_B)_{\text{конечн.}} = n\mu_c(P_A) + m/2 \mu_{H_2}(P_B)$ .

Условие ( 4 ), записанное для начального и конечного состояний имеет вид:

$$(G_A+G_B)_{\text{конечн.}} - (G_A+G_B)_{\text{начальн.}} = n\mu_c(P_A) + m/2 \mu_{H_2}(P_B) - \mu_{C_nH_m}(P_A) \leq 0 \quad (11)$$

Выражение (11) дает возможность определить, при каких значениях параметров  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $T$ , которые поддерживаются постоянными, в результате пиролиза могут образовываться графит, алмаз, фуллерит  $C_{60}$  и другие углеродные формы.

Разность  $A_c = (G_A+G_B)_{\text{начальн.}} - (G_A+G_B)_{\text{конечн.}}$  представляет собой сродство -движущую силу процесса разложения у.в. ( Эта разность равна энергии Гиббса образования углеводорода  $C_nH_m$  из углерода,

находящегося при давлении  $P_A$ , и водорода, находящегося при давлении  $P_B$ ). Предложенная схема позволяет сравнить процессы образования углерода при разложении различных углеводов. В качестве примеров рассмотрены пиролиз метана и нафталина.

Сродство реакции пиролиза метана и нафталина с образованием одного грамм-атома графита ( $A_g$ ) и алмаза ( $A_d$ ) на основании изложенного выше представляется в виде:

$$A_{g,d} = G_{CH_4}(P_A) - G_{g,d}(P_A) - 2G_{H_2}(P_B) \quad (12)$$

$$A_{g,d} = 0,1 \times [(G_{C_{10}H_8}(P_A) - 10G_{g,d}(P_A) - 4G_{H_2}(P_B))] \quad (13)$$

(Температура опускается. Энергии Гиббса метана, нафталина приведены в Приложении.)

На рис.5-8 представлены графики значений сродства при пиролизе метана и нафталина соответственно с образованием графита  $A_g$  и алмаза  $A_d$  при  $T=1000K$ , вычисленные в соответствии с (12,13). Рис.5,6 - сродство  $A_{g,d}$  как функция давления в реакционном сосуде  $P_A$  при фиксированном давлении водорода  $P_B=0,1MPa$

Рис.7,8 -  $A_{g,d}$  как функция давления водорода  $P_B$  при фиксированном давлении в реакционном объеме  $P_A=8,0GPa$ .

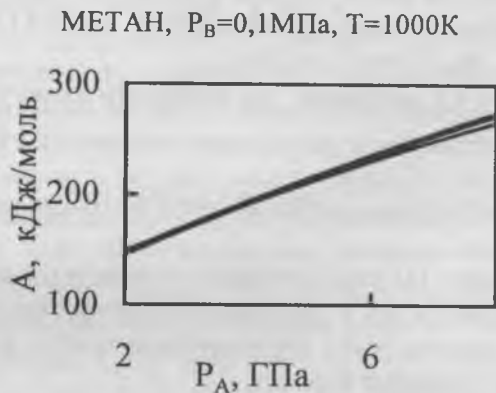


Рис.5

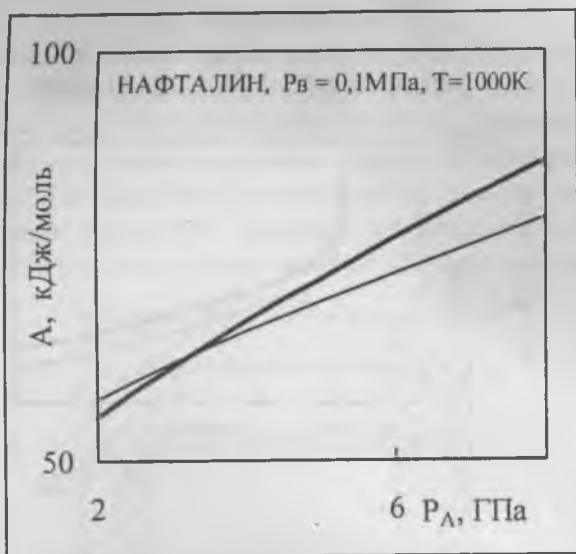


Рис.6

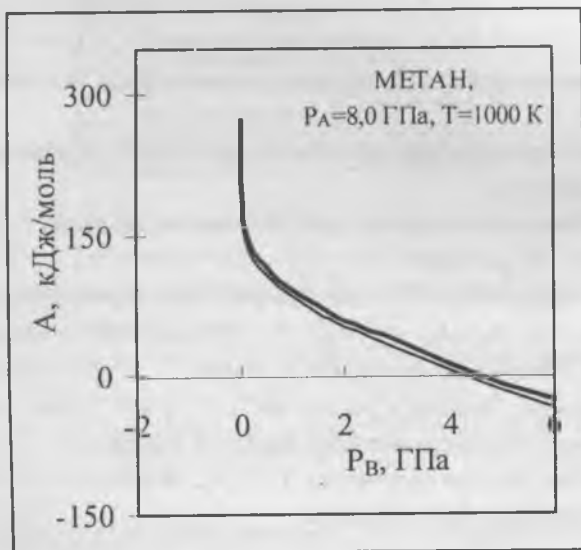
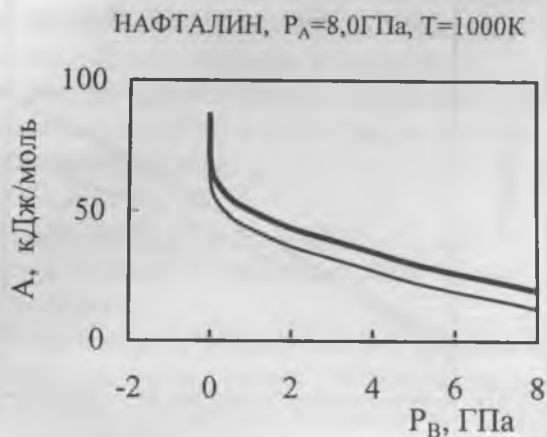


Рис.7



Общим для процесса пиролиза рассмотренных у.в. под давления является:

1. Рост сродства при увеличении давления  $P_A$  в реакционном сосуде  $\partial A_{g,d} / \partial P_A > 0$

2. Уменьшение сродства при увеличении давления  $P_B$  в сосуде с водородом  $\partial A_{g,d} / \partial P_B < 0$

3. Незначительное отличие сродства при образовании графита и алмаза  $|A_g - A_d| / |A_g| \approx |A_g - A_d| / A_d \ll 1$ . Исключение составляют значения  $A_g, A_d$  вблизи равновесия, где  $A_g, A_d \approx 0$ .

4. Условия, близкие к равновесию  $A_{g,d} \approx 0$ , реализуются лишь при наличии достаточно высокого давления водорода  $P_B$ .

Заметим, что при параметрах  $T, P_A, P_B$ , отличных от приведенных на рис.5-8 графики  $A_g, A_d$  подобны.

## Эксперименты

С целью обеспечения свободного выхода водорода в наших экспериментах применялась ампула, представляющая собой графитовый стакан с крышками, который выполнял функции и нагревателя (рис.9) [19]. Графитовая ячейка помещалась в среду, предающую давление, роль которой выполнял литографский камень. Давление создавалось аппаратом типа "тороид" [20]. Графит и литографский камень не являются сколь либо значительным препятствием для выхода водорода.

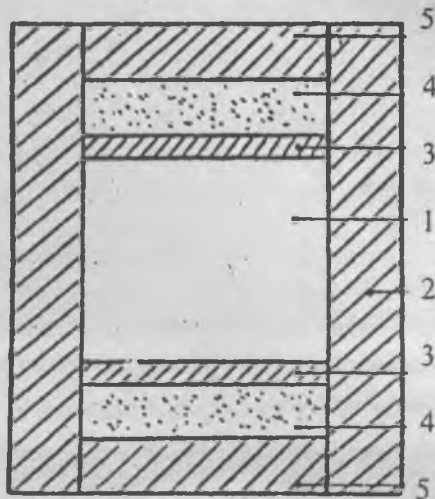


Рис.9

Контейнер ( ячейка, ампула ) для исследования пироллиза у.в. под высоким давлением. 1 - углеводород, 2 - графитовый нагреватель, 3 - графит, 4 - литографский камень, 5 - графит.

При параметрах  $P=8,0\text{ГПа}$ ,  $T=1600^\circ\text{C}$  в течение 3 мин. каменноугольный пек, помещенный в ампулу, превращался в алмаз ( 46% вес.). Эксперименты с пеком показали, что при  $P$ - $T$  параметрах, значительно более низких чем у Венторфа [5], в открытом для водорода сосуде образуется алмаз.

Из общих соображений очевидно, что структура углеводорода должна влиять на параметры образования алмаза. Можно было пред-

положить, что циклические углеводороды легче превращаются в графит, чем в алмаз. С целью выяснения влияния структуры углеводорода на форму образующегося углерода были поставлены опыты с различными углеводородами.

Исследовались: нафталин  $C_{10}H_8$  ( $sp^2$  связь), антрацен  $C_{14}H_{10}$  ( $sp^2$ ); дифинил  $C_{12}H_{10}$  ( $sp^2, sp^3$ ), толан  $C_{12}H_{10}$  ( $sp, sp^2, sp^3$ ), адамантан ( $sp^3$ ), полиэтилен ( $sp^3$ ) и др.

При  $P=8.0$  ГПа в зависимости от температуры образовывались: при  $700^\circ C$  трехмерно - упорядоченный графит, при  $1000-1100^\circ C$  графит с "совершенной решеткой". Межплоскостное расстояние этого графита  $d_{002} = 0,33537$  нм меньше, чем у известных видов графита [10].

При повышении температуры до  $1200 - 1500^\circ C$  практически весь углеводород. за время не более 60сек. превращается в алмаз. Различий в поведении исследованных у.в. не обнаружено. Таким образом, структура исходного углеводорода, если и влияет на форму образующегося углерода, то проведенные эксперименты не обнаруживают этого влияния. На рис.10 приведен пример монокристалла, образовавшегося из нафталина, размер по диагонали  $\approx 100$  мкм [8]; на рис.11 алмазы, извлеченные из реакционной ячейки ( размер самого крупного кристалла  $\approx 2$  мкм, время синтеза 20сек. ).

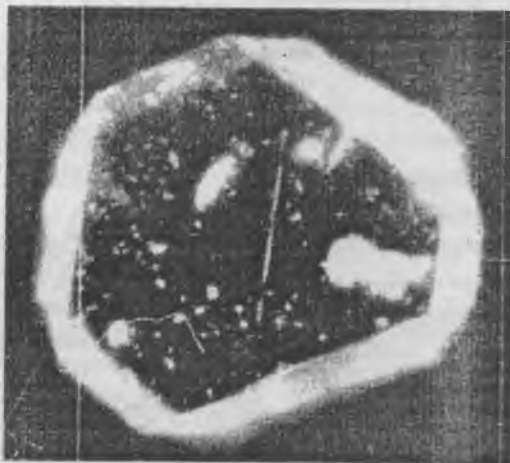


Рис. 10

Обращает на себя внимание факт образования из углеводородов при температурах ниже 1200°C графита в области стабильности алмаза.

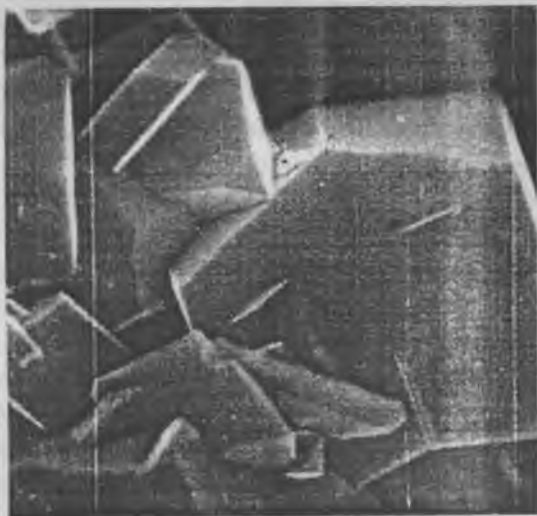


Рис. 11

Т.е. термодинамической движущей силы недостаточно для образования стабильной фазы, важную роль играют кинетические факторы. Особая роль в образовании алмаза принадлежит водороду. Последний во многом определяет форму углерода, образующегося при пиролиз углеводорода. Влияние водорода можно проследить, используя в качестве исходного вещества углеводороды, прошедшие разные степени термообработки.

Остановимся на серии опытов, в которых в качестве исходного углеродного материала использовались промежуточные продукты деградации нафталина, полученные под давлением 8,0 ГПа при нагреве в течение 1 мин. до 600, 700, 800, 900, 1000°C. Обработанные при указанных температурах материалы помещались в реакционную ячейку рис.9 и подвергались воздействию давления 8,0 ГПа с последующим нагревом до 1200-1500°C. Наибольшее количество водорода содержалось в материале, полученном в процессе обработки при 600°C; наи-

меньшее - при 1000°C . Выход алмаза из материала, обработанного при 600°C, составлял 90% ; из материала -700°C- составлял 50%; -800°C- следы ; -900°C - алмаза не образуются. Таким образом, в проведенных опытах прослеживается явная зависимость выхода алмаза от количества водорода в исходном углеродном материале [19].

Следующей серией опытов, в которой ярко проявляется роль водорода, была произведена со смесями графита и углеводородов. Использование смесей удобно для изменения в широких пределах количество водорода, присутствующего в реакционной ячейке. Приготовленные смеси помещались в реакционную ячейку рис.9, при давлениях  $P=7-9\text{ГПа}$  смесь нагревалась до температуры  $T=1500-1800^\circ\text{C}$  в течение 15-180 сек. При содержании водорода в смеси более 1% вес. происходит полное превращение графита, помещенного в ячейку, в алмаз. Такое же поведение обнаруживает и кокс. Результаты опытов со смесями у.в. графита и кокса демонстрируют каталитическую роль водорода в процессе превращения последних в алмаз. Без водорода, как известно, переход графита в алмаз происходит при значительно более высоких давлениях  $P>10\text{ГПа}$  и температурах  $T>2000^\circ\text{C}$ . На рис.12 приведены фотографии поликристаллов, образовавшихся из графита в присутствии нафталина. Диаметр и высота образца  $\approx 5\text{мм}$ . [9]

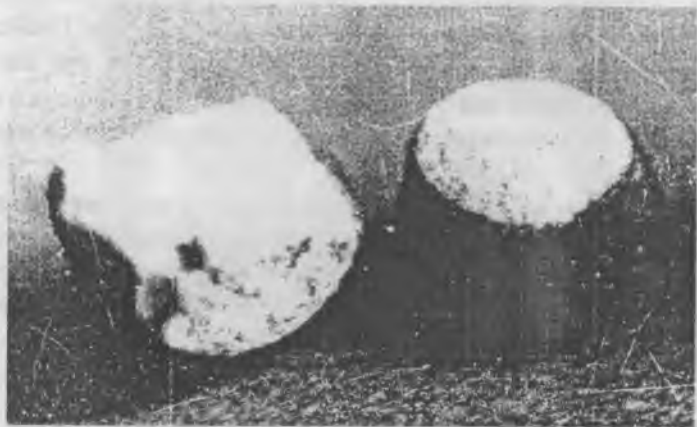


Рис. 12

При уменьшении количества связанного углерода ниже 1% вес. выход алмаза снижается. При концентрации водорода 0,3% вес. алмаз практически не образуется.

Особого внимания заслуживают поликристаллы алмазов, полученные из графита в присутствии углеводородов рис. [9,16]. Установлено, что при  $P=8,0$  ГПа,  $T=1500^{\circ}\text{C}$  графит в смеси ~6 % нафталина за время 10 сек превращается в алмазный поликристалл с размером зерна  $\sim 5 \div 10$  мкм. Поликристаллы выдерживают механические напряжения до 400 МПа, имеют низкое содержание посторонних примесей, не изменяют своих прочностных свойств при нагревании в инертной атмосфере до  $1200^{\circ}\text{C}$ , обладают электросопротивлением не ниже  $10^8$  ом м.

Важным преимуществом синтеза алмазов из углеводородов является возможность вводить примеси. Как известно, алмазы являются диэлектриками. Проводимость алмазов обусловлена только примесями. В серии опытов была продемонстрирована возможность введения примесей азота, бора, фосфора.

В качестве исходного материала для получения алмазов с примесями использовались смеси "чистых" нафталина, антрацена, дифинила, адамантана, толана с органическими соединениями, в состав которых входит заданный легирующий элемент. В качестве таких соединений применялись нафтиламин -  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ , дифиниламин -  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ , аминотетразол -  $\text{CN}_5\text{H}_3$ , - для введения примеси азота; орто-карборан -  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ , изопропил-ортокарборан  $\text{C}_3\text{B}_{10}\text{H}_{16}$  - для введения бора; трифенил-фосфин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  - для введения фосфора [19].

Алмазы, полученные в этих опытах, имели характерную для заданного элемента окраску, одинаковую для всех алмазных кристаллов, полученных из одной и той же смеси. Интенсивность окраски менялась в зависимости от количества легирующего элемента в исходной смеси. Постепенно увеличивая количество азота в смеси можно получить алмазы бледно - желтые, желтые. При соотношении атомов в смеси  $\text{C}:\text{N} = 70$  - яркие желто - зеленые. Аналогично, при варьировании количества бора и фосфора были получены алмазы от бледно-голубого до темно-фиолетового, почти черного, при легировании бо-

ром и от светло - серого до темно серого с голубым оттенком цвета - при легировании фосфором.

Природа внедренных таким путем примесей в настоящее время находится на стадии изучения.

“Чистые” углеводороды и смеси углеводородов с органическими соединениями, содержащими азот, бор, фосфор использовались для наращивания алмазных слоев на алмазных подложках из природных и синтетических алмазов. Природные алмазы были в виде монокристаллов весом от 3 до 40 мг., в качестве синтетических - применялись алмазы типа карбонадо [15,19]. Наращивание осуществлялось при  $P=8,0$  ГПа,  $T=1200-1500^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагрева  $75^{\circ}\text{C}/\text{сек.}$ , время наращивания 10-60сек. После наращивания образец кипятился в течение часа в хлорной кислоте, промывался, высушивался и взвешивался. По весу определялась средняя толщина наращенного слоя, которая составляет 30мкм, максимальная толщина - 60мкм. Наращенный слой достаточно прочно связан с подложкой. Он остается на подложке в условиях значительных сдвиговых напряжений, возникающих при шлифовании. Слои имеют поликристаллическую структуру и характерную для легирующих элементов окраску.

### Обсуждение

Термодинамический анализ позволяет интерпретировать результаты ряда опытов, в частности, опыты Венторфа [5]. Опыты [5] проводились при  $P=12$  ГПа в интервале температур до  $2500^{\circ}\text{C}$ . Исследуемое вещество помещалось в миниатюрную ампулу из титана. Диаметр ампулы 2,0 мм, высота 0,5 мм, толщина стенок 0,15мм. При указанных  $P$ - $T$  параметрах в течение 15 мин. в некоторых случаях образовывался продукт, который Венторф назвал “мягкий алмаз”. По внешнему виду и механическим свойствам “мягкий алмаз” напоминал парафин. Дифрактограммы продукта, на которых присутствовали линии алмазной решетки, позволили заключить, что продукт является алмазом. Дифракционные линии сильно уширены, что свидетельствует о малых размерах кристаллов. Применение ампулы из титана, препятствующего выходу водорода, с позиций проведенного анализа уменьша-

ет величину сродства реакции (1), и поэтому требуется применение более высоких давлений. Сть графитовых ампул значительно выше титановых. В рамках рассмотренной модели высокая проницаемость графита соответствует малой величине давления водорода в сосуде "В" и, следовательно, большой величине сродства реакции (1). Применение графитовых ампул позволило значительно снизить Р-Т параметры образования алмаза. Понижение параметров может быть объяснено в рамках термодинамической модели, изложенной выше. В этом проявляется корреляция условий образования алмаза с проницаемостью ампул. Более определенные выводы относительно роли титановой ампулы в опытах Венторфа [5] будут возможны после их воспроизведения и, в частности, после выяснения, что такое "мягкие алмазы".

Но не только проницаемость ампул влияет на результат пиролиза углеводородов. Необычная зависимость выхода алмазов от материала ампулы наблюдалась в опытах Онодера и Суито [26]. Углеводород камфен ( $C_{10}H_{16}$ ), заключенный в ампулу из тантала (Ta) превращался в алмаз при давлениях 6-10 ГПа и температурах 700-1300°C. Если ампула была из молибдена (Mo) или тефлона, то алмаз при указанных Р-Т параметрах не образовывался. Авторы [26] предполагают, что это является следствием ухода водорода из танталовой ампулы, что находится в соответствии с термодинамическим анализом, проведенным выше. Однако не совсем понятно, почему именно танталовая ампулы обладает этим свойством.. Одним из результатов работы Венторфа [5] является установление зависимости параметров образования алмаза от структуры исходного углеводорода. Из нафталина и других циклических углеводородов при  $P=12$  ГПа,  $T=2000^\circ\text{C}$  образуется графит, в то время как из полиэтилена и др. у.в. при этих параметрах образуется алмаз.

Исследование различных углеводородов должно дать ответ, какой тип связи является наиболее благоприятным для образования алмаза. В опытах Венторфа циклические углеводороды легче образовывали графит, чем алмаз. В наших экспериментах не обнаружено различий в поведении углеводородов с разным типом связи. В то же время Онодера и Суито [26] показали, что нижняя величина давлений, при кото-

рых образуется камфен - 6 ГПа, адамантан - 8 ГПа, флуорен - 9 ГПа, т.е. P-T параметры образования алмаза сильно зависят от строения у.в. В настоящее время вопрос о зависимости параметров образования алмаза от структуры еще далек от разрешения.

Особенностью синтеза алмазов из углеводородов является появление метастабильных фаз углерода. Как было отмечено выше, вдали от равновесия различие величин сродства с образование графита  $A_g$  и алмаза  $A_d$  значительно меньше, чем сами величины  $A_g$  и  $A_d$ , т.е.  $|A_g - A_d| / A_g \approx |A_g - A_d| / A_d \ll 1$ . Последнее означает, что при наличии значительной движущей силы образования углерода, различие движущих сил образования конкретных форм углерода графита или алмаза не дает существенного преимущества каждой из них. Достаточно малого возмущения, чтобы образовалась та или иная модификация вне зависимости от того стабильная она или метастабильная.

Следует напомнить опыты Ниедбальской и др. [22-26], в которых из фенолформальдегидной смолы получались алмазы при давлении 3 ГПа и температуре  $\approx 2000$  К. Эти параметры соответствуют области стабильности графита. Детальное исследование превращения термообработанной фенолформальдегидной смолы в алмаз проведено в работах [25]. Авторы [25] отмечают роль водорода, присутствующего в смоле после термообработки, в образовании алмаза. Заметим, что в экспериментах [22-26] наблюдался переход одной метастабильной модификации углерода - стеклоуглерода в другую метастабильную модификацию углерода - алмаз в присутствии водорода, оставшегося после термообработки в смоле.

Роль водорода при образовании алмаза отмечается многими авторами [27-29]. В наших экспериментах, количество водорода варьировалось путем изменения режима предварительной термообработки у.в. под давлением 8,0 ГПа., в экспериментах Онодеры и Суито предварительная термообработка проводилась при нормальном давлении [25].

Сделаем замечание относительно модели. Роль проницаемости ампулы при синтезе алмаза из углеводородов, не вызывает сомнений. В то же время представление стенок ампулы в виде мембраны, идеально проницаемой для водорода, а также предположение о постоянстве

давлений в реакционном сосуде и сосуде с водородом являются упрощениями. Моделирование реального процесса пиролиза углеводородов под давлением путем рассмотрения двух сосудов, разделенных мембраной, отражает лишь возможность водорода покидать зону реакции, а также в какой-то мере позволяет учесть сопротивление выходу водорода. Эти соображения явились основанием для применения указанной модели для анализа термодинамических условий пиролиза углеводородов под давлением.

Эксперименты по синтезу алмазов из углеводородов проводились в аппаратах типа "тороид", продолжительность составляла секунды и минуты. За это время водород уходил из реакционного объема, и давление в объеме резко падало. Выращивать крупные кристаллы алмаза в таких условиях очень сложно. Для экспериментов под давлением со значительным изменением объема, необходимо использовать аппараты типа цилиндр - поршень, в которых давление "следит" за изменением объема.

### Заключение

Экспериментально показано, что из углеводородов с различным типом химической связи синтезируются алмазы, отличные от алмазов, полученных традиционным способом в присутствии металла-катализатора. Алмазы могут быть в виде монокристаллов, поликристаллов со сросшимися и взаимно проросшими кристаллитами. В кристаллы алмаза можно вводить примеси элементов, в том числе представляющих интерес для электроники, элементы третьей и пятой групп.

На основании термодинамического анализа и экспериментальных результатов можно утверждать, что на процесс синтеза алмазов из углеводородов при высоких давлениях существенным образом влияет водородная проницаемость ампулы, в которой происходит реакция пиролиза. Движущая сила процесса в проницаемом для водорода сосуде значительно увеличивается с ростом давления в реакционной зоне, что позволяет проводить процесс с большей эффективностью, чем при нормальном давлении.

Несомненна роль водорода на процесс образования стабильных и

метастабильных модификаций углерода. В частности, при синтезе поликристаллических алмазов из графита.

Авторы благодарны В.А. Давыдову, В.М. Жулину А.А. Антановичу, Л.Ф. Афанасьевой, Е.С Алексееву, В.П. Филоненко за дискуссии и помощь.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Энергии $G(P,T)-G^{\circ}(T)$ метана и нафталина в диапазоне давлений 2-10,0 ГПа, температур 500-2000 К

В Таблицах 1-2 представлены значения  $G(P,T)-G^{\circ}(T)$ , по которым в соответствии с термодинамическим тождеством  $G(P,T) = G^{\circ}(T) + \int V(P,T) dP$  определяется энергия Гиббса при высоком давлении. Энергии Гиббса при нормальном давлении  $G^{\circ}(T)$  заимствованы из справочника [30].

**МЕТАН.** В Таблице 1 левые цифры представляют результаты расчетов величин  $G(P,T)-G^{\circ}(T)$  по уравнению состояния, полученного методом молекулярной динамики [31]; правые - по значениям  $Lg(f/P)$  ( $f(P,T)$ - летучесть), представленных в [32] в виде графиков от приведенных давлений и температур в диапазонах  $P_r \leq 2000$ ,  $T_r = 1-12$ . Критические параметры метана, используемые в расчетах:  $P_k = 4,63 \text{ МПа}$ ,  $T_k = 190,6 \text{ К}$ ,  $V_k = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$  [33]

Таблица 1

Метан.  $G(P,T)-G^{\circ}(T)$ , кДж/моль

T, К	500	1000	1500	2000
P, ГПа				
2	96-94	140-139	185-184	230-229
3	122-114	167-159	212-205	258-251
4	147-134	193-179	238-226	285-273
5	170-154	218-199	263-247	311-295
6	193-173	242-218	287-267	336-316
7	215-195	265-237	310-287	360-337
8	237-210	287-255	332-306	383-357
9	258-227	309-272	354-324	406-376
10	278-243	330-288	375-341	428-394

**НАФТАЛИН.** Значения  $G-G^\circ$  для нафталина определялись: при  $T=300\text{K}$ ,  $P \leq 4,5\text{ГПа}$  по экспериментальным данным [34]; при более высоких давлениях  $4,5 \leq P \leq 10\text{ГПа}$  ( $T=300\text{K}$ ) по экстраполированному уравнению состояния Берча-Мурнагана  $B=6,73\text{ГПа}$ ,  $B'=7,133$  [34]. При температуре  $T=2000\text{K}$  расчет  $G-G^\circ$  производился на основе закона соответственных состояний. Базовым веществом являлся метан. При вычислениях использовались цифры Таблицы I, приведенные слева.

Вычисления  $G(P,T)-G^\circ(T)$  в интервале температур 300-2000K произведено по соотношению  $Z(T)=Z(300)+(T-300) \times [Z(2000)-Z(300)]/1700$ , где  $Z(T)=G(P,T)-G^\circ(T)$ . Критические параметры нафталина:  $P_k=4,06\text{МПа}$ ,  $T_k=748,4\text{K}$ ,  $V_k=410\text{см}^3/\text{моль}$  [33].

Таблица 2

Нафталин.  $G(P,T)-G^\circ(T)$ , кДж/моль

T, K	300	500	1000	1500	2000
P, ГПа					
2	204	221	263	306	348
3	297	314	357	399	442
4	387	404	446	489	531
5	474	490	532	573	614
6	560	576	616	657	697
7	643	659	698	737	776
8	726	741	779	817	855
9	807	822	858	894	931
10	886	901	937	973	1010

1. Дерягин Б.В., Спицын Б.В. А.с. 339134 СССР. 1980. №17.С.123.(прип.от1956г.)
2. Eversole W.G. Synthesis of diamond.//US Pat.#3030187, 3030188, cl. 23 - 209.1.1962 (fil.1958).
3. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Варшавская И.Г., Семенова - Тянь-Шанская А.С.// Кристаллизация алмаза. М.: Наука. 1984.136 с.
4. Федосеев Д.В., Варнин В.П., Дерягин Б.В. Об эпитаксиальном наращивании алмаза из газа.// Докл. АН СССР.1994. 274. '1.100-102
5. Wentorf R.N. Behavior of some carbonaceous materials at very high pres-

tures and high temperatures.// J. Phys. Chem. 1965.V.69.P. 3063-3069.

6. Яковлев Е.Н., Воронов О.А.. Алмазы из углеводов.// Научн.-техн. реф. Сб. "Алмазы и сверхтвердые материалы". 1982. №7. 1-2, М.,НИИМАШ.

7. Яковлев Е.Н., Воронов О.А., А.В. Рахманина А.В. Синтез алмазов из углеводов.// Сверхтвердые материалы,1984, №4, 8-11

8. Серебряная Н.Р., Лосев В.Г. , Воронов О.А. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных из углеводов.// Кристаллография.1985 Т.30. № 5. 1026-1027

9. Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В. . Поликристаллические агрегаты , полученные с применением углеводов.// Сверхтвердые материалы.1987. №2 3-5.

10. Воронов О.А., Рахманина А.В. Кинетика карбонизации нафталина под давлением 8 ГПа. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. №7 . 1408-1413.

11. Воронов О.А., Гаврилов В.В., Жулин В.М.и др. Термические превращения углеводов при высоких давлениях.// Докл. АН СССР.1994. Т.274. №1.100-102

12. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Ревин О.Г. Кинетика начальной стадии пиролитического превращения нафталина при высоких давлениях.// ЖФХ. 1996.Т.70. №6.1012-1015.

13. Яковлев Е.Н., Воронов О.А.. Влияние концентрации водорода на рост графита и алмаза из метана.// ЖФХ/ 1994. Т.68. '1. 148-151.

14. Yakovlev E.N. Thermodynamics of Graphite, Diamond, Fullerite C<sub>60</sub> Creation at High Pressure in an Open for Hydrogen System. Methane as Species. P<5. GPa, 300 K <T<1000 K.// The Review of High Pressure Science and Technology. 1998. Vol.7. Japan

15. Voronov O.A., Rachmanina A.V., Yakovlev E.N. High-purity diamond layers growing on the diamond substratum by using hydrocarbon decomposition reaction under high pressure.// Proceeding of the Fifth Int. Symp. on DIAMOND MATERIALS. Electrochem. Soc. Proc. Vol. 97-32, 20-25 ,Pennington, NJ, USA .

16. Рахманина А.В., Яковлев Е.Н.. Экспериментальное моделирование природного синтеза поликристаллов алмаза.// Геохимия. 1999. №7. 763-767.

17. Давыдов В.А., М.И.Ермец, О.Г. Ревин, В.В. Стружкин. Спектры примесного поглощения и энергии активации проводимости синтетических алмазов р - типа. // Сверхтв. матер.1990. №2. 8-13.

18. Сурис А.А. Термодинамика высокотемпературных процессов. М. :Металлургия, 1985. 565 с.

19. Рахманина А.В. Образование алмаза из углеводов при высоких

статических давлениях. Канд.диссертация.1992. ИФВД РАН.

20. *Верещагин Л.Ф., Хвостанцев Л.Г., Новиков А.П.* Устройство для создания высокого давления.// Верещагин Л.Ф. Избранные труды. Избранные труды. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. М.: Наука. 1982, с.10-12.

21. *Niedbalska A., Szymanski A.* in " Proceedings of the 25 th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group", Potsdam, August 1987 ( Acad. Wissenschaften DDR. Potsdamm.1987) p.34.

22. *Niedbalska A.*, High Press. Res.5 (1990) 708

23. *Niedbalska A., A. Szymanski, S.A. Zelewki* in "Science and technology of new diamond ", ed. by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa ( KTK Scientific Publishers. Tokyo. 1990) p.229

24. *Brennan C.J. and S.L Mccollum* in "New diamond science and technology", ed. By R Messier, J.T. Glass, J.E. Butler, R.Roy ( Mat.Research Society, Pittsburgh, PA, 1991 ) p. 117 .

25. *Onodera A., K.Terashima, T. Urushihara, K. Suito.* High pressure synthesis of diamond from phenolic resin.// J. Mater. Science.1997.V. 32.P. 4309-4318.

26. *Onodera A.and Suito K.* Synthesis of Diamond from Carbonaceous Materials.// Science and Technology of High Pressure.Proceed. of AIRAPT - 17, ed.by M. H. Manghnani, W.J. Nellis and M.F. Nicol . pp. 875-880. Universities Press. Hyderabad. India, 2000.

27. *Куликова Л.Ф., Шалимов М. Д., Слесарев В.Н., и др.* Синтез алмаза в системах графит-- гидриды металлов.// Сверхтвердые материалы.1988. №1. 3-4

28. *Дигонский В.В., Дигонский С.В.* Закономерности образования алмаза. Санкт-Петербург.: Недра.,1992. 223с.

29. *Шалимов М.Д., Р.Н. Зиганшина, М.В. Астахов.* Влияние водорода на условия образования алмаза в области высоких давлений и температур// Известия ВУЗ, "Черная металлургия", 1993. №3. 1-5.

30. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред . В.П. Глушко , А.В.Гуревича, Г.А. Хачкурузова и др. М.:Изд-во АН СССР. 1978

31. *Belonoshko A., Saxena S.K.*// Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991.v.55. P.3191

32. *Циклис Д.С.* Плотные газы.М.Химия.1977.163с.

33. Физические величины .Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З Мейлихова. М.Энергоатомиздат. 1991г.

34. *Vaidya V., Kennedy G. J.*// Chem. Phys. 1971.V.55.#3.P. 987-992 .

# ГАЗОНАСЫЩЕННОСТЬ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ ВОДЫ

*Г.И. Крылова, В.А. Крейсберг, А.А. Митрофанов,  
В.Н. Астафьев*

## Введение

Материалы по газосодержанию или газонасыщенности (ГН) кварценосных образований используются как в работах по проблемам минерагении, так и при определении технологических достоинств сырья, поскольку при прочих равных требованиях [24,25] снижение ГН повышает потребительскую значимость кварца. В первом аспекте важно выяснение особенностей флюидных режимов и установление роли термобарогеохимических критериев при прогнозно-оценочных исследованиях или при разбраковке объектов по их промышленной принадлежности. Во втором – соответствующие данные служат обоснованием к технологической типизации сырья и разработке рекомендаций по способам его передела.

Газовые или летучие примеси, способные к миграции или возгонке, являются неотъемлемой составляющей частью кварцевого сырья [1,10, 17,24,25]. Они, в основном, связаны с включениями минералообразующих сред (ВМОС), чаще – в виде газовой-жидких включений (ГЖВ), заключенных в объеме кварцевых зерен, а большинство – в залечивающих их трещинах, в межзерновом пространстве, в разного рода деформационных неоднородностях – дефектах кварцевых индивидов [3,4,6,15,16,20,23,27]. За счет высокой сорбционной способности кварца в заметных количествах наблюдаются вещества, адсорбированные поверхностями зерен или расколов по ним, включая нахождение в микротрещинах т.н. капиллярной воды. Особая роль (хотя в количественном соотношении и очень небольшая) принадлежит компонентам, входящим в структурные каналы или связанным с каркасом решетки, которые могут образовывать своеобразные кластеры [28,31]. Среди всего разнообразия летучих, присутствующих в кварцевом сырье, главное место занимает вода [1,6,9,18,20,27] как ведущий индикатор-

ный компонент его ГН.

Для решения многоплановых задач геологического и технологического направлений применяются комплексы разнообразных аналитических методов [4,6,14,19,20,26]. В предлагаемой статье мы ограничиваемся рассмотрением предельных значений газосодержания и сравнительной оценкой материалов по его водной части. Опорными методами анализов для этого выбраны газовохромографический (ГХА) и масс-спектрометрический (М-СА), т.к. они обеспечивают достаточно надежные количественные результаты [1,8,15,18]. Привлекается также большой объем различных сведений о минералопетрографических характеристиках и относительной прозрачности кварцев, выражаемых через коэффициенты светопропускания ( $K_{СП}$ ) [17,24,25]. Последние в кварцевой отрасли признаны наиболее оперативными показателями сертификации сырья, давая общее представление о степени насыщенности его ВМОС, дефектами роста или за счет наложенных изменений.

Выполнение представляемой работы оказалось возможным благодаря накоплению многоаспектных сведений петролого-геохимического плана по главным кварцевым провинциям и районам в масштабе СНГ. Они позволили выявить ряд феноменологических характеристик у кварцев разного генезиса и понять различия их технологических свойств. Интерес к ГН кварцев связан с тем, что этот показатель необходимо вводить в ТУ на сырье разного назначения. Он уже рекомендован [25], но еще не узаконен и требует обсуждения. Кроме того, полезно провести сравнительный анализ разнообразных сведений наряду с оценкой правомерности сопоставления результатов применяющихся методов изучения газосодержания основных типов нерудных кварцев. Вместе с тем немаловажно иметь представление об обеспечении оперативности получения анализов и о затратах на них, понимая, что М-СА гораздо более трудоемки и почти на порядок дороже, чем ГХА.

Задачами представляемой работы мы считаем: 1 – дать обзор накопленных сведений по ГН ведущих разновидностей кварцевого сырья, преимущественно плавочного и варочно-шихтового назначения; 2

– сопоставить данные по определениям содержаний воды в летучей фазе нерудных кварцев разного генезиса; 3 – сравнить результаты газохроматографического и масс-спектрометрического методов изучения ГН; 4 – наметить пределы отличий между объектами, различающимися по качеству сырья; 5 – обсудить возможности применения данных о ГН и внесения их в технические условия (ТУ) на природное сырье.

### **Краткие сведения о физико-химических параметрах генезиса кварценосных объектов**

Кварцевое сырье относится к нерудным (неметаллоносным) полезным ископаемым с широким спектром областей использования [2,24,25]. Особо дефицитным является кварц, пригодный для плавки технических стекол. В нем жестко лимитируются химический состав и газосодержание или ГН [25]. В кварцах прочего назначения (на варку стекол и керамики, на шихту для синтеза монокристаллов и проч.) допускаются как более высокая ГН, так и значительные разбросы по вещественному составу.

Генетически кварцевое сырье разнородно. В преобладающем большинстве это – жильные метаморфогенно-гидротермальные образования, среди которых в отдельных хрусталеносных районах промышленное значение приобретают кристаллы горного хрусталя плавочного типа. Используются также массивные скопления кварцев пневматолито-гидротермального и метаморфогенного генезиса из пегматитов и силекситов, иногда – породообразующий кварц из метасоматически перекристаллизованных кварцитов. В некотором объеме для наплава стекол идут синтезированные монокристаллы или мелкокристаллический кварц, а также аморфный кремнезем [2,3,17,24,25]. Наше внимание здесь сосредоточено на природном сырье, условия минерогенеза которого различались по многим параметрам, отражаемым и особенностями флюидных режимов [2,3,11,30]. Последние же, как известно, изучаются с применением методов термобарогеохимии [4,6,14,19,20,26], что постоянно использовалось и при прогнозно-оценочных исследованиях в кварценосных регионах. К настоящему

времени накоплены обширные сведения о специфике флюидных режимов и зависимости от них качества сырья [10-13,30 и др.].

Имеются ряд детальных классификаций сырья на основе формационно-генетического анализа кварцнесущих пород [2,17 и др.]. Однако если ориентироваться на масштабы их развития, то промышленное значение многих из них минимальное или вообще проблематично. Применительно к тематике данной работы и с учетом технологических свойств кварцевого сырья целесообразно выделить следующие основные геолого-промышленные типы:

1 - кварцево-жильные тела, сложенные в основной массе крупно- (до гиганто-) зернистым кварцем, в разной мере преобразованным за счет динамометаморфизма или наложенных изменений в связи с развитием хрусталеносных стадий или прочего диагенеза;

2 – жилы или скопления кварцев средне-, мелко (до тонко-) зернистого сложения, большей частью – однородных по текстурно-структурным параметрам, создающих массивный облик соответствующих образований, часть которых относится к силекситам. Считается [2,3,17,24 и др.], что однороднозернистый кварц этого типа – результат процессов грануляции или рекристаллизации, хотя, конечно, нельзя исключать и факты его изначально грануломорфного сложения, по крайней мере – у силекситов;

3 – кварцевые массы как составляющие порообразующие компоненты некоторых пегматитов или метасоматических пород [17,24]. В частности, современным эталоном высококачественного плавочного сырья служит кварц из плагипегматитов США, которые представляют собой переходную разность слюдяно-керамического подтипа [13];

4 – порообразующий кварц особо чистых по минералогическим показателям кварцитов, за счет метасоматической перекристаллизации которых локально формируются зоны или блоки, где сырье может приобретать высокую стерильность своего химического состава. Примером пока можно назвать лишь т.н. «суперкварциты» из В.Саяна, тогда как прочие кварциты используются обычно в качестве недефицитных материалов и в нашей работе не рассматриваются.

Совершенно очевидно, что типоморфные свойства кварцев в выделенных подразделениях сырья значительно различаются. Это зависит от РТХ-условий их генезиса, контролировавших общую концентрацию или минерализованность кварцобразующих растворов и скорости роста (кристаллизации) кварцевых индивидов, характер наложенных последующих процессов, включая экзогенные (нахождение в корях выветривания, в зонах дренажа) [3,15,19,27,30 и др.]. В общем плане отметим, что нерудное кварцевое сырье из жил, силекситов, пегматитов является продуктом сиалитизации земной коры. Рассматривая условия их формирования с точки зрения синергетических моделей необходимо признать приоритетную роль в этом процесса метаморфизма или ультраметаморфизма. Не имея здесь цели останавливаться на вопросах генезиса, мы ограничиваемся констатацией своей точки зрения на отнесение жил к образованиям метаморфогенно-гидротермального генезиса, плагиопегматитов и силекситов – метаморфогенного, суперкварцитов – как метасоматитов по метатерригенно-хемогенным породам.

Выделяя в общую группу крупнозернистые кварцы (к/з ж.кв.), нам хотелось подчеркнуть, что они среди жильных образований являются одними из самых низкотемпературных и низкобарических: диапазон условий их формирования примерно 330-450°C и 1,5-4,5 (6?) кбар. Кварцы же из тел равномерно-мелко (или средне-) зернистого сложения, как правило, с существенно более высокопараметрическими условиями генезиса:  $T \sim 480-550^\circ\text{C}$  и  $P \sim 4,5-8$  (9?) кбар. Для слюдяно-керамических плагиопегматитов  $TP$  составляли порядка 550-650°C и 5,5-6 (8?) кбар [13], для восточносаянских суперкварцитов они не превышали 400-410°C и  $\sim 2,5$  кбар. Добавим к этому, что температурная и барическая градации рассматриваемых нами кварцев близки к условиям метаморфизма вмещающих соответствующие образования комплексов. Последние отражают максимальные значения РТ-условий генезиса, на фоне которых со своей стадийностью и вариациями параметров генезиса шло становление кварцнесущих пород. В эндогенном цикле ряда районов соответствующие процессы завершались стадией хрусталеобразования с параметрами роста кристаллов горного хруста-

ля (Гх) 220-350°C и 0,1-0,7 кбар [2,3,11 и др.].

Относительно флюидных режимов, как главной причины, обуславливающей валовую ГН и компонентный состав летучей фазы кварцев, обзорные материалы имеются в [10-13,30 и др.]. Главной особенностью флюидизации метаморфогенно-гидротермальных образований необходимо признать относительно невысокие концентрации растворов по сравнению, например, со многими рудными гидротермальными жилами. Однако каждый кварценосный район отличается от других достаточно явными специфическими признаками своих условий минерагенеза.

На Приполярном Урале объекты с крупнозернистым жильным кварцем формировались в условиях малых глубин. Для них были характерны особая нестабильность физико-химических параметров минералообразования, разбавленность растворов с пониженными углекислотностью, хлоридностью и фугитивностью серы. Все это способствовало резким пространственно-временным вариациям составов флюидных фаз, высоким скоростям кристаллизации жильных кварцев и роста кристаллов горного хрусталя, а также общей сильной разнообразной дефектности у тех и других. Там преобладают в разной мере, но в целом – значительно замутненные из-за обилия ГЖВ кварцы, среди которых есть и с высокой степенью прозрачности: из околосредовых агрегатов или из жил, локализованных в зонах тектонического смятия, где за счет повышенных давлений кварц перекристаллизовывался и приобретал т.н. «стекловидный» облик. Последний мы классифицируем как динамометаморфизованный и именно он, имея низкую ГН, является наиболее высокосортным плавочным сырьем. Довольно прозрачный околосредовый кварц (ОГК) генетически иной, поскольку он – результат перекристаллизации в стадию формирования хрусталеносных гнезд, при пониженных РТ-параметрах, что позволяло ему консервировать много крупных ГЖВ, создававших значительную ГН таких кварцев.

Крупнозернистые жильные кварцы Южного Урала, по сути, - генетические аналоги приполярноуральских. Различия улавливаются лишь по фоновой более высокой хлоридности и углекислотности

флюидных режимов у южноуральских. Это установлено на основании многочисленных анализов микрохимии водных вытяжек, наблюдением непосредственно ВМОС-ГЖВ и путем применения теории фазового соответствия при изучении сопровождающих кварцевые образования минеральных парагенезисов.

Находящиеся в поле нашего зрения известные объекты с мелко- или среднезернистыми гранулированными кварцами (ГрК) детально описаны в [2,3,12]. По сравнению с вышеупомянутыми они – более высокотемпературные образования, формировавшиеся из относительно более концентрированных флюидных систем, иногда – при повышенной углекислотности, например, жилы Патомского нагорья. Но сохраняющиеся ВМОС в ГрК локализованы преимущественно в трещинах или по границам зерен, везде с преобладанием вторичных ГЖВ.

Изучавшиеся нами плагиопегматиты США необходимо выделить как сырье комплексного значения, т.к. из них используются еще мусковит и полевой шпат. Условия их генезиса можно охарактеризовать по признакам невысокой окисленности флюидов и умеренных  $P_{CO_2}$ . Наблюдение ВМОС в кварцах плагиопегматитов выявило, что там ГЖВ, в основном, вторичные, мелкие и в целом их немного [13]. Напротив, в восточносибирских кварцитах ГЖВ весьма обильны, они – высококонцентрированные, с углеродсодержащими соединениями, очевидно, за счет расположения этих пород среди углеродистых разностей и в составе толщ с мраморизованными доломитами.

Ограничиваясь столь общими сведениями по характеристикам рассматриваемых далее объектов кварцевого сырья, мы оставляем за рамками статьи информацию об эволюции флюидных режимов в каждом кварценосном регионе, трансформации флюидных фаз в связи с эрозионными срезами месторождений и в зависимости от структурно-морфологических особенностей конкретных образований [10,11 и др.]. Эти вопросы с разной степенью детальности, конечно, прорабатывались при проведении прогнозных НИР силами ВНИИСИМС и других научных учреждений. Здесь принципиально важно отметить, что наложение разных стадий преобразований создает особую неоднородность кварцевого сырья. Это бывает видно не только по отдельным

разобщенным телам, но и в пределах единичных кварцевых индивидов. Соответственно, на месторождениях, особенно – с  $k/z$  ж.кв, нельзя выделить четкие границы по сортам сырья, т.к. они как бы – скользящие, перекрывающиеся в некоторых интервалах  $K_{СП}$  и других показателей качества [25]. Понимая данные факты, не следует ожидать контрастности и в значениях ГН, т.к. любая новая навеска проб может отражать несколько иные сочетания ГЖВ, чем предыдущая. Однако генерализованные тенденции вариаций значений ГН и компонентного состава ВМОС для каждого региона существуют как закономерная черта специфики их геодинамической истории и сопряженной с ней флюидодинамики [11,14,21,26,30].

### **Методическое и фактурное обеспечение проведенных исследований**

Показатель ГН сложен тем, что он зависит от весьма разных причин: а) от генетических, контролировавших фоновые флюидные режимы отдельных территорий; б) структурно-тектонических условий формирования месторождений, включая особенности морфологии у отдельных продуктивных тел; в) размеров индивидов кварца, их специфической дефектности, степени структурного совершенства, интенсивности вторичных изменений и т.д. Большое значение имеют и такие свойства, как гранулометрический состав или размерность анализируемых фракций проб и даже способ их подготовки, что отмечается в работах [6,7,14,17,29 и др.].

Необходимость иметь количественные взаимопроверяемые данные обязала нас выбрать опорными методами ГХА и М-СА. Кроме того, учитывается ряд косвенных показателей ГН:  $K_{СП}$ , ППП (потерь при прокаливании), данных декрептофонического термозвукового и вакуумно-декрептофонического (ВДА) анализов. Методики их применения освещены в [2,17,19,21,24-26].

Данные ГХА накоплены за период с 1987 по 2002 гг. Анализы осуществлялись с использованием серийных (Хром 4 и 41, ЛХМ – 80 МД) хроматографов, в качестве сорбентов выделяющихся (в процессе прокаливания кварцевых проб) газов применялись полисорб-1, япон-

ский «Поропак-О», цеолит СаА и активированный уголь марки СКТ, а газоносителем был гелий. Относительные ошибки определения общей ГН не выходили за пределы 20%, ошибки измерений по отдельным компонентам – 2-5%. Необходимо учитывать также возможности расхождений данных различных лабораторий: ДВ НЦ РАН (г. Владивосток), под руководством В.В.Малахова, 1989-91 г.г., методика описана в [18]), МГРИ или ныне – МГТА (г.Москва, аналитики Е.В.Ионкина, К.Н.Худодян и др. [21], 1988-1992 г.г.) и ГЕОХИ РАН (г.Москва, исполнитель- В.Н.Салазкин [19], 1999-2002 г.г.). ГХА в ДВ НЦ делались на 6 компонентов –  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  при 600 и 1100°C, во МГРИ – по упрощенному – на 4 компонента варианту (без данных на  $CO$  и  $H_2$ ) при 600 и 800°C, в ГЕОХИ – только при 600°C на 5 газов (без  $H_2$ ). Для сравнительной оценки данных по 2-3 пробы из каждой серии дублировались в других лабораториях. Расхождения результатов по контрольным пробам не превышали  $\pm 30\%$  отн., что позволяет считать точность анализов удовлетворительной для природных кварцев. Из сохранившихся дубликатов проб проведенного в 1989г. ГХА в ДВ НЦ было выполнено 3 контрольных анализа М-СА. Сравнение валовой ГН и содержаний воды на интервал 600°C по обоим видам анализов дало почти идентичные результаты: средние расхождения оказались 20 - 40%, что объясняется фракционными различиями проб.

Весь объем данных М-СА выполнялся в МГУ под контролем М.Н.Данчевской и В.А.Крейсберга на одном и том же масс-спектрометре МИ-1311 с безмасляной системой откачки. Средняя ошибка определения количеств выделяющихся примесей составляла 5%, чувствительность метода –  $10^{-8}$  масс.%, с возможностью идентификации от 18 до 32 соединений. Сущность методики исследования газовых примесей при М-СА заключается в количественном анализе потоков веществ, выделяющихся в высокий вакуум ( $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  торр) при прогреве образцов до 1400°C в ступенчатом (с 40-минутной выдержкой на каждом интервале через 200°) режиме нагрева. Содержание летучих примесей определяется путем интегрирования кинетических зависимостей ионных токов с использованием экспериментально определенных коэффициентов чувствительности для разных веществ.

Учитывая многофункциональное назначение данных М-СА [1,8], до его проведения превентивно предпринимался микроскопический дисперсионный анализ фракционного состава кварцевой крупки, что затем использовалось для расчета коэффициентов диффузии газов из кварцев, в частности – воды. Учет соотношений размерности зерен в каждой пробе особенно важен для изучения вопросов кинетики газо-выделения. Но, кроме того, он нам показал, что несмотря на то, что гранулометрически концентраты проб (весом в 2 г) были в пределах стандарта (-0,4, - 0,5 + 0,1 мм), реальная среднестатистическая размерность зерен по каждой навеске варьировала весьма значительно: в усредненных на пробу размерах частиц от  $\leq 200$  до 450 мкм и в размерах площадей их идеализированной поверхности от  $\sim 150$  до  $> 250$  см<sup>2</sup>/г. Объясняется это тем, что генетически разные кварцы измельчаются по-разному из-за их различий по прочности и вязкости [3,17,23]. Очевидно, следует считаться и с такими фактами, когда оценивается и, тем более, сравнивается количество газо-выделения при проведении анализов из разных навесок проб, что неизбежно в любой практической деятельности.

Предваряло М-СА вакуумирование в течение суток каждой пробы в ампуле из отожженного кварцевого стекла. Это позволяло удалить все слабо связанные, прежде всего – физически адсорбированные на поверхности примеси до начала масс-спектрометрического отжига. Дальнейшее изучение количественных содержаний летучих примесей и их видовой состав фиксировались через каждые 200<sup>0</sup>С, а соответствующие суммарные данные на 600<sup>0</sup>С и 1400<sup>0</sup>С мы и используем в настоящей работе.

Особым достоинством М-СА является возможность определять полную ГН кварцев и дифференцировать большое число содержащихся в них примесных газов. Но необходимо учитывать, что при высоких температурах происходит уже окислительный крекинг и выявляемые тогда соотношения компонентов не могут соответствовать исходным. Очень резко это проявляется, например, по отношению СО/СО<sub>2</sub>. Когда ряд однотипных проб приполярноуральских жильных кварцев мы смогли продублировать, то были, получены такие результаты: по ГХА

(25 проб) оно составляло 0,2-0,35, тогда как по М-СА - ~1-1,4 (22 пробы). Подобные сравнения по другим объектам сделать не удается, т.к. основная часть наших анализов ГХА выполнена по методике МГРИ (МГГА), когда СО не определялась. В этой связи мы посчитали целесообразным ограничить круг рассматриваемых в этой статье вопросов только касающимися валовых значений ГН при 600°C ( $\Sigma \text{ГН}_{600}^{\circ}$ ) и 1400°C ( $\Sigma \text{ГН}_{1400}^{\circ}$ ) и содержаний в ней воды.

Заметим, что данные до 600°C общепризнанно считать «низкотемпературными» или показателями, относящимися к процессу деструкции ВМОС или ГЖВ и возгонке, в основном, находящихся в них или в адсорбированном состоянии компонентов. При более высоких температурах диффузные процессы связываются уже с молекулярно-дисперсными компонентами из объема зерен кварца, т.е., главным образом, структурных примесей с некоторой долей тех, что еще могут содержаться в микровакуолях [1,8,9]. По этому принципу (на основании только данных по воде) рекомендовано [25] при сертификации сырья проводить учет выхода воды до 600°C и после – т.н. высокотемпературной. Пределы для природного плавочного сырья на содержание высокотемпературной воды предлагались от ~ 40 до 150 ppm ( $\text{п} \cdot 10^{-4}\%$ ), а еще более высокие ее значения допускаются лишь в сырье, используемом на варку стекол или на керамику [25].

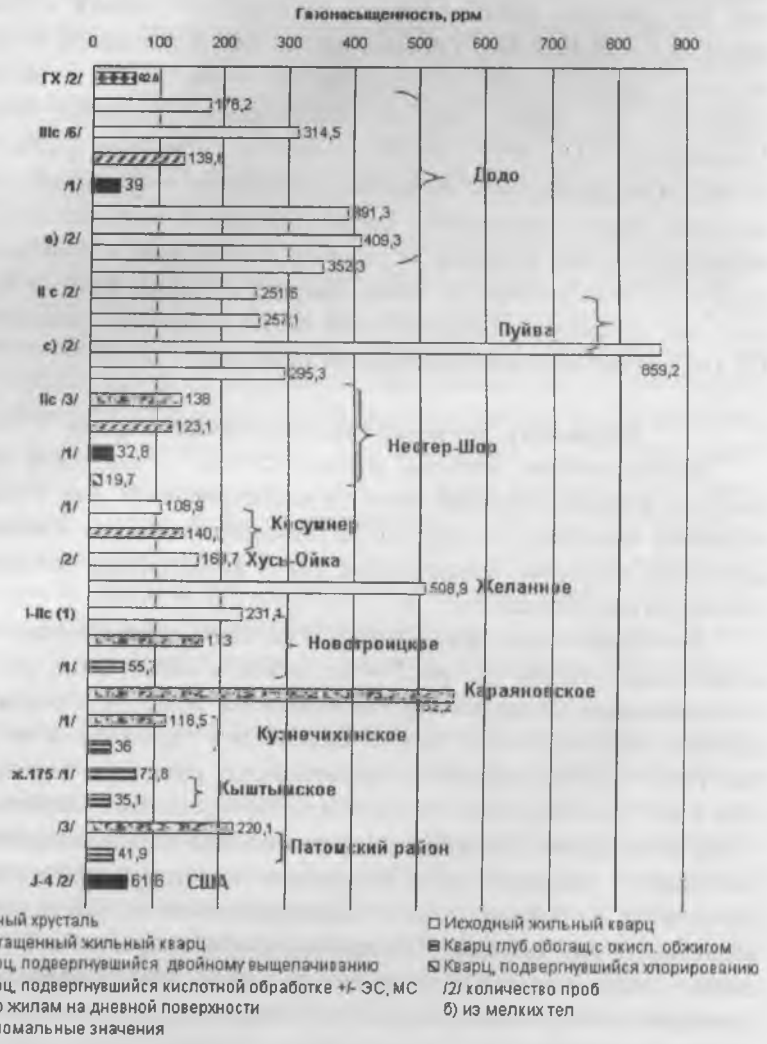
Статус ВНИИСИМС как ведущей научной организации в кварцевой отрасли позволял в процессе выполнения специализированных научно-исследовательских работ (НИР) накопить разнообразные опорные материалы петролого- и минералого-геохимического плана по многим кварцевым объектам. К настоящему времени у нас имеется уже около 240 анализов, выполненных методом газовой хроматографии, 63 – масс-спектрометрических, несколько тысяч по  $K_{\text{сп}}$ , около 400 – на нпп, до 600 – микрохимии водных вытяжек и т.д. Часть сведений заимствована из отчетов по НИР ВНИИСИМСа, из докладов на ведомственных совещаниях, из работ [1,3,7,17] и некоторых неиздававшихся документов. Большая база – порядка 200 данных М-СА - имеется в распоряжении завода ЭЛВАКС (г. Сходня Моск. обл.), которые для нас оказались недоступными. Но там основная часть результа-

тов М-СА относится к обогащавшемуся сырью, т.к. предназначались они для решения технологических проблем обогащения и плавок кварцевых концентратов. Собственные же М-СА мы имеем и по исходному сырью, которое изучали при выполнении НИР по заданию Комитета по нефти, газу и минеральным ресурсам Ханты-Мансийского АО в 1997-2001 гг., единичные в обменном порядке получены и от других (ЗАО «Севзото», «Кварцевые технологии») организаций. Прямое знакомство с рассматриваемыми далее объектами и непосредственный контроль за отбором, подготовкой и проведением комплекса исследований по пробам кварцев из разных районов позволили нам осуществить сравнительный анализ и осветить относительно ГН кварцев ряд вопросов прикладного характера.

### **Результаты изучения газосодержания кварцев**

Количественные значения валовой  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^0$  в кварцевом сырье наиболее хорошо изученных объектов иллюстрируются рис. 1. На нем отражены значительные разбросы по газосодержанию, как в исходном состоянии кварцевых концентратов, так и после разных методов их обработки или обогащения.

В исходном сырье вариации по ГН особенно резки в группе крупнозернистых кварцев (по рис.1 – все объекты сверху вниз, включая месторождение Караяновское). ГН изменяется в торговом сырье синхронно с замутненностью кварцев: снижается в относительно прозрачных ( $K_{\text{сп}} > 50-70$ ) динамометаморфизованных разностях, но повышается у жил с непрозрачным первичнокристаллизованным кварцем ( $K_{\text{сп}} < 30$ ), чаще других содержащих хрусталеносные гнезда. Повышенные значения ГН оказались у жил, залегающих на дневной поверхности, а аномальные – у некоторых жил, находящихся в зонах постоянной обводненности или дренажа. В отдельных пробах возрастание ГН было связано с присутствием включений карбонатов внутри зерен кварца. Последнее обнаруживается в шлифах и сопровождалось, как правило, увеличением от фоновых значений  $\text{CO}_2$  в  $> 3-10$  раз при температурах анализа до  $\sim 600 - 800^\circ\text{C}$ . Однако в подавляющем большинстве аномальная ГН обусловлена резким повышением содержаний сорбированной и капиллярной воды.



**Рис. 1. Газонасыщенность кварцевого сырья**

Таблица 1

**Пределы количественных значений газонасыщенности  
в разных типах кварцевого сырья**

Группировка проб (количества анализов по Ксп/ГХА/ М-СА)	Усред- ненные Ксп, %	ГН= газонасыщенность, ррт		
		В интервале до 600°С, в т.ч. с кислотной обра- боткой проб – к		Общая ГН до 1400°С по М-СА
		по ГХА	по М-СА	
1	2	3	4	5
<b>Разновидности крупнозернистого жильного кварца и кристаллов горного хру- стала из Приполярноуральского региона</b>				
<b>1. М-ния с сырьем комплексного значения: Додо, Хусь-Ойка(ХО), Нестер-шор (НШ)</b>				
Горный хрусталь сортов:				
I (5/4/1 <sup>к</sup> )	96	28,1	33,9 <sup>к</sup>	58,8 <sup>к</sup>
П (7/4+2 <sup>к</sup> /1)	88	58,5 - 52,8 <sup>к</sup>	44,8	66,8
Ш (1/0/0)	83	78,1		
Жильный кварц сортов:				
высший (3/2+1 <sup>к</sup> /0)	79	33,4 - 17,9 <sup>к</sup>		
I (25/8+13 <sup>к</sup> /2+2 <sup>к</sup> )	70	77,7 - 43,0 <sup>к</sup>	62,0(ХО)45,2 <sup>к</sup>	163,7- 124,8 <sup>к</sup>
ОГК (2/2/0)	64	123,5	(К)	(К)
П (44/11+23 <sup>к</sup> /5+5 <sup>к</sup> )	59	84,1 - 64,0 <sup>к</sup>	80,0- 104,9 <sup>к</sup> 83,6(НШ)	161,4- 176,5 <sup>к</sup> 138,0
П аном. (5/5/0)	56	195,6		
Ш (35/8+20 <sup>к</sup> /3+4 <sup>к</sup> )	43	119,0 - 65,1 <sup>к</sup>	197,5- 157,8 <sup>к</sup> 179,7(НШ) 126,7(ХО)	316,4- 283,8 <sup>к</sup>
Ш аном. (6/6/0)	38	176,1		
Шихтовый (16/6+8 <sup>к</sup> /1+1 <sup>к</sup> )	24-40	237,1- 132,6 <sup>к</sup>	262,8- 237,0 <sup>к</sup>	370,9- 351,1 <sup>к</sup>
Внесортовой, в т.ч.				
а) (9/4/5)	27-42	276,9	229,6	427,7
б) (6/6/0)	24-38	1107,1		
<b>2. Преимущественно хрусталеносные м-ния: Пуйва, Желанное (Жел), Верхний Парнук (ВП)</b>				
Горный хрусталь сорта Пьезо (1/1/0)	92	26,9		
Жильный кварц сортов:				
ОГК (1/1/0)	86	61,5		
П (5/1/4)	68	160,4	152,6	238,3
Ш (2/1/1 <sup>к</sup> )	70	256,7	125,9 <sup>к</sup>	211,5 <sup>к</sup>
Шихтовый (2/2/1)	30-50	412,6	255,1(ВП)	399,3(ВП)
Внесортовой, в т.ч.				
а) (2/0/2)	46-55		524,3	859,2
б) (6/5/1)	28-38	1115,2	363,0(Жел)	508,9(Жел)

Таблица 1(окончание)

Крупнозернистый жильный кварц из месторождений Южного и Среднего Урала				
3. Нехрусталеносные объекты:				
Новотроицкое (НТ), Караяновское (Кар), Пугачевское (Пуг)				
НТ, ж. 2376, 1 (1/1 <sup>*</sup> /0)	77	72,5 <sup>*</sup>		
П (3/2/1 <sup>*</sup> )	72	89,1	80,1 <sup>*</sup>	173,0 <sup>*</sup>
Ш (3/2/1)	56	120,7	152,0	231,2
НТ, ж. 725 (1/1/0)	45	642,7		
Кар., ж.17 (2/2/0)	37	282,2		
ж.11 (3/1/1 <sup>*</sup> )	8-10	900,7	266,8 <sup>*</sup>	522,2 <sup>*</sup>
Пуг., пр.150 (1/1/0)	55	460,0		
Гранулированный средне- и мелкозернистый кварц из жил и силекситов разных регионов				
Уральские месторождения: Кыштымское (Кш), Кузнечихинское (Куз), Ларинское (Л), Светлореченское (Свр)				
Кш, ж. 175 (1/1/0)	72	172,4		
(5/3/2)	65-75	84,5 <sup>*</sup>	50,1 <sup>*</sup>	88,4 <sup>*</sup>
Кш, ж. 101 (1/0/1 <sup>к?</sup> )	67		42,0 <sup>*</sup>	61,3 <sup>*</sup>
Куз., разные ж. (4/4/0)	~ 74	229,6		
ж. 191 (2/1/1 <sup>*</sup> )	78	86,2	56,6 <sup>*</sup>	118,0 <sup>*</sup>
Л, ж. 18,58 (2/0/2 <sup>*</sup> )	~ 67		49,5 <sup>*</sup>	115,2 <sup>*</sup>
Свр., силексит (1/0/1)	~ 30		306,6	583,5
5. Патомские (Пт) объекты				
Пт, ж. 2340,2901 (3/0/3 <sup>*</sup> )	~ 70		161,7 <sup>*</sup>	218,9 <sup>*</sup>
Пт, ж. 2821 (3/2+1 <sup>*</sup> /0)	73-80	110,5- 41,8 <sup>*</sup>		
6. Кольский регион				
Ж. 208 (1/0/1 <sup>*</sup> )	~ 64		144,8 <sup>*</sup>	199,1 <sup>*</sup>
Породообразующие кварцы				
7. Эталонный плавочный кварц из плагиопегматитов США, штат Сев. Каролина				
ЮТА – кварц = I-Q				
I – Q исх (1/1/0)	74	79,2		
I – Q ст. (3/0/1 <sup>*</sup> )	66-77		24,2 <sup>*</sup>	45,9 <sup>*</sup>
8. Кварц из кварцитов Восточных Саян				
“Суперкварцит” БС (ЛБ)	~ 64	51,2 <sup>*</sup>	(17,5 <sup>го</sup> )	(66,7 <sup>го</sup> )

Примечание: для разделов 1 и 2 основные массивы проб относятся к м-ниям Додо и Пуйва (соответственно), прочие помечены аббревиатурами; аномальные пробы (аном.) те, что оказывались за пределами фоновых значений для выделяемых сортов; из внесортных к а) отнесены пробы с вероятным присутствием карбонатов, к б) – из резко обводненных участков; ОГК – околосредовый кварц, перекристаллизованный в хрусталеносный этап; (го) – данные по пробе, проходившей глубокое обогащение.

От более высоких сортов к низким значения ГН увеличиваются в среднем от 1,5 до 3,5 раз (см. рис.1 и табл. 1). Причиной это связано как с общим увеличением ВМОС, так и с тем, что размеры ГЖВ в кварцах, формировавшихся в более высокобарических условиях, бывают мельче. Вторичные же ГЖВ из залеченных трещин в значительной мере удаляются при дроблении и получасовом кипячении в кислотах, что предпринимается при стандартной подготовке проб [24,25]. Все полученные данные позволяют заключить, что в объектах с крупнозернистыми жильными кварцами высококачественное сырье показывает (в округленных значениях для проб с кислотной обработкой)  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  от ~ 30 до 120 ppm и  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  от ~ 70 до 200 ppm. Имеющееся в ряде месторождений кристаллосырье всегда и везде характеризуется гораздо более низкой ГН, чем жильные кварцы. По нашим данным определено, что в Гх  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}\text{С}$  не превышает 70 - 100 ppm.

Для объектов с равномернозернистыми текстурами при среднеили мелкозернистых размерах индивидов кварца общая  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  заметно ниже, чем в неоднородного сложения жилах с крупнозернистыми кварцами. Оставляя для первых общее обозначение как «гранулированные кварцы» (ГрК), подчеркнем, что прямые наблюдения содержащихся в них ВМОС в пластинах, под электронным микроскопом и ряд косвенных методов показывают, что большую долю в ГН создает межзерновая вода и вообще – вторичные ГЖВ [3,8]. В пробах соответствующих ГрК после кислотной обработки  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  чаще всего не превышает 120 ppm, хотя у среднезернистых агрегатов может достигать порядка  $\geq 200$  ppm (см. табл. 1, разделы 5 и 6). У кварца из плагиопегматитов США в пробе, подготовленной вручную в ступке и без кислотной обработки,  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  оказалось не столь уж низкой, но это можно объяснять исключительно преобладанием вторичных ГЖВ и сорбированных компонентов, которые удаляются в процессе начальных стадий обогащения, как это видно уже по пробе I-Qст.

Изменения ГН обогащенных кварцев существенно зависят от разных методов или стадий обогащения (рис.1). Поскольку такие вопросы требуют специального рассмотрения, то мы в этой статье лишь заметим, что в связи с разнообразием сочетаний способов обогащения, вариации по ГН, по особенностям термодесорбции газов и кинетике

выхода отдельных летучих компонентов меняются в зависимости не только от генетических качеств кварцев, но и от применявшихся методов обогащения. У глубокообогащенных (го) проб, проходивших термодробление, высоко температурный ( $> 900 - 1200^{\circ}\text{C}$ ) обжиг, длительное двойное выщелачивание концентрированными растворами кислот или высокотемпературное хлорирование, ГН практически нивелируется во всяких кварцах, достигая при  $1400^{\circ}\text{C}$  всего 30 – 40 ppm. Однако все же первичногенетические особенности сырья и при этом проявляются по кинетике выхода летучих или по их коэффициентам диффузии, особенно изменчивых у воды [1,8,9,15].

В табл. 2 в графе 3 по данным М-СА приведены расчеты соотношений  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  к  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$ . Получается, что уже до  $600^{\circ}\text{C}$  в пробах горного хрусталя выход летучих составляет около 60%. К этим значениям близки данные по кислотнообработанным пробам из жильных крупнозернистых кварцев, где это отношение достигает 57,5%, тогда как в исходном они бывают  $\sim 62-64\%$ , и даже до  $> 70\%$  в особенно высокогазонасыщенных пробах шихтового качества или в случаях поверхностно обводненных жильных тел. Видимо, в крупнозернистых кварцах выход летучих на интервал  $600^{\circ}\text{C}$  в среднем можно принять для оперативных расчетов в  $\sim 57-60\%$  от  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$ . Уточним, что для приполярноуральских кварцев это оказалось в пределах 55-60%, если  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  была до 250 ppm, а если она достигала значений в 320-380 ppm и более, то доля  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  составляла уже 60-70% (с минимумами у кислотнообработанных проб). Для аналогичных южноуральских и объектов с ГрК такие данные есть только по кислотнообработанным пробам, где в к/з ж.кв. отношение  $\text{ГН}_{600}^{\circ}/\text{ГН}_{1400}^{\circ} \sim 46-51\%$ , в ГрК – до 50-53%, в кольских и патомских среднезернистых кварцах – до 73% (!) из жил, залегающих на поверхности. По другим ГрК и I-Q пределы оказались  $\sim 50-53\%$  по всем 7 из них пробам исходного и кислотнообработанного материала. Таким образом проявляются, очевидно, типоморфные черты кварцев разных провинций, когда на ГН влияет не только генезис, но и размерность ГЖВ, а также разнотипно насорбированные компоненты [15], а более всего – вода, которая относительно легко выделяется при температурах до  $600-800^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 2

Относительная газонасыщенность до 600°C и доли содержания воды в летучей фазе кварцев по результатам газохроматографических и масс-спектрометрических анализов

№№ разд. по табл. 1	Группировка проб	Отношения, % ГН <sub>600</sub> /ГН <sub>1400</sub>	% - содержание воды от ΣГН		
			до 600°C по данным		Общей до 1400°C по М-СА
			ГХА	М-СА	
1	2	3	4	5	6
Горный хрусталь и крупнозернистые жильные кварцы					
1.	Горный хрусталь сортов: I II III	57,7 <sup>к</sup> 67,1	77,4 79,4- 76,7 <sup>к</sup> 74,2	82,3 <sup>к</sup> 76,7	51,2 <sup>к</sup> 59,6
	Жильный кварц сортов: высший I ОГК II II аном. III III аном. Шихтовый внесортовой, в т.ч. а) б) Пго(2)	  63,1 - 59,4 <sup>к</sup> 64,2 - 55,6 <sup>к</sup> 70,9 - 67,5 <sup>к</sup> 53,7 13,9го	 75,0- 81,0 <sup>к</sup> 75,3- 87,6 <sup>к</sup> 89,9 84,6- 89,8 <sup>к</sup> 91,2 84,3-86,1 <sup>к</sup> 86,7 81,4- 91,2 <sup>к</sup> 79,6 95,5	  87,7- 85,9 <sup>к</sup> 85,6- 85,8 <sup>к</sup> 92,3-69,1 <sup>к</sup> 82,8 63,8го	  82,0- 76,7 <sup>к</sup> 81,0- 81,1 <sup>к</sup> 83,9- 73,4 <sup>к</sup> 74,8 15,7го
2.	Горный хрусталь пъезо Жильный кварц ОГК II III Шихтовый Внесортовой, в т.ч. а) б)	  64,0 59,5 63,9 61,0 71,3(Жел)	59,5  69,4 91,5 94,0 94,0 95,7	  83,5 81,4 <sup>к</sup> 85,6(ВП) 81,5 98,3	  80,3 79,5 <sup>к</sup> 83,6(ВП) 76,8 96,1

Таблица 2(окончание)

2а.	Горный хрусталь из Бразилии	49,1го		52,5го	41,6го
2б	Синтезированные монокристаллы	50,9 <sup>к</sup>		86,8 <sup>к</sup>	74,9 <sup>к</sup>
3.	НТ, ж.2376, I		95,2 <sup>к</sup>		
	П	46,3 <sup>к</sup>	87,5	72,2 <sup>к</sup>	63,5 <sup>к</sup>
	Ш	66,0	82,9	95,0	92,6
	Кар., ж.17		95,4		
	ж.11	51,1 <sup>к</sup>	99,4	95,5	93,0
	Пуг., пр.150		91,3		
Юж.рудник, ж.7	50,5		98,2	91,6	
ж.7	34,4го		85,4го	80,5го	
Гранулированные средне- и мелкозернистые кварцы					
4.	Кш, ж. 175	53,6го	80,6	89,2го	82,3го
	Кш,	56,7 <sup>к</sup>	84,1 <sup>к</sup>	84,8 <sup>к</sup>	72,5 <sup>к</sup>
	ж.131,170,185,314	68,5 <sup>к</sup>		73,8 <sup>к</sup>	68,5 <sup>к</sup>
	Кш, ж.101		91,4		
	Куз, ж.192,264	48,0	91,6	90,1	86,7
	Куз, ж.191	26,5го			76,2го
	ж.191го	43,0 <sup>к</sup>		94,0 <sup>к</sup>	93,1 <sup>к</sup>
	Л., ж.18,58	52,5		94,6	94,4
	Свр., силексит	45,1 <sup>к</sup>		88,0 <sup>к</sup>	90,1 <sup>к</sup>
Зеленодольская ж.					
5.	Пт., ж.2340,2902	73,9 <sup>к</sup>	69,4-85,5го	43,6 <sup>к</sup>	44,3 <sup>к</sup>
	Пт., ж.2821				
	Пт., ж.2821го(2)	(20,1го)		(67,0го)	(84,2го)
6.	Кольский р-н, ж.208	72,7 <sup>к</sup>		96,5 <sup>к</sup>	95,1 <sup>к</sup>
Породообразующие кварцы					
7.	ЮТА-кварц -I-Кисх		79,2		
	I-Qст	52,7 <sup>к</sup>		77,0 <sup>к</sup>	76,6 <sup>к</sup>
	I-Q <sub>4</sub> (го)	38,5го		70,8го	59,8го
8.	Суперкварцит БС/ЛБ	26,2го	87,3	81,1го	81,3го

Примечание: группировка проб соответствует табл. 1, дополнения с указанием (количества проб) сделаны по работам [1,16], где имеются результаты М-СА для кварцев, проходивших глубокое обогащение (го). Для раздела 8 материалы любезно предоставлялись В.С.Романовым (ЗАО «Кварцевые технологии», г.Иркутск).

Количественные значения по водной фазе летучих приведены в табл. 2. Фактические данные показывают, как мало воды содержится в кристаллах Гх. В них относительно  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  воды бывает от  $\sim 60$  до 80%, а в  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  – не более 60%. Лишь у самых высоких сортов жильных кварцев с исключительно большими  $K_{\text{СП}} (\geq 80)$  до  $600^{\circ}\text{C}$  количества воды могут быть сравнимы с кристаллосырьем. Но в дальнейшем, особенно после  $1000-1200^{\circ}\text{C}$  они все же различаются, т.к. в концентратах проб горного хрусталя воды фактически уже не остается. Обычно в к/з плавочных жильных кварцах в интервале до  $600^{\circ}\text{C}$  воды бывает  $80-85^{\circ}$  от  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$ . В сырье шихтового назначения, а также в кварцах с аномально высокими общими суммами ГН, доля воды при  $600^{\circ}\text{C}$  возрастает до  $> 90-99\%$ , что объясняется присутствием ее в адсорбированной форме, как капиллярной в микротрещинах или в неоднородностях структуры кварцевых зерен. Последнее, кстати, не исключается и для некоторых тел с ГрК. Затем все же доля воды в общей  $\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  оказывается сниженной до гораздо более низких значений – порядка 75-80% и даже еще более заметно пониженной у кислотнообработанных проб. В итоге можно констатировать, что общее содержание воды от  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  в горном хрустале бывает в пределах 40-60%, в крупнозернистых жильных кварцах 74-84%, в гранулированных – 70-85%, в аномально обводненных – до  $> 90\%$ . В породообразующем кварце из плагипегматитов США воды не более 50-75%, в суперкварцитах  $\sim 85\%$ . Для объектов, где среди ГЖВ имеется часть углекислотных (к ним относятся последние, а также ГрК Патомского р-на), доли воды могут снижаться до 44-60%, при соответствующем росте углеродистых компонентов.

Поскольку для технологических целей важны сведения о т.н. высокотемпературной воде ( $> t^{\circ}\text{H}_2\text{O}$ ), то отметим, что ее относительные содержания в приполярноуральском сырье в горном хрустале  $\leq 10\%$ , в жильном кварце в среднем 33-38%, в аномально обводненных пробах  $> 55\%$  от общей суммы воды в анализированных пробах, у к/з ж.кв. из южноуральских объектов  $\sim 47\%$ .

Количественно по высокотемпературной воде результаты анализов выглядят, например, по Приполярному Уралу так:  $> t^{\circ}\text{H}_2\text{O}$  в горном хрустале  $\sim 3$  ppm, в плавочных кварцах – 30-50 ppm, в шихтовых -

> 100 ppm, в аномальных пробах – до 170-200 ppm. В крупнозернистых кварцах разных других регионов пределы  $> t^0\text{H}_2\text{O}$  примерно те же, хотя в Караяновской жиле № 11 зафиксирован максимум в 230 ppm. В ГрК диапазон значений равен 25-60 ppm, что составляет ~ 35-40% от общей воды. Как объекты с повышенной фоновой углекислотностью выделяются Патомские жилы, где  $> t^0\text{H}_2\text{O}$  в среднем 26,6 ppm (3 пробы) или 27,4% от суммарной воды в  $\text{ГН}_{1400}^\circ$ , тогда как в обогащенных (с флотацией !) пробах ее становится > 80%, хотя количество определяется там в близких значениях ~ 22,2 ppm (2 пробы). Но пока неясно: стоит ли считать последние данные фоновыми значениями, т.к. в наличии у нас было всего лишь несколько единичных анализов.

Судя по рис. 1, где видно резкое снижение ГН с применением выщелачивания, хлорирования, отжигов, естественно ожидать и резкое снижение как общей, так и  $> t^0\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, с применением двойного выщелачивания на крупнозернистых кварцах  $> t^0\text{H}_2\text{O}$  в них уменьшается до 14-15 ppm, а после хлорирования – до 2,5-2,6 ppm или более чем в 20 раз. В концентратах термодробленных проб к/з жильных кварцев ее остается всего 12%.

В перспективе представляется возможным с помощью М-СА прояснить масштабы присутствия в кварцах и т.н. структурной воды, что косвенно определялось от 0,1 до 0,26% от общей [15]. По [Grice J.C., 1985] типичными для природных кварцев считается 0,03-0,2 ppm, а исходя из расчета емкости кристаллической решетки кварца воды может быть до 1,5-2,5 ppm. По своим анализам мы получили, что в интервале 1200-1400° остается еще от 7 до 15% воды от общей или до 7-38 ppm и выше 1400°С фиксируется до иногда 0,3-6 ppm. Очевидно, нужно признать, что во многих случаях из микровакуолей вода не выходит почти до температур плавления кварцев ( $1413 \pm 5^\circ\text{C}$ ).

Имея аналитические данные ГХА и М-СА мы впервые делаем попытку сравнить их, что и представлено в табл. 3. Естественно, обработать можно было только параметры, замеренные на 600°С, поскольку в данных всех лабораторий, выполнявших ГХА, они имелись. Но все-таки надо помнить, что анализы М-СА (за исключением 3 проб с п/п №№ 1,11,12) делались из самостоятельных навесок. Данные разных лабораторий мы не указываем дабы не загромоздить представляемые

таблицы. Но заметим, что для ГХА пробы готовились, как правило, механическим дроблением в ступках. При этом в стандартных фракциях всегда преобладают более крупные частицы, нежели в пробах, получаемых из больших масс, пропущенных через дробилки и грохота, а именно такие мы в основном использовали на М-СА. Добавим, методики выполнения ГХА в разных лабораториях отличались по времени выдержки на 600°C: в ДВ НЦ оно составляло 15 мин., в МГРИ и ГЕО-ХИ ~ 10 мин. Кроме того, навески проб в ДВ НЦ брались крупнее, чем везде – до 3-4,5 г. Все это, несомненно, влияло на конечные результаты. Следовательно, полученные сведения можно принимать только как некоторые граничные пределы вариации  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  и долей в ней воды.

По  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  исходные крупнозернистые кварцы (см. №№ 3-10 в табл. 3) относительно меньшие значения показывали по ГХА, за исключением аномальных проб с высокими содержаниями воды (№№ 13-14) и анализов лаборатории ДВ НЦ (№№ 1,11,12). Расхождения обнаруживаются и по другим типам кварцев, где они оказывались с отклонениями в разные значения. Главной причиной мы готовы признать вовлечение проб из новых участков жил, что происходило при повторном отборе проб за годы наших НИР. И вообще для природного сырья такие факты не должны никого удивлять, т.е. разбросы по кварцевому сырью следует признать как реальную данность.

Относительно системно дифференцированными выглядят результаты по содержанию воды в  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$ : ее в горном хрустале не более 80%, в жильных кварцах м-ния Додо – в среднем около 87%, по м-нию Пуйва до ~90%, а в объектах с сильно замутненными кварцами она иногда может достигать и 96-98% (№ 13). По ГрК из Уфалейского района (за исключением одной пробы - № 17) средние значения содержаний воды понижены до 81-84%, в ГрК Патомского района они еще ниже: ~ 70%. В породообразующих кварцах из суперкварцитов доля воды в  $\Sigma\text{ГН}_{600}^{\circ}$  составляет до > 87%, а в I-Q США ближе к 80%. Расхождения в данных по долям воды в ГН, определяемых методами ГХА/МСА оказалось от +0,5 до -12% (в среднем 5-10%), но для Патомских объектов до -35%-50% max.

Таблица 3

## Соотношения данных газохроматографических и масс-спектрометрических анализов кварцев в интервале до 600°C

№№ п.п.	Группировка проб (по номерам жил или объектов)	$\Sigma \text{H}_{600}^{\circ}$ , ppm (к-во анализов)	% $\text{H}_2\text{O}$ от $\Sigma \text{H}_{600}^{\circ}$
1	2	3	4
Горный хрусталь			
1.	6/15	58,7(3) / 33,9	78,9 / 82,4
2.	12/15	33,3(6) / 46,8	78,3 / 76,7
Жильный кварц			
3.	ж. 233-П	42,0(7) / 89,0	83,0 / 87,6
4.	ж. 233-Ш	60,7 / 70,1(2)	93,8 / 87,9
5.	ж. 714	54,7(3) / 251,6(2)	82,8 / 80,7
6.	ж. 786-П	72,0(6) / 97,8(3)	86,2 / 89,1
7.	ж. 786-Ш	83,8(2) / 155,1 <sup>к</sup> (3)	84,4 / 90,6
8.	ж. 699	43,4(9) / 124,9	91,3 / 84,1
9.	ж. 739	147,0 / 202,8	87,1 / 88,5
10.	ж. 88	190,9 / 198,4	84,2 / 80,6
11.	3/33	187,1 / 109,5	86,6 / 85,2
12.	47/34	108,8(2) / 86,7	84,5 / 86,4
13.	ж. 7,19	895,6 / 452,0	96,0 / 98,0
14.	76/32	637,6 / 300,4	87,8 / 88,4
15.	Кш: ж. 303,413/101,131,314	57,7 <sup>к</sup> (2) / 46,8 <sup>к</sup> (3)	86,4 / 81,0
16.	Кш: ж. 175,185/ ж.175	145,2(2) / 42,0 <sup>к</sup>	80,1 / 80,5
17.	Куз: ж. 191	86,2 / 60,5 <sup>к</sup>	91,6 / 84,3
18.	Пт: ж. 2340,2902	95,3(4) / 161,7 <sup>к</sup> (3)	67,2 / 43,6
19.	Пт: ж. 2821	125,7 / 11,9 <sup>го</sup>	71,6 / 61,6
Кварц из плагиогегматитов, (ЮТА – Кварц США, шт. Сев. Каролина)			
20.	США-I-Q	79,2 / 24,2 <sup>к</sup>	83,0 / 77,0
Кварц из суперкварцита, (Восточные Саяны)			
21.	БС, ЛБ	51,2 <sup>к</sup> / 17,5 <sup>го</sup>	87,3 / 81,1

Примечание: числитель – данные по ГХА, знаменатель – по М-СА; количество анализов указано только там, где их более одного; к № 8 дополнительно есть результат ГХА с  $\Sigma \text{H}_{600}^{\circ} = 168,3$  ppm (1), где 95,1%  $\text{H}_2\text{O}$ , но без данных М-СА. №№ 1-12 – м-ние Додо, №№ 13-14 – м-ние Пуйва Приполярный Урал; №№ 15-17 – Уфалейский р-н, Средний Урал; №№ 18-19 – Патомский (Пт) р-н, Сев. Прибайкалье

На примере м-ния Додо можно подчеркнуть факт вероятного влияния вмещающих пород на содержание воды в летучей фазе. Там ее в пробах (№№ 5,8,10) кварца из жил, залегающих в углеродистых (черных) сланцах, оказалось по данным ГХА/М-СА 86,1/81,8%, тогда как в прочих сланцах (7 проб) соответственно 86,5/87,9%. Подобные трансформации флюидных фаз фиксировались и материалами микрохимии водных вытяжек, а также по ассоциациям минералов-примесей, сопровождавших процесс формирования жил.

Достаточно корректные сопоставления данных в 2000 г. мы смогли сделать по выборке из 12 проб природных кварцев, пропущенные на ряд анализов, когда материал проб был, что называется «из одного пакета». В табл. 4 приведены результаты анализов М-СА (на основании которых указаны  $ГН_{1400}$  и  $ГН_{600}$ ), npp (выполненные при 950°C на заводе ЭЛВАКС, там же и  $K_{СП}$ ), ВДА (выполненные при 600°C в ГЕОХИ), а также данные атомной абсорбции (ВНИИСИМС) по содержаниям щелочных и щелочно-земельных элементов-примесей кварцев, которые типичны для минералообразующих растворов. В табл. 4 и на рис. 2 хорошо обозначились различия между кристаллосырьем (включая синтезированные монокристаллы), кварцами плавочного значения (обладающих разной  $ГН$ , уменьшающейся с увеличением  $K_{СП}$  или со степенью динамометраморфической перекристаллизованности) и сырьем шихтового уровня с замутненными при первичной кристаллизации кварцами. Получены и корреляционные зависимости между прямыми и косвенными показателями  $ГН$  для крупнозернистых кварцев и горного хрусталя. Особенно сильные связи выявлены у показателей  $ГН_{1400}^{\circ}$  и  $ГН_{600}^{\circ}$ , ВДА и  $K_{СП}$ . Расчетные значения по  $ГН$  примерно такие (в ppm):  $\Sigma ГН_{1400}^{\circ} = 1,55 \cdot \Sigma ГН_{600}^{\circ} + 29,7$ , что отражено на рис. 2 и чем мы предлагаем пользоваться в практической деятельности. Применяя  $\Sigma ГН_{600}^{\circ}$  по данным ГХА, следует иметь в виду погрешность  $\pm 30\%$ , что установлено по результатам анализов дубликатов проб.

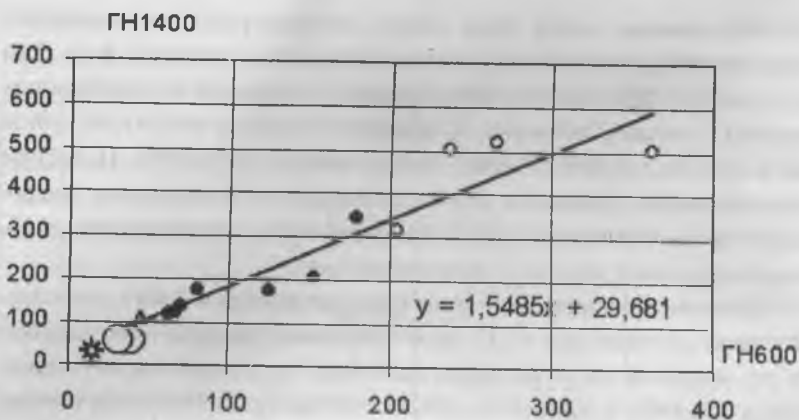


Рис. 2. Соотношения между  $\Sigma ГН_{600}^{\circ}$  и  $\Sigma ГН_{1400}^{\circ}$  для группы крупнозернистых кварцев и кристаллосырья.

○ - хрусталеносный кварц м-ний Полярного Урала и непрозрачный жильный кварц м-ния Караяновское; ● - нехрусталеносный жильный кварц из м-ний Додо, Хусь-Ойка, Нестер-шор; △ - то же, частично гранулированный и катаклазированный пр-ния Косумнер; ○ - горный хрусталь ☆ - ИКК (синтетические монокристаллы);

Таблица 4  
Эталонный массив проб жильного кварца, горного хрусталя и синтезированного ИКК.

№проб	Подг.пр об	КСП	ГН 1400	ГН 600	ППП	ВДА	Na	K	Ca	Mg
Жильный кварц										
Ж233	исх	68			0,041	52,5	4,5	2,5	3	0,6
	кисл	79	203,6	153,6	0,025	16,5	2	0,6	0,5	0,6
	флот	68	135,7	70,1	0,01	32,5	3,5	0,5	0,4	0,3
90/699	исх	64	173	124,9	0,022	26,5	7	4,2	8,3	0,5
	кисл	72				14	4	1,2	1	0,5
490 2-1	исх	49,5	506	237	0,044	51	4,4	3,8	2,8	0,7
	кисл	74				31,5	1,5	1,6	0,6	0,5
ХО-3	исх	75	117,3	62	0,032	38	3,2	6,8	2,3	1,2
	кисл	84				4	1	1,2	0,6	1,2

Таблица 4(окончание)

НШ1/84	исх	35	345,3	179,7	0,018	39,5	6,1	5,4	2,2	0,8
	кисл	50				28	3,1	2,2	0,83	0,4
	флот	64	123,1	67		16	1,5	1,3	0,4	0,3
К	исх	66	108,9	45,2	0,012	14	1,6	7,2	1	1,1
	кисл	71				6	0,8	2,7	0,8	1,1
153/38	исх	51	318,6	206	0,045	50	5,9	7,5	3	1,5
	кисл	62					2,9	1,6	0,5	1,5
Жел-1с	исх	58	509	363	0,03	80	7,6	3,8	2,7	1
	кисл					65	4,8	2,7	1,1	0,4
НТ-2376	исх	72				17	4	1,8	1,8	1,2
	кисл	75	173	80,1	0,018	12,5	1,8	0,9	0,8	0,45
Кар -1	исх	10			0,07	126,5	10	7,1	10	1,3
	кисл	30	522,2	266,7		109,5	2,3	1,3	3,5	1,1
Горный хрусталь										
6/15-ЭПУ	исх	91			0,021	14	2,2	1,8	2,7	1,1
	кисл	93	58,8	33,85		7	0,6	0,7	0,1	0,9
12\15	исх	81	66,8	46,8	0,01	12	3,6	4,4	2	1,2
	кисл	86				8	2,7	2,6	0,75	1,7
Синтезированный монокристалл (оптика)										
ЭСМ	кисл	90	28,3	14	0,037	4	0,9	0,9	0,3	1,3

Примечание. Данные приведены: КСП-%, ГН-ррт, ППП-мас. %, ВДА-усл.ед.

#### Коэффициенты корреляции по эталонной выборке

	КСП	ГН 1400	ГН 600	ППП	ВДА	Na	K	Ca	Mg
КСП	1,00								
ГН 1400	-0,74	1,00							
ГН 600	-0,59	0,94	1,00						
ППП	-0,65	0,61	0,57	1,00					
ВДА	-0,83	0,84	0,81	0,83	1,00				
Na	-0,64	0,44	0,58	0,64	0,65	1,00			
K	-0,45	-0,01	0,00	0,42	0,34	0,53	1,00		
Ca	-0,64	0,25	0,29	0,65	0,63	0,79	0,52	1,00	
Mg	-0,25	0,35	0,37	0,56	0,29	0,16	0,50	0,22	1,00

### Обсуждение результатов и общие выводы

Флуктуации флюидных режимов везде обуславливают существенные разбросы по сочетаниям ВМОС, что создает неоднородную ГН кварцев, распространенных в пределах не только месторождений, но и отдельных тел. Тем не менее, на детально изученных территориях с кварцевым сырьем вполне отчетливо обозначаются пределы разброса параметров ГН промышленных типов кварцев [5,10,12,18,19,22,30 и др.].

На основании данных табл. 1 и рис. 1 можно сделать заключение о большом диапазоне значений ГН в кварцевом сырье. В монокристаллах горного хрусталя ГН – минимальна, хотя и в них, в зависимости от сортности (т.е. от насыщенности ГЖВ и соответствующей замутненности кристаллосырья) ГН может варьировать в 2-3 раза. Полизернистые жильные кварцы по ГН особенно разнообразны из-за первичных генетических факторов и неравномерных проявлений поздних наложенных процессов с многовариантными сочетаниями типов перекристаллизации, в т.ч. с грануляцией и рекристаллизацией, катаклизмом или даже частичной милонитизацией. Дифференцировать более или менее уверенно вклад в ГН от разных факторов весьма непросто. Даже слабо связанную (поверхностную) воду не всегда можно идентифицировать, т.к. разные формы [9,15] ее адсорбции (физическая, химическая, смешанные) сильно влияют на температуры ее выделения из кварцевых концентратов. В целом, дегидроксилирование водной составляющей у разных кварцев идет по-разному. Общее же количество воды определяет и коэффициенты ее диффузии из кварца, связывая их обратной зависимостью [1,9]. На примерах проб с сильно обводненными кварцами (см. кварц м-ний Желанное, Караяновское и др.), когда  $t^{\circ}\text{H}_2\text{O}$  бывает >100-230 ppm, выяснено, что получение качественных стекол из них невозможно. А особые трудности создает вода, растворенная в объеме. Считая таковой ту, что выделяется после  $600^{\circ}\text{C}$ , результирующие полученные данные мы учитываем особо, что и приводим в табл. 5.

Таблица 5

Обобщенные усредненные показатели газонасыщенности  
и водной компоненты в промышленных типах кварцевого сырья

Группы кварцевого сырья	$\Sigma \text{ГН}_{1400}^{\circ}$ , ppm средние (разбросы)	$\text{ГН}_{600}^{\circ}/\text{ГН}_{1400}^{\circ}$ , %%	$>t\text{H}_2\text{O}$		Доли воды в ГН, %%	
			ppm	%% от $\text{ГН}_{1400}^{\circ}$	от $\Sigma \text{ГН}_{1400}^{\circ}$	от $\Sigma \text{ГН}_{600}^{\circ}$
Г <sub>x</sub>	< 70 (50-100)	60	< 5	< 10	40-60	60-80
Ж.кв.к/з	180 (90-250)	55-65	30-70	$\geq 35$	75-85	80-90
ГрК	80-100 (70-120)	50-55	25-40	~ 35	60-80	70-85
-«- а)	>120 (120-240)	>70	50-60	~ 50	80-90	90-95
-«- б)	140-180 (140-200)	~ 75	30-50	< 30	45-60	60-70
I-Q	60-80 (50-120?)	? 55	$\leq 30$	~ 45	~ 50-75	~ 75-80
КСК	? > 120 (нет данных)	? < 30	$\geq 40$	~ 35	> 85	? 90

Примечания: ГрК а) – из аномально обводненных объектов, ГрК б) – из аномальных по повышенной углекислотности флюидов. Знаки (?) относятся к выборкам с весьма ограниченным количеством данных, в частности по породообразующим кварцам из плагипегматитов (I-Q) и суперкварцитов (КСК).

Там усреднены реальные (без аномальных значений) пределы параметров потенциально плавочного сырья. Имея сведения о качестве получаемых из к/з ж. кварцев стекол, есть все основания ограничить  $\Sigma \text{ГН}_{1400}^{\circ}$  до 250 ppm, а пределами  $>t\text{H}_2\text{O}$  в кварцах плавочного назначения считать 60-70 ppm. Те же значения ( $>t\text{H}_2\text{O}$  до -150 ppm), что предложены в ТУ [25], надо полагать, были завышенными, т.к. основывались тогда еще на крайне ограниченных анализах М-СА. Вместе с тем нужно принять к сведению, что в классификационных целях немало важно учитывать показательное отношение  $\text{ГН}_{600}^{\circ}/\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  и долю

воды в  $\text{ГН}_{600}^{\circ}$ . Они дают представление об объемах сорбции, насыщенности кварцев крупными ГЖВ и о динамике выхода газовой фазы. Надо заметить, что эффект выделения летучих за счет ультрамелких [23] ВМОС бывает ощутим до  $1200^{\circ}\text{C}$ . В сырье высокого качества  $\text{ГН}_{600}^{\circ}/\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  не желательно ниже 50%, т.к. иначе выход летучих переносится на интервал  $> 800-1400^{\circ}\text{C}$ . Показателен в этом пример суперкварцитов, у которых указанный характер газовыделения не позволяет осуществлять плавки в стандартных условиях.

Вопросы ГН кварцев требуют, конечно, более системного изучения. В дальнейшем желательно бы ГХА и М-СА увязывать с данными ИКС, ПМР, ЭПР, РЛ, РСА и других методов, что помогло бы продвигаться в теоретических аспектах проблем структурной воды, определения ее позиции и влияния на размеры кристаллической решетки кварца и т.д. Но анализы (в т.ч. и имеющиеся в нашем распоряжении [12,13]) упомянутых методов единичны. Они могут иллюстрировать, в лучшем случае, некоторые свойства совершенных монокристаллов. По поликристаллическим же кварцевым образованиям надежных методик еще нет. При трудно учитываемых сочетаниях дефектности массивных кварцев можно рассчитывать, вероятно, только на выявление тенденций трансформации свойств по их генетически сходным группам, формировавшимся в пределах более или менее конкретных диапазонов РТХ-условий генезиса.

Особое внимание следует уделить вопросам методики анализов кварцев. Это касается, прежде всего, однотипности подготовки проб. Во-первых, важно учитывать гранулометрический состав фракций, используемых на анализы. Мы могли себе позволить сделать дубль всего по одной пробе, взяв на М-СА фракции  $+0,1-0,5$  мм и  $+0,5-0,8$  мм. Результат на более крупной фракции оказался в  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  выше в 1,8 раза. По своим работам с к/з ж. кв. мы отмечали это и другими методами, например, декрептофоническим. Там тоже в к/з фракциях значения оказывались в 1,6-2,8 в среднем, в  $\sim 2$  раза выше. Во-вторых, на ГХА, М-СА и прочие анализы к характеристикам ГН, брать только кислотно обработанный материал. На своих данных мы получали, что показания меняются весьма существенно по  $\Sigma\text{ГН}$ : от 1,3 до 1,8 раза

(табл. 1). Правда, по относительным долям воды результаты были весьма близкими:  $\pm 0,3-9\%$ , кроме проб с аномально высокими содержаниями воды ( $> 90\%$  в ГН), где разницы были до  $\pm 20\%$ . Однако, и такие результаты для природных кварцев можно считать неплохими, т.е. показатели по содержаниям воды необходимо признать информативными и надежными.

Как известно [3,17,24], в прикладных целях часто используется показатель ППП, данные по которому мы приводим в табл. 4. Он фиксировался при  $T = 950^{\circ}\text{C}$ , но, как правило, результаты ППП чаще превышают  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$ , т.е. этот параметр «работает» грубее, чем анализы ГХА и М-СА. Однако корреляции у них все же значимые, в т.ч. и с  $K_{\text{СП}}$ . По данным многочисленных парных анализов по ГрК [3] у  $K_{\text{СП}}$  с ППП положительный коэффициент корреляции = 0,51, у нас по к/з ж.кв. он варьирует от 0,6 до  $> 0,65$ . Учитывая высокие корреляционные зависимости у ВДА с  $K_{\text{СП}}$ , представляется возможным методически доработать метод ВДА и перевести его в весовые количественные значения. Пока же наиболее доступными количественными методами остаются ГХА и М-СА. Первый особо важен в решении геологических проблем [18,19,26], второй, в основном, для технологических, включая и некоторые теоретические аспекты по позиции воды и др. газов в кварцах. С помощью дешевых и экспрессных ГХА рационально изучать степень неоднородности объектов по ГН и профилирующих компонентов ГЖВ. Преодолевать же последствия высокотемпературного крекинга, изменяющего реальный видовой состав летучих, на наш взгляд, можно пересчитывая результаты М-СА в элементные соотношения.

Надежность даже единичных данных М-СА подтверждена нами на примере к/з ж.кв., когда из отдельных жил было выполнено по 2-8 анализов. Оказалось, что кинетика выделения и термосорбция газов для конкретных жил, по сути, идентичны, несмотря на большие различия в абсолютных значениях  $\Sigma\text{ГН}_{1400}^{\circ}$  для сырья разных сортов (см. табл. 1-3). Стало быть, особенности формирования конкретных жил, проявляющиеся кинетикой и динамикой выхода летучих фаз из кварцев, можно охарактеризовать всего одним или двумя М-СА. В настоя-

шее время развивается экспрессный метод М-СА до 600<sup>0</sup>С [14], что может в дальнейшем использоваться при оценке качества кварцевого сырья. Относительно же применения в указанных целях метода пиролитической хроматографии, разработанного на Украине [29 и др.], у нас небезосновательные сомнения. Там он выполняется до 1050<sup>0</sup>С, вполне показателен на решение вопросов сорбции, на видовой состав 7 летучих компонентов, но не на их количественные значения. Это видно на примере Гх из Бразилии, где по украинской методике определено воды в 5-40 раз меньше (= 0,02 мкл/г), чем других компонентов (СО. СО<sub>2</sub>), тогда как по данным наших М-СА [1] воды в даже обогащенном бразильском Гх не менее 42% от ΣГН<sub>1400</sub><sup>0</sup>, на 600<sup>0</sup> = 4,6 ppm, > t<sup>0</sup>H<sub>2</sub>O = 2,5 ppm, что вполне сравнимо с кристаллосырьем РФ, особенно – по > t<sup>0</sup>H<sub>2</sub>O. Все это еще раз подчеркивает, какие непреодолимые трудности могут возникнуть при сравнительном анализе данных, полученных при методически различных исследованиях.

### Заключение

Освещенные в данной работе сведения о ГН кварцев относятся сугубо к кварцевому сырью, формировавшемуся в определенных, довольно специфических условиях. Особенность соответствующих флюидных режимов состояла в том, что несмотря на весьма масштабное кварцеобразование в минералообразующих растворах переносилось крайне незначительное количество прочих компонентов. Это позволяло образовываться кварцам с минимальными значениями ЭП (элементов-примесей), поэтому их принято именовать «особо чистыми» [2,17,24 и др.]. Безусловно, кварцевое сырье очень неоднородно по многим характеристикам своего качества, но в целом это особые, стерилизованные кварцевые образования. С этой точки зрения данные о их ГН, количестве водной фазы, сопутствующих ЭП и проч. отражают РТХ-условия формирования именно таких кварцев. Несмотря на значительное разнообразие минералообразующих систем [4-6,14-23,26 и др.] полученные характеристики, с учетом точности ГХА и М-СА (±20-30%), можно считать типоморфными для неметаллоносных кварцев метаморфогенного и метаморфогенно-гидротермального генезиса.

Понимая, что ГН кварцев функционально отражает синергетические модели минерогенеза в конкретных регионах, нужно признать и наличие ряда конкретных региональных особенностей сырья у кварцев из разных провинций. Вместе с тем свой вклад вносят геологические факторы локального уровня: структурно-морфологические условия залегания продуктивных тел, минералого-геохимический тип вмещающих их пород, масштабы проявления и многовариантность сочетаний разных стадий наложенных процессов, эрозионный срез объектов и др. Все это предопределяло скорости кристаллизации кварцевых агрегатов, скорости залечивания поздних трещин, от чего сильно зависят составы и размеры ГЖВ [27], а также разноразмерность дефектности кварцевых индивидов. Последнее особенно резко влияет на технологические качества кварцев, в частности, на кинетику выделения из них летучих компонентов. Есть основания считать общим для плавочного сырья пределом  $\Sigma \text{ГН}_{1400}^{\circ}$  около 250 ppm, количество  $^t\text{H}_2\text{O}$  – до 70 (90? с учетом точности ГХА и М-СА ( $\pm 20-30\%$ )) ppm, количество всей воды среди летучих компонентов порядка 50-80 ( $\pm 5$ ) %.

Вопросы специфики газовой фазы кварцев отдельных регионов требуют особого внимания. Мы частично их уже касались в своих работах [8-13,30 и др.], подчеркивая разнообразие состава летучих фаз по соотношениям в них углеродистых соединений, серосодержащих и прочих компонентов. До них, наконец, тоже должна дойти очередь, но для этого необходимо иметь количественные и методически корректно полученные данные. Отсутствие должных методик тормозит изучение многих аспектов качества кварцевого сырья.

*Благодарности. Авторы с искренней признательностью отмечают большие заслуги в решении поставленных вопросов вед. инж. МГУ В.П.Ракчеева, с.н.с. ГЕОХИ А.Н.Салазкина, а также благодарит сотрудников ВНИИСИМС инж. Л.В.Селищеву, зав. лаб. А.В.Турашеву, ст.инспектора Л.А.Прокофьеву, машинистку Т.Ю.Миронову и др. за помощь в подготовке проб, обработке данных и в оформлении материалов настоящей статьи.*

1. *Виноградов В.И., Данчевская М.Н., Колмогоров Ю.Г. и др.* Влияние газовых примесей в кварцевом сырье на качество наплавленного стекла. / Электронная промышленность, 1985, в. 6 (144). С. 30-33.
2. *Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. – М.: - Недра, 1995. – 207 с.
3. *Емлин Э.Ф., Сенкевич Г.А., Якшин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск, 1988. 270 с
4. *Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.* Термобарогеохимия. – М.: Недра, 1979. – 270 с.
5. *Данилевская Л.А.* Флюидные включения в кварце Карелии. Материалы межд. конф. «М-ния индустриальных мин-лов Фенноскандии: геология, экономика и новые подходы к переработке и использованию». Петрозаводск, 1999. С. 68-72.
6. *Капюжный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. – Киев: Наук. Думка, 1982 – 240 с.
7. *Кожбахтеева Т.Н.* Влияние условий термообработки на коэффициент светопропускания жильного кварца. Матер. совещ. «Повышение эффективности НИР и ГРП по обеспечению промышленности особо чистым кварцевым сырьем. ВИЭМС, М., 1989. – С. 53-54.
8. *Крейсберг В.А.* Некоторые особенности вскрытия и анализа газожидких примесей в кварце // Разведка и охрана недр. – 1999. – № 3. – С. 121.
9. *Крейсберг В.А., Стивакова Н.Я., Ракчеев В.П. и др.* Диффузионная диагностика дефектов кристаллов кварца. Тр. II Междунар. конф. «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995. – С. 364-371.
10. *Крылова Г.И.* Влияние флюидных режимов на специализацию и качество кварцевого сырья. / Основные проблемы в учении о магматог. рудных м-ях. Материалы междунар. симпозиума, посвящ. 100-летию со дня рождения акад. А.Г.Бетехтина. М., 1997. – С. 49-50.
11. *Крылова Г.И.* Петрология и флюидные режимы кварценосных регионов. Материалы IX Междунар. конф. по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС. 1999. – С. 140-142.
12. *Крылова Г.И., Малышев А.Г., Пестриков Н.Н., Заднепровский Б.И.* Литий в природных кварцах. Геология, методы поисков и оценки м-ний тв. пол. иск. Обзор, АО «Геоинформмарк», М. – 1994, № 9, 52 с.
13. *Крылова Г.И., Скобель Л.С., Митрофанов А.А., Балакирев В.Г.* Геоло-

гические и минералого-геохимические сведения о кварце с торговой маркой ЮТА (США, штат Северная Каролина). Возможности поиска его аналогов в России // Уральский геол. ж., 2003, № 4 (34). С. 81-122.

14. Материалы XI Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2003. 252 с.

15. Меленевский В.Н., Никитина Е.И. Исследование процессов газовой выделения из природного кварца. Изв. АН СССР, сер. геол., 1981, № 9. С. 81-91.

16. Мельников Ф.П., Дороговин Б.А., Полянский Е.В. Атлас флюидных включений в минералах. Александров: изд-во ВНИИСИМС и МГУ, 1999. – 237 с.

17. Методы изучения и оценка месторождений кварцевого сырья. Составители: Мельников Е.П., Колодиева С.В., Ярмак М.Ф. и др. / ВНИИСИМС, М.: Недра, 1990. – 165 с.

18. Моисеенко В.Г., Малахов В.В. Физико-химические условия эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. – 198 с.

19. Наумов Г.Б., Салазкин А.Н., Миронова О.Ф., Савельева Н.М. Методы изучения флюидных ореолов при поисках гидротермальных руд. – М.: Изд. ГЕОХИ РАН, 1983. – 70 с.

20. Роддер Э. Флюидные включения в минералах. Т.1 – Природа включений и методы их исследования. М.: Мир, - 1987. – 559 с.

21. Ройзенман Ф.М., Ионкина Е.А. Место термобарогеохимических методов в общем комплексе прогнозирования метаморфогенного оруденения. // Изв. вузов. Геол. и разв. – 1992. - № 2. С. 44-50.

22. Скамницкая Л.С., Каменева Е.Е., Данилевская Л.А., Щипцов В.В. Жидкие, газовой-жидкие и газовые включения в минералах и их роль в процессах обогащения. Матер. междуна. совещ. «Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения пол. ископаемых». Петрозаводск, 2003. – С. 123-125.

23. Суставов О.А., Ароскин В.Н. Субмикроскопические ГЖВ в молочно-белом жильном кварце. Тез. совещ. «Жильный кварц Урала в науке и технике». Свердловск, 1983. – С. 14-15.

24. Таишер Э.М. Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. – М.: Наука. – 1983. – 68 с.

25. Технические условия – ТУ 5726-002-11496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол» и ТУ 5726-001-11496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для варки кварцевых стекол». М. – 1997. – 25 с. и 8 с.

26. Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Термобарогеохимические исследования при региональных геологических исследованиях и геолого-съёмочных работах с общими поисками в областях развития докембрия. Методические рекомендации. С-Пб, 1999. – 115 с.

27. Brantley S.L., Evans B., Hickman H., Crearar D.A., Healing of micro-cracks in quartz: implications for fluid flow. *Geology*, 1990, v. 18, p. 136-139.

28. Gerretsen Y., Paterson M.S., Mc Laren A.C. The uptake and solubility of water in quartz at elevated pressure and temperature. *Physics and chemistry of minerals*, 1982, v. 16, p. 334-342.

29. Кульчица Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Легкі елементи у жильному кварці України. // *Минер. ж.*, 2000, т. 22, № 4. С. 19-30.

30. Krylova G.I. Geological positions and fluid regimes of the regions concentrating barren quartz formations. // 30 – th IGC. Beijing, China, 1996. Absfracts, vol. 2. – P. 457/

31. Lin J.S., Payne M.C., Heine V., Mc Connell J.D.C. Ab initio calculations on (OH)<sub>4</sub> defects in α-quartz. // *Physics and chemistry of minerals*, 1994, v. 21, № 3, p. 150-155.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИИ ПЛЁНОК III- НИТРИДОВ

*Е.В.Полянский , О.В. Репина*

Динамично развивающиеся акусто- и оптоэлектроника стимулируют научно-технологические разработки широкозонных неорганических полупроводников, в том числе III- нитридов. Однако коммерческая эффективность приборов на GaN, AlN, JnN и их сплавов ниже, чем их технические возможности. Причина – в отсутствии совершенных по составу (из-за присутствия неконтролируемых примесей) и структуре (наличия дислокаций, микродвойников, дефектов упаковки, инверсии доменов, разориентации более чем на 1,5-2°) материалов. Получение бездефектных монокристаллов MeN (Me – Ga, Al, Jn) классическими методами сдерживает необходимость поддержания высокой температуры (>2300°C) и высокого давления активного азота (>45Кбар). Из-за высокой стоимости затрат на преодоление технических сложностей синтеза совершенных монокристаллов в современных приборах используют более экономичные плёночные материалы.

Известно, что получение качественных плёнок III- нитридов требует повышенных температур (> 1000°C), невысоких пересыщений, управляемых температурным градиентом и когерентных материалов подложек. Из-за широкого спектра приборов, различного соотношения значимости функциональных и стоимостных параметров уровень требований к качеству плёнок возрастает от невысоких для светодиодов и датчиков массового назначения до жёстких – для лазерных диодов и высокомошных приборов. Общими критериями выбора подложек служат: устойчивость и стабильность состава к температурам и условиям обработки и нанесения, соответствие термических и кристаллографических характеристик с материалами плёнки. Значения некоторых указанных свойств общеупотребительных подложек представлены в таблице.

Свойства материалов подложек для III - нитридов

Материал	Структура	Параметр решетки о А	КТР $10^{-6}$ , К	Диэлектрическая постоянная	Теплопроводность Вт/см·К	Критич. напряжение МВ/см	Сопротивление при 20°C Ом·см	Источник
GaN	гексагон.	3,189 5,185	5,59 3,17	9	1,3	3,0 >5	$\sim 10^9$	[1]
AlN	гексагон.	3,112 4,982	5,2 4,1	8,5	3,2 2,0	1,5 1,7	$10^{13}-10^{15}$	[1-3]
GaAs	кубич.	5,653	6,0 6,2	15,7 14,4	0,50 0,54	0,4	$10^4-10^9$	[1, 3, 4]
6H-SiC	гексагон.	3,08 3,252 15,12 15,213	4,2 3,55 4,68	10,2	4,9 2,8 3,4	4,0 2,5	$10^3-10^1$	[1 - 4]
Si	кубич.	5,430	2,5 3,59	11,9	1,5	0,3 0,8	$9 \cdot 10^{-4}-10$	[1, 4, 5]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гексагон.	4,758 4,765 12,99 12,982	7,5 6,5 8,5 5	9,3 11,5	0,5 0,303 0,325	0,4	$10^{11}-10^{19}$	[1, 6]
MgO	кубич.	4,216	10,5 12,8	9,8				[1, 7]
ZnO	гексагон.	3,249	2,9 3,02 4,75 6,5	7,8 3,7 8,75 3,75	0,6 0,54		$(4-9) \cdot 10^{-2}$	[1, 5, 7-9]
LiGaO <sub>2</sub>	орторомб.	5,4006 5,012 6,379	11,0 1,7					[7, 10]
$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	тетрагон.	5,17 6,2	7,1 1,5					[7, 11]
YAlO <sub>3</sub>	орторомб.	5,176 5,815 7,355	5,59 9,5 4,3 10,8	16 - 20	0,11			[7]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	кубич.	8,083	7,45					[7]
NdGaO <sub>3</sub>	орторомб.	5,43 5,50 7,71	7,45 7,80 4,50	20 25				[12]
(La,Sr) (Al,Ta)O <sub>3</sub> (LSAT)	кубич. (перовск.)	3,868 6,312 7,735 (111)	8,65 10,0	22	0,044			[13, 14]
ScAlMgO <sub>4</sub>	слоист. ромбоэдр.	3,24 25,15	6,2 12,2					[15]
ZrB <sub>2</sub>	гексагон.	3,169	5,5 - 8		1,3			[16]

Лучшими подложками по функциональным параметрам служат родственные материалы более низкого качества, в этом случае подложка (при соответствующей подготовке её поверхности) не лимитирует качество плёнки: совпадение температурного линейного расширения не создаёт локальной напряжённости при наращивании плёнки, отсутствие градиента теплопроводности обеспечивает стабильное тепловое поле при эксплуатации. Работы по синтезу кристаллов III-нитридов более низкого качества, предназначенных для изготовления подложек, проводят многочисленные исследовательские организации. С начала 2003 года объём производства фирмами Sumitomo Electric Ind., Kyma Technologies, Crystal IS, Technologies and Devices Int. Inc. 2-х дюймовых подложек состава GaN и AlN возрастает. Изготавливают подложки либо резкой и полировкой синтезированных булей III-нитридов либо «трансплантацией» толстых (350÷500 мкм) слоёв, выращенных на базовых подложках из чужеродных материалов. В качестве базовых используют сапфир, карбид кремния, алюминат лития. Авторы [17] предлагают вместо  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовать арсенид галлия, обеспечивающего снижение термических напряжений в плёнке GaN за счёт меньшей разницы в величинах КТР, а так же технологичности отделения благодаря хрупкости GaAs и способности его травления в водных средах. Фирма Hitachi Cable Ltd. разрабатывает способ нанесения подслоя нитрида титана с порами 20÷30 нм, по которым после тепловых обработок и охлаждения происходит отслаивание сформированного нитрида галлия. Высокая цена и малые объёмы производства даже невысокого качества кристаллов MeN (Me – Ga, Al) не позволят в ближайшие годы отказаться от чужеродных материалов.

До середины 2002 г. выбор подложек для получения активных III-нитридов проводили среди чужеродных материалов. Для гетероэпитаксиальных плёнок качество формально зависит от кристаллохимического соответствия: параметров решётки и ориентационных соотношений. Известно, что на гексагональных материалах подложек нарастает вюртцитный тип MeN, на кубических – сфалеритный, имеющий лучшие функциональные качества. Несмотря на эмпирическое значе-

ние соответствия, не превышающее 14% рассогласования решёток, существуют примеры успешного использования подложек с теоретическим рассогласованием параметров решёток, достигающим 20%. На реальных подложках часто наблюдают отклонение некогерентности решёток от ожидаемой величины. Например, для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рассогласование снижается в  $\sqrt{3}$  раз, т.к. в плоскости (0001) происходит поворот кристаллической решётки на  $30^\circ$ .

Для  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  расчётное несоответствие решёток также не совпадает с реальным. Авторы [10] установили, что ожидаемые значения рассогласования решёток  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  и

GaN по с – направлению, равное – 1,4 %,  
по в – направлению – 0,1 %,

AlN по с – направлению, равное + 1,0 %,  
по в – направлению + 3,9 %

из-за уменьшения межфазной энергии на поляризованной поверхности за счёт небольшого наклона ( $0,6^\circ$ ) плёнки изменились соответственно:

для GaN по с – направлению – 6,3 %,  
по в – направлению – 1,4 %,

для AlN по с – направлению – 4,0 %,  
по в – направлению + 1,0 % .

Также не соответствует расчётному рассогласование решёток GaN и подложки из  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_3$  [14]. По мнению исследователей NASA [18] формальное несоответствие решёток шпинели и нитрида галлия не играет ключевой роли в эпитаксии плёнки, но значительную роль имеет энергия межфазных связей.

Более критичным критерием выбора подложек служат термические свойства. Близкие значения термического расширения материалов определяют состояние устойчивости плёнки. При значительном повышении величины КТР подложки происходит отслаивание плёнки, в противном случае – растрескивание. Слишком большая разница КТР создаёт высокие дополнительные локальные напряжения и нарушает целостность плёнки, т.е. нарушает работу прибора. Величина тепло-

проводности для маломощных приборов может быть невысокой, но для высоко-мощных, высоко-температурных приборов теплопроводность подложки должна быть не ниже, чем у плёнки III- нитридов.

Материал подложек должен быть химически устойчив при проведении операций подготовки поверхности и, как правило, высокотемпературного ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ) нанесения плёнки. К сожалению, недостаточная химическая стабильность  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{GaAs}$ , подходящих по кристаллографическим и частично тепловым свойствам сдерживает их широкое применение. В ходе выращивания  $\text{LiAlO}_2$  и  $\text{LiGaO}_2$  методом Чохральского часто наблюдают нарушение стехиометрического состава. Согласно результатам [19], полученным с помощью квадрупольного масс-спектрометра при нагреве цинкита до  $600^\circ\text{C}$  цинк уходит из подложки, а на межфазной границе с  $\text{GaN}$  наблюдают образование соединения, идентифицируемое методом дифракции отражённых быстрых электронов, состава  $\text{Ga}_2\text{ZnO}_4$  со структурой шпинели. По данным [20] толщина межфазного «загрязнённого» примесями слоя на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{H-SiC}$  и  $\text{ZnO}$  достигает  $0,3\div 0,4$  мм.

Дополнительный параметр подложек для лазерных диодов на III-нитридах представляет возможность скалывания без нарушения геометрии подложки. Кристаллы  $\text{LSAT}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $6\text{H-SiC}$  имеют плоскости скалывания перпендикулярные поверхности плёнки и легко образуют зеркальные поверхности с хорошей воспроизводимостью.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  не позволяет провести эту операцию, что служит ограничением в использовании сапфира для лазерных диодов.

Для различных приборов возникают специфические требования к электропроводности материала подложек. В частности, диэлектрические свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  препятствуют созданию «вертикальных»борок в конструкциях, т.к. на сапфире электроды расположены на одной поверхности, хотя для других биполярных микроприборов с минимальными токами утечки этот факт имеет положительное значение. Наоборот, полуизолирующие свойства  $6\text{H-SiC}$ ,  $\text{Si}$  позволяют создавать контактные площадки на разных поверхностях кристалла, что позволяет снизить разброс напряжений и потери на высоких частотах.

При выборе подложек не менее важны вопросы доступности, технологичности материалов. Перечисленные в таблице материалы для гетероэпитаксии III- нитридов синтезируют в основном традиционными расплавленными методами. Исключение составляют: SiC, который предпочитают получать методом сублимации, MgO – методом электроплавания, ZnO – либо расплавленным, либо гидротермальным. Следует отметить, что каждый из материалов имеет свои недостатки: SiC – микропустоты «убивающие» кристалл, почти все окисные материалы склонны к нарушению стехиометрии, Si содержит микродвойники. Все материалы должны выдерживать без нарушений операции обезжиривания в органических растворителях, не иметь шероховатостей ( $Ra < 0,3 \text{ нм}$ ) и хаотичной микропористости.

В вакуумных методах получения плёнок широко используют технологические приёмы, позволяющие снизить требования к кристаллографическому и термическому несоответствию. Прежде всего, это нанесение на подложку буферных слоёв различной толщины и расположения. Материалы буферных плёнок можно расположить в ряд: GaN, AlN, ZnO. По данным [21, 22] подслои из металлических Ga и Al улучшают не только структурные, но и функциональные параметры плёнок III- нитридов. Для каждого набора подложка – плёнка может быть определена критическая толщина плёнки, выше которой изменяется плотность дислокаций несоответствия. Выбор метода получения плёнок (Ga, Al, Zn)N позволяет прогнозировать степень их структурного совершенства. Установлено [23], что использование метода сублимации при получении слоёв III- нитридов минимизирует напряжения в вюрцитной структуре, метод хлоридно-гидридной эпитаксии создаёт определённую напряжённость, что и используют при отделении GaN от базовой подложки. Многочисленные методы латерального выращивания (LEO, ELO, PE, DEEP,...) и графоэпитаксии (на периодических прямоугольных и треугольных канавках) позволяют получать качественные плёнки III- нитридов и существенно снизить требования к материалу подложки для гетероэпитаксии [16, 17, 24]. Для упорядоченного строения плёнок AlN успешно применяют специальные конст-

рукции и оптимальные параметры ионно-плазменных процессов [25].

До середины 2002г. место коммерческого лидера для гетерозипитаксии III- нитридов занимали  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6H-SiC [3, 8, 24]. Лидерство сапфира обусловлено исторически: к началу развития GaN наиболее доступным, устойчивым и дешёвым материалом с известной технологией обработки поверхности был  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По мере освоения карбида кремния с выдающимися свойствами лучшим выбором для приборов высокой частоты и мощности, работающих при высоких температурах, стал 6H-SiC [3, 26]. Привлекательность стандартных планарных технологий наряду с низкой стоимостью ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  5÷10 долл/см<sup>2</sup>, 6H-SiC  $\approx$  40÷80 долл/см<sup>2</sup>, Si  $\approx$  3÷5 долл/см<sup>2</sup>) продвигает вперёд монокристаллический кремний, который по ряду свойств превосходит сапфир, но уступает карбиду кремния. Что касается других материалов, то существует устойчивое мнение, что все они имеют свою нишу у потребителя [27, 28]. По мнению руководства компании Cermet (США) несмотря на сложности синтеза монокристаллов цинкита расплавный ZnO более успешен, чем объёмные GaN и AlN в качестве подложек. Следует отметить поисковые работы по использованию кварцевых подложек. Благодаря стремительному развитию нанотехнологий спектр подложек может быть расширен за счёт изменения структуры материалов – инверсного опала, nanoострий и нанотрубок из Si, ZnO. На сегодня экономические факторы преобладают в решении использования подложек для III- нитридов: соотношение затрат на производство подложек из GaN, AlN и затрат на гетерозипитаксиальный синтез III- нитридов. Выбор первого варианта более привлекателен, но второй содержит перспективы развития других структур, например, «обратного» вида: плёнки ZnO на (Ga, Al, Jn)N, нанофосфоры в матрице нитридов,...

1. Large- band gap SiC, III – V nitride and II – VI ZnSe – based semiconductor device technologies / *H.Morkoc, S.Strike et al* // J.Appl.Phys. 1994.v. 76. p. 1363-1398.

2. Нитрид алюминия в электронной технике / *А.В. Добрынин, Н.П. Казаков и др.*// Заруб. эл. техн. 1989. вып.4. с.45 – 84.

3. *В.В.Лучинин, П.П.Мальцев, Е.П.Маляков* Широкозонные материалы –

основа экстремальной электроники будущего // Микроэлектр. 1999. т.28. с.21-29.

4. Critical evaluation of the status of the areas for future regarding the wide band gap semiconductors diamond, GaN and SiC / *R.F.Devis, Z.Sitab et al* // *Mat.Sci. Eng.* 1988. В1. p77-104.

5. П.Ю., М.Кардона Основы физики полупроводников. М. ФИЗМАТ-ЛИТ. 2002. 560 с.

6. *E.Dobrovinskaya, L.Litvynov, P.Pishchik* Sapphire and other corundum crystals // *F.Kharkiv :JSR.* 2002. p.349.

7. MarkeTech Jnt., Inc. – web site.

8. *A.B.Сахаров* Оптические свойства слоёв и гетероструктур на основе нитридов III группы. Дисс. к.ф. – м.н. Спб. 2000.

9. Cermet, web site.

10. *E.S.Hellman, Z.Libiental – Weber, D.N.Buchanan* Epitaxial growth and orientation of GaN on (100) LiAlO<sub>2</sub> // *MRS Jnt. JNSR.* 1997. v.2. p.30.

11. Free – standing non-polar gallium nitride substrates / *H.P.Maruska, D.W.Hill et al* // *Opto- El.Rev.* 2003. v.11. N1. p.7-17.

12. MBE growth of GaN on NdGaO<sub>3</sub> (101) / *C.Fechmann, V.Kirchner et al* // *MRS Symp.Proc.* 1988. v.482. p.295.

13. Growth of perovskite – type oxides (RE,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> as substrates for GaN epitaxial growth / *M.Jto, K.Shimamura et al* // *J.Cryst.Growth.* 2002. v.235. p.277-282.

14. New oxide crystal (La,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> as substrate for GaN epitaxy / *T. Lukasiewicz, M.Swirkowicz et al* // *J.Cryst. Growth.* 2002. v.237 – 239. p.1118 – 1123.

15. Sc AlMgO<sub>4</sub> : an oxide substrate for GaN epitaxy / *E.S.Hellman, C.D.Brandle et al* // *MIJ –NSR.* 1996. v.1. a.1.

16. *J.Suda, H.Matsurami* Heteroepitaxial growth of group III nitrides on lattice-matched metal borate ZrB<sub>2</sub> (0001) by molecular beam epitaxy // *J.Cryst. Growth.* 2002. v.237-239. p.2. p.1114-1117.

17. Growth and characterization of freestanding GaN substrates/ *K.Motoki, N.Orahisa et al* // *J.Cryst. Growth.* 2002. v.237-239. p.912-921.

18. New high performance p-type thermoelectric materials based on B-ZN4-SB3// *NASA Tech. Brief.* 1999. v.23., N2. p.55.

19. Growth of Ga- face and N-face GaN films using ZnO substrates / *E.S.Hellman, D.N.E.Buchanan et al* // *MRS Jnt.JNSR.* 1996. v.1. p.16.

20. Impurity contamination of GaN epitaxial films from the sapphire, SiC and ZnO substrates/ *G.Popovici, W.Kim et al* // *Proc. MRS.* 1997. v.468. p.3.

21. Novel GaN thin film growth procedure on lattice mismatched substrates // E.O.Lawrence Berkely Nat.Lab. 2002., IB – 1461.
22. Nitride-based emitters on SiC substrates /J.Edmond, A.Kong et al // Proc.SPIE. 1997. v.3002. p.2-10.
23. Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы // Тез. докл. 4 Всерос. сов. СПб: ФТИ РАН. 2000. с.120.
24. *B.Monemar* III-V nitrides-important future electronic materials // J.Mat.Sci. 1999. N4. p.227-254.
25. *А.Ф.Белянин, П.В.Пащенко* Техника магнетронного распыления. М.: Полярон. 2002. с.209.
26. Development of III- nitride based electron devices / *K.Nishii, Y.Jkeda et al* // J.Soc. Mat. Sci. Jap. 2001. v.50. p.376-379.
27. Gallium nitride: a material opportunity /*K.Rammohan, J.Behar et al* // Rutberg and Co. 2001. p.52.
28. *J.Newey* Perfect substrate within reach for wide bondgap materials // Compsemi. 2002. v.8. N7. p.2.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ТОКОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

*В.М. Скориков, В.И. Чмырев, Э.В. Ларина*

## Введение

Получение совершенных кристаллов является основой современной электроники. Ничтожные концентрации примесей порядка  $10^{10}\text{см}^{-3}$  и менее могут существенно изменить термоэлектрические и фоточувствительные свойства полупроводника, то есть в этом смысле фотопроводимость и изменение проводимости с температурой термостимулированная проводимость (ТСП) являются весьма чувствительными методами определения малых концентраций как легирующих, так и неконтролируемых примесей. Современное представление о ловушках в полупроводниках показывает, что их параметры могут меняться под влиянием внешних воздействий: электрического поля, тока, радиационного излучения и т.д. Соответственно, могут меняться 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 просто. Об этом свидетельствует огромное число работ по теории и эксперименту ТСП, характеризуемых приближенным анализом дифференциальных уравнений кинетики, описывающих ТСП. Развитие вычислительной техники привело к появлению работ, в которых дифференциальные 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. Здесь представлен обзор наших работ по теории и численному моделированию ТСП (некоторые подходы будут развиты впервые), которые переводят исследования по ТСП в новое русло.

## 1. Кинетические дифференциальные уравнения термостимулированных токов

Предположим, что в запрещенной зоне полупроводника существуют дефектные уровни электронных и дырочных ловушек с глубиной залегания  $E_i$ , концентрацией  $N_i$  и сечением захвата зарядоносителя  $S_i$  (в широкозонном полупроводнике  $i$  может быть порядка десяти). При возбуждении полупроводника (светом, рентгеновским излучением, электрическим полем и т.д.) при низкой температуре эти ловушки заполняются носителями заряда полностью или частично. Опыт проводится при столь низкой температуре, что неравновесное состояние образца, следствие его возбуждения, сохраняется неограниченно долго. Можно сказать, что при этой температуре образец находится в метастабильном состоянии: дырки и электроны находятся на соответствующих ловушечных уровнях, а тепловая энергия активации недостаточна для изменения их заполнения. Проводимость образца чрезвычайно низка, т.к. в зонах практически нет свободных носителей. Затем образец нагревают, что инициирует переход носителей из замороженного состояния в равновесное через зону проводимости. Свободные носители заряда могут быть зарегистрированы обычным образом, а сама кривая термостимулированного тока (ТСТ) несет информацию о параметрах дефектных уровней полупроводника. Мы будем предполагать, что уровни не взаимодействуют друг с другом, то есть, носитель заряда, возбужденный в зону проводимости с уровня  $i$  с энергией  $E_i$ , может или повторно сесть на тот же самый уровень, или рекомбинировать с дыркой прямо или через рекомбинационный центр, что, отвлекаясь от конкретных параметров рекомбинационного центра, мы будем характеризовать временем рекомбинации  $\tau_i$ , равному в данном случае времени жизни  $\tau$ . Сама кривая ТСП в таком случае отображает собой аддитивную сумму проводимостей вносимых каждым уровнем. В таком случае мы в дальнейшем будем рассматривать только один уровень (электронный), имея в виду, что все расчеты для остальных уровней делаются аналогично. Как известно [1], в этом случае одноуровневую модель описывает следующая система кинетических дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} + n_c (N_i - n_i) S_i V_{th}, \quad (1.1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau_r} - \frac{dn_i}{dt}. \quad (1.2)$$

Здесь:  $n_i$  – концентрация электронов на ловушках;  $n_c$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $N_c$  – эффективная плотность зонных состояний;  $N_i$  – концентрация ловушечных уровней;  $E_i$  – энергетическая глубина залегания дефектного уровня ловушек;  $S_i$  – сечение захвата электрона ловушкой;  $V_{th}$  – тепловая скорость;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – текущее значение абсолютной температуры;  $t$  – время;

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = C_N T^{3/2} m^{*3/2}; V_{th}(T) = (3kT/m^*)^{1/2} = C_V T^{1/2} m^{*-1/2}, \quad (1.3)$$

$$C_N = 2 \cdot \left( \frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2}, \quad C_V = (3k)^{1/2}. \quad (1.4)$$

Постоянные  $C_N$  и  $C_V$  введены для краткости записи,  $h$  – постоянная Планка,  $m^*$  – эффективная масса плотности зонных состояний.

Подавляющее число исследований, как теоретических, так и экспериментальных, проведено в предположении линейного нагрева поскольку, как подробно рассмотрено в [2], линейный нагрев позволяет качественно проанализировать кривые ТСТ и отнести её отдельные пики к медленному или быстрому перезахвату. Однако, это ограничение скорее исторического характера, чем вызвано необходимостью. Современные установки, управляемые вычислительными машинами, позволяют задавать произвольный закон изменения температуры со временем. Поэтому для обработки опытных данных необходимо иметь соответствующую теорию ТСТ. Мы предлагаем такую теорию, основанную на численном решении уравнений (1.1) и (1.2). Элементарный анализ показывает, что система уравнений (1.1), (1.2) является жесткой. Поэтому для её решения мы воспользовались неявной разностной схемой Эйлера [2].

## 2. Приближения медленного и быстрого перезахватов

В этой части работы мы рассмотрим приближения медленного (Slow) и быстрого (Fast) повторного захватов свободных носителей заряда на ловушки, используемые для приближенного решения уравнений (1.1), (1.2). Это обусловлено тем, что зачастую мы не знаем параметров  $E_i$ ,  $N_i$ ,  $S_i$ , имея разрядные кривые ТСТ из опыта. Данные приближения как раз и дают возможность найти разумные оценки этих величин, чтобы последующими опытами и теоретическим анализом уточнить их. Существует много теоретических работ, где рассмотрены эти приближения в предположении линейного нагрева. Мы же здесь предположим, что, разрядка ловушечного уровня осуществляется при произвольной зависимости температуры от времени. Заметим, прежде всего, что произведение трех сомножителей  $(N_i - n_i)S_i V_{th}$  в (1.1) имеет смысл величины обратной времени повторного захвата  $\tau_i$  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:

$$(N_i - n_i)S_i V_{th} = 1/\tau_i, \quad (2.1)$$

$$\gamma = S_i V_{th} \quad (2.2)$$

Приближения медленного и быстрого повторного захватов как раз и возникают при сравнении времени повторного захвата  $\tau_i$  и времени рекомбинации  $\tau_r$ .

### 2.1. Медленный перезахват для произвольного закона нагрева.

В этом случае:

$$\tau_i \gg \tau_r \quad (2.3)$$

Физически эта запись означает, что практически каждый электрон, ушедший из ловушки в зону проводимости, назад не вернется, предпочитая прорекомбинировать с дыркой. Для различных моделей захвата часто используются функциональные зависимости

$$S_i = C_s T^{-i}, \quad i=1, \dots, 4 \quad (2.4)$$

Здесь константа  $C_s$  – параметр конкретного материала. В нашей теории зависимость  $S_i$  от температуры может быть произвольной функцией температуры в том числе, выражаемые формулой (2.4). В последнем случае имеем множитель

$$M(T) = N_c S_i V_{th} = C_A m^* T^{2-i} \quad (2.5)$$

Мы ввели для краткости записи константу  $C_A$  не зависящую от температуры.

$$C_A = \frac{2k^2}{9} \left( \frac{6\pi}{h^2} \right)^{3/2} C_s \quad (2.6)$$

С учетом (2.3), пренебрегая вторым членом в (1), при условиях:

$$n_i = n_{i0} \text{ при } t=0; \quad n_i = n_i(t) \text{ для текущего } t, \quad (2.7)$$

получим, проделав очевидные преобразования:

$$n_i = n_{i0} e^{-\int_0^t A dt} \quad (2.8)$$

$$n_c = -\frac{dn_i(t)}{dt} \cdot \tau, \quad (2.9)$$

где величина  $A(T) = N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}}$ , вероятность теплового выброса электрона с уровня ловушки введена для упрощения дальнейших записей.

Запишем (2.8), (2.9) в более подробном виде с учетом  $A(T)$

$$n_i = n_{i0} e^{-\int_0^t A dt} = n_{i0} \exp \left( -\int_0^t N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} dt \right) \quad (2.10)$$

$$n_c = n_{i0} \tau_r N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} \exp \left( -\int_0^t N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} dt \right) \quad (2.11)$$

Мы не делали никаких предположений относительно вида функциональной зависимости  $T(t)$ . Поэтому формулы (2.8), (2.9) (2.10), (2.11) годятся для произвольного закона нагрева при выполнении условий слабого перзахвата.

2.2. Быстрый перзахват для произвольного закона нагрева.

В этом случае:

$$\tau_i \ll \tau_r. \quad (2.12)$$

Физический смысл этой записи в том, что между зоной проводимости и уровнем  $E_i$  устанавливается эффективное термическое равно-

весие - электроны находятся или на ловушках, или в зоне проводимости. Уход на рекомбинационные центры маловероятен. В этом случае анализ удобнее проводить, рассматривая общее число электронов  $n$ :

$$n = n_i + n_c \quad (2.13)$$

В этом приближении связь между концентрациями  $n_c$  и  $n$  примет вид [1]:

$$n_c = n \left( \frac{N_c}{N_i} \right) e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.14)$$

Интегрируя систему с учетом начального условия для общего числа электронов  $n_0 = n_{i0} + n_{c0}$ , а также того, что в начальный момент времени  $t=0$ ,  $n_{c0}=0$  и, следовательно,  $n_0 = n_{i0}$ , получим:

$$n = n_0 \exp \left( - \frac{C_N m^{*3/2}}{\tau_r N_i} \int_0^t T^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}} dt \right) \quad (2.15)$$

Эта формула выведена для общего числа носителей заряда, находящихся или в зоне проводимости или на ловушечном уровне. Подставляя (2.15) в (2.14) получим выражение для концентрации свободных носителей, которую как раз и даёт опыт:

$$n_c = \frac{N_c}{N_i} e^{-\frac{E_i}{kT}} n_{i0} \exp \left( - \frac{C_N m^{*3/2}}{\tau_r N_i} \int_0^t T^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}} dt \right) \quad (2.16)$$

### 3. Линейный нагрев

Из опыта мы имеем данные по температурной зависимости разрядного тока ТСТ от времени, и значит от температуры. Спрашивается, каким образом можно использовать эти данные? Сначала, необходимо найти к какому типу относится ловушка - электронному или дырочному, что в итоге позволит нам перейти от зависимости тока ТСТ к зависимости концентрации свободных носителей от температуры, то есть фактически учесть различие эффективных масс и подвижностей электронов и дырок. После этого, используя точки кривой ТСТ, можно находить некоторые параметры исследуемого материала. Как мы уже

упоминали, большинство работ по ТСТ выполнены для линейного нагрева. Здесь мы также будем считать, что опытная кривая получена при линейном нагреве образца и нам известен процесс, по которому происходила разрядка уровня - медленный или быстрый перезахват.

### 3.1. Линейный закон нагрева для медленного перезахвата

Для многих работ характерно использование точки максимума и полувысоты пика со стороны его нарастания для определения энергетической глубины залегания  $E_i$ . [4]. Получим формулы для расчета  $E_i$ , для произвольных точек кривой ТСТ. Итак, пусть температура образца меняется по линейному закону со скоростью  $b_v$ :

$$T = T_0 + b_v t. \quad (3.1)$$

Тогда, подставляя (3.1) в выражение для концентрации свободных носителей (2.11) получим, с учетом начального условия для температуры

$$T = T_0 \text{ при } t=0, \quad (3.2)$$

$$n_c = n_{i0} \tau_r N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} \exp \left( -\frac{1}{b_v} \int_{T_0}^T N_c S_i V_{th} e^{-\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (3.3)$$

Формула (3.3) с не принципиальными оговорками совпадает с формулой (2.4), приведенной в [1], где при ее выводе сразу предполагался линейный нагрев.

Если предположить, что  $S_i$  меняется по закону (2.4), то для  $n_c$  можно записать:

$$n_c = n_{i0} \tau_r m^* C_A T^{2-i} e^{-\frac{E_i}{kT}} \exp \left( -\frac{C_A m^*}{b_v} \int_{T_0}^T T^{2-i} e^{-\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (3.4)$$

Из вида (3.4) ясно, что если известны параметры  $C_s$ ,  $m^*$ ,  $\tau_r$ ,  $n_{i0}$ ,  $b_v$ , то, зная  $n_c(T)$ , можно определить  $E_i$ , разрешив это трансцендентное уравнение относительно  $E_i$ . Это так называемая прямая задача. Зачастую, однако, многие параметры неизвестны. В этом случае необходимо использовать саму кривую ТСТ с пониманием того, что конкретный вид графика  $n_c(T)$  зависит от материальных параметров, то есть параметров, присущих самому материалу, и инструментальных параметров, которые можно менять в процессе опыта.

Пусть мы имеем две произвольные точки кривой ТСП: точка  $P_{c1}$  зафиксирована, а точка  $P_c$  – текущая, взятая в более поздний момент времени  $t$ . Тогда для отношения концентраций  $n_c/n_{c1}$  можно записать:

$$\frac{n_c}{n_{c1}} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^{2-i} e^{-\frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \exp \left( -\frac{m^* C_A}{b_v} \int_{T_1}^T T^{2-i} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (3.5)$$

Отношение (3.5) не содержит параметры  $\tau_r$ ,  $n_{i0}$  (при условии независимости  $\tau_r$  от температуры). Если коэффициент  $C_s$  известен, то оно позволяет получить  $E_i$ . Точка максимума  $n_c(T)$  дает нам возможность найти эту константу. Действительно, дифференцируя (3.3), и приравнявая полученное в максимуме  $T_m$  нулю, получим после упрощений выражение для  $C_s$ , а с учетом (2.6) и  $C_s$ :

$$C_s = \frac{b_v 3k [(2-i)kT_m + E_i] \cdot e^{\frac{E_i}{kT_m}}}{2 \left( \frac{6\pi k^2}{h^2} \right)^{3/2} km^* T_m^{4-i}} \quad (3.6)$$

Подставляя  $C_s$  в (2.4), получим формулу для определения поперечного сечения захвата в зависимости от материальных -  $m^*$ ,  $E_i$  и инструментального  $b_v$  параметров:

$$S_i(T) = C_s(T_m) T^{-i} = \frac{b_v 3k [(2-i)kT_m + E_i] e^{\frac{E_i}{kT_m}} T^{-i}}{2 \left( \frac{6\pi k^2}{h^2} \right)^{3/2} km^* T_m^{4-i}} \quad (3.7)$$

Подставив  $C_s(C_A)$  в (3.5), и прологарифмировав, получаем уравнение для определения  $E_i$ , в котором все величины -  $n_{c1}$ ,  $n_c$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_m$  считаются известными:

$$\ln \frac{n_c}{n_{c1}} = (2-i) \ln \frac{T}{T_1} - \frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{[(2-i)kT_m + E_i]}{kT_m^{4-i}} e^{\frac{E_i}{kT_m}} \int_{T_1}^T T^{2-i} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \quad (3.8)$$

Подчеркнем, что в формуле (3.8) точка  $P(T, n_c)$  считается текущей. Зафиксировав точку  $T_1$  и задав ряд точек  $P$ , мы получим ряд значений  $E_i$ . Если эти значения совпадают, то это свидетельствует о соот-

ветствии опытной кривой принятому модельному описанию. В частности, укажем на привлекательную возможность определения  $E_i$ , не измеряя концентрацию носителей, при наличии графика отдельного пика ТСТ. Мы назвали этот обсчет методом параллелей. На рис.1 проведена линия, параллельная оси температур.

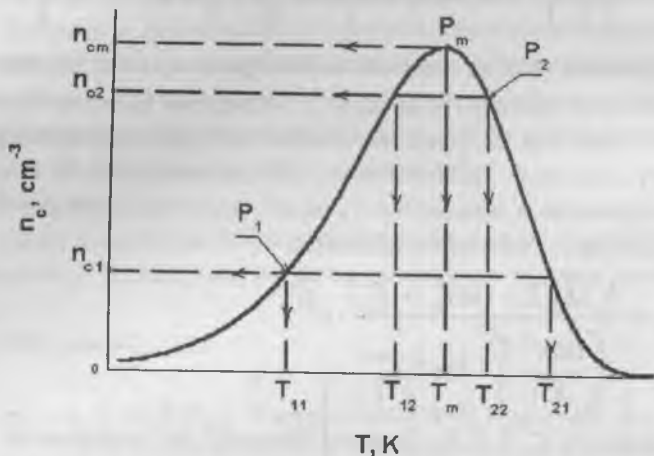


Рис. 1. Обработка индивидуального пика методом параллелей

Считывая из этого графика значения величин  $T_1$ ,  $T_m$ ,  $T_2$ ,  $n_{c1}$ ,  $n_{c2}$  и подставляя их в (3.8) получим трансцендентное уравнение относительно неизвестного  $E_i$ . За  $T_1$ ,  $T_2$  можно брать любые величины из графика:  $T_{11}$ ,  $T_{12}$ ,  $T_m$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{22}$ . Недостатком этой формулы является необходимость иметь  $T_m$ , которая не всегда проявляется, часто затеняемая подошвой другого пика, в то время как плавное начало пика (подошва) или его крутое падение (склон) в конце часто хорошо просматривается. Но достаточно взять третью температурную точку, например на подошве, и решить систему уравнений типа (3.8) относительно  $T_m$  и  $E_i$ , как эта проблема будет снята и мы сможем восстановить весь пик по свободной его части. При условии  $n_{c1} = n_{c2}$ , получим формулу, содержащую только температуры. Такая возможность особенно привлекательна, если существует неустранимый фоновый ток. Проведя параллельные прямые на различной высоте и пользуясь формулой (3.8) для

определения  $E_i$  мы получим критерий для проверки правильности принятого приближения. Таким критерием будет неизменность величины  $E_i$  для разных параллелей. Более того, если с какой-либо высоты начнется монотонное отклонение от средней  $E_i$ , превышающее ошибку опыта, то это будет свидетельствовать о вмешательстве с этой температуры другого процесса (например, начинается новый более высоко-температурный пик).

### 3.2. Линейный закон нагрева для быстрого перезахвата

Учитывая формулы (3.1), (3.2), получим из (2.18) формулу для  $n_c$ , совпадающую с (2.10) из [1] для модели быстрого перезахвата:

$$n_c = \frac{N_c}{N_i} e^{\frac{E_i}{kT}} n_{i0} \exp \left( - \frac{C_N m^{*3/2}}{b_v \tau_r N_i} \int_{T_0}^T T^{3/2} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \right). \quad (3.9)$$

Для этой модели с учетом того, что в максимуме зависимости  $n_c(T)$  производная  $dn_c/dT=0$ , получим полезное соотношение между материальными и инструментальными параметрами:

$$\frac{m^{*3/2} C_N}{b_v \tau_r N_i} = \left( \frac{3}{2} + \frac{E_i}{kT_m} \right) T_m^{-5/2} e^{\frac{E_i}{kT_m}} \quad (3.10)$$

Это соотношение удобно использовать для нахождения любого из материальных параметров –  $E_i$ ,  $m^*$ ,  $\tau_r$ ,  $N_i$  – если три из них известны. Повторяя рассуждения пункта 3.1 для отношения концентраций в двух точках, одна из которых ( $T_1$ ,  $n_{c1}$ ) фиксирована, а другая ( $T$ ,  $n_c$ ) текущая, получим формулу для определения  $E_i$ :

$$\frac{n_c}{n_{c1}} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^{3/2} e^{\frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \exp \left( - \left( \frac{3}{2} + \frac{E_i}{kT_m} \right) T_m^{-5/2} e^{\frac{-E_i}{kT_m} T} \int_{T_1}^T T^{3/2} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (3.11)$$

Здесь также привлекательна возможность определения  $E_i$  методом параллелей.

### 4. Линейный закон нагрева до температурного плато с выдержкой до полной разрядки

Пусть нагрев испытуемого образца происходит по следующему

закону: нагрев с полочкой: первый участок (I)  $t < t_1$  – здесь линейный нагрев с постоянной скоростью  $b_v$  от  $T_0$  до  $T_1$ ; второй участок (II)  $t \geq t_1$  – температурное плато (полочка) –  $T = \text{const}$ . Есть определенные преимущества такого закона нагрева, которые ниже мы выявим. По-прежнему рассмотрим приближения медленного и быстрого перезахвата.

#### 4.1. Медленный перезахват для линейного нагрева с температурным плато

На участке I до точки излома шел процесс термостимулированной разрядки, описываемый формулой (3.3), а затем концентрация свободных носителей, достигнувшая к моменту начала температурной полочки  $T_1$  некоторой величины, будет убывать по экспоненте, что следует из (2.11):

$$n_c(t) = n_{i0} \tau_r M(T_1) e^{-\frac{E_i}{kT_1}} \exp\left(-\int_0^{t_1} M(t) e^{-\frac{E_i}{kT}} dt - M(T_1) e^{-\frac{E_i}{kT_1}} (t - t_1)\right) \quad (4.1)$$

Первый член под экспонентой отвечает за линейный нагрев. Его величина зависит от верхнего предела интегрирования и от скорости нагрева, но после того, как температура достигла полочки, он перестает меняться с течением времени. Эта формула, выражает закон изменения концентрации свободных носителей от времени  $n_c(t)$  для слабого перезахвата с последующей выдержкой при постоянной температуре  $T_1$  в течение времени  $t - t_1$ .

Видим, что в координатах  $\ln(n_c)$  от  $t$  получим прямую линию, наклон которой даст возможность найти  $E_i$ , если известны остальные параметры. Если они неизвестны, то необходимо как минимум два опыта для двух различных температур  $T_1$  и  $T_2$ . В самом деле, два опыта дадут две величины  $A(T(t_1))$  и  $A(T(t_2))$ . Их отношение  $A(T_1)/A(T_2)$  дает:

$$\frac{A(T_1)}{A(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{2-i} \times \exp\left(-\frac{E_i}{kT_1} + \frac{E_i}{kT_2}\right). \quad (4.2)$$

Из (4.2) находим  $E_i$ , если известно  $I$ , если оно неизвестно, то необходимо сделать опыты при трех температурах  $T_1, T_2, T_3$ , что позво-

лит определить  $E_i$  и  $i$ .

#### 4.2. Быстрый перезахват для линейного нагрева с температурным плато

На участке I применима формула (3.9) непосредственно с учетом функциональной зависимости (3.1) в любой текущей временной точке  $t < t_1$ . На участке II  $t \geq t_1$  переменные, зависящие от температуры, суть константы и концентрация свободных носителей убывает по экспоненте:

$$n_c(t) = n_{i0} \frac{N_c}{N_i} e^{-\frac{E_i}{kT_i}} \exp \left( -\frac{C_N m^{*3/2}}{\tau N_i} \left[ \int_0^{t_1} T^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT}} dt + T_1^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT_1}} (t - t_1) \right] \right) \quad (4.3)$$

В координатах  $\ln(n_c)$  от  $t$  зависимость  $n_c(t)$  спрямляется, наклон прямой дает коэффициент, позволяющий определить  $E_i$ , если коэффициенты  $m^*$ ,  $\tau$ ,  $N_i$  известны. Если эти коэффициенты неизвестны, то необходимо два опыта. Отношение

$$\frac{B(T_1)}{B(T_2)} = \frac{T_1^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT_1}}}{T_2^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT_2}}} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \times \exp \left( -\frac{E_i}{kT_1} + \frac{E_i}{kT_2} \right) \quad (4.4)$$

дает формулу для расчета энергии активации для случая быстрого перезахвата.

В качестве иллюстрации сделаем расчет для набора параметров, удовлетворяющего условиям быстрого и медленного повторного захвата при двух различных температурах плато. На рис. 2, 3 представлены расчетные кривые, полученные численным решением дифференциальных уравнений (1.1), (1.2) при выполнении условий быстрого и медленного перезахвата (моделирование опытной ситуации). На вставках показаны полулогарифмические зависимости  $\ln(n_c)$  от времени  $t$  для плато. Видим, что при выходе на температурное плато зависимости  $\ln(n_c)$  от времени  $t$  спрямляются. Из наклонов прямых находим величины  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и рассчитываем энергию уровня ловушки по формулам (4.1), (4.2) для медленного перезахвата и (4.3), (4.4) для быстрого. Результаты расчетов представлены в табл. 1, 2. Видим, что,

если рассчитывать  $E_i$  по единичным кривым: формула (4.1) для медленного (коэффициенты  $A(T_i)$ ) и (4.3) для быстрого перезахвата (коэффициент  $B(T_i)$ ), то получаем точное значение  $E_i=0.26$  Эв, принятое за исходное в численном эксперименте. Формулы (4.2), (4.4), использующие оба значения тангенсов наклона кривых 1 и 2, дают также близкие к  $E_i$  значения. Их преимущество: никаких параметров, кроме температур опытов 1 и 2 и тангенсов наклона знать не надо.

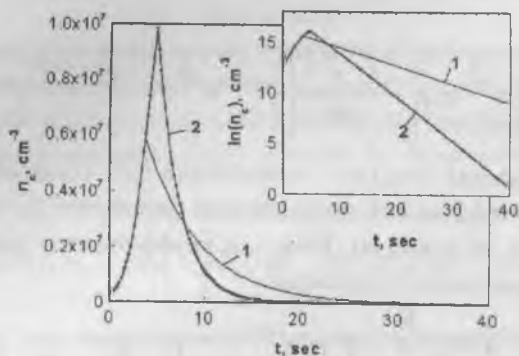


Рис. 2. Кривые разрядки для медленного перезахвата. Нагрев до температуры плато  $T_{ii}$ [K] (1 – 180; 2 – 190) с выдержкой до полной разрядки. На вставке: кривые  $\ln(n_c)$  от  $t$  на плато спрямляются.

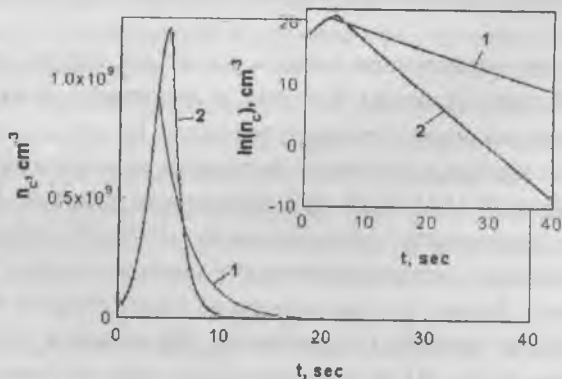


Рис. 3. Кривые разрядки для быстрого перезахвата. Нагрев до температуры плато  $T_{ii}$ [K] (1 – 180; 2 – 190) с выдержкой до полной разрядки. На вставке: кривые  $\ln(n_c)$  от  $t$  на плато спрямляются.

Таблица 1

Результаты обсчета расчетных кривых в случае медленного перезахвата.

$T_n, K$	Кривые	$tg\alpha=A(T_n)$	$E_t, \text{эВ},$ ф-ла (4.1)	$E_t, \text{эВ},$ ф-ла (4.2)
180	1	-0.181	0.260	0.259
190	2	-0.439	0.260	

Таблица 2

Результаты обсчета расчетных кривых в случае быстрого перезахвата.

$T_n, K$	Кривые	$tg\alpha=B(T_n)$	$E_t, \text{эВ},$ ф-ла (4.3)	$E_t, \text{эВ},$ ф-ла (4.4)
180	1	-0.319	0.260	0.259
190	2	-0.382	0.260	

### 5. Экспоненциальный закон нагрева

Хотя линейный нагрев до заданной температуры с последующей выдержкой на температурной полочке до полной разрядки представляется достаточной формой исследования ТСТ, осуществить переход от линейного нагрева сразу к температурной полочке невозможно. Очевидно, в точке излома практически можно ожидать колебаний температуры пока она не установится постоянной. Устранить эту неприятность позволяет экспоненциальный нагрев по закону:

$$T = T_0 + (T_n - T_0) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{rel}}} \right) \quad (5.1)$$

Здесь  $\tau_{rel}$  - время релаксации - определяет скорость, с которой температура образца стремится к температуре полочки, начиная с заданной температуры  $T_0$ . При  $t \gg \tau_{rel}$  (практически достаточно  $6\tau_{rel}$ ) температура образца совпадает с температурой полочки. Также как и ранее, рассмотрим приближения медленного и быстрого перезахватов.

### 5.1. Медленный перезхват для экспоненциального нагрева

Подставив (5.1) в (2.16) с учетом начального условия (3.2), получим формулу для концентрации свободных носителей, явно выраженную через текущую температуру  $T$ :

$$n_c(T) = n_{i0} \tau_r N_c S_i V_{th} e^{\frac{E_i}{kT}} \exp \left( - \int_{T_0}^T N_c S_i V_{th} \frac{\tau_{rel}}{T_n - T} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (5.2)$$

Отметим следующее важное обстоятельство. Хотя эта формула описывают непрерывный процесс до полной разрядки, сам процесс можно разбить на две части температурой  $T_1(t_1)$  такой, при которой температура образца практически достигла температуры полочки  $T_n$ . Далее имеются две возможности: **А** – температура полочки столь велика, что при ее достижении за время порядка  $6\tau_{rel}$  произошла практически полная разрядка пика. В этом случае процесс разрядки удобно описывать формулой (5.2) и он похож на процесс разрядки, описываемый формулой (3.4) для линейного нагрева; **Б** – процесс разрядки за время  $6\tau_{rel}$  не закончился. К моменту времени  $6\tau_{rel}$  достигнута концентрация свободных носителей, сравнимая с максимальной вблизи пика ТСТ с левой или с правой его стороны, – ситуация подобна уже рассмотренной для линейного нагрева с полочкой (раздел 4). Последовательно рассмотрим обе эти ситуации и выясним, какую полезную информацию можно извлечь.

**А-ситуация.** В этом случае, сделав вывод подобно приведенному в 3.1, получим выражение для вычисления  $E_i$  и  $S_i$ , если  $S_i$  задаётся формулой (2.4). Отношение концентраций  $n_c/n_{c1}$  для точек  $P_c, P_{c1}$  ( $t > t_1$ ) есть (здесь точка  $P_{c1}$  зафиксирована, а  $P_c$  – текущая точка кривой).

$$\frac{n_c}{n_{c1}} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^{2-i} e^{\frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)} \exp \left( - \frac{(T_n - T_m) [(2-i)kT_m + E_i] e^{\frac{E_i}{kT_m}}}{kT_m^{4-i}} \int_{T_1}^T \frac{T^{2-i}}{T_n - T} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (5.3)$$

Здесь также как и ранее работает метод параллелей. Проведя на графике  $n_c(T)$  прямую параллельно оси температур, и на пересечении этой прямой с кривой разрядки считав точки  $T_1, T_2$ , получим формулу

для определения  $E_i$  содержащую только температуры  $T_1, T_2, T_m$ , так как  $\ln(n_c/n_{c1})=0$

$$(2-i) \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{(T_n - T_m) [(2-i)kT_m + E_i]}{kT_m^{2-i}} e^{\frac{E_i}{kT_m}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{T^{2-i}}{T_n - T} e^{-\frac{E_i}{kT}} dT = 0 \quad (5.4)$$

**Б-ситуация.** В этом случае точка  $t_1$ , соответственно  $T_1$ , разбивает интеграл в (5.2) на два – от нуля до точки  $t_1$  и от точки  $t_1$  до точки  $t$ :

$$n_c(t) = n_{i0} \tau_r A(T_1) \exp \left( - \int_{T_0}^{T_1} A(T) \frac{\tau_{rel}}{T_n - T} dT - A(T_1) \int_{t_1}^t dt \right). \quad (5.5)$$

Первый член под экспонентой зависит от верхнего предела интегрирования и от температуры полочки, но после того, как температура достигла температуры полочки, он практически перестает меняться с течением времени. Подынтегральное выражение второго члена не зависит от времени, так как температура полочки с течением времени не меняется (практически при достижении полочки величина  $A(T_1) \cong A(T_n)$ ) и мы его вынесли за знак интеграла. Как и ранее, сделав два опыта, определив из них  $A_1(T_1), A_2(T_2)$ , и взяв логарифм их отношения, получим формулу для определения  $E_i$ .

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = (2-i) \ln \frac{T_1}{T_2} - \frac{E_i^{slow}}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.6)$$

## 5.2. Быстрый перезахват для экспоненциального нагрева

Здесь ход рассуждений повторяет вышерассмотренный. Точно также, как и для слабого перезахвата, рассматриваем две ситуации:

**А-ситуация** - температура полочки столь велика, что при ее достижении за время порядка  $6\tau_{rel}$  произошла практически полная разрядка. С учетом прежних замечаний получаем формулу для подсчета  $n_c$  в любой текущей временной точке  $t$ :

$$n_c(T) = \frac{N_c}{N_i} e^{\frac{E_i}{kT}} n_{i0} \exp \left( - \frac{C_N m^{*2} \tau_{rel}}{\tau_r N_i} \int_{T_0}^T \frac{T^{3/2}}{T_n - T} e^{-\frac{E_i}{kT}} dT \right) \quad (5.7)$$

Дифференцируя (5.7) по температуре и используя условия максимума  $dn_c/dT=0$ , получим соотношение между материальными параметрами  $E_i, m^*, \tau, N_i$ :

$$\frac{m^*{}^{3/2} C_N \tau_{rel}}{\tau_i N_i} = \frac{\left(\frac{3}{2} + \frac{E_i}{kT_m}\right)(T_n - T_m)}{T_m^{-5/2}} e^{\frac{E_i}{kT_m}} \quad (5.8)$$

Также как и для медленного перезахвата для отношения концентраций в двух точках, одна из которых ( $T_1, n_{c1}$ ) фиксирована, а другая ( $T, n_c$ ) текущая, получим формулу для определения  $E_i$ , содержащую только известные из опыта температуры и концентрации:

$$\ln \frac{n_c}{n_{c1}} = \frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_1} - \frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{\left(\frac{3}{2} + \frac{E_i}{kT_m}\right) e^{\frac{E_i}{kT_m}} (T_n - T_m)}{kT_m^{-5/2}} \int_{T_1}^T \frac{T^{3/2}}{T_n - T} e^{\frac{E_i}{kT}} dT \quad (5.9)$$

**Б-ситуация.** В этом случае для логарифма отношения концентраций имеем:

$$\ln \frac{n_c}{n_{c0}} = \ln \frac{N_c}{N_i} - \frac{E_i}{kT_1} - \frac{C_N m^*{}^2 \tau_{rel}}{\tau N_i} \int_{T_0}^{T_1} \frac{T^{3/2}}{T_n - T} e^{\frac{E_i}{kT}} dT - \frac{C_N m^*{}^2}{\tau N_i} T_1^{3/2} e^{\frac{E_i}{kT_1}} (t - t_1) \quad (5.10)$$

Видим, что в координатах  $\ln(n_c/n_{c0})$  от  $t$  зависимость  $n_c(t)$  спрямляется - наклон прямой дает коэффициент  $B(T_1)$  и можно определить  $E_i$ , если величины  $C_N, \tau, N_i$  известны, если нет, то необходимы два опыта при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Их отношение

$$\frac{B(T_1)}{B(T_2)} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \times \exp \left\{ \frac{E_i^{fast}}{k} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \quad (5.11)$$

дает формулу для расчета  $E_i$  для случая быстрого перезахвата -  $E_i^{fast}$ .

Обратим внимание, что формулы (5.6), (5.11) эквивалентны, соответственно, формулам (4.2), (4.4) раздела 4. Физически это понятно - ведь мы имеем процесс разрядки пика при постоянной температуре, а как достигнута эта температура, значения не имеет. Наклон  $\ln(n_c)$  от  $t$  в

обоих случаях будет одинаков.

Для проверки работы данной методики были проведены два модельных опыта для параметров обеспечивающих Slow-перезахват при двух температурах плато, рис.4 (кривые 1, 3). На этом же рисунке показаны разрядные кривые  $\ln(n_c)$  от  $t$  рассчитанные по формуле (2.11) в предположении экспоненциального нагрева (кривые 2, 4). В табл.3 представлены результаты. Видим, что если считать по ф-ле (2.11), то и для кривых 1, 3 (численный эксперимент) и для кривых 2, 4 (программа Slow) получаем одинаковое значение  $E_b$ , причем можно отметить, что Slow-приближение дает несколько более точные значения, но это и должно быть – ведь именно это приближение используется для расчета кривых 2, 4. Однако уже отмечалось, что расчет по ф-ле (2.11) требует слишком много параметров. Имея тангенсы наклонов для двух плато получим те же 3.29 эВ. Видим, что значения  $E_b$ , рассчитанные из данных обеих программ Euler (численный эксперимент) и Slow (приближенные формулы) совпадают, что служит доказательством правильности методики экспоненциального нагрева. Подобные же расчеты были выполнены для набора параметров обеспечивающих условия быстрого перезавхвата. Результаты представлены на рис.5 и в табл.4 и в комментариях не нуждаются.

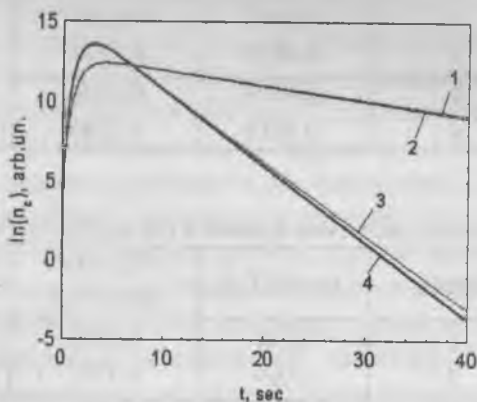


Рис. 4. Разрядные кривые при экспоненциальном нагреве для медленного перезавхвата: 1, 2 –  $T_n=150$  К; 3, 4 –  $T_n=160$  К; 1, 3 – численное решение; 2, 4 – расчет по аналитической формуле медленного перезавхвата.

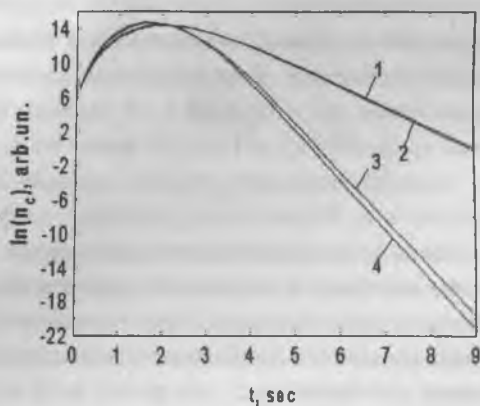


Рис. 5. Разрядные кривые при экспоненциальном нагреве для быстрого перезахвата: 1, 2 –  $T_n=150$  К; 3, 4 –  $T_n=155$  К; 1, 3 – численное решение; 2, 4 – расчет по аналитической формуле быстрого перезахвата.

Таблица 3

Результаты обчета расчетных кривых в случае медленного перезахвата

$T_n$ , К	Кривые	$tg\alpha=A(T_n)$	$E_t$ , эВ, ф-ла (2.11)	$E_t$ , эВ, ф-ла (5.6)
150	1	-0.0943	0.3295	0.3291
160	3	-0.4630	0.3295	
150	2	-0.0979	0.3290	0.3292
160	4	-0.4810	0.3290	

Таблица 4

Результаты обчета расчетных кривых в случае быстрого перезахвата

$T_n$ , К	Кривые	$tg\alpha=B(T_n)$	$E_t$ , эВ, ф-ла (4.3)	$E_t$ , эВ, ф-ла (5.11)
150	1	-2.44	0.3293	0.3196
155	3	-5.69	0.3297	
150	2	-2.49	0.3291	0.3273
155	4	-5.92	0.3291	

### 5.3. Ожидаемые следствия теоретического анализа кинетических уравнений ТСТ

Итак, нами проведен анализ кинетических уравнений ТСТ при изменении некоторых параметров, влияющих на ход кривой. Были составлены компьютерные программы, решающие не только общую систему кинетических уравнений одноуровневой модели, но и все те частные случаи, которые мы подробно рассмотрели. Также были написаны программы подгонки опытных данных аналитическими формулами для медленного и быстрого приближений. Наличие комплекса программ, обслуживающих одноуровневую модель, позволяет проследить влияние всевозможных параметров на результаты численных расчетов, а также на Fast- и Slow-приближения, выраженные аналитическими формулами. Все параметры, влияющие на результаты расчета, можно разделить на две группы: параметры материала (образца), которые зависят от технологического процесса его получения:  $N_0$ ,  $E_1$ ,  $S_1$ ,  $\tau_1$ ,  $m^*$ ,  $\mu$  и которые мы не сможем изменить при измерениях, и параметры инструментальные, то есть те параметры, которые поддаются изменению в процессе измерений: напряжение на образце, время экспозиции  $t_{\text{экс}}$ , дающее начальную концентрацию  $n_{i0}$ , скорость температурной развертки  $b_v$  и прочие.

Ввиду важности приближений медленного и быстрого перезахватов ответим на вопрос: "Как эти приближения влияют на результат по сравнению с точным (численным) решением дифференциальных уравнений?". Задавшись условиями (2.3), (2.12) и решая уравнения кинетики численно для линейного закона нагрева при различных скоростях  $b_v$ , а также пользуясь приближенными формулами (3.4) для медленного и (3.9) для быстрого перезахватов получим превосходное совпадение результатов [2]. Отметим попутно, что для обоих приближений в случае линейного нагрева: более скоростной пик объемлет менее скоростной и, следовательно, все измерения термостимулированной проводимости желательнее проводить при различных скоростях нагрева, чтобы удостовериться в выполнении этого фундаментального факта. Наоборот, смещение кривых по температурной шкале при изменении скорости нагрева свидетельствует о включении какого-либо временно-

го механизма, не учтенного в дифференциальных уравнениях.

Всю совокупность материальных и инструментальных параметров можно разделить на две группы: параметры  $E_1$ ,  $m^*$ ,  $S_1$ ,  $b_v$ , безусловно, влияющие на положение разрядного пика по шкале температур, и параметры  $n_{i0}$ ,  $N_1$ ,  $S_1$ ,  $\tau_1$ , которые могут влиять на положении пика на температурной шкале пик при выполнении условий медленного или быстрого перезахвата. Варьируя каким либо из параметров, легко проследить как меняются величина форма и положение пика на температурной шкале. Изменение  $E_1$ ,  $m^*$ ,  $S_1$  безусловно сдвигает пик при выполнении условий как быстрого так и медленного перезахватов. Увеличение начального заполнения  $n_{i0}$ , увеличивая размер пика, практически не влияет на положение  $T_m$  при выполнении медленного перезахвата, в то время как для быстрого перезахвата пик сдвигается влево и это понятно – чем больше плотность заполненных уровней, тем вероятнее их разрядка. Указанный критерий может быть хорошим ориентиром для экспериментатора, которому необходимо знать к какому приближению подходит наблюдаемый на опыте пик, поскольку величину  $n_{i0}$  легко варьировать, изменяя время экспозиции. Увеличение концентрации ловушек  $N_1$  оказывает незначительное влияние на положение пика в случае медленного перезахвата, но при выполнении условий быстрого перезахвата наблюдается существенный сдвиг кривых вправо. Время рекомбинации  $\tau_1$  мало влияет на сдвиг пика при медленном перезахвате и ощутимо – при быстром – с ростом  $\tau_1$  он сдвигается вправо. Вполне естественно, что с ростом  $E_1$  пик сдвигается вправо, ведь энергия возбуждения пропорциональна  $T$ , в то время как рост  $m^*$  приводит к смещению пика влево. Отсюда, кстати, следует любопытная ситуация: из-за того, что, например в кремнии, дырочный уровень при одной и той же энергии, что и электронный, сдвинут вправо из-за меньшей эффективной массы, возможно на опыте появление сначала высокоэнергетического пика, а при более высоких температурах – пика с меньшей энергией  $E_1$  – инверсия по энергии вследствие различия эффективных масс, рис.6. Из рисунка видим, что низкоэнергетичный пик 1 с энергией  $E_1=0.363$  эВ и эффективной массой  $m^*=0.154m_0$  проявляется позже высокоэнергетичного пика 2 с  $E_1=0.365$  эВ и массой

$m^* = 1.06m_e$ , из-за различия в эффективных массах. О такой инверсии, наблюдаемой в сульфиде кадмия, сообщалось ещё в 1964 г. [5], но тогда эта аномалия объяснений не получила.

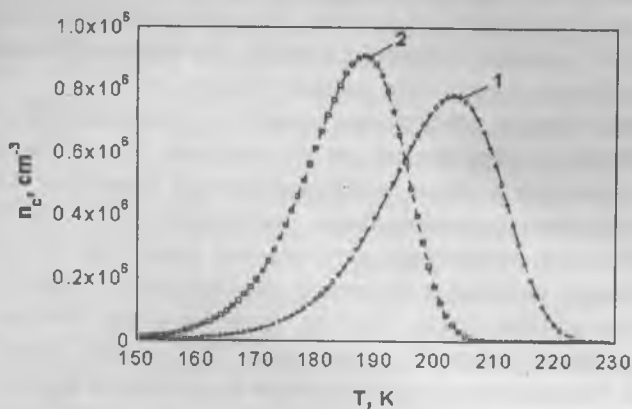


Рис. 6. Инверсия уровней энергии за счет эффективной массы: 1 -  $E_i = 0.363$  эВ,  $m^* = 0.154m_e$ ; 2 -  $E_i = 0.365$  эВ,  $m^* = 1.06m_e$ .

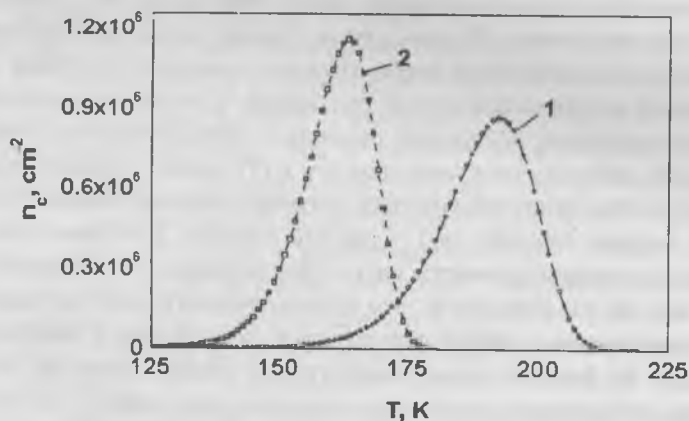


Рис. 7. Инверсия уровней энергии за счет поперечного сечения захвата: 1 -  $E_i = 0.363$  эВ,  $S_i$ ; 2 -  $E_i = 0.365$  эВ,  $100S_i$ .

Такая же инверсия возможна из-за влияния поперечного сечения захвата  $S_1$ . Так как при увеличении поперечного сечения захвата рядка уровня происходит при более низких температурах, то, если взять два пика с энергиями  $E_{11} < E_{12}$  с поперечными сечениями захвата  $S_{11} < S_{12}$ , то в зависимости от степени этих соотношений высокоэнергетичный пик  $E_{12}$  может проявиться раньше, чем низкоэнергетичный пик  $E_{11}$  - своеобразная инверсия по сечению захвата, рис.7.

Таким образом, критическим моментом остается вопрос: к какому приближению следует отнести тот или иной пик. 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, те приближения, которые развивались в докомпьютерный период науки ТСТ, имеют очень важное значение. Основываясь на приближениях медленного и быстрого перезахватов, мы делаем предварительный вывод об уровне  $E_c$ , сечении  $S_c$ , или произведении  $\tau_c N_c$ . 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. Сделаем предварительно важные замечания. Вследствие начального превалирования экспоненциальной зависимости в проводимости  $n_c(T)$  начало индивидуального пика (подошва пика) продлевается в сторону высоких температур медленно (низкие температуры). С другой стороны, в области высоких температур пики обрываются круто. Предположим, что из каких-либо соображений мы установили, что высокотемпературный пик подчиняется приближению слабого перезавхвата и его верхушка с максимумом свободна от влияния низкотемпературных пиков. Тогда он должен хорошо описываться уравнением индивидуального пика (2.11) для чего достаточно использовать его правую часть. Воспользовавшись уравнением (3.8) в зависимости от отношения  $p = n_c/n_{c1}$ , получим величины  $E_c$ ,  $S_c$ , причем, критерием чистоты пика будет их независимость от отношения  $p$ . Далее, с помощью программы Fitting, основанной на

формуле (3.4), подгоняем кривую, описывающую обрабатываемый пик, подбирая параметры  $E_i$ ,  $S_i$ ,  $i$  до максимально возможного совпадения теоретической кривой с опытной. Наличие теоретической зависимости позволяет полностью восстановить этот пик, то есть продлить его в сторону низких температур. Вычитая его из суммарной кривой, получим кривую ТСП свободную от высокотемпературного. Далее процедура повторяется, пока все пики не будут разделены. Со стороны низких температур существует ещё одна возможность разделения близких пиков ТСП примыкающая к хорошо известному методу термоочистки, когда процесс разрядки происходит на температурном плато, такой величины, что эффективно разряжается лишь один пик – низкотемпературный. Оказывается, что если снимать кривые ТСТ после различных выдержек на плато, то разница между ними есть точная характеристика низкотемпературного пика. Такую методику мы назвали термоочисткой сверху (нижний - низкотемпературный пик очищается от верхнего - высокотемпературного). Эта методика подтверждена опытом [6].

## 6. Аналитическое решение уравнений кинетики ТСП для процесса разрядки при постоянной температуре

Численный опыт показал, что разрядные кривые свободных носителей заряда  $n_c(t)$  и концентрация зарядоносителей на уровнях ловушек  $n_l(t)$  при выходе на температурное плато в самом общем случае  $\tau_c \approx \tau_l$ , а не только для быстрого и медленного приближений, являются экспоненциальными. Более того, их тангенсы наклонов в координатах Аррениуса имеют одинаковую величину при достаточном времени разрядки. Сам закон нагрева до температурного плато  $T_n$  не имеет значения: и линейный нагрев, и экспоненциальный дают одинаковые результаты. Это наводит на мысль, что должно существовать аналитическое решение системы дифференциальных уравнений кинетики ТСП в котором  $n_c(T)$  и  $n_l(t)$  являются экспонентами. Однако, теоретический анализ показал, что аналитическое решение, возможно лишь при  $n_1 \ll N_1$  и оно представляет собой сумму двух экспонент (с соответствующими множителями) одна из которых пренебрежимо мала для всех мыслимых параметров одноуровневой модели. Именно поэтому и в численном и в реальном опыте проявляется одна главная экспонента и

оказывается, что процесс разрядки ловушечного уровня и релаксации свободных носителей действительно в приближении можно описать экспонентами с одинаковыми показателями. Если учитывать только эту главную экспоненту, то легко получить полезное соотношение между концентрацией свободных носителей, фиксируемых на опыте, и концентрацией примесей ответственных за ловушки, и никак на опыте не измеримых:

$$n_i = \frac{n_c(1/\tau_r - 1/\tau_c + \gamma N_i)}{\alpha + \gamma n_c} \quad (6.1)$$

Здесь:  $\tau_c$  - время релаксации свободных носителей,

$\alpha(T) = N_c S_i V_{th} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$  - тепловой выброс,  $\gamma(T) = S_i V_{th}$  - коэффициент рекомбинации.

Заметим, что в выражении (6.1)  $n_i$  является функцией температуры плато  $T_n$ ,  $n_c$  и  $\tau_c$ . Но из этих трех величин  $\tau_c$  имеет особый статус и если мы хотим пользоваться формулой (6.1) мы для каждой выбранной температуры плато должны указать своё время релаксации  $\tau_c(T_n)$ , то есть можно представить себе как будто бы мы на какой то миг останавливаем нагрев и начинается процесс разрядки на полочке  $T_i$  со временем релаксации  $\tau_{ci}$ , которое мы каким то образом определяем, а затем продолжаем нагрев, опять повторяя этот миг. Ясно, что чем ниже  $T_i$  тем больше  $\tau_{ci}$  и для низких температур всегда существует область где  $\tau_{ci} \gg \tau_r$ , а значит в этой области величиной  $1/\tau_c$  можно пренебречь и мы получим связь между  $n_c$  и  $n_i$  во всё время течения процесса разрядки. Если и при высоких температурах оно выполняется, то это полезное соотношение будет верно для всех точек кривой разрядки при любом законе нагрева. Таким образом, получено выражение для  $n_i$  из измеримых на опыте величин  $n_c$ ,  $1/\tau_c$  и исходных, известных перед опытом -  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $N_i$ ,  $\tau_r$ . Расчет  $n_i$  по формулам (6.1) показывает полное совпадение с данными численного эксперимента не только на полочке, но также и для начальных значений температур в диапазоне 110+180 К, что является следствием того, что  $\tau_r \ll \tau_c$  при выбранных нами параметрах модели.

Зная из опыта показатель,  $\tau_c$  можно определить величину  $E_i$ , при-

чем здесь нам совершенно безразлично по какому закону идет перезахват: быстрый, медленный или общий – промежуточный случай. Для этого надо решить трансцендентное уравнение для этого показателя, полученного аналитическим решением системы (1.1), (1.2) в пренебрежении величиной  $n_i$  по сравнению с  $N_i$ :

$$\frac{1}{\tau_c} = -\frac{\alpha + \delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha + \delta}{2}\right)^2 - \alpha(\delta - \beta)}, \quad (6.2)$$

в котором считаются известными все величины, кроме  $E_i$  ( $\delta = 1/\tau_r + \beta$ ,  $\beta = \gamma N_i$ ).

В табл.5 показаны результаты соответствующих расчетов для трех выбранных температур плато. Таким образом, этот метод позволяет определить энергию активации ловушки, не пользуясь Fast- и Slow-приближениями.

Таблица 5

Сравнение рассчитанных значений  $E_i$  из численного эксперимента и полученных из теоретических формул.

$T_{пл}, K$	численный эксперимент		ф-ла (6.2)
	$1/\tau_c, 1/c$ из $n_c(t)$	$E_i, эВ$	$E_i, эВ$
180	0.297	0.3299	0.3288
190	0.939	0.3284	0.3288
200	2.632	0.3302	0.3288

## 7. Выводы

В работе представлены результаты анализа термостимулированных явлений в полупроводниках на основе всестороннего рассмотрения одноуровневой модели. Численно решены дифференциальные уравнения кинетики ТСП при произвольных значениях параметров ловушек и произвольной зависимости температуры от времени.

Введены понятия: материальные и инструментальные параметра опыта. Первые характеризуют материал и не изменяются в процессе опыта, вторые представляет собой некий фактор, изменяемый по желанию исследователя (напряжение на образце, интенсивность облучения, способ нагрева и т.д.), что позволяет контролируемо менять кри-

вую ТСП и, в конечном счете, определить характеристики ловушки.

Изучены приближения медленного и быстрого повторного захватов для произвольного закона нагрева, а также для частных случаев: линейный нагрев, нагрев до постоянной температуры 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 перезавхвата. Эти методики пригодны для общего случая, в том числе, когда время повторного захвата равно времени жизни.

Предложена новая методика обсчета пиков ТСТ: очистка предыдущего пика от последующих дозированной выдержкой в темноте предварительно заряженных ловушек при температуре разрядки этого пика.

Работа выполнена по проекту ЦБ – 2.16.

1. *Haering R.R., Adams E.N.*, Theory and Application of Thermally Stimulated Current in Photoconductors, *Phys. Rev.*, 1960, v.117, №2, p.451-454.

2. Чмырёв В.И., Дудкина Т.Д., Скориков В.М., Зуев В.В., Петровский А.Н., Быковский Ю.А., Ларина Э.В. Термостимулированные и фотоэлектрические свойства кремния, легированного золотом // Неорган. Материалы, 1997, т.33, №9, с.1041-1053.

3. *О.Б. Арушунян, С.Ф. Залеткин*, “Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений на Фортране”, М., Изд. МГУ, 1990, 336с.

4. *Grossweiner L.I.* A Note on the Analysis of First-Order Glow Curves // *J. Appl. Phys.*, 1953, v.24, №10, p.1306-1307.

5. *Nicholas K.H. and Woods J.* The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide // *Brit. J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 15, p.783-794.

6. Чмырёв В.И., Скориков В.М., Быковский Ю.А., Зуев В.В., Кирюхин А.Д., Григорьев В.В., Ларина Э.В. Фотоэлектрические и термостимулированные свойства Si(P, Au) // Неорган. Материалы, 1999, т.35, №10, с.1031-1041.

## ТЕРМО-ЭДС В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ- СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ

*В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев, Н.В. Марченко*

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 пироэлектрического отклика (так называемого динамического пироэффекта [1]).

В данной работе описаны результаты исследования влияния термостимулированной ЭДС на фотоэлектрический отклик несимметричной системы МСМ на основе ниобата лития (электроды из различных металлов) [2]. Исследована координатная и спектральная зависимость сигнала, обусловленные наличием термоиндуцированной ЭДС [3].

В оптических экспериментах применялся детектор излучения, состоящий из чувствительного элемента – изучаемого кристалла и преусилителя. Излучение поглощалось одним из напыленных электродов образца. Кристалл располагался на специальном кристаллодержателе, снижающем влияние вибропомех (так как кристалл НЛ является пьезоэлектриком) и обладающими высокими электроизолирующими свойствами. Преусилитель вместе с кристаллом помещался в экранирующий металлический корпус.

При модуляции светового пучка на выходе детектора регистрировался сигнал фотоэлектрического отклика, состоящий из быстрой и медленной компонент. Для количественной характеристики медленных компонент фотоэлектрического отклика был введен коэффициент  $G_4$ :

$$G_4 = \frac{U_n^{MK} - U_n^0}{P_{nad}}, \quad (1)$$

где:  $U^0$  - напряжение на сопротивлении нагрузки  $R_n$  при отсутствии света,  $U_n^{мк}$  - стационарное значение напряжения на  $R_n$  при открытом световом пучке,  $P_{пад}$  - мощность падающего на кристалл излучения.

В экспериментах с использованием в качестве источника излучения He - Ne лазера [0,63 мкм] была обнаружена зависимость коэффициента  $G_4$  от координаты светового пучка [от того, в какую часть кристалла фокусируется излучение]. На торцах кристалла  $G_4$  достигает наибольшей величины, причем на разных торцах образца  $G_4$  принимает разные знаки. Такая асимметрия может быть связана с единственным выделенным направлением в кристалле - полярной осью Z. Зависимость  $G_4$  в поперечном направлении монотонная (Рис. 16).

Аномальная зависимость  $G_4$  от координаты светового пятна (в коротковолновой части спектра) обусловлена, по-видимому, тем, что, помимо фотогальванического тока (поскольку электроды были частично прозрачны), в отклик дает вклад термоиндуцированная составляющая ЭДС. Это подтверждается исчезновением координатной чувствительности при дополнительном чернении приемной площадки электрода. Интегральный по площади образца коэффициент  $G_4$  обладает резко выраженной спектральной зависимостью с обращением знака около  $\lambda = 0,9$  мкм (Рис. 2).

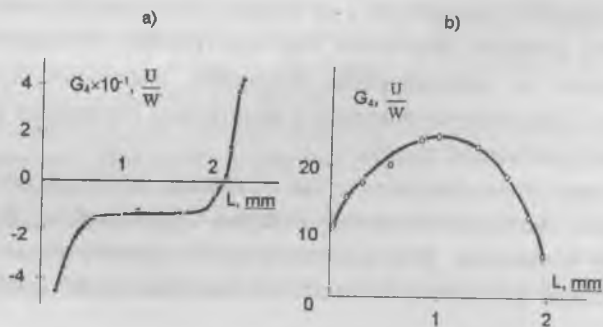


Рис. 1. График зависимости коэффициента  $G_4$  от координаты пучка лазера падающего на кристалл (Y - срез;  $2 \times 2,5 \times 0,13$  мм<sup>3</sup>; электроды Al - Cr; 0,3 вес.% Fe;  $R_n = \infty$ ): а) - вдоль оси полярной оси Z; б) - вдоль оси X

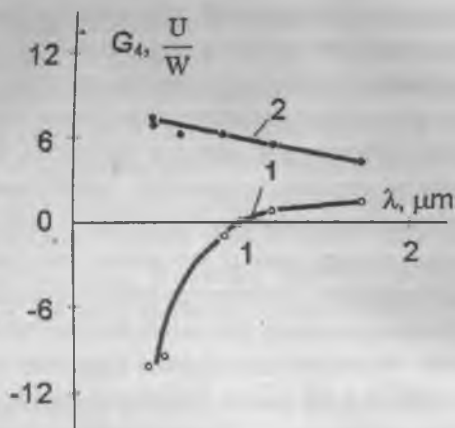


Рис. 2. Спектральная зависимость медленных компонент фотоотклика (для кристалла НЛ;  $2 \times 2,5 \times 0,13 \text{ мм}^3$ ; 0,3 вес. % Fe; электроды Al - Cr; Y - срез;  $R_{11} = 0,47 \text{ ГОм}$ ;  $\kappa_y = 21$ ; 1 - нечерненный поглощающий электрод; 2 - черненный поглощающий электрод)

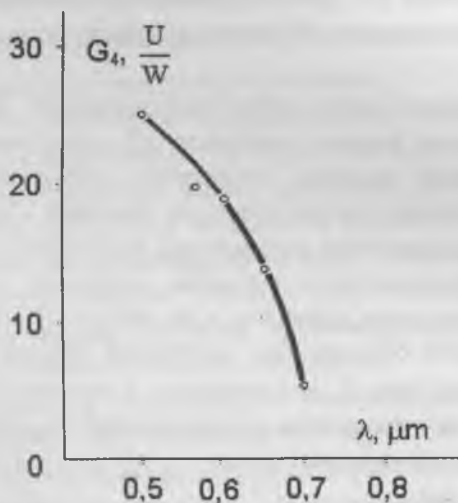


Рис. 3. Спектральная зависимость стационарного фототока в кристалле НЛ (объемное поглощение):  $5 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ ; Z - срез; 0,3 вес. % Fe;  $R_{11} = 0,47 \text{ ГОм}$

С целью проверки спектральной зависимости поглотательной способности напыленного на кристалл электрода были проведены калибровочные измерения. В детектор ставился кристалл танталата лития с аналогичным поглощающим электродом (алюминий). Измерения пирозлектрического эффекта для данного кристалла выявили очень слабую (в пределах нескольких процентов) спектральную зависимость поглотательной способности электрода в диапазоне 0,5 + 1,5 мкм. Отсюда можно сделать вывод, что резкая спектральная зависимость медленных компонент фотоэлектрического отклика объясняется поглощением в объеме кристалла, т.к. электроды частично пропускают излучение. Наличие объемного поглощения позволяет предположить, что смена знака сигнала и его рост в сторону коротких волн вызваны фотогальваническим эффектом. Произведенные оценки константы Гласса в области 0,5 + 1,5 мкм согласуются с данными, имеющимися в литературе [1].

Сравнение Рис. 2 и Рис.3. подтверждает предположение о наличии ФГЭ в кристалле Y – среза, обусловленного, по-видимому, неточностью среза. Оценки дают величину отклонения от чистого Y – среза  $\leq 3^{\circ}$ .

Для определения вклада термостимулированной ЭДС, возникающей в легированном железом кристалле НЛ с напыленными электродами из различных металлов, проводились отдельные экспериментальные исследования. Нагрев кристалла приводил к появлению термо-ЭДС, пропорциональной температуре. Знак непирозлектрического термоотклика определяется положением электродов, напыленных на противоположные грани кристалла, и не зависит от ориентации кристаллических осей относительно электродов образца. Зависимость полной плотности тока  $\Delta J$ , возникающего в пирозлектрическом кристалле, в котором наблюдается неклассический термоотклик, можно записать следующим образом:

$$\Delta J = J_n + \Delta J_{mk} \quad (2)$$

$$J_n = \gamma \frac{dT}{dt}, \Delta J_{mk} = G_1 \Delta T e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где:  $\Delta T$  – разность начальной и конечной температур образца,  $J_{\Pi}$  – классический пирозлектрический ток,  $J_{\text{мк}}$  – ток, обусловленный эффектом непирозлектрической составляющей термоотклика,  $G_1$  – коэффициент, характеризующий величину термоотклика,  $\tau$  – время релаксации термоотклика,  $\gamma$  – пирозлектрический коэффициент,  $t$  – время. Первый член в (2) соответствует классическому пирозэффекту ( $J_{\Pi}$ ), а второй описывает собственно эффект термоотклика ( $J_{\text{мк}}$ ), выделяющийся из общего сигнала благодаря большому времени релаксации ( $\tau \geq 10^5$  с). Эта же формула для напряжения на  $R_{\Pi}$  записывается так:

$$U_{\Pi} = \gamma S_{\text{кр}} R_{\Pi} \frac{dT}{dt} + U_{\Pi}^0 + C_1 S_{\text{кр}} \Delta T e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

где:  $S_{\text{кр}}$  – площадь кристалла,  $I_1$  – коэффициент, характеризующий величину термоэлектрического отклика в режиме измерения  $U_{\Pi}$ ;  $I_1 = \Delta U_{\Pi} / \Delta T S$ , [В/К·см<sup>2</sup>],  $\Delta U_{\Pi}$  – изменение напряжения на  $R_{\Pi}$  при изменении температуры образца на  $\Delta T$ ;  $U_{\Pi}^0$  – первоначальное напряжение при  $T_0$  ( $T_0$  – начальная температура кристалла).

Исходя из результатов предварительных экспериментов, подтверждающих существование непирозлектрического термоотклика, была поставлена следующая задача: определить природу данного эффекта, а так же исследовать зависимость величины термоотклика от таких факторов, как концентрации примеси железа в кристалле НЛ, геометрии образца (толщина, площадь, срез), материалов электродов, сопротивления нагрузки. Изучение эффекта проводилось с помощью медленной модуляции температуры кристалла.

В экспериментах использовались беспримесные и легированные железом кристаллы НЛ с толщиной от 0,1 мм до 2 мм и площадью от 1 мм<sup>2</sup> до 3 см<sup>2</sup>. Металлические электроды наносились напылением в вакууме (толщиной от 0,1 до 1 мкм). Были исследованы образцы с различными парами электродов: алюминий (Al) – хром (Cr), индий (In) – хром (Cr), алюминий (Al) – аквадак (С), алюминий (Al) – медь (Cu), серебро (Ag) – алюминий (Al). Исходя из требований экономичности,

износостойкости и максимально наблюдаемой величины термоотклика в основном использовались пары электродов: алюминий (Al) - хром (Cr), медь (Cu) - алюминий (Al).

Для изучения зависимости величины термоэлектрического отклика от концентрации примеси использовались кристаллы НЛ с одинаковыми площадью и толщиной [ $S = 0,5 \text{ см}^2$ ,  $d = 1 \text{ мм}$ ]. Концентрация железа варьировалась в пределах от  $1,3 \cdot 10^{-2}$  вес.% до 0,7 вес.%. Результаты представлены на Рис. 4. Начиная с концентрации примеси 0,25 вес.%, коэффициент  $\Pi_1$  резко возрастает и достигает максимума ( $\Pi_1^{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ А/см}^2\text{К}$ ) при концентрации  $0,3 + 0,4$  вес.% Fe.

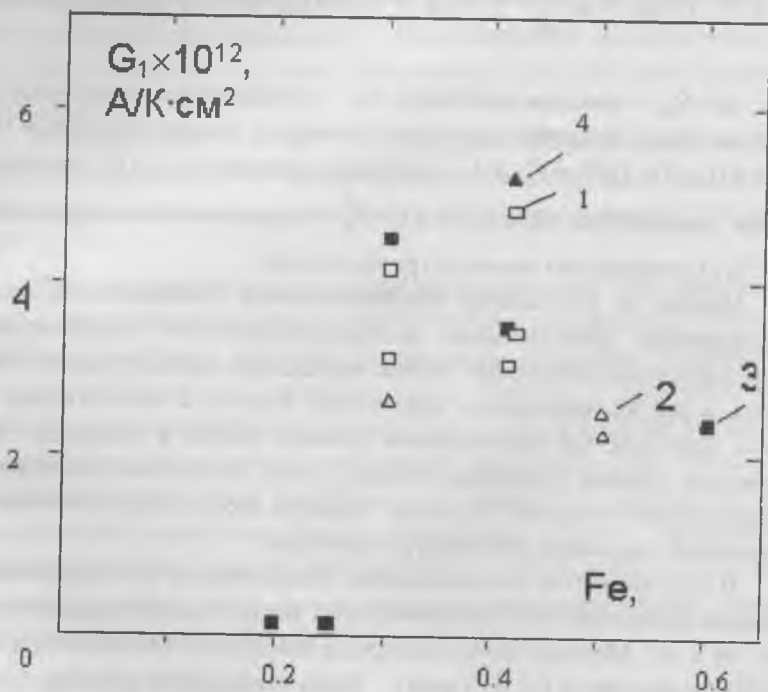


Рис. 4. Зависимость коэффициента  $G_1$  от концентрации примеси железа в кристалле НЛ для разных срезов и материалов контактов (1 – Al – Cr, Z – срез; 2 – In – Cr, Z – срез; 3 – Al – Cr, Y – срез; 4 – In – Cr, Y – срез)

На этой же установке исследовалась зависимость величины коэффициента  $G_1$  от геометрии образца. Были получены следующие результаты: величина  $G_1$  резко возрастает с уменьшением толщины кристалла (Рис. 5),  $I_1$  нелинейно зависит от площади образца (Рис. 6). Классический пирозлектрический эффект не описывает данного явления, так как в экспериментах с медленной модуляцией температуры ( $dT/dt < 10^{-3}$  К/с) его величина, по оценкам, на 1 + 2 порядка меньше наблюдаемой величины термоэлектрического отклика. Известные термоэлектрические явления также не объясняют полученные экспериментальные результаты. Термо - ЭДС, возникающая в образце из-за градиента температур, так же, по оценкам, на 2 - 3 порядка меньше наблюдаемой (так как в условиях термостата  $dT/dx < 10^{-4}$  К/см).

Рассмотрим известные механизмы термоэдс (за исключением классического пирозлектрического эффекта, который заведомо не описывает данного явления).

Динамический пироотклик предполагает появление термоиндуцированного тока в НЛ, в общем случае, для медленной температурной модуляции, при наличии электродов из различных металлов. Однако теория этого механизма не объясняет наличие начального напряжения  $U_{\text{н}}^0$  на образце. Термопарный эффект (переход металл - металл) характеризуется максимальной термо-ЭДС всего лишь в несколько десятков мкВ/К, а для пар электродов, использовавшихся в экспериментах, термо-ЭДС еще меньше и составляет 3 + 4 мкВ/К. В то же время непирозлектрическому термоотклику соответствуют максимальные величины ЭДС ~ 10 мВ/К.

Электретный эффект в пирозлектриках проявляется как постоянное напряжение на электродах, измеренное высоковольтным вольтметром или электрометром. Электретное напряжение присуще всем пирозлектрикам, а его величина колеблется от десятков микровольт для хорошо приготовленных монокристаллов до единиц вольт для свежеполаризованных керамик [1]. Причины появления этих напряжений могут быть обусловлены самой природой

полярного диэлектрика.

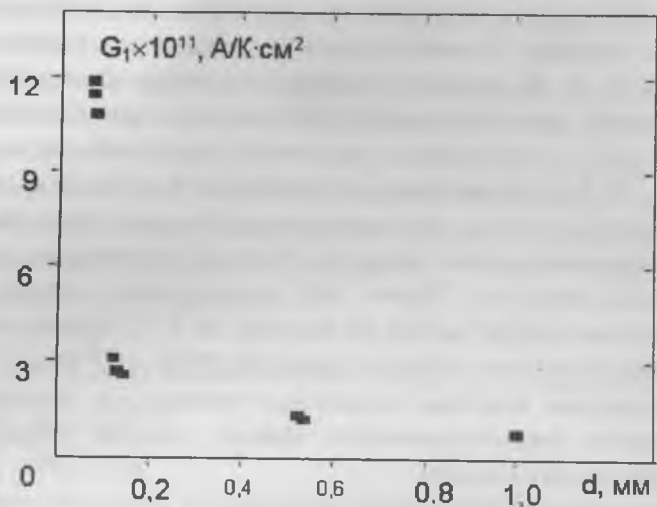


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $G_1$  от толщины кристалла ( $S = 5 \text{ мм}^2$ , 0,3 вес.% Fe; Al - Cr)

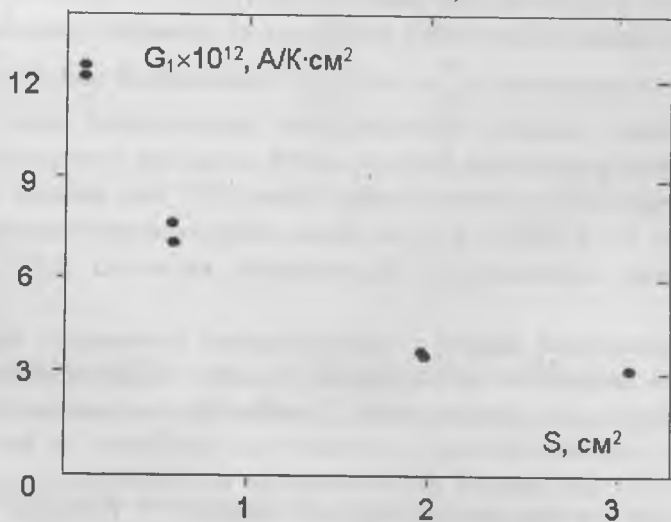


Рис. 6. Зависимость коэффициента  $G_1$  от площади кристалла (толщина кристаллов  $d = 1 \text{ мм}$ ; 0,3 вес.% Fe, электроды In - Cr, Z - срез,  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ )

В данной работе предложена электродинамическая модель исследуемого явления, как электретного эффекта, обусловленного релаксационной диффузией материала электродов в приповерхностных областях кристалла. Контактная разность потенциалов, возникающая на электродах, образует пару источников ЭДС, направленных встречно друг другу, дают полное значение  $E_0$ . Направление ЭДС определяется разностью значений работы выхода электрона пары металл-полупроводник. Это объясняет отсутствие напряжения отклика в парах электродов, напыленных из одного металла.

Наличие контактной разности потенциалов в приэлектродной области, в общем случае, так же не объясняет наличие ни первоначального напряжения, ни квазистационарного тока, пропорционального температуре образца. Однако электрическое поле в этих областях создает условие для движения носителей зарядов (диффузии) в среде с неравновесным объемным распределением заряда коим является сегнетоэлектрик. Подвижность носителей заряда определяется температурой среды, а наличие больших внутренних полей (до  $10^4 + 10^5$  В/см [1]) предполагает значительные миграционные токи. Направление тока, в такой системе как МСМ, определяется разностью электрохимических потенциалов легированного кристалла и вещества металлического электрода. Начальное напряжение на электродах обусловлено, по-видимому, остаточной поляризацией вызванной технологией изготовления электродов и предысторией образца.

Сопоставление аналитических зависимостей, выведенных на основе данной модели, с экспериментальными зависимостями позволяет проанализировать исследуемое явление на основе предложенной электретной модели.

Зависимость величины отклика от температуры определяется температурной зависимостью сопротивления полупроводникового кристалла  $R_{кр}$ . Напряжение отклика на сопротивлении нагрузки, соответственно, выражается как:

$$U_n(T) = \frac{\Delta E_0 R_n}{R_{кр}(T) + R_n} \quad (4)$$

Дифференциальная чувствительность по температуре определяется как:

$$I_1 = \left( - \frac{\Delta E_0 R_n}{(R_{кр} + R_n)^2} \right) \frac{\partial R_{кр}}{\partial T}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) выражение (3), получаем:

$$I_1 = \frac{\Delta E_0 R_n R_{кр}}{AS_{кр} (R_{кр} + R_n)^2}. \quad (6)$$

Для определения электрических параметров такого источника термо-ЭДС были использованы экспериментальные зависимости величины термоотклика от геометрии и температуры кристалла.

Аппроксимируем экспериментальные зависимости аппроксимируемой формулой (6), используя метод наименьших квадратов.

Рассмотрим зависимость  $I_1$  от площади кристалла. Из (6) выражаем зависимость плотности тока  $j = I_1/R_n$  от  $S_{кр}$ :

$$j = \frac{\Delta E_0 R_{кр} k}{S_{кр} A (R_{кр} + R_n)^2}, \quad (7)$$

Приводя (7) к линейной функции, получаем следующее выражение:

$$\sqrt{j} = \sqrt{\frac{\Delta E_0 k}{A \rho d}} - \frac{R_n \sqrt{j S_{кр}^2}}{\rho d}, \quad (8)$$

где:  $y = \sqrt{j}$ ;  $x = \sqrt{j S_{кр}^2}$ ;  $a = \frac{R_n}{\rho d}$ ;  $b = \sqrt{\frac{\Delta E_0 k}{A \rho d}}$ ;

$\rho$  - удельное сопротивление кристалла;  $d$  - толщина кристалла.

Экспериментальный график из Рис. 3. в координатах формулы (8) показан на Рис.7. Прямая соответствует численной аппроксимации выражения (8) по методу наименьших квадратов. Из рисунка видно, что функция  $y(x)$  достаточно хорошо соответствует линейной, что подтверждает предложенную феноменологическую модель явления.

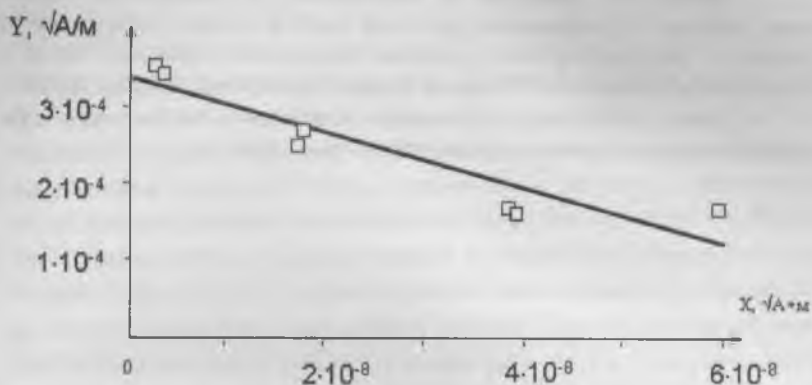


Рис. 7. Аппроксимация зависимости термотока от толщины кристалла согласно формуле (8)

Подставляя в выражение (8) известные величины  $d = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $R_{II} = 470 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ ,  $A = 0,3 \text{ эВ}$  [4], вычислим параметры:  $\rho \approx 1,393 \cdot 10^8$ ,  $\Delta E_0 \approx 1,2 \text{ В}$ . Величина удельного сопротивления по порядку величины соответствует экспериментальным значениям, полученным в работе Баркана И.Б. с соавторами [4] ( $\rho = 10^8 + 10^{10} \text{ Ом-см}$ ).

Величина термо-ЭДС сравнима с величиной фотогальванического отклика, поэтому для корректной интерпретации экспериментальных результатов по фотогальваническому эффекту (в том числе при записи динамических голограмм) в тонкослойных гетерогенных системах необходимо учитывать электретные эффекты.

1. *Ицковский М.А., Щедрина Л.В.* Термостимулированные токи в системе металл – диэлектрик – металл // Физика твердого тела.- 1979.- т.21, № 12.- С. 3567-3575.

2. *Иванов В.И., Карпец Ю.М., Климентьев С.В.* Термоэдс в легированных кристаллах ниобата лития с электродами из различных металлов //Изв. вузов, сер. физ. 2001. - N1. - С. 96-97.

3. *Иванов В.И., Карпец Ю.М., Климентьев С.В.* Координатная зависимость фото-эдс в легированном кристалле ниобата лития с электродами из различных металлов//2-я Международная конференция молодых ученых и специалистов "Оптика-2001"/Сборник трудов, Санкт-Петербург, 2001.-С. 15.

4. *Barkan I.B., Baskin E.M., Entin M.V.* Mechanism of Conductivity of a Fe-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Crystal //Phys. stat/ sol.-1980.-v.59(a).-P.97-102.

# ПИРОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕЛЕВИЗИОННАЯ СИСТЕМА В ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

*В.А. Карачинов, С.В. Ильин, С.Б. Торицин, А.В. Кузнецов*

ФГУП «Научно-исследовательский институт промышленного телевидения «Растр» имеет более чем 40-летний опыт по созданию и производству телевизионной аппаратуры различного назначения, в том числе - жаростойких систем телевизионного наблюдения. Серийно выпускаемые системы ТСН-10, «Зонд-1600» и ряд других обеспечивают получение цветного телевизионного изображения нагретых объектов, функционируя непосредственно в активной зоне термических установок. Применение многоконтурного комбинированного воздушно-водяного охлаждения, жаростойких кабелей и устройств автоматической защиты камеры позволяет использовать эти системы при температуре окружающей среды до 1600°C.

Важным звеном, расширяющим функциональные возможности технологических телевизионных систем, является дистанционное измерение температуры. Современные технические средства открывают возможность создания целого ряда телевизионных пирометрических систем, отличающихся по стоимости, точности и функциональным возможностям [1-3]. Примером может служить разработанная в ФГУП НИИ ПТ «Растр» телевизионно-пирометрическая система «Пиротел-К», структурная схема которой приведена на рис.1. В состав системы входят:

- оптическая система (1), содержащая объектив и блок нейтральных светофильтров;
- пирометрическая лампа (2), выполняющая функции эталона яркости;
- блок интерференционных светофильтров (3), обеспечивающих монохроматизацию изображения объекта, создаваемого оптической системой;

- телевизионный модуль чёрно-белого изображения (4) на основе ПЗС-матрицы высокого разрешения;
- управляемый источник тока пирометрической лампы (5);
- контроллер (6), управляющий режимом функционирования телевизионного модуля и источником тока пирометрической лампы;
- персональный компьютер (7) с платой ввода изображения.

Предложенный принцип построения системы позволяет реализовать известный метод измерения яркостной температуры путём сравнения измеряемой яркости объекта наблюдения с яркостью эталонного источника [4,5], с использованием обычной промышленно выпускаемой телевизионной камеры на основе ПЗС-матрицы.

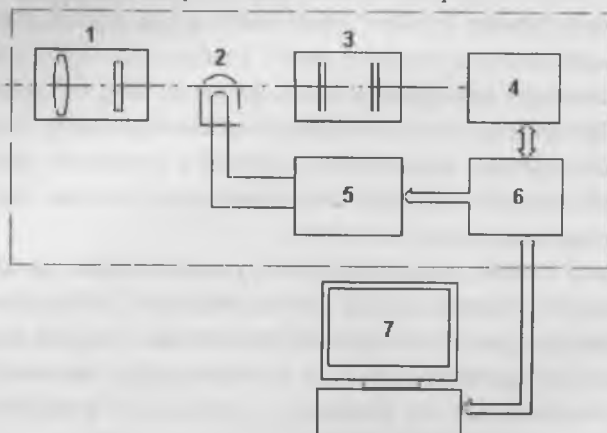


Рис. 1. Структурная схема телевизионной пирометрической системы «Пиротел-К»

По сравнению с пирометрами, реализующими аналогичные методы дистанционного измерения температуры, система «Пиротел-К» обладает определёнными преимуществами (табл.1), обеспечивающими максимально эффективное её использование в таких технологических процессах, как, например, выращивание кристаллов карбида кремния.

Известно, что выращивание кристаллов карбида кремния в интервале температур 1750...2600°C осуществляется в реакторах с графитовой арматурой [5,6]. При этом температура кристаллизации контроли-

руется, как правило, в одной точке на поверхности нагревателя через входное окно и систему отверстий небольшого диаметра в графитовых экранах [6,7]. Такой способ измерения температуры позволяет использовать самый простой (базовый) вариант построения измерительной системы.

В базовом варианте системы «Пиротел-К» измерение значений видеосигнала, соответствующих яркости эталонного источника и выбранной пользователем точки на объекте, с последующим расчётом действительной температуры в выбранной точке производится на персональном компьютере с помощью разработанного программного обеспечения. Главное окно программы представлено на рис. 2.

Таблица 1

Сравнительные характеристики пирометров

Характеристика, параметр	Визуальный пирометр (с исчезающей нитью)	Фотоэлектрический пирометр	Телевизионный пирометр
Лучеприёмник	Глаз	Фотоприёмник	ПЗС-матрица
Спектральный диапазон	Видимый	УФ - видимый - ИК	Видимый - ИК
Метод измерения	Сравнение яркостей через изображение	Сравнение яркостей через электрические сигналы	1) сравнение яркостей через изображение 2) сравнение яркостей через электрические сигналы
Особенности реализации метода измерения	Одновременное наблюдение и сравнение изображений. Привязка глаза к форме объекта	Не требуется одновременное наблюдение и сравнение изображений. Запись в ОЗУ.	Универсальность. Запись в ОЗУ электрического сигнала. Эталон оптического изображения
Точность	Низкая, ограничена контрастной чувствительностью глаза.	Высокая	Очень высокая
Наблюдение за объектом	Визуальное без запоминания	Визуальное без запоминания	Визуальное с накоплением, непрерывное. Возможно решение параллельных задач.



Рис. 2. Главное окно программного обеспечения системы «Пиротел-К»

Точность измерения температуры нагретого объекта системой «Пиротел-К» была определена путём экспериментальных исследований, проведённых с использованием образцовой температурной лампы ТРУ1100-2350 (СИ10-300) при рабочей длине волны 656,5 нм, как через воздушную, так и через водную прослойку. Результаты измерений приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты измерений температуры нагретого объекта системой  
«Пиротел-К»

Температура образцовой лампы, °С	Ток через лампу, А	Измеренная температура, °С					T <sub>средн</sub> , °С	Погрешность измерений, %
		1	2	3	4	5		
1500	16,402	1507	1497	1504	1497	1497	1500	0
1600	17,966	1614	1619	1598	1610	1601	1607	0,4
1700	19,614	1686	1697	1700	1704	1697	1697	0,2
1800	21,376	1801	1794	1801	1803	1804	1801	0,1
1900	23,238	1908	1900	1898	1903	1905	1902	0,1
2000	25,156	1996	2010	1990	1990	2006	1999	0,1

Как видно из табл.2, приведённая погрешность измерения в «низкотемпературном» (до 2100°С) диапазоне выращивания кристаллов SiC составила менее 0,5%.

1. *Поскачей А.А., Чубаров Е.П.* Оптико-электронные системы измерения температуры. М.: Энергоатомиздат, 1988. – 248 с.

2. *Свет Д.Я.* Оптические методы измерения истинных температур. М.: Наука, 1982. - 296 с.

3. *Галиулин Р.М., Тагирова К.Ф., Крашенинников А.С.* Телевизионное устройство для измерения температуры объектов. А.с. 1814488.

4. *Гордов А.Н.* Основы пирометрии. М.: Metallургия, 1971. – 447 с.

5. *Коротких В.М., Гуляев П.Ю., Гумиров М.А. и др.* Способ измерения яркостной температуры объекта. Патент РФ №2099674.

6. *Левин В.И., Таиров Ю.М., Травадиян Н.Г., Цветков В.Ф.* Исследование процесса выращивания монокристаллических слитков  $\alpha$ -SiC из газовой фазы. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1978. – Т.14, №6. – С.1062-1066.

7. *Карачинов В.А.* Исследование структурных несовершенств в условиях профилирования кристаллов карбида кремния. В кн.: Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», ВНИИСИМС, Александров, 20-24 октября 1997 г. – Т.2. – С.223-239.

# КАРБИД КРЕМНИЯ В ТЕЛЕВИЗИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

*В.А. Карачинов, С.Б. Торицин, В.И. Филиппов*

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 ( $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ ), 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 [1,2]. 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 входные окна**

Окна ТЗ диаметром  $\sim 5$  мм изготавливались из объемных кристаллов SiC политипа 6H методами эрозионной технологии, что обеспечивало высокую точность воспроизведения заданных размеров и необходимой формы [3,4]. Исследования показали, что главным фактором, ограничивающим получение исходной минимальной толщины подложки, является величина нарушенного слоя, который обладает неоднородной структурой. Его свойства в значительной степени определялись спектром и количеством дефектов, содержащихся в исходном

кристалле, и могли сильно видоизменяться в пределах подложки, например, при переходе от центра к периферии. В частности, обнаруживались локальные области с инверсией полярности грани (0001), включениями второй фазы, двойники и др.

Тепловые расчеты показали, что при длительности импульсов электрического разряда  $\sim 3+4$  мкс глубина прогретого слоя SiC без учета испарения составляет  $\sim 60+80$  мкм.

Рассмотрим основные особенности НС в связи с наследуемыми дефектами и условиями эксперимента.

**1. Структура НС.** На рис.1 приведена морфология профиля НС после травления SiC в расплаве КОН. Достаточно хорошо видно, что в пределах поверхности кристалла как со стороны грани (0001)C, так и (0001)Si существует слой толщиной  $\sim 30+40$  мкм, где наблюдается большая концентрация дефектов. По мере удаления от поверхности подложки плотность дефектов спадает, и обнаруживаются отдельные дискретные очаги. Необходимо отметить, что толщина НС на грани (0001)C имела тенденцию быть больше, чем на грани (0001)Si. Это совпадает с результатами, приведенными в [5], при изучении НС механической природы в SiC.

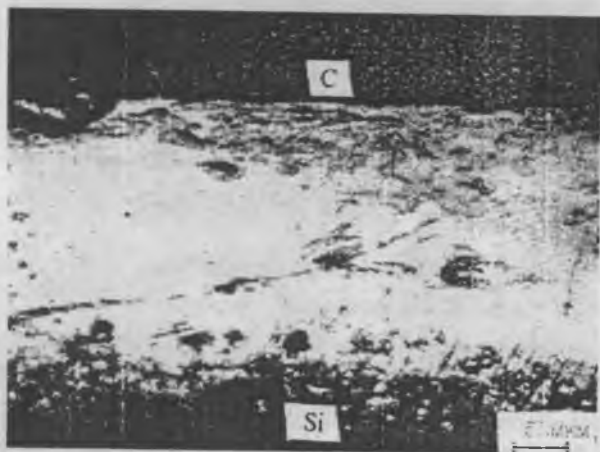


Рис. 1. Морфология поверхности НС после химического травления SiC в расплаве КОН.  $T_p \approx 500^\circ\text{C}$ . Метод скола. Грань (1010).

Из анализа экспериментальных данных, полученных методом косого шлифа и послойного химического травления, была определена структура НС. Как следует из рис.2, в НС можно выделить четыре зоны, обладающие развитыми фазовыми границами: зона адсорбции элементов рабочей жидкости и продуктов химических реакций (1); зона отложения материала электрода (2); зона рекристаллизации SiC (3); пористая зона (4). Первые две зоны являются “классическими” в процессах эрозионной обработки различных материалов [6], и для SiC их наличие подтверждается проведенным химическим и рентгенофлуоресцентным анализом НС. Были обнаружены элементы, входящие в состав латунного электрода: медь и цинк, а также железо и различного рода оксиды.

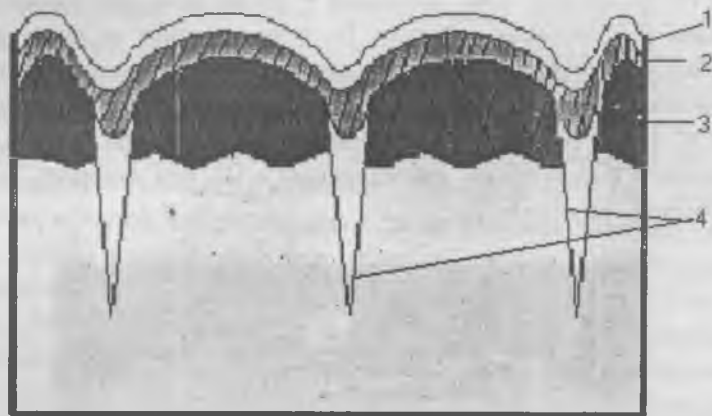


Рис. 2. Структура НС эрозионной природы (Модель).

По отношению к нижележащим слоям зоны (1) и (2) выполняют роль “маски”, затушевывая истинный микрорельеф НС.

Зона рекристаллизации является наиболее развитой в структурном плане. Она объединяет области кристалла SiC, где под действием импульсных тепловых, электрических и звуковых нагрузок протекают процессы испарения и роста, хрупкого разрушения и пластической деформации. Ее толщина в зависимости от энергии импульса состав-

ляла  $\sim 10+20$  мкм, и вместе с зонами (1) и (2) она определяет наружную шероховатость НС. Термодинамические неравновесные условия образования этой зоны (горячий слой-холодная подложка) способствуют накоплению и релаксации термоупругих напряжений, ослабляющих химические связи в SiC. Это проявлялось в виде отдельности, когда, например, поперечный скол подложки с НС сопровождался образованием сравнительно гладкой ступеньки вдоль внутренней границы зоны рекристаллизации. Процессы, определяющие структуру зоны, были выявлены исходя из анализа фигур травления.

**2. Фигуры травления.** Как следует из рис.3, на грани (0001)Si при травлении НС в расплаве КОН образуются фигуры травления, основные параметры которых приведены в таблице. Однозначно можно сказать, что гексагональные ямки конического типа связаны с дислокациями SiC, а крупные гексагональные большой глубины (черные) – с отрицательными кристаллами ростовой природы и порами (каналами объемного пробоя SiC), возникающими в процессе эрозии [7]. Природа остальных фигур была определена при изучении процессов эволюции данных дефектов в ходе длительного химического травления НС. Плоскодонные гексагональные ямки являются результатом регенерации эрозионных лунок в расплаве КОН.

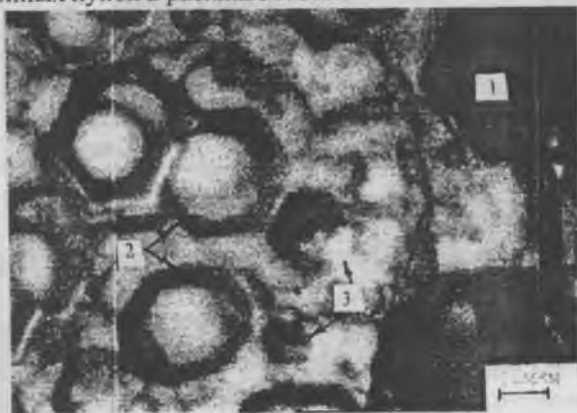


Рис. 3. Фигуры травления НС. Зона рекристаллизации. Грань (0001)Si. а – гексагональные ямки: 1 – крупные; 2 – плоскодонные; 3 – пирамидальные.

Каждая исчезающая лунка в области дна оставляет след в виде одиночной конической лунки или группы конических лунок различной глубины, которые в дальнейшем также подвержены огранке. Вытянутые гексагональные и ямки неправильной формы, как было установлено, связаны с включениями второй фазы, наследуемой при выращивании кристаллов SiC. Степень насыщенности ими поверхности подложки достаточно высока.

Таблица

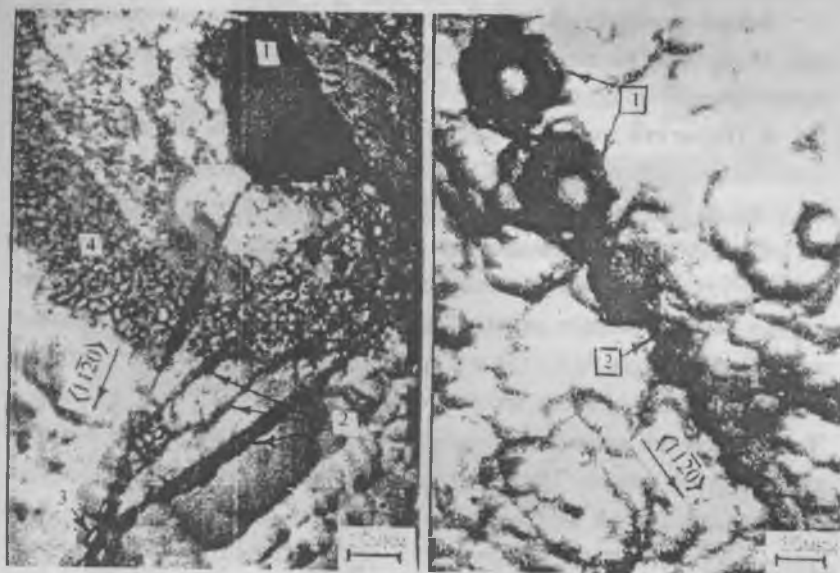
Фигуры травления НС в зоне рекристаллизации SiC

№ п/п	Вид	Точечная группа симметрии	Характерный размер	Средняя плотность, см <sup>-2</sup>
1	Крупные гексагональные ямки	6 m m m	Диаметр 60+70 мкм	10+10 <sup>3</sup>
2	Гексагональные ямки с плоским дном	6 m m m	Диаметр 30+40 мкм	>10 <sup>6</sup>
3	Гексагональные ямки конического (пирамидального) типа	6 m m m	Диаметр 20+25 мкм	Отдельные очаги
4	Гексагональные ямки, вытянутые в направлении [1120]	2 / m m	Длина ~20мкм, Ширина ~10мкм	10 <sup>5</sup> +10 <sup>7</sup>
5	Ограниченные ямки неправильной формы	-	Длина ~30+60 мкм, Ширина ~10+30 мкм	≤10 <sup>3</sup>

Необходимо отметить, что на грани (0001)C в процессе травления образовывались лунки от включений второй фазы, а также холмики правильной конической формы.

**3. Процессы релаксации.** Эксперименты показали, что основной причиной возникновения специфических дефектов в зоне рекристаллизации являются деформации, возникающие в процессе взаимодействия эрозионного фронта с наследуемыми дефектами кристалла SiC. Хрупкое разрушение SiC, проявляющееся в виде длинных (свыше 10 мм) трещин, локализованных в зоне рекристаллизации, порождается

релаксацией напряжений при срезании эрозионным фронтом включений второй фазы, пор. Типичная картина процесса видна из рис.4а. Как правило, реализуется система разрушения по плоскостям спайности типа (1010). Эрозионный фронт по мере продвижения разгоняет трещины по поверхности подложки, и их линии оказываются замкнуты на все макродефекты НС. При этом реализуются почти все известные механизмы движения и взаимодействия трещин [8].



а)

б)

Рис. 4. Эффекты релаксации термоупругих напряжений в НС. Грань (0001)Si.

а – хрупкое разрушение: 1 – макродефект; 2 – ручьевые трещины; 3 – магистральная трещина; 4 – ореол. б – пластическая деформация: 1 – большие ямки травления (исходная дислокационная петли); 2 – линия скольжения.

Впервые в пределах НС были обнаружены отдельные области, в которых происходит пластинчатая деформация. На картинах травления SiC (рис.4б) это представлено в виде цепочки гексагональных ямок травления. Фактически реализуется вариант, когда исходная дислокационная петля под действием деформаций, созданных эрозионным фронтом, генерирует через процессы скольжения ряд дислокационных петель (источник Франка-Рида).

Важно подчеркнуть, что в пределах НС с помощью поляризованного света были выявлены также участки с повышенными значениями термоупругих напряжений.

**4. Пористая зона.** Для визуального наблюдения НС внутри кристалла одновременно на Si и C гранях и подложке SiC изготавливались специальные микропризмы. Оптические исследования показали, что НС обладает развитой внутренней шероховатостью. Она представлена квазирегулярной системой конических пор – микроострий, ориентированных под некоторым углом к поверхности подложки. Эта система присутствовала как на Si, так и C грани (рис.5). Средняя плотность пор в зависимости от режима эрозии составляла  $N_{п} \approx 10 \div 10^3 \text{ см}^{-2}$ , а длина  $\sim 70$  мкм. В то же время наблюдались различия в приведенных оценках для полярных граней. Повышенные значения параметров наблюдали, как правило, НС на углеродной грани. Такая склонность углеродной грани к образованию пор была уже отмечена в работе [9] при изучении кинетики обычного термического испарения SiC.

Основную причину появления конических пор необходимо связывать с электрическим частичным объемным пробоем SiC, возникающим при амплитудах зондирующих импульсов свыше 100В [7]. Фактически в условиях электроэрозии SiC ведет себя как “плохой” диэлектрик.

Дополнительные экспериментальные исследования этого явления в режиме единичных разрядов показали, что коническая пора действует как ячейка Кнудсена, при этом на поверхности грани может возникнуть специфическая морфология (рис.6).



Рис. 5. Эффекты частичного объемного пробоя SiC.

а – пористая зона НС: 1 – грань (0001)Si; 2 – грань (0001)C; 3 – конические поры



Рис. 6. Морфология поверхности в области конической поры.

### Защитные покрытия из аморфного SiC

Оптически прозрачные пленки аморфного SiC толщиной  $\sim 0,7\div 5\mu\text{м}$  наносились электронно-лучевым способом в вакууме на стеклянные подложки размером  $48\times 58\text{мм}$ . По данным рентгеноструктурного анализа пленки обладали однородностью, и в них не было обнаружено поликристаллических зерен. Удельное электрическое сопротивление пленок SiC превышало значение  $10\text{ Ком}/\square$ .

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  $220\text{гр}-3500$  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.



Рис. 7. Эффект перфорации аморфной пленки SiC

Образующиеся локальные солевые столбики создавали эффект перфорации пленки SiC (рис.7). При этом возникали самосопряженные фигуры правильной формы: диск – кольцо – кольцо (ДКК).

1. *Самсонов Г.В., Веницкий И.М.* Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976, 560с.
2. *Лебедев А.А.* SiC-электроника в новом веке. В кн.: Сборник докладов 3 Междун. сем. "Карбид кремния и родственные материалы" В.Новгород, 2000, с.7-11.
3. *Карачинов В.А.* //Патент на изобретение №2189664. Москва, 20 сентября. 2002.
4. *Карачинов В.А.* //Патент на изобретение №2202135, 10.04.2003г.
5. *Долотов Н.И., Левчук Б.И., Макаров В.В. и др.* //Физика и химия обработки материалов. 1986. №4. С.69.
6. *Фотеев Н.К.* Технология электроэрозионной обработки. М.: Машиностроение, 1980. 184с.
7. *Карачинов В.А.* //ЖТФ. 2002. Т.72. Вып.4. С.60.
8. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. М.: Наука. 1981. Т.4. 496с.
9. *Цветков В.Ф.* //Изв. Ленингр. электротехн. ин-та. 1984. Вып.338. С.3.

# ПРОЯВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$

*А.С. Барышников, С.В. Барышников, В.В. Санов*

Эффекты, величина которых зависит от направления и значения спонтанной поляризации, можно разделить на два класса: это эффекты первого порядка, такие как пьезоэффект, пироэффект, и эффекты более высоких порядков, когда спонтанная поляризация влияет на другие физические величины – электропроводность, теплопроводность, термо-эдс и т.д. Если эффекты первого типа достаточно хорошо изучены, то эффектам второго типа посвящено сравнительное небольшое число работ [1-5]. Это связано со сложностью измерения соответствующих величин ввиду малости эффектов. Хотя, как утверждается в [4], эффектов, в которых реакция среды определяется внутренней симметрией, может быть довольно много: различные способы возбуждения среды, различные отклики - потоки заряда, тепла и т.п.

Соединения  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  являются одновременно сегнетоэлектриками и узкощельными полупроводниками, что не позволяет напрямую наблюдать эффекты первого типа. В [1] была предложена методика поляризации кристаллов и керамики теллурида германия с использованием градиента температур и механических напряжений. В [1,3] были обнаружены эффекты, обусловленные наличием спонтанной поляризации в  $\text{GeTe}$ , такие как полярная теплопроводность и полярная термо-эдс. В [4] была предложена теория, согласно которой в сегнетоэлектриках (пироэлектриках) в неоднородном тепловом поле ( $\nabla T \neq 0$ ). При  $T < T_c$  в системе возникают добавочные к классическим компоненты термотока  $\mathbf{j}_s$ , пропорциональные спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$  и квадрату градиента температуры. Согласно [4] коэффициент полярной термо-эдс. растет с понижением температуры.

Для исследования полярных эффектов вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода наиболее перспективны твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ , в которых изменением состава можно плавно смещать фа-

зовый переход [6]. В [7,8] было показано, что легирование  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  галлием приводит к возникновению глубокого примесного уровня янтеллеровского типа, расположенного примерно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, и к стабилизации уровня Ферми в запрещенной зоне. Последнее приводит к значительному падению проводимости в области низких температур.

Целью данной работы являлось исследование термо-эдс в  $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te$  в районе сегнетоэлектрического фазового перехода в зависимости от того, поляризован образец или нет.

В работе использовались поликристаллические образцы  $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te$  с добавкой Ga 1,5 ат %. Концентрация носителей, определенная из постоянной Холла, составляла  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при 300 К и  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при 77 К. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $4 \times 4 \times 15$  мм, в качестве электродов использовалась индий – галлиевая паста.

Наличие относительно низкой проводимости и высоких значений диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода позволяет определять диэлектрическую проницаемость непосредственно из ёмкости образца [9]. На рис.1 показана температурная зависимость емкости образца на частоте 1 МГц, полученная с помощью цифрового моста Е7-12. Как следует из графика, температура сегнетоэлектрического фазового перехода для исследуемых образцов составляет  $T_c \approx 132$  К.

Для создания частичной поляризации охлаждение образца через фазовый переход осуществлялось с градиентом температуры порядка 30-40 К, который создавался градиентной печкой [1-3]. После охлаждения образец выдерживался некоторое время для устранения градиента температур при температуре 77 К, после чего производился медленный нагрев с малым градиентом (1-4 К). Для измерения температур на концах образца использовались медь-константановые термпары. Измерения напряжения и разности температур проводились в автоматизированном режиме с использованием цифровых приборов Щ68003 и Ф-266. Сигналы с приборов через карту Advantech PCL-812PG вводились в персональный компьютер, рассчитывавший усредненные значения искомым величин по десяти измерениям. Для построения

экспериментальной кривой в температурном интервале 77-250 К проводилось порядка  $10^3$  измерений.

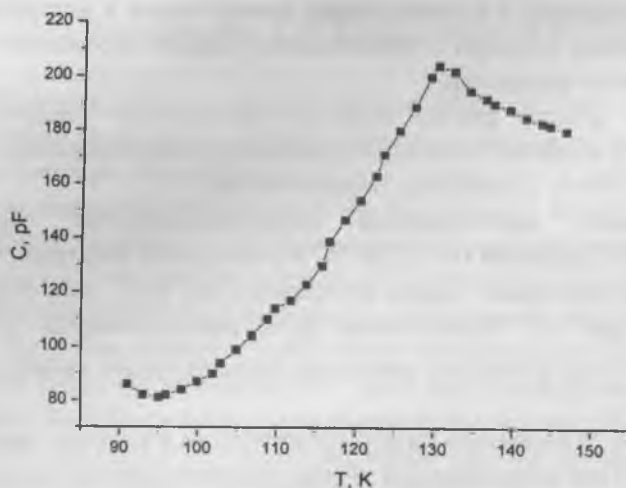


Рис. 1

На рис.2 показана температурная зависимость термотока (кривая-1) и разности температур на концах образца (кривая-2) для частично поляризованного образца. Вблизи фазового перехода термоток ведет себя немонотонно, что, вероятно, связано с изменением электронных параметров в районе сегнетоэлектрического фазового перехода.

На рис.3 приведена температурная зависимость разности термокоэффициентов ( $\alpha_2 - \alpha_1$ ) для поляризованного и неполяризованного образцов. Как следует из рисунка, поляризация образца влияет на термоток в  $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$ . Результаты эксперимента можно свести к следующему: ниже фазового перехода в сегнетофазе для поляризованных образцов кроме классической термо-э.д.с. появляется дополнительная составляющая, не зависящая от знака градиента температуры. Немного выше фазового перехода ( $\sim 10 K$ ) эта составляющая исчезает. По величине дополнительный сигнал соизмерим с сигналом термо-э.д.с. и может превосходить его.

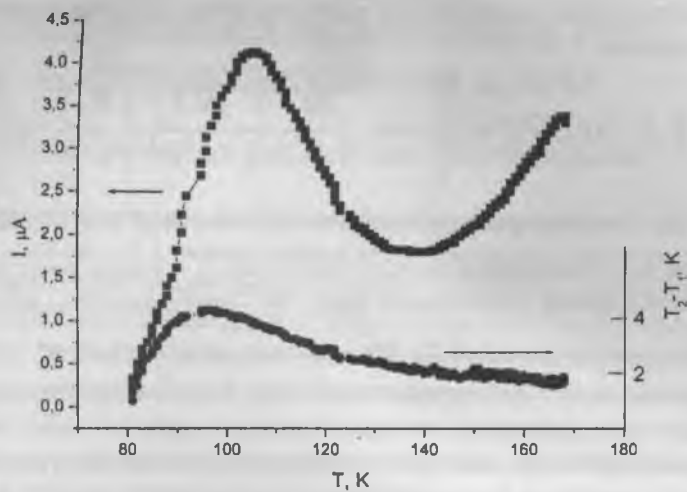


Рис. 2

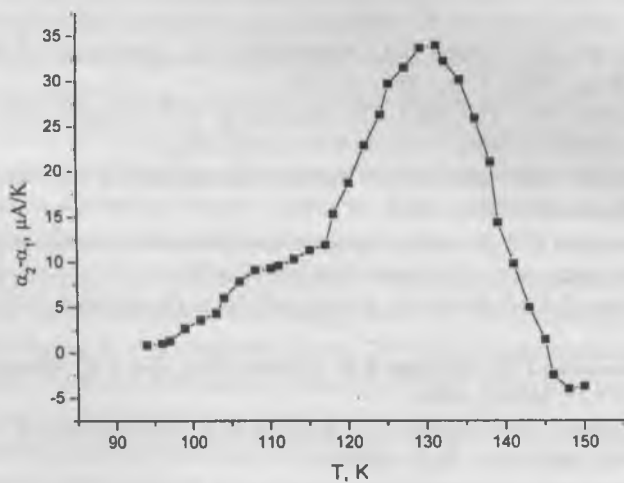


Рис. 3

Такой результат может объясняться существованием полярной термо-э.д.с. Как следует из [4], величина термотока определяется соотношением:

$$\delta \vec{j}_t = \alpha_s \sigma \nabla T = \bar{a} \left[ -e |v_{12}| \frac{\Phi_o}{\bar{E}} \frac{T}{\omega_o} \frac{(\nabla T)^2}{m^* T^3} \left( \frac{\bar{E}}{T} \right)^{5/2} n_o \right],$$

где  $\bar{a}$  – некоторый коэффициент, определяемый симметрией кристалла,  $v_{12}$  – межзональная скорость электрона,  $\bar{E}$  – усредненное по зоне значение ширины запрещенной зоны,  $\Phi_o$  – электронный параметр порядка пропорциональный  $P_s$ ,  $\omega_o$  – частота мягкой моды,  $m^*$  – эффективная масса,  $n_o$  – концентрация носителей. В первом приближении эта зависимость ложится на экспериментальную кривую, хотя в связи с неопределенностью некоторых параметров однозначно утверждать, что мы имеем дело с полярной термо-э.д.с. нельзя. К такому эффекту может привести и проявление классического пирозффекта.

1. Girshberg Ya. G., Kalimullin R.Kh., Egorov V.A., Bursian E.V //Sol. State. Commun. – 1985. – V.53. – P.633 - 636.
2. Бурсиан Э.В., Егоров В.А., Калимуллин Р.Х., Гиришберг Я.Г. //Изв.АН СССР. Сер.Физ.- 1984. - Т.48, - №6. - С.1120.
3. Бурсиан Э.В., Гиришберг Я.Г., Калимуллин Р.Х., Клецкин А.В., Харюновский Ю.С //ФТТ. – 1985. – Т.27, № 9. – С.2825-2826.
4. Бурсиан Э.В., Гиришберг Я.Г. Когерентные эффекты в сегнетоэлектриках. – М.: Прометей, 1989. – 198 с.
5. Стыценко Е.В. Четный по полю ток в одноосных сегнетоэлектриках: Автореферат канд. дисс. – Ростов-на-Дону, 1996. – 23 с.
6. Hohnke D.K., Holloway H., Kaiser S //J. Phys. Chem. Solids. 1972. V.33. P.2053.
7. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дробкин И.А., Лев Е.Я., Нельсон И. В. //ФТП. 1977. Т.11. №10. С.1874.
8. Скипетров Е.П., Зверева Е.А., Белоусов В.В., Скипетрова Л.А., Слынько Е.И. // ФТП. 2000. Т.34. № 8. С.932.
9. Maslov V.V., Baryshnikov S.V., Copelevich Ya.V. //Ferroelectrics. 1982. V.45. P.51.

# ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДАХ РТУТИ. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АСПЕКТ

*С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина*

## **I. Ковалентные взаимодействия в и халькогенгалогенидах ртути и их роль в фрагментации кристаллических структур**

Структурная химия неорганических соединений двухвалентной ртути началась с определения в 1924 г. структуры метациннабарита  $\text{HgS}$  [1]. В 50-60-е годы значительный вклад в изучение кристаллохимии этих соединений сделан К. Ауривиллиус. Результаты многочисленных работ по определению кристаллических структур оксо- и сульфо- соединений двухвалентной ртути и выяснению закономерностей их структурообразования были обобщены ей в 1965 г. в обстоятельном обзоре [2]. В конце 1960-х и в 1970 годах много внимания уделялось исследованиям тройных систем ртуть – халькоген – галоген. В работах [3-7] синтезированы и охарактеризованы кубические халькогенгалогениды семейства  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), исследован полиморфизм, присущий этим соединениям и расшифрованы кристаллические структуры соединений  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  и  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$ , изоструктурных минералу кордерониту ( $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ). Кристаллическая структура  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  определена и уточнена также в работах [8-9]. В 1968 году определена структура метастабильной ромбической фазы  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [10]. Позднее, в 80-90-х годах, Ю.В. Ворошиловым с соавторами проведено систематическое исследование псевдобинарных и псевдотройных систем халькогенидов и галогенидов ртути [11-15]. Существующие в этих системах тройные соединения типа  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  обратили на себя внимание исследователей, благодаря тому, что обладают значительной оптической активностью, фотопроводимостью, высокими значениями показателя преломления, вследствие чего представляют интерес в качестве материалов оптоэлектроники.

В другом плане строение природных и синтезированных халькогенгалогенидов ртути привлекает внимание как образованием многочисленных полиморфных модификаций, так и наличием изоморфных замещений в анионной (галогенной) подрешетке. Примеры этому природные халькогенгалогениды двухвалентной ртути с общей формулой  $Hg_3S_2Hal_2$  - минералы кордероит  $\alpha$ - $Hg_3S_2Cl_2$  [16], Вг-кордероит  $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$  [17], лаврентьевит  $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$ , арзакит  $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$  [18], радткеит  $Hg_3S_2Cl$  [19], а также недавно открытый кеншуаит  $\gamma$ - $Hg_3S_2Cl_2$  [20] – имеющие непостоянный состав в зависимости от того, сколько и каких галогенов входят в их кристаллическую структуру. Единственный известный природный сульфогалогенид, анионная часть которого объединяет помимо серы почти все галогены - Cl, Br и I, это минерал гречишевит -  $Hg_3S_2(Cl,Br,I)_2$  [21].

В структурах халькогенгалогенидов ртути состава  $Hg_3X_2Hal_2$  ( $X = S, Se, Te$ ;  $Hal = Cl, Br, I$ ) присутствуют ковалентно связанные линейные группировки  $X-Hg-X'$  ( $X-Hg = 2,31-2,51 \text{ \AA}$  ( $\angle SHgS 171,9-173,5^\circ$ ). и "зонтики"  $[SHg_3]$  с  $\angle HgSHg 93,4-102,0$ , образующие в совокупности катионные  $[Hg-S]$ -радикалы. Атомы галогенов локализованы в полостях разнообразных структурных мотивов.

Представляет интерес проанализировать геометрию и топологию ковалентных связей атомов ртути и халькогенов, выделив в структурах соответствующий катионный радикал. В структурах кубического  $\alpha$ -сульфобромида ртути [12], моноклинного  $\beta$ -сульфохлорида [13] и определенного нами кубического  $Hg_3S_2Cl_{1,5}Br_{0,5}$  [22] он имеет замкнутую форму (куб  $X_8Hg_{12}$ ) (рис. 1). Такие изолированные кубические группировки встречаются и в других классах соединений, в частности, они, например, аналогичны найденным в октасилсескквиоксанах кремнекислородным кубам  $[Si_8O_{12}]$ , являясь их анти-типом [23].

Линейная форма радикала в виде коленчатой ленты из квадратных циклов  $X_4Hg_4$  состава  $[X_4Hg_6]_\infty$  (рис. 2) обнаружена в структуре  $Hg_3S_2I_2$  [24]. В структуре гречишевита [21] коленчатые ленты такого же типа, но при другом способе взаимной упаковки этих лент: в  $Hg_3S_2I_2$  все ленты трансляционно эквивалентны, в гречишевите связаны осью 2<sub>1</sub>. Сложный состав гречишевита, повидимому, стал причиной снижения собственной симметрии ленты (рис. 3а, б).

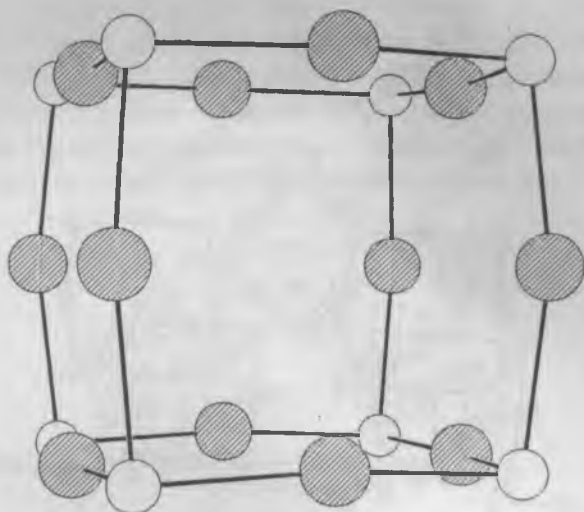


Рис. 1. Изолированный радикал  $X_8Hg_{12}$ .

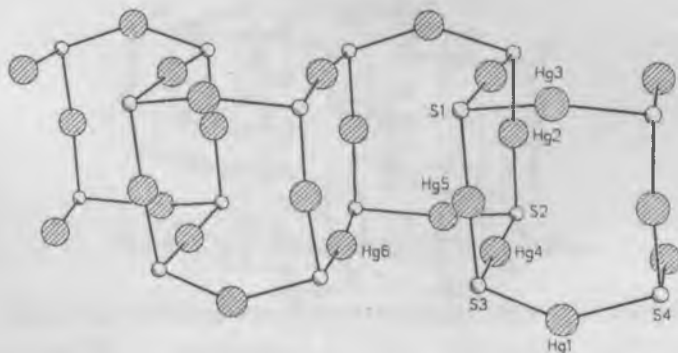
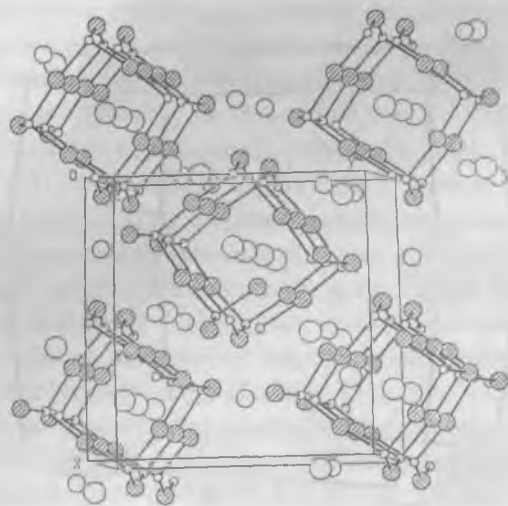
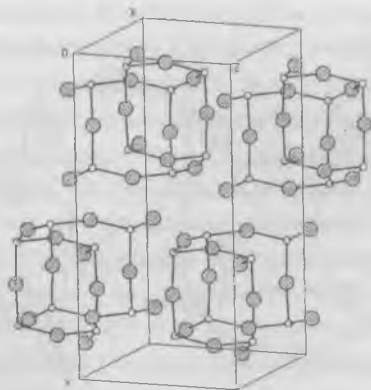


Рис. 2. Коленчатая лента состава  $[Hg_3S_2]^{2+}$  в структуре гречишевита  $Hg_3S_2Br_{1,00}Cl_{0,50}I_{0,50}$ .



а



б

Рис. 3. Упаковка колеччатых лент состава  $[X_4Hg_6]_{\infty}$ : а) в структуре аналога гречишевита; б) в структуре  $Hg_3S_4I_2$ .

Слоистая форма ртуть-халькогенного радикала в виде гофрированного слоя состава  $[X_4Hg_6]_{\infty}$  присутствует в структурах  $\gamma$ -сульфохлорида ртути [10],  $\beta$ -сульфобромида ртути [12], селенобромида ртути [15], минерала кеншуайта [20] и изученного нами  $Hg_3S_2Cl_{1.5}Br_{0.5}$  [22] (рис. 4). В слое 5/6 связей Hg-S образуют замкнутые кольца  $[Hg_4S_4]$  двух ориентаций, а 1/6 связей соединяют эти кольца друг с другом мостиками Hg-S-Hg с образованием слоя.

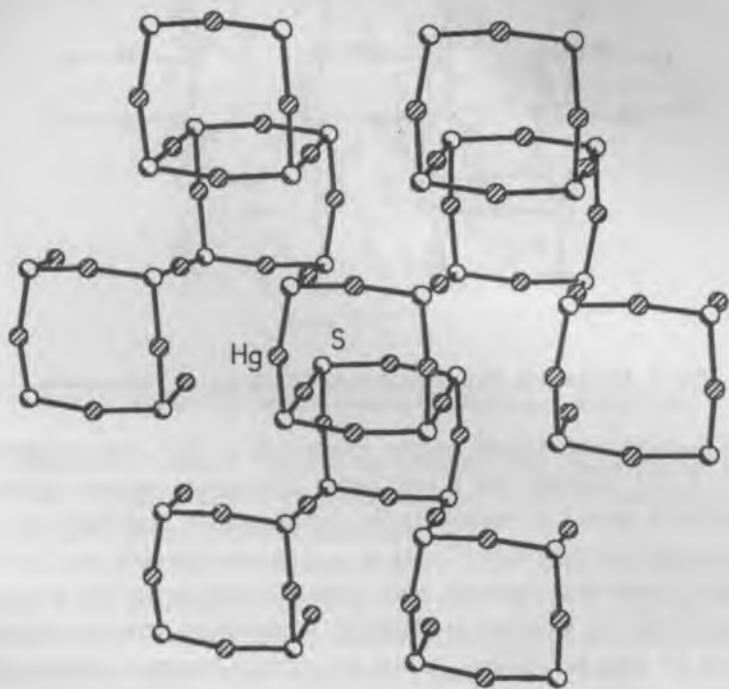


Рис. 4. Слоистая форма радикала  $[X_4Hg_6]_{\infty}$ .

Каркасная форма ртуть-халькогенидного радикала реализована в кордероите [8, 9], относящемся к группе кубических структур с тройными непересекающимися осями симметрии. В сложной трехмерной конструкции состава  $[X_2Hg_3]_{\infty}$  связи сера-ртуть распределены так, что в структуре не образуется замкнутых циклов (рис. 5).

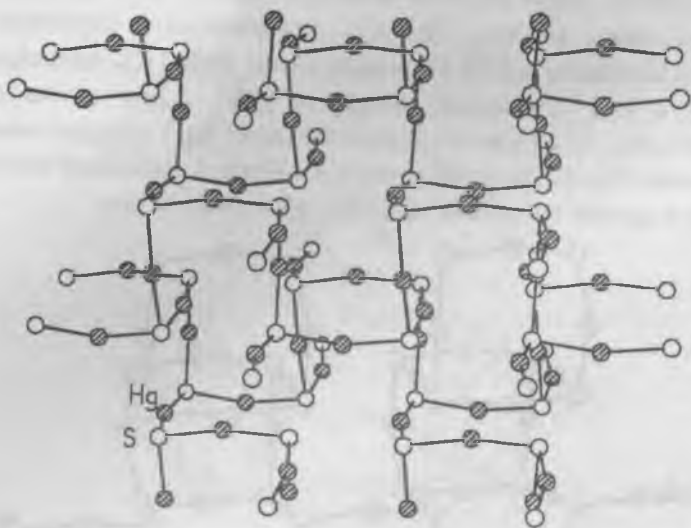


Рис. 5. Каркасная форма радикала  $[X_2Hg_3]_{\infty}$  в кордериите.

Кристаллохимический анализ известной с 1989 года структуры  $Hg_3Te_2I_2$  [25] показал, что в ней также реализован весьма сложный трехмерный каркас из связей Hg-Te. Строительной единицей его может быть выбран фрагмент  $[Te_8Hg_{12}]_{\infty}$ , представляющий два  $[Te_4Hg_4]$  – кольца, связанных двойной осью, параллельной плоскости колец, и связью Te-Hg-Te. Фрагменты образуют колеччатую цепочку, отличие которой от цепочки  $[X_4Hg_6]_{\infty}$  в том, что только половина колец в ней замкнута, разорванные же кольца создают связи с соседними такими же цепочками, трансляционно равными, но на другом уровне (центрирующая грань *ab* трансляция *c*). Возникает трехмерный каркас с неравномерным распределением связей: 2/3 связей Hg-Te образуют замкнутые кольца  $[Te_4Hg_4]$  одной ориентации, а 1/3 связей соединяют эти кольца друг с другом мостиками Hg-Te-Hg (рис. 6). Принципиальное отличие структуры  $Hg_3Te_2I_2$  от остальных заключается в том, что восьмигранные кольца  $[Te_4Hg_4]$  в ней не имеют общих «ребер» с со-

седними кольцами, как это характерно для ленточных и слоевых радикалов. Все четыре отходящие от кольца связи  $\text{Te-Hg-Te}$  - мостиковые и соединяют его с четырьмя кольцами на разных уровнях.

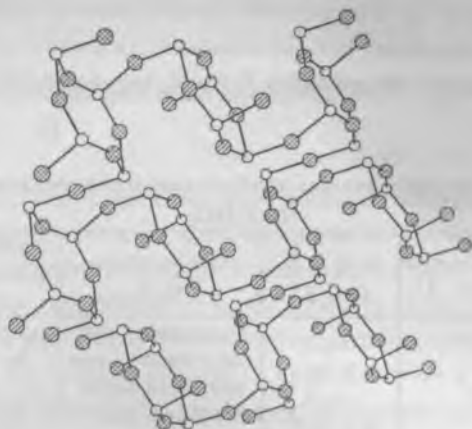


Рис. 6. Каркасная форма радикала  $[\text{X}_2\text{Hg}_3]_{\infty}$  в  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ .

Поскольку главные химические связи – это связи  $\text{X-Hg}$ , такая трактовка структур весьма полезна, так как отражает механические, физические и другие свойства кристалла.

В таблице собраны данные о структурных типах халькогенгалогенидов ртути со стехиометрией  $\text{Hg} : \text{X} : \text{Hal} = 3 : 2 : 2$ . Как уже отмечалось в [26, 27], элементарные ячейки этих структур можно «собрать» из некоторого количества подъячеек галогенных атомов, причем в идеале эти подъячейки можно считать кубическими примитивными с параметром 4,5 – 5,4 Å. Конкретные значения параметров подъячеек  $a_H$ ,  $b_H$ ,  $c_H$ , конечно, зависят от состава соединения и симметрии образующейся структуры. Определяющая роль галогенов в структурообразовании подтверждается не только наличием такой подрешетки, но и тем, что они, как правило, занимают в структурах частные (реперные) позиции, их тепловые колебания обычно имеют меньшие амплитуды, их взаимное упорядочение более выраженное. Все без исключения Р-

подъязычки галогенов центрированы атомами халькогена, а три прилегающие к одной вершине грани центрированы атомами ртути. При стыковке двух смежных подъязычек возможны варианты, когда общую грань не пересекает ковалентная связь X-Hg-X и когда эта грань центрирована атомом Hg. В последнем случае взаимная ориентация смежных Hal-подъязычек имеет четыре возможности, отличающиеся поворотом на  $n \cdot 90^\circ$  вокруг общей связи X-Hg-X, скрепляющей эти две подъязычки.

Таблица

Кристаллоструктурные данные для халькогенгалогенидов ртути состава  $Hg_3X_2Hal_2$

Формула, простр. группа, Z, V эл. ячейки, Å <sup>3</sup>	a, b, c, Å $\alpha, \beta, \gamma^\circ$	Тип радикала [Hg <sub>3</sub> X <sub>2</sub> ]	Ориентация и размеры подрешетки атомов Hal
Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> I <sub>2</sub> [25] <sup>1)</sup> C2/c, Z=8, V= 1965 Å <sup>3</sup>	14,22, 9,70, 14,34 $\beta = 79,9^\circ$	Трехмерный каркас с замкнутыми кольцами одной ориентации (рис. 6)	$a_{II} = (a-c)/4 = 4,57 \text{ \AA}$ $b_{II} = b/2 = 4,85 \text{ \AA}$ $c_{II} = (a + c)/4 = 5,45 \text{ \AA}$ $V_{II} = V/16 = 123 \text{ \AA}^3$
Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> [15] <sup>2)</sup> C2/m, Z=8, V= 1612 Å <sup>3</sup>	17,529 9,408, 9,775 $\beta = 89,51^\circ$	Слой из колец двух ориентаций (рис. 4)	$a_{II} = a/4 = 4,38 \text{ \AA}$ $b_{II} = b/2 = 4,70 \text{ \AA}$ $c_{II} = c/2 = 4,89 \text{ \AA}$ $V_{II} = V/16 \approx 100,1 \text{ \AA}^3$
Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> I <sub>2</sub> [22] <sup>3)</sup> Imma, Z=8, V= 1734 Å <sup>3</sup>	9,77 19,38 9,63	Двойные колечатые ленты (рис. 16)	$a_{II} = a/2 = 4,88 \text{ \AA}$ $b_{II} = b/4 = 4,84 \text{ \AA}$ $c_{II} = c/2 = 4,81 \text{ \AA}$ $V_{II} = V/16 = 108 \text{ \AA}^3$
$\alpha$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ 8, 9] <sup>4)</sup> I213, Z=4, V= 800 Å <sup>3</sup>	8,94	Однородный каркас без замкнутых циклов Hg-O-Hg... связей (рис. 5)	$a_{II} = a/2 = 4,47 \text{ \AA}$ $b_{II} = b/2 = 4,47 \text{ \AA}$ $c_{II} = c/2 = 4,47 \text{ \AA}$ $V_{II} = V/8 \approx 100 \text{ \AA}^3$
Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>1,5</sub> Br <sub>0,5</sub> [23] <sup>5)</sup> , Pm3n, Z=32, V= 5838 Å <sup>3</sup>	18,006	Изолированные группы [Hg <sub>12</sub> S <sub>8</sub> ] (рис. 2)	$a_{II} = a/4 = 4,50 \text{ \AA}$ $b_{II} = b/4 = 4,50 \text{ \AA}$ $c_{II} = c/4 = 4,50 \text{ \AA}$ $V_{II} = V/64 = 91,2 \text{ \AA}^3$

<sup>1)</sup> кристаллическая структура определена также в [30].

<sup>2)</sup> такой же тип радикала найден в структурах  $\gamma$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [10 ],  $\beta$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [12 ],

$\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$  [14],  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1,5}\text{Br}_{0,5}$  (I) [23], и, предположительно, в структуре минерала кеншуайта [20].

<sup>3)</sup> этот тип радикала найден также в структуре синтетического аналога гречишевита и описан в настоящей работе.

<sup>4)</sup> в природе это соединение существует в виде минерала кордеройта. В [5-7] структурно исследован ряд изотипных соединений  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ .

<sup>5)</sup> аналогичные изолированные группы найдены в структурах  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  [12] и  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [13].

В реальных структурах найдены примеры конкретных комбинаций такой "сборки", которые, естественно, не исчерпывают всего многообразия. По-видимому, ковалентно-связанный  $[\text{Hg-X}]$  радикал испытывает некоторое неудобство от необходимости «прорастания» в галогенную достаточно плотно упакованную матрицу, так как валентные углы  $\text{Hg-X-Hg}$  не тетраэдрические, а приближаются к прямым (средний угол  $\text{HgXHg}$  около  $99^\circ$ ), отклонения в сторону увеличения могли бы быть за счет смещений X- и Hg-атомов, соответственно из центра  $\text{Hal}$ -кубов и центров граней, что нежелательно, так как уменьшает плотность общей упаковки.

Последняя колонка таблицы характеризует геометрию R-подъязычки галогенов. Отклонения размеров и объемов от среднего значения невелики и объясняются, в основном, размерами атомов галогенов. В меньшей степени влияет размер халькогена, хотя среди полученных соединений замечена тенденция к выравниванию ионных радиусов X и Hal в одной структуре: S ( $1,84 \text{ \AA}$ ) и Cl ( $1,81 \text{ \AA}$ ), Se ( $1,98 \text{ \AA}$ ) и Br ( $1,96 \text{ \AA}$ ), Te ( $2,21 \text{ \AA}$ ) и I ( $2,20 \text{ \AA}$ ).

Здесь уместно отметить, что в аналогичных по составу оксогалогенидах ртути, кислородные атомы более успешно осуществляют тетраэдрическую конфигурацию своих четырех Hg-O связей (средний угол  $\text{HgOHg} \sim 109^\circ$ ) и это качественно меняет соотношение структурообразующих функций анионных и катионных компонент. Как показано в [28], в оксогалогенидах такого состава упаковка галогенов подчинена превалирующему размещению оксоцентрированных тетраэдров  $[\text{Hg}_4\text{O}]$  и их устойчивых комбинаций, которые можно рассматри-

вать как «жесткие» атомные фрагменты. В случае халькогенгалогенидов эффект упорядочения жестких атомных фрагментов  $X\text{-Hg-X}$  и  $\text{XHg}_3$  может ослабевать, если они оказываются «шарнирно» связанными сильными межатомными взаимодействиями. В этом случае наблюдается «прорастание» таких компонентов в матрице остальных относительно изолированных атомов. Широко известным явлением прорастания можно считать кремнекислородные цепочки, ленты, слои и каркасы, «приспосабливающиеся» (по Н. В. Белову [29]) к распределению крупных катионов в структурах силикатов.

Возвращаясь к вопросу о некоторой неопределенности в заполнении галогенами кристаллографических позиций в структурах халькогенидов ртути состава  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  отметим, что экспериментально показано, что в синтетических и, вероятно, в природных образцах соотношение галогенов (Cl, Br, I) могут меняться при сохранении структуры и при незначительных изменениях параметров решетки. Явление это аналогично тому, что имеет место в соединениях со структурными типами (обычно высоко симметричными!) граната, шпинели, апатита и т. п., когда есть набор реперных позиций, определяющих структуру, а заполняться они могут наборами атомов, конечно, не очень сильно различающимися по размеру и свойствам. В структурах халькогенидов ртути состава  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  – и, возможно, в родственных им – реперными позициями служат положения галогенов, образующих решетку, близкую к примитивной кубической. Для сохранения этой геометрии желательно, чтобы размеры заполняющих решетку атомов не сильно различались. Этим можно объяснить, что в структуре аналогов гречищевита бром, как средний по размеру галоген, занимает отдельные позиции, а хлор и йод, комбинируясь в других, дают близкий к бромов эффективный размер.

Обращаясь к особенностям строения халькогенгалогенидов ртути, констатируем, что склонность к полиморфным вариациям – это следствие большой конформационной емкости ртуть-халькогенной составляющей, образующей наиболее прочно связанную часть структуры. А феномен распространенных изоморфных замещений в галогенной подрешетке, в которой «прорастают» ковалентные связи  $\text{Hg-X}$ , полу-

чает объяснение в том, что для устойчивости галогенной подрешетки нужны только достаточно близкие эффективные размеры составляющих ее ионов. Структура гречишевита -  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2$  один из вариантов такого распределения галогенов.

## II. Ковалентные взаимодействия в оксогалогенидах ртути и их роль в фрагментации кристаллических структур

Кристаллическое состояние вещества представляет собой динамическое равновесие между близкодействующими силами межатомных связей и силами, создающими дальний порядок. В качестве последних была предложена система плоских стоячих упругих волн [1], а первые представлены хорошо известными ковалентными, металлическими, ионными, вандерваальсовыми и др. типами связей. Ковалентные, как наиболее прочные, ответственны за образование атомных группировок, имеющих одинаковую (в первом приближении) геометрию в кристаллических структурах веществ разнообразного состава. Это обусловлено узкими интервалами допустимых межатомных расстояний и валентных углов для ковалентно взаимодействующих атомов. Значительная часть таких группировок уже хорошо изучена и подробно описана. Так, для соединений двухвалентной ртути характерна линейная группировка  $[-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}]^{2-}$ , а в ряде структур найден стабильный по форме оксоцентрированный тетраэдр  $[\text{Hg}_4\text{O}]^{6+}$  [2], в котором, если добавить к нему ближайшие анионы, хорошо сочетаются стремление ртути к линейной *sp*-гибридизации связей Hg-O и *sp*<sup>3</sup>-гибридизация центрального атома кислорода. В процессе кристаллизации эти группировки, подчиняясь требованиям симметрии и взаимной упаковки, несколько деформируются, сохраняя в целом свою геометрию.

Оксоцентрированные тетраэдры могут иметь общие вершины, ребра, образовывать сложные в топологическом плане построения, примеры которых показаны в [3]. Главным параметром, определяющим тип этих структур, служит стехиометрическое отношение Hg:O\*, где O\* - так называемый "свободный" кислород, не входящий в состав более прочных группировок (кислотных радикалов типа  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$  и

т.п.). Ниже будет рассмотрена группа кристаллических структур, в которых все кислородные атомы относятся к “свободным”, а дополнительные анионы представлены галогенами [4]. Это природные минералы пинчит  $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$  [5], ханавальтит  $\text{Hg}_7\text{O}_3\text{Cl}_2$  [6], поярковит  $\text{Hg}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$  [7], терлингуаит  $\text{Hg}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$  [8], синтетические соединения  $\text{Hg}_2\text{OI}$  [9],  $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$  [10],  $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  и  $\beta\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Строение последних подробно анализировалось в цикле работ [11, 12, 13] однако, некоторые существенные особенности не были отмечены.

Структуру минерала поярковита  $\text{Hg}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$  ( $C2/c$ ,  $a = 19,009$ ,  $b = 9,018$ ,  $c = 16,848$  Å,  $\beta = 110,81^\circ$ ,  $V = 2700$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 24$ ) определяют как ковалентные связи Hg-Hg (2,502-2,565 Å), так и связи Hg-O (1,949-2,601 Å), образующие в центральном атоме кислорода валентные углы (87,9-121,6°) [3]. Учитывая геометрию ковалентных связей, можно выделить группировку из двух связанных общим ребром оксоцентрированных тетраэдров ртути, имеющую состав  $[\text{Hg}_6\text{O}_2]$ . Катионный полиэдр, окружающий два атома кислорода этих тетраэдров, был ранее рассмотрен для структур фторидов РЗЭ и был назван  $r$ -октаэдром [14]. На рисунке 7 показана его идеальная форма и размеры. В структуре поярковита два независимых  $r$ -октаэдра, для одного из них в центре полиэдра оказывается кристаллографический центр симметрии, другой не имеет в себе элементов симметрии, хотя по геометрии близок к первому. Все катионные вершины  $r$ -октаэдров связывают их с соседними  $r$ -октаэдрами ковалентными связями Hg-Hg, причем интересно, что для 4-х экваториальных атомов Hg имеется один тип координации, а именно линейный O-Hg-Hg-O, а для 2-х вершинных другой. Если в качестве катиона считать гантель  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ , то стехиометрия поярковита  $[\text{Hg}_2]_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  будет 3:2:2. Необходимо отметить, что параметры элементарной ячейки структуры поярковита определяются размером и ориентацией катионных  $r$ -октаэдров и длинами ковалентных связей Hg-Hg, представляющих собой контактные связи  $r$ -октаэдров друг с другом. На рис. 8 показаны эти соотношения. Структуру составляют два типа слоев  $r$ -октаэдров, лежащих в плоскости уз. Центры  $r$ -октаэдров одного слоя расположены в плоскости  $x = 0$ , этот слой показан на рис. 8. Строение второго слоя аналогичное.

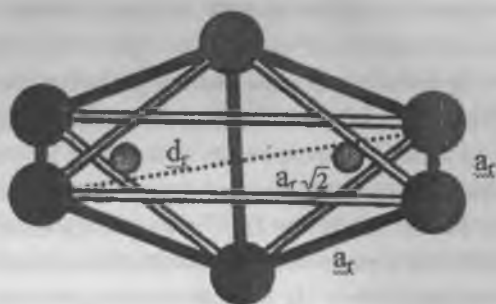


Рис. 7. “Ромбический” октаэдр (*r*-октаэдр) – полиэдр, включающий два  $\text{Hg}_4\text{O}$  оксоцентрированных тетраэдра с общим ребром. В анализируемых структурах  $a_r \sim 3,5\text{-}3,7 \text{ \AA}$ ;  $d_r \sim 6,10\text{-}6,40 \text{ \AA}$ .

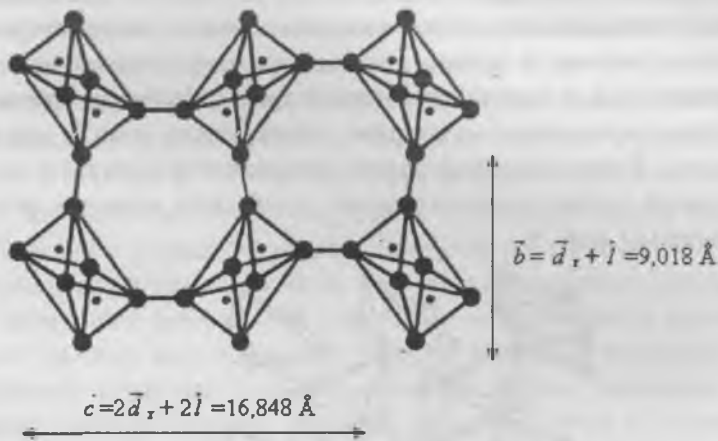


Рис. 8. Слой *r*-октаэдров в плоскости  $yz$  ( $x = 0$ ) в структуре поярковита. Связь с выше- и нижележащими слоями аналогичного строения осуществляется через  $\text{Hg-Hg}$  контакты вершинных атомов  $\text{Hg}$  (перпендикулярно плоскости рисунка). Показана зависимость параметров ячейки от размеров длинной диагонали *r*-октаэдра ( $d_r$ ) и длины  $\text{Hg-Hg}$  - ковалентной связи ( $l$ ).

После поярковита представляет интерес анализ структуры  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 6,3100$ ,  $b = 6,8657$ ,  $c = 6,8579$  Å,  $\beta = 114,366^\circ$ ,  $V = 270,6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ), которую можно считать результатом “изоморфной” замены  $[\text{Hg}_2]^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ , когда контактные связи между  $r$ -октаэдрами сокращаются до нуля, т.е. превращаются в общие Hg-вершины. В элементарной ячейке  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  два  $r$ -октаэдра, симметрично связанных друг с другом. Из шести атомов  $\text{Hg}^{2+}$  два экваториальных находятся в центрах симметрии и имеют идеальную линейную координацию O-Hg-O, остальные четыре атома Hg в тройной координации по кислороду (случай нелинейной – так называемой зонтичной- координации атомов ртути тремя атомами X ( $X = \text{O}, \text{N}$ ) с удлинненными связями Hg-X отмечены в соединениях  $\text{Hg}_2\text{AgPO}_4$ , минерале шиманскиите и в нескольких комплексах «низковалентной» ртути с органическими лигандами [15]). Все вершины  $r$ -октаэдров общие для двух, а взаимная ориентация соседних  $r$ -октаэдров двух типов: в направлении оси  $x$  соседние трансляционно-идентичны и поэтому трансляция  $a$  равна длине диагонали  $r$ -октаэдра ( $d_r$ ), в других направлениях трансляционно-идентичные  $r$ -октаэдры переложены  $r$ -октаэдрами, развернутыми осью  $2_1$  или плоскостью  $c$ . В результате практически одинаковые трансляции  $b$  и  $c$  элементарной ячейки равны векторной сумме двух коротких ребер  $r$ -октаэдра ( $a_r$ ), (рис. 9).

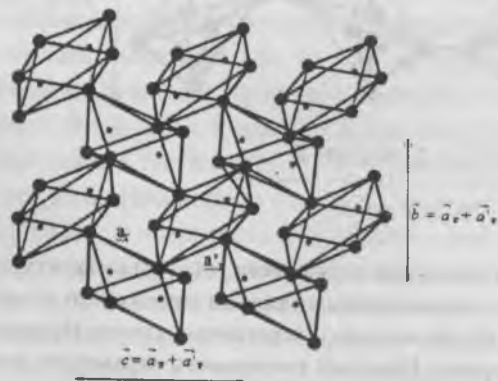


Рис. 9. Слой  $r$ -октаэдров в плоскости  $yz$  структуры  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  и связь параметров ячейки с размерами  $r$ -октаэдров.

Между структурами поярковита и  $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  можно поставить структуру  $\text{Hg}_2\text{OI}$  ( $C2/c$ ,  $a = 17,603$ ,  $b = 6,981$ ,  $c = 6,701$  Å,  $\beta = 101,61^\circ$ ,  $V = 807,1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ), в которой только две Hg-вершины  $r$ -октаэдров остались гантельными. В плоскости  $yz$  имеем слой  $r$ -октаэдров, связанных общими вершинами, аналогичный слою в  $\alpha\text{-Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ , что подтверждается и близостью параметров  $b$  и  $c$  этих структур. Двухвалентная ртуть в ближайшем окружении имеет два атома кислорода с углом O-Hg-O  $\approx 165^\circ$ . Отклонение от линейной координации вызвано третьим кислородным атомом, удаленным на  $\sim 0,3$  Å дальше первых двух. По две вершины  $r$ -октаэдров на концах его длинной диагонали заняты гантелями  $[\text{Hg}_2]$ , выгнутыми вдоль  $a$ -оси. Цепочка O-Hg-Hg-O близка к линейной и параллельна  $a$ -оси. Векторная сумма ее с длинной диагональю  $r$ -октаэдра равна  $a/2 = 8,8$  Å, что близко к  $b$ -оси поярковита. Оставшийся после упаковки объем заполнен крупными анионами  $\Gamma$ , причем последние располагаются парами с межатомным расстоянием, несколько меньшим суммы анионных радиусов ( $\sim 4$  Å).

Соединение  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  имеет  $\beta$ -модификацию, формулу которой записывают как  $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$  ( $P2_1/c$ ,  $a = 10,838$ ,  $b = 9,317$ ,  $c = 11,564$  Å,  $\beta = 108,90^\circ$ ,  $V = 1104,7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ). Структура ее существенно более сложная, о чем свидетельствует учетверенный объем элементарной ячейки по сравнению с  $\alpha$ -фазой. Принципиальное отличие заключается в том, что произошла конденсация части  $r$ -октаэдров и одной из строительных единиц стал фрагмент  $[\text{Hg}_{10}\text{O}_4]$  с центром симметрии в середине общего Hg-ребра двух  $r$ -октаэдров (рис. 10). Размеры этого фрагмента определяют параметры  $b$  и  $c$  элементарной ячейки: sdвоенные  $r$ -октаэдры с центром в  $1/2 \cdot 1/2 \cdot 1/2$  образуют слой в плоскости  $yz$ , упаковка фрагментов в слое определяется симметрией (плоскость  $c$ , ось  $2_1$ ) – рис. 10а. Слой этот вдоль оси  $a$  чередуется со слоем из 2-х типов  $r$ -октаэдров, образованных вокруг двух других сортов атомов кислорода с центрами в  $00\frac{1}{2}$  и  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . Конденсация двух  $r$ -октаэдров ведет к изменению стехиометрии Hg и O: если полагать, что каждая вершина  $r$ -октаэдров будет поделена с соседними, то это приведет к соотношению Hg:O = 5:4. Чтобы компенсировать нарушение стехиометрии, две Hg-вершины фрагмента  $[\text{Hg}_{10}\text{O}_4]$  становятся “висячими”, а в коорди-

нании их вместо кислородного аниона (при котором должна быть мостиковая функция) оказывается анион  $\text{Cl}^-$  на расстоянии  $2,36 \text{ \AA}$  (сумма ионных радиусов  $2,50 \text{ \AA}$ !). С учетом того, что все остальные вершины  $r$ -октаэдров структуры мостиковые, такая конфигурация восстанавливает результирующую стехиометрию 3:2.

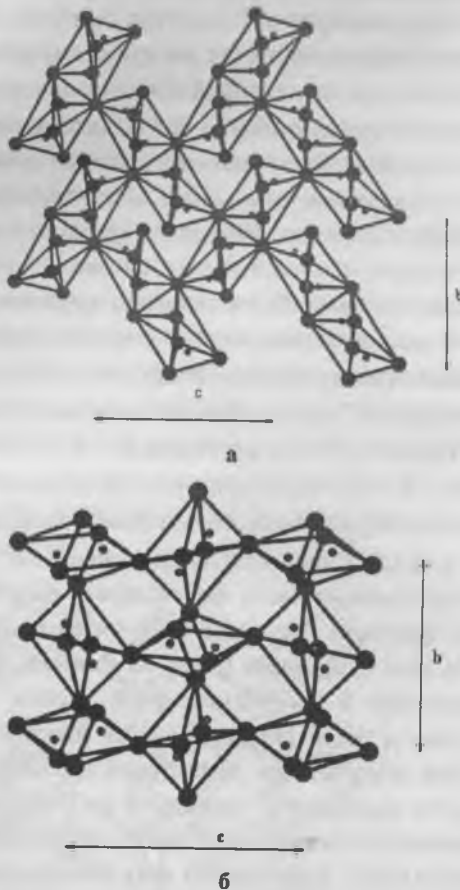


Рис. 10. Структура  $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$  ( $\beta$ - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ). а) слой двоянных  $r$ -октаэдров, определяющий размеры элементарной ячейки в плоскости  $yz$  (плоскость  $x = \frac{1}{2}$  - центральная плоскость слоя); б) слой, составленный из двух сортов одиночных  $r$ -октаэдров в этой же плоскости ( $x = 0$ ).

Все рассмотренные выше структуры имели моноклинную симметрию с плоскостями скользящего отражения и винтовыми осями. Это характерно для упаковок неизометричных фрагментов (например, для многих органических молекул сложной формы, см. [16] и [17]) и этот факт – дополнительное свидетельство реального существования *r*-октаэдров в процессе кристаллизации. Далее рассмотрим две структуры минералов, имеющих ромбическую симметрию.

В структуре ханавальтита  $[\text{Hg}_2]_3\text{HgO}_3\text{Cl}_2$  (*Pbma*,  $a = 11,790$ ,  $b = 13,881$ ,  $c = 6,450$  Å,  $V = 1055,7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) стехиометрия катионов и кислорода – с учетом гантельных группировок – 4:3, т.е. по сравнению с 3:2 катионов больше. Это приводит к тому, что кроме *r*-октаэдров имеется отдельный ( $\text{Hg}_4\text{O}$ )-тетраэдр. На рисунке 11 видно, что *r*-октаэдры в структуре группируются возле центров симметрии  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  и заполняют пространство между зеркальными плоскостями симметрии, на которых располагаются отдельные ( $\text{Hg}_4\text{O}$ )-тетраэдры. Параметр *c* элементарной ячейки определяется длиной диагональю *r*-октаэдра. Единственный атом  $\text{Hg}^{2+}$  расположен в центре симметрии со строго линейной координацией О- $\text{Hg}$ -О, для гантельных же групп имеют место конфигурации О- $\text{Hg}$ - $\text{Hg}$  и О- $\text{Hg}$ - $\text{Hg}$ .

Наиболее сложная картина в структуре минерала пинчита  $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Cl}_2$  (*Ibam*,  $a = 11,619$ ,  $b = 6,105$ ,  $c = 11,710$  Å,  $V = 830,6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ), где при относительно малом числе катионов тем не менее все кислородные атомы окружены ими тетраэдрически. Имеются два сорта *r*-октаэдров, объемы которых частично пересекаются. Первый с центром в центре симметрии  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$  (укладка полиэдров этого типа определяет облик структуры в *ab*-плоскости, второй – с центром на двойной оси, параллельной *x*. Упаковку последних можно видеть на частичной проекции на плоскость *bc* (рис. 12). Из трех типов атомов ртути для двух обеспечена удовлетворительная линейная координация кислородом, третий же имеет в своем ближайшем окружении 4 атома кислорода, находясь в частном положении на пересечении двойных осей.

В целом структуру пинчита можно представить как конструкцию из 4-х симметрично-связанных колонок из *r*-октаэдров, вытянутых в направлении оси *b*. Если связь между колонками осуществляется за

счет общих Hg-вершин, то внутри колонок она наиболее прочная: каждый  $r$ -октаэдр разделяет с соседним один общий (Hg<sub>4</sub>O)-тетраэдр (т.е. в отличие от известных связей общей вершиной, общим ребром и общей гранью имеем связь за счет общей части объема).

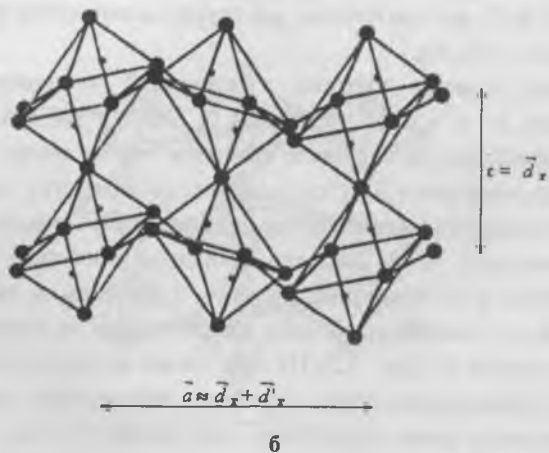
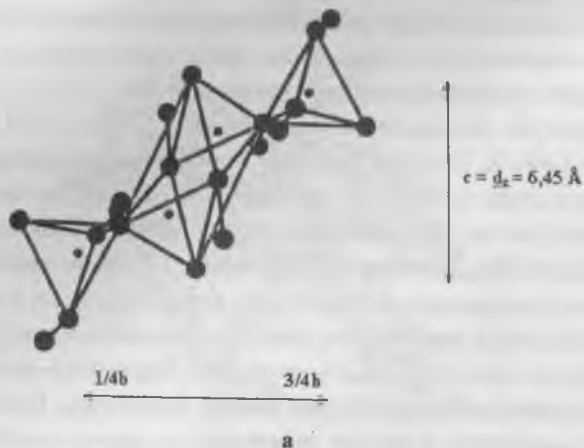


Рис. 11. Структура ханавальтита. а) фрагмент структуры:  $r$ -октаэдр между зеркальными плоскостями симметрии, на которых центры Hg<sub>4</sub>O - тетраэдров; б) слой  $r$ -октаэдров между зеркальными плоскостями симметрии ( $1/4 \leq y \leq 3/4$ ) в плоскости  $xz$ . Показаны атомы Hg, образующие гантельную группировку с вершинами  $r$ -октаэдров и Hg<sub>4</sub>O - тетраэдров.

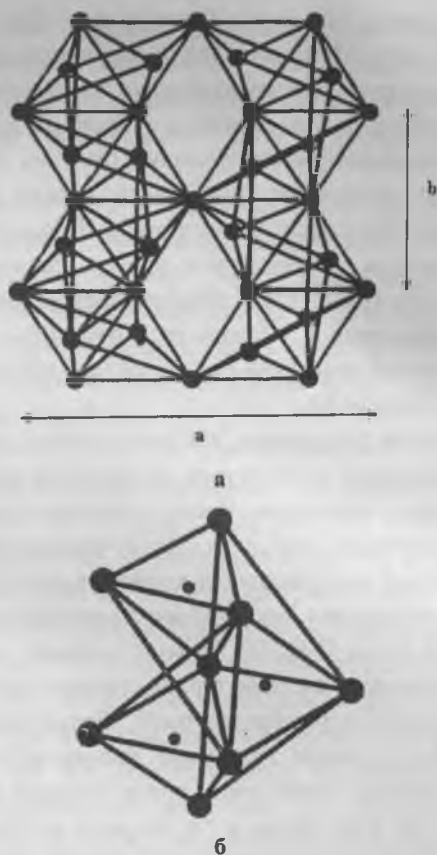


Рис. 12. Структура пинчита: а) частичная проекция половины элементарной ячейки на плоскость  $xy$ ; показаны колонки пересекающихся (по объему) двух типов  $r$ -октаэдров вдоль  $b$ -оси; б) основной фрагмент колонки – два  $r$ -октаэдра разной ориентации с частью общего объема.

Сложную комбинацию элементов структур пинчита и поярковита можно видеть в структуре моноклинного  $\text{Hg}_8\text{O}_4\text{Br}_3$  ( $P2_1/n$ ,  $a = 6,86$ ,  $b = 6,30$ ,  $c = 31,1 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,1^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1336 \text{ \AA}^3$ ). Все четыре базисные атомы кислорода входят в  $r$ -октаэдры, но только у одного из них, образованного из атомов ртути, входящих в димерные группировки  $[\text{Hg}_2]$ , в

центре имеется центр симметрии (координаты  $\frac{1}{2}00$ ). В структуре  $r$ -октаэдров этого сорта образуют слой в плоскости  $xy$ , который по строению близок к тому, что имеет место в поярковите (рис. 8). Большую часть объема структуры занимают  $r$ -октаэдры двух других типов с частично перекрывающимися объемами (как это было в структуре пинчита), которые заполняют пространство между расположенными через  $c/2$  слоями  $r$ -октаэдров первого сорта. Пары взаимно перекрывающихся  $r$ -октаэдров связаны друг с другом общими  $\text{Hg}^{2+}$  вершинами, так что для всех атомов ртути обеспечивается одна из характерных ближайших конфигураций. Можно еще отметить, что параметр  $b$  ячейки равен длинной диагонали  $r$ -октаэдра (как параметры  $b$  пинчита,  $c$  ханавальтита,  $a$   $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ).

Представленные результаты, как нам кажется, убеждают в целесообразности выделения в структурах устойчивого фрагмента, названного (ромбическим)  $r$ -октаэдром. Кроме геометрического аспекта надо иметь в виду следующее: связь двух ( $\text{Hg}_4\text{O}$ )-тетраэдров общим ребром делает более жесткой получающуюся конфигурацию (по сравнению со связью общими вершинами, где возможны вращения вокруг связей  $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$  и вариации углов  $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ ). Иными словами, переходя от двух тетраэдров к  $r$ -октаэдру, система теряет степени свободы, т.е. становится более выгодной термодинамически. Дальнейшая стабилизация связана с тем, что в центре  $r$ -октаэдра весьма часто имеется центр симметрии, что означает уменьшение числа степеней свободы системы еще в два раза. При этом важно и то, что если в тетраэдре ( $\text{Hg}_4\text{O}$ ) по каким-либо причинам имеется дипольный момент, то он уравнивается вторым тетраэдром  $r$ -октаэдра, т.е. в предельно малом объеме. Возникшее при анализе флюоритоподобных структур понятие  $r$ -октаэдра определяет его идеальную форму. Он представляет собой вырезку из кубической плотнейшей упаковки катионов, откуда следует, что его длинное ребро равно  $a\sqrt{2}$ , длинная диагональ  $a\sqrt{3}$  ( $a$  — короткое ребро) [14].

По-новому можно сравнивать и строение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$  [11]. В  $\beta$ -фазе  $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$  есть прослойка  $r$ -октаэдров, имеющая состав и строение, близкое к тому, что имеет место в структуре  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$

(рис.9 и 10в). Однако определяющим размеры ячейки оказывается другой слой, составленный из сдвоенных  $r$ -октаэдров. Конденсация фрагментов уменьшает число степеней свободы ансамбля атомов и, следовательно, повышает стабильность  $\beta$ -фазы по отношению к  $\alpha$ -фазе, что и отмечено в [11].

При анализе структур не уделялось внимания атомам галогенов, которые в иных случаях – например, в структурах халькогенгалогенидов – играют существенную роль [18]. В рассмотренных структурах их влияние мало, а причина, по-видимому, в том, что жесткие многоатомные фрагменты ( $\text{Hg}_4\text{O}$ -тетраэдры,  $\text{Hg}_6\text{O}_2$  -  $r$ -октаэдры) и по массе и по размерам превосходят галогены, отодвигая их на задний план в процессе образования структуры.

В заключение отметим, что рассмотренными структурами не ограничивается существование катионных  $r$ -октаэдров в ртутных соединениях. У минерала терлингуайта  $[\text{Hg}_3][\text{HgO}_2]\text{Cl}_2$  ( $C2/c$ ,  $a = 11,953$ ,  $b = 5,904$ ,  $c = 9,466$  Å,  $\beta = 105,59^\circ$ ,  $V = 643,0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) структурообразующими факторами служат как кластерные треугольники  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  так и - с учетом ковалентных взаимодействий  $\text{Hg-O}$  -  $r$ -октаэдры  $\text{Hg}_6\text{O}_2$ , взаимная укладка которых с анионами  $\text{Cl}^-$  и представляет собой структуру. В ячейке один сорт  $r$ -октаэдров с центром в центре симметрии 000. Элементы симметрии пространственной группы  $C2/c$  располагают его таким образом, что все экваториальные  $\text{Hg}$ -вершины оказываются мостиковыми, а вершинные – висячими. Это обеспечивает необходимую стехиометрию  $\text{Hg}:\text{O} = 4:2$ , но только у одного сорта атомов ртути ( $\text{Hg}_I$ ) имеем нормальную линейную координацию  $\text{O-Hg-O}$ , второй же сорт атомов ртути лежит в плоскости 2-х атомов кислорода и двух атомов ртути третьего сорта, которая, в свою очередь, также имеет нетипичную координацию  $2\text{O} + 2\text{Hg} + \text{Cl}$ . Эти аномалии связаны с наличием кластерной группировки  $[\text{Hg}_3]^{4+}$  в которую входят два атома  $\text{Hg}_{III}$  и один  $\text{Hg}_{II}$ .

Можно еще привести структуру  $\text{SrHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  ( $P2_1/n$ ,  $a = 9,9432$ ,  $b = 7,0226$ ,  $c = 8,2877$  Å,  $\beta = 102,441^\circ$ ,  $V = 565,44$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) [19], где выделяется катионный  $r$ -октаэдр, обладающий центром симметрии, причем две его вершины занимает Sr. Как и в структуре ханавальтита  $r$ -

октаэдры ( $\text{Sr}_2\text{Hg}_4\text{O}_2$ ) связываются одиночными ( $\text{Sr}_2\text{Hg}_2\text{O}$ )-тетраэдрами в трехмерный мотив. Образование стабильной атомной группировки объясняет многие особенности этой структуры, в частности, фиксированные авторами [19] «нерегулярные» координации отдельных атомов.

Работа поддержана РФФИ, грант № 01-05-65104.

1. *Kolkmeijer N.H., Bijvoet J.M., Karssen A.* // *Rec. Trav. Chim.*-1924.-43.-P.894-898.
2. *Aurivillius K.* // *Arkiv Kemi.*-1965.-24, № 9.-P.151-187.
3. *Puff H., Küster J.* // *Naturwissenschaften.*-1962.-49.-S.299.
4. *Puff H., Kohlschmidt R.* // *Naturwissenschaften.*-1962.-49.-S.299.
5. *Puff H., Küster J.* // *Naturwissenschaften.*-1962.-49.-S.465.
6. *Puff H., Harpain A., Hoop K.-P.* // *Naturwissenschaften.*-1966.-53, № 11.-S.274.
7. *Puff H., Heine D., Lieck G.* // *Naturwissenschaften.*-1968.-55, №1-7.-S.298.
8. *Aurivillius K.* // *Arkiv Kemi.*-1967.-26, № 42.-P.497-505.
9. *Frueh A.J. Gray N.* // *Acta Cryst.*-1968.-B24.-P.156-157.
10. *Đurovič S.* // *Acta Cryst.*-1968.-B24.-P.1661-1670.
11. *Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю.* // Аноксидные материалы для электронной техники. Львов: Выща школа.1989.-200 с.
12. *Ворошилов Ю.В., Худолый В.А., Панько В.В., Минец Ю.В.* // *Журн. неорган. химии.*-1996.- 32, № 12.- С. 1466-1472.
13. *Ворошилов Ю.В., Худолый В.А., Панько В.В.* // *Журн. неорган. химии.*-1996.- 41, № 2.-С. 287-293.
14. *Ворошилов Ю.В., Минец Ю.В.* // *Науковий вісник Ужгородського університету (Серія Хімія).* -1998.-Випуск 3.-С. 39-42.
15. *Voroshilov Yu.V., Hudoliy V.O., Panyko V.V., Minets Yu.V.* // *Abstracts of VIth Internat. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds.* Sept. 26-29, 1995, Ukraine, L'viv.-P.102.
16. *Food E.E., Berendsen P., Storey L.O.* // *Amer Mineralog.*-1974.- 59, № 7-8.-P. 652-655.
17. *Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г.* // *Геология и геофизика.*-1986.- 12.-С. 117-121
18. *Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г., Пальчик Н.А.*// *ДАН СССР.*-1986.-290, № 4.-С. 948-951.
19. *McCormack J.K., Dickson F.W., Leshendok M.P.* // *Amer Mineralog.*-1991.- 76.-P. 1715-1721.

20. *McCormack J.K., Dickson F.W.* // Canadian Mineralog.-1998.-36.-P. 201-206.
21. *Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А., Наумов Д.Ю., Васильев В.И.* // ЖСХ.- 2003.- 44 (в печати).
22. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В.* // Химия в интересах устойчивого развития.-1999.-7.-С. 497-503.
23. *Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Байдина И.А., Борисов С.В., Горил Л.Э., Канев А.Н., Мартынова Т.Н.* // ЖСХ.-1982.-23, №3, С.120-129.
24. *Beck J., Hedderich S.* // J. Solid State Chem.-2000.-151.-P.73-76.
25. *Ляховицкая В.А., Сорокин Н.И., Сафонов А.А., Верин И.А., Андрианов В.И.* // Кристаллография.-1989.- 34, № 4.-С. 836-838.
26. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // The law of structures formation in mercury oxo- and chalcogenides halides» 20<sup>th</sup> European Cryst. Meeting ESM20, Polska, Krakov, 2001, coll. abstr. p. 252 (S5.M2.P1)
27. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // ЖСХ.- 2001.- 42, №3.- С. 516-523.
28. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // ЖСХ.- 2003.- 44 (в печати).
29. *Белов Н.В.* //Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Москва: Изд-во АН СССР.-1961.-69 с.
30. *Борисов С.В.* //Журн. структур. химии.-1992.-33, №6.-С.123-130.
31. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров.-СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2001.
32. *Магарилл С.А., Романенко Г.В., Первухина Н.В., Борисов С.В., Пальчик Н.А.* // Журн. структур. химии.-2000.-41, №1.-С.116-126.
33. *Магарилл С.А., Первухина Н.В., Борисов С.В., Пальчик Н.А.* Кристаллохимия соединений низковалентной ртути. – М.: “Янус-К”, 2001.
34. *Hawthorne F.C., Cooper M., Sen Gupta P.K.* // Amer. Mineralog.-1994.-79.-P.1199-1203.
35. *Grice J.D.* // Canad. Mineralog.-1999.- 37.-P.373-376.
36. *Первухина Н.В., Романенко Г.В., Магарилл С.А., Васильев В.И., Борисов С.В.* // Журн. структур. химии.-1999.-40, №1.-С.187-191.
37. *Brodersen K., Gobel G., Liehr G.* //Z. Anorg. Allg. Chem.-1989.-575.-S.145-153.
38. *Stålhandske C., Aurivillius K., Bertinsson G.-I.* // Acta Cryst.- 1985.-C41.-P.167-168.
39. *Stålhandske C.* //Acta Chem. Scand.-1987.-A41.-P.576-570.

40. *Aurivillius K., Stålhandske C.*// Acta Cryst.- 1974.-B30.-P.1907-1910.
41. *Aurivillius K., Stålhandske C.*// Acta Cryst.- 1978.-B34.-P.79-83.
42. *Neuman M.A., Petersen D.R., Lo G.Y.S.*// J.Cryst. Mol. Struct.-1976.-6.-P177-203.
43. *Борисов С.В., Подберезская Н.В.* // Журн. структур. химии.-1981.-22, №6.-С.18-23.
44. *Первухина Н.В., Магарилл С.А., Борисов С.В., Романенко Г.В., Пальчик Н.А.*//Успехи химии.-1999.-68, №8.-С. 683-707.
45. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия.- М.:Изд-во АН СССР, 1955.
46. *Baur W.H., Kassner D.*// Acta Cryst.- 1992.-B48.-P.356-369.
47. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.*// Журн. структур. химии.-2001.-42, №3.-С.516-522.
48. *Harrison W.T.A., Liu L., Jacobson J., Vogt T.*// Inorg. Chem. -1998.-37.-P.834-835.

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ SBN С ПРИМЕСЯМИ Cr И Ce

*О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько, З. Каппхан*

Кристаллы ниобата бария-стронция (SBN) относящиеся к классу релаксорных сегнетоэлектриков и имеющие структуру вольфрамовых бронз, находят широкое применение в оптоэлектронике [1]. Оптические, диэлектрические свойства SBN значительно зависят как от соотношения Sr/Ba, так и от концентрации введенных примесей [2]. Это обуславливает актуальность исследования влияния примесей на процессы поляризации этого материала во внешнем электрическом поле.

В работе проведены исследования петель диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра образцов SBN конгруэнтного состава ( $x=0,61$ ), как чистых, так и с примесями Cr и Ce в переменных (50 Гц) электрических полях величиной до 7 кВ/см. Исследовались девственные и поляризованные во внешнем электрическом поле образцы. Изначально образцы были полностью деполяризованы, что определялось по отсутствию у них пиротклика.

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.



Рис. 1. Петля диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN.  $E=4,4$  кВ/см.

Обнаружено, что у девственного образца SBN, до величины прикладываемого поля 4,4 кВ/см, петля диэлектрического гистерезиса

имеет вид, показанный на рисунке 1. Коэрцитивное поле, определенное по данной петле составляет 3,5 кВ/см, величина спонтанной поляризации 3 мкК/см<sup>2</sup>. В полях выше 4,4 кВ/см наблюдается anomальное поведение петли, а именно: при неизменном внешнем поле, в течении 1-2 мин, происходит резкий рост величины поляризации и уменьшение коэрцитивного поля (рис.2).



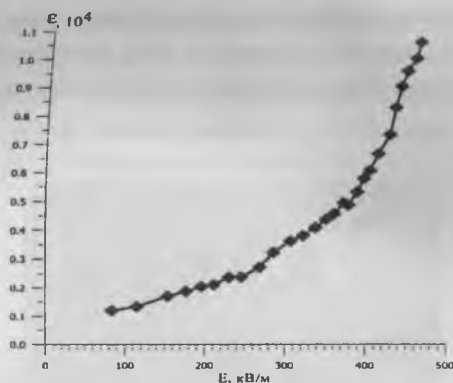
Рис. 2 Петля диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN после выдержки в течение 2 минут под полем 4,4кВ/см.

Значение поляризации достигает 20 мкКл/см<sup>2</sup>, а коэрцитивное поле уменьшается до 1,8 кВ/см.

Интересно отметить, что значение электрического поля, измеряемое непосредственно на образце, в 1,5 раза превосходит величину подаваемого. При уменьшении электрического поля, петля сохраняется в виде, показанном на рис.2, в полях вплоть до 2,6 кВ/см длительное время. Дальнейшее уменьшение поля до 2,4 кВ/см приводит к резкому (в течении 2-3 мин) переходу петли в частную (рис.3).



Рис. 3. Петля диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN. E=2,4к В/см.



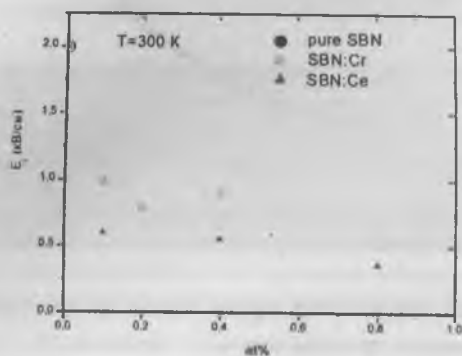
**Рис. 4.** Зависимость диэлектрической проницаемости от прикладываемого переменного электрического поля.  $f = 50$  Гц.

Исследование зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от величины прикладываемого переменного электрического поля ( $f = 50$  Гц) показало, что значение диэлектрической проницаемости увеличивается от  $10^3$  (в поле напряженностью  $0,8$  кВ/см) до  $10^4$  (в поле  $4,8$  кВ/см) (рис.4). Аномальное поведение петли диэлектрического гистерезиса может быть связано с таким поведением диэлектрической проницаемости.

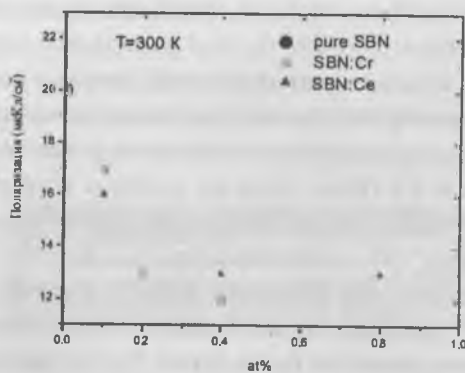
Поляризация образца во внешнем электрическом поле качественно не изменяет характер поведения петли диэлектрического гистерезиса. Критическое поле, при котором начинается резкий рост поляризации уменьшается до  $4,2$  кВ/см, тогда как значение коэрцитивного поля остается без изменения. В то же время, поле, при котором начиналось резкое "схлопывание" петли, увеличивается до  $3,9$  кВ/см.

Следует отметить, что описанное выше поведение поляризации во внешнем поле характерно и для образцов с примесью одного вида (Sr или Se) концентрацией не более  $0,4$  ат. %, т.е. при определенном значении внешнего поля петля диэлектрического гистерезиса начинает трансформироваться из частной в насыщенную без дополнительного изменения величины подаваемого на образец электрического поля. Продолжительность процесса занимает от нескольких секунд до одной минуты. Результаты проведенных экспериментов показали, что значе-

ние поляризации, а также значения коэрцитивного поля, определяемые по петле диэлектрического гистерезиса (при комнатной температуре) уменьшаются с увеличением степени легирования примесями Ce и Cr (рис.5).



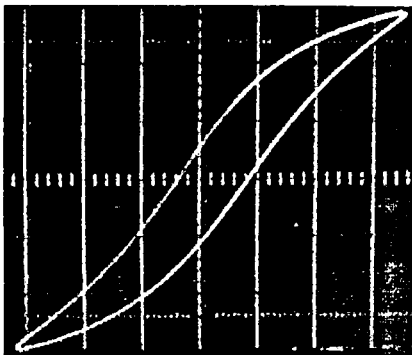
а)



б)

Рис. 5. Зависимость величины коэрцитивного поля (а) и значения спонтанной поляризации (б) от концентрации примесей Ce и Cr в кристаллах SBN.

В то же время в образцах с двойной примесью эта зависимость имеет иной характер, а именно: поляризация линейно возрастает с увеличением внешнего поля, петля не достигает насыщения. На рис.6 представлена петля диэлектрического гистерезиса для образца SBN:Ce+Cr 0,8 ат.% наблюдаемая в поле 170 В/см.



**Рис. 6. Петля диэлектрического гистерезиса в кристалле SBN:  
Ce+Cr 0,8 ат.%.  $E=1,7\text{кВ/см}$ .**

Следует отметить, у всех поляризованных образцов после воздействия внешнего переменного поля наблюдался пироотклик, что свидетельствует о неполной деполяризации образцов.

Авторы благодарны проф. S. Karphan и проф. R. Pankrath (Университет г. Оснабрюк, ФРГ) за предоставленные для исследований кристаллы.

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. С. 400.

2. Волк Т.Р. Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И., Полозков Н.М., Панкрат Р., Велеке М., «Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов», ФТТ 2000, т. 42, вып. 11, с. 2066.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЦК – МЕТАЛЛОВ ПРИ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*В.В.Ульянов, А.В. Тверскова, В.М. Кузнецов*

В процессе пластической деформации твердых тел генерируется большое число точечных дефектов. Прежде всего, это вакансии, поскольку энергия образования вакансий является самой малой из всех возможных энергий точечных дефектов. Известно много механизмов испускания вакансий дислокациями: переползание краевых дислокаций, их аннигиляция, движение винтовых дислокаций со ступеньками и т.д. Обычно концентрация деформационных вакансий составляет величину  $10^{-5} \div 10^{-6}$  даже для не очень больших скоростей деформации и средних температур ( $T \sim 0.3 + 0.4T_{пл}$ ). Равновесная концентрация вакансий при этих температурах мала и составляет величину порядка  $10^{-10} \div 10^{-13}$ . Таким образом, перенасыщение образца вакансиями очень велико и вакансии могут конденсироваться на любом стоке.

В континуальной теории упругости вопрос о движении вакансий в полях градиентов напряжений был рассмотрен Горским [1]. Было показано, что в линейном приближении неоднородное распределение упругих напряжений в кристалле вызывает дополнительный диффузионный поток, обуславливающий так называемую восходящую диффузию точечных дефектов в напряженном кристаллическом образце, и вакансии должны перемещаться из области менее сжатого кристалла в область более сжатого кристалла: концентрация вакансий в области растяжения уменьшается. При этом действующая на вакансию сила направлена в сторону градиента давления, т.е. в сторону более сжатой части кристалла. Такое направление сил имеет простое физическое истолкование: перемещение вакансии в более сжатую часть кристалла уменьшает упругую энергию.

В [2] были проведены расчеты сил, действующих на вакансию, с учетом реальной кристаллической решетки. Для этого использовались многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, получен-

ные методом модельного функционала электронной плотности. Эти расчеты показали, что при всестороннем растяжении ГЦК металлов (Al, Cu, Ni, Ag, Au) и ОЦК металлов (Na, Li) поток вакансий при относительном изменении объема  $V/V_0 < 1,1$  будет направлен в соответствии с теорией Горского в область с большей плотностью вещества, а при  $V/V_0 > 1,1$  - в более разряженную часть вещества. Такое поведение обусловлено эффектом релаксации атомов вблизи вакансии. Было также показано, что при одноосном растяжении кристалла этот эффект еще более усиливается и поток вакансий будет направлен в более разряженную часть кристалла уже при относительном растяжении  $L/L_0 \sim 1.01 + 1.035$ . Это значит, что при достаточно небольших растяжениях поток деформационных вакансий будет направлен в более растянутую часть образца, что приведет к еще большему перенасыщению вакансиями этой области.

Плотность и направление потока вакансий  $\vec{j}(r)$  при постоянной температуре  $T$  определяются коэффициентом диффузии, плотностью вакансий и градиентом химического потенциала  $\mu_\sigma$ , который является функцией локальных напряжений  $\sigma_y(r)$  [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.

### 1. Модель межатомного взаимодействия в методе погруженного атома.

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]. Каждый атом представлялся помещенным в почти однородный электронный газ, а энергетическая добавка, связанная с изменением энергии системы при помещении атома на свое место входила как составная часть в выражение для полной энергии системы. Было показано, что плотность неоднородного элек-

тронного газа в этом случае должна быть несильно отличающейся от суперпозиции атомных плотностей. Это позволило применять метод для исследования металлов и их сплавов. Полная энергия кристалла

$E_{tot}$  в МПА 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;  $\rho_i$  - 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  $\rho_i$  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  $f_l$  - масштабный множитель;  $r_l$  - параметр решетки идеального кристалла при равновесных условиях;  $\chi$  - параметр, используемый для моделирования распределения атомной плотности электронов. В данной работе функция погружения и потенциал парного взаимодействия выбираются в следующем виде:

$$F(\rho) = -F_0 \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_r} \right)^n \right] \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_r} \right)^n + F_1 \left( \frac{\rho}{\rho_r} \right) \right]; \quad \Phi(r) = -\alpha \left[ 1 + \beta \left( \frac{r}{r_s} - 1 \right) \right] \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_s} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

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 поряд-

ка  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , энергии образования вакансий  $E_0^{f(v)}$  (без релаксации), энергии сублимации  $E_c$  и параметра решетки кристалла  $a_0$  при равновесных условиях.

## 2. Методика расчета термодинамических характеристик ГЦК – металлов

Термодинамический потенциал Гиббса в упруго-напряженном состоянии

$$\phi = E - TS - \sigma_{ik} \epsilon_{ik}, \quad (5)$$

где  $\sigma_{ik}$  и  $\epsilon_{ik}$  соответственно тензор напряжений и тензор деформаций. Чтобы не иметь дело с тензорами рассмотрим простейший случай – одноосное растяжение изотропного тела. Этому соответствует растяжение ОЦК и ГЦК металлов вдоль направления [100]. Пусть у нас имеется стержень переменного сечения, к торцам которого приложена сила  $F$ . Пусть без приложения  $F$  – его длина  $L_0$ . Разобьем весь стержень на поперечные пластинки с длиной  $l_0$  так, чтобы на этой длине укладывалось порядка  $10^4$  атомов. Тогда  $l_0 \sim 3 \cdot 10^{-6}$  (м) = 3 мкм. Физическая длина  $l_0$  выбирается из следующих соображений: 1) вакансии не должны взаимодействовать между собой; 2) можно было проводить статистическое усреднение по распределению вакансий в каждой пластинке. Поскольку  $l_0$  – очень малая величина, то площадь поперечного сечения будет функцией  $x \rightarrow S_0 = S_0(x)$ , а  $l_0 = l_0(x) = \text{const}$ . При приложении внешней силы  $F$ , каждая длина пластинки с координатой  $x$  изменит значение  $l$ , т.е.  $l = l(x)$ . Тогда относительная деформация или относительное удлинение каждой пластинки будет:

$$\epsilon(x) = \frac{l(x) - l_0}{l_0}. \quad (6)$$

Кроме того, в металлах имеются вакансии, которые влияют как на полную энергию кристалла  $E$ , так и на величину относительной деформации. При отсутствии сил, приложенных к боковой поверхности образца, термодинамический потенциал Гиббса принимает вид:

$$\phi = E[n(x), \varepsilon(x)] - TS - F \int_0^{L_0} \varepsilon(n(x), x) dx, \quad (7)$$

где  $E$  есть функционал от  $\varepsilon(x)$  и плотность вакансий  $n(x)$ . Химический потенциал вакансий есть величина относительная. Поэтому удобно за уровень отсчёта химпотенциала вакансии  $\mu_v$  взять термодинамический потенциал поперечной пластинки с  $\varepsilon(x_0) = 0$ .

Сделаем следующие приближения:

1) будем считать  $T = \text{const}$  и пренебрежём изменением  $S$  (адиабатический процесс), тогда термодинамическим потенциалом системы будет энтальпия:

$$H = E[n(x), \varepsilon(x)] - F \int_0^{L_0} \varepsilon(n(x), x) dx, \quad (8)$$

2) пренебрегаем первоначальным равновесным распределением вакансий, т.е.  $n_0 = n_0(x) = 0$ ;

3) образуем в поперечной пластинке в т.  $x_0$  ( $S_0 \rightarrow \infty$ )  $N$  вакантных узлов при неизменном числе атомов в пластинке; аналогичную процедуру сделаем с пластинкой с координатой  $x$ ; тогда плотность вакансий будет равна:

$$\delta n(x_0) = N / (l_0 S_0) \rightarrow x_0 \quad \delta n(x_1) = N / (l(x_1) S(x_1)) \rightarrow x_1. \quad (9)$$

В силу сделанных приближений у нас имеются две системы с разными энтальпиями для брусков, подверженных растяжению одной и той же силы  $F$ :

$$H_0 = E[\delta n(x_0), \varepsilon(\delta n(x_0), x)] - F \int_0^{L_0} \varepsilon(\delta n(x_0), x) dx, \quad (10)$$

$$H_1 = E[\delta n(x_1), \varepsilon(\delta n(x_1), x)] - F \int_0^{L_0} \varepsilon(\delta n(x_1), x) dx, \quad (11)$$

При термодинамическом равновесии термодинамический потенциал стремится к минимуму. Разность энтальпий этих брусков обусловлена только наличием вакансий в разных областях. Поэтому хи-

мический потенциал для невзаимодействующих вакансий можно определить как:

$$\mu_v(x_1) = \frac{H_1 - H_0}{N}, \quad (12)$$

Таким образом, поскольку большая часть кристаллов находится в одинаковых условиях, то

$$\mu_v(x_1) = \frac{1}{N} \{ [\delta E(x_1, \delta n(x_1)) - \delta E(x_1, 0)] - [\delta E(x_0, \delta n(x_0)) - \delta E(x_0, 0)] - F[l(x_1, \delta n(x_1)) - l(x_1, 0)] \}, \quad (13)$$

где  $\delta E(x_0, 0)$  и  $\delta E(x_1, 0)$  – полная энергия поперечных пластин при отсутствии вакансий;  $\delta E(x_0, \delta n(x_0))$  и  $\delta E(x_1, \delta n(x_1))$  – полная энергия поперечных пластин при наличии в них вакансий;  $l(x_1, 0)$  и  $l(x_1, \delta n(x_1))$  – длина поперечных пластин при отсутствии и наличии в них вакансий. В (13) учтено, что при  $x_0$   $\varepsilon(x_0, \delta n(x_0)) = \varepsilon(x_0, 0) = 0$ , т.е. работа внешних сил для этих участков отсутствует. Если пренебречь поверхностными эффектами, т.е. число поверхностных атомов в каждой пластине много меньше общего числа, то:

$$\frac{1}{N} [\delta E(x_0, \delta n(x_0)) - \delta E(x_0, 0)] = E_v^F(0), \quad (14)$$

где  $E_v^F(0)$  – энергия образования вакансии, которая при нормальных условиях равна постоянной величине. Поэтому основная часть наших рассуждений будут касаться деформированной пластинки. По условию нашей задачи, мы имеем одноосное растяжение изотропного материала, который состоит из цепочки атомов, которые располагаются параллельно внешней силе  $F$ . При отсутствии  $F$  площадь поперечного сечения  $S(x_1)$ . Обозначим через  $\delta S_0(x_1)$  – площадь, приходящаяся на одну цепочку (рис.1). Тогда число цепочек будет равно:

$$v = \frac{S(x_1)}{\delta S_0(x_1)}, \quad (15)$$

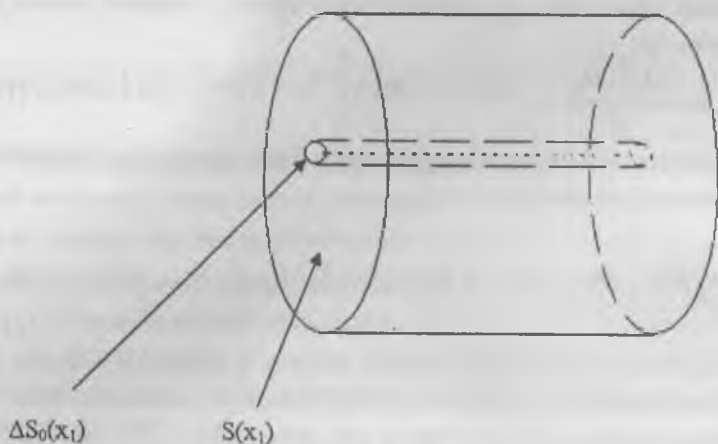


Рис. 1.

При наличии  $N$  вакансий в пластинке, в которой находится число атомов  $N_{am}$ , число узлов становится  $N_{am} + N$ , но число трубок остаётся прежним. При хаотическом усреднении вакансий и при наличии нескольких вакансий в каждой цепочке можно провести усреднение по всей пластинке, т.е. считать, что каждая цепочка атомов удлиняется на одну и ту же величину:

$$\Delta l(x_1) = l_v(x_1, \delta n(x_1)) - l(x_1, 0), \quad (16)$$

Кроме того, наличие вакансий приводит к изменению поперечного сечения образца или пластинки:

$$\Delta S(x_1) = S_v(x_1, \delta n(x_1)) - S(x_1), \quad (17)$$

Цепочку атомов мы можем представить в виде полиэдров Вигнера-Зейтца. Однако, так как у нас изотропный кристалл, то цепочку атомов можно представить в виде трубки длиной  $l$  и поперечным сечением  $\delta S$ . Определим сначала  $\Delta l(x_1)$ . Обозначим через  $\delta l_1(x_1)$  — длину, приходящуюся на один атом, аналогично,  $\delta l_1(x_1) + \delta l_v(x_1)$  — длину, приходящуюся на один вакантный узел. Число атомов и вакансий в трубке равно  $1/v[N_{am} + N]$ . Тогда

$$\begin{aligned} l_v(x_1, \delta n(x_1)) &= 1/v[N_{am} \delta l_1(x_1) + N(\delta l_1(x_1) + \delta l_v(x_1))], \\ l(x_1, 0) &= 1/v(N_{am} \delta l_1(x_1)), \\ \Delta l(x_1) &= N/v(\delta l_1(x_1) + \delta l_v(x_1)). \end{aligned} \quad (18)$$

Теперь найдём  $\Delta S(x_1)$ . Обозначим  $\delta S_1(x_1)$  – площадь, приходящаяся на один атом в цепочке без вакансий. Пусть одна вакансия в среднем по цепочке имеет площадь  $\delta S_v(x_1)$ . Тогда

$$S_v(x_1, \delta n(x_1)) = v \langle \delta S \rangle = \frac{\frac{1}{v} (N_{um} \delta S_1(x_1) + N \delta S_v(x_1))}{\frac{1}{v} (N_{um} + N)} v, \quad (19)$$

$$S(x_1, 0) = v \delta S_1(x_1),$$

$$\Delta S(x_1) = Nv/N_{um} [\delta S_v(x_1) - \delta S_1(x_1)] (1 - N/N_{um}).$$

Зная изменение данных характеристик ( $\Delta l(x_1)$  и  $\Delta S(x_1)$ ) можно оценить изменение энергии пластины, а также энергию образования вакансий. Так как наши поперечные пластинки однородны, то напряжение в каждой точке  $x_1$  постоянно по сечению. В упругой области каждому напряжению  $\sigma$  соответствует единственная относительная деформация  $\epsilon$ . С учётом нелинейного закона упругости  $\sigma = f(\epsilon)$ , каждой точке  $x_1$  можно сопоставить свою деформацию  $\epsilon_1$ . Для практического использования химического потенциала вакансии  $\mu_v$  представим его как функцию от деформации  $\epsilon$ :  $\mu_v = \mu_v(\epsilon)$ . Тогда (13) можно представить в виде:

$$\mu_v(\epsilon) = E_v^F(\epsilon) - E_v^F(0) - 2\sigma(\epsilon) \nu_0(\epsilon), \quad (20)$$

где  $\nu_0(\epsilon) = \delta S_0(\epsilon) \delta l_1(\epsilon)$ .

Образование вакансии приводит к изменению объема кристалла. Запишем величину объема образования вакансии  $\nu_f$  в виде:

$$\nu_f = \nu_0 + \nu_R, \quad (21)$$

где  $\nu_0$  – объем, приходящийся на один атом в кристалле, а  $\nu_R$  – объем релаксации. Первое слагаемое в (21) обусловлено изменением объема кристалла при достраивании удаленного из решетки атома на поверхности. Второе слагаемое вытекает из условия термодинамиче-

ского равновесия, т.е. из условия минимума полной энергии кристалла с дефектом.

Рассмотрим выражения для объема и энергии образования вакансии в металле в случае всестороннего растяжения. Поскольку величина  $v_0$  мала по сравнению с равновесным объемом всего кристалла  $V_0$ , энергию всего кристалла с вакансией  $E_f$ , занимающего объем  $V = V_0 + v_f$ , представим в виде разложения по  $v_R$  (сохраняя второй порядок малости):

$$E_f(V + v) = E_f(V_0 + v_0) + E'_f(V_0 + v_0) \cdot v_R + \frac{1}{2} E''_f(V_0 + v_0) \cdot v_R^2 \quad (22)$$

В (22) штрихами обозначены соответственно первая и вторая производные  $E_f$  по  $V$ , вычисленные при  $v_R = 0$ :

$$E'_f(V_0 + v_0) = \frac{1}{V_0} \frac{\partial E_{f(v)}}{\partial x}; \quad E''_f(V_0 + v_0) = \frac{B_0}{V_0}, \quad (23)$$

где  $x = V/V_0$ , а  $B_0$  – модуль всестороннего сжатия при объеме  $V_0$ . Первая производная  $E_f$  по объему  $V$  равна соответствующей производной от энергии образования вакансии  $E_{f(v)}$ , так как энергия идеального кристалла при отсутствии внешнего давления принимает минимальное значение, и ее производная при  $x=1$  равна нулю. Релаксация кристалла с вакансией по объему  $v_f$  происходит до тех пор, пока энергия кристалла не примет минимальное значение, определяемое условием  $dE_f / dv_R = 0$ . Тогда, дифференцируя (22) по  $v_R$ , получим выражение для вычисления объема образования вакансии в виде:

$$v_f = v_0 - \frac{1}{B_0} \frac{dE_{f(v)}}{dx}. \quad (24)$$

Дифференцирование по  $x$  проводилось численно, исходя из рассчитанных значений  $E_{f(v)}$  при разных величинах относительной объемной деформации  $x$ .

### 3. Результаты расчета термодинамических характеристик ГЦК – металлах при одноосной деформации.

В настоящей работе расчет термодинамических свойств вакансий проводился для двух типов деформации – всестороннего растяжения и одноосного растяжения вдоль направления [100]. При одноосном растяжении происходит удлинение кристалла по направлению [100], и минимизирующее полную энергию поджатие кристалла  $u_{zz}=u_{yy}$ , по направлениям [001] и [010] соответственно (рис.2). Расчет релаксации атомов вблизи вакантного узла для каждого значения растяжения вдоль оси [100] проводился минимизацией полной энергии кристалла по атомным смещениям методом градиентного спуска. При этом моделировался кристаллит, содержащий 7000 атомов, а взаимодействие между атомами учитывалось в радиусе 5-й координационной сферы недеформированного кристалла.

Результаты расчета термодинамических характеристик вакансий в недеформированном кристалле приведены в табл. 1.

Таблица 1

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
$E_v, \text{эВ}$	3.30	3.36	3.50	3.54	4.43	4.45



Рис. 2. Одноосное растяжение кристалла вдоль направления [100].

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].

Расчеты 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 объемной деформации химический потенциал  $\mu_\sigma$  имеет максимум в интервале относительной деформации  $u_{xx} = 1,01 \dots 1,04$  (рис.3-6).

Существование максимума  $u_{xx}^m$  на зависимости химического потенциала  $\mu_\sigma$  от деформации  $u_{xx}$  означает, что при  $u_{xx} < u_{xx}^m$  дополнительный диффузионный поток вакансий, обусловленный градиентом напряжений, направлен в сторону более сжатой области кристалла, а при  $u_{xx} > u_{xx}^m$  - в сторону более растянутой области кристалла, что должно приводить к перенасыщению вакансиями этой области. Это указывает на то, что диффузионный механизм наряду с дислокационным может давать существенный вклад в зарождение микронесплошностей при деформации кристаллов. Наличие максимума для  $\mu_\sigma$  как функции от  $u_{xx}$  имеет простое физическое истолкование. В величину  $\mu_\sigma$  дает вклад энергия релаксации атомов, окружающих вакансию. Энергия релаксации есть величина отрицательная. Поскольку атомам при релаксации энергетически выгодно занимать позиции, соответствующие недеформированной кристаллической решетке, то при увеличении деформации  $u_{xx}$  увеличивается величина релаксации и число релаксируемых атомов. При этом через смещение атомов вокруг вакансии уменьшается упругая энергия деформации значительной области кристалла, окружающей вакантный узел.

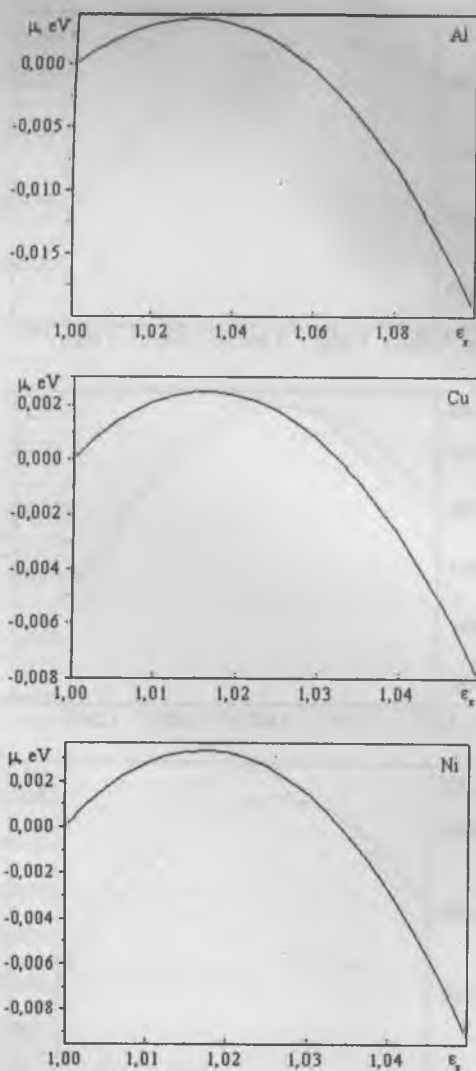


Рис. 3. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [100] для Al, Cu, Ni

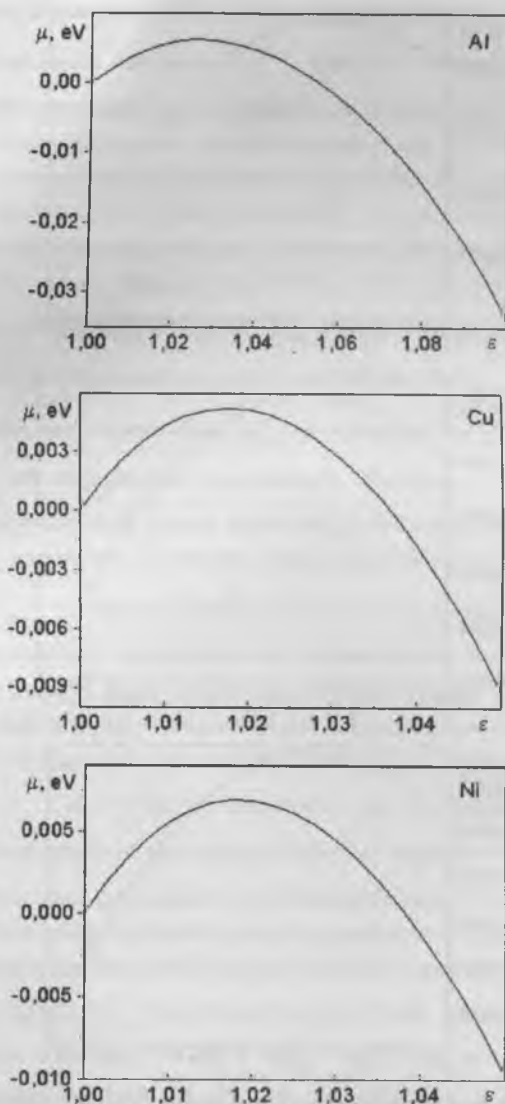


Рис. 4. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [110] для Al, Cu, Ni

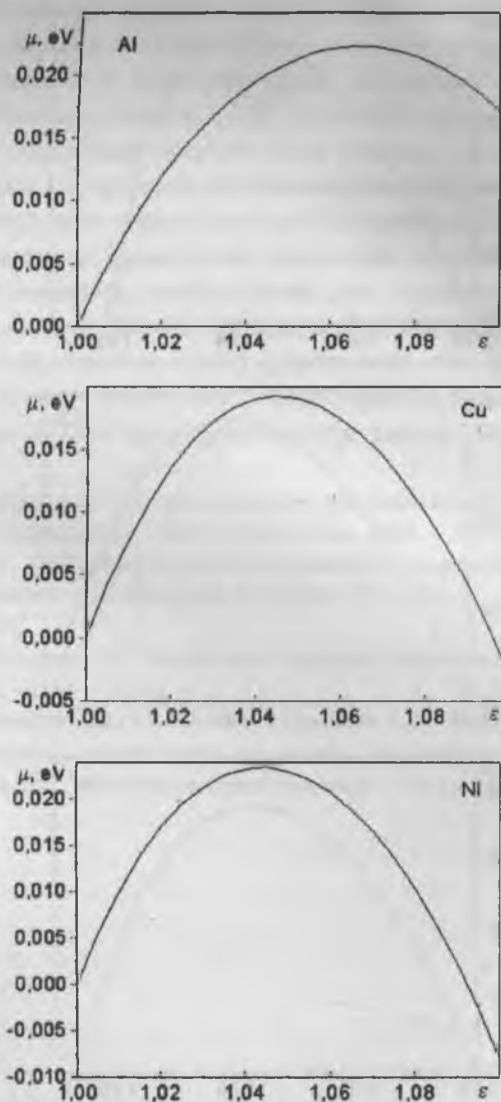


Рис. 5. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации вдоль направления [111] для Al, Cu, Ni

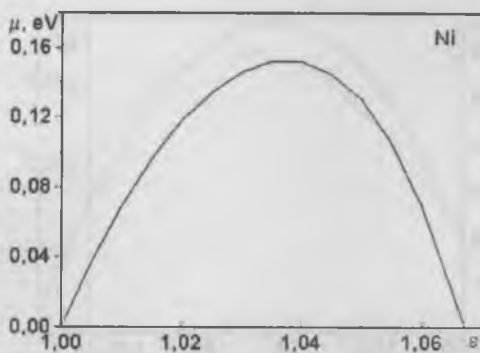
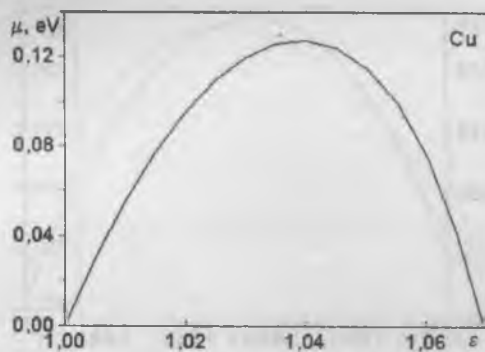
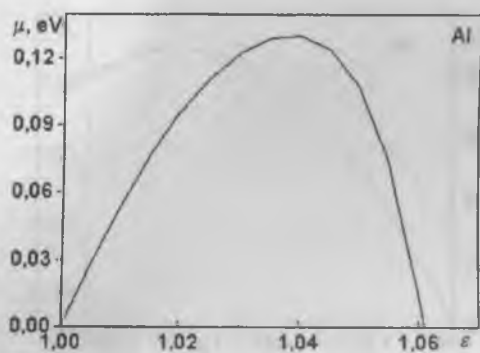


Рис. 6. Зависимость химического потенциала от объёмной деформации для Al, Cu, Ni

Существование критической деформации, необходимой для зарождения микропор и микротрещин при вязком и квазихрупком разрушении, является в настоящее время достаточно общепризнанным экспериментальным фактом [3,4]. В области высокотемпературной ползучести деформация сосредоточена главным образом в границах зерен. Причем для процесса образования микропор при высокотемпературной ползучести также существует критическая деформация начала их образования. Кроме этого существует инкубационный период зарождения микропор, необходимый для создания перенасыщения вакансиями данной области кристалла. В связи с вышеизложенным, диффузионный механизм наряду с дислокационным и дисклинационным механизмами может давать существенный вклад в зарождение микронесплошностей при деформации кристаллов.

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.

3. *Владимиров В.И.* Физическая природа разрушения материалов. М.: Металлургия. – 1984. – 280 с.

4. *Руденский Г.Е., Ульянов В.В., Кузнецов В.М., Тверскова А.В.* Расчет термодинамических характеристик вакансий в ГЦК металлах в условиях одноосного растяжения.//Физическая мезомеханика. – 2001. – т.4. – с.7 – 11.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДТГС, ОБЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

*В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Е.А. Клевцова, Т.А. Маркова,  
В.В. Макаров, С.И. Тютюнников, В.В. Ефимов*

Было проведено исследование процессов переключения монокристаллов ДТГС методом эффекта Баркгаузена. Исследовано влияние сильноточных импульсных электронных потоков на полевые зависимости эффекта Баркгаузена.

Исследование процессов переполаризации сегнетоэлектриков представляет собой одну из фундаментальных задач физики твердого тела.

Свойства сегнетоэлектриков, в частности ДТГС, в значительной степени определяются концентрацией и типом дефектов и примесей, содержащихся в кристалле, их расположением в кристаллической решетке и характером взаимодействия между собой [1]. Спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках может быть реориентирована приложенным внешним электрическим полем. Введение в кристаллическую структуру разного рода допирующих элементов, а также воздействие на кристаллы различными типами ионизирующего облучения существенно влияют на их переключение.

В последние годы внимание ученых привлекают различные неоднородные системы, примерами которых могут служить стёкла, солитонные структуры несоразмерных фаз или доменные структуры реальных, содержащих дефекты, сегнетоэлектриков [2]. Значительный интерес в таких объектах представляют релаксационные явления, происходящие после различных внешних воздействий (приложение электрического поля, изменение температуры или механического напряжения) [3,4,5]. Изучение процессов переключения сегнетоэлектрических кристаллов представляет интерес как с научной точки зрения, так

и для решения ряда прикладных задач. Имеющиеся на сегодня литературные данные по исследованию релаксационных явлений в различных неоднородных системах противоречивы. Поэтому целесообразно было исследовать процессы переключения сегнетоэлектриков с помощью метода эффекта Баркгаузена [6].

Появление в последние десятилетия оптических квантовых генераторов, а затем 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 воздействие. 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 [7,8] были проведены спектроскопические исследования кристаллов ТГС, облученных импульсным пучком электронов. В работе [9] выполнены исследования влияния электронного облучения на диэлектрические свойства монокристаллов ТГС. Следует отметить, что работы, проводимые по модификации материала сильноточным импульсным пучком электронов, представляют огромный интерес как в фундаментальном, так и прикладном плане. Поэтому проблема исследования влияния облучения сильноточных импульсных электронных потоков на процессы переключения монокристаллов ДТГС является актуальной.

В настоящей работе в качестве метода исследования был выбран метод эффекта Баркгаузена [6]. Объектами исследования выбраны монокристаллы ДТГС, облученные сильноточными импульсными пучками электронов. Облучение проводилось на импульсном сильноточном источнике электронов и ионов (ИСИЭИ) в Лаборатории физики частиц Объединенного института ядерных исследований (ЛФЧ ОИЯИ), г. Дубна.

Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки  $Y -$

среза, подвергнутые облучению вдоль полярной оси импульсными электронными потоками различных доз. Образцы облучались с обеих сторон. Доза облучения определялась числом импульсов, пересчитанным на количество электронов. Кинетическая энергия электрона в импульсе составляла 250 кэВ, длительность импульса  $\tau = 300$  нс, частота импульсов - 0,2 Гц, количество электронов  $N_e$  при облучении кристалла 1 импульсом соответствовало значению  $10^{15}$ .

Площади и толщины всех исследуемых образцов составляли  $250 \text{ мм}^2$  и 0,7 мм соответственно. Электроды для проведения измерений наносились на образцы методом напыления серебра в вакууме.

В работе проведены исследования влияния электронного облучения на основные характеристики эффекта Баркгаузена, что позволяет судить о влиянии этих факторов на процессы переполяризации кристалла в целом. На рис. 1а и 1б представлены интегральные кривые распределения числа скачков Баркгаузена от величины приложенного поля при изменении электрического состояния образца методом ступеней с "-" на "+" (рис. 1а) и с "+" на "-" (рис. 1б) для кристаллов ДТГС необлученного (кривая 1) и облученного импульсным пучком электронов различными дозами (кривые 2-5).

Из рис. 1 видно, что с увеличением дозы облучения (от 0 до  $400 \cdot 10^{15}$  электрон·см<sup>-2</sup>) кристаллов ДТГС интегральное число скачков Баркгаузена вначале растет до  $70 \cdot 10^{15}$  электрон·см<sup>-2</sup>, а при дальнейшем увеличении дозы облучения - уменьшается.

Увеличение интегрального числа скачков Баркгаузена с ростом дозы облучения монокристаллов ДТГС до  $70 \cdot 10^{15}$  электрон·см<sup>-2</sup>, по видимому, обусловлено образованием точечных заряженных дефектов под воздействием облучения импульсным пучком электронов. Уменьшение интегрального числа скачков Баркгаузена при облучении импульсным пучком электронов с дозой от  $150 \cdot 10^{15}$  электрон·см<sup>-2</sup> до  $400 \cdot 10^{15}$  электрон·см<sup>-2</sup> свидетельствует о закреплении доменной структуры на заряженных точечных дефектах, вызванных воздействием электронного облучения.

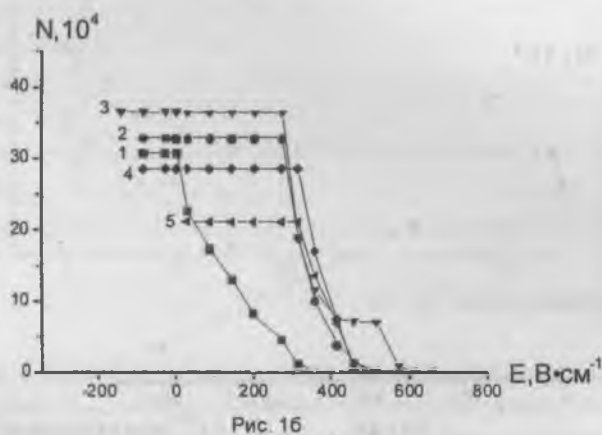
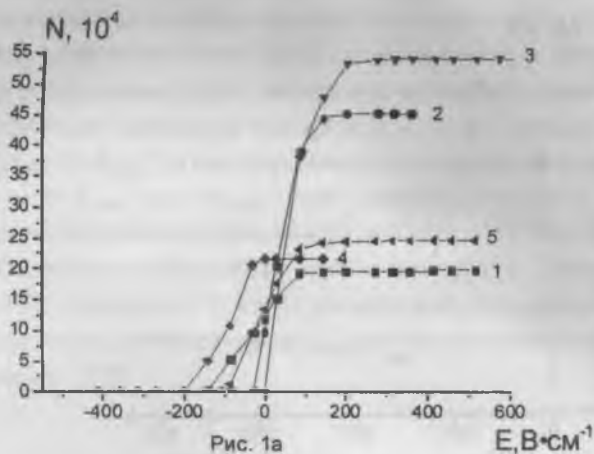


Рис. 1. Зависимость интегрального числа скачков Баркгаузена в монокристаллах ДТГС от напряженности электрического поля при различных дозах облучения импульсным пучком электронов: кривая 1 – 0; 2 – 10к; 3 – 70к; 4 – 150к; 5 – 400к. ( $k = 10^{15}$  электрон $\cdot$ см $^{-2}$ ).  $T = 21^\circ\text{C}$

Рис.1а – При изменении электрического поля методом ступеней от “– $E_{\text{макс}}$ ” до “+ $E_{\text{макс}}$ ”. Рис.1б – от “+ $E_{\text{макс}}$ ” до “– $E_{\text{макс}}$ ”.

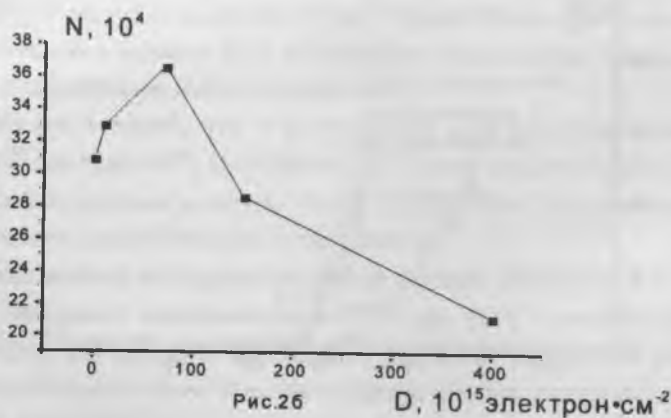
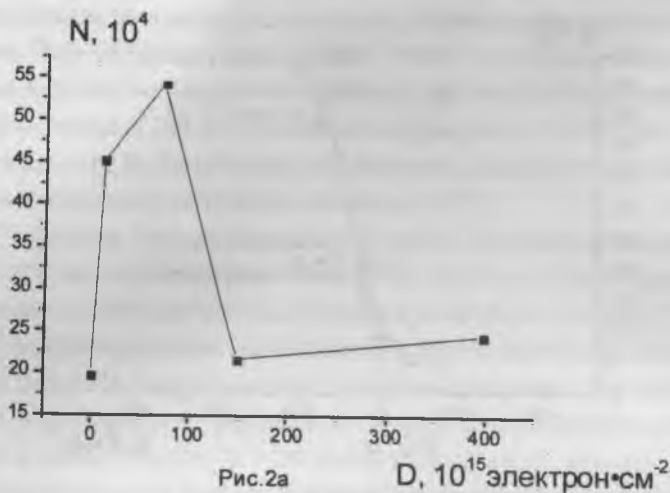


Рис. 2 Зависимость интегрального числа скачков Баркгаузена в монокристаллах ДТГС от дозы облучения импульсным пучком электронов.  $T = 21^\circ\text{C}$ . Рис. 2а – При изменении электрического поля методом ступеней от “ $-E_{\text{мвкс}}$ ” до “ $+E_{\text{мвкс}}$ ”. Рис. 2б – от “ $+E_{\text{мвкс}}$ ” до “ $-E_{\text{мвкс}}$ ”.

Воздействия облучения импульсным пучком электронов приводит к уменьшению поля старта скачков Баркгаузена от  $E_{ст} = -150 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (для необлученного кристалла) до  $E_{ст} = -40 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (для кристалла, облученного импульсным пучком электронов с дозой облучения  $150 \cdot 10^{15}$  электрон $\cdot\text{см}^{-2}$ ) при изменении электрического поля методом ступеней от “ $-E_{макс}$ ” до “ $+E_{макс}$ ”; а при изменении электрического поля методом ступеней от “ $+E_{макс}$ ” до “ $-E_{макс}$ ” поле старта возрастает от  $E_{ст} = +350 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (для необлученного кристалла) до  $E_{ст} = +500 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  (для кристалла, облученного импульсным пучком электронов с дозой облучения  $150 \cdot 10^{15}$  электрон $\cdot\text{см}^{-2}$ ). Такое воздействие электронного облучения на поле старта свидетельствует о увеличении степени униполярности кристалла ДТГС.

$T_{г\max}, \text{C}$

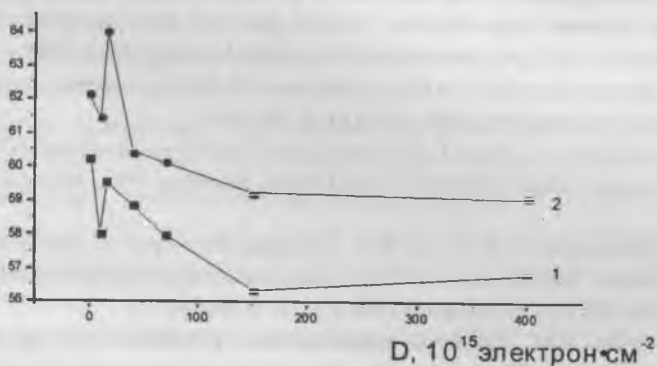


Рис. 3. Зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_{г\max}$  от дозы облучения импульсным пучком электронов. Кривая 1 — без поля, кривая 2 — к образцу приложено постоянное электрическое поле, напряженностью  $300 \text{ В}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Выполнены исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости при различных дозах электронного облучения. Диэлектрическая проницаемость измерялась мостовым методом на частоте 1 кГц. Установлено, что с ростом дозы облучения значение

$\epsilon_{\text{макс}}$  уменьшается, а температура максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\epsilon \text{ макс}}$  смещается в область низких температур (рис.3). Подобное поведение характерно как для монокристаллов ДТГС, исследуемых без наложения электрического поля, так и во внешнем электрическом поле. Это можно объяснить тем, что увеличение концентрации радиационных дефектов, вызванных электронным облучением, приводит к уменьшению податливости структуры. Смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\epsilon \text{ макс}}$  в область низких температур очевидно обусловлено тем, что в результате электронного облучения происходит резкое разупорядочение в приповерхностных слоях кристаллов ДТГС.

1. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.-М.: Наука, 1995.-304 с.

2. Investigations on the existence of a low-temperature phase transition in triglycine sulphate single crystals / *M.A. Gaffar, L.I. Al-Houty, M.Al. Muraikhi, A.A. Mohamed* // J. Phys.C: Solid State Phys.-1988.-Vol.21.-P.1831-1838.

3. *Strukov B.A., Taraskin S.A., Suvkhanov A.B.* Defects and ferroelectric phase transitions // *Ferroelectrics*.-1991.-Vol.124.-P.189-194.

4. *Jaskiewicz A., Mroz J.* The internal field in an X-ray irradiated TGS crystal having a regular domain structure // *Akta Physika Polonica*.-1981.-Vol.A59,5.P.561-569.

5. *Большакова Н.Н., Рудяк В.М.* Процессы перестройки доменной структуры и эффект Баркгаузена в чистых и примесных кристаллах триглицинсульфата // *Изв. АН СССР, Сер.Физ.*-1991.Т.55.-3.-С.606-611.

6. *Рудяк В.М.* Процессы переключения в нелинейных кристаллах. - М.: Наука, 1986.- 248с.

7. *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.

8. *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.

9. *А.А. Согр, И.Б. Копылова.* Униполярность диэлектрического гистерезиса в монокристаллах ТГС, индуцированная электронным облучением в РЭМ // *Изв. РАН. Сер. физ.*-1996.-Т.60.-10.-С.150-152.

# ТОЧЕЧНЫЕ СИСТЕМЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Д.В. Коваленко

## Введение

Точечные системы, обладающие теми или иными свойствами, вот уже более века привлекают к себе пристальное внимание ученых. В 1924 году выдающийся российский геометр Б.Н. Делоне представил оригинальную конструкцию дискретных множеств, получившую впоследствии его имя, а также метод ее исследования [1]. *Системы Делоне* являют собой математическую модель расположения атомов в твердых веществах (которые заполняют все вещество и не подходят слишком близко друг к другу). В частности, кристаллическим структурам отвечают правильные системы Делоне, в которых каждая точка равно окружена всеми другими точками. Из равенства окружения точек следует, что для двух произвольно взятых точек системы существует преобразование симметрии, переводящее эти точки друг в друга, а всю систему в себя. Полная совокупность таких преобразований для данной правильной системы Делоне образует группу. В России ее называют *федоровской группой* в честь замечательного отечественного геометра и кристаллографа Е.С. Федорова, получившего в 1890 году полный список из 230 таких групп. Одновременно с Федоровым эту работу проделал немецкий математик Шенфлис, и они несколько раз сверяли свои результаты, поправляя друг друга. Сегодня используют более простой алгебраический вывод Цассенхауза [2].

В 1984 году был получен сплав с дальним (абсолютным) порядком, обладающим осями симметрии 5-го порядка, запрещенными в кристаллах [3]. Подобные соединения получили название *квазикристаллов* и вызвали наплыв математических моделей, пытающихся объяснить их существование. Настоящая работа предлагает оригинальный способ исследования точечных систем, открывающий путь к построению общей модели кристаллических и квазикристаллических структур.

## Дифференцирование точечных систем

**Определение 1.** Пусть  $X$  – произвольное множество точек в  $n$ -мерном евклидовом пространстве. Векторной системой точки  $A \in X$  назовем множество  $V_A$ , состоящее из векторов, соединяющих точку  $A$  со всеми остальными точками системы  $X$  (Рис.1). Векторной системой множества  $X$  назовем множество  $V_X$  векторов, соединяющих любые две точки системы  $X$ .

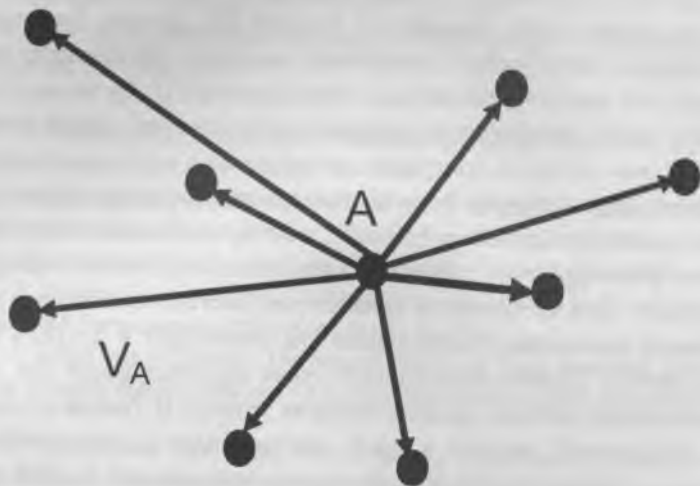


Рис. 1

**Замечание 1.** Очевидно,  $V_X = \bigcup_{A \in X} V_A$ .

**Замечание 2.**  $V_X$  центрально-симметрично (вместе с каждым вектором содержит ему противоположный).

**Определение 2.** Производной системы  $X$  назовем множество точек  $X'$ , получающихся откладыванием от любой точки из  $X$  всех векторов векторной системы  $V_X$ .

**Замечание 1.** Вектора векторной системы  $V_X$ , разумеется, можно откладывать от произвольной точки пространства – это никоим обра-

зом не влияет на свойства производной. Автор предпочитает откладывать их от точки из  $X$  лишь для того, чтобы выполнялось очевидное включение  $X \subset X'$ .

**Замечание 2.** В дальнейшем рассмотрении будем предполагать, что точечная система  $X$  содержит  $n$ -мерную совокупность точек (в противном случае, если  $X$  целиком содержится в некоторой  $k$ -плоскости, сужаем пространство до  $k$ -мерного). В таком случае с системой  $X$  можно связать систему координат (разумеется, не единственную), такую, что вершины единичного симплекса – точки  $O(0,0,0,\dots,0)$ ,  $A_1(1,0,0,\dots,0)$ ,  $A_2(0,1,0,\dots,0), \dots, A_n(0,0,0,\dots,1)$  – содержатся в системе  $X$ . Построенную на такой системе координат целочисленную решетку, т.е. множество всех точек с целыми координатами, будем называть решеткой, связанной с системой  $X$ , и обозначать  $T_X$ .

**Замечание 3.** Очевидно, есть точечные системы  $X$ , для которых выполнено и обратное включение  $X' \subset X$ , т.е. равенство  $X' = X$ . Таковой, например, будет целочисленная решетка (т.е. такая система  $X$ , что  $X = T_X$ ), поскольку координаты вектора, соединяющего точки с целыми координатами, будут также целыми.

Операцию получения системы  $X'$  из  $X$  будем называть дифференцированием.

**Определение 3.** Системой Делоне называется множество точек  $X$ , удовлетворяющее следующим двум аксиомам:

а) аксиома дискретности: расстояние между любыми двумя точками множества  $X$  не меньше длины  $r$  некоторого фиксированного отрезка;

б) аксиома покрытия: расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки множества  $X$  не больше длины  $R$  некоторого фиксированного отрезка (Рис. 2).



Рис. 2

**Замечание.** Вспомня о том, что система Делоне есть модель расположения атомов твердого вещества, а правильная система Делоне – модель кристаллической структуры, видим, что вводимое нами понятие «векторная система» приобретает вполне конкретный физический смысл: это множество всевозможных направлений роста кристалла за единицу времени. Производная системы точек – гипотетический результат роста кристалла за единицу времени сразу по всем возможным направлениям.

Выясним, для каких общих систем  $X$  будет справедливо равенство  $X' = X$ .

Заметим, что если отложить от произвольной точки  $A \in X$ , ее векторную систему  $V_A$ , мы получим в точности множество  $X$ . Для того чтобы при откладывании остальных векторов системы  $V_X$  не добавилось новых точек, необходимо, чтобы было выполнено  $V_B \subset V_A$ , для любых  $B \in X$ . Поскольку точки  $A$  и  $B$  равноправны, должно быть выполнено равенство  $V_A = V_B$  для любых  $A, B \in X$ . Иными словами, задачу нахождения всех точечных систем  $X$ , для которых выполнено  $X' = X$ , можно переформулировать так: найти все множества  $X$  такие, что векторные системы всех точек из  $X$  совпадают.

Пусть  $X$  – именно такое множество. Рассмотрим решетку  $T_X$ , связанную с системой  $X$ . Тогда обязательно  $T_X \subset X$ . В самом деле, поскольку векторные системы точек  $O(0,0,\dots,0)$  и  $A_{11}(1,0,\dots,0)$  из  $X$  совпадают, то системе  $X$  должны принадлежать точки  $A_{12}(2,0,0,\dots,0)$  и  $A_{1-1}(-1,0,\dots,0)$ , затем – точка  $A_{13}(3,0,\dots,0)$  и т.д. (Рис. 3)

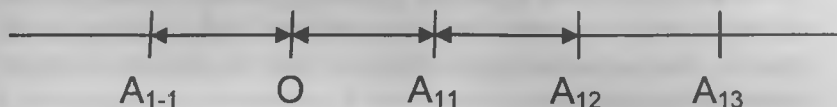


Рис. 3

Продолжая этот процесс, получим, что все точки решетки  $T_X$  содержатся в  $X$ . Если выполнено  $X=T_X$ , то, как уже было сказано,  $X'=X$ . Пусть множество  $X$  не исчерпывается связанной с ней решеткой  $T_X$ , т.е. существует точка  $B(b_1, b_2, \dots, b_n) \in X$ , где не все координаты целые. Если все координаты  $b_k$  рациональные, т.е.  $b_k = p_k/q_k$ , где  $p_k, q_k$  – целые и  $\text{НОД}(p_k, q_k) = 1$ , то найдутся целые  $u_k, v_k$ , такие что  $u_k p_k + v_k q_k = 1$ .

В этом случае, как и выше, из равенства векторных систем всех точек множества  $X$  следует, что для всех целых значений  $s$  точки  $B_s(s b_1, s b_2, \dots, s b_n)$  прямой  $(OB)$ , а значит и решетки  $T_s$ , параллельные  $T_X$  и получающиеся из  $T_X$  сдвигом начала координат в точку  $B_s$  содержатся в  $X$  (Рис. 4). Таким образом, множеству  $X$  принадлежат точки  $C(u_1 b_1 + v_1, u_2 b_2 + v_2, \dots, u_n b_n + v_n) = (1/q_1, 1/q_2, \dots, 1/q_n)$ , т.е.  $X \supset S$ , где  $S$  – решетка с тем же началом  $O(0, 0, \dots, 0)$ , но с более мелким шагом.

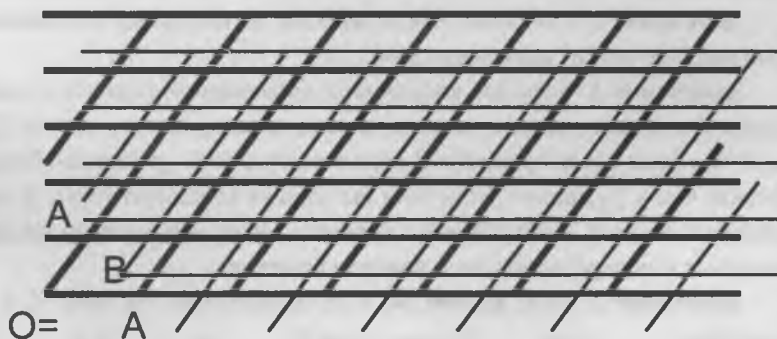


Рис. 4

Итак, присоединяя к решетке  $T_X$  точку с рациональными координатами и желая сохранить основное свойство  $X^* = X$ , получаем снова решетку, но с меньшим шагом. Если же хотя бы одна из координат точки  $B \in X$ , иррациональна, например  $b_1$ , то все получающиеся как и выше параллельные решетки  $T_s$ , принадлежащие  $X$ , при различных  $s$  попарно не пересекаются (в противном случае, если, например,  $E \in T_k \cap T_l$  при  $k \neq l$ , то векторы  $B_k E$  и  $B_l E$  – целочисленные, а значит и вектор  $B_k B_l((1-k)b_1, (1-k)b_2, \dots, (1-k)b_n)$  – целочисленный, т.е. число  $(1-k)b_1$  – целое, что противоречит предположению об иррациональности  $b_1$ ). Таким образом, в этом случае получаем счетное множество параллельно расположенных и попарно непересекающихся решеток, содержащихся в системе  $X$ . Заметим, что это неизбежно приводит к нарушению аксиомы дискретности для  $X$ .

На алгебраическом языке оба рассмотренных случая описываются одинаково следующим образом. Пусть  $X^* = X$ . Тогда, как мы выяснили,  $X \supset T_X = Z^n = Z \times Z \times \dots \times Z$  (решетку можно рассматривать как прямое произведение на себя  $n$  раз аддитивной группы  $Z$ ). Если теперь найдется точка  $B(b_1, b_2, \dots, b_n) \in X$ , то в  $X$  обязательно содержится множество  $S = (Z \oplus b_1 Z) \times (Z \oplus b_2 Z) \times \dots \times (Z \oplus b_n Z)$ , т.е. добавляя к  $T_X = Z^n$  точку  $B(b_1, b_2, \dots, b_n)$ , мы расширяем по  $k$ -й координате аддитивную группу  $Z$  элементом  $b_k$ .

**Замечание 1.** Очевидно, для множества  $S$  (поскольку это прямое произведение групп) выполнено  $S' = S$ .

**Замечание 2.** Если все координаты добавляемой точки  $B$  целые, то, как и следовало ожидать, мы не выходим за пределы решетки  $T_X$ , т.е.  $S = T_X$ . Если все координаты  $B$  рациональны, то  $S$  – решетка с более мелким, чем у  $T_X$ , шагом. Если хотя бы одна из координат точки  $B$  иррациональна, то  $S$  – объединение счетного числа параллельно расположенных и непересекающихся попарно решеток.

**Замечание 3.** Если множество  $S$  не исчерпывает систему  $X$ , т.е. существует точка  $C(c_1, c_2, \dots, c_n) \in X$ , но  $C \notin S$ , то  $X \supset S_1 = (Z \oplus b_1 Z \oplus c_1 Z) \times (Z \oplus b_2 Z \oplus c_2 Z) \times \dots \times (Z \oplus b_n Z \oplus c_n Z)$  – еще более широкое расширение и т.д.

Обобщая вышесказанное, получаем следующую теорему.

**Теорема.** Пусть  $X$  –  $n$ -мерная система точек. Равенство  $X' = X$  будет выполнено тогда и только тогда, когда  $X = G_1 \times G_2 \times \dots \times G_n$ , где  $G_k$  – расширение (не обязательно конечное) аддитивной группы  $Z$ .

**Следствие.** Множество  $X$ , являющееся системой Делоне, совпадает со своей производной тогда и только тогда, когда  $X$  – целочисленная решетка.

1. *Delaunay B.N.* Sur la sphere vide // Proc. Internat. Math. Congress. Toronto 1924. Univ. Toronto Press, 1928. P. 695-700.

2. *Zassenhaus H.* Uber einen algorithmus zur Bestimmung der Raumgruppen // Commentaria Math. Helvetici. 1948. V. 21. P. 117-141.

3. *Гратиа Д.* Квазикристаллы // Успехи физ. Наук. 1988. Т. 156. № 2. С. 347-364.

# ЗОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЕЛОНЕ

Д.В. Коваленко

## Введение

*Системы Делоне* [1], являющие собой математическую модель расположения атомов в твердых веществах, – достаточно широкий класс точечных систем. Для исследования тех или иных специфических структур приходится накладывать на точечную систему дополнительные ограничения. В частности, кристаллическим структурам отвечают так называемые правильные системы Делоне, в которых каждая точка равно окружена всеми другими точками [2]. Такие системы давно и подробно исследованы [3]. С другой стороны, на протяжении последних двух десятков лет были получены многочисленные некристаллические вещества, обладающие, однако, определенным порядком (симметрией) [4]. Такие структуры для своего изучения требуют построения новых моделей – «промежуточных» между общими и правильными системами Делоне. Операция *дифференцирования точечных систем* (см. статью Коваленко Д.В. «Точечные системы и кристаллографический анализ» в данном сборнике) позволяет наложить на общую систему Делоне ограничения, приводящие к подобным моделям.

## Необходимые определения

**Определение 1.** Пусть  $X$  – произвольное множество точек в  $n$ -мерном евклидовом пространстве. Векторной системой точки  $A \in X$  назовем множество  $V_A$ , состоящее из векторов, соединяющих точку  $A$  со всеми остальными точками системы  $X$ . Производной системы  $X$  назовем множество точек  $X'$ , получающееся откладыванием от любой точки из  $X$  всех векторов, соединяющих точки системы  $X$ .

Получение системы  $X'$  из  $X$  будем называть дифференцированием. Несмотря на то, что операцию дифференцирования можно применить к любым точечным системам, мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением лишь тех из них, которые удовлетворяют аксиомам дискретности и покрытия:

**Определение 2.** Системой Делоне называется множество точек  $X$ , удовлетворяющее следующим двум аксиомам:

а) аксиома дискретности: расстояние между любыми двумя точками множества  $X$  не меньше длины  $\gamma$  некоторого фиксированного отрезка;

б) аксиома покрытия: расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки множества  $X$  не больше длины  $R$  некоторого фиксированного отрезка.

**Определение 3.** Система Делоне  $X$  называется зонной, если  $X'$  снова является системой Делоне.

**Замечание.** Есть несколько различных определений зонной системы, автор использует предложенное в 1980-х г.г. Р.В. Галиулиным.

#### **Примеры.**

1. Если  $X=T$  – решетка, то  $X'=X=T$  – также система Делоне.

2. Если из решетки  $T$  изъять любой (сколь угодно большой) координатный куб, то для полученной системы  $S$ , очевидно,  $S'=T$ , т.е.  $S$  – зонная.

3. Если  $X$  – мультирешетка, т.е. объединение конечного числа параллельно расположенных решеток  $T_1, T_2, \dots, T_k$ , то, поскольку векторные системы точек  $A$  и  $B$  из одной решетки совпадают,  $X'$  есть объединение таких векторных систем для точек  $A_1, A_2, \dots, A_k$ , где  $A_i \in T_i$ , поэтому аксиома дискретности сохраняется (с меньшим  $\gamma$ , разумеется), следовательно  $X'$  – система Делоне и  $X$  – зонная.

**Замечание.** Вообще, поскольку  $X \in X'$ , то при дифференцировании может нарушиться аксиома дискретности, но не аксиома покрытия.

**Следствие.** Всякое подмножество зонной системы Делоне, удовлетворяющее аксиоме покрытия, также обладает свойством зонности.

Это вытекает из того факта, что если  $X \subset Y$ , то и  $X' \subset Y'$ .

Приведем, наконец, пример не зонной системы Делоне.

4. В качестве пространства возьмем прямую  $R^1$  и занумеруем точки системы Делоне  $X$  целыми индексами (в силу аксиомы дискретности это можно сделать, поскольку их число счетно, в дальнейшем рассматривая одномерные системы Делоне, будем применять такую же

конструкцию). Определим  $X$  как

$$x_n = \begin{cases} n, & n \leq 0 \\ 2k, & n = 2k, k > 0 \\ 2k + 1 + \frac{1}{10^{2k+1}}, & n = 2k + 1, k > 0 \end{cases}$$

Тогда спектр расстояний между точками системы  $X$ :  $\text{Sp}(X) = \{|x_i - x_j| \mid x_i, x_j \in X\}$  не дискретен, и, тем более,  $X'$  – не система Делоне (есть точки накапливания, а именно  $x=1$ ).

Если система  $X$  – зонная, т.е.  $X'$  является системой Делоне, имеет смысл построить вторую производную  $X'' = (X')$ , и вообще рассмотреть ряд  $X \subset X' \subset X'' \subset \dots \subset X^{(n)} \subset \dots$ , где каждая последующая система есть производная предыдущей. В связи с этим рядом немедленно возникает вопрос: возможно ли, чтобы при некотором  $k \geq 1$   $X^{(k)}$  – еще система Делоне, а  $X^{(k+1)}$  – уже нет?

**Замечание.** Определение зонной системы и пример 4 показывают, что при  $k=0$  это, вообще говоря, возможно.

Дальнейшие рассмотрения дают ответ на этот вопрос в самом простом, а именно одномерном, случае.

### Одномерные зонные системы и спектр расстояний между точками

Итак, пусть  $X = \{x_n \mid n \in \mathbb{Z}\}$  – последовательность точек на прямой, являющаяся зонной системой Делоне. Образует множество  $\text{Sp}(X) = \{|x_i - x_j| \mid x_i, x_j \in X\}$  – спектр расстояний множества  $X$ . Заметим, что в силу одномерности пространства  $X' = \text{Sp}(X) \cup \text{Sp}(X)$ , где  $\text{Sp}(X) = \{|x_i - x_j| \mid x_i, x_j \in X\} = -\text{Sp}(X)$ , а началом координат считается точка  $x_0$ . Поэтому в одномерном случае зонность системы  $X$ , т.е. выполнение аксиомы дискретности для ее производной  $X'$ , сводится к дискретности спектра расстояний  $\text{Sp}(X)$ , и в дальнейшем, говоря о производной  $X'$ , будем в силу ее центральносимметричности забывать о «левой» половине  $\text{Sp}(X)$  и отождествлять  $X'$  с  $\text{Sp}(X)$ .

Перепишем  $\text{Sp}(X)$  в следующем виде:

$Sp(X) = \bigcup_{k=0}^{\infty} \Delta_k$ , где  $\Delta_k = \{|x_i - x_{i+k}| \mid i \in Z\}$  – множество расстояний между  $k$ -соседками, т.е. точками системы, между которыми разместилось ровно  $k-1$  точек  $X$ .

В частности,  $\Delta_0 = \{0\}$ ,  $\Delta_1 = \{|x_i - x_{i+1}| \mid i \in Z\}$  – множество всевозможных расстояний между соседними точками системы  $X$ . В силу того, что  $X$  – система Делоне имеем  $\Delta_1 \in [\gamma; 2R]$ , где  $\gamma$  и  $R$  – константы из аксиом дискретности и покрытия. Поэтому необходимым условием зонности  $X$  будет конечность множества  $\Delta_1$ :  $|\Delta_1| = m < \infty$ .

**Замечание 1.** Отсюда следует, что и  $|\Delta_k| < \infty, \forall k \in N$ , поскольку

$$|x_i - x_{i+k}| = |x_i - x_{i+1}| + |x_{i+1} - x_{i+2}| + \dots + |x_{i+k-1} - x_{i+k}|$$

и коль скоро для слагаемых в правой части существует лишь конечное число вариантов, будет конечным и число возможных сумм.

**Замечание 2.** Если  $|\Delta_1| = 1$ , то  $X = T$  – решетка.

**Замечание 3.** Условие конечности множества  $\Delta_1$ , увы, не является достаточным для зонности системы  $X$ . В самом деле, для системы (Рис. 1)

$$x_n = \begin{cases} n, & n \geq 0 \\ n\alpha, & n < 0, \text{ где } \alpha \in R \setminus Q - \text{иррациональное положительное} \end{cases}$$

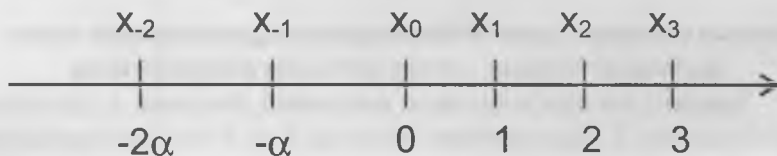


Рис. 1

имеем  $|\Delta_1| = 2$ , но  $Sp(X) = \{1 + m\alpha \mid m \geq 0 - \text{целые}\}$  не обладает свойством дискретности, поскольку всякое иррациональное число  $\alpha$  можно приблизить рациональной дробью  $\frac{p}{q}$  с точностью до  $\frac{1}{q^2}$ , т.е.

$\forall \alpha \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{Q}, \forall q \in \mathbb{N} \exists p \in \mathbb{N}: |\alpha - \frac{p}{q}| < \frac{1}{q^2}$ , т.е.  $|\alpha - p| < \frac{1}{q}$ , но  $q\alpha, p \in \text{Sp}(X)$

$\forall p, q \in \mathbb{N} \Rightarrow$  для заданной системы  $X$  для любого  $\varepsilon > 0$  найдутся две точки в  $\text{Sp}(X)$ , отличающиеся друг от друга менее, чем на  $\varepsilon$ .

Вернемся теперь к вопросу, заданному в конце предыдущего раздела. Очевидно, его можно сформулировать и по-другому: если система  $X$  зонная, то что можно сказать о зонности системы  $X'$ ?

Как уже было сказано, из зонности  $X$  необходимо следует  $\Delta_1 = \{r_1, r_2, \dots, r_m\}$  – конечное число возможных расстояний между соседними точками. Если все  $r_i$  попарно соизмеримы, то, полагая  $r_1 = 1$ , получаем

$r_i = \frac{a_i}{b_i}, a_i, b_i \in \mathbb{Z} \forall i = 1, \dots, m$ . Поэтому  $X \subset T$ , где  $T$  – решетка с шагом

$\frac{1}{\text{НОК}(b_1, \dots, b_m)}$ , и поэтому  $X', X'', \dots, X^{(k)}, \dots$  – также подмножества  $T$ , а,

следовательно, являются зонными системами.

Пусть теперь не все  $r_i$  из  $\Delta_1$  соизмеримы между собой. Рассмотрим подробно случай, когда  $|\Delta_1| = 2$ , т.е.  $\Delta_1 = \{a, b\}$ , где  $\frac{a}{b} \notin \mathbb{Q}$ .

### **Зонные системы с двумя несоизмеримыми расстояниями между соседними точками – геометрическая интерпретация**

Заметим, что если какое-то из расстояний, например  $a$ , присутствует в системе  $X$  лишь конечное число раз  $k$ , то  $X$  есть подмножество мультирешетки, а именно  $k+1$  решеток с шагом  $b$ , каждая из которых проходит через левую вершину одного из отрезков длины  $a$ , а последняя – через правую вершину самого правого из таких отрезков (Рис. 2). Как уже отмечалось выше, в этом случае  $X'$  – также подмножество некоторой, вообще говоря, более мелкой, мультирешетки (с большим количеством решеток), следовательно, зонная.

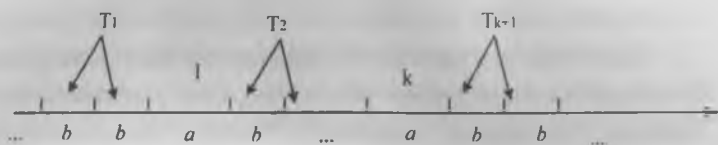


Рис. 2

Поэтому следует остановиться на тех системах  $X$ , в которых оба возможных расстояния  $a$  и  $b$  между соседними точками встречаются бесконечное число раз.

Изобразим систему  $Sp(X)$  (которая, напомним, отождествляется с производной  $X'$ ) на плоскости: каждой паре  $k$ -соседок  $(x_i, x_{i+k})$  точек системы  $X$ , такой что  $|x_i - x_{i+k}| = ma + nb$ , т.е. между точками  $x_i$  и  $x_{i+k}$  расположено  $m$  отрезков длины  $a$  и  $n$  отрезков длины  $b$ , поставим в соответствие точку плоскости с координатами  $(m, n)$  (Рис. 3).

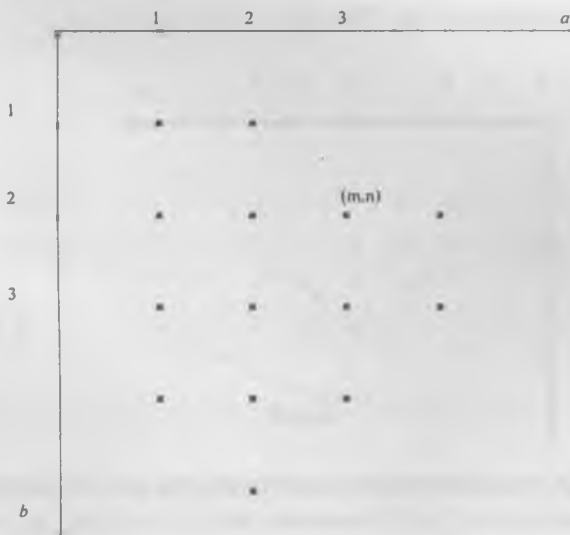


Рис. 3

Например, для системы  $X$ , описанной в Замечании 3 предыдущего раздела (в этом случае  $a=1$  и  $b=\alpha$ ),  $Sp(X)$  заполнит весь первый квадрант плоскости, поскольку  $\forall m, n \geq 0, \exists x_i = x_m \quad x_{i+k} = x_n : |x_i - x_{i+k}| = ma + nb$ .

Для правильной системы  $X$ : (Рис. 4)

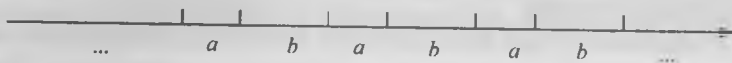


Рис. 4

$Sp(X)$  изобразится так: (Рис. 5)

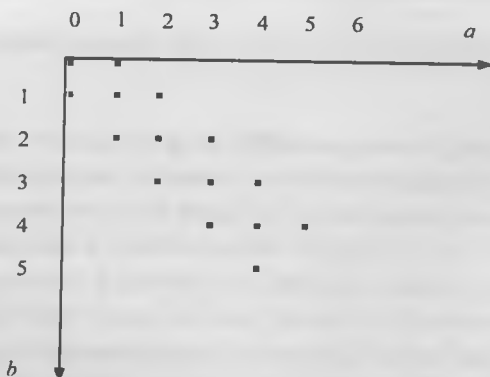


Рис. 5

поскольку для  $k=2n$   $\Delta_k$  состоит только из одного элемента  $|x_i - x_{i+2n}| = n(a+b)$ , а для  $k=2n+1$  из двух:  $r_1 = n(a+b)+a$ ,  $r_2 = n(a+b)+b$ .

Заметим, что при таком изображении  $\text{Sp}(X)$  множество  $\Delta_k$  изображается точками, лежащими на прямой  $x+y=k$ , т.е. состоит из таких точек  $(n_1, n_2)$ , что  $n_1+n_2=k$  и  $\exists x_i, x_{i+k} \in X: |x_i - x_{i+k}| = n_1 a + n_2 b$ .

Обозначим за  $A_k$  и  $a_k$  наибольшее и наименьшее количество отрезков  $a$  (соответственно  $B_k$  и  $b_k$  - наибольшее и наименьшее количество отрезков  $b$ ), входящих в расстояния между  $k$ -соседками. Очевидно,  $B_k = k - a_k$  и  $A_k = k - b_k$ , при этом необязательно  $B_k = A_k$  или  $b_k = a_k$  (Рис. 6).

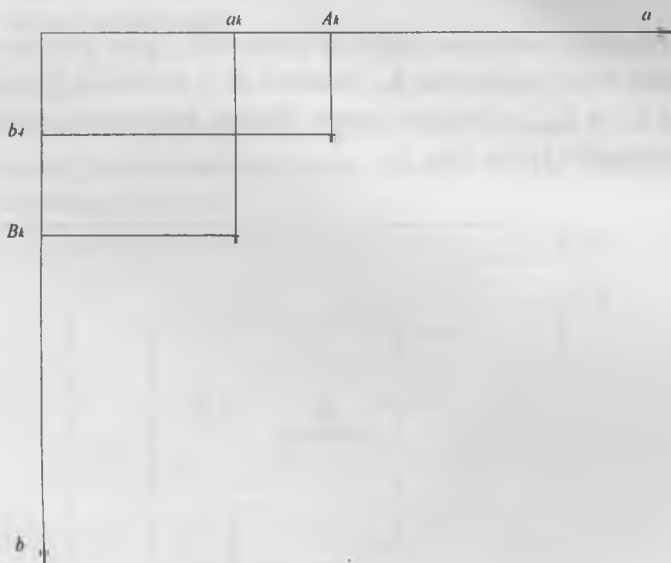


Рис. 6

Заметим, что все промежуточные значения между  $A_k$  и  $a_k$  достигаются (то же для  $B_k$  и  $b_k$ ). Действительно (Рис. 7), двигаясь по прямой от пары точек  $(x_i, x_{i+k})$ , на которой достигается максимум по количеству  $a$ , т.е.  $A_k$ , к паре  $(x_j, x_{j+k})$ , на которой достигается минимум по количеству  $a$ , т.е.  $a_k$ , мы пробежим все промежуточные значения.

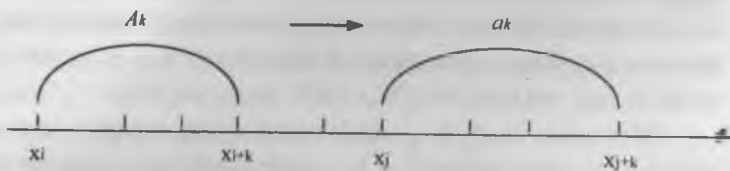


Рис. 7

Поэтому, изображая  $\text{Sp}(X)$  на плоскости, будем отмечать только крайние точки множества  $\Delta_k$ , соединяя их с крайними точками множеств  $\Delta_{k-1}$  и  $\Delta_{k+1}$ , и, получая, таким образом, нечто вроде бесконечной изгибающейся трубы (Рис. 8).

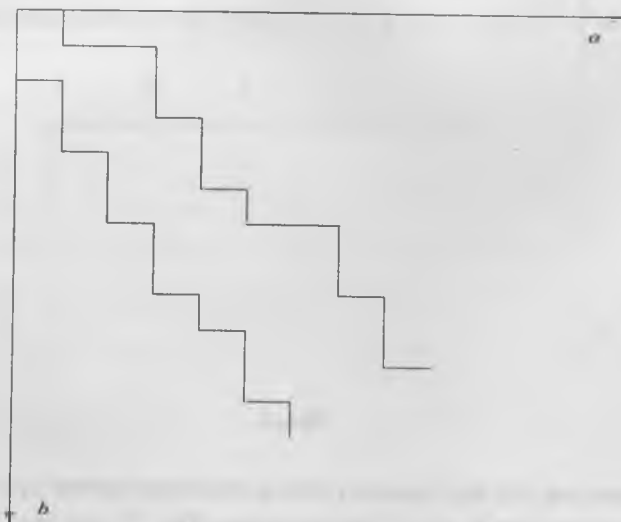


Рис. 8

При этом ширина «трубы» на  $k$ -м участке (количество отрезков с целочисленными координатами, входящих в  $\Delta_k$ ) равна  $A_k - a_k + 1$  (или  $B_k - b_k + 1$ ). В дальнейшем  $\text{Sp}(X)$  и систему  $X'$  будем отождествлять с точками или отрезками  $\Delta_k$  полученной «трубы».

### Геометрические свойства производной

Пусть для  $\Delta_k$  известны  $A_k$  и  $a_k$  (или, что то же самое,  $B_k$  и  $b_k$ ). Так как любое расстояние между  $(k+1)$ -соседками образуется из расстояния между  $k$ -соседками добавлением либо  $a$ , либо  $b$ , то, очевидно,

$$A_{k+1} \geq A_k, \quad a_{k+1} \leq a_k + 1.$$

Из тех же соображений

$$A_{k-1} \geq A_k - 1, \quad a_{k-1} \leq a_k.$$

Получаем

**Свойство 1.** Если отрезок  $\Delta_k$  принадлежит системе  $X'$ , то ей, во всяком случае, принадлежат все точки прямоугольника, имеющего  $\Delta_k$  своей диагональю (Рис. 9).

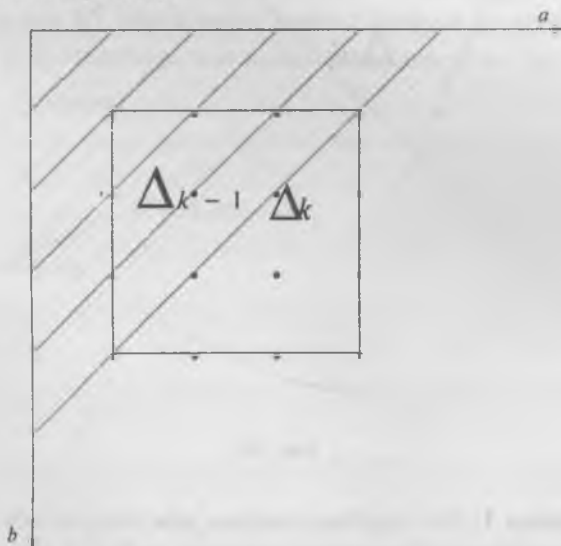


Рис. 9

Далее, поскольку для любого элемента из  $\Delta_{2n}$  выполнено:

$$|x_i - x_{i+2n}| = |x_i - x_{i+n}| + |x_{i+n} - x_{i+2n}|,$$

то  $A_{2k} \leq 2A_k$ ,  $a_{2k} \geq 2a_k$ , и вообще для любого  $n$ :

$$A_{nk} \leq nA_k, \quad a_{nk} \geq na_k,$$

т.е. имеет место

**Свойство 2.**  $\Delta_{nk}$  не выходит за пределы «конуса», образованного лучами, исходящими из начала координат и проходящими через крайние точки  $\Delta_k$  (Рис. 10).

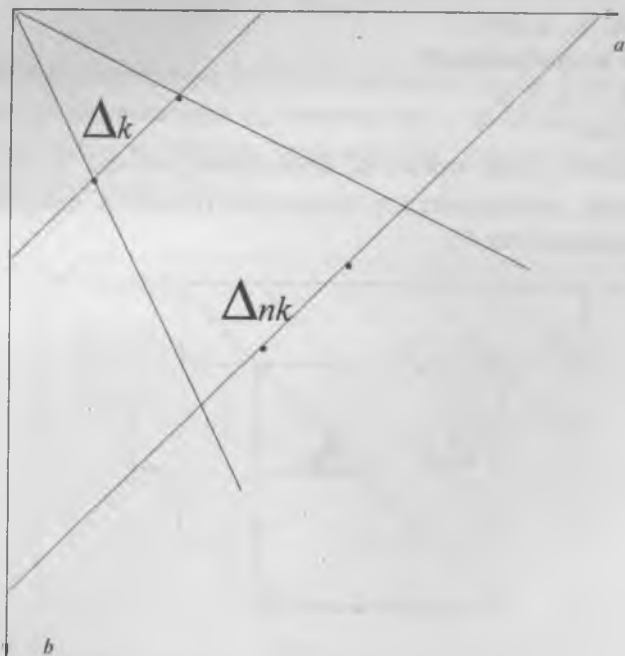


Рис. 10

**Замечание 1.** Вся «труба», конечно, при этом не обязана содержаться в таком конусе (что видно, например, на Рис. 5, где «конус» для  $k=2$  состоит только из прямой  $x=y$ ). Речь идет лишь об участках «трубы» с номерами, кратными  $k$ .

**Замечание 2.** Свойства 1 и 2 справедливы для любой системы Делоне  $X$  и ее производной  $X'$ .

### Геометрия зонных систем

Посмотрим, какие ограничения накладывает на «трубу» условие зонности. Проведем на плоскости, изображающей  $X'$ , прямую

$ax+by=0$ . Заметим, что поскольку  $\frac{a}{b} \notin \mathbb{Q}$ , то прямая не содержит дру-

гих целочисленных точек плоскости, кроме  $(0,0)$ , но проходит сколько угодно близко от них. Пусть теперь изображению системы  $X' = \text{Sp}(X)$  на «трубе» принадлежат точки  $M(m_1, m_2)$  и  $N(n_1, n_2)$ . Это значит:

а) найдутся такие точки  $x, y, z, t \in X$ , что  $|x-y| = m_1a + m_2b$ ,  $|z-t| = n_1a + n_2b$ ;

б) системе  $X'$  принадлежат точки  $m_1a + m_2b$  и  $n_1a + n_2b$ , причем расстояние между ними равно  $(n_1 - m_1)a + (n_2 - m_2)b$ . Таким образом, это расстояние будет тем меньше, т.е. тем ближе к 0 (что нарушает аксиому дискретности для  $X'$ ), чем ближе к прямой  $ax+by=0$  располагается конец вектора  $MN$ , отложенного от начала координат (Рис. 11).

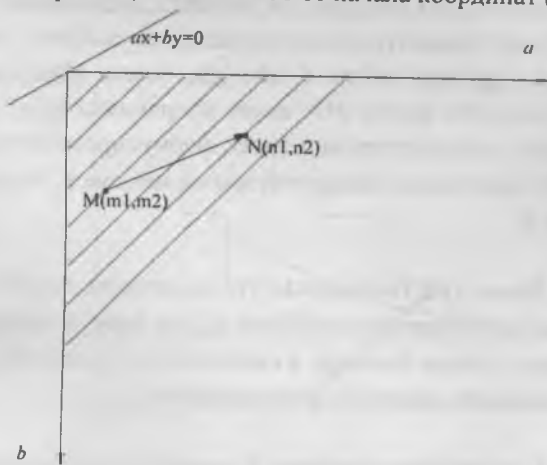


Рис. 11

**Теорема 1.** Пусть  $X$  – зонная система Делоне с  $\Delta_1 = \{a, b\}$ , где  $\frac{a}{b} \notin \mathbb{Q}$ . Тогда  $\exists \sup_k (A_k - a_k) = \sup_k (B_k - b_k) = m < \infty$ . Иными словами,  $\Delta_k$  не может растягиваться по длине более, чем на  $m$ , т.е. для расстояний между  $k$ -соседками возможно лишь не более чем  $m$  различных комбинаций из  $a$  и  $b$ .

**Доказательство.** Поскольку прямая  $ax + by = 0$  проходит сколь угодно близко от точек с целочисленными координатами, можно для любого  $\epsilon > 0$  найти точку  $L(l_1, l_2)$  с целыми координатами такую, что  $0 < al_1 + bl_2 < \epsilon$ , т.е. точку  $L$ , лежащую сколь угодно близко к прямой  $ax + by = 0$  и такую, что ее радиус-вектор имеет целые (разумеется, достаточно большие) и при этом разнознаковые координаты.

Предположим, что конечной точной верхней грани  $m$ , указанной в формулировке теоремы, не существует. Тогда найдется отрезок  $\Delta_k$  сколь угодно большой ширины. Но по свойству 1  $\Delta_k$  входит в  $X'$  вместе со всем прямоугольником, для которого он является диагональю. Поскольку величина этого прямоугольника может быть выбрана сколь угодно большой, мы сможем найти в нем две точки  $M(m_1, m_2)$  и  $N(n_1, n_2)$  (Рис. 12), такие что вектор  $MN$  имеет координаты  $(l_1, l_2)$ , т.е., как это было показано непосредственно перед формулировкой теоремы 1, две точки в  $X'$ , расстояние между которыми меньше  $\epsilon$ , что противоречит зонности  $X$ .

**Замечание 1.** Выше уже говорилось, что конечность множества  $\Delta_1$  (а в нашем случае  $|\Delta_1| = 2$ ) влечет конечность  $\Delta_k$  для любого номера  $k$ . Теорема 1 утверждает гораздо большее, а именно наличие единой константы  $m$ , ограничивающей мощность всех множеств  $\Delta_k$ .

**Замечание 2.** Геометрически теорема 1 означает, что для зонной системы  $X$  ее «труба»  $X'$  имеет конечную ширину  $m$  (Рис. 13).

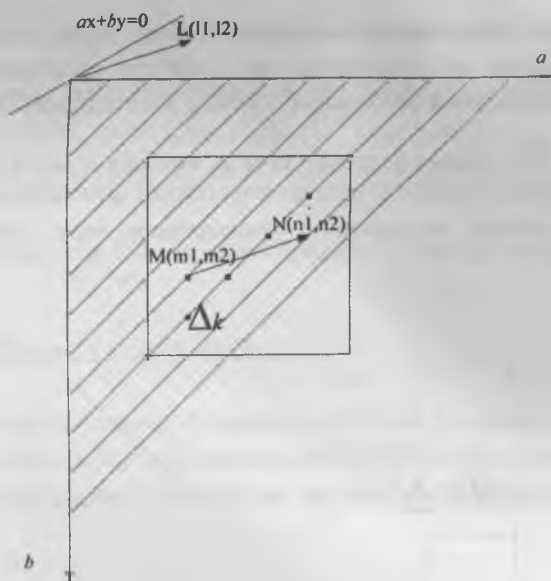


Рис. 12

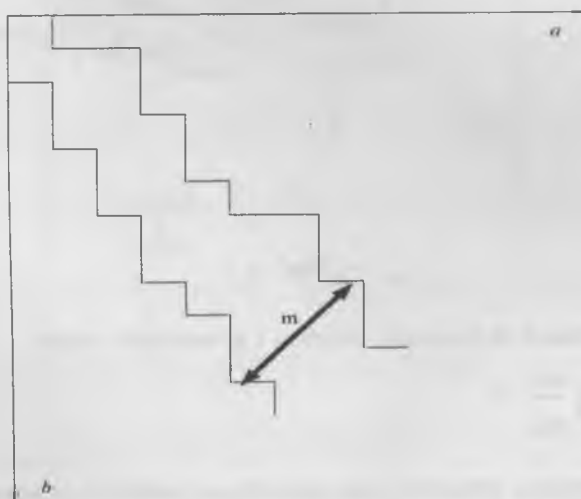


Рис. 13

Выберем теперь случайным образом точку  $(m_k, n_k)$  из  $\Delta_k$  (напомним, что при этом  $m_k$  есть количество вхождений расстояния  $a$ , а  $n_k$  — количество вхождений расстояния  $b$  между  $k$ -соседками). Рассмотрим отношение  $\frac{m_k}{n_k}$ , равное тангенсу угла  $\varphi_k$  наклона к оси  $b$  луча, выходящего из начала координат и проходящего через точку  $(m_k, n_k)$  (Рис. 14).

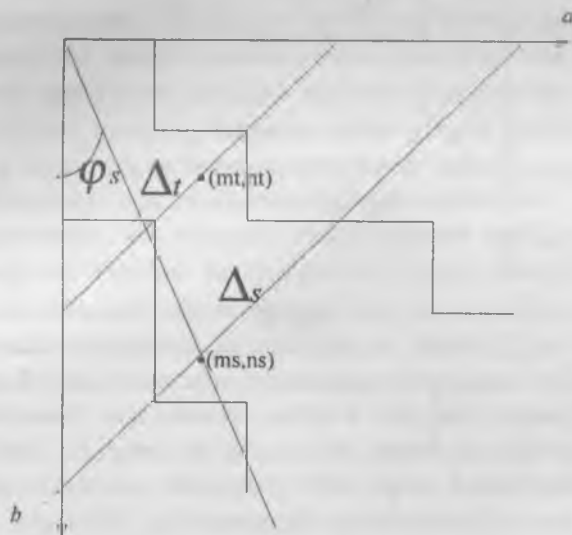


Рис. 14

**Теорема 2.** В условиях теоремы 1 существует предел

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{m_k}{n_k} = \tau.$$

**Замечание.** Отметим, что точка  $(m_k, n_k)$  выбирается из каждого  $\Delta_k$  произвольно. Если такой предел существует для какого-то выбора точек  $(m_k, n_k)$ , то в силу того, что при другом выборе  $(m'_k, n'_k)$ ,  $m'_k$  и  $n'_k$

отличаются от  $m_k$  и  $n_k$  не более чем на  $m$  (согласно теореме 2), и  $m_k \rightarrow \infty, n_k \rightarrow \infty$ , у последовательности  $\frac{m'_k}{n'_k}$  будет, причем тот же самый, предел.

**Доказательство.** Используем критерий Коши. Предположим, что последовательность  $\frac{m_k}{n_k}$  не имеет предела. Тогда она не удовлетворяет

условию Коши, т.е.  $\exists \epsilon > 0 \forall N \exists s, t \geq N: \left| \frac{m_s}{n_s} - \frac{m_t}{n_t} \right| > \epsilon$ .

Зафиксируем такое  $\epsilon > 0$  и выберем  $N$  столь большим, чтобы основание  $\Delta_N$  любого «конуса», выходящего из начала координат с растром  $\arctg \epsilon$  имело длину больше, чем  $2m$ , где  $m$  – константа из теоремы 1 (Рис. 15).

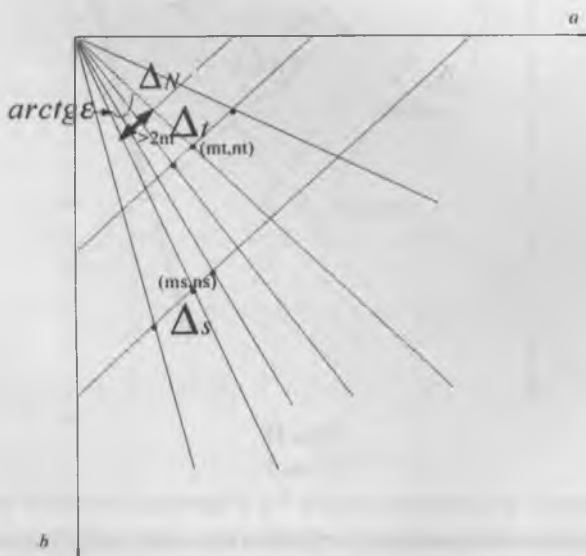


Рис. 15

По условию Коши  $\exists s, t \in \mathbb{N}$ :  $\left| \frac{m_s}{n_s} - \frac{m_t}{n_t} \right| > \varepsilon$ . Но тогда в силу выбора

$N$  «конусы», опирающиеся на  $\Delta_s$  и  $\Delta_t$  не пересекаются, поскольку ширина каждого из  $\Delta_s$  и  $\Delta_t$  не превосходит  $m$  (Рис. 15).

Рассмотрим теперь уровень  $\Delta_{s_1}$ . По свойству 2 «труба» на этом уровне должна содержать как в «конусе 1» с основанием  $\Delta_s$ , так и в «конусе 2» с основанием  $\Delta_t$ . Но они не пересекаются (Рис. 16). Получили противоречие, доказывающее теорему.

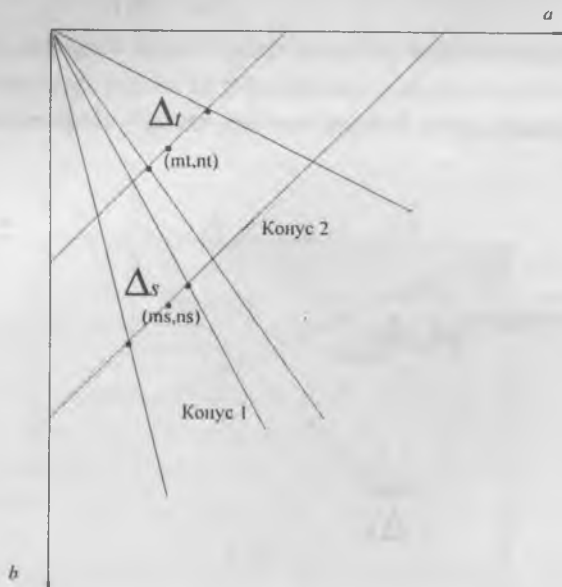


Рис. 16

**Теорема 3.** В условиях теорем 1 и 2 прямая с угловым коэффициентом  $\tau$  целиком содержится в «трубе» (т.е. пересекает уровень  $\Delta_k$  для всех  $k \in \mathbb{N}$ ).

**Доказательство.** Поскольку  $\tau$  есть предел отношения  $\frac{m_k}{n_k}$ , то на бесконечности «труба» должна «крутиться» вокруг указанной прямой. Пусть существует номер  $k$  такой, что уровень  $\Delta_k$  не пересекает данную прямую. Тогда по свойству 2 для любого натурального  $n$  уровень  $\Delta_{nk}$  не пересекает прямую, и даже сколь угодно далеко от нее уходит (Рис. 17), т.е. найдется как минимум одна подпоследовательность  $\frac{m_{nk}}{n_{nk}}$ , имеющая  $\tau$  своим пределом. Получили противоречие с только что доказанной теоремой 2.

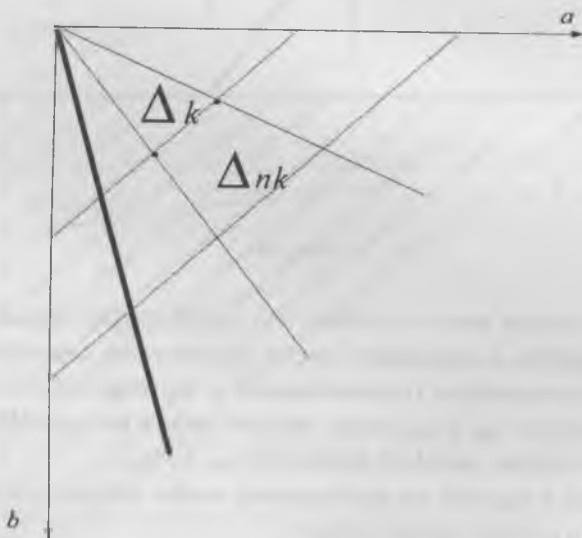


Рис. 17

Итак, «труба» - геометрический образ производной  $X'$  любой зонной системы  $X$  удовлетворяет двум условиям (Рис. 18):

- 1) есть прямая, целиком содержащаяся в «трубе»;
- 2) толщина «трубы» на каждом ее участке  $\Delta_k$  не превосходит некоторого числа  $m$ .

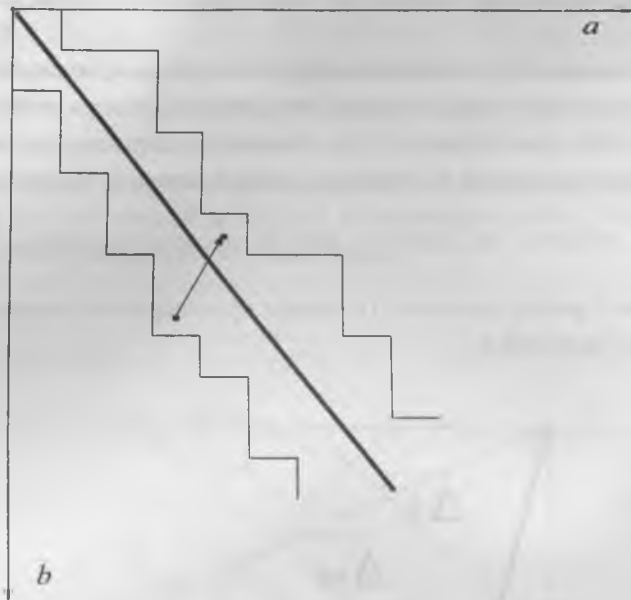


Рис. 18

Эти условия влекут за собой, что любой вектор, концы которого лежат в «трубе», а координаты имеют разные знаки, ограничен по обеим своим компонентам (горизонтальной и вертикальной), т.е. существуют константы  $c_{hor}$  и  $c_{ver}$  такие, что для любого вектора  $MN(l_1, l_2)$ , лежащего в «трубе», где  $l_1 l_2 < 0$ , верно:  $|l_1| < c_{hor}$ ,  $|l_2| < c_{ver}$ .

Теперь у нас есть все необходимое, чтобы ответить на сформулированный в конце 2 раздела вопрос.

**Теорема 4.** Пусть  $X$  – зонная система Делоне с  $\Delta_1 = \{a, b\}$ , где

$\frac{a}{b} \notin \mathbb{Q}$ . Тогда  $X'$  – также зонная.

**Доказательство.** Как и ранее, проведем прямую  $ax + by = 0$ . Пусть «трубе» принадлежат точки  $K(k_1, k_2)$ ,  $L(l_1, l_2)$ ,  $M(m_1, m_2)$  и  $N(n_1, n_2)$ . Это означает:

а) найдутся такие точки  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8 \in X$ , что  $|x_1 - x_2| = k_1 a + k_2 b$ ,  $|x_3 - x_4| = l_1 a + l_2 b$ ,  $|x_5 - x_6| = m_1 a + m_2 b$ ,  $|x_7 - x_8| = n_1 a + n_2 b$ ;

б) системе  $X'$  принадлежат точки  $y_1 = k_1 a + k_2 b, y_2 = l_1 a + l_2 b, y_3 = m_1 a + m_2 b$  и  $y_4 = n_1 a + n_2 b$ , причем расстояния между ними равны  $|y_1 - y_2| = (l_1 - k_1)a + (l_2 - k_2)b$  и  $|y_3 - y_4| = (n_1 - m_1)a + (n_2 - m_2)b$ .

в) системе  $X''$  принадлежат точки  $z_1 = (l_1 - k_1)a + (l_2 - k_2)b$  и  $z_2 = (n_1 - m_1)a + (n_2 - m_2)b$ , причем расстояние между ними равно  $|z_1 - z_2| = ((n_1 - m_1) - (l_1 - k_1))a + ((n_2 - m_2) - (l_2 - k_2))b$ .

Это расстояние будет тем меньше, т.е. тем ближе к 0 (что нарушает аксиому дискретности для  $X''$ ), чем ближе к прямой  $ax + by = 0$  располагается конец вектора  $PR((n_1 - m_1) - (l_1 - k_1), (n_2 - m_2) - (l_2 - k_2))$ , равного разности векторов  $KL$  и  $MN$ , отложенного от начала координат (Рис. 19).

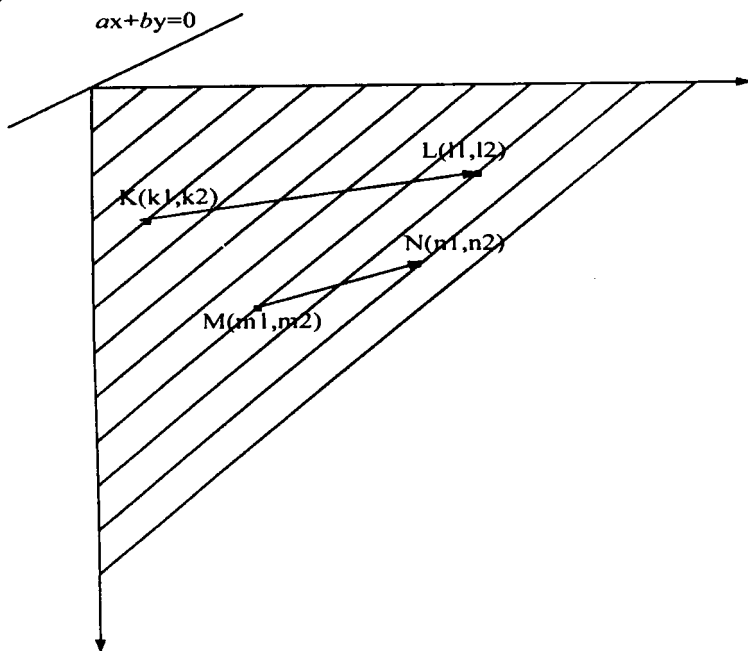


Рис. 19

Но  $MN-KL=MN+LK$ . Как уже отмечалось, вектор, подходящий сколь угодно близко к прямой  $ax+by=0$  должен иметь сколь угодно большие и при этом разнознаковые координаты. А у всех векторов «трубы», имеющих разнознаковые координаты, эти координаты ограничены числами  $c_{\text{гор}}$  и  $c_{\text{вер}}$ . Это влечет ограниченность координат и для суммы двух таких векторов. Поэтому сумма (разность) двух векторов «трубы» не может иметь сколь угодно большие разнознаковые координаты. Следовательно система  $X''$  удовлетворяет аксиоме дискретности, а система  $X'$  – сохраняет зонность.

1. Делоне Б., Падуров А., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. М.: Гостехтеориздат, 1934.

2. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галушкин Р.В. Локальный критерий правильности системы точек // Докл АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С.19-21.

3. Богомолов С.А. Вывод правильных систем по методу Федорова. Ч. 1. Л.: Изд-во Кубуч. 1932; Ч. 2. 1934.

4. Гратиа Д. Квазикристаллы // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 2, С. 347-364.

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

*И.Е. Калабин, Т.И. Григорьева, Л.Д. Покровский,  
Д.В. Щеглов, Д.В. Шевцов, В.В. Атучин*

## I. Введение

Ниобат и танталат лития (LN, LT) на сегодняшний день являются одними из наиболее востребованных материалов для создания устройств интегральной оптики всилу присущих им эффектов, таких как акусто-, электро-, нелинейнооптический эффекты. На подложках LN, LT возможно создание как пассивных, так и активных оптических элементов – модуляторов, фазовращателей и прочих в волноводном исполнении. До недавнего времени основной технологией получения волноводных слоев на подложках рассматриваемых материалов являлась диффузия металлов, в частности титана. К преимуществам этой технологии следует отнести то, что оптические свойства полученных структур стабильны во времени. К недостаткам относится высокая температура процесса (~1000°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 (~230-260°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  $H_xLi_{1-x}MO_3$  ( $H:LM, M=Nb, Ta$ ). В таком слое необык-

новенный показатель преломления повышен относительно показателя подложки, а обыкновенный понижен, что приводит к селективности волноводного слоя по поляризации света. При низкой концентрации водорода системы  $H_xLi_{1-x}MO_3$  ( $H:LM$ ,  $M=Nb, Ta$ ) обладают сравнительно высокими электрооптическими коэффициентами. Однако в работах [1-4] была обнаружена нестабильность показателя преломления во времени в зависимости от режимов охлаждения. Авторы [5-7] связывают данный эффект с процессами формирования и распада высокотемпературных, метастабильных при  $T=20^\circ C$  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.

На сегодняшний день остается слабо изученным влияние морфологии поверхности исходной подложки и преципитации на ней посторонних фаз на качество получаемых волноводных структур, в частности на потери света.

## **II. Высокотемпературные фазы в слоях $H_xLi_{1-x}MO_3$ ( $M=Nb, Ta$ )**

Для нахождения условий формирования 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  $400^\circ C$  с различными скоростями охлаждения [5]. В частности, для создания высокотемпературной фазы в слое применялись так называемые закалки, т.е. быстрое, в течении 2-5 минут, охлаждение образца от некоторой определенной температуры. После проведения закалки измерялся набор эффективных показателей преломления мод, поддерживаемых волноводным слоем, и на его основе восстанавливался профиль показателя преломления слоя по глубине с применением обратного ВКБ метода [10]. Подтверждением того, что причиной вариации зна-

чений приращения показателя преломления  $\Delta n_e$  являются именно циклы формирования и распада метастабильных при комнатной температуре фаз является то, что при проведении медленного охлаждения после циклов закалок исходное значение  $\Delta n_e$  воспроизводится в пределах погрешности и глубина профилей не меняется. Это значит, что эффект изменения  $\Delta n_e$ , связанный с закалками, полностью обратим, и говорит об отсутствии заметной диффузии примеси при использованных температурах и временах закалок. Таким образом, изменение показателя преломления при закалках не связано с пространственным перераспределением водорода в слое. В результате проведенных экспериментов были получены зависимости показателя преломления на поверхности образца от температуры закалки для различных концентраций водорода в системах  $H_xLi_{1-x}MO_3$ . Характерные зависимости для слоев H:LT и H:LN приведены на Рис.1,2 соответственно.

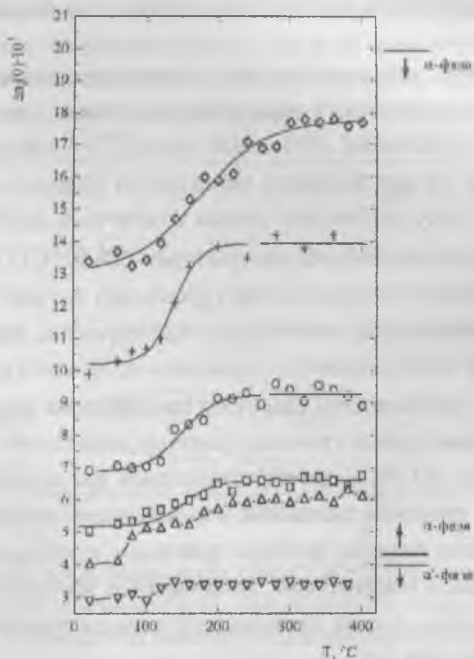


Рис. 1. Зависимость  $\Delta n_e(0)$  от температуры закалки для H:LT.

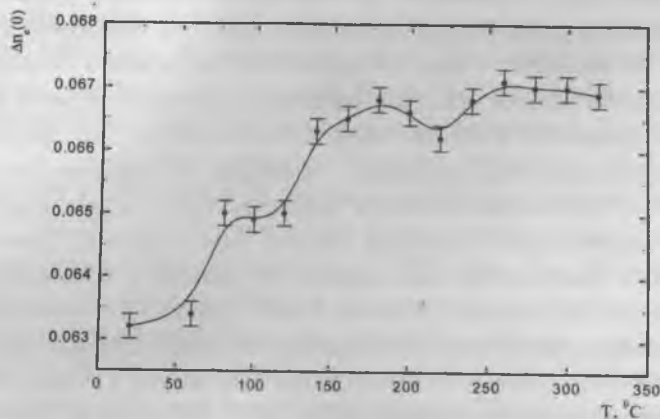


Рис. 2. Зависимость  $\Delta n_c(0)$  от температуры закалки для H:LN.

Из сравнения этих зависимостей видна принципиальная разница между LN и LT- в системе H:LN образуется несколько (минимум четыре) метастабильных состояния, в то время как в LT – только одно. Видно, что температура начала фазового перехода из равновесной в высокотемпературную фазу достаточно близка к типичным рабочим температурам интегрально-оптических модуляторов (50-70°C) [11]. Таким образом, формирование высокотемпературных фаз в слоях H:LM, приводящее к нестабильностям оптических характеристик, возможно непосредственно при эксплуатации интегрально-оптических приборов.

По набору зависимостей  $\Delta n_c(0)$  от температуры закалки были установлены температурные границы фазовых переходов между равновесными фазами H:LM и соответствующими им высокотемпературными фазами в широком диапазоне концентраций водорода. По этим данным построены разрезы фазовых диаграмм в координатах показателя преломления и температуры, включающие температурные интервалы фазовых переходов из равновесных в высокотемпературные фазы, показанные на Рис.3,4.

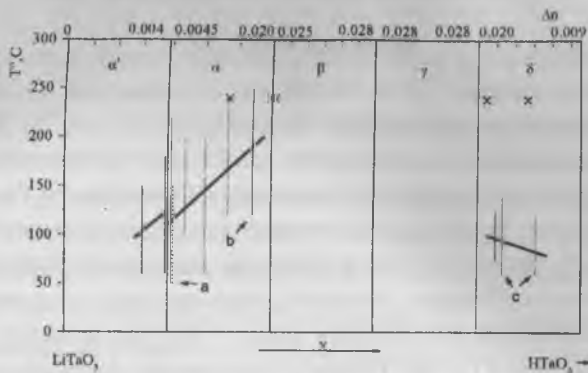


Рис. 3. Разрез фазовой диаграммы  $\text{LiTaO}_3$ - $\text{HTaO}_3$  в координатах показателя преломления и температуры, включающий температурные интервалы фазовых переходов из равновесных в высокотемпературные фазы. Линии a, b и c построены по данным работ [3], [5] и [7] соответственно. Значком x отмечены значения  $\Delta n$ , для которых существование высокотемпературной фазы установлено в работе [4].

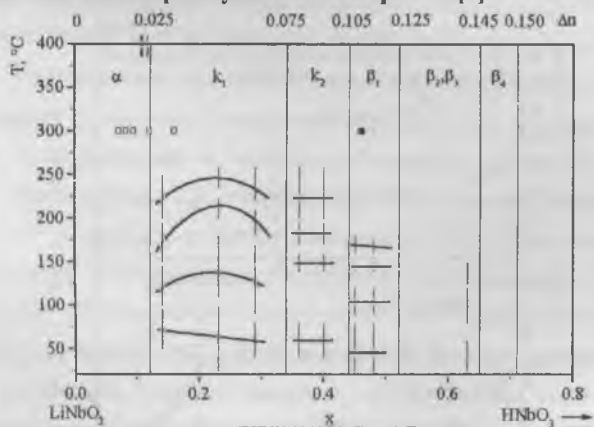


Рис. 4. Разрез фазовой диаграммы  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{HNbO}_3$  в координатах показателя преломления и температуры, включающий температурные интервалы фазовых переходов из равновесных в высокотемпературные фазы. Отметки  $\square$  и  $\blacklozenge$  обозначают величины  $\Delta n$  при которых существование высокотемпературных фаз было обнаружено в [4] и [9] соответственно.

### III. Время жизни высокотемпературных фаз

Для определения характерного времени жизни высокотемпературных фаз в системах H:LM ( $M=Nb, Ta$ ) исследовалась динамика изменения показателя преломления на поверхности слоя со временем после преднамеренного перевода системы в метастабильное состояние. Эволюция показателей преломления показана на Рис.5. Видно, что сформированная высокотемпературная фаза, соответствующая  $k_2$ -фазе H:LN, полностью распадается при комнатной температуре за время, близкое к 300 часам. Функция, описывающая уменьшение приращения показателя преломления может быть представлена в виде  $\Delta n_e(t) = \Delta n_e(0) \times \exp(-t/T)$ , где T-период полураспада высокотемпературной фазы. Высокотемпературные фазы, соответствующие  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазам H:LT являются намного более долгоживущими и время их полураспада превышает 1500 часов. Функция, описывающая поведение приращения показателя преломления для H:LT, более сложная и содержит как минимум два слагаемых, одно из которых определяет высокую скорость распада метастабильного состояния на начальном этапе.

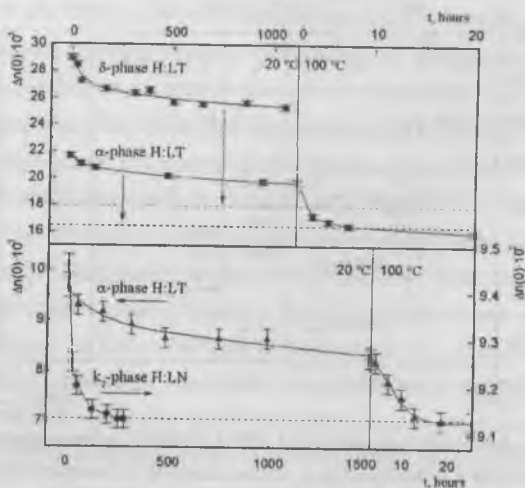


Рис. 5. Изменение показателя преломления со временем при релаксации высокотемпературных фаз в системах H:LM ( $M=Nb, Ta$ ).

#### IV. Дегидратация

Проведено исследование изменений параметров волноводных слоев при температуре  $65^{\circ}\text{C}$ , типичной для работы интегрально-оптических устройств [11]. Два медленно охлажденных после протонного обмена образца, существенно отличающихся по концентрации водорода, с  $\Delta n_c(0)=0.0184$  и  $0.0181$  ( $\alpha$  и  $\delta$ -фаза соответственно) выдерживались при температуре  $T=65^{\circ}\text{C}$  в течении 675ч. Поведение показателя преломления со временем представлено на Рис.6. У волноводного слоя  $\delta$ -фазы изменений показателя преломления в пределах точности измерения не обнаружено. У образца  $\alpha$ -фазы в течении  $\sim 50$  часов величина  $\Delta n_c(0)$  не менялась, затем произошло резкое снижение величины показателя преломления, после чего достигнутый уровень  $\Delta n_c(0)$  стабилизировался. В связи с тем, что понижение  $\Delta n_c(0)$  происходит ступенчато, данный эффект нельзя объяснить неполным распадом (недорелаксировавшей при медленном охлаждении) высокотемпературной фазы. Интерпретировать такое поведение  $\Delta n_c(0)$  можно в рамках предположения о том, что фазовая граница между  $\alpha$  и  $\beta$ -фазами в координатах концентрации и температуры носит сложный характер (Рис.7). В таком случае, при неизменной концентрации водорода при недостаточно медленном охлаждении волноводный слой остается в  $\beta$ -фазе с большим показателем преломления и релаксирует  $\sim 50$ ч. При фазовом переходе показатель преломления резко уменьшается до величины, соответствующей  $\alpha$ -фазе. Подтверждением именно такого строения межфазной границы является то, что эффект носит обратимый характер, что было проверено с помощью нагрева до  $400^{\circ}\text{C}$  с медленным последующим охлаждением. Величина  $\Delta n_c(0)$  в этом случае составила  $0.0184$ , т.е. восстановилось начальное значение (Рис.6)..

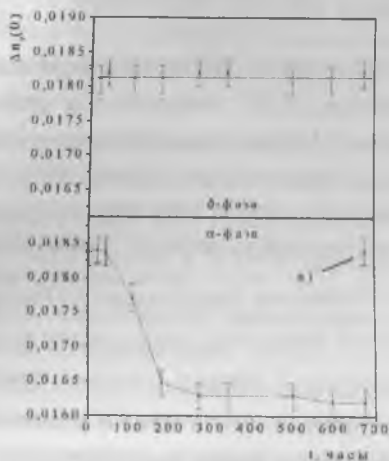


Рис. 6. Изменение показателя преломления со временем при 65°C. Точка а) иллюстрирует восстановление  $\Delta n_e(0)$  после нагрева до 400°C и медленного охлаждения.

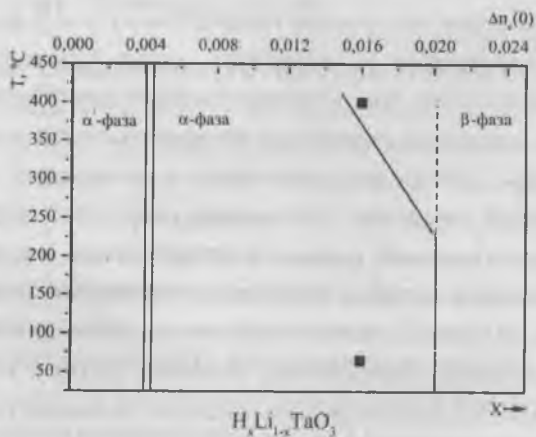


Рис. 7. Структура фазовой границы между  $\alpha$  и  $\beta$ - фазами.

## V. Связь изменения оптических и структурных параметров при обратимых переходах метастабильное-равновесное состояние

Слои  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  были сформированы на Z-срезе (001) ниобата лития конгруэнтного состава протонным обменом в бензойной кислоте при  $T=240^\circ\text{C}$  в течение 10 часов. Приведены данные для образцов, волноводный слой в которых был получен протонным обменом в течение 3,5 ч, затем еще 6,5 ч, а так же при непрерывном обмене в течение 10 ч. Затем слои были подвергнуты серии 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. Кроме того, проводились измерения через 2-4 суток после закалки для оценки динамики процесса релаксации. Измерение эффективных показателей мод  $N_m$  производилось с точностью  $\pm 0,0002$  на  $\lambda=0,633$  мкм. Профили  $\Delta n_e$  по глубине слоя восстанавливались по набору  $N_m$  обратным ВКБ-методом [10].

Относительное изменение периода кристаллической решетки вдоль направления [001]  $\delta c = \Delta c/c$  в  $H_xLi_{1-x}NbO_3$  слоях определялось по рентгеновским кривым дифракционного отражения (кривым качания), полученным с помощью двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (излучение  $Co K_\beta$ , монохроматор Si (111)), угловое разрешение 1". Связь  $\delta c$  с угловым положением максимума дифракционного отражения от протонированного (напряженного) слоя относительно максимума дифракционного отражения от подложки  $\Delta\theta$  дается формулой Вульфа-Брэгга в дифференциальной форме:  $\delta c = -\Delta\theta \tan\theta$ , где  $\theta$  – брэгговский угол отражения от кристаллической плоскости (001) подложки.

На Рис.8 представлены профили необыкновенного показателя преломления  $\Delta n_e(x)$  по глубине для образцов после каждой термообработки. Из графиков видно, что после проведения закалки наблюдается увеличение необыкновенного показателя преломления на по-

верхности слоя  $\Delta n_c(0)$  на  $\approx 0,01$ . Толщина слоя составляет около 1,6 мкм для образца А (двойной протонный обмен) и 4 мкм для В. Это говорит о существенном различии динамики процесса протонирования подложки несмотря на одинаковое общее время протонирования.

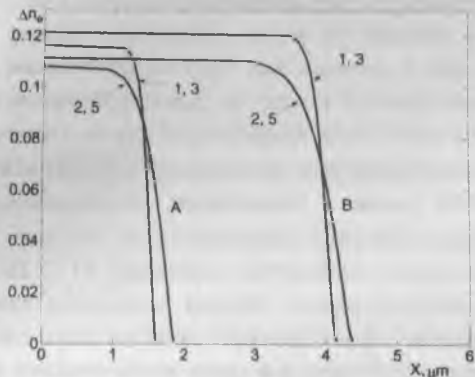


Рис. 8. Эволюция  $\Delta n_c(x)$ : 1, 3 — после закалки; 2, 5 — после релаксации, образцы А и В (непрерывный ПО)

По-видимому, при двухстадийном протонировании образованный при первом обмене слой на поверхности несколько снижает интенсивность процесса при повторном протонном обмене. Кривые качания совмещены по максимуму пика отражения от подложки, таким образом, в данной работе мы пренебрегаем возможным изменением структурных параметров самой подложки при закалках. На Рис.9 представлены результаты измерений кривых дифракционного отражения после каждой термообработки образца, индекс дифракции (006). Форма пика отражения, характеризующего  $H:LiNbO_3$  слой (образец А) в начальном состоянии (1), имеет сложную форму: выраженный максимум при  $\Delta\theta_0 = -325''$  и плато при  $\Delta\theta_1 = -(270-300)''$ . Такой вид пика отражения говорит о наличии дифракционного отражения от двух различных кристаллических фаз. После проведения закалки при  $T=200^\circ C$ , 10 мин со скоростью охлаждения  $\approx 100^\circ C/мин$  (переход из состояния 1 в 2) пик на кривой качания, соответствующий сигналу от протонообменного слоя, смещается на  $\approx 80''$  в направлении пика отражения от подложки (занимает положение с  $\Delta\theta_2 = -245''$ ) и кроме того изменяет форму контура —

появляется одиночный пик с шириной на полувысоте  $\approx 40''$  (такой же, как пик подложки), что соответствует наличию одной кристаллической фазы в волноводном слое. Затем была проведена термообработка при  $T=100^\circ\text{C}$ , 6 часов и с скоростью охлаждения  $\approx 0,2^\circ\text{C}/\text{мин}$  (переход из состояния 2 в 3), при этом пик, характеризующий слой  $\text{H:LiNbO}_3$ , сместился в направлении больших углов. Отметим, что максимум этого пика соответствует угловому положению плато пика в состоянии (1).

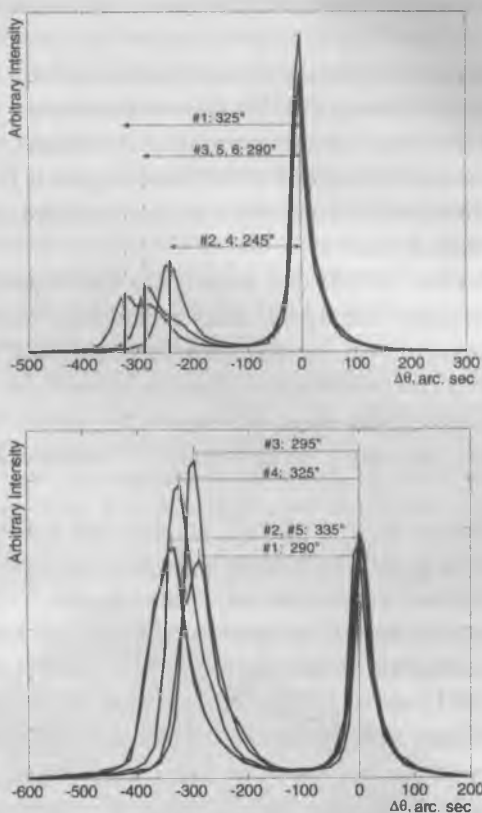


Рис. 9. Эволюция кривых качания дифракционного рассеяния: левая секция-оразец А: 1 – после ПО и релаксации; 3, 5, 6 – релаксация; 2, 4 – закалка; правая секция-образец В: 1, 3 – после закалки, 2, 5 – после релаксации.

После этого образец был подвергнут еще одной закалке при  $T=200^{\circ}\text{C}$ , 10 мин и скоростью охлаждения  $\approx 100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (переход из состояния 3 в 4). Пик, соответствующий отражению от слоя, практически вернулся в положение, которое было в состоянии 2. Затем образец был подвергнут еще одной релаксации при  $T=77^{\circ}\text{C}$ , 6 часов и охлаждением  $\approx 0,2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  (переход из состояния 4 в 5) и пик сместился опять в направлении больших углов. При этом положение и форма пика отражения, характеризующего слой, близко к характерному пику в состоянии (3).

Подобная картина кривых качания наблюдается и для образца В: смещение дифракционного пика от протонообменного слоя также порядка  $40''$  при закалках, т.е. относительное изменение постоянной решетки также составляет около  $5 \cdot 10^{-4}$ . Однако форма и угловое положение пика свидетельствует о наличии нескольких слоев с близкими значениями постоянной решетки.

Из полученных результатов видно, что при переходе системы в высокотемпературное состояние пик отражения, соответствующий протоннообменному слою, смещается в сторону пика, соответствующего подложке, а при релаксации удаляется от него. Из этого следует, что высокотемпературная фаза системы  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  обладает меньшим параметром решетки с по сравнению с соответствующей равновесной фазой.

Таким образом, было показано, что фазовые переходы из равновесного состояния в метастабильное и обратно сопровождаются изменением структурных характеристик. Закалки при  $T=200^{\circ}\text{C}$  помимо скачков приращения показателя преломления (до 0,01) приводят к значительным изменениям параметра кристаллической решетки вдоль направления [001] (около 12%). Подтверждена обратимость фазовых переходов методами рентгеновской дифрактометрии. Можно предположить, что изменение параметра решетки обусловлено конфигурационной перестройкой подрешетки протонов в различных состояниях упорядоченного твердого раствора  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ .

## VI. Изменения морфология поверхности при изготовлении волноводов

Высокотемпературные отжиги при  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ , являются принципиальной технологической операцией при формировании Ti-диффузных волноводов на  $\text{LiNbO}_3$  подложках (Ti:LN). Известно, что в результате таких операций возможно сильное изменение структуры и химического состава поверхностных слоев кристалла. Широко известен эффект увеличения отношения  $\text{Li}/\text{Nb}$  в результате испарения ионов лития. Существенное изменение поверхностной морфологии было обнаружено в [12] для (001) LN подложек, отжигаемых на воздухе при  $T=400+1000^\circ\text{C}$ . Преципитация фаз  $\text{HNbO}_3$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  на поверхности (001) LN после обработок в диапазоне температур  $T=600+850^\circ\text{C}$  была обнаружена в [13]. Данные факторы могут существенно повлиять на характеристики интегральнооптического устройства. Поэтому целью данного исследования являлось установление связи изменений морфологии и кристаллической структуры поверхности кристалла, вызванных высокотемпературными обработками и диффузией титана, с оптическими свойствами волноводного слоя.

На Рис. 10 представлена топография поверхности подложки LN сразу после химической обработки. Данный тип микрорельефа характерен для механически полированных поверхностей. Отчетливо видны царапины, оставленные абразивным материалом. Перепад высоты на этом участке составил  $\sim 4\text{нм}$ . Анализ дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) показал наличие Кикучи линий и рефлексов, характерных для кристаллической поверхности ниобата лития (Рис. 11).

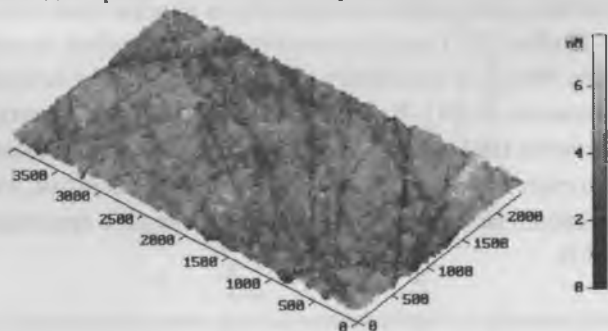


Рис. 10. АСМ изображение (100)  $\text{LiNbO}_3$  отмытой поверхности.



**Рис. 11.** Картина дифракции электронов высоких энергий на отражение от подложки LN X среза сразу после химической обработки.

Была обнаружена сверхструктура с  $c=3c_0$ , где  $c_0$  один из параметров решетки LN, равный 1.38нм. В результате высокотемпературного отжига три  $T=980^{\circ}\text{C}$ , 2 часа, поверхность несколько сгладилась, однако царапины все еще определяли перепад высоты. Когда время отжига достигло 9 часов, АСМ изображение показало формирование плоских террас с минимальной высотой ступени  $\sim 0.24\text{нм}$  (Рис.12). Эта величина согласуется с расстоянием между двумя плоскостями атомов в направлении X (Рис.13). Следует отметить, что подобная модификация поверхности (001) LN, вызванная отжигом при  $980^{\circ}\text{C}$  в течении 10 часов, была описана в [11]. В этом случае минимальная высота ступени для поверхности (001) была оценена как  $\sim 0.23\text{нм}$ . Полученное значение соответствует  $1/6$  от  $c_0=1.38\text{нм}$ , или, другими словами, минимальному расстоянию между плоскостями (O-O) связей в кристаллической структуре LN.

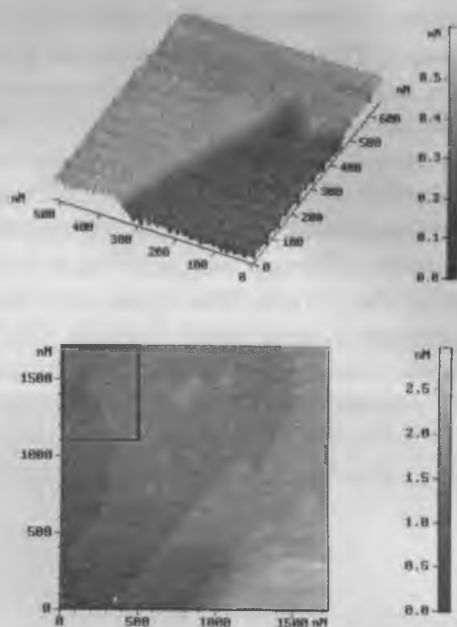


Рис. 12. АСМ изображение (100)  $\text{LiNbO}_3$  поверхности после 2 часов отжига при  $980^\circ\text{C}$ .

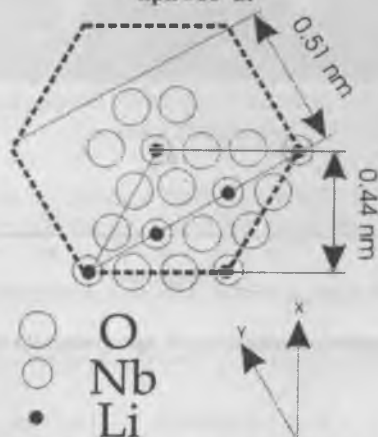


Рис. 13. Идеализированное расположение атомов в элементарной ячейке ниобата лития.

Ti:LN волновод, полученный диффузией титана из слоя толщиной 400Å, поддерживал 2 ТЕ моды, и 2 ТМ моды на  $\lambda=632.3\text{нм}$ . Скачок необыкновенного показателя преломления на поверхности составил 0.022, что соответствует уровню концентрации Ti ~8мол% [14]. Профили показателя преломления по глубине представлены на Рис. 14. Как можно видеть, глубина Ti:LN слоя составляет 3-4 мкм, а распределение концентрации по глубине описывается гауссоподобной функцией. Оценка коэффициента диффузии дала величину  $6.6 \times 10^{-13} \text{мкм}^2 \text{сек}^{-1}$ . На изображении АСМ (Рис.15) отчетливо видны случайным образом распределенные «холмы» с характерной высотой ~25-35нм и никаких следов террас либо царапин, наблюдавшихся до диффузии титана. Анализ ДЭВЭО показал отсутствие на поверхности образца каких-либо других фаз кроме LN (Рис.16). Таким образом, изменения поверхностного микрорельефа в результате диффузии титана столь велико, что полностью «залечивает» царапины.

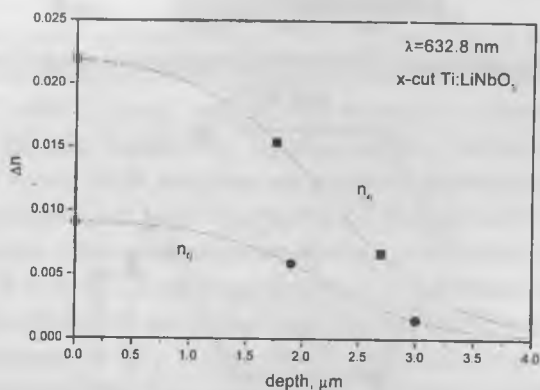


Рис. 14. Профили показателей преломления по глубине.

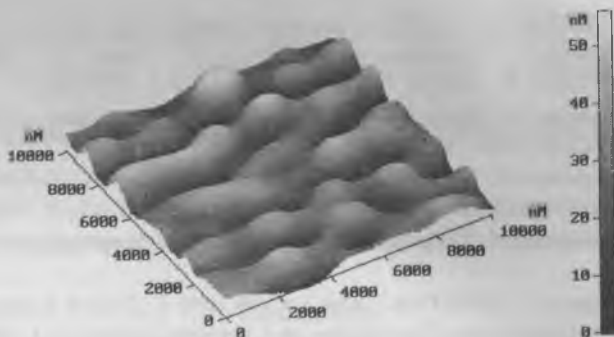


Рис. 15. АСМ изображение поверхности  $\text{Ti:LiNbO}_3$  волновода.

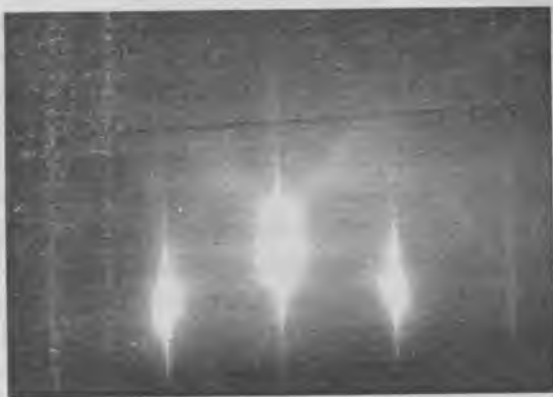


Рис. 16. Картина дифракции электронов высоких энергий на отражение от слоя  $\text{Ti:LiNbO}_3$ .

1. Maciak T. // Int. J. Optoelect. 1992. V. 7. N 4. P. 557.
2. Mathews P. J. and Mickelson A. R. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. N 11. P. 5310.
3. Åhlfeldt 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. *Панькин В.Г., Пчелкин В.Ю., Шашкин В.В.* // Квантовая электроника, 4, 7, 1977.
11. *Nagata H.* // IEEE Phot. Techn. Lett., li9 2000. V. 12. N 4. P. 386.
12. *Hirotochi Nagata, Kaori Shima, and Junichiro Ichikawa* // J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997), p.1203.
13. *Л.Д. Покровский* // Журнал структурной химии 41 (2000), стр. 1079.
14. *V.V. Atuchin, C.C. Ziling, D.P. Shipilova and N.F. Beizel* // Ferroelectrics 100 (1989), p.261.

# ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ PBSN И SBNL В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*А.И. Бурханов, А.В. Шильников, С.В. Кравченко,  
И.П. Раевский, В.П. Сахненко, Л.И. Иевлева*

## 1. Введение.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают системы скандониобата свинца с добавками бария ( $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  (PBSN-x) и стронция бария ниобата модифицированного различными редкоземельными элементами (например, лантаном)  $(\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39})_{1-2x}(\text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBNL-61). Данные материалы становятся, по существу, одними из модельных объектов для изучения физики размытых фазовых переходов (РФП) в свинец содержащих пировскитах и в калий вольфрамовых бронзах, соответственно [1-5].

В [1,6] отмечается, что введение бария в систему PSN снижает температуру  $T_m$  (температуру максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$ ) и размывает фазовый переход. То же отмечается и при введении примеси La в SBN-61 [8]. Так при наличии Ba 6 моль% в PSN величина  $T_m$  смещается вниз по температурной шкале примерно на 50 °C [1,6]. В SBN-61 наличие лантана в количестве 1 моль% понижает  $T_m$  примерно на 40°C [8,9]. При этом значения  $T_m$  в PBSN-6 и SBNL-61 на низких частотах становятся близки друг другу.

Ранее в [10,11] был обнаружен ряд особенностей в поведении низко- и инфранизкочастотного (НЧ-ИНЧ) диэлектрического отклика данных материалов, которые в одних случаях иллюстрировали выраженные релаксорные свойства, в других - типичные свойства сегнетоэлектриков с неразмытым фазовым переходом. Учитывая, что данные составы (один из семейства сложного перовскита, а другой из семейства калий вольфрамовых бронз) имеют близкие температуры РФП, в настоящей работе была поставлена цель - детально исследовать процессы НЧ-ИНЧ релаксации поляризации для выявления как общих, так

и различных черт в поведении физических свойств данных неупорядоченных материалов.

## 2. Образцы и методика измерений.

Монокристаллы PBSN-6 были выращены методом массовой кристаллизации согласно [12,13], а SBNL-61 согласно метода, описанного в [15]. Исследования диэлектрических свойств в диапазоне от 0.1 до 1000 Гц проводились как мостовым методом в ультраслабых измерительных полях ( $E_0=0,8$  В/см) с различным значением постоянного смещающего поля ( $E_-=0-4170$  В/см), так и осциллографическим методом, на модифицированной установке Сойера-Гауэра, в широкой области амплитуд  $E_0$  (от слабых до сильных, т.е. больше коэрцитивных  $E_0 > E_c$ ) переменных полей.

## 3. Результаты и обсуждение.

В таблице представлены значения  $T_m$  полученные в режиме охлаждения монокристаллов PBSN-6 и SBNL-61 при различных частотах ультраслабых измерительных полей. Из таблицы следует, что как в том, так и в другом материале имеет место частотная зависимость  $T_m$  (проявляется релаксорный характер фазового перехода) вплоть до инфранизких частот. При этом в PBSN-6 релаксорный характер ( $\Delta T = T_{m1\Gamma\text{ц}} - T_{m1\text{к}\Gamma\text{ц}} = 5\text{K}$ ) проявляется более существенно, чем в SBNL-61 ( $\Delta T = 3\text{K}$ ).

Таблица

Температура максимумов диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  в PBSN-6 и SBNL-61 при различных частотах ультраслабых измерительных полей

$\nu$ , Гц	PBSN-6	SBNL-61
	$T_m$ , °C	$T_m$ , °C
1000	53	45
100	51	44
10	50	43
1	48	42

Из рис. 1, где показаны температурные зависимости эффективной глубины дисперсии  $\Delta\epsilon'(T) = \epsilon'_{1\Gamma\text{ц}}(T) - \epsilon'_{1\text{к}\Gamma\text{ц}}(T)$  в монокристаллах

PBSN-6 (кривые 1,2) и SBNL-61 (кривые 3,4) до (кривые 1,3) и после (кривые 2,4) воздействия смещающего поля  $E_{\pm}=3$  кВ/см, следует, что в SBNL-61 изменение  $\Delta\epsilon$  при подаче на образец  $E_{\pm}$  превосходит подобное изменение  $\Delta\epsilon$  в PBSN-6 более, чем в 2 раза. При этом в PBSN-6 температура  $T_i$ , соответствующая максимальному изменению глубины дисперсии  $\Delta=\Delta\epsilon_{E=0}-\Delta\epsilon_{E\neq 0}$  после воздействия  $E_{\pm}$  (врезка, рис.1), существенно смещена вниз, относительно  $T_m$  даже для 1 Гц (таблица). В данном случае (PBSN-6)  $T_i$  расположена примерно, в середине интервала  $(T_{\text{СФП}}-T_m)$ , где  $T_{\text{СФП}}$  температура спонтанного ФП из релаксорного состояния в сегнетоэлектрическое ( $T_{\text{СФП}} \approx 10$  С [6]).

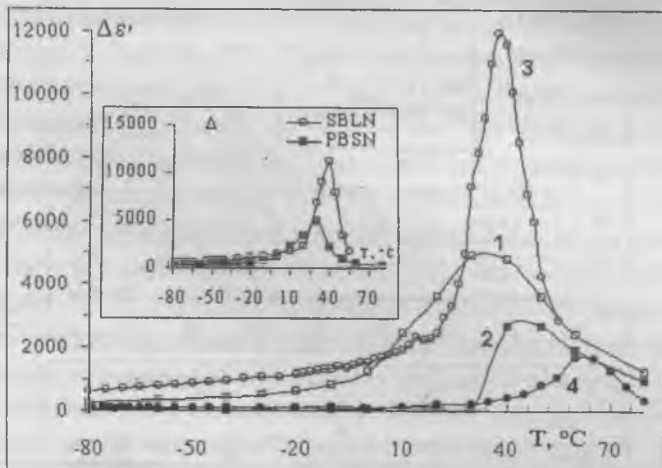


Рис. 1. Температурные зависимости глубины дисперсии

$\Delta\epsilon'(T)_{\nu} = \epsilon'_{1\Gamma_{\text{H}}}(T) - \epsilon'_{1\Gamma_{\text{H}}}(T)$ , в режиме охлаждения монокристаллов PBSN-6 (кривые 1,2) и SBNL-61 (кривые 3,4) до (кривые 1,3) и после (кривые 2,4) воздействия смещающего поля  $E_{\pm}=3$  кВ/см. На врезке приведена температурная зависимость максимального изменения значений глубины дисперсии  $\Delta T = \Delta\epsilon_{E=0} - \Delta\epsilon_{E\neq 0}$  после воздействия  $E_{\pm}$  на данные монокристаллы

То есть картина процессов, подобна той, которая наблюдается для модельных релаксоров PMN и ЦТСЛ [7,14], где наиболее сильное изменение характеристик проявляется в области  $(T_d - T_m)$ , ( $T_d$  - температура деполяризации предварительно поляризованного образ-

ца). В случае SBNL-61 температура  $T_i$  практически совпадает с  $T_m$  (врезка рис.1 и таблица 1). Таким образом, в данном материале максимальные изменения различных параметров происходят при  $T_m$ , так же как это имеет место в обычных (с неразмытым ФП) СЭ при температуре Кюри -  $T_c$  или в непосредственной близости к  $T_c$ .

В тоже время при определенных условиях некоторые особенности в поведении поляризационных и переполаризационных характеристик, которые можно отнести к релаксационному поведению проявляются и в SBNL-61, о чем отмечено в [9, 11] и иллюстрируют данные представленные на рис.2.

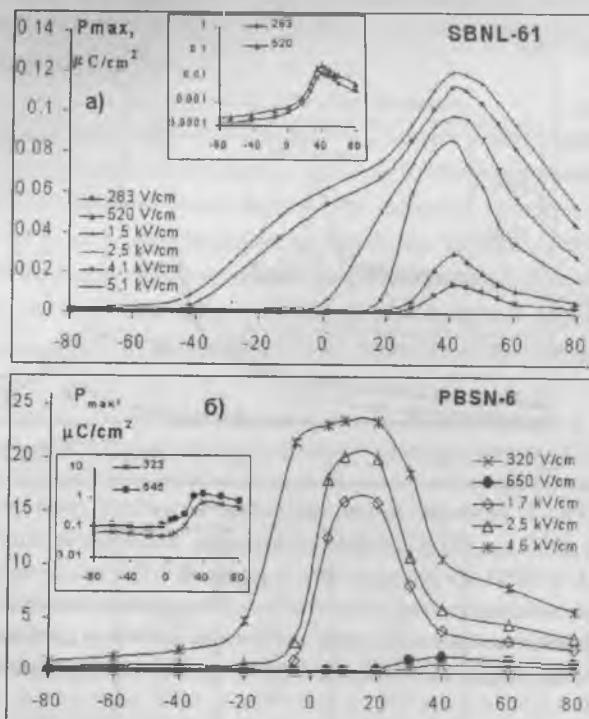


Рис. 2. Температурные зависимости максимальной поляризации  $P_m(T)$  полученные для соответствующей амплитуды поля  $E_0$  из петель поляризации на частотах 0,1 Гц, для монокристаллов SBNL-61 (а) и PBSN-6 (б) на врезках представлены  $P_{max}(T)$  при относительно слабых  $E_0$

Так из рис. 2 следует, что в SBNL-61, в отличие от PBSN-6, где наблюдается почти платообразный максимум  $P_{\max}(T)$  при  $E_0=4.6$  кВ/см, имеет место относительно «острый» максимум  $P_{\max}(T)$  при  $T=T_m$ , даже при  $E_0=5.1$  кВ/см. То есть в монокристалле SBNL-61, в отличие от PBSN-6, насыщение поляризации (использованных максимальных  $E_0$ ) не наступает ни при каких температурах, если они расположены ниже  $T_m$ . В тоже время в SBNL-61 выделяется область температур  $T < T_m$ , где имеет место немонотонное поведение зависимости  $P_{\max}(T)$ . Так, при высоких значениях  $E_0$  (4,1 и 5,1 кВ/см) в области температур от  $T \approx -50^\circ\text{C}$  до  $T \approx -2$  (-4) $^\circ\text{C}$  значения  $P_{\max}$  возрастают с одной скоростью, а затем приращение  $P_{\max}$  существенно замедляется (происходит как бы выход на насыщение  $P_{\max}(T)$ ). Однако после превышения температуры  $T \approx 20^\circ\text{C}$  вновь наблюдается резкий рост  $P_{\max}(T)$ . Вероятнее всего, данное поведение  $P_{\max}(T)$  обуславливается тем, что наблюдаемый существенный прирост значений  $P_{\max}$  при превышении некоторой температуры  $T < T_m$  (в данном случае  $T \approx 20^\circ\text{C}$ ) в SBNL-61 появляется существенный вклад в поляризацию, который связан с фазовыми превращениями индуцируемые полем в области  $(T_d - T_m)$ , как в модельных релаксорах PMN, ЦТСЛ [7,14]. В относительно слабых полях (врезка рис.2а) имеет место лишь монотонный рост  $P_{\max}(T)$ . Подобного типа аномалия  $P_{\max}(T)$  (или аномалии в виде «ступени» на  $P_{\max}(T)$ ) в слабых и средних полях наблюдается в монокристалле PBSN-6 (врезка, рис.2б). При этом температура проявления данной «ступени»  $P_{\max}(T)$  в PBSN-6, практически, совпадает с отмеченной выше температурой спонтанно-го фазового перехода из релаксорной в СЭ фазу вблизи  $10^\circ\text{C}$ .

Таким образом, из представленных выше результатов для PBSN-6 и SBNL-61 можно сделать вывод о том, что SBNL-61 является более «жестким» материалом для воздействия переменных полей  $E_0$  вследствие относительно слабого размытия фазового перехода. Поэтому основной вклад в поляризационные и переполаризационные процессы в SBNL-61 при  $T < T_m$  определяют не полярные кластеры и межфазные границы, как в PBSN-6, а доменная структура данного объекта. Это прослеживается и в поведении эффективного тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}_{\text{эфф}}\delta$  для данных материалов (рис. 3).

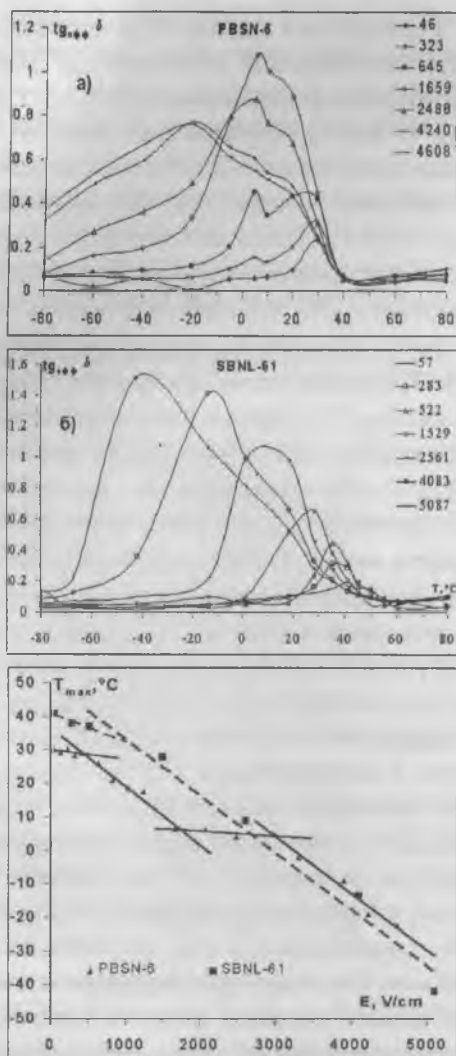


Рис. 3. Температурные зависимости эффективного тангенса диэлектрических потерь  $tg_{\phi\phi}\delta(T)$  на частоте 0,1 Гц в монокристалла PBSN-6 (а) и SBNL-61 (б) и полевые зависимости температур максимумов  $tg_{\phi\phi}\delta(T) - T_{max}(E_0)$  (в)

Так из рис.3, где показаны для 0,1 Гц температурные  $tg_{эфф}\delta(T)$  и полевые зависимости температур максимумов  $tg_{эфф}\delta(T) - T_{max}(E_0)$  в монокристаллах PBSN-6 и SBNL-61 можно выделить следующее. Во-первых, в PBSN-6 четко проявляется аномалия в виде дополнительного максимума  $tg_{эфф}\delta(T)$  при  $T_{сфп} \sim 10^\circ C$ . Во-вторых, в SBNL-61 (рис.2б) существенным образом проявляется релаксация максимума тангенса диэлектрических потерь без заметного выхода максимальных значений  $tg_{эфф}\delta(T)$  на насыщение, по сравнению с PBSN-6. При этом как следует из вида полевых зависимостей  $T_{max}(E_0)$  (рис.3в, штриховая линия) в SBNL-61 имеет место лишь один участок, где меняется наклон  $T_{max}(E_0)$  – это интервал, сравнительно, слабых полей. В PBSN-6 таких участков четыре, для которых можно выделить интервалы полей, где меняется наклон  $T_{max}(E_0)$ . Первый – от 0 В/см до 700 В/см, где мало меняются значения  $T_{max}(E_0)$ ; второй интервал от 700 В/см до 1500 В/см – скорость уменьшения  $T_{max}(E_0)$  резко возрастает; третий интервал от 1500 В/см до 3000 В/см -  $T_{max}E_0 \approx const$ , и четвертый интервал  $E_0 > 3000$  В/см – вновь существенное увеличение скорости изменения  $T_{max}$ . Начальную слабую амплитудную зависимость температур максимума эффективного тангенса потерь можно связать как и в обычных СЭ [16] с обратимым движением доменных границ. В случае PBSN-6 это будет релаксация полярных нанообластей и их границ в области  $T_m$ , в SBNL-61 это будет релаксация полярных нанообластей и их границ, и также доменных границ. Второй участок сильного проявления релаксации максимума тангенса потерь обусловливается существенным вкладом в переполаризационные свойства движения доменных границ в SBNL-61, где механизмы переполаризации вероятно не меняются вплоть до максимальных полей (практически линейное понижение  $T_{max}(E_0)$ ). В PBSN-6 это будет вклад от «увеличивающихся» под действием поля полярных кластеров. В данном материале на третьем участке, прекращение понижения  $T_{max}(E_0)$ , по-видимому, связано с процессами замораживания больших (достигших критических размеров) кластеров, которые уже не переключаются под действием данных  $E_0$ . Заметим, что о подобных процессах замораживания в ре-

лакоре PZN сообщалось еще в [17], а в релаксоре SBN-75 в [18]. Наконец, превышение определенных значений  $E_0$  (четвертый интервал) приводит к индуцированию и в PBSN-6 макроскопической, сегнетоэлектрической доменной структуры во всем объеме образца, которая и обуславливает появление существенной релаксации максимума тангенса потерь при необратимом движении доменных границ, как и в монокристалле SBNL-61. При этом наклон зависимостей  $T_{\max}(E_0)$  как в том, так и в другом материале становится практически одним и тем же (рис.3в).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 02-02-16232 и 01-03-33119).

1. Э.Х. Биркс, К.Я. Борман, М.Я. Дамбекалне, Л.А. Шебанов //Сб. научных трудов "Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектричества" Рига, ЛГУ. 1987, С.73
2. Malibert C., Dkhil B., Kiat J.M. et al. //J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 7485-7500
3. Fahland M., Mattausch G., et.al //Ferroelectrics, 1995, V.168..№ 1-2. P. 9-16
4. А.В. Шильников, А.А. Завьялова, А.И. Бурханов, А.В. Сопит, О.Н. Старцева, А.Р. Штернберг, К.Я. Борманис //ИзвРАН, сер. физ., 2000, т.64, №6. сс. 1231-1235
5. Cross L.E. – Relaxor ferroelectrics: an overview. // Ferroelectrics, 1994
6. И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая // ФТТ. 2000. Т.42, №1.С.154-157
7. Исутов В.А. // ФТТ. 1996. Т.38. с.1326-1330.
8. Салобутин В.Ю., Волк Т.Р., Педько Б.Б., Ивлева Л.И., Иванов В.В. // Изв.РАН, сер.физ. 2000, т.64, №6, с.1154-1158.
9. Шильников А.В., Бурханов А.И., Старцева О.Н., Узаков Р.Э., Завьялова А.А. // ВГТУ Воронеж. Конденсированные среды и межфазные границы, том 2, № 3, с. 241-245.
10. А.И. Бурханов, А. В. Шильников, С.В. Кравченко. И.П. Раевский, В.П. Сахненко // Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVI-2002) 17-21 сентября 2002 года Тверь. стр. 125
11. А.У. Shil'nikov, А.И. Burkhanov, S.V. Kravchenko, L.I. Ivleva // Book of abstracts RCBJSF-7, June 24-28, 2002 St. Petersburg, Russia. P.117
12. И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Гагарина,

*М.А. Малицкая* //Кристаллография. 2001. Т.46, №1.С.144-148

13. *Л.С. Камзина, И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Е.В. Сахар* // Физика твердого тела, 45, 6, 1061 (2003).

14. *Штернберг А.Р.* // Электрооптическая сегнетокерамика (обзор). Сборник научных трудов. ЛГУ. Рига. 1997. С.5-105.

15. *Иванов Н.Р., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Чумакова С.П., Гинзберг А.В.* // Кристаллография, 2002, Т.47. № 6. С.1092-1099

16. *Шильников А.В., Попов Э.С., Рапопорт С.Л., Шувалов Л.А.* // Кристаллография. 1970, т. 15, с. 1176-1181.

17. *Mulvihill M.L., Cross L.E., and Uchino K.* // Abstract book of EMF-8, Nijmegen, Netherlands, 1995, P16-08.

18. *Бурханов А.И., Шильников А.В., Узаков Р.Э.* // Кристаллография.1997. Т.42. С.1069-1075.

# 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*

Публикации о структурных исследованиях пниктидов щелочных металлов появились в начале 30-х годов прошлого столетия. Уже в первых работах Брауэра и Цинтля, выбравших объектами изучения соединения общей формулы  $A_3B$ , где  $A$  – щелочной металл (Li, Na, K),  $B$  – элемент V группы главной подгруппы (P, As, Sb, Bi) [1-3], были сделаны первые попытки понять природу химической связи в этих соединениях. Анализируя кристаллографические данные кубического  $Li_3Bi$ , авторы обнаружили, что минимальное расстояние Li-Bi в элементарной ячейке  $Li_3Bi$  (Fm $\bar{3}m$ ),  $a_c / 4 \sqrt{3} = 2.90 \text{ \AA}$ , рассчитанное из параметров кристаллической решетки  $a_c = 6.708 \text{ \AA}$ , меньше суммы металлических радиусов Li и Bi. Авторы не только объяснили этот факт неидеальностью металлической связи за счет “химического сжатия” и более сильного притяжения между атомами, но и ввели термин “полу-ион”.

Исследование других пниктидов щелочных металлов общей формулы  $A_3B$  подтвердило эффект подобного “сжатия” [3]. На основании теоретического анализа и экспериментальных данных Цинтля был сделан вывод [4], что в случае сплавов наиболее основных металлов (то есть металлов I и II групп) со значительно менее основными, имеются причины считать связи между металлами смешанными: металлическая – ионная – ковалентная.

Если для фосфидов и арсенидов отсутствие металлической связи является естественным, то принять подобную трактовку для антимонидов и висмутидов оказалось менее очевидным. Действительно, при наличии у сурьмы и висмута электронной конфигурации внешнего уровня  $s^2p^3$  наиболее вероятны две ситуации при взаимодействии их с

партнерами: либо присоединения трех электронов ( $s^2p^6$  конфигурация), либо образование  $sp^3$  конфигурации с переходом одного  $p$ -электрона в подвижное состояние. В случае образования антимонидов и висмутидов щелочных металлов, которые склонны к легкой отдаче единственного валентного электрона, естественно (как для щелочного металла так и для сурьмы и висмута) образование  $s^2p^6$  конфигурации.

О "солеобразных" соединениях сурьмы и висмута и неметаллической связи в бинарных пниктидах щелочных металлов упоминается также в цикле статей Клемма, Дорна и Гнутсмана [5- 7], а также в работе [8], посвященной тройному соединению  $Na_2KSb$ . В современных учебниках по химии щелочные пниктиды называются солеподобными.

Убедительным доказательством неметаллической связи в  $Li_3Bi$  послужила электропроводность расплава пниктида (в отличие от твердого состояния), не обладающего при комнатной температуре подобным свойством [9].

Асимметричное распределение электронной плотности, характерное для пниктидов  $s$ -элементов, оценено теплотами образования щелочноземельных металлов [10]. На основании зависимости  $-\Delta H^0$  пниктидов от порядковых номеров элементов  $V$  группы главной подгруппы авторы делают вывод, что доля металлической связи убывает, а ионной - возрастает при переходе от  $Mg_3B_2$  к  $Sr_3B_2$  и от  $A_3Bi_2$  к  $A_3P_2$ .

Энтальпия образования соединений натрия с элементами пятой группы  $As, Sb, Bi$  не дают возможности оценить изменение характера связи [11].

Имеющиеся в литературе данные о величинах энтальпии образования антимонидов и висмутидов  $Li, Na$  и  $K$  аналогичны зависимости  $-\Delta H^0 A_3Sb_2$  и  $A_3Bi_2$ , где  $A$  - щелочноземельный металл (таблица 1). В середине прошлого века, на основании многочисленных теоретических работ, Барнард сформулировал заключение, что металлические фазы (или соединения) образуются атомами с низким сродством к электрону. Если оба атома имеют высокое сродство к электрону, образуются ковалентные соединения, тогда как атомы сильно отличающиеся

ся по электрохимическим свойствам, образуют ионные соединения. Обратившись к справочным данным, касающимся некоторых элементов, нетрудно заметить, что величины сродства к электрону атомов щелочных металлов и элементов V A группы существенно отличаются (таблица 2).

Таблица 1

Теплота образования висмутидов и антимонидов щелочных металлов (- Δ H)

Соединение Li <sub>3</sub> B	(-Δ H) Ккал/моль	Соединение Na <sub>3</sub> B	(- Δ H) Ккал/ моль	Соединение K <sub>3</sub> B	(- Δ H) Ккал/ моль
Li <sub>3</sub> Sb	77.8 43.0	Na <sub>3</sub> Sb	47.2 50.8	K <sub>3</sub> Sb	71.4 45.0
Li <sub>3</sub> Bi	39.5 55.2	Li <sub>3</sub> Bi	45.5 48.2	K <sub>3</sub> Bi	54.1 50.0

Таблица 2

Сродство к электрону некоторых элементов Периодической системы, эВ.

Элемент	Сродство к электрону, эВ	Элемент	Сродство к электрону, эВ	Элемент	Сродство к электрону, эВ
Br	-3.37	Bi	-0.95	Zr	-0.45
Cl	-3.61	Cs	-0.39	Ga	-0.39
F	-3.49	Rb	-0.42	Ti	-0.39
O	-1.47	K	-0.47	La	-0.55
P	-0.80	Na	-0.34	Tl	-0.50
As	-1.07	Li	-0.55		
Sb	-1.05	Zn	-0.09		

Несмотря на ряд имеющихся в литературе данных о неметаллическом характере связи пниктидов щелочных металлов, вопрос о ионно-ковалентном вкладе до сих пор является предметом дискуссии.

Нами была сделана попытка оценить вклад металличности в химическую связь А-В пниктидов щелочных металлов:  $A_3Sb$  и  $A_3Bi$  (таблица 3), Щелочной металл в кристаллической структуре пниктида занимает две позиции (рис.1) –  $A^I$  и  $A^{II}$ . Расчет выполнен для более короткой химической связи  $A^I - B$  на основании кристаллографических данных по формуле:

$$ax + b(1 - x) = l/2, \text{ где}$$

$a$  – сумма радиусов ( $\Sigma R$ ) атомов  $A^I$  в соединениях  $A_3Sb$  ( $A_3Bi$ ),

$b$  – сумма радиусов ( $\Sigma R$ ) атомов  $A^{(+)I}$  в соединениях  $A_3Sb$

( $A_3Bi$ ),

$l/2 = a_k/4 \sqrt{3}$  – минимальное межъядерное расстояние между  $Sb$  ( $Bi$ ) и щелочными металлами, находящимися в одной из двух позиций в кубической кристаллической решетке,

$a_k$  – параметр элементарной ячейки  $A_3Sb$  и  $A_3Bi$ ,

$x$  – доля металличности в химической связи  $A^I-Sb$  и  $A^I-Bi$ .

Вклад металличности в химическую связь  $A^{II} - B$  может быть больше, так как межъядерное расстояние между  $A^{II}$  и  $B$ , равное  $a_k/2$ , больше расстояния  $A^I$  и  $B$  ( $a_k/4 \sqrt{3}$ ) в 1,2 раза.

**Таблица 3**

**Расчет степени металличности связи в пниктидах щелочных металлов**

Соединение	$Li_3P$	$Li_3Sb$	$Li_3Bi$	$Na_3Sb$	$Na_3Bi$	$K_3Bi$	$Rb_3Bi$	$Cs_3Bi$
Параметр куб. крист. решетки $a_k, \text{ \AA}$	5,93	6,57	6,72	7,40	7,61	8,85	8,98	9,39
Степень металличности в $A_3B$	8	20	18	22	21	50	38	33
Степень ионности в $ACl$	73			80		80	79	75

Как видно из таблицы 3; доля металличности в химической связи  $A^1 - B$  пниктидов щелочных металлов, согласно расчетам, невелика и даже соизмерима с аналогичной величиной в галогенидах тех же металлов.

Представляло интерес хотя бы качественно экспериментально оценить степень металличности химической связи в исследуемых соединениях. Одним из критериев подобной оценки является, как известно, сдвиг Найта, наблюдаемый в спектрах ЯМР металлов, сплавов, интерметаллических соединений [13].

Эксперименты проводили в диапазоне температур  $(-100)+20^\circ\text{C}$  с использованием температурного датчика ЯМР с горизонтальной ориентацией образца и блока терморегулирования.

Спектры  ${}^7\text{Li}$  (116.64 МГц),  ${}^{23}\text{Na}$  (79.35 МГц),  ${}^{31}\text{P}$  (МГц) и  ${}^{121}\text{Sb}$  (71.79 МГц) записывали в поле 7.04 Т на радиоспектрометре Bruker MSL-300. Время для достижения задаваемой температуры составляло 5 – 15 минут, а время регистрации спада сигнала индукции – 2-3 минуты.

Были исследованы бинарные пниктиды :  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$ , а также тройное соединение  $\text{Li}_2\text{NaBi}$ . Методика подготовки образцов и снятия ЯМР спектров описана в работе [14].

Сдвиги ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  и  ${}^{121}\text{Sb}$  измеряли относительно 0.1 М водных растворов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0.1 М раствора  $\text{K}[\text{SbCl}_6]$  в ацетонитриле.

Сдвиги ЯМР в частотной шкале являются характеристической величиной для качественной оценки типа химической связи. В немагнитных диэлектриках, которые рассматриваются как ионные или ковалентные соединения, измеряется химический сдвиг. Величина химического сдвига определяется локальным электронным состоянием кластера и практически не зависит от температуры. В соединениях с металлическим характером связи измеряются найтовские сдвиги, которые определяются состоянием зоны электронной проводимости. Найтовские сдвиги испытывают заметную температурную зависимость и на несколько порядков отличаются по величине от химических сдвигов.

Расчет сдвига  $\delta$  (как химического, так и найтовского) определяется отношением

$$\delta, \text{ м.д.} = (\varphi_{\text{обр}} - \varphi_{\text{эт}}) / \varphi_{\text{эт}} 10^6,$$

где  $\varphi$  – резонансная частота исследуемого образца,

$\varphi$  – резонансная частота эталонного образца,

м.д. – миллионная доля.

Величина химического сдвига лежит в пределах одной трети от величины сдвига элемента в металлической фазе, в то время как сдвиг Найта существенно больше и по величине превышает две трети сдвига металлической фазы. Таким образом различие в величине сдвигов и их изменения с температурой позволяют проводить оценку типа химической связи.

Типичный спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  бинарных пниктидов лития с общей формулой  $\text{Li}_3\text{V}$  представлен на рис.2. Следует отметить, что на спектрах как гексагональных, так и кубических антимолибидов и висмутидов щелочных металлов наблюдается один пик, несмотря на то, что щелочные металлы в кристаллической решетке занимают две позиции (рис.1).

Неравноценность двух положений металла в кристаллической решетке, вероятно, сказывается на некоторой асимметрии пика и его уширении.

На основании строения кристаллической решетки (соотношение  $\text{A}^1:\text{A}^{11} = 2:1$ ) был сделан математический расчет, позволивший разделить огибающую спектральную кривую (рис.2) на 2 компонента, один из которых отвечает сдвигу (-12.3 м.д.), второй - (-27.2 м.д.).

Сдвиг ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в кубической и гексагональной модификации  $\text{Li}_3\text{Sb}$  относительно эталона составил -4.19 м.д. и -16.75 м.д., соответственно, что значительно меньше найтовского сдвига  ${}^7\text{Li}$  в металлическом литии, который составляет  $261 \pm 2$  м.д. [14]. Сдвиг ЯМР  ${}^{121}\text{Sb}$  в гексагональном  $\text{Li}_3\text{Sb}$  составил -343.35 м.д., что также на порядок меньше найтовского сдвига  $\text{Sb}$  в металлической сурьме.

В  $\text{Li}_3\text{Bi}$ , обладающим при комнатной температуре только кубической структурой, сдвиг ЯМР  ${}^7\text{Li}$  также не выходит за рамки химического и составляет -19.9 м.д. (рис.2)

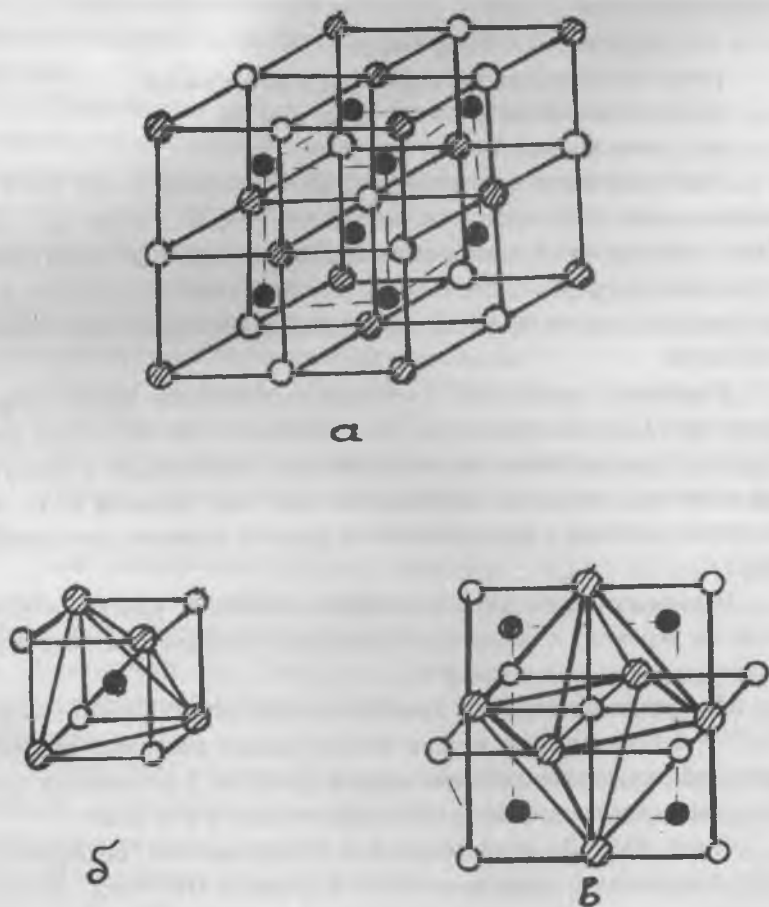


Рис. 1. Элементарная ячейка кубической кристаллической решетки ( $Fm\bar{3}m$ ) пниктидов щелочных металлов  $A_2^1A^{11}B$ :  $\odot$  - B;  $\bullet$  -  $A^1$ ;  $\circ$  -  $A^{11}$   
 а) элементарная ячейка кубической кристаллической решетки с параметром  $a_0$ , б) позиция атома  $A^1(\bullet)$ , расположенного в тетраэдре, в) позиция атома  $A^{11}(\circ)$ , расположенного в октаэдре.

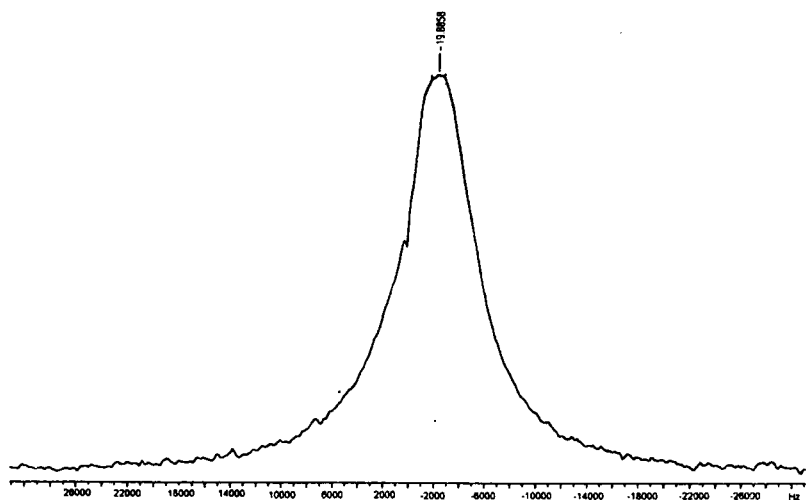


Рис. 2. Спектр ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_3\text{Sb}$ , полученный при комнатной температуре.

При понижении температуры съемки до  $-100^\circ\text{C}$  сдвиг ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_3\text{Bi}$  не только не уменьшился, но даже несколько увеличился.

В таблице 4 приведены значения сдвигов ЯМР для исследованных пниктидов щелочных металлов. Во всех исследованных соединениях величины сдвигов ЯМР не выходят за рамки химического сдвига, что соответствует расчетным значениям доли металличности в химической связи А – В в пниктидах щелочных металлов.

Таблица 4

Сдвиг ЯМР для Li, Na и Sb в соединениях  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$  и  $\text{Li}_2\text{NaBi}$

${}^7\text{Li}$				${}^{23}\text{Na}$	${}^{121}\text{Sb}$
$\text{Li}_3\text{Sb}$		$\text{Li}_3\text{Bi}$ (куб.)		$\text{Li}_2\text{NaBi}$ (куб.)	$\text{Li}_3\text{Sb}$
Куб.	Гекс.	$20^\circ\text{C}$	$-100^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$	$T=20^\circ\text{C}$
1.05	-4.19	19.9	28.26	57.28	-343.35
	-16.75			+3.08	

Оценить вклад ионности в эти связи в пниктидах щелочных металлов экспериментально оказалось сложно. Однако, ИК-спектры бинарных соединений, полученные нами на Фурье-спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker" с разрешением  $0.5 \text{ см}^{-1}$  в области  $700\text{-}200\text{см}^{-1}$ , не дают четких отражений, что характерно как для ионных соединений, так и для металлов.

Так как вклад металличности в данных соединениях невелик, то, вероятно, исследованные соединения являются более ионными.

1. Brauer G., Zintl E. // Z. Phys. Chem. Abst. 1933. Bd. 20. S. 245.
2. Zintl E., Brauer G. // Z. Electrochem. 1935. Bd. 41. S. 297.
3. Brauer G., Zintl E. // Z. Phys. Chem. Abst. 1937. Bd. 37B. S. 323.
4. Барнард А // Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир. 1968 ..
5. Gnutzmann G., Klemm W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 309. S. 181.
6. Dorn F. W., Klemm W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 309. S. 189.
7. Gnutzmann G., Dorn F. W., Klemm W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 309. S. 210.
8. Scheer J.J., Zalm P. // Philips Res.Repts. 1959. V.14. P.143.
9. Дриц М.Е., Зусман Л.П. // Сплавы щелочных и щелочно-земельных металлов. М.:Металлургия. 1986
10. Щукарев С.А., Гроссман Г., Морозова М.П. // Ж. Орг. Хим. 1955. Т.25.
11. Морозова М.П., Большакова Г.А., Лукиных Н.Л. // Ж. Орг. Хим. С.633 1959. Т.29. С.3144.
12. Справочник по неорганической химии. // М.:Химия, 1987. С.125
13. Киттель Ч. // Введение в физику твердого тела. М.:Ин.лит. 1962.
14. Тарасов В.П., Бакум С.И., Муравлев Ю.Б. и др. // Ж.неорг.хим. 1997. Т.42. С.1523.

# УКАЗАТЕЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ ФАЗОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН В ИОННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А.А. Гурченко, В.Л. Ульянов

Скорости распространения упругих волн в кристаллах  $V_i$  находятся из уравнений Кристоффеля [1]

$$C_{iklm} n_k n_l p_m = \rho V^2 p_i, \quad (1)$$

где  $C_{iklm}$  - тензор модулей упругости;  $n_i$  - компоненты вектора волновой нормали  $\vec{n}$ ;  $p_i$  - компоненты вектора поляризации  $\vec{p}$  (единичный вектор, совпадающий по направлению с вектором колебательного смещения частиц);  $\rho$  - плотность кристалла. Для описания скоростей распространения упругих волн в кристаллах в произвольных кристаллографических направлениях используется понятие указательной поверхности фазовых скоростей упругих волн [1-9]. Построение стереографических проекций указательных поверхностей этих волн позволяет определить скорости волн в любом заданном кристаллографическом направлении, в котором фазовая скорость имеет определенное значение, и получить информацию об анизотропии акустических характеристик кристалла. Цель настоящей работы стояла в исследовании указательных поверхностей упругих волн и акустической анизотропии в кубических монокристаллах галогенидов щелочных металлов.

Прямая задача Кристоффеля состоит в расчете скоростей упругих волн  $V_i$  и направлений поляризации  $\vec{p}$  по известным значениям модулей упругости кубических кристаллов  $C_{ik}$  [1-5]. Фазовые скорости упругих волн для кубических кристаллов вычисляются путем решения системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} an_1^2 p_1 + bn_1 n_2 p_2 + bn_1 n_3 p_3 &= H_i p_1, \\ bn_1 n_2 p_1 + an_2^2 p_2 + bn_2 n_3 p_3 &= H_i p_2, \\ bn_1 n_3 p_1 + bn_2 n_3 p_2 + an_3^2 p_3 &= H_i p_3. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь

$$a = C_{11} - C_{44}, \quad b = C_{12} + C_{44}, \quad c = a - b, \quad H_i = \rho V_i^2 - C_{44} \quad -$$

комбинации модулей упругости. Уравнения (2) представляют собой задачу для определения собственных значений  $H_i$  и собственных векторов с компонентами  $p_1, p_2, p_3$ . Этими собственными векторами являются направления поляризации. Решение системы (2) дает значения компонент произвольного вектора в направлении смещений при колебаниях. Компоненты единичного вектора в этих направлениях будем обозначать  $(p, q, r)$ . Для решения системы (2) следует найти корни характеристического уравнения Грина – Кристоффеля:

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

Согласно [1]  $\Sigma$  называется нонором, а  $\Pi$  – септором.

Уравнение (3) можно записать в безразмерном виде [8,9]:

$$Z^3 - Z^2 + [(1 - K^2)Z]\Sigma - (1 - K)^2(1 + 2K)\Pi = 0. \quad (4)$$

где введены обозначения

$$Z = H/a = (\rho V^2 - C_{44}) / (C_{11} - C_{44}), \quad k = b/a = (C_{12} + C_{44}) / (C_{11} - C_{44}), \quad L = C_{44}/a = C_{44} / (C_{11} - C_{44}).$$

Решая уравнение (4), можно найти величины фазовых скоростей упругих волн по формуле:

$$V_i = \sqrt{a/\rho} (Z_i + L) = V_0 \sqrt{Z_i + L}, \quad (5)$$

где  $V_0 = \sqrt{a/\rho}$ . Соотношение (5) показывает, что анизотропия

скоростей упругих волн зависит от параметров акустической анизотропии  $K$  и  $L$ . Была выбрана следующая нумерация мод акустической

волны:  $Z_1$  – квазипродольная,  $Z_2$  – быстрая квазипоперечная,  $Z_3$  – медленная квазипоперечная.

Для исследования анизотропии упругих волн в кристаллах рассматриваются сечения указательных поверхностей кристаллографической плоскостью (001). В этой плоскости уравнение (4) принимает вид:

$$Z^3 - Z^2 + [(1 - K^2)\Sigma]Z = 0. \quad (6)$$

В плоскости (001) септор  $\Sigma = l^2 m^2 = \sin^2 \theta \cos^2 \theta$  и нонор  $\Pi = 0$ . Решения уравнения (6) имеют вид:

$$Z_{1,2} = 0.5 \pm \sqrt{0.25 - (1 - K^2)\sin^2 \theta * \cos^2 \theta}, \quad Z_3 = 0. \quad (7)$$

Таким образом, форма сечений указательных поверхностей определяется акустическими параметрами  $K$  и  $L$ .

На основе экспериментальных и теоретических значений модулей упругости [10,11] были определены параметры  $K$  и  $L$  для 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов (табл.1). Из табл.1 видно, что параметр акустической анизотропии для галогенидов лития  $K > 1$ , а для галогенидов натрия, калия и рубидия  $K < 1$ . На основании табл.1 методом наименьших квадратов была рассчитана регрессия между значениями  $K$  и  $L$  в виде эмпирической формулы  $K = 0,75 + 1,6L$ .

Полученное безразмерное уравнение Кристоффеля (4) позволяет выявить общие закономерности указательных поверхностей фазовых скоростей. В плоскости (001) уравнение Кристоффеля (4) приобретает вид  $Z^3 - Z^2 + [(1 - K^2)\Sigma]Z = 0$ , где  $\Sigma = l^2 m^2 = \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$  и  $\varphi$  – полярный угол. Для анализа влияния параметра  $K$  на форму указательной поверхности упругих волн были построены сечения этих поверхностей плоскостью (001) для области  $0,25 \leq K \leq 2,0$  (рис.1 и рис.2). Нами предложен метод построения стереографических проекций указательных поверхностей скоростей упругих волн для различных параметров акустической анизотропии  $K$  и  $L$ .

Параметры акустической анизотропии К и L

Кристалл	Эксперимент		Теория	
	К	L	К	L
LiF	2.182	1.302	1.435	0.717
LiCl	1.868	1.060	1.183	0.591
LiBr	1.855	0.926	1.164	0.582
LiI	1.761	0.857	1.150	0.575
NaF	0.768	0.408	0.795	0.397
NaCl	0.739	0.364	0.647	0.323
NaBr	0.715	0.335	0.607	0.303
NaI	0.723	0.324	0.565	0.282
KF	0.545	0.239	0.535	0.267
KCl	0.401	0.185	0.443	0.221
KBr	0.347	0.171	0.430	0.215
KI	0.321	0.155	0.395	0.197
RbF	0.448	0.204	0.546	0.273
RbCl	0.342	0.148	0.428	0.214
RbBr	0.322	0.137	0.382	0.191
RbI	0.276	0.121	0.362	0.181

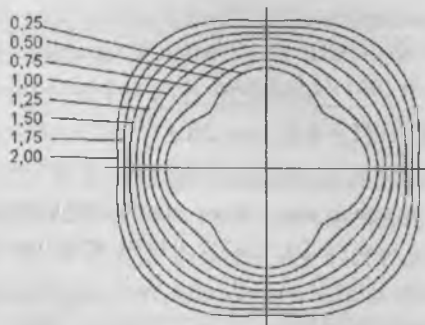


Рис. 1. Сечения указательной поверхности квазипродольной упругой волны плоскостью (001) для различных значений параметра акустической анизотропии К

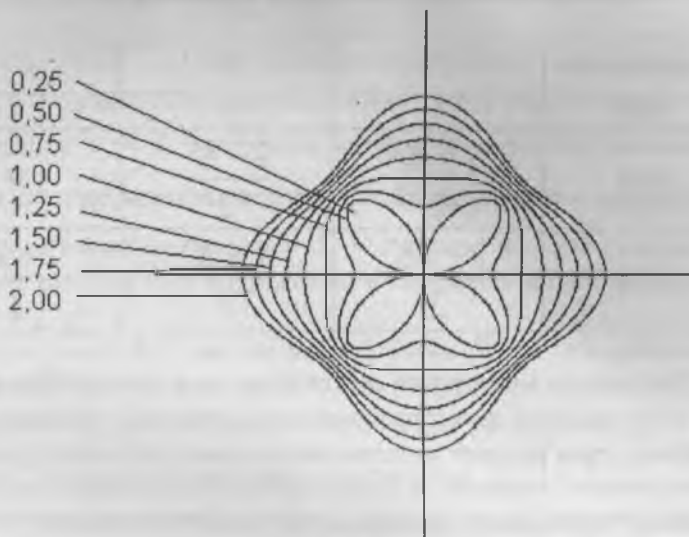


Рис. 2. Сечения указательной поверхности быстрых квазипоперечных волн плоскостью (001) для различных значений параметра акустической анизотропии  $K$

Преобразуем безразмерное уравнение Кристоффеля (4) к виду:

$$\Pi = \frac{Z^3 - Z^2}{(1 - K)^2(1 + 2K)} + \frac{(1 - K^2)Z}{(1 - K)^2(1 + 2K)} \Sigma, \quad (8)$$

Соотношение (8) определяет связь между номером и септором. По значениям номера и септора можно найти кристаллографические направления, в которых скорость упругой волны имеет заданное значение. Для различных мод упругих волн пределы изменения параметра  $Z$  различны. Экстремальные значения изменения  $Z$  приведены в табл.2.

Значения параметра  $Z$  для вершин базового треугольника

Направление	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$
[100]	1	0	0
[110]	$\frac{1+K}{2}$	$\frac{1-K}{2}$	0
[111]	$\frac{1+2K}{3}$	$\frac{1-K}{3}$	$\frac{1-K}{3}$

Для анализа анизотропии акустических волн воспользуемся методом Хаустона. Это метод приближенного решения уравнений Кристоффеля, когда решение представляется в виде простейшей комбинации кубических гармоник. В данной работе были выбраны не нормированные кубические гармоники, а нонор и септор. Тогда  $Z = a_0 + a_1 \Sigma + a_2 \Pi$  и приближенные решения уравнения Кристоффеля имеют вид:

$$z_1 = 2(K-1)\Sigma, \quad z_2 = (K-1)(2\Sigma - 9\Pi), \quad z_3 = 9(K-1)\Pi \quad (9)$$

Первое решение  $z_1$  соответствует квазипродольной волне. Оно имеет симметрию нонора. Экстремальные направления - [100] и [111]. Для кристаллов с коэффициентом акустической анизотропии  $K \geq 1$  направление [111] соответствует максимуму скорости, а [100] - минимуму. Для кристаллов с коэффициентом акустической анизотропии  $K < 1$  направления максимума и минимума меняются между собой: направлении [111] соответствует минимуму скорости, а [100] - максимуму. Мода  $z_3$  - мягкая мода. Это связано с тем, что диапазон изменения значений септора  $\Pi$  меньше, чем у нонора:

$0 \leq \Pi \leq \frac{1}{27}$ ,  $0 \leq \Sigma \leq \frac{1}{3}$ . Для этой моды имеется экстремальная плоскость (001). Для всех кристаллографических направлений, лежащих в этой плоскости, скорость имеет одно и то же значение, соответствующее  $z_3 = 0$ . Экстремальным кристаллографическим направлением для этой моды является  $[111]$ . Для кристаллов с коэффициентом акустической анизотропии  $K < 1$  (например, для галогенидов натрия и калия) в этом направлении наблюдается минимум скорости ( $z_3 = \frac{1-K}{3} < 0$ ); для галогенидов лития  $K > 1$  и поэтому в направлении  $[111]$  наблюдается максимум скорости. Мода  $z_2$  - смешанная. Она имеет экстремальные направления  $[110]$  и  $[1\bar{1}1]$ .

Воспользуемся приближением Хаустона для анализа анизотропии решений. Как указывалось нами в [6,9], приближенные решения  $Z_{in}$  можно использовать в качестве начальных для итерационного процесса нахождения точных решений  $Z$ , уравнений Грина - Кристоффеля. В данной работе использовалась формула

$$z_i = z_{in} + \frac{z_{in}^3 - z_{in}^2 + (1 - K^2)z_{in}\Sigma - (1 - K)^2(1 + 2K)\Pi}{3z_{in}^2 - 2z_{in} + (1 - K^2)\Sigma} \quad (10)$$

При этом достаточно было дважды провести процесс уточнения корня до момента достижения относительной погрешности результата менее 0,05%.

Для построения стереографических проекций линий уровня скоростей акустических волн была решена обратная задача Кристоффеля: были найдены кристаллографические направления, в которых значение скорости равно заданному. Так как одному и тому же значению скорости соответствует одно и то же значение параметра  $z_i$ , то были построены указательные поверхности  $z_i$ . В уравнениях (9)  $z_i$  рас-

смаатривался как параметр. Тогда

$$\Sigma = \frac{z_1}{2(K-1)}, \quad 9\Pi - 2\Sigma = \frac{z_3}{K-1}, \quad \Pi = \frac{z_3}{9(K-1)}. \quad (11)$$

Таким образом, приближенное решение говорит о том, что указательная поверхность квазипродольной волны имеет симметрию нонора, мягкой моды – септора, вторая квазипоперечная волна имеет симметрию смешанного типа.

Септор и нонор являются симметричными функциями, которые получаются при изучении алгебраических уравнений третьего порядка. Их можно использовать как обобщенные координаты кристаллографических направлений. Если заданы координаты произвольного кристаллографического направления  $[lmn]$ , то можно вычислить  $\Sigma$  и  $\Pi$ . Наоборот, если для данного кристаллографического направления заданы значения  $\Sigma$  и  $\Pi$  то, решив вспомогательное уравнение  $X^3 - X^2 + \Sigma X - \Pi = 0$ , можно найти квадраты координат этого направления. В этих координатах базовый треугольник выглядит таким, как показано на рис.3 (компоненты единичного вектора нормали выражены через полярный  $\varphi$  и азимутальный  $\theta$  углы:  $l = \sin(\theta)\cos(\varphi)$ ;  $m = \sin(\theta)\sin(\varphi)$ ;  $n = \cos(\theta)$ ). В координатах «септор-нонор» базовый треугольник выглядит криволинейным (рис. 3).

Каждой точке внутри этого треугольника соответствует определенное кристаллографическое направление, а линии уровня, описываемые уравнением (8), представляют собой прямые линии. Для квазипродольной волны решениями являются линии параллельные осям абсцисс; для мягкой моды – параллельные осям ординат; для смешанной моды – наклонные. Если сравнить с точными решениями, то для квазипоперечных мод точное решение дает одну наклонную линию, отсекающую две разные части базового треугольника: одну вокруг направления  $[111]$  в верхней правом углу, а вторую - слева и снизу. Обе линии имеют одинаковый наклон. Приближенное решение дает

две зависимости. Для всех быстрых (жестких) мод это прямые линии с угловым коэффициентом  $2/9$ , а для медленной – параллельные оси  $\Sigma$ .

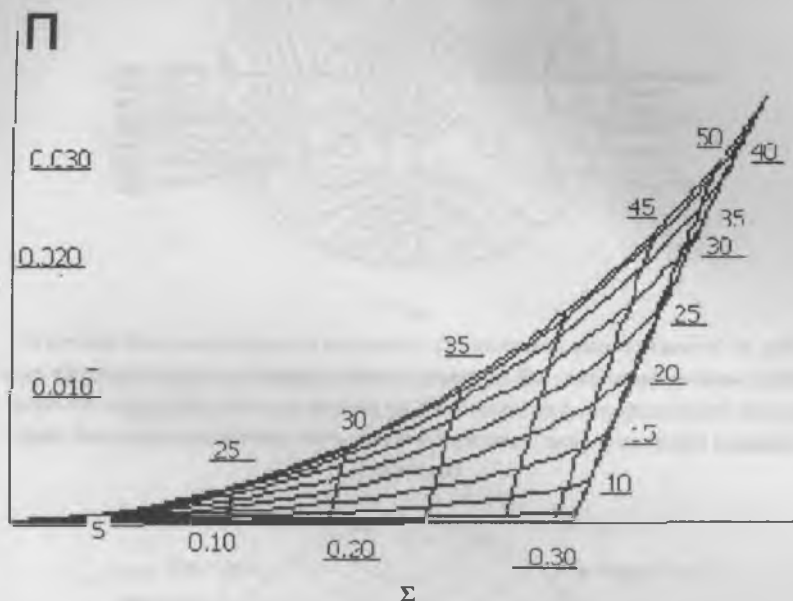


Рис. 3. Базовый треугольник в координатах «септор-нонор» (цифры, расположенные по «гипотенузе» соответствуют значениям азимутального угла  $\theta$ , а по «катету» - значениям полярного угла  $\varphi$ )

На рис. 4 – 15 приведены стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей (в м/с) квазипродольных и квазипоперечных волн в ионных монокристаллах с решеткой типа NaCl.

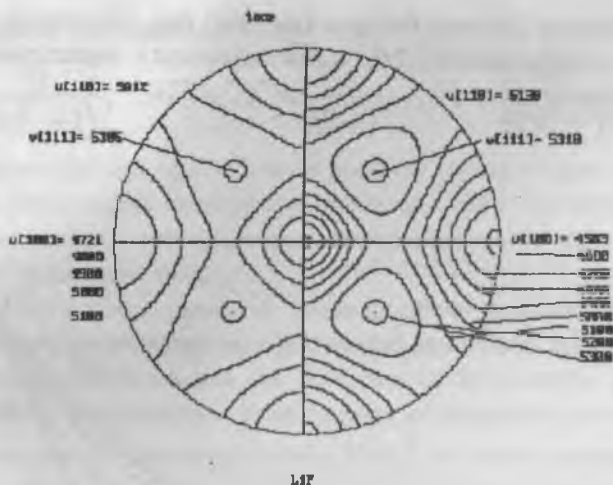


Рис. 4. Указательная поверхность скорости квазипродольной волны (в м/с) в монокристаллах LiF (справа указаны теоретические значения скоростей упругих волн, рассчитанные на основе модели решетки с поляризуемыми ионами; слева – экспериментальные значения скоростей упругих волн)

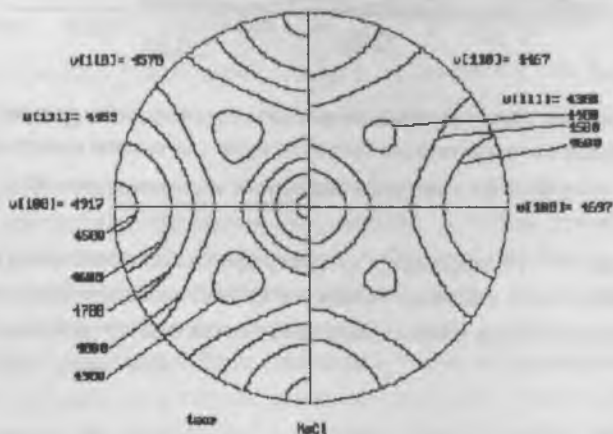


Рис. 5. Указательная поверхность квазипродольных упругих волн (в м/с) в монокристалле NaCl (обозначения приведены на рис. 4)

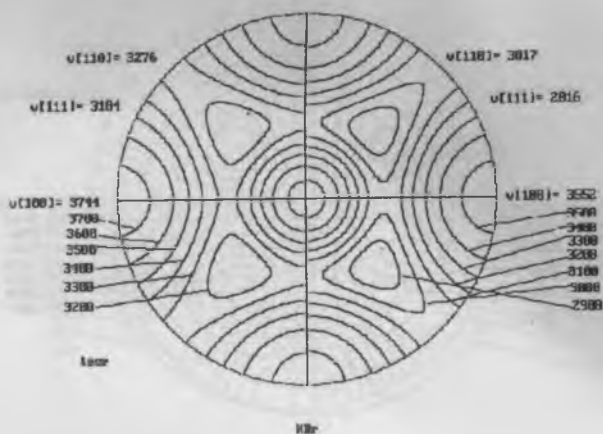


Рис. 6. Указательная поверхность квазипродольных волн (в м/с) в монокристалле KBr (обозначения приведены на рис. 4)

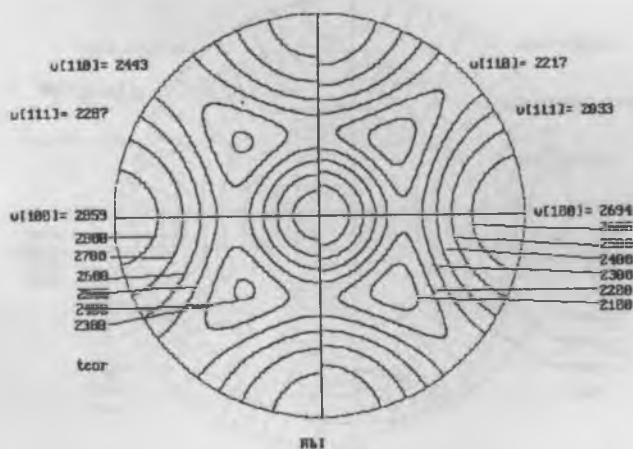


Рис. 7. Указательная поверхность квазипродольной упругой волны (в м/с) в монокристалле RbI (обозначения приведены на рис. 4)

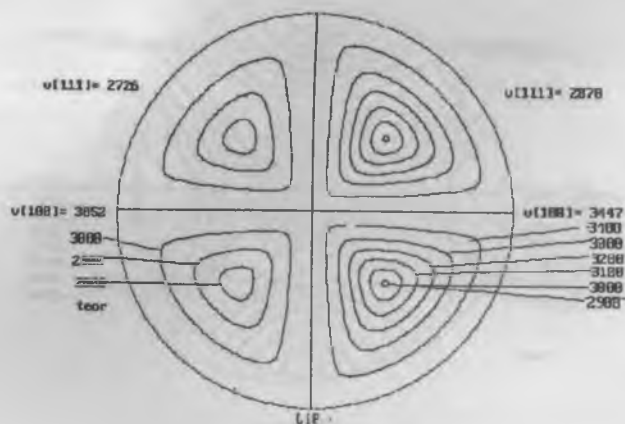


Рис. 8. Указательная поверхность быстрой квазипоперечной волны (в м/с) в монокристалле LiF (обозначения приведены на рис. 4)

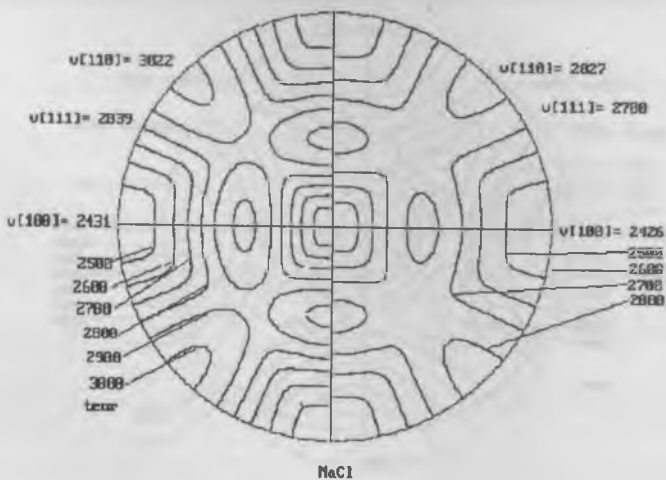


Рис. 9. Указательная поверхность быстрой квазипоперечной упругой волны (в м/с) в монокристалле NaCl (обозначения приведены на рис. 4)

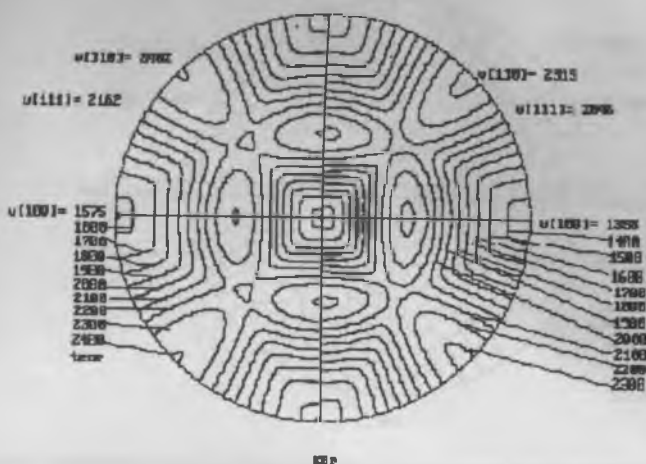


Рис. 10. Указательная поверхность быстрой квазипоперечной упругой волны (в м/с) в монокристалле KBr (обозначения приведены на рис. 4)

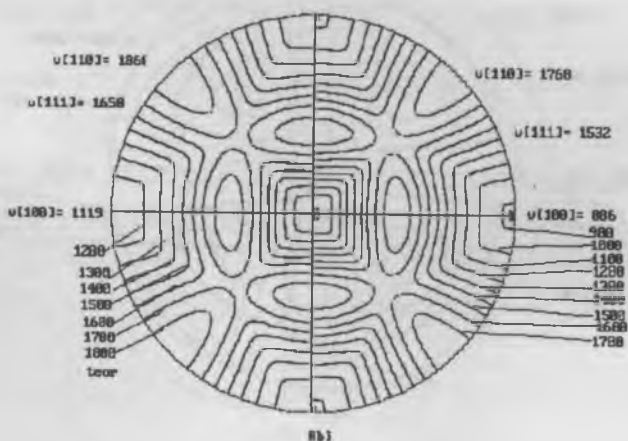


Рис. 11. Указательная поверхность быстрой квазипоперечной упругой волны (в м/с) в монокристалле RbI (обозначения приведены на рис. 4)

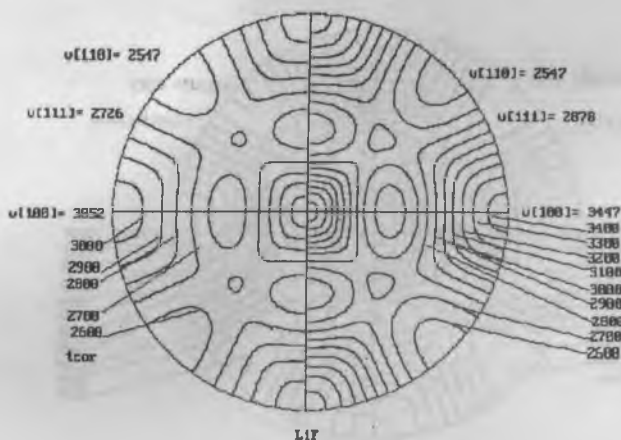


Рис. 12. Указательная поверхность медленной квазипоперечной упругой волны (в м/с) в монокристалле LiF (обозначения приведены на рис. 4)

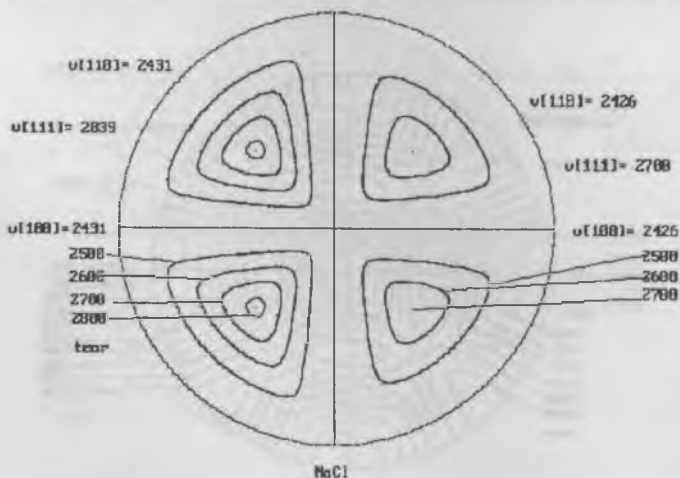


Рис. 13. Указательная поверхность медленной квазипоперечной волны (в м/с) в монокристалле NaCl (обозначения приведены на рис. 4)

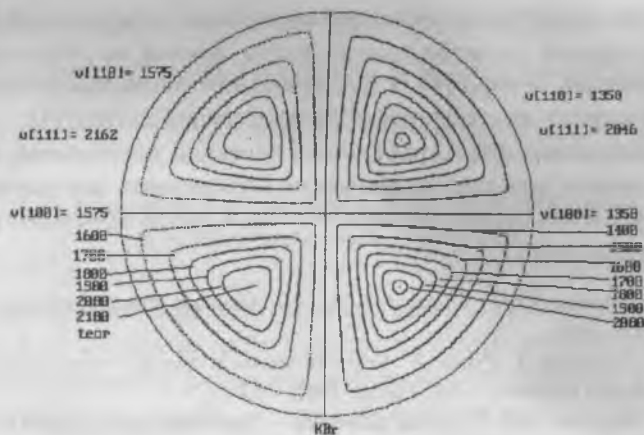


Рис. 14. Указательная поверхность медленной квазипоперечной волны (в м/с) в монокристалле KBr (обозначения приведены на рис. 4)

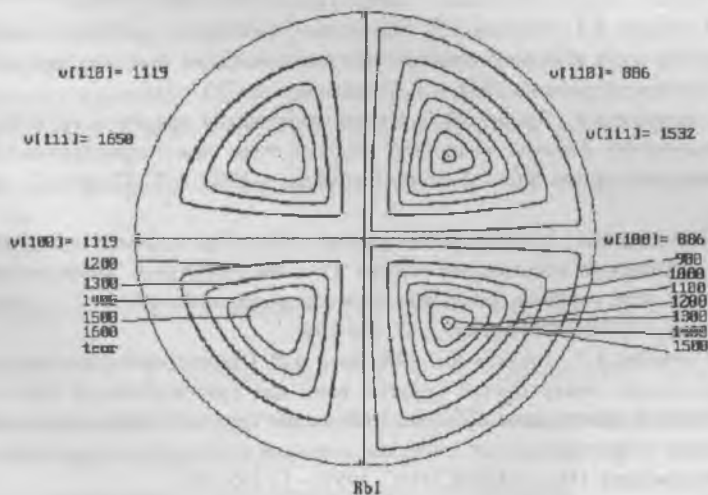


Рис. 15. Указательная поверхность медленной квазипоперечной волны (в м/с) в монокристалле RbI (обозначения приведены на рис. 4)

Стереографические проекции указательных поверхностей для фазовых скоростей квазипродольной волны похожи на стереографические проекции нонора [1], а для медленной моды квазипоперечной упругой волны - на стереографические проекции септора [1].

Приведенные стереографические проекции указательных поверхностей ионных монокристаллов можно использовать как номограммы для определения скоростей упругих волн в любом кристаллографическом направлении

1. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1979. 639 с.
2. Дьелессан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. – М.: Наука, 1982. – 424 с.
3. Musgrave M.J.P. Crystal acoustics. – San Francisco: Holden Day, Inc. Publ., 1970. – 580 p.
4. Александров К.С. Акустическая кристаллография// В кн. «Проблемы современной кристаллографии». – М.: Наука, 1975. – С. 327 – 344.
5. 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 СТУ, 2001. – 226 с.
6. Гурченко А.А., Ульянов В.Л. Изменение фазовых и групповых скоростей упругих волн в монокристаллах галогенидов калия при всестороннем сжатии//Кристаллография. - 1984. – Т. 29, вып. 4. – С. 753 – 756.
7. Гурченко А.А., Ульянов В.Л. Стереографические проекции указательных поверхностей фазовых скоростей упругих волн при гидростатическом сжатии монокристаллов KCl// Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 3 – С. 830-832.
8. Гурченко А.А., Ульянов В.Л. Обратная задача Кристоффеля и ее решение для кубических кристаллов// Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура и применение». Т. 2. – Александров: Изд-е ВНИИСИМС, 1999. – С. 186-194.
9. Гурченко А.А., Ульянов В.Л., Медовой А.И. Стереографические проекции указательных поверхностей упругих волн для гидростатически сжатых монокристаллов галогенидов щелочных металлов//Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура и применение». Т. 2. – Александров: Изд-е ВНИИСИМС, 1999. – С. 195-203.
10. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. Акустические кристаллы: Справочник. – М.: Наука, 1982. – 632 с.
11. Кучин В.А., Ульянов В.Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. – М.: Наука, 1986. – 136 с.

# ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ИОННЫХ, ИОННО - МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

*В.Л. Ульянов, А.А. Ботаки, В.Н. Беломестных,  
Э.В. Поздеева, А.А. Гурченко*

Современные теоретические и экспериментальные исследования упругих и акустических свойств кристаллических диэлектриков определяются проблемами физики конденсированного состояния 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 и 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), ионно-молекулярных кристаллов (солей щелочных металлов 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 ( $ClO_4^-$ ), периодатов ( $IO_4^-$ )) и керамических диэлектриков (высокоглиноземистых марок МК, ГБ-7 и стеатитовых марок СК-1, СНЦ) при гидростатическом сжатии (до давлений  $p \leq 0,1$  ГПа) и после радиационного облучения и наводороживания.

## 1. Ионные монокристаллы

Нами были проведены экспериментальные исследования модулей

упругости монокристаллов галогенидов натрия (NaCl, NaBr, NaI) и калия (KCl, KBr, KI) с помощью импульсного эхо-метода. Импульсный эхо-метод основан на измерении времени прохождения сигнала  $\tau$  через образец. Для кристаллов кубической системы модули упругости  $c_{ik}$  и скорости упругих волн  $v$  могут быть рассчитаны из соотношений:

$$c_{11} = \rho l^2 / \tau_{[100]}^2; \quad c_{44} = \rho l^2 / \tau_{[110]}^2; \quad \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) = \rho l^2 / \tau_{[110]}^2; \quad (1)$$

$$v_{l[100]} = l / \tau_{l[100]}; \quad v_{t[100]} = l / \tau_{t[100]}; \quad v_{l[110]} = l / \tau_{l[110]}. \quad (2)$$

где  $\tau_{[100]}$  и  $\tau_{[110]}$  – время распространения продольной (l) волны в кристаллографических направлениях [100] и [110];  $\tau_{t[100]}$  – время распространения поперечной (t) волны в [100]; l – длина образца в соответствующем направлении и  $\rho$  – 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  $\rho_0$  – длина и плотность при  $p = p_{\text{атм}}$  – атмосферное давление и  $s(p)$  – некоторая функция, имеющая определенный вид для каждой кристаллографической системы [1]). В табл.1 приведены экспериментальные данные по зависимостям модулей упругости ионных монокристаллов от давления.

Таблица 1

Изменение модулей упругости  $c_{ik}$  ( $10^{10}$  Па), всестороннего сжатия В ( $10^{10}$  Па) с давлением р ( $10^8$  Па) ионных монокристаллов

p	монокристаллы								
	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
	NaCl (T = 295 K)			NaBr (T = 295 K)			NaI (T = 295 K)		
0	4,802	1,300	1,280	4,010	1,070	0,990	3,252	0,954	0,783
0,2	4,823	1,304	1,281	4,033	1,073	0,991	3,280	0,959	0,783
0,4	4,847	1,308	1,282	4,056	1,077	0,992	3,308	0,964	0,782
0,6	4,870	1,312	1,282	4,079	1,080	0,993	3,336	0,969	0,782
0,8	4,893	1,317	1,283	4,102	1,083	0,993	3,364	0,973	0,781
1,0	4,917	1,321	1,284	4,125	1,087	0,994	3,391	0,978	0,780
	KCl (T = 295 K)			KBr (T = 295 K)			KI (T = 295 K)		
0	4,025	0,740	0,630	3,453	0,520	0,507	2,760	0,398	0,371
0,2	4,051	0,743	0,629	3,479	0,523	0,506	2,787	0,402	0,371
0,4	4,076	0,746	0,628	3,505	0,526	0,506	2,815	0,406	0,370
0,6	4,102	0,750	0,627	3,531	0,530	0,505	2,842	0,411	0,370
0,8	4,128	0,753	0,627	3,557	0,533	0,504	2,870	0,415	0,369
1,0	4,153	0,756	0,626	3,583	0,536	0,503	2,897	0,419	0,368

С увеличением давления модули упругости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_s$  возрастают, тогда, как модуль упругости  $c_{44}$  может как возрастать (например, для NaCl, NaBr), так и убывать (например, для галогенидов калия). Скорость изменения с давлением у  $c_{11}$  и  $c_{12}$  выше, чем у  $c_{44}$ . Этот экспериментальный факт является отражением того, что вклад короткодействующих сил в модули упругости  $c_{11}$  и  $c_{12}$  более значителен, чем в  $c_{44}$ . Зависимости  $c_{ik}(p)$  близки к линейным. Фактор упругой анизотропии для большинства кристаллов убывает с давлением: с ростом давления анизотропия упругих свойств ионных кристаллов возрастает. Коэффициент  $\Delta_c$ , характеризующий отклонения от соотношения Коши, по абсолютной величине возрастает с увеличением сжатия. Следовательно, при сжатии возрастает роль нецентральных взаимодействий ионов в кристалле.

Были проведены вычисления модулей упругости исследованных кристаллов, используя модель решетки с деформируемыми (поляризуемыми) ионами [2], по формулам

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= e^2/a^4(G/2 + 2H - 1,27796); \\ c_{12} &= e^2/a^4(H + 0,05653); \quad c_{44} = e^2/a^4(0,639 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $a$  – постоянная решетки кристалла. Здесь безразмерные параметры  $G$  и  $H$  определяются соотношениями вида:

$$G = ZV/2e^2[Dw(r) + 1/3r^2D^2w(r)]; \quad H = -V/2e^2Dw(r), \quad (4)$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки;  $Z$  – число ближайших соседних ионов,  $D$  – оператор Борна,  $w(r)$  – потенциал короткодействующих сил взаимодействия между ионами в кристалле. При этом, используя экспоненциальную  $w(r) = w(r_0)\exp[\gamma(1 - r/r_0)]$  и степенную  $w(r) = w(r_0)(r_0/r)^n$  аппроксимации короткодействующих сил, можно из найти:

$$\left. \begin{aligned} G &= G_0(\gamma x^{1/3} - 2)/(\gamma - 2)x^{2/3}\exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; & G &= G_0/x^{(n-1)/3}; \\ H &= H_0x^{2/3}\exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; & H &= H_0/x^{(n-1)/3}; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где параметр всестороннего сжатия  $x = V/V_0$  – отношению объемов элементарной ячейки кристалла при  $p > p_{\text{втм}}$  и  $p = p_{\text{втм}}$ ; параметры  $G_0$  и  $H_0$  – при  $p = p_{\text{втм}}$ ;  $\gamma = n + 1 = 2 + G_0/2H_0$ , и  $a = a_0x^{1/3}$  – постоянная

решетки нагруженного кристалла. С увеличением деформации сжатия параметры  $G(x)$  и  $H(x)$ , входящие в (5), монотонно возрастают, причем их значения в степенной аппроксимации короткодействующих сил превышают соответствующие значения в экспоненциальной аппроксимации. На рис. 1 проведено сравнение вычисленных по формулам (3) и (5) в двух аппроксимациях короткодействующих сил и экспериментальных зависимостей модулей упругости от параметра всестороннего сжатия для галогенидов натрия.

Аналогичные зависимости имеют место и для других исследованных монокристаллов. Видно, что в области малых деформаций всестороннего сжатия использование экспоненциальной и степенной аппроксимаций короткодействующих сил приводит к практически совпадающим результатам. В области больших деформаций сжатия расхождение между вычисленными в разных аппроксимациях короткодействующих сил значениями модулей упругости может достигать 15–20 %. Следовательно, при использовании различных моделей решетки для описания упругих свойств нагруженных кристаллов необходимо обращать внимание на выбор потенциала короткодействующих сил. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для модулей упругости, вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил. Уменьшение  $c_{44}$  при сжатии говорит о том, что у кристалла уменьшается сопротивление по отношению к деформации сдвига: при всестороннем сжатии решетка кристалла теряет устойчивость вследствие потери сопротивления сдвиговым деформациям.

Используя данные по модулям упругости, были проведены вычисления модулей Юнга и сдвига исследованных кристаллов в произвольном кристаллографическом направлении и определены их изменения при всестороннем сжатии. Для галогенидов натрия и калия в области давлений, меньших давления фазового перехода из структуры типа NaCl в структуру типа CsCl, всегда  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ ,  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ , фактор упругой анизотропии  $A < 1$  и большим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют большие значения их производных по давлению. При этом для галогенидов калия в плоскостях (001) и (011) имеются направления, в которых наблюдается немонотонное

изменение модулей Юнга и сдвига с давлением, и направления, в которых модули упругости не изменяются при сжатии в достаточно широком интервале давлений.

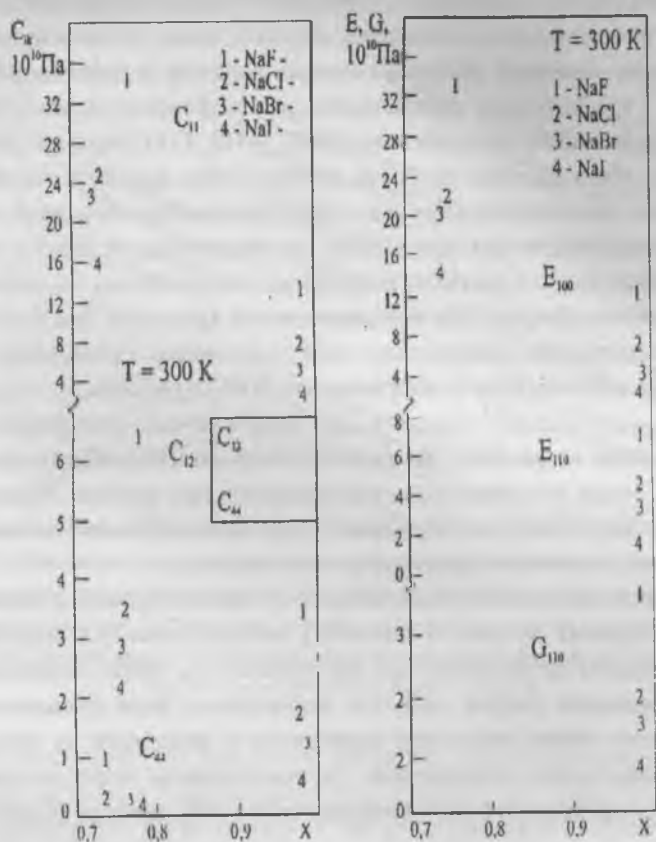


Рис. 1. Изменение модулей упругости  $c_{ik}$ , модулей Юнга и сдвига в направлениях [100], [110] при сжатии: сплошные кривые – экспоненциальная, штриховые – степенная аппроксимации короткодействующих сил; геометрическими символами ( $\Delta, \circ, \nabla, \square$ ) обозначены экспериментальные значения  $c_{ik}$ ;  $x$  – экстраполированные к  $p = 10$  ГПа значения модулей упругости

Показано, что для кристаллов с решеткой типа NaCl скорости продольных волн в направлениях [100], [110] возрастают с давлением. При этом  $v_{||[100]} > v_{||[110]} > v_{\perp[110]} > v_{\perp[100]}$ . Были проведены вычисления скоростей распространения упругих волн в направлениях [100], [110], [111] монокристаллов галогенидов натрия и калия (подвергнутых всестороннему сжатию), используя модель решетки с деформируемыми ионами в приближении центральных сил связи между ионами. В кристаллографических направлениях [100], [110], [111] ионных кристаллов типа NaCl фазовые скорости упругих волн являются чисто продольными или поперечными. На рис.2 приведены зависимости скоростей распространения продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  упругих волн в отмеченных выше кристаллографических направлениях от параметра всестороннего сжатия. Для неограниченного кристалла при  $A < 1$  возможны следующие соотношения между скоростями продольных и поперечных упругих волн в направлениях [100], [110], [111]:  $v_{||[100]} > v_{\perp[100]} > v_{||[111]}$  и  $v_{\perp[100]} < v_{\perp[111]} < v_{\perp[110]}$ . Скорости  $v_l$  во всех направлениях монотонно возрастают при сжатии, тогда как скорости поперечных волн  $v_t$  могут как возрастать, так и убывать при сжатии. Лучшее согласие с экспериментом наблюдается при использовании экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил.

В пространственно ограниченных средах (например, в цилиндрических стержнях на низких частотах) распространяются нормальные упругие волны продольного  $v_{ln}$  и крутильного  $v_{ln}$  типов. Показано, что для галогенидов натрия скорости нормальных волн продольного и крутильного типов монотонно возрастают с давлением во всех кристаллографических направлениях (за исключением скорости нормальной волны крутильного типа в направлении [100], которая убывает при сжатии).

Для галогенидов калия скорость нормальной волны продольного типа в направлении [100] монотонно возрастает, а в [110] и [111] убывает при сжатии. В [100] и [110] также наблюдается уменьшение  $v_l$  с давлением, а в [111] возрастание в области небольших давлений и убывание в области больших деформаций сжатия. Для галогенидов натрия и калия при любом давлении наблюдается:  $v_{n||[100]} > v_{n||[110]} > v_{n||[111]}$  и

$v_{n[111]} \text{ и } v_{n[100]} < v_{n[110]} < v_{n[111]}$ . Аналогичные соотношения между скоростями нормальных волн продольного и крутильного типов для исследованных соединений имеют место и для теоретических величин этих скоростей.

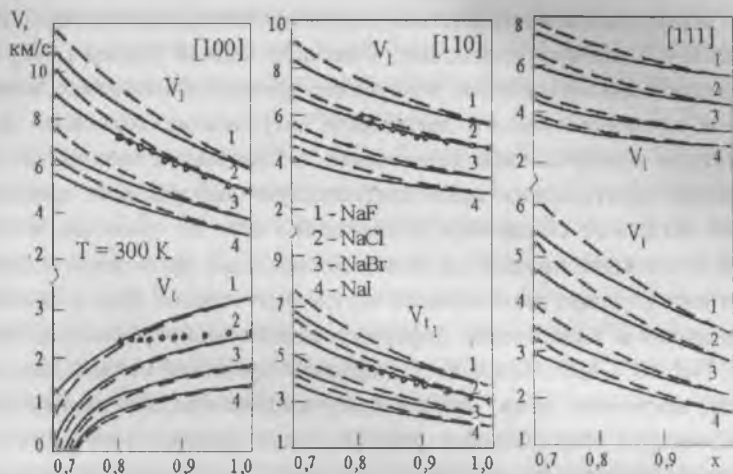


Рис. 2. Изменение скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн в направлениях [100], [110], [111] при всестороннем сжатии монокристаллов галогенидов натрия: сплошные кривые – экспоненциальная, штриховые – степенная аппроксимации короткодействующих сил; о – экспериментальные данные

Установлено, что наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для фазовых  $v$  и групповых  $s$  скоростей упругих волн в нагруженных кристаллах, вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил, тогда как в степенной аппроксимации расчетные значения  $v$  и  $s$  превышают экспериментальные по всем направлениям. С ростом деформации всестороннего сжатия величины фазовых и групповых скоростей квазипродольной волны возрастают во всех направлениях и увеличиваются углы отклонения векторов поляризации фазовых волн и векторов групповых скоростей от волновой нормали. Для галогенидов калия были установлены (теоретически и

экспериментально) направления, в которых фазовая скорость квазиперечной волны не меняется при всестороннем сжатии.

Акустические исследования ионных диэлектриков в области напряжений, меньших предела текучести  $\sigma < \sigma_T$ , связаны с взаимодействием ультразвуковых волн с дислокациями, приводящим к затуханию волн. Механизмы взаимодействия ультразвуковых упругих волн с дислокациями в ионных кристаллах, имеющих низкий барьер Пайерлса, определяют дислокационное внутреннее трение, описываемое зависимостью логарифмического декремента затухающих колебаний  $\delta$  от амплитуды относительной деформации  $\epsilon$ . При малых амплитудах напряжений акустических волн пластическую деформацию кристалла можно связать со смещением дислокаций в нем, не принимая во внимание возможный процесс их размножения. Нами проведены исследования амплитудных зависимостей внутреннего трения  $\delta(\epsilon_0)$  в недеформированных и пластически деформированных монокристаллах NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI (общее содержание примесей магния, кальция, железа, алюминия, меди, которое контролировалось методом полуквантитативного спектрального анализа, было меньше  $5 \cdot 10^{-3}$  вес.%) с помощью составного пьезоэлектрического вибратора (продольные колебания на  $f = 105$  Гц). Перед измерением образцы пластически деформировались изгибом ( $\sim 1$  %) при комнатной температуре (плотность дислокаций  $\rho_d$  до деформации была  $\sim 10^5$  см $^{-2}$  и после деформации  $\sim 10^7$  см $^{-2}$ ).

На рисунке 3 приведены в качестве примера результаты измерений (в логарифмическом масштабе) амплитудных зависимостей дислокационного внутреннего трения предварительно пластически деформированных монокристаллов NaCl, KCl и KBr. Внутреннее трение в недеформированных кристаллах этих соединений в интервале амплитуд деформаций  $\epsilon_0 \sim 10^{-7} - 10^{-5}$  практически не зависит от  $\epsilon_0$ . Предварительная деформация приводит к появлению зависимости  $\delta(\epsilon_0)$ . Температура практически не влияет на величину критической амплитуды  $\epsilon_i$ , при которой появляется амплитудная зависимость внутреннего трения (например,  $\epsilon_i = 10^{-5}$  для KCl на рис.3). Наблюдается совпадение кривых  $\delta_b(\epsilon_0)$  при последовательных увеличении и уменьшении

амплитуды  $\epsilon_0$ . Это говорит о том, что имеет место постоянство дислокационной структуры (размножение дислокаций не наблюдается) при воздействии напряжений акустических волн. При этом анизотропные центры торможения (типа примесно-вакансионных диполей  $Me^{2+}V_k$ ) не изменяют свою ориентацию относительно дислокационной линии. При проведении термоактивационного анализа процесса отрыва дислокаций от точек закрепления необходимо принимать во внимание амплитудно-зависимую (гистерезисную) часть внутреннего трения  $\delta_h(\epsilon_0^*)$ , где  $\epsilon_0^* = \epsilon_0 - \epsilon_1$  и  $\delta_h$  определяется как  $\delta_h = \delta(\epsilon_0) - \delta_1$ . На рис. 3 приведены зависимости  $\lg \delta_h = f(\lg \epsilon_0^*)$  для необлученных кристаллов, которые приводят к степенному характеру  $\delta_h \sim (\epsilon_0^*)^n$  с показателями степени  $n = 2,5 \dots 2,6$ . Функция распределения дислокаций по длинам имеет вид  $N(L) \sim L^{-(n+4)}$ . Параллельность линий (в логарифмическом масштабе)  $\delta_h(\epsilon_0^*)$  при разных температурах и одинаковый их наклон позволяет сказать о том, что  $N(L)$  не меняется с температурой.

Экспериментальные исследования температурных и амплитудных зависимостей внутреннего трения позволяют найти энергию связи  $H_0$  дислокаций с центрами ее закрепления и силовой закон взаимодействия дислокации с этими центрами  $F(d)$ , где  $d$  – активационное расстояние, проходимое дислокацией за счет термических флуктуаций [2]. Для необлученных монокристаллов с решеткой типа NaCl  $H_0 \sim 0,5$  эВ и сила  $F$  монотонно возрастает с убыванием  $d$  [3].

Неупругие свойства кристаллов могут претерпевать существенные изменения в процессе воздействия облучения. В основном эти изменения связаны с влиянием радиационных дефектов на перемещение дислокаций в пластически деформированных кристаллах. нами проведены экспериментальные исследования амплитудных зависимостей внутреннего трения в ионных монокристаллах разной степени чистоты после радиационного (рентгеновского, электронного и гамма-квантами) воздействия в области температур 150...300 К. Кристаллы марки ХЧ (химически чистые) выращены по методу Киропулоса на воздухе (общее содержание примесей менее 10-2 мол.%), марки ВСЧ (высокой степени чистоты) – по методу Стокбергера в вакууме (общее содержание примесей менее  $10^{-6}$  мол.%). Облучение образцов рентге-

новскими лучами осуществлялось на установке УРС-70 (катод медный,  $U_a = 50$  кВ,  $I_a = 10$  мА, время облучения  $t_{обл} = 3$  ч); гамма-квантами – на установке  $^{60}\text{Co}$  ( $E_\gamma = 1,25$  МэВ, поглощенная доза  $D_{полг} = 1,7$  МДж/кг,  $t_{обл} = 10$  ч); низкоэнергетическими электронами – на линейном ускорителе У-10 ( $E_{эл} = 2$  МэВ,  $D_{полг} = 0,12 \dots 1,4$  МДж/кг) при комнатной температуре. На рис.3 - 5 приведены амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в ионных кристаллах разной степени чистоты после радиационного воздействия.

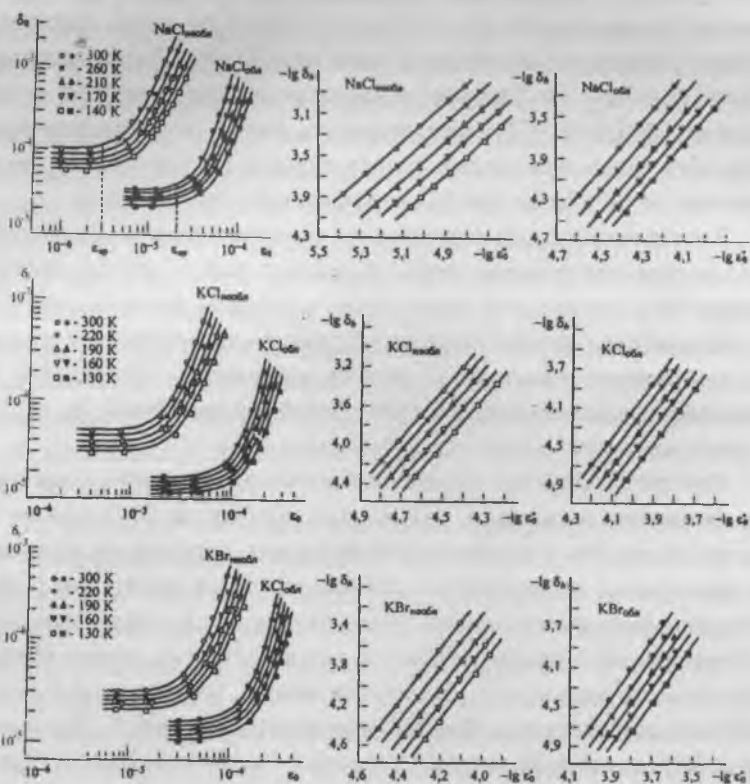


Рис. 3. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в необлученных и облученных рентгеновскими лучами монокристаллах NaCl, KCl и KBr

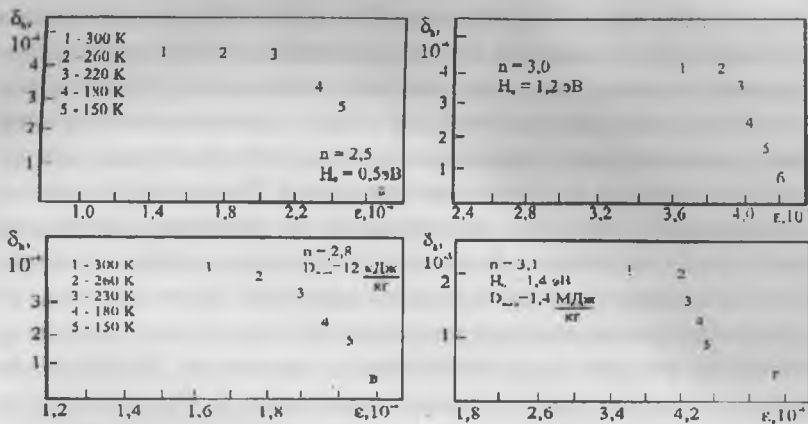


Рис. 4. Амплитудно-зависимое внутреннее трение в пластически деформированных монокристаллах хлористого натрия химически чистых (а,б) и высокой степени чистоты (в,г) до (а,в) и после (б,г) рентгеновского облучения

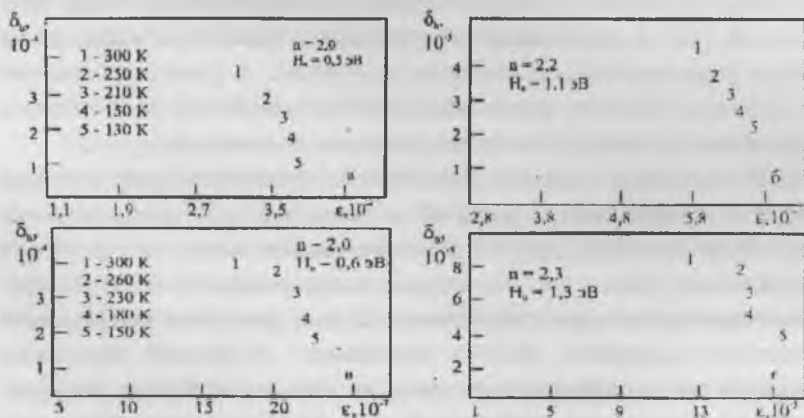


Рис. 5. Амплитудно-зависимое внутреннее трение в пластически деформированных монокристаллах хлористого калия (химически чистых) необлученных (а), гамма облученных (б) и после электронного облучения (в,г)

Было установлено, что амплитуда  $\epsilon_i$  тем больше, чем больше время (доза) облучения. После радиационного воздействия  $\epsilon_i$  смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении внутреннего трения (уровень затухания ультразвуковых волн уменьшается). В логарифмическом масштабе зависимости  $\delta_h(\epsilon^*) = \delta_h(\epsilon - \epsilon_i)$  оказываются линейными и, следовательно, зависимости  $\delta_h(\epsilon^*) \sim (\epsilon^*)^n$  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. Функция распределения дислокационных сегментов по длинам  $N(L)$  имеет тоже степенной вид, как и для необлученных кристаллов. Были оценены величины энергии связи с точками закрепления  $N_0$ . Значения  $N_0$  для исследованных кристаллов увеличиваются после облучения. Увеличение  $N_0$  связано с изменением типа стопора дислокации после облучения.

Таким образом, вследствие воздействия ионизирующего 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 (радиационно преобразованные стопоры) способствуют более сильному закреплению дислокаций.

На основании анализа механизмов образования радиационных дефектов в катионной и анионной подрешетках кристаллов [4] 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 диванкции (шоттковские пары) и их комплексы.

Амплитудные зависимости внутреннего трения в исследованных кристаллах после наводороживания (в течение часа при комнатной

температуре и  $p = 0,1$  Тор, концентрация атомов водорода  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) аналогичны вышеописанным. При этом критическая амплитуда  $\epsilon_c$  смещается в сторону больших амплитуд деформации. Это связано с тем, что введение водорода (как примеси) в кристалл приводит к увеличению концентрации дефектов в примесных атмосферах на дислокациях, способствует их закреплению. Имеют место степенная зависимость  $\delta_n(\epsilon^*) \sim (\epsilon^*)^n$  и степенной вид функции распределения дислокаций по длинам с  $n = 2,2$ . Оценка энергии связи для пластически деформированных и наводороженных кристаллов марки ХЧ дает  $N_0 = 1,2$  эВ. Изменение  $\delta(\epsilon)$  после наводороживания и последующего облучения обусловлено радиационно-стимулированными диффузионными процессами, приводящими к изменению концентрации примесных дефектов (водорода) в дислокационной атмосфере и перераспределению стопоров в дислокационном ядре. В качестве таких стопоров могут выступать водород-галогенные центры типа  $(\text{HCl})_2$ -центры [4]. Коэффициент диффузии водорода вдоль дислокации больше коэффициента диффузии водорода в объеме кристалла. Поэтому было высказано предположение, что излучение стимулирует выход водорода из атмосферы в область дислокационного ядра с последующей диффузией его вдоль дислокации и выходом из кристалла.

## 2. Ионно-молекулярные кристаллы

Нами проведены экспериментальные и теоретические исследования температурных зависимостей констант упругости  $c_{ik}(T)$  монокристаллов хлората  $\text{NaClO}_3$  и бромата  $\text{NaBrO}_3$ , натрия в области температур  $77 \dots 300 \text{ К}$  с помощью резонансного метода. Объектами исследований были оптически однородные монокристаллы  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$ , выращенные из водных растворов этих химически чистых солей при комнатной ( $T = 295 \text{ К}$ ) температуре. Общее содержание примесей кальция, магния, алюминия, железа, меди в выращенных монокристаллах было менее  $10^{-2}$  моль.%. Температурные изменения констант упругости  $c_{ik}$ , отклонений от соотношения Коши  $\Delta_c = c_{12} - c_{44}$  и фактора упругой анизотропии  $A = 2c_{44}/c_{11} - c_{12}$  для исследованных монокристаллов приведены в таблице 2.

Из табл. 2 видно, что модули упругости исследованных ионно-молекулярных кристаллов монотонно убывают с ростом температуры (как и для ионных монокристаллов). Быстрее всего с температурой изменяются константы упругости  $c_{11}$  и  $c_s = (c_{11} - c_{12})/2$  по сравнению с  $c_{44}$ . В области температур  $T \leq 300$  К исследованные диэлектрики являются упруго анизотропными с  $A < 1$  и имеют соотношения между модулями Юнга и сдвига в разных кристаллографических направлениях вида  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ . Коэффициент  $\Delta_c > 0$  (или  $B = c_{44}/c_{12} < 1$ ) при любой температуре в области 77—300 К. Поэтому при теоретическом описании упругих свойств кристаллов  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  необходимо принимать во внимание нецентральные (ковалентные) взаимодействия ионов. В табл.2 также приведены экстраполированные к  $T = 0$  К значения  $c_{ik}$  и вычисленные по ним  $\Delta_c$  и  $A$ .

Таблица 2

Температурные изменения модулей упругости  $c_{ik}$  (в  $10^{10}$  Па), отклонений от соотношения Коши  $\Delta_c = c_{12} - c_{44}$  (в  $10^{10}$  Па) и фактора упругой анизотропии  $A$  монокристаллов хлората и бромата натрия

T, К	$\text{NaClO}_3$					$\text{NaBrO}_3$				
	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$\Delta_c$	$A$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$\Delta_c$	$A$
300	4,85	1,38	1,17	0,21	0,67	5,28	1,69	1,50	0,19	0,84
280	4,98	1,45	1,18	0,27	0,67	5,47	1,75	1,52	0,23	0,82
260	5,06	1,51	1,20	0,31	0,68	5,67	1,79	1,54	0,25	0,79
240	5,22	1,59	1,21	0,38	0,67	5,78	1,83	1,56	0,27	0,79
220	5,35	1,65	1,22	0,33	0,66	5,85	1,86	1,58	0,28	0,79
200	5,48	1,73	1,24	0,49	0,66	5,94	1,89	1,60	0,29	0,79
180	5,60	1,78	1,25	0,53	0,65	6,01	1,91	1,61	0,30	0,79
160	5,73	1,85	1,27	0,58	0,65	6,05	1,92	1,62	0,30	0,78
140	5,88	1,91	1,28	0,63	0,64	6,10	1,93	1,63	0,30	0,78
120	6,00	1,99	1,30	0,69	0,65	6,14	1,94	1,64	0,30	0,78
100	6,08	2,05	1,32	0,73	0,66	6,20	1,95	1,65	0,30	0,78
77	6,12	2,16	1,33	0,83	0,67	6,33	1,97	1,66	0,31	0,76
0	6,20	2,40	1,38	1,02	0,73	6,60	2,03	1,68	0,35	0,74

Для интерпретации экспериментальных зависимостей  $c_{ik}(T)$  монокристаллов  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  была выбрана модель с нецентральной взаимодействием ионов в решетке этих кристаллов (учитывались кулоновское, короткодействующие центральные и нецентральные взаимодействия ионов в двух координационных сферах). Температурные зависимости модулей упругости  $c_{ik}(T)$  для данных кристаллов могут быть представлены в виде:

$$c_{ik}(T) = c_{ik}^0 + \Delta c_{ik}^{\text{уп}}(T) + \Delta c_{ik}^{\text{кол}}(T), \quad (6)$$

где  $c_{ik}^0$  – модули упругости статической решетки;  $\Delta c_{ik}^{\text{уп}}$  и  $\Delta c_{ik}^{\text{кол}}$  – температурные коэффициенты, учитывающие соответственно влияние теплового расширения на упругую энергию деформации и колебательную часть свободной энергии кристалла. При этом  $c_{ik}^0$  и температурные коэффициенты можно выразить через гармонические ( $\alpha_1, \alpha_2, \beta$ ) и ангармонические ( $\mu, \nu, \chi$ ) силовые постоянные центрального ( $\alpha_1, \alpha_2, \mu$ ) и нецентрального ( $\beta, \nu, \chi$ ) взаимодействия ионов:

$$\left. \begin{aligned} c_{11}^0 &= c_0(1/2 \alpha_1^* + 2\alpha_2^* - 1,278s); \\ c_{12}^0 &= c_0(\alpha_2^* + 0,348s); \quad c_{44}^0 = c_0(\alpha_2^* + 0,348s + 1/4\beta^*); \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} c_{11}^{\text{уп}} &= c_1[1/2\alpha_1^* + 2\alpha_2^* + 1/2(\mu^* + 9\nu^*) + 5,695s] f(P,Q); \\ c_{12}^{\text{уп}} &= c_1(1/2\alpha_1^* - 1,371s)f(P,Q); \quad c_{44}^{\text{уп}} = c_1(\alpha_2^* + 1/4\beta^* - 1,371s)f(P,Q); \\ c_{11}^{\text{кол}} &= c_1(7\mu^* + 14\nu^* + 12\chi^* - 1,747s - P^2/4Q)/Q; \\ c_{12}^{\text{кол}} &= c_1(7\nu^* + 2\chi^* - P^2/4Q)/Q; \quad c_{44}^{\text{кол}} = 14c_1\chi^*/Q. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Здесь функция  $f(P,Q) = -P/[Q(\alpha_1^* + 3/4\alpha_2^* - 1,165s)]$ ;  $P = 5(\alpha_1^* + \alpha_2^* + 1/4\beta^*) + 2(\mu^* + 6\nu^* + 5\chi^*) + 1,165s$ ;  $Q = \alpha_1^* + \alpha_2^* + 5/8\beta^* - 1,165s$  и  $\alpha_i^* = \alpha_i/r_0c_0$ ;  $\beta^* = \beta/r_0c_0$ ;  $\mu^* = \mu/c_0$ ;  $\nu^* = \nu/c_0$ ;  $\chi^* = \chi/c_0$ ;  $c_0 = e^2/r_0^4$ ;  $c_1 = k/r_0^3$ ;  $r_0$  – расстояние между ближайшими частицами;  $k$  – постоянная Больцмана;  $s$  – параметр модели. Для определения параметров модели используются экспериментальные данные по тепловым, диэлектрическим и оптическим характеристикам кристаллов. В табл. 3 приведены параметры модели, входящие в формулы (7) и (8). Большие величины

$\alpha_1$  (по сравнению с  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ) и  $\mu$  (по сравнению с  $\nu$ ,  $\varepsilon$ ) указывают на то, что вклад центральных взаимодействий в величину модуля упругости и температурный коэффициент упругости  $a_{ik} = \Delta c_{ik}^{уп} + \Delta c_{ik}^{кол}$  определяющий. Относительные вклады нецентральных взаимодействий ионов  $|\beta^*/\alpha_1^*|$  в  $c_{ik}$  возрастают с понижением температуры (от 300 к 0 К), а вклады  $|\beta^*/\alpha_1^*|$  в  $c_{ik}$  и  $|\varepsilon^*/\mu^*|$ ,  $|\nu^*/\mu^*|$  в  $a_{ik}$  убывают при переходе от  $\text{NaClO}_3$  к  $\text{NaBrO}_3$ . На рис.6 проведено сравнение температурных зависимостей относительных величин модулей упругости  $c_{ik}(T)/c_{ik}^0$ , вычисленных с учетом всех членов (сплошные линии) и только первых двух членов (штриховые линии) в формуле (6), с экспериментальными данными (обозначенными крестиками).

Видно, что учет вклада колебательной части свободной энергии в  $c_{ik}(T)$  значительно улучшает согласие теории и эксперимента. На рис. 6 (штрих-пунктирные линии) также приведены результаты расчетов  $c_{ik}(T)$  по теории Лейбфрида - Гана [2], в которой использовалось приближение о парном центральном характере сил связи ионов в решетке. Видно, что учет нецентральных взаимодействий ионов значительно улучшает согласие теоретических и экспериментальных значений модулей упругости.

В термически стабильных кристаллах наблюдается монотонное изменение скоростей распространения упругих волн с температурой вплоть до температуры плавления  $T_{пл}$ . Однако для многих многокомпонентных диэлектриков наблюдаются фазовые переходы первого рода и "бесконечные" разрывы функций  $\nu(T)$  и  $Q^{-1}(T) = \delta(T)/\pi$ . Данные ранее проведенных исследований температурных спектров скоростей упругих волн и величин их затухания [5,6] позволили предложить классификацию структурных фазовых переходов (СФП) типа «порядок- беспорядок» по акустическим спектрам неорганических многокомпонентных диэлектриков, когда в основу классификации положено поведение скорости ультразвуковых упругих волн  $\nu(T)$  и затухания (внутреннего трения)  $Q^{-1}(T)$  в окрестности температур структурных превращений (табл.4).

Таблица 3

Параметры модели решетки кристаллов  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  (звездочкой обозначены безразмерные параметры;  $\alpha_1, \beta$  – в Н/м;  $\mu, \nu, \varkappa$  – в  $10^{11}$  Па;  $r_0$  – в  $10^{-10}$  м)

Параметры модели	Т, К	Кристаллы	
		$\text{NaClO}_3$	$\text{NaBrO}_3$
S	300	0,946	1,178
	4,2	0,986	1,153
$\alpha_1^*$	300	7,326	9,270
	4,2	9,478	10,48
$\alpha_2^*$	300	0,368	0,521
	4,2	0,832	0,677
$-\beta^*$	300	0,425	0,414
	4,2	1,972	0,728
$\alpha_1$	300	47,62	56,97
	4,2	63,68	66,72
$\alpha_2$	300	2,394	3,204
	4,2	5,731	4,307
$-\beta$	300	2,759	2,543
	4,2	13,26	4,631
$r_0$	300	3,285	3,347
$-\mu^*$	300	39,16	37,89
$-\nu^*$	300	2,401	1,013
$-\chi^*$	300	3,822	3,408
$-\mu$	300	7,748	6,956
$-\nu$	300	0,475	0,186
$-\chi$	300	0,756	0,626

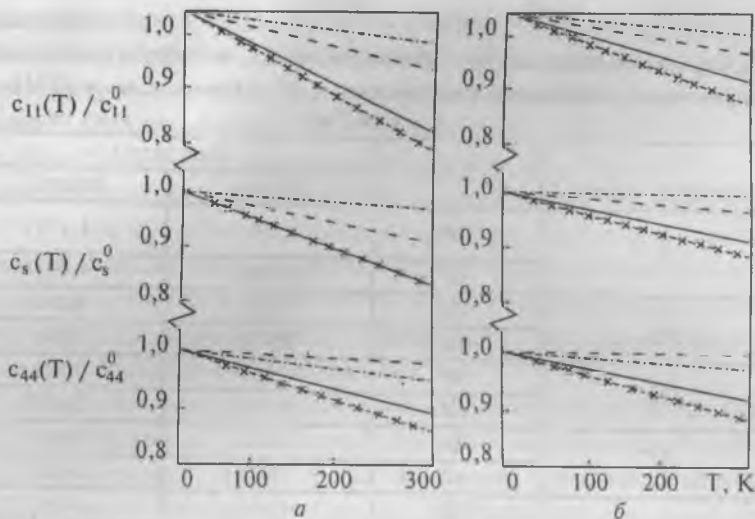


Рис. 6. Температурные зависимости относительных величин модулей упругости  $c_{ik}(T)/c_{ik}^0$  монокристаллов хлората и бромата натрия

Таблица 4

Классификация фазовых переходов по виду изменения с температурой скорости звука и внутреннего трения ( $T_c$  – температура перехода)

Вид – $v(T), Q^{-1}(T)$	Кристалл	Вид – $T_c, K$	Кристалл	Вид – $T_c, K$
	$NaNO_3$	4 – 293	$NH_4NO_3$	2 – 317; 2 – 351; 3 – 361; 1 – 399
	$RbNO_3$	1 – 588	$NaClO_4$	1 – 549
	$CsNO_3$	1 – 425	Na- $ClO_4 \cdot H_2O$	3 – 428; 3 – 501; 2 – 588
	$TlNO_3$	1 – 568; 2 – 250	$KClO_4$	2 – 573
	$AgNO_3$	2 – 462	$RbClO_4$	1 – 557
	$NaNO_3$	1 – 549	$CsClO_4$	1 – 498
	$KNO_3$	4 – <123; 2 – 401	$NH_4ClO_4$	1 – 478; 2 – 513
	$RbNO_3$	1 – 437; 3 – 493; 1 – 564	$NaClO_3$	3 – <173; 5 – 576*
	$CsNO_3$	2 – 433	$KClO_3$	4 – <243; 3 – 531
	$TlNO_3$	3 – 348; 1 – 416	$RbClO_3$	1 – 596
	$AgNO_3$	1 – 371; 3 – 463	$CsClO_3$	1 – 578

\* Точка Кюри  $NaClO_3$  за пределами твердого состояния ( $T_{пл} = 529 K$ ).

Температурные зависимости скоростей упругих волн и внутреннего трения экспериментально исследовались методом составного пьезоэлектрического вибратора на частоте  $10^5$  Гц в интервале температур 77...650 К Для группы кристаллов: азидов рубидия  $RbN_3$  (при  $T_c = 588$  К), цезия  $CsN_3$  (425 К), нитратов натрия  $NaNO_3$  (549 К), рубидия  $RbNO_3$  (437 К, 564 К), серебра  $AgNO_3$  (371 К), перхлоратов натрия  $NaClO_4$  (549 К), рубидия  $RbClO_4$  (557 К), цезия  $CsClO_4$  (498 К), хлоратов рубидия  $RbClO_3$  (596 К), цезия  $CsClO_3$  (578 К) наблюдаются фазовые переходы первого рода и «бесконечные» разрывы функций  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  – кривая 1 (табл.4). Для кристаллов азида серебра  $AgN_3$  ( $T_c = 462$  К), нитратов калия  $KNO_3$  (401 К), цезия  $CsNO_3$  (433 К), перхлората калия  $KClO_4$  (573 К) имеет место монотонное уменьшение  $v$  (возрастание  $Q^{-1}$ ) с ростом температуры и при  $T = T_c$  на кривой  $v(T)$  наблюдается ступенчатое уменьшение скорости ультразвуковых волн, а на кривой  $Q^{-1}(T)$  – пик внутреннего трения конечной высоты (кривая 2 в табл. 4).

Для этой группы кристаллов имеют место плавные (изотермические) фазовые переходы первого рода. Для кристаллов нитратов рубидия  $RbNO_3$  (493 К), таллия  $TlNO_3$  (348 К), серебра  $AgNO_3$  (463 К), хлоратов натрия  $NaClO_3$  (173 К), калия  $KClO_3$  (531 К) наблюдается монотонное уменьшение скорости упругих волн с температурой (в области  $T < T_c$ ), затем возрастание  $v$  (в области  $T > T_c$ ) и при  $T = T_c$  – разрыв на кривой  $v(T)$ , а на кривой  $Q^{-1}(T)$  наблюдаются два максимума. При переходе через точку  $T = T_c$  наблюдается инверсия знака температурного коэффициента скорости ультразвука (кривая 3 – табл.4). Такой характер зависимостей  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  при  $T = T_c$  позволяет говорить об аномальном фазовом переходе первого рода. Для кристаллов азиды натрия  $NaN_3$  (при  $T_c = 293$  К), нитрата калия  $KNO_3$  (123 К), хлората калия  $KClO_3$  (243 К) имеет место монотонное изменение  $v(T)$  с инверсией знака температурного коэффициента скорости при  $T_c$ , а для  $Q^{-1}(T)$  при  $T_c$  имеет место бесконечный пик внутреннего трения (кривая 4 – табл.4). Для этих кристаллов наблюдаются размытые фазовые переходы и фазовые переходы второго рода. Для группы кристаллов (например, хлоратов натрия  $NaClO_3$  и калия  $KClO_3$ ) зависимости  $v(T)$  в области  $T < T_c$  описываются двумя прямыми линиями разного наклона, причем в точке излома  $v(T)$  наблюдается пик внутреннего трения конечной высоты

(кривая 5 – табл. 4). Для этой группы кристаллов фазовые переходы происходят без изменения симметрии кристаллической решетки.

### 3. Керамические диэлектрики

Современные керамические материалы находят широкое применение в электрической промышленности и атомной энергетике и могут быть использованы в акустоэлектронных устройствах. Использование керамических диэлектриков в устройствах, работающих на растяжение - сжатие и кручение, вызывает необходимость изучения их модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$  из кручения. Нами были проведены экспериментальные исследования изменений акустических (скоростей упругих волн продольного  $v_l$  и крутильного  $v_t$  типов) и упругих (модулей Юнга  $E$  и сдвига  $G$ ) свойств используемых в промышленности и атомной энергетике керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ в интервале температур 100 - 300 К с помощью резонансного метода составного вибратора (резонансные частоты пьезопреобразователей при измерении скоростей  $v_l$  и  $v_t$  были соответственно равны 100 кГц и 75 кГц). Основной кристаллической фазой высокоглиноземистой марок МК, ГБ-7 и муллитокорундовой марки УФ-46 керамики является корунд (МК ~ 99%, ГБ-7 ~ 91-92 % и УФ-46 ~ 70%; средний размер сечений зерен ~ 3-6 мкм). Стеклофаза (алюмосиликатная, форма выделений – в виде тонких прожилок шириной ~ 1 мкм) составляет соответственно ~ 1 %, ~ 8-9 %, ~ 30 %. Близкие по химическому составу стеатитовые керамические материалы марок СК-1 и СНЦ имеют кристаллофазу  $MgO-SiO_2$  (~ 60-65 %, размер зерен 3-6 мкм) и стеклофазу – алюмосиликатную (~ 35-40 %, форма выделений – в виде тонких прожилок шириной ~ 1 мкм) [7].

В табл. 5 приведены температурные изменения скоростей упругих волн и модулей упругости керамических диэлектриков в интервале температур 100 - 300 К. Видно, что у всех керамических материалов скорости упругих волн монотонно изменяются с изменением температуры. Отсутствие экстремумов на температурных зависимостях  $v_l$  и  $v_t$  свидетельствует о том, что изученные материалы не испытывают полиморфных превращений в данном интервале температур.

Таблица 5

Температурные изменения скоростей распространения продольной  $v_l$  (м/с), поперечных  $v_t$  (м/с) упругих волн, модулей Юнга  $E$  (ГПа) и сдвига  $G$  (ГПа) керамических диэлектриков

Т, К	МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
	$v_l$	$v_t$	$v_l$	$v_t$	$v_l$	$v_t$	$v_l$	$v_t$	$v_l$	$v_t$
100	9956	5947	9506	5575	7732	4545	6208	3618	6282	3651
140	9949	5943	9499	5570	7729	4538	6198	3608	6270	3643
180	9930	5930	9484	5560	7722	4530	6187	3600	6255	3632
220	9911	5906	9467	5543	7714	4517	6176	3593	6240	3619
260	9891	5889	9449	5521	7706	4500	6167	3579	6228	3609
300	9882	5880	9441	5516	7702	4488	6157	3570	6222	3596
Т, К	МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
	E	G	E	G	E	G	E	G	E	G
100	379,8	160,9	345,1	141,3	205,2	84,1	120,8	48,1	119,6	48,4
140	378,5	160,7	344,4	140,9	204,3	83,9	119,1	47,4	118,4	47,7
180	377,0	160,1	343,1	140,4	203,8	83,6	117,5	47,3	117,8	47,4
220	375,6	158,8	341,8	139,5	203,0	83,1	116,8	47,2	117,2	47,0
260	374,2	157,9	340,6	138,8	202,1	82,5	115,9	46,8	116,3	46,8
300	373,4	157,5	339,7	138,3	201,7	82,1	115,2	46,4	115,3	46,4

Величины скоростей возрастают с понижением температуры и с увеличением содержания кристаллической фазы в керамике. При этом быстрота изменения скоростей распространения упругих волн с температурой тем выше, чем больше содержание кристаллофазы в диэлектрике. Для близких по химическому и фазовому составу стеатитовых керамических диэлектриков марок СК-1 и СНЦ оказываются близкими по величине скорости упругих волн. Уровень затухания ультразвуковых волн уменьшается с понижением температуры и логарифмический декремент затухания  $\delta$  (оцененный на частоте 100 кГц) в области температур 100...300 К лежит в пределах  $(2,0...4,5) \cdot 10^{-4}$  для керамики марки МК;  $(3,0...4,5) \cdot 10^{-4}$  – марки ГБ - 7;  $(4,2...5,0) \cdot 10^{-4}$  – марки УФ - 46 и  $(2...5) \cdot 10^{-4}$  – марки СК-1 и СНЦ.

Как видно из табл.5, с повышением температуры значения модулей Юнга и сдвига для всех исследованных керамик монотонно убы-

вают. Такой характер изменения упругих модулей указывает на ослабление сил связи между структурными частицами диэлектрика. Отсутствие экстремумов на температурных зависимостях  $E(T)$  и  $G(T)$  также свидетельствуют о том, что данные диэлектрики не испытывают полиморфных превращений в интервале 100...300 К и это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [7]. Сопоставление результатов измерений модулей Юнга и сдвига для керамики с ее фазовым составом позволяет сделать вывод о том, что значения этих модулей упругости и скорости их изменения с температурой тем выше, чем больше содержание кристаллофазы в материале. Поскольку стеатитовые керамические диэлектрики близки по химическому и фазовому составу, то сравнимы по величине и их модули упругости. Однако численные значения  $E$  и  $G$  стеатитовой керамики примерно в три раза меньше соответствующих значений модулей Юнга и сдвига высокоглиноземистой и в два раза меньше, чем у муллито-корундовой керамики. Коэффициенты Пуассона  $\nu = E/2G - 1$  лежат в пределах 0,2 - 0,3 и незначительно изменяются с температурой и составом керамики.

Анализ экспериментальных данных показал, что температурные зависимости модулей Юнга и сдвига для всех исследованных керамических диэлектриков близки к линейным (рис. 7). Это позволяет описать зависимости  $E(T)$  и  $G(T)$  в виде уравнений

$$E(T) = E_0 - \alpha_E \cdot T; \quad G(T) = G_0 - \alpha_G \cdot T. \quad (9)$$

Значения коэффициентов этих уравнений  $E_0$ ,  $G_0$  (модули упругости при  $T = 0\text{K}$ ) и  $\alpha_E$ ,  $\alpha_G$  температурные коэффициенты модулей упругости), полученные по методу наименьших квадратов (при среднеквадратичном отклонении  $\pm 2\%$ ), приведены в табл. 6.

С повышением процентного содержания кристаллофазы в высокоглиноземистой и муллито-корундовой керамике значения модулей упругости и их температурных коэффициентов увеличиваются. Уравнения вида (9) позволяют оценивать величины модулей Юнга и сдвига в интервале температур 4,2...100 К.

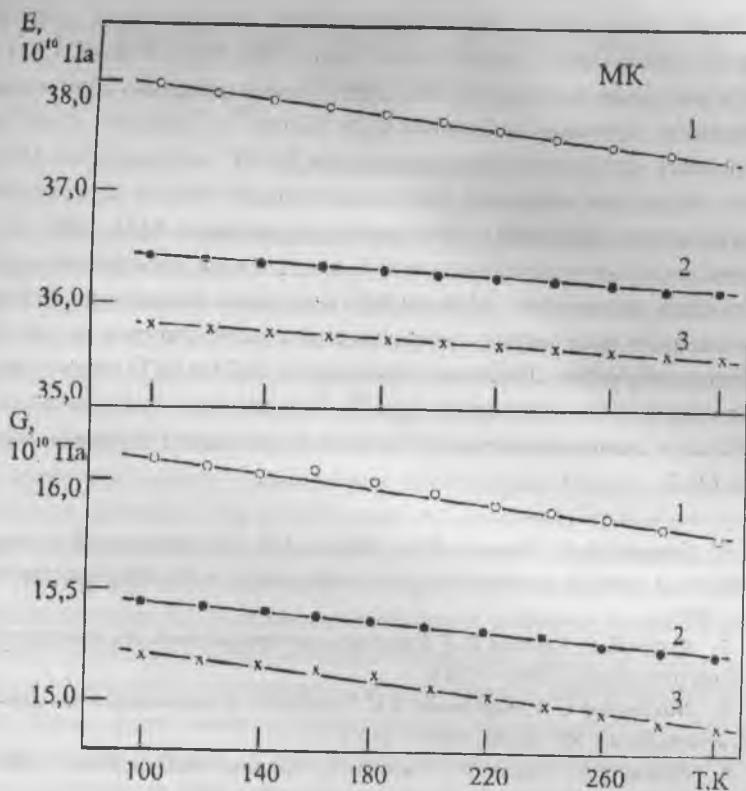


Рис. 7. Температурные изменения модулей Юнга и сдвига необлученной (1) и облученной нейтронами (2 - флюенс нейтронов  $\Phi = 1,2 \cdot 10^{19}$  нейтрон/м<sup>2</sup> и  $\Phi = 1,73 \cdot 10^{22}$  нейтрон/м<sup>2</sup>) керамики марки МК

Таблица 6  
Коэффициенты уравнений температурных изменений модулей упругости керамических диэлектриков разных марок

Коэффициент	МК	ГБ-7	УФ-46	СК-1	СНЦ
$E_0$ , ГПа	383,2	348,2	206,9	124,3	121,2
$\alpha_E \cdot 10^4$ Па/К	34,09	28,64	17,95	29,54	19,09
$G_0$ , ГПа	163,3	143,1	85,4	48,7	49,1
$\alpha_G \cdot 10^4$ Па/К	19,77	16,14	10,76	7,27	9,22

Были проведены экспериментальных исследований упругих свойств керамических диэлектриков марок МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ в интервале температур 100...300 К, предварительно облученных нейтронами (флюенсы 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  $2,0 \cdot 10^{17} \text{ нейтрон/м}^2 \cdot \text{с}$ ). Облучение нейтронами оказывает наименьшее воздействие на акустические характеристики керамики с небольшим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (МК, ГБ-7) и приводит к уменьшению величин  $v_1$  и  $v_2$  для всех исследованных керамических материалов. Модули Юнга и сдвига облученных нейтронами керамик всех марок уменьшаются с температурой и ростом флюенса нейтронов. Линейные зависимости  $E(T)$  и  $G(T)$  имеют место и для облученных материалов (рис.7). Наименьшие изменения модулей Юнга и сдвига вследствие облучения испытывают керамики марок МК и ГБ-7.

1. Ботаки А.А., Ульянов В.Л., Шарко А.В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. – М.: Машиностроение, 1983. – 80 с.
2. Кучин В.А., Ульянов В.Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 136 с.
3. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.
4. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. – 268 с.
5. Беломестных В.Н., Ботаки А.А., Ульянов В.Л. Температурные спектры скорости и затухания ультразвуковых волн в неорганических нитратах//Труды V Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. Т.2. – Александров: Изд-е ВНИИСИМС, 2001. – С.137 – 161.
6. Беломестных В.Н., Ботаки А.А., Ульянов В.Л., Медовой А.И. Температурные спектры скорости и затухания ультразвуковых волн в неорганических азидатлах//Труды V Международной конференции “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. Т.2. – Александров: Изд-е ВНИИСИМС, 2001. – С.169 – 183.
7. Костюков Н.С., Муминов М.И., Ким Ген Чан. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. – Ташкент: Фан, 1996. – 160 с.

# КОЛЕБАТЕЛЬНО-ДИФFUЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕНИЯ

*В.Х. Козловский*

Плавление – скачкообразное изменение состояния и структуры от твердой упорядоченной к текучей неупорядоченной, происходящее при определенных значениях температуры и давления. Согласно Я.И.Френкелю /1/, основу этого процесса составляет массовый переход атомов из положений в узлах кристаллической решетки в междуузлия, то есть массовое образование дефектов структуры. Образование одиночного дефекта является случайным процессом, вероятность которого монотонно растет с повышением температуры. Почему тогда плавление не протекает как размягчение, то есть как постепенное уменьшение твердости и возрастание текучести, как это происходит в твердых неупорядоченных структурах (стеклах)? Согласно представлениям П.П. Кобеко /2/, образование одиночных дефектов вообще маловероятно, особенно в упорядоченных структурах, дефекты преимущественно образуются коллективно группой близко расположенных атомов. Такая группа может рассматриваться как фрагмент жесткой кристаллической решетки, в отношении которой расчет на основе динамической теории /3/ показывает скачкообразное изменение состояния при изменении температуры. В этом существенное отличие поведения фрагмента решетки от поведения одиночных атомов, в отношении которого расчет показывает плавное изменение состояния объекта при изменении температуры /4/. Мы рассмотрим процесс плавления, основываясь на расчете поведения фрагмента жесткой кристаллической решетки, используя динамическую методику /5/.

Представление о плавлении как динамическом процессе, в котором участвует жесткая решетка, является основой модели плавления В.Браунбека /6/, согласно которой жесткая решетка совершает колебания в периодическом потенциальном поле, описываемом синусоидальной функцией координаты. При повышении температуры решетка скачкообразно преодолевает потенциальные барьеры, что соответству-

ет, как может казаться, плавлению. Однако, учитывая соображения Я.И. Френкеля об ориентационном плавлении и испарении /1/, отмеченный феномен в большей мере соответствует последнему. Я.И.Френкелем также была предложена модель плавления – трехатомная, где рассмотрено изменение в расположении атомов при изменении длины модели при нулевой температуре /1/, однако такая модель не соответствует представлениям о механизме плавления как массового образования дефектов структуры, так как не допускает выхода атома из ячейки. Эта модель оказалась подходящей для описания фазового перехода в сегнетоэлектрике, происходящем при изменении температуры и длины, и в этом плане предпринималось её детальное рассмотрение /7/.

Теория плавления, основанная на рассмотрении динамики кристаллической решетки, развита в работе М.Борна /8/. Основная предпосылка теории основана на соображении, что, в отличие от твердых тел, жидкости не обладают сдвиговой упругостью. Поэтому, если упругие модули твердого тела зависят от температуры, что обусловлено ангармоническими добавками к потенциальной энергии решетки, то температура исчезновения модуля сдвига может рассматриваться как температура плавления. Однако, Я.И.Френкель подчеркнул /1/, что жидкости обладают сдвиговой упругостью, но она маскируется текучестью и не проявляется в условиях длительных воздействий. Текучесть обусловлена медленными блужданиями атомов, ушедших из своих регулярных положений в узлах решетки, так что и с этой точки зрения анализ механизма плавления заключается в рассмотрении переходов атомов из регулярных положений в иррегулярные.

Механизм, аналогичный плавлению, проявляется в феномене супер ионной проводимости – плавлении некоторых подрешеток кристалла и возникновении жидкости внутри кристаллической структуры /9-10/, так что настоящее рассмотрение относится и к этому феномену.

### **§1. Динамика перехода из положения в узле на ближайшее междуузлие**

Потенциальные ямы рассматриваемого атома в узле решетки и в

междуузлии различаются по глубине и по величине модуля упругой связи. Принимая кубическую симметрию потенциального поля, записываем потенциальную энергию как функцию координат атома  $x, y, z$

$$U = U_0 + \frac{1}{2} K_0 (x^2 + y^2 + z^2) \quad (1)$$

Потенциальная энергия в междуузлии будет характеризоваться другими константами  $U_1, K_1$ . Следуя динамической процедуре [5], координаты представим в виде

$$\begin{aligned} x(t) &= u_{x1}\theta_1(t) + u_{x2}\theta_2(t) + u_{x3}\theta_3(t) \\ y(t) &= u_{y1}\theta_1(t) + u_{y2}\theta_2(t) + u_{y3}\theta_3(t) \\ z(t) &= u_{z1}\theta_1(t) + u_{z2}\theta_2(t) + u_{z3}\theta_3(t) \end{aligned} \quad (2)$$

Средние значения их квадратов

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= u_{x1}^2 + u_{x2}^2 + u_{x3}^2 = u_x^2 \\ \bar{y}^2 &= u_{y1}^2 + u_{y2}^2 + u_{y3}^2 = u_y^2 \\ \bar{z}^2 &= u_{z1}^2 + u_{z2}^2 + u_{z3}^2 = u_z^2 \end{aligned} \quad (3)$$

и потенциальной энергии

$$\bar{U} = U_0 + \frac{1}{2} K_0 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \quad (4)$$

Для расчета энтропии определяем из (2) скалярные произведения колебательных векторов

$$\overrightarrow{x(t)y(t)} = u_{x1}u_{y1} + u_{x2}u_{y2} + u_{x3}u_{y3} = u_x u_y \quad (5)$$

При гармонических колебаниях левая часть выражается через синус разности фаз, которая в условиях теплового движения беспорядочно меняется, так что значение (5) нулевое. К тому же результату приводит статистическое распределение, так что

$$\overrightarrow{u_x u_y} = \overrightarrow{u_x u_z} = \overrightarrow{u_y u_z} = 0 \quad (6)$$

Энтропия при выполнении равенств (6) выражается через длины колебательных векторов

$$S = \frac{k}{2} \ln(u_x^2 u_y^2 u_z^2) \quad (7)$$

а свободная энергия имеет представление

$$F_0 = U_0 + \frac{1}{2} K_0 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) - \frac{kT}{2} \ln(u_x^2 u_y^2 u_z^2) \quad (8)$$

Условие минимума приводит к уравнениям состояния

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u_x} = K_0 u_x - \frac{kT}{u_x} = 0; & \quad \frac{\partial F}{\partial u_y} = K_0 u_y - \frac{kT}{u_y} = 0; \\ \frac{\partial F}{\partial u_z} = K_0 u_z - \frac{kT}{u_z} = 0 & \quad (9) \end{aligned}$$

из которых находится

$$u_x^2 = u_y^2 = u_z^2 = \frac{kT}{K_0} \quad (10)$$

Подставляя (10) в (8), находим значение свободной энергии в узле

$$F_0 = U_0 + \frac{3}{2} kT - \frac{3}{2} kT \ln \frac{kT}{K_0} \quad (11)$$

Аналогично выражается свободная энергия атома в междуузлии

$$F_1 = U_1 + \frac{3}{2} kT - \frac{3}{2} kT \ln \frac{kT}{K_1} \quad (12)$$

Их разность

$$F_1 - F_0 = U_1 - U_0 + \frac{3}{2} kT \ln \frac{K_1}{K_0} \quad (13)$$

как функция температуры для значений  $U_1 > U_0$ ,  $K_1 < K_0$  показана на рис. 1.

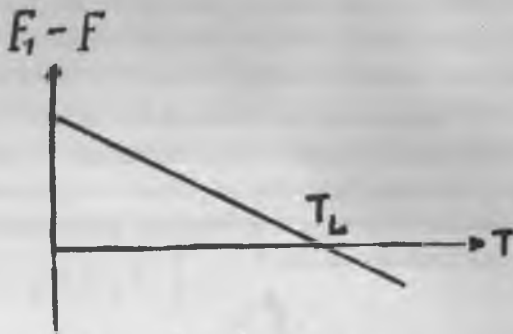


Рис. 1. Температурная зависимость разности динамических свободных энергий твердой и жидкой фаз

Равновесию фаз соответствует равенство свободных энергий, откуда определяется температура сосуществования фаз

$$kT_L = \frac{2}{3} \frac{U_1 - U_0}{\ln \frac{K_0}{K_1}} \quad (14)$$

Далее, используя модель структуры, следует показать, что потенциальная энергия атома в иррегулярном положении больше, чем в регулярном, а его связь с иррегулярным положением слабее, чем с регулярным. Существенное влияние на плавление оказывают сжимающие и растягивающие усилия, от которых зависит размер элементарной ячейки. Эти вопросы рассматриваются ниже.

## §2. Потенциальная энергия атома в регулярной ячейке

Рассматривается кубическая ячейка, в вершинах которой находятся атомы одного сорта, а в центре – другого. Такая модель допускает суперионную проводимость, а модель с атомами одного сорта только обычное плавление. Силу взаимодействия между атомом в вершине и атомом в центре полагаем отталкивательной, следующей обратной степенной зависимости от расстояния между атомами  $r$  с энергией

взаимодействия вида

$$U_{12} = \frac{\lambda_{12}}{r^n} \quad (15)$$

В работе [11] взаимодействие ближайших атомов рассматривалось как только отталкивательное. Начало координат помещаем в центре ячейки, а оси направим параллельно ребрам и определяем энергию атома, сместившегося из центра в положение, характеризуемое координатами  $x, y, z$ , как показано на рис.2.

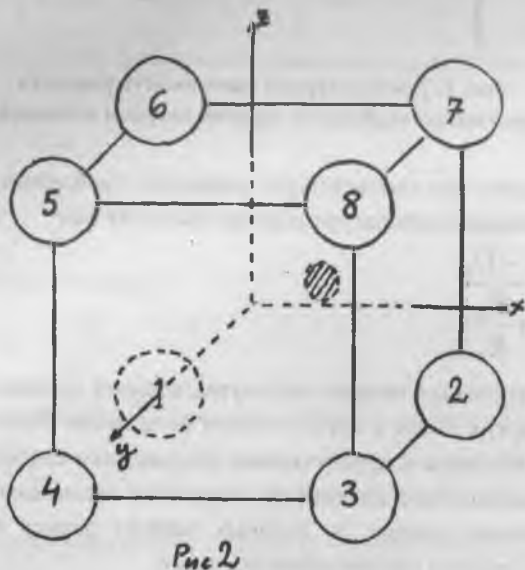


Рис. 2. Элементарная ячейка со сместившимся центральным атомом

Атомы в вершинах пронумерованы, длину ребра куба обозначаем  $l$ . Проекция на координатные оси расстояния от атома 1 до расположенного в области центра имеют значения

$$\frac{1}{2}l + x, \quad \frac{1}{2}l + y, \quad \frac{1}{2}l + z \quad (16)$$

Проекция расстояния до других атомов отличаются от (16) зна-

ками координат, так что в этих расстояниях встречаются три набора с двумя положительными знаками и одним отрицательным, три набора с двумя отрицательными и одним положительным, один набор со всеми положительными знаками и один со всеми отрицательными. Расстояние от первого атома до расположенного в области центра

$$r_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} l \left( 1 + \frac{4}{3} p + \frac{4}{3} q^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad p = \frac{x+y+z}{l}, \quad q^2 = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{l^2} \quad (17)$$

С точностью до квадратичных по координатам членов

$$\frac{1}{r_1^n} = \left( \frac{2}{l\sqrt{3}} \right)^n \left[ 1 - \frac{2n}{3} p + \frac{2}{9} \{ n(n+2)p^2 - 3nq^2 \} \right] \quad (18)$$

При суммировании по всем атомам в вершинах куба, учитывая

$$\sum 1 = 8, \quad \sum p = 0, \quad \sum p^2 = 8q^2 \quad \sum q^2 = 8q^2 \quad (19)$$

находим

$$\sum \frac{1}{r^n} = 8 \left( \frac{2}{l\sqrt{3}} \right)^n \left\{ 1 + \frac{2}{9} n(n-1)q^2 \right\} \quad (20)$$

Следовательно

$$U_0 = \frac{2^{n+3}}{3^{\frac{n}{2}} l^n} \lambda_{12}, \quad K_0 = \frac{2^{n+5} n(n-1)}{3^{\frac{n+4}{2}} l^{n+2}} \lambda_{12} \quad (21)$$

### §3. Потенциальная энергия и коэффициент упругой связи атома в междуузлии

Согласно традиционной модели иррегулярной ячейки, атом, перешедший из смежной ячейки, размещается в междуузлии регулярной ячейки, вступая в тесное взаимодействие с центральным атомом этой ячейки. В отличие от регулярного атома, внедрившийся атом не зани-

мает определенного положения (не расположен в узле), а может занимать разнообразные места, представляет беспорядок, поэтому представим его размазанным по ячейке с постоянной плотностью. Поскольку сила отталкивания быстро убывает с увеличением расстояния, то вариация формы распределения не внесет существенных изменений в энергию взаимодействия с центральным атомом и можно принять однородное распределение по объему равновеликого с ячейкой шара радиуса

$$a = l^3 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \quad (22)$$

Энергию взаимодействия шара с атомами в вершинах кубической ячейки примем такой же, как если бы внедрившийся атом располагался в центре ячейки, тогда энергия взаимодействия шара с центральным атомом ячейки представит превышение энергии иррегулярного атома над его первоначальной энергией, либо же превышение энергии регулярного в этой ячейке атома над его первоначальной энергией. Для расчета этой энергии вводим сферическую систему координат с центром размещенным в центре ячейки, константу отталкивания  $\lambda_{11}$  обоих односортовых атомов полагаем распределенной с объемной плотностью  $\lambda_{11}/l^3$ . Искомое превышение энергии представится интегралом

$$U_1 - U_0 = \frac{\lambda_{11}}{l^3} \int_{2\sigma}^{\infty} \frac{R^2}{R^n} dR \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (23)$$

Ввиду быстрого убывания энергии отталкивания с расстоянием, верхний предел интегрирования по радиусу может быть положен равным бесконечности, а нижний предел полагается равным удвоенному радиусу атома. Этим учитывается реальная неоднородность распределения, обусловленная невозможностью совмещения атомов в одной точке. Результат расчета

$$U_1 - U_0 = \frac{4\pi\lambda_{11}}{(n-3)(2\sigma)^{n-3}l^3} \quad (24)$$

Для определения дополнительного вклада в коэффициент упруго-

сти иррегулярного атома (шара), обусловленного присутствием регулярного атома в центре ячейки, либо же изменение коэффициента упругой связи регулярного в данной ячейке атома над первоначальным значением коэффициента упругости, следует определить силу, действующую на шар со стороны регулярного атома, если центр шара смещен относительно центра ячейки на некоторое расстояние  $\zeta$  по оси  $z$ . Перенеся начало координат в центр шара, и изменив направление оси  $z$  на противоположное – новая ось  $\zeta$ , определим силу, действующую на атом в центре ячейки, имеющего в новой системе координату  $\zeta$  (рис.3). Описываем вокруг атома, как из центра новый шар того же радиуса, что и первоначальный, и так же заполняем его, как и исходный (рис.3).

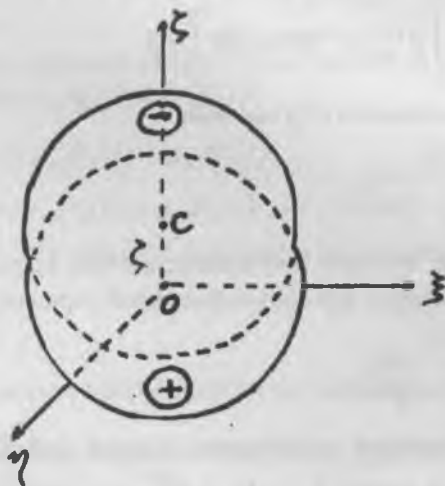


Рис. 3. К расчету силы отталкивания атомов

Между поверхностями обеих шаров образованы лунки, и чтобы от нового шара придти к первоначальному следует устранить вещество лунки со стороны положительных значений координаты  $\zeta$  (вести

вещество с отрицательной константой отталкивания) и ввести вещество в пустую лунку со стороны отрицательных значений координаты  $\zeta$ . Тогда сила, действующая со стороны исходного шара на атом, представится как сила со стороны нового шара, которая равна нулю, и силы со стороны двух лунок. Подобная процедура расчета используется для определения поля электрически поляризованного шара в его центре. Отличие состоит в выражении силы отталкивания, которое здесь имеет общий вид

$$F = \frac{n\lambda}{r^n} \quad (25)$$

Компонента силы вдоль оси  $\zeta$  от обеих лунок представится выражением

$$F_\zeta = \frac{2n\lambda_{11}}{l^3 a^{n+1}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} a^2 \zeta \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (26)$$

С использованием (22) находим

$$F_\zeta = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{n+2}{3}} \frac{n\lambda_{11}}{l^{n+2}} \zeta \quad (27)$$

Учитывая, что сила выталкивает атом из шара, коэффициент упругой связи в данном явлении принимается отрицательным

$$K^* = -\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{n+2}{3}} \frac{n\lambda_{11}}{l^{n+2}} \quad (28)$$

Результирующий коэффициент упругой связи атома в иррегулярной ячейке есть сумма  $K_1 = K_0 + K^*$ , отношение которой к коэффициенту упругой связи регулярного атома согласно (21) не зависит от размеров ячейки, так что зависимость температуры плавления (14) от размеров ячейки определяется только превышением энергии нерегулярного атома над энергией регулярного, которое, как показывает (24), убывает с ростом длины ребра куба. Таким образом, всестороннее рас-

тяжение понижает температуру плавления, и если она понизится до температуры окружающей среды, то произойдет плавление под влиянием растяжения, как это представлялось соображениями Я.И.Френкеля.

#### §4. Влияние приложенного электрического поля на температуру плавления

Наложение поля на кристалл приводит к появлению действующей на атом, если он несет электрический заряд, постоянной силы, которую обозначаем вектором  $\vec{f}$  с компонентами  $f_x, f_y, f_z$ . Потенциальная энергия иона представится выражением

$$U = U_0 + \frac{1}{2} K_0 (x^2 + y^2 + z^2) - f_x x - f_y y - f_z z \quad (29)$$

Координаты как функции времени представляются в виде

$$\begin{aligned} x &= s_x + u_{x1}\theta_1(t) + u_{x2}\theta_2(t) + u_{x3}\theta_3(t) \\ y &= s_y + u_{y1}\theta_1(t) + u_{y2}\theta_2(t) + u_{y3}\theta_3(t) \\ z &= s_z + u_{z1}\theta_1(t) + u_{z2}\theta_2(t) + u_{z3}\theta_3(t) \end{aligned} \quad (30)$$

Процедура расчета приводит к выражению свободной энергии

$$F = U_0 + \frac{1}{2} K_0 (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 + u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) - f_x s_x - f_y s_y - f_z s_z - \frac{kT}{2} \ln(u_x^2 u_y^2 u_z^2) \quad (31)$$

Из условия минимума определяются значения переменных

$$s_x = \frac{f_x}{K_0}, \quad s_y = \frac{f_y}{K_0}, \quad s_z = \frac{f_z}{K_0} \quad u_x^2 = u_y^2 = u_z^2 = \frac{kT}{K_0} \quad (32)$$

и величина свободной энергии

$$F_0 = U_0 - \frac{f^2}{2K_0} + \frac{3}{2} kT - \frac{3}{2} kT \ln \frac{kT}{K_0} \quad (33)$$

Для иррегулярной ячейки

$$F_1 = U_1 - \frac{f^2}{2K_1} - fl + \frac{3}{2}kT - \frac{3}{2}kT \ln \frac{kT}{K_1} \quad (34)$$

Их разность

$$F_1 - F_0 = U_1 - U_0 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_0} \right) f^2 - fl - \frac{3}{2}kT \ln \frac{K_0}{K_1} \quad (35)$$

имеет графическое представление, показанное на рис.1, с уменьшенной абсциссой точки пересечения

$$kT_L = \frac{2}{3} \frac{U_1 - U_0 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_0} \right) f^2 - fl}{\ln \frac{K_0}{K_1}} \quad (36)$$

Если температура плавления под действием поля опустится ниже температуры окружающей среды, то произойдет расплавление кристалла полем, именуемое электростатическим пробоем /12/.

### §5. Численная оценка величины температуры плавления

Для числовых оценок температуры плавления по формуле (14) полагаем  $n=12$  и по (21) находим

$$K_0 = 2,5 \cdot 10^3 \frac{\lambda_{12}}{l^{14}} \quad (37)$$

Далее, из (28)

$$K^* = -10^4 \frac{\lambda_{11}}{l^{14}} \quad (38)$$

Результирующий упругий коэффициент иррегулярной ячейки

$$K_1 = 2,5 \cdot 10^3 \frac{\lambda_{12} - 4\lambda_{11}}{l^{14}} \quad (39)$$

Превышение энергии иррегулярного атома относительно энергии регулярного согласно (24)

$$\Delta U = 3 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda_{11}}{\sigma^9 l^3} \quad (40)$$

Формула (14) получает выражение

$$kT_L = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda_{11}}{\sigma^9 l^3 \ln \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{12} - 4\lambda_{11}}} \quad (41)$$

Принимаем  $\sigma = 10^{-8}$  см,  $l = 4 \cdot 10^{-8}$  см, логарифм полагается равным единице, а константу отталкивания полагает равной  $\lambda_{11} = 4 \cdot 10^{-106}$  в системе единиц СГС согласно таблице /13/. Для искомой температуры находится значение  $70^\circ\text{K}$ , которое сопоставимо с температурой супер ионного превращения в йодистом серебре. Однако плавление решетки, построенной из атомов одного сорта, не может реализоваться вследствие значительного отталкивания от центрального атома, не позволяющего реализоваться иррегулярной ячейке. Все же её реализация может оказаться возможной, о чем свидетельствует ряд причин, наличие которых уменьшает отталкивание. Первое – внедрение атома приводит к увеличению размера ячейки, например, если в линейной цепочке четырех одинаковых атомов первый и последний закрепить, то расстояние между вторым и третьим составит треть длины цепочки. Если ввести четвертый атом, то расстояние между крайними незакрепленными составит половину длины цепочки, то-есть возрастет на 20%. Увеличение длины ребра ячейки на эту величину приведет к уменьшению силы отталкивания в четыре раза, и она сравняется с возвращающей силой. Второе – при внедрении атома в ячейку её центральный атом покинет центральное расположение, что приведет к увеличению расстояния между этими атомами и ослаблению силы отталкивания. Третье – плотность материала внедрившегося атома неоднородна по ячейке - сила отталкивания приведет к уменьшению плотности материала вблизи центра отталкивания и вместе с тем силы отталкивания. Можно еще заметить, что при иной геометрии коэффициент упругой связи может оказаться более значительным. Например, если атом в центре ячейки взаимодействует с атомами в центрах гра-

ней, то коэффициент упругой связи представляется формулой

$$K_0 = \frac{2^{n+3} n(n-1)}{l^{n+2}} \bar{\lambda} \quad (42)$$

которая приводит к значительно возросшим значениям коэффициента упругой связи вследствие сокращения расстояний между атомами.

Оценим теперь степень влияния поля на температуру плавления, представляемое, согласно (36), добавкой

$$\Delta(kT_L) = -\frac{2}{3 \ln \left( \frac{K_0}{K_1} \right)} \left( \frac{K_0 - K_1}{2K_0 K_1} f^2 + fl \right) \quad (43)$$

Полагаем

$$\frac{K_0}{K_1} = p \quad (44)$$

где  $p > 1$  (далее полагаем  $p=3$ ) и переписываем (43), учитывая (44)

$$\Delta(kT_L) = -\frac{2}{3 \ln p} \left( \frac{p-1}{2K_0} f^2 + fl \right) \quad (45)$$

Полагаем, что на ион действует приложенное поле, что справедливо приближенно, заряд иона принимаем равным электронному  $q=5.10^{-10}$  СГСЭ, находим по (37) коэффициент упругой связи

$$K_0 = 40 \frac{\text{дин}}{\text{см}}, \text{ и при напряженности } 3 \text{ СГСЭ } (\approx 1000 \frac{\text{в}}{\text{см}}) \text{ получаем}$$

$\Delta T_L = -0,4^\circ$ . Если напряженность составляет 3000 СГСЭ, то

$\Delta T_L = -800^\circ$ , то есть температура плавления может опуститься ниже температуры окружающей среды, что означает пробой.

### §6. Замечание к выводу уравнения состояния твердого тела из теоремы вириала

Сформулированная Клаузиусом теорема вириала имеет выражение /14/

$$\overline{\sum m_i v_i^2} + \overline{\sum r_{ik} f_{ik}} + \overline{\sum \vec{r}_i \vec{F}_i} = 0 \quad (46)$$

Здесь  $r_{ik}$  - расстояние между атомами  $i, k$ ; далее  $f_{ik}$  - величина действующей между ними силы;  $\vec{F}_i$  - сила, приложенная к атому на

поверхности;  $\vec{r}_i$  - радиус-вектор атома. Для однородного давления  $p$  последнее слагаемое имеет значение  $-3pV$ . В идеальном газе атомы полагаются точечными, поэтому вириал сил отталкивания при соударениях нулевой, так что из теоремы вириала непосредственно следует уравнение состояния идеального газа. Оно показывает, что при отсутствии теплового движения объем идеального газа, находящегося под давлением, нулевой - идеальный газ не имеет собственного объема. Твердое тело имеет собственный объем и конфигурацию, определяемую радиус-векторами атомов  $\vec{r}_i^0$ . Уравнение вириала при отсутствии теплового движения принимает вид

$$\sum r_{ik}^0 f(r_{ik}^0) + \sum r_{ik}^0 \vec{F}_i = 0 \quad (47)$$

При наличии теплового движения радиус-векторы атомов приобретают изменяющуюся со временем добавку

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i^0 + \vec{V}_i(t) \quad (48)$$

Вириал сил межатомных взаимодействий может быть разложен по добавкам

$$\overline{\sum r_{ik} f(r_{ik})} = \sum r_{ik}^0 f(r_{ik}^0) + P(\dots \vec{V}_i \dots) \quad (49)$$

где  $P$  содержит слагаемые, пропорциональные добавкам в разных

степенях. Подстановка в (46) при учете (47) приводит к результату

$$\overline{\sum m_i v_i^2} + P(\dots \vec{V}_i \dots) + \overline{\sum \vec{V}_i \vec{F}_i} = 0 \quad (50)$$

Таким образом, слагаемое  $-3pV$  не присутствует в уравнении вириала твердого тела, поэтому вывод уравнения состояния /11/, где такое слагаемое содержится, следует проверить.

1. Френкель Я.И.- Собр. избр. трудов. Т.III. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР. М.-Л. 1959
2. Кобеко П.П. – Аморфные вещества. Изд. АН СССР. М.-Л. 1952
3. Козловский В.Х. – Динамика ионных решеток сегнетоэлектрических кристаллов в предельных случаях // ЖЭТФ 1956, Т.30, №4, С.766 – 779
4. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. – Релаксационная теория стеклования // ЖТФ 1956, Т.26, №10, С.2204-2222
5. Козловский В.Х. – Динамические уравнения для средних по времени координат при тепловом равновесии // Известия ВУЗов, Физика, 1991, №4, С.87 – 94.
6. Braunbek W. – Zur Gitterdynamik des Schmelzvorgangs // ZS. Phys. 1926, V.38, N.6/7, S.549 – 572
7. Козловский В.Х. – Фазовая диаграмма длина – температура для трехатомной модели кристалла // Сб. Механизм и кинетика кристаллизации. Изд. Наука и техника. Минск, 1969, С.154 – 164
8. Born M. – Thermodynamics of Crystals and Melting // Journ. Chem. Phys. 1939, V.7, №8, P.591 – 603
9. Гуревич Ю.Я. – Твердые электролиты. Наука. М. 1986
10. Харитонова Е.П., Воронкова В.И., Яновский В.К., Стефанович С.Ю. – Особенности полиморфизма сегнетоэлектрических-сегнетоэластических суперионных кристаллов  $K_3Nb_3B_2O_{12}$ , легированных различными примесями // Процессы переключения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Тезисы докладов. Тверь, 2002. С.23
11. Mie G. – Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // Ann. Phys. IV F. 1903, V.11, Nr.8, S.657 – 697
12. Сканави Г.И. – Физика диэлектриков. ГИТТЛ. М.-Л. 1958
13. Lennard-Jons J.E. – Cohesion // Proc.Phys.Soc. 1931, V.43, No.240, P.461 – 482
14. Clausius R. – Über einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz // Ann.Phys. 1870, B.141, S.124 - 128

# АВТОКОЛЕБАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

*А.А. Мокеев, Ан. А. Мокеев*

## Аннотация

Сегнетоэлектрический фазовый переход типа смещения представляет собой перестройку кристаллической решетки - распад модулей упругости мягкой подрешетки- и одновременно лавинообразную релаксацию поляризации под действием обратной связи между ней и полем Лоренца- Вейсса. Согласно уравнению движения, в котором большой коэффициент жесткости при малых когерентных смещениях ее ионов от равновесия уменьшается до малого стабилизирующего при больших смещениях, и отрицательный коэффициент трения, сменяется положительным при больших смещениях ионов подрешетки от равновесия, возникают автоколебаний поляризации сегнетоэлектрика вблизи фазового перехода.

## Введение

Дисперсия диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков вблизи фазового перехода [1-6], имеющая как дебаевские релаксационные, так и томсоновские резонансные свойства, указывает, что сегнетоэлектрический фазовый переход является процессом релаксации и колебаний поляризации. Обычно описание свойств этого процесса производится термодинамически [1-6] с помощью уравнения Гинзбурга-Ландау и его видоизменений [7], применимых лишь достаточно далеко от перехода. Вследствие непонимания закономерностей сегнетоэлектрического фазового перехода типа смещения большинство современных исследований посвящено влиянию доменной структуры, всевозможных неоднородностей и разупорядочения на свойства сегнетоэлектриков [1, 5]. четкие переходы называются перколяционными [8], хотя им более подходит называться разрывными. Неоднородности и разупорядочение сегнетоактивных ионов по нескольким положениям равновесия приводят к разбросу значений температуры перехода  $T_t(r)$  по микрообластям Кенцига [6], что ведет к размытию

фазового перехода. Размытые фазовые переходы вследствие неоднородностей и разупорядочения распределения температур переходов по областям Кенцига [9] называются релаксорами, хотя как раз им более подходит называться перколяционными, просачивающимися..

Подобное размытие происходит и в однородном кристалле под действием переменного электрического поля частоты, близкой к обратному времени релаксации поляризации

Теория мягкой моды [1,2] приводит к переходам второго рода при температуре конденсации  $T_0$  в сегнетоэлектриках типа смещения, тогда как наблюдаются переходы первого рода с чертами перехода второго рода. Непрерывное смягчение этой моды прерывается скачкообразным ее разрушением при температуре перехода  $T_t < T_0$ .

Согласно работам [11,12] плавное смягчение упругости мягкой подрешетки кристалла прерывается разрывной релаксацией до упругости стабилизации при температуре фазового перехода  $T_t < T_0$ , меньшей температуры потери устойчивости, при которой упругость мягкой моды исчезает. Вследствие квантовых переходов ионов мягкой подрешетки в состояние с дельтаобразным пиком числа микросостояний (энтропии), которое возникает как наложение "густого" нижнего участка спектра стационарных состояний этих ионов у дна широкой прямоугольной потенциальной ямы стабилизации на густой верхний участок его спектра в гауссовской яме мягкой подрешетки происходит лавинообразный распад поляризации вследствие установления положительной обратной связи между ней и полем Лоренца - Вейсса. С ней распадается деполяризующее поле, как обратное внешнее поле уменьшающее температуру перехода. Распад поляризации сменяется ростом и возникают автоколебания поляризации.

## 1. РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Самопроизвольная поляризация сегнетоэлектрика  $P_s$  возникает вследствие сильного дальнедействующего взаимодействия ионов кристалла, которое приводит к возникновению среднего молекулярного поля, складывающегося из всестороннего сжатия, создающего потен-

циальную яму кристалла, экранированного возвращающего поля элементарных ячеек кристалла, действующего на ионы мягкой подрешетки, и дальнедействующего поля Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_l$ , в котором как во внешнем поле сегнетоэлектрик равнозначен параэлектрику.

Эффективный параэлектрик представляет собой плотную систему слабо взаимодействующих электрических диполей вибронов, движение которой определяется кинетическим уравнением для одночастичной функции распределения  $f$  вероятностей микросостояний статистической локально равновесной системы в релаксационном приближении. В нем интеграл столкновений равен отношению отклонения функции распределения от локально равновесной к времени релаксации,  $\tau$  обратным вероятности перехода  $W$  системы в единицу времени в состояние, более близкое к мгновенно локально равновесному. Она тем больше, чем больше напряженность поля Лоренца-Вейсса [9,10].

$$El = P / \epsilon_0 \cdot gl, \quad P = q \cdot N \cdot X \cdot f$$

$$\frac{\partial a}{\partial e} + \left( \vec{V} \nabla \right) f + \left( \vec{F} \nabla \right) f = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1)$$

Здесь  $V$  - локальная скорость,  $F$  - внешнее силовое поле,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $q$  - заряд ионов,  $N$  - их концентрация,  $X$  - среднее когерентное смещение ионов мягкой подрешетки от равновесия, смещенного на  $X_2$  от нейтрального центра элементарной ячейки.

Почленное умножение уравнения (1) на дипольный момент кластеров и их концентрацию и интегрирование по фазовому пространству в однородной системе в отсутствие внешних силовых полей дают уравнение Онзагера релаксации поляризации сегнетоэлектрика [9], в котором кинетический коэффициент  $W(E_l)$  пропорционален  $E_l$  в первом приближении

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{P - P_s}{\tau} = -W(E_l) \cdot (P - P_s) \quad (2)$$

Изменение температуры  $T$  или начальная вынужденная поляризация сегентозэлектрика к значениям  $T > T_t$  большим температуры фазового перехода делает состояние самопроизвольной поляризации  $P = P_s$  с внутренним параметром  $P = x$  неравновесным, что вызывает релаксацию к новому деполаризованному равновесному состоянию под действием обратной связи поляризации  $P$  с полем Лоренца-Вейсса после толчка флуктуацией  $\Delta P = P_0$  с вероятностью перехода  $W(EI)$ , тем большей, чем больше напряженность поля Лоренца  $EI$  и отклонение поляризации от равновесной со стороны поля Лоренца - Вейсса с напряженностью, пропорциональной поляризации.

$$W(EI) = L \cdot \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial P^2} \right) \cdot P = w \cdot P \quad (3)$$

так что уравнение релаксации с обратной связью нелинейно

$$dP = w \cdot P \cdot (P - P_s) \cdot dt \quad (4)$$

В нем знак обратной связи меняется на обратный, когда  $P > P_s$

Решение обратной задачи механики - определение закона силы по закону движения,

$$\frac{d^2 P}{dt^2} = -w \cdot (P - P_s) \cdot \frac{dP}{dt} - w \cdot \frac{dP}{dt} = -w \cdot (2 \cdot P - P_s) \cdot \frac{dP}{dt} = -W \cdot (P - P_s) \cdot \frac{dP}{dt}$$

Поляризация пропорциональна среднему когерентному смещению  $X$  ионов мягкой подрешетки от равновесия, то получается

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = -f \cdot (X - X_s) \cdot \frac{dX}{dt}$$

закон силы обратной связи как силы отрицательного трения при  $X < X_s$  и положительного в противном случае.

$$F^T = -m \cdot \frac{d^2 X}{dt^2} = -f \cdot (X - X_s) \cdot \frac{dX}{dt}$$

На мягкий ион действует еще линейная диссипативная сила, то полная сила "трения"

$$F^T = -(g + f \cdot (X - X_s)) \cdot \frac{dX}{dt} \quad (5)$$

является разгоняющей при  $X < X_s$ ,  $P < P_s$  и соответствует положительной обратной связи между поляризацией  $P$  и полем Лоренца -Вейсса  $E_l = P/\epsilon_0 g d$ , то есть отрицательному трению. При  $X > X_s$ ,  $P > P_s$  она является тормозящей и соответствует отрицательной обратной связи между поляризацией  $P$  и полем Лоренца -Вейсса  $E_l = P/\epsilon_0 g d$ , то есть положительному трению.

Прямая задача механики для релаксации с обратной связью (3) решается интегрированием

$$\int \frac{dP}{P \cdot (P - P_s)} = -\int W \cdot dt$$

Заменами  $dP = d(P - P_s)$ ,  $p = P - P_s$ , интеграл сводится к табличному [ 11 ]

$$\int \frac{dP}{P \cdot (P - P_s)} = \frac{1}{P_s} \cdot \ln \left| \frac{P - P_s}{P} \right| \quad (6)$$

При  $P > P_s$

$$\frac{1}{P_s} \cdot \ln \left| \frac{P - P_s}{P} \right| = -W \cdot t + C, \quad P = \frac{P_s}{1 - C \cdot e^{-k \cdot t}}, \quad k = W \cdot P_s$$

При начальном условии  $t = 0$ ,  $P = P_0 = P_s$

$$P = P_0 = \frac{P_s}{1 - C}, \quad C = \frac{P_0 - P_s}{P_0}$$

$$P = \frac{P_s}{1 + \frac{P_s - P_0}{P_0} \cdot e^{-k \cdot t}}, \quad (7)$$

При  $P < P_s$

$$\int \frac{dP}{P \cdot (P - P_s)} = \frac{1}{P_s} \cdot \ln \left( \frac{P - P_s}{P} \right), \quad P = \frac{P_s}{1 + C \cdot e^{-k \cdot t}}$$

При начальном условии  $t = 0, \quad P = P_0$

$$P = P_0 = \frac{P_s}{1 + C}, \quad C = \frac{P_s - P_0}{P_0}$$

$$P = \frac{P_s}{1 + \frac{P_s - P_0}{P_0} \cdot e^{-k \cdot t}}, \quad (8)$$

Поляризация кристалла есть электрический ток плотности

$$j = \frac{dP}{dt} = -W \cdot P \cdot (P - P_s) \quad (9)$$

который выделяет, а при отрицательном трении поглощает количество тепла  $dQ$  под действием поля Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_l$

$$\delta Q = \int \vec{j} \cdot \vec{E}_l \cdot dV \cdot dt = \int \frac{dP}{dt} \cdot \frac{P}{\epsilon_0 \cdot gl} \cdot dV \cdot dt = \frac{V}{\epsilon_0 \cdot gl} \cdot \int P \cdot dP = \frac{V \cdot P^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot gl} = \frac{V \cdot P \cdot E_l}{2}$$

$$\delta Q = \frac{V \cdot E_l \cdot D}{2}, \quad (10)$$

В сегнетоэлектриках восприимчивость

$$\chi \gg 1 \quad D = \epsilon_0 \cdot E_0 + P \approx P$$

В изотермическом процессе температура поддерживается сообщением количества тепла

$$\delta Q = T \cdot dS, \quad S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad \Psi = \int \vec{E} \cdot d\vec{D} = \int \vec{E} \cdot d\vec{P} = \frac{V}{\epsilon_0 \cdot gl} \cdot \int \vec{P} \cdot d\vec{P} = \frac{V \cdot P^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot gl}$$

$$d\Psi = \frac{V \cdot P \cdot dP}{\epsilon_0 \cdot gl}, \quad S = -\left(\frac{d\Psi}{dT}\right) = -\frac{V \cdot P \cdot dP}{\epsilon_0 \cdot gl \cdot dT} = -V \cdot P \cdot \frac{dE}{dT}, \quad dS = -\frac{V \cdot P \cdot dP}{\epsilon_0 \cdot gl \cdot dT} \cdot dT$$

$$T \cdot dS = -\frac{T \cdot V}{\epsilon_0 \cdot gl} \cdot P \cdot dP,$$

$$Q = \int T \cdot dS = -\frac{T \cdot V}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot gl} \cdot P^2.$$

(11)

Количество тепла, поглощаемое в изотермическом процессе за счет подвода тепла для поддержания температуры, больше, чем в не-изотермическом необратимом процессе.

Поляризация под действием внешнего электрического поля в изотермическом процессе сопровождается поглощением тепла

$$\delta Q = T \cdot dS, \quad S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad \Psi = V \int \vec{E} \cdot d\vec{D} = V \int \vec{E} \cdot d\vec{P} = \frac{V}{\epsilon_0 \cdot \chi} \cdot \int \vec{P} \cdot d\vec{P} = \frac{V \cdot P^2}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi}$$

$$S = -\left(\frac{d\Psi}{dT}\right) = -\frac{V \cdot 2P \cdot dP}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi \cdot dT} + \frac{V}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot P^2 = -\frac{V}{\epsilon_0} \left[ -\frac{P^2}{2 \cdot \chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT} + \frac{\epsilon_0 \cdot P}{\chi} \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot E \right] =$$

$$= -\frac{V}{\epsilon_0} \left[ -\frac{P^2}{2 \cdot \chi^2} + \frac{P^2}{\chi^2} \right] \cdot \frac{d\chi}{dT} = -\frac{V}{\epsilon_0} \cdot \frac{P^2}{\chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT},$$

$$dS = -\frac{V \cdot 2P \cdot dP \cdot d\chi}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot dT}$$

$$T \cdot dS = -\frac{T \cdot V}{\epsilon_0 \cdot \chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot P \cdot dP,$$

$$Q = \int T \cdot dS = -\frac{T \cdot V}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot P^2 = -\frac{T \cdot V}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot E^2 = -\frac{T \cdot V}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot \left(\frac{\Delta\phi}{d}\right)^2$$

(12)

где  $\Delta\phi$  - приложенная к конденсатору разность потенциалов,  $d$  - расстояние между его обкладками.

$$Q = -\frac{T \cdot V}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^2} \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot P^2 = -\frac{T \cdot V}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{d\chi}{dT} \cdot E^2 = -\frac{T \cdot V}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{d\chi}{dT} \left( \frac{\Delta\phi}{d} \right)^2 \quad (13)$$

Электрокалорический эффект максимален вблизи фазового перехода, где максимально быстро изменяется диэлектрическая восприимчивость, то есть в условиях возбуждения автоколебаний поляризации

## 2. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Ион мягкой подрешетки движется под действием поля Лоренца - Вейсса и внешнего поля  $E(t)$  и молекулярного поля, создающего силу, возвращающую ион к положению равновесия, смещенного от нейтрального центра элементарной ячейки на  $X_2$ , с жесткостью  $A = a(T - T_t)$ , которая адиабатически включается при  $t = -\infty$  релаксационной обобщенной функцией Хевисайда и релаксационно выключается при  $T_t - T < 0$  [12]. Эта релаксация стабилизируется взаимодействием с жесткими подрешетками с жесткостью  $B = b(T - T_c)$ , включающейся при температуре Кюри  $T_c < T_t$ . взаимодействием с жесткими подрешетками, под действием поля Лоренца-Вейсса с "упругостью"  $L$ , флуктуационных толчков с упругостью  $f$ , и внешнего поля напряженности  $E_0(t)$ .

Поляризация кристалла сегнетоэлектрика под действием переменного, в частности гармонического электрического поля  $E(t)$ , в приближении молекулярного поля пропорциональна среднему когерентному смещению  $X(t)$  ионов мягкой подрешетки. Для квазистатических процессов в этом приближении установлен закон движения [12] для когерентного смещения  $X$  иона мягкой подрешетки.

$$X = \frac{A \cdot X_2 + q \cdot (E_0 - E_d)}{A + B + f - L} \quad (14)$$

Решение обратной задачи механики для этого закона квазистатического движения дает закон возвращающей силы, действующей на ион мягкой подрешетки

$$E_d = -P / \epsilon_0 \cdot gd$$

$$\begin{aligned}
 F &= -(q \cdot (E_0 - E \cdot d)) = -(A + B + f - L) \cdot X + A \cdot X_2 = \\
 &= -[A \cdot (X - X_2) + G \cdot X] \cdot \exp(W \cdot (Tt - T) \cdot \tau) - B \cdot X \cdot \exp(T - T_c) \cdot \tau
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Подстановка закона силы обратной связи и квазиупругой силы в основной закон динамики Ньютона дает уравнение движения когерентного смещения мягкой подрешетки или поляризации  $P = q N S X$  с релаксационно запаздывающими коэффициентами, совпадающее с динамическим уравнением неравновесной термодинамики (7.129) из [13]

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + (g - f \cdot (X - X_2)) \frac{dX}{dt} + [A \cdot (X - X_2) + G \cdot X] \cdot \exp(W \cdot (Tt - T) \cdot \tau) + BX \cdot \exp((T - T_c) \cdot \tau) = 0
 \tag{16}$$

Согласно [13] вследствие усреднения этого уравнения непосредственное влияние релаксационного запаздывания исчезает. Оно лишь определяет свойства коэффициентов.

В нем упругость мягкой подрешетки зависит от температуры перехода  $Tt(Ed)$ , которая в свою очередь через зависимость от напряженности деполяризующего поля  $Ed$  зависит от поляризуемости, то есть от смещения мягкого иона  $X$ , так что уравнение движения нелинейно и имеет переменные коэффициенты вследствие релаксации упругости при температуре фазового перехода [12].

$$\begin{aligned}
 E_d &= -P / \epsilon_0 \cdot gd = -\frac{q \cdot N \cdot X}{\epsilon_0 \cdot gd} \\
 Tt &= Te + \frac{q}{2\beta \cdot X_2} \cdot \left( E_0 - \frac{q \cdot N}{\epsilon_0 \cdot gd} \cdot X \right)
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Преобразование этого выражения дает для показателя экспоненты выражение

$$W \cdot (T_t - T) \cdot \tau = W \cdot C \cdot (X_1 - X) \cdot \tau, \quad X_1 = \frac{T_f - T}{C}, \quad \Gamma = \frac{g - f \cdot (X - X_s)}{m}$$

и приводит уравнение движения к виду

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + (g - f \cdot (X - X_s)) \frac{dX}{dt} + [A \cdot (X - X_2) + G \cdot X] \cdot \exp(W \cdot (X_1 - X) \tau) + BX \cdot \exp(v(T - T_c) \tau) = 0 \quad (18)$$

При  $T > T_t$  равновесным становится деполяризованное состояние и поляризация убывает.

С ней убывает и деполяризующее поле, что приводит к увеличению температуры перехода  $T_t(\text{Ed}) > T$  становится больше температуры  $T$  и равновесным становится самопроизвольно поляризованное состояние, в которое приходит сегнетоэлектрик в процессе релаксации, поляризация  $P$  и когерентное смещение мягких ионов  $X$  растут. При этом растет напряженность деполяризующего поля  $\text{Ed}$ , что уменьшает температуру перехода  $T_t(\text{Ed})$  до  $T > T_t$ . Равновесным становится деполяризованное состояние  $P_s = 0$ , начинается обратный процесс. Сила обратной связи действует как вынуждающая раскачку колебаний нелинейного осциллятора. Если  $T \sim T_t$ ,  $P(0) \sim P_0 \ll P_s$ , устанавливаются автоколебания поляризации образца сегнетоэлектрика.

### 3. МЕТОД ТОЧЕЧНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

Уравнение движения (УД) может быть заменено в кусочно-линейном приближении тремя линейными в трех областях изменения смещения  $X$

В области I, где  $-\infty < x < x_1 = -1$  эквивалентный осциллятор имеет большую жесткость и собственную частоту

$$k_1 = m \cdot \omega_{01}^2 \quad \omega_{01}^2 = A \cdot \exp(W \cdot (X_1 - X) \tau) + B \cdot \exp(v(T - T_c) \tau)$$

коэффициент вязкого трения  $-f_1$ , и отрицательный показатель затухания  $-h_1 = -f_1/m$ ,

Если его смещение  $x > 1$ , то скорость изменяется (тормозится) быстро от  $y = dX/dt = -s$  до  $y = +s'$  как при ударе о стенку, или как под действием односторонних периодических импульсов (виброударная система). Его уравнение движения линеаризуется [12].

$$\frac{d^2 X}{dt^2} - 2 \cdot h_1 \cdot \frac{dX}{dt} + \omega_{01}^2 \cdot X = 0 \quad X < X_1 = -1 \quad (19)$$

В области II, где  $-1 < x < x_2 = 1$  осциллятор имеет меньшую жесткость  $k_2$

$$k_2 = m \cdot \omega_{02}^2 \quad \omega_{02}^2 = A \cdot \exp(W \cdot (X_3) \cdot \tau) + B \cdot \exp(v \cdot (T - T_c) \cdot \tau)$$

коэффициент вязкого трения  $-f_2$ , и отрицательный показатель затухания  $-h_2 = -f_3/m$ ,

Его уравнение движения линеаризуется [12].

$$\frac{d^2 X}{dt^2} - 2 \cdot h_2 \cdot \frac{dX}{dt} + \omega_{02}^2 \cdot X = 0 \quad X_1 < X < X_2 = 1 \quad (20)$$

В области III, где  $x_2 < x < \square$  осциллятор имеет меньшую жесткость  $k = m \omega_{01}$

$$k_3 = m \cdot \omega_{03}^2 \quad \omega_{03}^2 = B \cdot \exp(v \cdot (T - T_c) \cdot \tau)$$

коэффициент вязкого трения  $f_3$ , и положительный показатель затухания  $h_3 = f_3/m$

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + 2 \cdot h_3 \cdot \frac{dX}{dt} + \omega_{03}^2 \cdot X = 0 \quad X > X_2 \quad (21)$$

Общее решение однородного линейного уравнения в каждой области линейности известно

$$X = e^{h \cdot t} \cdot \left( X_0 \cdot \cos \omega \cdot t + \frac{Y_0 + h \cdot X_0}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot t \right)$$

$$Y = e^{h \cdot t} \cdot \left( Y_0 \cdot \cos \omega \cdot t + \frac{\omega_{01}^2 X_0 + h \cdot Y_0}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot t \right) \quad (22)$$

представляет собой параметрическое уравнение фазовой траектории (ФТР) в фазовом пространстве ФП(XY), которое разбивается

прямыми  $X = X_1$ ,  $X = X_2$  на три области I, II, III, в каждой из которых УД линейно, но отлично от других, так что ФТ с ординатами этих полупрямых  $S_i = y_i = dX_i/dt$  - значениями скорости переходит из I в II, из II в III, из III в II, из II в I, выходя вдоль ФТР из начальной точки с ординатой S, то отрезки ФТР в этих областях осуществляют точечные отображения S в S1, S1 в S2, S2 в S3, S3 в S1, обозначаемые П1, П2, П3, П4 [16]. Решения УД в этих областях, считые по непрерывности, в указанных точках функции с параметрами, равными временам пробега ФТ по областям  $t_1, t_2, t_3, t_4$ , определяют функции соответствия преобразований полупрямой в полупрямую в параметрическом виде. Точечное отображение П отрезка S самого в себя с функцией последования  $S' = f(S)$  есть последовательное применение отображений П<sub>i</sub> - их произведение. П = П1 П2 П3 П4. Предельный цикл колебаний соответствует неподвижной точке этого отображения  $S_2 = S$ .

В области I при начальных условиях  $X_0 = -1, Y_0 = -S$ , и при  $h_1 < 0$

$$\omega_{01} = \omega_1 \cdot \sqrt{1 + \gamma_1^2} \quad 1 + \gamma_1 = \frac{h_1}{\omega_1} \quad h = -h_1$$

$$\begin{aligned} X &= e^{h_1 \cdot t} \cdot \left( -\cos \omega_1 \cdot t + \frac{-S - h_1}{\omega_1} \cdot \sin \omega_1 \cdot t \right) \\ Y &= e^{h_1 \cdot t} \cdot \left( -S \cos \omega_1 \cdot t + \frac{\omega_{01}^2 + h_1 \cdot S}{\omega_1} \cdot \sin \omega_1 \cdot t \right) \end{aligned} \quad (23)$$

Этот закон движения в фазовом пространстве (X,Y) представляет собой параметрическое уравнение ФТР и задает отрезок раскручивающейся спирали ( $h_1 > 0$ ) по которой за время  $t_1$  или за безразмерное время  $\tau_1 = \omega_1 \cdot t_1$  фазовая точка из точки (-S,-1) переходит в точку (-1,S'). Этот отрезок осуществляет отображение полупрямой S( $X=-1$ ) в верхнюю полупрямую S'(X=-1) через параметрическую функцию соответствия [12]  $S' = f(S)$

В конечной точке этого отрезка L(-S,S'),  $X=-1, Y=S'$  получаются

уравнения

$$-1 = e^{\gamma_1 \cdot \tau_1} \cdot \left( -\cos \tau_1 + \frac{-S - h_1}{\omega_1} \cdot \sin \tau_1 \right) \quad (24)$$

$$S' = e^{\gamma_1 \cdot \tau_1} \cdot \left( -S \cos \tau_1 + \frac{\omega_{01}^2 + h_1 \cdot S}{\omega_1} \cdot \sin \tau_1 \right)$$

Из них следует параметрическая функция соответствия  $S' = f(S)$

$$S = \frac{e^{-\gamma_1 \cdot \tau_1} + \cos \tau_1 + \gamma_1 \cdot \sin \tau_1}{\sqrt{1 + \gamma_1^2 \cdot \sin \tau_1}}$$

$$S' = \frac{e^{\gamma_1 \cdot \tau_1} - \cos \tau_1 + \gamma_1 \cdot \sin \tau_1}{\sqrt{1 + \gamma_1^2 \cdot \sin \tau_1}} \quad (25)$$

Фаза движения или безразмерное время в области I, где S меняется от  $-\infty$  до  $+\infty$  лежит в пределах  $0 < \tau_1 < \pi$ , но вследствие большой жесткости и скорости и малых перемещений приближенно  $\tau_1 = \pi$  функция соответствия имеет асимптоту в виде прямой

$$S' = e^{\gamma_1 \cdot \pi} \cdot S - a \quad (26)$$

При  $\tau_1 = 0$ ,  $S' = -a/2$ ,  $S = 0$  график функции соответствия лежит над асимптотой

В области II преобразование  $\Pi_2(S' \text{ в } S_1)$  задается законом движения с отрицательным затуханием  $-h_2$ , с меньшей собственной частотой при начальном условии  $t = 0$ ,  $X_0 = -1$ ,  $Y_0 = S'$  и при  $\tau_2 = h_2 / \omega_2$  и осуществляет отображение полупрямой  $S(X = X_1)$  в верхнюю полупрямую  $S_1(X = X_1)$  через функцию соответствия  $S_1 = f(S')$

$$S' = \omega_{02} \cdot \frac{e^{-\gamma_2 \cdot \tau_2} + \cos \tau_2 + \gamma_2 \cdot \sin \tau_2}{\sqrt{1 + \gamma_2^2 \cdot \sin \tau_2}}$$

$$S_1 = \omega_{02} \cdot \frac{e^{\gamma_2 \cdot \tau_2} - \cos \tau_2 + \gamma_2 \cdot \sin \tau_2}{\sqrt{1 + \gamma_2^2 \cdot \sin \tau_2}} \quad (27)$$

Она при  $\tau_2 = \pi$  имеет асимптоту

$$S_1 = e^{-\gamma_2 \cdot \pi} \cdot S' + b \quad (28)$$

В области III преобразование ПЗ( $S_1$  в  $-S_1'$ ) задается законом движения с положительным затуханием  $h_3$ , с меньшей собственной частотой при начальном условии  $t = 0$ ,  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = S_1$  и при

$$k_3 = m \cdot \omega_{03}^2, \quad \omega_{03} = \omega_3 \cdot \sqrt{1 + \gamma_3^2} \quad \gamma_3 = h_3 / \omega_3 \quad \tau_3 = \omega_3 \cdot t_3$$

и осуществляет отображение полупрямой  $S_1(X=1)$  в верхнюю полупрямую  $S_1'(X=1)$  через параметрическую функцию соответствия  $S_1' = f(S_1)$

$$S_1 = \omega_{03} \cdot \frac{e^{\gamma_3 \cdot \tau_3} - \cos \tau_3 + \gamma_3 \cdot \sin \tau_3}{\sqrt{1 + \gamma_3^2 \cdot \sin \tau_3}} \quad (29)$$

$$S_1' = \omega_{03} \cdot \frac{e^{-\gamma_3 \cdot \tau_3} + \cos \tau_3 + \gamma_3 \cdot \sin \tau_3}{\sqrt{1 + \gamma_3^2 \cdot \sin \tau_3}}$$

которая при  $\tau_3 = \pi$  имеет асимптоту

$$S_1' = e^{-\gamma_3 \cdot \pi} \cdot S_1 + c \quad (30)$$

В области II при обратном движении преобразование П4( $S_1'$  в  $-S_2$ ) задается законом движения с отрицательным затуханием  $-h_2$ , при начальном условии  $t = 0$   $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = -S_1'$  и при  $\tau_4 = \omega_2 \cdot t_4$

осуществляет отображение полупрямой  $S_1(X=1)$  в полупрямую  $S_2(X=-1)$  через параметрическую функцию соответствия  $S_2 = f(S_1')$

$$S_1 = \omega_{02} \cdot \frac{e^{\gamma_2 \cdot \tau_4} - \cos \tau_4 + \gamma_2 \cdot \sin \tau_4}{\sqrt{1 + \gamma_2^2} \cdot \sin \tau_4} \quad (31)$$

$$S_2 = \omega_{02} \cdot \frac{e^{-\gamma_2 \cdot \tau_4} + \cos \tau_4 + \gamma_2 \cdot \sin \tau_4}{\sqrt{1 + \gamma_2^2} \cdot \sin \tau_4}$$

которая имеет асимптоту

$$S_2 = -e^{-\gamma_2 \pi} \cdot S_1' + d \quad (32)$$

Подстановка этих функций соответствия друг в друга дает асимптотическую функцию последования [16]

$$S_2 = e^{(\gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_2 + \gamma_1) \cdot \pi} \cdot S_1 - F \quad (33)$$

При постоянной  $F < 0$  и  $(\gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_2 + \gamma_1) \cdot \pi > 0$  она пересекается с биссектрисой координатного угла  $(S_2, S)$  так же как при  $F > 0$  и  $(\gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_2 + \gamma_1) \cdot \pi < 0$ , что означает существование устойчивого предельного цикла автоколебаний поляризации [16].

В установившихся автоколебаниях эффективный осциллятор подобен виброударной системе, в которой потери энергии за период  $T$  восполняются импульсом сил отрицательного трения. При этом ФТР близка к отрезку окружности, по которой за период  $\tau = \omega \cdot T$  движется фазовая точка. Этот отрезок замыкается отрезком прямой  $(-S_2 = S, S')$ , соответствующим ударному импульсу

$$X = \left( X_0 \cdot \cos \omega \cdot t + \frac{Y_0}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot t \right) \quad (34)$$

$$Y = e^{ht} \cdot \left( Y_0 \cdot \cos \omega \cdot t - \frac{\omega_0^2 X_0}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot t \right)$$

В конечной точке этого отрезка окружности (-b, -S) фазовая точка из начального положения  $X_0 = -b$ ,  $Y_0 = -S$  переходит в положение  $X_0 = -b$ ,  $Y_0 = S$  и получает импульс  $2S$ .

$$-b = -b \cdot \cos \omega \cdot T + \frac{S}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot T \quad (35)$$

$$S = S \cdot \cos \omega \cdot T + \omega \cdot b \cdot \sin \omega \cdot T$$

$$-b \cdot (1 - \cos \omega \cdot T) = \frac{S}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot T \quad (36)$$

$$-S \cdot (1 + \cos \omega \cdot T) = \omega \cdot b \cdot \sin \omega \cdot T$$

Деление почленно этих уравнений дает уравнение для периода

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\omega \cdot T}{2} = \frac{S^2}{\omega^2 \cdot b^2}$$

Асимптотический закон движения эффективного осциллятора повторяется через период

$$X(t) = \sqrt{b^2 + S^2 / \omega^2} \cdot \sin \omega \cdot T \quad (37)$$

Замена  $X = z + b$  показывает, что центр окружности асимптотической фазовой траектории находится в точке  $X = b$ . Смещение начала отсчета в этот центр дает для периода

$$1 + \cos \omega \cdot T = 0 \quad T = n \cdot \frac{\pi}{\omega}$$

Автоколебания устанавливаются, когда растущий период достигает величины половины периода собственных колебаний с упруго-

стью стабилизации

$$T = m \cdot \frac{\pi}{B} \quad (38)$$

#### 4. ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Поляризация сегнетоэлектрика вблизи фазового перехода при нагревании (охлаждении) релаксационно распадается (возникает) вместе с когерентным смещением ионов мягкой подрешетки и полем Лоренца - Вейсса. Вследствие инерционности движения ионов поляризация совершает пульсационные колебания от нуля до величины самопроизвольной поляризации и более. Обратная связь между полем Лоренца и поляризацией вызывает установление автоколебаний согласно уравнению движения

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + (g - f \cdot (X - X_s)) \frac{dX}{dt} + [A(X - X_1) + G \cdot X] \cdot \exp(W(X_1 - X)\tau) + BX \exp(v(T - T_c)\tau) = 0 \quad (39)$$

Если температура кристалла сегнетоэлектрика  $T$  близка к температуре фазового перехода  $T_t$ , если показатель глубины обратной связи поляризации и поля Лоренца  $f$  больше показателя затухания  $g$ , если амплитуды  $A$  и  $B$  упругостей мягкой подрешетки и стабилизации больше показателей затухания и глубины обратной связи и показатель релаксации упругости  $W$  гораздо больше показателя установления стабилизации  $V$ , решение уравнения движения в каноническом виде находится численно методом Рунге - Кутты [17].

$$u'' = F(t, y, z) \quad y = X/m, \quad z = y'$$

При температуре  $T$  заметно большей температуры перехода  $T_t$ , происходит колебательный процесс деполяризации

$$T_t = 150 \text{ К}, \quad T_c = 130 \text{ К}, \quad W = 1, \quad v = 0.00001, \quad g = 0.001, \quad f = 0.2, \quad A = 2, \quad B = 0.01,$$

$$Y_1 = \frac{T_t - T}{C} = -0.5, \quad Y_2 = 0, \quad Y_s = 0, \quad \Gamma = g - f \cdot (Y_s - Y),$$

$$F = -(Y - Y_2) \cdot A \cdot \exp(W \cdot C \cdot (Y_1 - Y) \cdot \tau) - Y \cdot B \cdot \exp(V \cdot (T - T_c) \cdot \tau) - \Gamma(Y)$$

при шаге интегрирования  $h = 0.1$  и числе шагов  $N = 2000$  решение методом Рунге – Кутты производится по формулам [17]

$$K1(t, y, z) = h \cdot F(t, y, z),$$

$$K2(t, y, z) = h \cdot F\left(t + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{z}{2} + h \cdot \frac{K1(t, y, z)}{8}, z + \frac{K1(t, y, z)}{2}\right),$$

$$K3(t, y, z) = h \cdot F\left(t + \frac{h}{2}, y + h \cdot \frac{z}{2} + h \cdot \frac{K1(t, y, z)}{8}, z + \frac{K2(t, y, z)}{2}\right),$$

$$K4(t, y, z) = h \cdot F(t + h, y + h \cdot z + h \cdot \frac{K3(t, y, z)}{2}, z + K3(t, y, z)),$$

$$K(t, y, z) = \frac{K1(t, y, z) + K2(t, y, z) + K3(t, y, z)}{6},$$

$$S(t, y, z) = \frac{K1(t, y, z) + 2 \cdot K2(t, y, z) + 2 \cdot K3(t, y, z) + K4(t, y, z)}{6}$$

при начальной поляризации  $Y = 1$ , помещенной в матрицу начальных условий

$$\begin{bmatrix} t_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} t_i \\ y_i \\ z_{i-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{i-1} + h \\ y_{i-1} + h \cdot (z_{i-1} + K(t_{i-1}, y_{i-1}, z_{i-1})) \\ z_{i-1} + S(t_{i-1}, y_{i-1}, z_{i-1}) \end{bmatrix}$$

выводится графически, рис. 1.

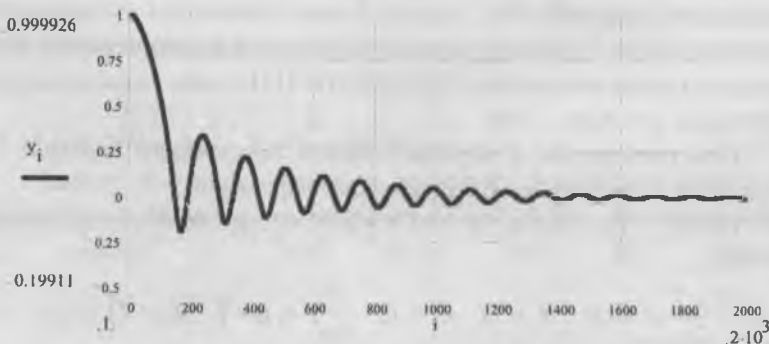


Рис. 1. Осциллограмма деполяризации сегнетоэлектрика при высокой температуре.

При температуре  $T$  заметно меньшей температуры перехода  $T_t$  и почти нулевой начальной поляризации (флуктуации) установление самопроизвольной поляризации начинается с разгона к равновесной величине с превышением по инерции и заканчивается затухающими колебаниями.

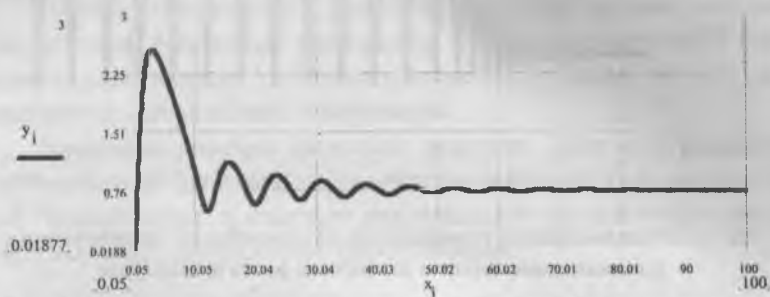


Рис. 2. Осциллограмма установления самопроизвольной поляризации.

При температуре  $T$  незначительно меньшей температуры перехода  $T_t$ , происходит установление автоколебаний поляризации ..

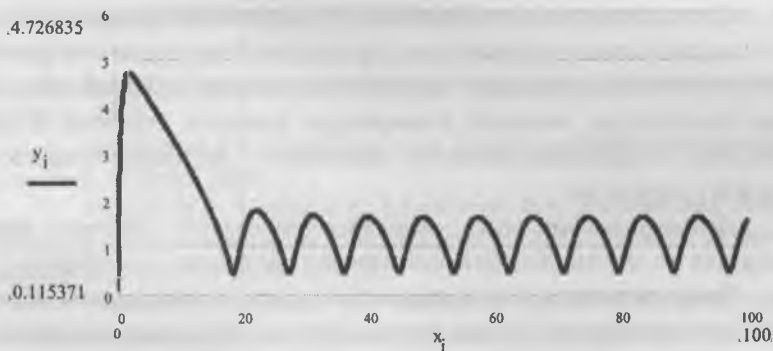


Рис. 3. Осциллограмма установления автоколебаний поляризации.

При температуре  $T$  незначительно меньшей температуры перехода  $T_t$ , при начальной поляризации, равной самопроизвольной, установление автоколебаний поляризации происходит с уменьшающейся по мере роста амплитуды частотой. Их форма становится подобной подскокам упругого шара на твердой горизонтальной поверхности.

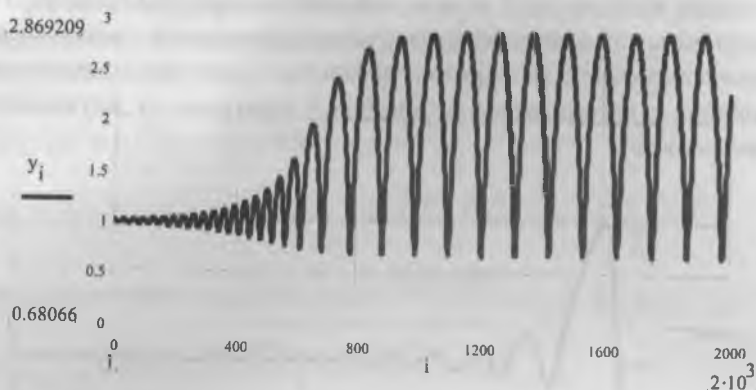


Рис. 4. Оциллограмма установления автоколебаний поляризации с уменьшением частоты вследствие роста амплитуды

Подробности вычислений можно найти на сайте [www.avtoferelrheo.narod.ru](http://www.avtoferelrheo.narod.ru)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сегнетоэлектрические фазовые переходы согласно представленной теории являются процессами релаксации поляризации с обратной связью ее с полем Лоренца - Вейсса к равновесной самопроизвольной при температуре, меньшей температуры фазового перехода, а при большей - к деполяризованному состоянию с распадом упругости мягкой подрешетки

Деполяризующее поле уменьшает температуру фазового перехода, так что распад поляризации сменяется ее ростом и наоборот.

Закон релаксации поляризации благодаря положительной обратной связи между ней и полем Лоренца-Вейсса при малых поляризациях определяет силу отрицательного трения в уравнении движения смещения ионов мягкой подрешетки, переходящей в положительное трение при больших смещениях.

Закон возвращающей силы, действующей на ион мягкой подрешетки, при малых смещениях от равновесия определяет большую жесткость этой подрешетки, а при больших смещениях - малую жест-

кость.

Уравнение движения смещений ионов мягкой подрешетки при малых смещениях близко к линейному с большой жесткостью осциллятора и отрицательным показателем затухания. При больших смещениях жесткость убывает, а трение становится положительным.

Исследование решений уравнения движения методом кусочной линеаризации и точечных отображений в фазовом пространстве показывает существование устойчивого предельного цикла, то есть возникновение автоколебаний поляризации.

Численное решение уравнения движения дает осциллограммы автоколебаний, близкие к высокочастотным синусоидальным при малых поляризациях и имеющие вид пульсаций, как для виброударной системы, при больших амплитудах колебаний.

1. *Лайнс М.Е., Гласс А.М.* Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М., Наука, 1985.
2. Акустические кристаллы. Ред. Шаскольская М.П. М., Наука, 1982.
3. *Струков Б.А., Леванюк А.П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., Наука, 1993
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М. Наука, 1992.
5. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М. Наука, 1973.
6. *Смоленский Г.А., Боков В.А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л. Наука, 1985.
7. *Глинчук М.Д., Елисеев Е.А., Стефанович В.А.* Динамическая диэлектрическая восприимчивость сегнетоэлектрических тонких пленок и их многослойных структур. ФТТ, т.44, в.5, 2002.
8. *Камзина Л.С., Крайник Н.Н.* Влияние электрического поля на перколяционный фазовый переход в монокристаллах скандониобата свинца. ФТТ, т. 42, в.1, 2000.
9. *Исупов В.А.* Явления при постепенном размытии сегнетоэлектрического фазового перехода ФТТ, т. 34, в.7, 1992.
10. *Кубо Р.* Термодинамика. М. Мир, 1970. .
11. *Мокеев А.А., Мокеев Ан.А.* Труды IV международной конференции "Кристаллы : рост, свойства, применение". г. Александров, ВНИИСИМС, 1999.

12. *Мокеев А.А., Мокеев Ан.А.* Труды IV международной конференции "Кристаллы : рост, свойства, применение". г. Александров, ВНИИСИМС, 2001.
13. *Де-Гроот С., Мазур Г.* Неравновесная термодинамика. М., МИР, 1964.
14. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика.. М., Наука, 1971.
15. *Брычков Ю.А., Маричев О.И., Прудников А.П.* Таблицы неопределенных интегралов. М., Наука, 1986.
16. *Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э.* Теория колебаний. М., ГИФМЛ, 1959.
17. *Дьяконов В.П.* Справочник по MathCad 6.0 Pro. М., СК Пресс. 1997.
18. *Мокеев А.А.* [www.avtoferlrheo.narod.ru](http://www.avtoferlrheo.narod.ru).

# 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*

Фазовые равновесия в двойной системе оксид калия – оксид кремния в области составов от 33 до 58,5 % мол.  $\text{SiO}_2$  были исследованы на 39 образцах с помощью вибрационного метода фазового анализа (ВФА) и термического анализа (ТА). Уточнены температуры и тип плавления соединений данной системы. Подтверждено существование конгруэнтно плавящегося соединения  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , имеющего нижнюю границу устойчивости. Обнаружено, что соединение  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  плавится инконгруэнтно.

## Введение

Силикаты натрия используются в качестве составляющих для синтеза стекол и керамик, а также являются одним из важных компонентов очень большого количества минералов и поэтому представляют большой интерес для химии, геохимии и петрографии и минералогии [1].

Фазовые равновесия в системе оксид натрия - оксид кремния были исследованы в [2-4] 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 (см. также [1]). В [5] 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 [6] 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 [7] проведено исследование взаимодействия карбонатов на-

трия и оксида кремния и показано, что при температурах выше 1100 °С устойчивыми являются только соответствующие силикаты натрия. В [8] уточнена фазовая диаграмма в области богатой оксидом кремния, и обнаружено инконгруэнтно плавящееся соединение  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2$ , имеющее нижнюю границу устойчивости. В [9] 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.

Термодинамические свойства данной системы исследовались в [10-13], также в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных термодинамическим расчётам в данной системе [13, 14, 15].

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  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  в области от ортосиликата до метасиликата натрия. Также проведена оценка зависимости вязкости расплава от состава и температуры в данной системе.

#### Методика исследования

Нами было проведено подробное исследование фазовых равновесий вблизи температуры ликвидуса данной системы на 39 составах в области концентраций от 33 до 58,5 мол. %  $\text{SiO}_2$ .

Изучение фазовых превращений исследуемой системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа (ВФА, см. [16-21]) и метод термического анализа.

Для приготовления образцов системы оксид натрия - оксид кремния использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (квалификации ОСЧ. 6-4) и  $\text{SiO}_2$  (квалификации хч.). Исходные компоненты непосредственно перед опытом высушивались - нагревались до температуры 300-400°С и выдерживались при этой температуре около 24 часов, после чего взвешивались на

аналитических весах с точностью до 1 мг. После этого компоненты тщательно перемешивались, затем образец нагревался до температуры  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  (при этом происходил синтез соединений и удаление большей части углекислого газа). После выдержки при этой температуре в течение одного часа образец медленно нагревался до температуры  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ , выдерживался при этой температуре в течение 30 минут, и затем медленно охлаждался, при этом происходила полная кристаллизация образца и удаление остатков влаги и углекислого газа. Как показано в [7, 9], при таких условиях в системе оксид натрия – оксид кремния устойчивыми являются орто- и метасиликат натрия. После полного охлаждения тигель с образцом перемещался в измерительную печь сопротивления с внешним диаметром 400 мм, внутренним диаметром 55 мм и высотой 600 мм для проведения исследований. В измерительной ячейке использовался платиновый тигель диаметром 45 мм и высотой 50 мм. Объем расплава составлял  $\sim 40\text{ см}^3$ . Для предотвращения ликвационных эффектов образец после плавления перемешивался путем барботажом осушенным воздухом в течение 10 минут.

Определение температур фазовых равновесий и начала кристаллизации производилось вначале при скорости охлаждения и нагрева образца  $v=5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , нагреве до  $T_{\text{MAX}} \approx 1200^{\circ}\text{C}$  и выдержке расплава при этой температуре 20 мин. Эти условия проведения опыта были приняты нами в качестве стандартных. После 1-2 циклов нагрева – охлаждения при таких условиях и определения температуры ликвидуса ( $T_L$ ) с точностью  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  методом ВФА, проводился опыт с медленным нагревом и охлаждением со скоростью до  $v=0,05\pm 0,1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , и методом ВФА точно определялась температура ликвидуса.

Погрешность определения  $T_L$  с учетом температурных градиентов в расплаве и неточностей состава исследуемых образцов не превышала  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  и для соединений  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  [21]. Измерительные термопары были проградуированы в Новосибирском Институте метрологии.

### Результаты измерений

Полученные нами данные о температуре ликвидуса ( $T_L$ ), температуре невариантных равновесий ( $T_P$ ,  $T_E$ ,  $T_S$ ) приведены на рисунке и таблице.

Таблица

Температуры фазовых равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Состав, % мол. $\text{SiO}_2$	$T_{L1}, ^\circ\text{C}$ ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ )	$T_{L2}, ^\circ\text{C}$ ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )	$T_R,$ $^\circ\text{C}$	$T_{E1},$ $^\circ\text{C}$	$T_{E2},$ $^\circ\text{C}$	$T_S,$ $^\circ\text{C}$
33,0	980		810			
33,3	984		810			
33,33	984		811			
33,4	985		810			
33,9	996		809			
34,0	998		810			
34,6	1012		810			
35,0	1019		811			
36,4	1049		810			
37,0	1066		809			
37,5	1069		810			
38,2	1080		810			
38,9	1092		809			
39,5	1100		810			800
40,0	1100		810			799
40,5	1103		809			800
41,0	1107		808			801
42,0	1098		809	1023		800
43,0	1088			1022		799
44,0	1059			1022		
44,5	1049			1022		
45,0	1031			1022		
45,6		1043		1022		
46,3		1055		1023		
47,2		1070		1024		
48,1		1086		1022		
48,9		1093		1021		
49,5		1097		1023		
50,0		1097				
50,5		1097				
51,1		1095				
51,9		1092			833	
52,6		1089			834	
53,5		1079			834	
54,5		1066			834	
55,5		1054			834	
56,4		1041			834	
57,5		1023			834	
58,5		997			834	

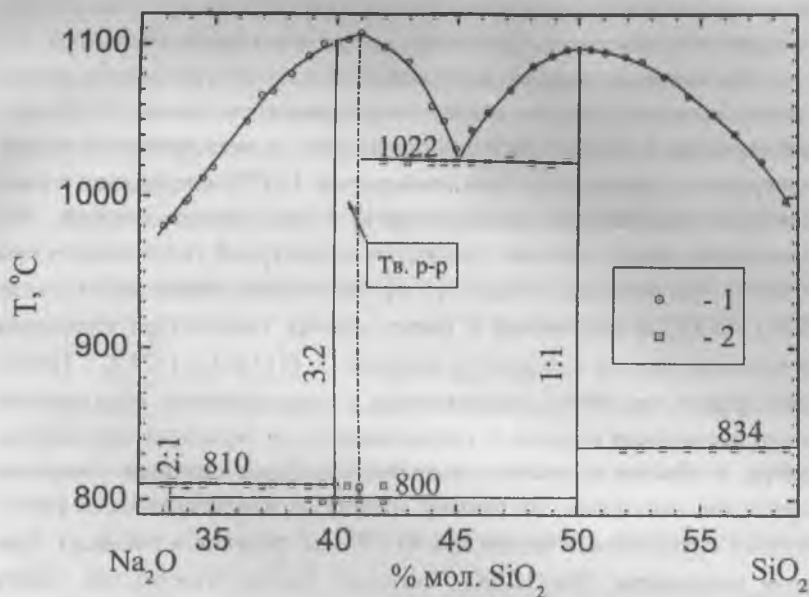


Рис. Фазовая диаграмма системы оксид натрия – оксид кремния в области составов от 33 до 58,5 % мол. оксида кремния.

1. - Данные, полученные с помощью ВФА

2 - Данные, полученные методом термического анализа.

Как видно из рисунка и таблицы, общий вид фазовой диаграммы, полученный в наших измерениях, достаточно хорошо согласуется с данными работ [5, 6]. Однако по нашим данным ортосиликат натрия ( $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) плавится инконгруэнтно при температуре  $810^\circ\text{C}$ , в отличие от указанного в [5, 6] конгруэнтного плавления при температуре  $1083^\circ\text{C}$ . В то же время необходимо отметить, что полученная нами температура ликвидуса образца состава, соответствующего ортосиликату натрия ( $980^\circ\text{C}$ ), очень близка к приведенной в [5] температуре фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода в  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $960^\circ\text{C}$ ). В [5] 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.

Как видно из рисунка, в изученной области системы оксид натрия - оксид кремния, в наших опытах подтверждаются данные [5, 6] о существовании в области составов между орто- и метасиликатом натрия конгруэнтно плавящегося при температуре 1107°C соединения с максимумом температуры ликвидуса на 41 % мол. оксида кремния. Это соединение имеет нижнюю границу температурной устойчивости при ~ 800°C. Мы приняли, согласно [5, 6], 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 [5, 6] (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 (см. рисунок и таблицу). При этом соединение  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , согласно нашим измерениям, имеет достаточно сильно смещённый относительно стехиометрического состава 3:2 максимум температуры ликвидуса. Отметим также, что вид фазовой диаграммы в области составов 40...41 %  $\text{SiO}_2$ , скорее всего, говорит о том, что соединения  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  образуют достаточно широкую область твердых растворов (что согласуется с данными [5]), 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 %  $\text{SiO}_2$ , что хорошо совпадает с данными [5]. Метасиликат натрия плавится конгруэнтно при 1093°C (1089°C [3, 4] и 1088°C [5]). 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 [3, 4] и 840°C [5]).

Нами также проведена оценка температурных зависимостей коэффициента вязкости (точнее произведения вязкости на плотность) на всех изученных составах этой системы [22]. Проведенные измерения показали, что величина произведения плотности на вязкость не имеет особенностей ни на температурной, ни на концентрационной зависимостях и на изотермах монотонно возрастает с увеличением содержания оксида кремния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-02-16930.

1. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем, Т. 1, Двойные системы, Справочник, Наука, М., 1965, 545 с.
2. *Morey G.W., Bowen M.L.* J. Phys. Chem. 1924, V. 28, p. 1167.
3. *Kracek F.C.* The system sodium oxide – silica// J. Phys. Chem. 1930, V. 34, p. 1583.
4. *Kracek F.C.* Phase equilibrium relations in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ - $\text{SiO}_2$ // J. Amer. Chem. Soc. 1939, V. 61, p. 2863-2877.
5. *D'Ans J., Loffler J.* Untersuchungen im system  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Z. Anorg. und Allg. Chem. 1930, Bd. 191, S. 1-85.
6. *Loeffler J.* Uber den alkalischen teil des system  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ // Glastechn. Ber. 1969, Bd. 42, No 3, S. 92-96.
7. *Kroger C., Fingas E.* Die einwirkung von quarz und alkalisilikaten auf alkalicarbonat// Z. Anorg. und Allg. Chem. 1933, Bd. 213, S. 12-57.
8. *Williamson J., Glasser F.P.* Phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -  $\text{SiO}_2$ // Science, 1965, V. 148, No 3677, p. 1589-1591.
9. *Дмитрук Б.Ф., Бугаенко В.В., Бильченко М.Н.* Диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_4\text{SiO}_4$ // ЖНХ, 1984, Т. 29, № 12, с.3174-3175.
10. *Charles R.J.* Activities in  $\text{Li}_2\text{O}$ -,  $\text{Na}_2\text{O}$ - and  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  solutions// J. Am. Ceram. Soc. 1963, V. 46, No 5, p. 235-243.
11. *Шахматкин Б.А., Шульц М.М.* Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  в интервале температур 800 – 1200 °С// Физ. и Хим. Стекла, 1980, Т. 6., № 2, с. 129-135.
12. *Webb S.L.,* Shear, volume, enthalpy and structural relaxation in silicate melts// Chem. Geology, 1992, V. 96, p. 449-457.
13. *Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могульников Б.М.* Термодинамические свойства силикатов системы  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ // Неорг. Материалы, 2000, Т. 36, № 6, с.647-662.

14. *Wu P., Eriksson G., Pelton A.D.* Optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  systems// J. Am. Ceram. Soc. 1993, V. 76, No 8, pp. 2059-2064.
15. *Анфилогов В.Н., Быков В.Н.* Силикатные расплавы. Строение, термодинамика, физические свойства. Миасс, Институт минералогии УО РАН, 1998, 160 с.
16. *Каплун А.Б., Линьков С.П.* Исследование процессов кристаллизации и плавления вибрационным методом// Фазовые переходы в чистых кристаллах и бинарных сплавах: Сб. науч. тр. Новосибирск, 1980, с. 87-115.
17. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий в системе оксид лития - оксид бора// Неорганические материалы, 1999, Т. 35, № 11, с. 1349-1354.
18. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Неорганические материалы, 1999, Т. 35, № 11, с. 1355-1359.
19. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* Phase equilibria in binary systems  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // J. Crystal Growth, 2000, V. 209, Issue 4, p. 890-894.
20. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Ж. Неорганической химии, 2001, Т. 46, № 6, с. 1006-1012.
21. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Определение температур плавления  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Неорганические материалы, 1998, Т. 34, № 5, с. 595 - 597.
22. *Соловьев А.Н., Каплун А.Б.* Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей// Новосибирск, Наука, 1970, -140 с.

# 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. Советнов,  
Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис*

Среди новых групп функциональных материалов со структурой перовскита наибольший интерес в последние годы вызывают мангани-ты «лёгких» редкоземельных элементов (РЗЭ) с эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС). Эти материалы представляют собой уникальные объекты для физики и химии твёрдого тела, т. к. они демонстрируют широкий спектр электрических и магнитных свойств в зависимости от состава, температуры, давления. Эффект КМС интересен для потенциальных практических приложений в информационных технологиях, в качестве чувствительных сенсоров магнитных полей, системах навигации и т.д. Перспективным применением может быть использование их в качестве электродных материалов в высокотемпературных электрохимических источниках тока. К настоящему времени наиболее исследованными являются замещённые составы типа  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (где R – редкоземельный элемент с валентностью +3, например, La, Pr – Eu; A – двухзарядный катион большого ионного радиуса – Ca, Sr, Ba или Pb), в которых обеспечивается присутствие в решётке ионов марганца с зарядами +3 и +4. Однако и в этой группе материалов практически не исследованы составы с церием, трудность синтеза которых в отличие от других РЗЭ вызвана характерным проявлением валентности церия +4 в соединениях с кислородом. Поэтому замещение церием катионов в составах  $LnMnO_3$ ,  $A^{II}MnO_3$  может приводить к получению материалов с существенно различными свойствами в зависимости от валентности церия +3 или +4 при сохранении марганца в высоко валентном состоянии (+3 или +4). В образцах этих

составов, синтезированных по керамической технологии на воздухе, по мнению большинства авторов работ, например, [1, 2, 3, 4, 5] церий проявляет валентность +4. Заметим, что получение «следовых» количеств церия +3 позволило авторам работы [2] на высокоомных образцах ( $10^6$  Ом см) состава  $\text{Ce}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  наблюдать эффект КМС 40% ( $H = 6T$ ) при  $T = 41K$ , Синтез образцов манганитов, содержащих значительное количество ионов церия +3, может существенно расширить диапазон свойств синтезируемых материалов, что и явилось целью настоящей работы.

Авторами настоящей работы методом прямого ВЧ плавления ( $T=2300K$ ) в холодном тигле (ХТ) впервые осуществлён синтез низкоомных сплавов системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , обладающих эффектом колоссального магнитного сопротивления [6]. Последующее более подробное изучение (см. таблицу 1) показало, что практически однофазные сплавы со структурой перовскита можно получить при  $x = 0,6 - 1$ . Температурные зависимости  $\rho(T)$  как не отожжённых (высокоомных), так и отожжённых (низкоомных) сплавов (см. так же [3]) имеют экспоненциальный характер (рис.1, 2). 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. Отжиги этих составов приводят к появлению гистерезисов в зависимостях  $\rho(T)$  (рис. 3, 4) и смещению значений температуры Кюри ( $T_c$ ) в сторону более низких температур. При этом содержание примесной фазы со структурой флюорита, диспергированной по всему объёму материала, увеличивается до 15 и 50%, соответственно. Этим же можно объяснить заниженные значения  $T_c$  для сплавов  $x = 0,5$  и  $0,33$  по сравнению с ожидаемыми (310-340K) из зависимости  $T_c$  как функции ионного радиуса  $L_n^{+3}$  (рис.5) [7]. Интегральная валентность церия, измеренная методом «смещения рентгеновских линий», увеличивается с 3,28 и 3,48 для не отожжённых сплавов до 3,31 и 3,56 - для отожжённых соответственно.

Таблица 1

Свойства сплавов в системе  $Ce_{1-x}Sr_xMnO_3$ 

Исходный состав	Валентность Ce		Фазовый состав плавленного материала				$\Delta\rho$ (H)	Tm ax, K	$\Delta\rho$ , %
	Не отож.	Отож.	Не отожжён		Отожжён				
			Основная фаза	Примеси	Основная фаза	Примеси	$\rho(0)$ , %		
$CeMnO_3$	3.76	3.64	Флюорит $a=5.428\text{\AA}$	-	Флюорит $a=5.413\text{\AA}$	Перовскит $a=3.90\text{\AA}$	-	**	0.22
$Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	3.48	3.56	Перовскит $a=3.859\text{\AA}$ ~60-70%	Флюорит $a=5.43\text{\AA}$ MnO	Псевдокуб перовскит $a=3.863\text{\AA}$	Флюорит $a=5.419\text{\AA}$ ~50%	~70	164	0.14
$Ce_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	3.28	3.31	Перовскит $a=3.872\text{\AA}$ ~90%	Флюорит $a=5.43\text{\AA}$	Ромбич. перовскит $a=5.444\text{\AA}$ $b=7.690\text{\AA}$ $c=5.474\text{\AA}$	Флюорит $a=5.42\text{\AA}$ ~15%	~70	176	0.17
$Ce_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$	3,34	3,37	Перовскит $a=5,466\text{\AA}$ $b=7,664\text{\AA}$ $c=5,510\text{\AA}$	Следы $Ce_2O_3$ $Mn_3O_4(?)$	Тетрагон. перовскит	Следы $\gamma-Mn_2O_3$		*	0,53
$Ce_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$	3.36	3.45	Кубич. перовскит $a=3.865\text{\AA}$ ~50%	Ромбич. перовскит $a=5.453\text{\AA}$ $b=5.482\text{\AA}$ $c=7.732\text{\AA}$	Ромбич. перовскит $a=5.443\text{\AA}$ $b=5.465\text{\AA}$ $c=7.694\text{\AA}$	-	-	*	0.64
$Ce_{0.15}Sr_{0.85}MnO_3$	3,60	3,75	Псевдокуб перовскит $a=3.859\text{\AA}$	Следы $MnO$ , $Mn_2O_3$ , $Ce_2O_3$	Перовскит $a=3.805\text{\AA}$ $c=3.887\text{\AA}$	Возможно $Mn_2O_3$		*	0,81
$SrMnO_3$	-	-	Перовскит $SrMnO_{2,69}$ 70%	$SrMnO_{2,5}$	Кубич. перовскит $a=3.8055\text{\AA}$	-		*	3,07

Примечания: \* Экспоненциальная зависимость  $\rho(T)$ 

\*\* Диэлектрик

Точность определения валентности  $\pm 0,03$

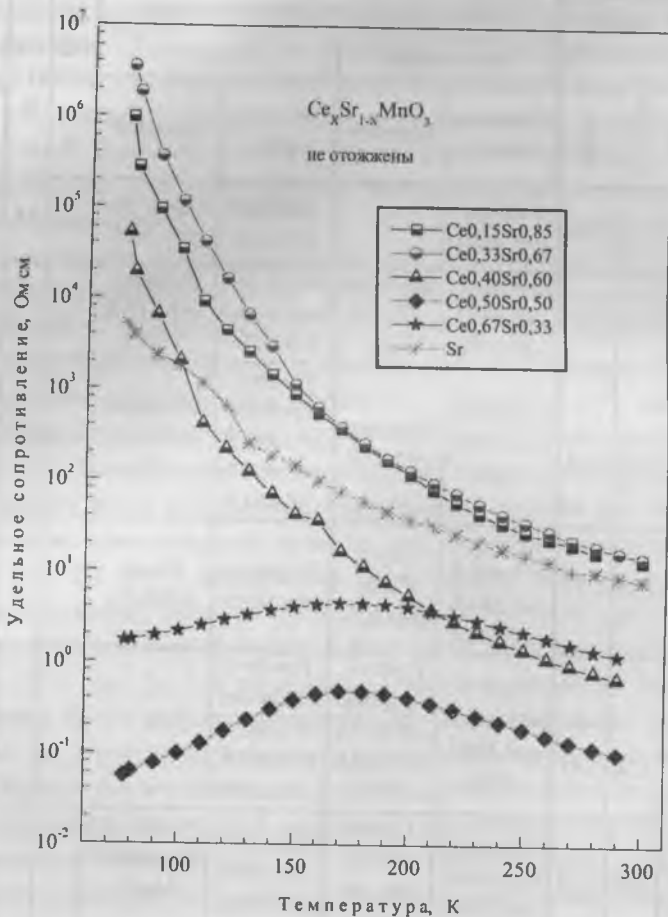


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления не отожжённого сплава  $Ce_xSr_{1-x}MnO_3$

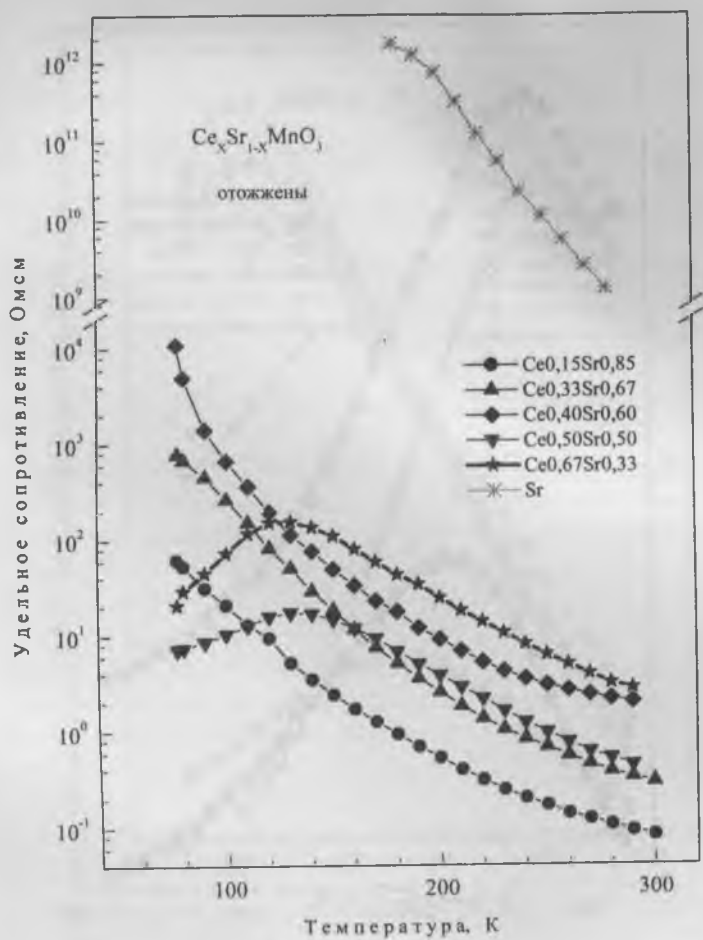


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления отожжённого сплава  $Ce_xSr_{1-x}MnO_3$

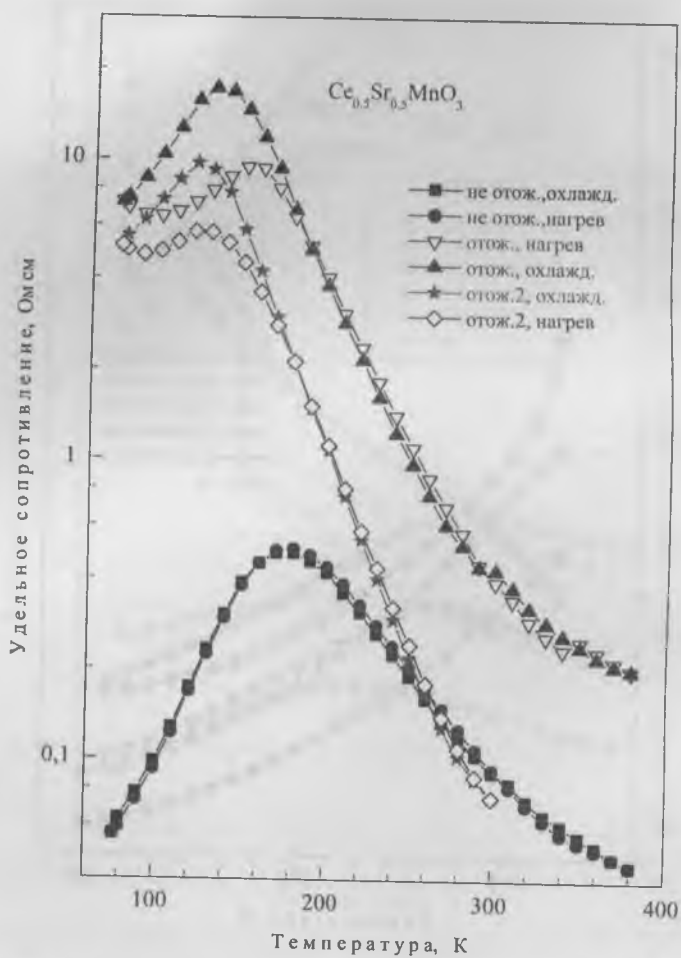


Рис. 3. Гистерезис температурных зависимостей удельного сопротивления сплава  $Ce_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$  после отжигов

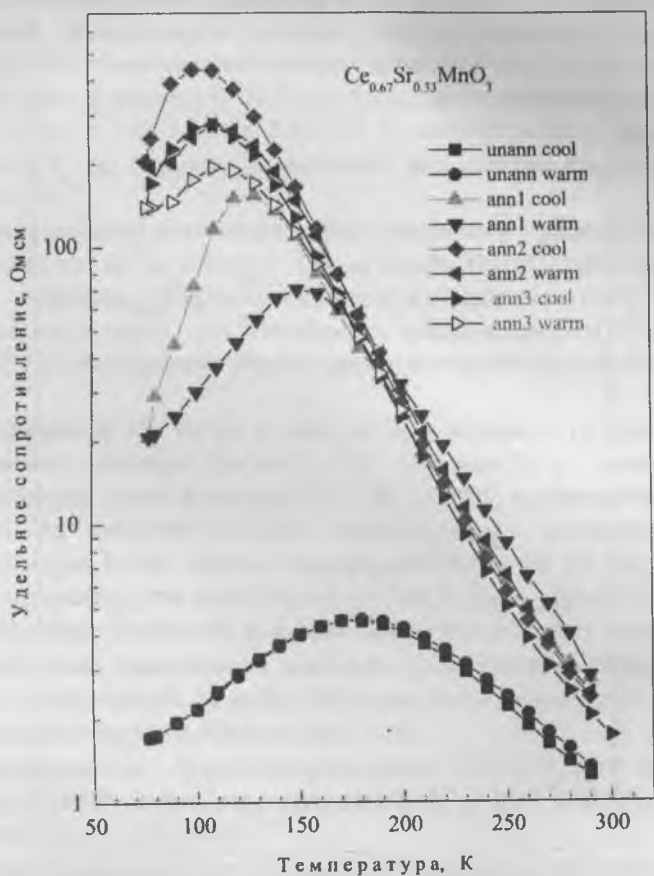


Рис. 4. Гистерезис температурных зависимостей удельного сопротивления сплава  $\text{Ce}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  после отжига

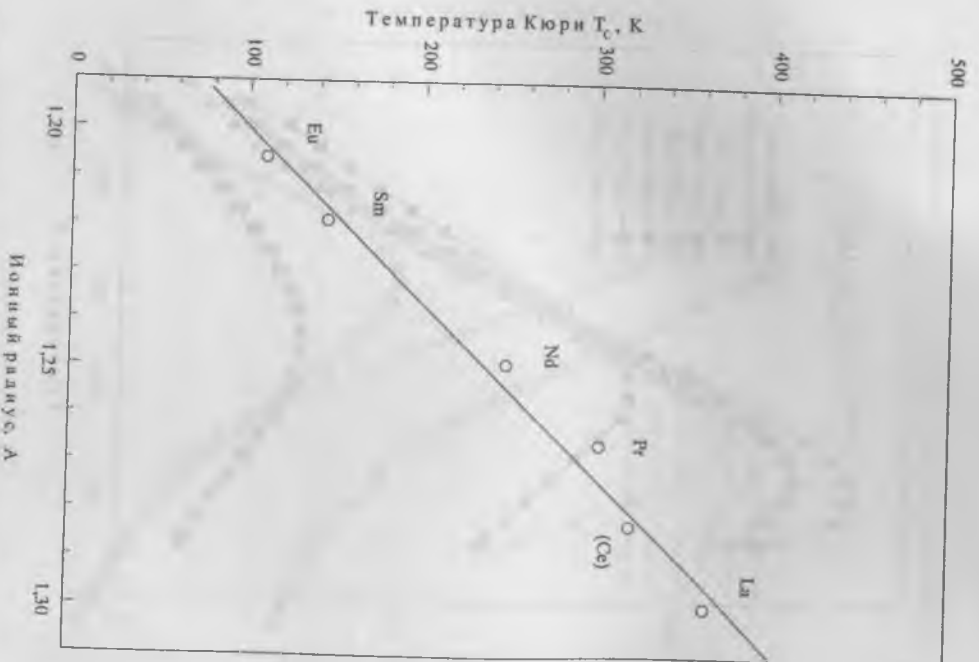


Рис. 5. Зависимость температуры Кюри от ионного радиуса  $L_n^{-3}$  (8)  
(по данным авторов [7])

Одним из способов повышения доли  $\text{Ce}^{+3}$  и значений  $T_c$  может быть использование эффекта матричной стабилизации [8], 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: уже при значениях  $x=0,2$  и  $0,3$  [9,10,11] наблюдается существенное снижение 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 и, соответственно, повышение значений  $T_c$  до величин, характерных для состава  $\text{Ce}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  (таблица 2).

Исследование проявления эффекта матричной стабилизации было проведено так же в составах  $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  при замещении церия лантаном, неодимом, самарием и гадолинием ( $x=0,2$  и  $0,3$ ). Сплавы, как и ранее, 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  $0,3$  (таблица 3) к уменьшению концентрации фазы флюорита (с 50 до 15-30%) и резкому увеличению  $T_c$  до значений 300-360К, превышающих соответствующие величины (рис.6) 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 однофазного состава  $\text{Ce}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ . Несмотря на присутствие примесной фазы флюорита гистерезисных явлений на температурных зависимостях удельного сопротивления  $\rho(T)$ , как и в случае с празеодимом, не наблюдается как после первого, так и последующих многократных отжигов (рис. 7, 8).

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  $\text{Ce}_{0,37}\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ .

При замещении церия самарием и гадолинием, в отличие от лантана, празеодима и неодима, в сплавах  $\text{Ce}_{0,67-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  ( $x=0,2$  и  $0,3$ ) проявления эффекта матричной стабилизации практически не наблюдается (см. таблицу 3). Одной из причин этого может быть увеличение рассогласования между значениями ионного радиуса церия и радиусами самария и гадолиния до 5-7% по сравнению радиусами лантана, празеодима и неодима (1,3-2,6%).

Таблица 2

Свойства сплавов системы  $\text{Ce}_Y\text{Pr}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 

$\text{Ce}_Y\text{Pr}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$		От жиг	Фазовый состав материала		$T_c, K$ $\chi(T)$		$T_M, K$	Валентность	
Y	X		Основная фаза	Примеси	Нач	Оконч	Max $\rho(T)$	Ce	Pr
0.17	0.33	Нет	Перовскит $a=3.858 \text{ \AA}$	~10% флюорит $a=5.454 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	185	155	140	3.14	2.87
		Да	Перовскит $a=3.860 \text{ \AA}$	~15% флюорит $a=5.417 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	285	230	310	3.25	2.97
0.37	0.33	Нет	Перовскит $a=3.862 \text{ \AA}$	~20% флюорит $a=5.423 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	320	260	320	3.36	2.92
		Да	Перовскит $a=3.860 \text{ \AA}$	~20% флюорит $a=5.410 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	290	250	320	3.29	2.95
0.47	0.33	Нет	Перовскит $a=3.837 \text{ \AA}$ $c=3.868 \text{ \AA}$	~15% флюорит $a=5.423 \text{ \AA}$ <5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ ~5% MnO	318	275	190	3,32	
		Да	Перовскит $a=3.828 \text{ \AA}$ $c=3.863 \text{ \AA}$	~20% флюорит $a=5.416 \text{ \AA}$ <10% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	329	305	345	3,28	
0.57	0.33	Нет	Перовскит $a=3.825 \text{ \AA}$ $c=3.863 \text{ \AA}$	~25% флюорит $a=5.418 \text{ \AA}$ ~15% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	299	238	285	3,30	
		Да	Перовскит $a=3.834 \text{ \AA}$ $c=3.866 \text{ \AA}$	~25% флюорит $a=5.417 \text{ \AA}$ ~10% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	314	288	310	3,39	
0.62	0.33	Нет	Перовскит $a=3.824 \text{ \AA}$ $c=3.856 \text{ \AA}$	~15% флюорит $a=5.413 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	289	220	255	3,49	
		Да	Перовскит $a=3.832 \text{ \AA}$ $c=3.866 \text{ \AA}$	~15% флюорит $a=5.413 \text{ \AA}$ ~5% $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$	283	220	300 (?)	3,46	
0.30	0.50	Нет	Перовскит $a=3.812 \text{ \AA}$ $c=3.930 \text{ \AA}$	~10% флюорит $a=5.416 \text{ \AA}$			80	3.06	2.92
		Да	Перовскит $a=3.821 \text{ \AA}$ $c=3.856 \text{ \AA}$	~10% флюорит $a=5.409 \text{ \AA}$	285	215	300	3.17	2.95

Точность определения валентности  $\pm 0,03$ .

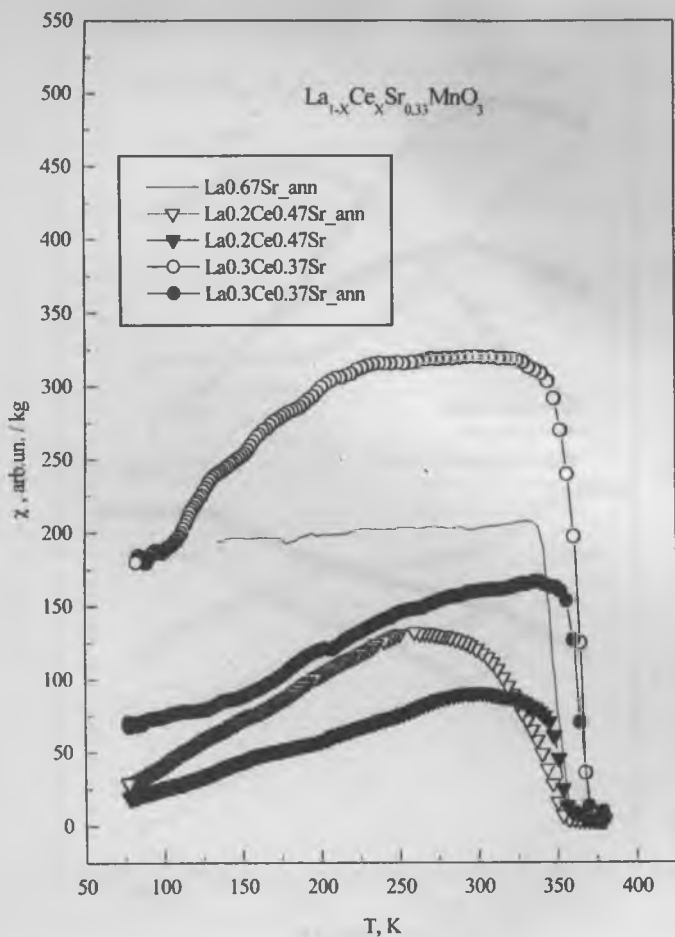


Рис. 6. Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости сплавов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

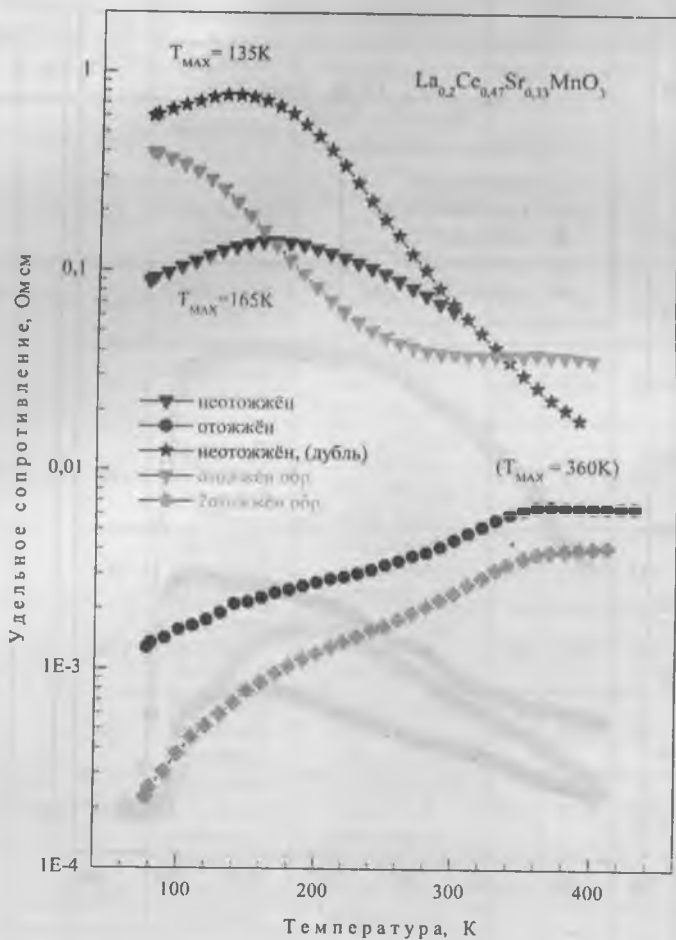


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления сплава  $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.47}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

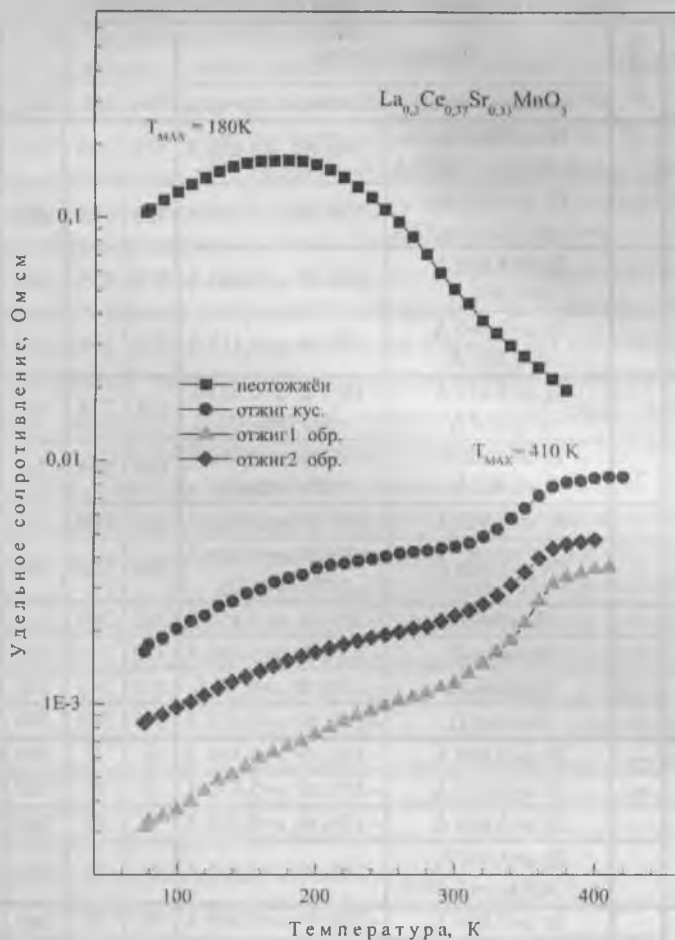


Рис. 8. Температурные зависимости удельного сопротивления сплава  $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.37}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$

Таблица 3

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

Ln <sub>x</sub>		Отжиг	Фазовый состав		T <sub>c</sub> , К по χ(T)		T <sub>M</sub> , К ρ(T)	Валент Ce
Ln	x		Основная фаза	Основные примеси	Нач	Ок.		
La	0,2	-	П: a=5,450 Å; b=5,492 Å; c=7,693 Å	~25% Ф: a=5,416 Å	355	290	165	3,36
		+	П: a=5,455 Å; b=5,495 Å; c=7,692 Å	~30% Ф: a=5,441 Å	360	345	360	3,31
	0,3	-	П: a=3,863 Å c=3,894 Å	~10% Ф: a=5,444 Å	370	330	180	3,24
		+	П: a=3,860 Å c=3,891 Å	~15% Ф: a=5,415 Å	370	338	410	3,17
Pr	0,2	-	П: a=3,837 Å c=3,868 Å	~15% Ф: a=5,423 Å ~5% γMn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	275	190	3,32
		+	П: a=3,828 Å c=3,863 Å	~20% Ф: a=5,416 Å <10% γMn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	329	305	345	3,28
	0,3	-	П: a=3,862 Å	~20% Ф: a=5,423 Å	320	260	320	3,36
		+	П: a=3,860 Å	~20% Ф: a=5,410 Å ≥5% γMn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290	250	335	3,29
Nd	0,2	-	Ромбич.П	~10% Ф: a=5,451 Å	305	260	310	3,38
		+	Ромбич.П	~10% Ф: a=5,448 Å	310	245	320	3,25
	0,3	-	Ромбич.П	~15% Ф: a=5,47 Å	300	245	238	3,32
		+	Ромбич.П	~15% Ф: a=5,452 Å	305	260	300	3,30
Sm	0,2	-	П: a=3,859 Å	~35% Ф: a=5,444 Å	Н	Н	Экс	3,38
		+	П: a=3,855 Å	~35% Ф: a=5,430 Å	Н	Н	Экс	3,41
	0,3	-	П: a=3,863 Å	~15% Ф: a=5,430 Å	Н	Н	Экс	3,39
		+	П: a=5,447 Å; b=5,464 Å; c=7,699 Å	~20% Ф: a=5,424 Å	Н	Н	Экс	3,60
Gd	0,2	-	П: a=3,859 Å	~10% Ф: a=5,415 Å	Н	Н	Экс	3,60
		+	П: a=3,854 Å	~15% Ф: a=5,422 Å	Н	Н	Экс	3,61

Примечания: П - перовскит; Ф - флюорит; Экс - экспоненциальная зависимость ρ(T); Н - магнитный переход до 77К не обнаружен.

Точность определения валентности: ±0,03

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  $T_c$ .

Примечательно, что эффект матричной стабилизации для исследованных сплавов начинает проявляться при относительно небольших ( $x=0,2$  и  $0,3$ ) концентрациях замещающего лантаноида.

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 которых 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. Заметим, что параметры ромбического перовскита близки к аналогичным величинам для  $\text{LaMnO}_3$ . Отжиг приводит к значительному увеличению (до 40%) концентрации примесной фазы флюорита, уменьшению параметра решётки основной фазы перовскита до  $a=3,903\text{\AA}$  (из-за роста концентрации ионов  $\text{Ce}^{+4}$ ) и увеличению интегральной валентности церия до 3,70.

Температурные зависимости  $\rho(T)$  в диапазоне 77-300К существенно различаются: экспоненциальная до отжига и с характерным максимумом  $T_{\text{МАХ}}=250\text{K}$  (при переходе в ферромагнитное состояние, по измерениям дифференциальной магнитной восприимчивости  $T_c=210\text{K}$ ) после отжига, что согласуется с данными для образцов, полученных по керамической технологии [2].

В полученных плавленых (не отожжённых) образцах составов  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_3$  по данным рентгенофазового анализа примесная фаза флюорита практически отсутствует, параметры решётки как и в случае  $\text{La}_{0,65}\text{Ce}_{0,35}\text{MnO}_3$  близки к  $\text{LaMnO}_3$ , а температурные зависимости удельного сопротивления имеют экспоненциальный характер.

Отметим, что А. Каулем и др. [12] с использованием эпитаксиальной стабилизации, близкой по физической природе к методу матричной стабилизации, получены тонкие плёнки термодинамически нестабильных в объёмном состоянии сложных оксидов  $RNiO_3$  ( $R=Pr, Nd, Sm, Gd$ ).

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

1. P. Mandal and S. Das. *J. Physical Review*, 1997, v.56, n.23, 15073-15080
2. J. R. Gebhardt, S. Roy and N. Ali. *Journal of Applied Physics*, 1999, v.85, n. 8, p.5390-5392
3. S. Hashimoto & H. Iwahara. *Structural Journal of Electroceramics* 4:1, 2000, 225-231.
4. B. Raveau, A. Maignan, C. Martin and M. Hervieu. *Journal of Superconductivity*, 1999, v.12, No. 1, 147-256
5. Р. И. Зайнуллина, Н. Г. Бебенин, В. В. Машкауцан, В. В. Устинов, В. Г. Васильев, Б. В. Слободин. *ФТТ*, 1998, т.40, №11, 2085-2088
6. Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов. Доклады IV Международной конференции «Кристаллы: Рост, свойства, реальная структура, применение», Александров, ВНИИСИМС, 1999, т.1, 150-154
7. Б. Т. Мелех, Ю. Н. Филин, В. И. Бахарев, Н. Ф. Картенко, В. В. Попов, Ю. М. Байков, Л. И. Арутюнян. Доклады IV Международной конференции «Кристаллы: Рост, свойства, реальная структура, применение», Александров, ВНИИСИМС, 1999, т.1, 155-161
8. Ю. Д. Перфильев. *Российский химический журнал*, 1998, т.42, №3, с.47-50.
9. B. T. Melekh, Yu. N. Filin, N. F. Kartenko, V. I. Bakharev, V. V. Popov, V. A. Shaburov, A. E. Sovestnov, Yu. P. Smirnov, A. V. Tujnis. *Book of Abstracts «6-th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering MSU-HTSC VI»*, 2001, Moscow-St. Petersburg, Russia
10. 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. Труды V Международной конференции «Кристаллы: Рост, свойства, реальная структура, применение». ВНИИСИМС, Александров, 2001, т.1, с.351-357
11. 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. Труды XVIII Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы

микроэлектроники», М., 2002, 587-589

12. *А. Р. Кауль, М. А. Новожилов, А. А. Босак, А. А. Каменев, О. Ю. Горбенко, И. Э. Грабой.* Тезисы докладов X Национальной конференции НКРК-2002, М, 2002, с.516

# ПРОЯВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СЭ-АСЭ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ В СПЕКТРАХ КРС

*Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маурин, Н.А. Голубятник, О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, В.Т. Калининков*

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особый интерес исследователей привлекают новые явления, наблюдающиеся в сложных перовскитах с общей формулой  $(\text{A}^{+}_{1-x}\text{A}^{++}_x)(\text{B}^{+}_{1-y}\text{B}^{++}_y)\text{O}_3$ : именно в них обнаружены суперионная проводимость, релаксационное поведение [1-3]. В значительной степени появление новых свойств в сложных перовскитах обусловлено тем, что их структура позволяет в широких пределах менять концентрацию основных и примесных ионов в катионных подрешетках, добываясь, тем самым, появления и регулирования необходимых свойств материала в пределах одной многокомпонентной системы. В этой связи с точки зрения установления закономерностей состав-структурасвойство значительный интерес представляют исследования процессов разупорядочения и механизмов структурных фазовых переходов (ФП), характерных для перовскитных твердых растворов (ТР).

Некоторые концентрационные и термические структурные ФП, происходящие в системах сегнетоэлектрических перовскитных керамических ТР ниобатов-танталатов лития и натрия с общей формулой  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN) подробно описаны в [3]. Путем варьирования  $x$  и  $y$  в системах ТР LNTN можно существенно изменять упорядочение катионов как в подрешетке ниобия и тантала, так и в подрешетке щелочных металлов, изменяя, тем самым и конформации кислородных октаэдров  $\text{BO}_6$  и полиэдров  $\text{AO}_{12}$  (В и А – ионы Nb, Ta и Li, Na, соответственно, О – ионы кислорода). При этом могут появиться качественно новые физические свойства ТР [3]. Так, в системе ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  в антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазе при температурах  $400\text{--}460^\circ\text{C}$  наблюдается ФП в суперионное состояние [3-5].

При этом (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, осуществляя динамическое разупорядочение структуры в подрешетке щелочных металлов. В тоже время упорядочение структурных единиц в подрешетке ниобия и тантала, определяющее дипольное упорядочение кристаллической структуры, по-видимому, носит статический характер.

Дипольное упорядочение в системе TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  можно варьировать изменением концентрации изоморфных ионов Ta и Nb. При этом с увеличением  $y$  до 0.5, вследствие уменьшения степени дальнего порядка в подрешетке ниобия-тантала, эффективная симметрия перовскитовой подъячейки должна повышаться и могут улучшиться геометрические условия для осуществления ионного транспорта через грани полиэдров  $\text{AO}_{12}$ . Можно ожидать, что с увеличением статического беспорядка в подрешетке ниобия и тантала процессы перестройки структуры с повышением температуры будут носить более размытый характер, а точки ФП сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик (СЭ-АСЭ), и перехода в суперионное состояние существенно понизятся. При этом понижение точек ФП в системах TP LNTN будет наблюдаться не только с увеличением разупорядочения в подрешетке ниобия и тантала, но и с увеличением  $y$  вследствие замены ниобия на тантал. Система TP  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  интересна также и тем, что в ней наблюдаются морфотропные области, где сосуществуют фазы с ромбической (Pbcm) и ромбоэдрической (R3c) симметрией ( $y=0-0.25$ ), а также фазы с ромбической (Pbcm) и тетрагональной (P4bm) симметрией ( $y=0.4-0.45$ ) [3]. Перечисленные особенности стимулировали нас на систематические исследования свойств системы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при различных температурах различными методами [3].

Весьма информативны исследования структурных перестроек в системах LNTN методами колебательной спектроскопии [3-10]. Колебательные спектры обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами, а следователь-

но, чувствительны к различным достаточно тонким изменениям в упорядочении структурных единиц в катионных подрешетках LNTN и к изменениям конформаций октаэдров  $\text{VO}_6$  и кубооктаэдров  $\text{AO}_{12}$ , возникающих при вариациях состава и температуры. Процессы разупорядочения структуры приводят к нарушению правил отбора в спектре и к изменению таких спектральных параметров как частота и ширина линий, их интенсивность и форма, мультиплетность расщепления и т. д. Анализируя эти изменения, можно получать надежные данные о взаимодействиях между структурными единицами кристалла, о фазовых превращениях, о симметрии структуры, об образовании гибридных (например, морфотропных областей) и метастабильных модификаций, подвижности, упорядоченности структурных единиц и их фрагментов в системе [3-10].

В данной работе представлены результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) термического ФП из сегнетоэлектрического в centrosимметричное антисегнетоэлектрическое состояние в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ . Ранее по спектрам КРС нами был исследован аналогичный ФП СЭ-АСЭ в других компонентах системы ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ :  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ , отличающихся более упорядоченной подрешеткой ниобия и тантала, чем  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  [3, 9, 10].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  готовили по обычной керамической технологии [6] в виде таблеток путем двукратного обжига (с промежуточным помолом и перемешиванием спеков) и спекания керамики при температуре 1280-1300°C. В качестве исходного сырья использовались карбонаты лития, натрия (марки о.с.ч.) и пентаоксиды ниобия и тантала (производства ИХТРЭМС). Карбонаты щелочных металлов и оксиды ниобия и тантала были взяты в мольном соотношении 1:1. Химический и фазовый состав контролировался методами рентгенофазового (РФА), и атомно-абсорбционного анализов. Примесных фаз, отличных от ТР  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  со структурой перовскита, обнаружено не было.

Синтез TP LNTN – сложный многостадийный процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных реакций с выделением и без выделения  $\text{CO}_2$  [3]. По данным ДТА и РФА [3] первым в реакцию вступает  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а заметное уменьшение  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  наблюдается лишь при  $700^\circ\text{C}$ . При использовании пентаоксида ниобия в низкотемпературной модификации твердофазное взаимодействие проходит значительно проще: формирование однородного TP проходит при более низких температурах и за меньшее время. Для приготовления реакционной смеси были использованы низкотемпературная модификация оксида тантала -  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  и два типа пентаоксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : первый состоял из низкотемпературной модификации со следами высокотемпературной формы; второй содержал низкотемпературную и высокотемпературную модификации в соизмеримых количествах. Формирование однофазного TP, в последнем случае, возможно только при длительном прокаливании выше  $900^\circ\text{C}$ . Если же для приготовления исходной смеси использовать оксиды, полученные из соосажденных гидроксидов ниобия и тантала, то возможно получение более высококачественной керамики с воспроизводимыми свойствами, т.к. присутствие низкотемпературной модификации  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  полностью подавляет превращение низкотемпературного  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в высокотемпературную форму и позволяет проводить длительное ( $>5\text{ч}$ .) прокаливании исходных гидроксидов при температурах  $1000 - 1100^\circ\text{C}$ . При этом снижается концентрация фтора ( $0,01 \text{ мас.}\%$ ), который отрицательно влияет на свойства получаемой керамики.

Карбонаты щелочных металлов являются покрывающими реагентами, и первоначально в системе начинает образовываться фаза переменного состава, близкая к  $\text{NaNbO}_3$ . Зерна оксидов покрываются слоем этого продукта реакции и взаимодействие несколько замедляется. Создаются условия для протекания реакций без выделения  $\text{CO}_2$ , и начинается формирование фаз с соотношением  $\text{Nb/Na}=2$  и  $3$  ( $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  и, возможно,  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$ ). Далее с повышением температуры ( $>600^\circ\text{C}$ ) опять начинают преобладать реакции с выделением  $\text{CO}_2$ . Во взаимодействие вовлекаются более интенсивно  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и начинает образовываться фаза переменного состава со структурой псевдоильменита. После быстрого образования слоя

продуктов реакции начинается их кристаллизация и перекристаллизация, а также реакция с образованием  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ . Выделение  $\text{CO}_2$  опять замедляется. Следующий этап интенсификации взаимодействия связан с появлением жидкой фазы вследствие плавления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На этом этапе (800-840°C) практически полностью исчезают из реакционной смеси оксиды ниобия и тантала, резко уменьшается количество фазы  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ . Фаза со структурой псевдоильменита также исчезает из большинства реакционных смесей. После 830-840°C выделение  $\text{CO}_2$  прекращается. Формирование однородной структуры ТР происходит при 960-980°C. Температурные интервалы разных этапов взаимодействия в зависимости от состава исходной смеси и условий проведения эксперимента могут существенно изменяться, но последовательность этих этапов сохраняется.

Спектры КРС исследовались с помощью многоканального спектрометра [11], а также модернизированного спектрометра ДФС-24 при возбуждении линиями 488,0 и 514,5 нм аргонового лазера ИЛА-120. Для подавления рассеянного возбуждающего света от шероховатой поверхности керамики в многоканальном спектрометре использовался двойной предмонохроматор с вычитанием дисперсии, позволивший уверенно регистрировать спектры КРС, начиная с  $\sim 35 \text{ см}^{-1}$ . Точность измерения частоты, ширины и интенсивности линии -  $1 \text{ см}^{-1}$ ,  $3 \text{ см}^{-1}$  и 5% соответственно. Для исследований при различных температурах была использована специальная печь с шестью выходными двойными оптическими окнами из кварца [2]. Конструкция печи позволяет регистрировать спектры в воздушной атмосфере, в атмосфере инертного газа и в вакууме. Наличие шести выходных оптических окон позволяет проводить измерения в геометрии рассеяния  $90^\circ$ , а также по схемам "на отражение" или "на просвет". Образцы в виде таблеток диаметром до 10 мм, закрепленные в специальном держателе, позволяющем перемещать их вдоль оси и поворачивать вокруг этой оси на любой угол, помещались в центре печи. Установка температуры и ее стабилизация производились с помощью терморегулятора. Точность термостатирования - 0,5 К. Температура контролировалась термопарой Pt-Pt,Rh

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований спектров КРС  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_3$  в диапазоне температур 293-900 К представлены на рис.1-3. С повышением температуры во всем спектре обнаружено существенное уширение линий, относящихся к колебаниям катионов в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах (рис.1,а), линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров  $\text{VO}_6$  (рис.1,б), линии, соответствующей мостиковым валентным колебаниям (МВК) ионов кислорода в октаэдре  $\text{VO}_6$  (рис.1,в), а также уменьшение их интенсивностей, указывающее на значительное разупорядочение структуры с повышением температуры. Нами не наблюдалось появления в спектре с повышением температуры дополнительных линий в энергетической щели 400-600  $\text{см}^{-1}$ , которые свидетельствовали бы об изменении геометрии и искажении кислородных октаэдров (как это, например, имело место для многих концентрационных структурных переходов, исследованных при постоянной температуре с изменением  $x$  и  $y$  в системах TP LNTN [3-10]). В исследованном диапазоне температур в пределах СЭ фазы не было обнаружено и полного размытия линий низкочастотного спектра в бесструктурное крыло линии Релея, которое также наблюдалось нами при концентрационных ФП в некоторых TP LNTN, свидетельствующего о полном трансляционном разупорядочении катионных подрешеток (подрешетки щелочных металлов и подрешетки ниобия и тантала) [3-10]. Последнее говорит о сохранении определенного трансляционного упорядочения катионных подрешеток  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_3$  в исследованном диапазоне температур.

Компоненты системы TP  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  отличаются существенным разупорядочением всех подрешеток и их кристаллическая структура полностью (с определением координат атомов) не может быть определена для керамического состояния дифракционными методами анализа. Поэтому расчеты динамики кристаллической решетки для интерпретации колебательного спектра данных TP невозможны. Предположительно структуру низкотемпературной фазы  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_3$  можно охарактеризовать пространственными группами  $\text{Pbcm}$  или  $\text{P4bm}$ , а структуру TP  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$  при комнатной температуре - пространственными группами  $\text{Pbcm}$  или  $\text{R3c}$  [3]. По-

видимому, можно считать, что в низкочастотном спектре LNTN наиболее интенсивные линии соответствуют полносимметричным колебаниям катионов в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах.

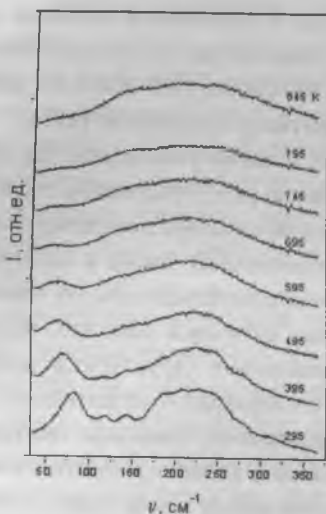


Рис. 1а. Температурные изменения в спектре КРС керамического  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ . Область либраций октаэдров  $\text{VO}_6$  как целого и трансляционных колебаний ионов, находящихся в октаэдрах  $\text{VO}_6$  и полиэдрах  $\text{AO}_{12}$ .

Как хорошо известно, именно линии, соответствующие полносимметричным колебаниям активны и наиболее интенсивны в КРС. Таких групп линий в низкочастотном спектре системы TP  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  две [3-10]. В частности, в спектре  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  (рис. 1,а) это группа линий в области  $80 \text{ см}^{-1}$  и группа линий в области  $200\text{-}250 \text{ см}^{-1}$ . По нашему мнению, линия с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  может соответствовать полносимметричным либрациям октаэдров  $\text{VO}_6$ , а группа линий в области  $200\text{-}250 \text{ см}^{-1}$ . — полносимметричным колебаниям ионов ниобия (тантала) в октаэдрических ( $\text{VO}_6$ ) пустотах. Тогда исчезновение линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  при приближении к точке фазового перехода свидетельствует о полном нарушении скоррелированного колебательного

октаэдров  $\text{VO}_6$  возможно вследствие существенного увеличения трансляционной подвижности ионов лития с повышением температуры. Транспорту ионов лития, в свою очередь, может способствовать значительное разупорядочение в подрешетке ниобия и тантала, происходящее с приближением  $u$  к 0.5 и сопровождающееся повышением симметрии перовскитовой подъячейки.

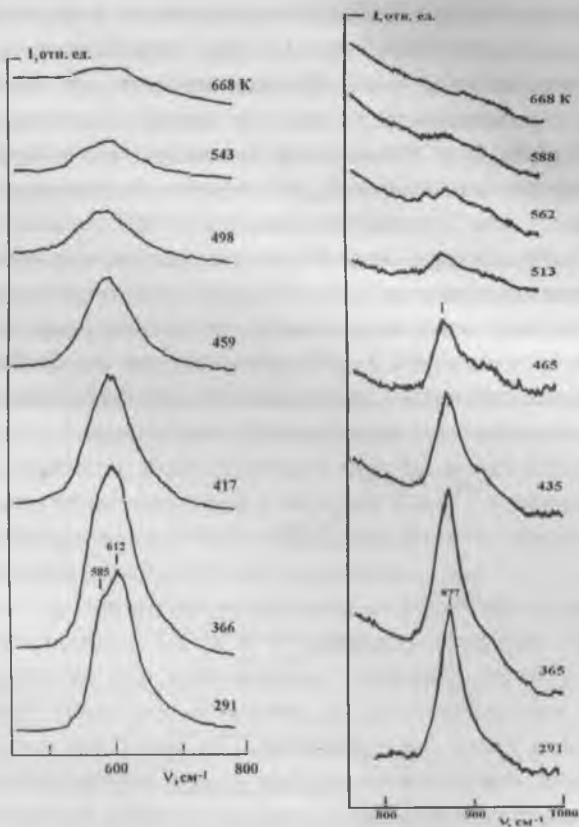


Рис. 1 б, в. Температурные изменения в спектре КРС керамического  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ .

б) Область колебаний кислородных октаэдров  $\text{VO}_6$ .

в) Область мостиковых валентных колебаний (МВК) атомов кислорода В-О-В ( $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ).

Таким образом, в области ФП СЭ-АСЭ происходит прежде всего увеличение трансляционной подвижности легких ионов натрия и лития. Это приводит к разориентации октаэдров  $\text{VO}_6$ , а также к заметному размытию ФП. Увеличение подвижности ионов щелочных металлов проявляется в спектре КРС в области низких частот в виде преимущественного по сравнению с остальными линиями спектра уменьшения интенсивности, уширения и размытия в крыло линии Релея линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  (рис.1а). При этом частота этой линии монотонно уменьшается, рис.2. Следует отметить, что частоты всех остальных наблюдаемых нами линий спектра КРС  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  в зависимости от температуры при этом изменяются менее значительно (рис.2), что также не соответствует данным, полученным для концентрационных ФП в системах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при постоянной температуре, где зависимости частот в точках концентрационных ФП могут испытывать разрыв. Эти факты, по нашему мнению, указывают на существенные отличия в механизмах превращений СЭ-АСЭ, происходящих в системе керамических твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  при изменении концентрации компонентов и при изменении температуры.

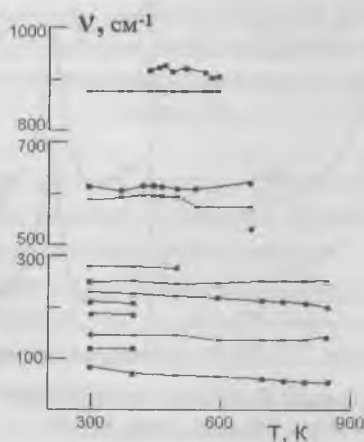


Рис. 2. Температурные зависимости частот линий спектра КРС керамического  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ .

В спектре КРС  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  нами не было обнаружено аномального поведения с температурой частот: частоты всех линий спектра с повышением температуры от комнатной изменяются либо незначительно и монотонно, либо остаются практически неизменными; их поведение не испытывает скачка и в точке фазового перехода СЭ-АСЭ, при котором структура высокотемпературной (АСЭ) фазы приобретает центр симметрии (рис.2). Существенно отметить и то, что частота линии ( $\nu=875 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующей МВК атомов кислорода В-О-В (В=Та, Nb) октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$  с ростом температуры также остается практически неизменной. Однако интенсивность этой линии, запрещенной правилами отбора в КРС для centrosymmetric октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$ , наиболее чувствительна к перестройке структуры при ФП СЭ-АСЭ. ФП СЭ-АСЭ с повышением температуры проявляется в спектре КРС прежде всего в уменьшении до нуля интенсивности этой линии (рис. 3). При этом существенно, практически до нуля, уменьшается и интенсивность линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  ( $T=293 \text{ K}$ ), но частота этой линии, в отличие от частоты линии соответствующей МВК атомов кислорода, также заметно уменьшается с температурой (рис.1,а, рис.2) что говорит о смягчении соответствующего колебания. Факт смягчения частоты может подтверждать о правильности отнесения линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$  к полносимметричному колебанию ионов лития: мягкая мода является полносимметричным и наиболее низкочастотным колебанием.

Можно предположить, что изменение структуры с температурой и фазовый переход СЭ-АСЭ в centrosymmetric состояние в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ , относящийся, очевидно, к типу "порядок-беспорядок", могут осуществляться, в основном, за счет увеличения ангармонизма некоторых полносимметричных типов колебаний кристаллической решетки: прежде всего колебаний ионов, находящихся в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах структуры и либрационных колебаний октаэдров  $\text{VO}_6$ . Об этом свидетельствует прежде всего, исчезновение из спектра выше точки перехода СЭ-АСЭ и линии, соответствующей МВК атомов кислорода (В-О-В) в октаэдрическом

анионе  $\text{VO}_6$  и линии с частотой  $80 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей, видимо, полносимметричным либрациям октаэдров  $\text{VO}_6$  (рис. 1, а). При этом все остальные линии сохраняются в спектре. Таким образом, увеличение с температурой ангармонизма колебаний катионов в октаэдрических и кубооктаэдрических пустотах  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  и либраций октаэдров  $\text{VO}_6$  носит преимущественный характер.

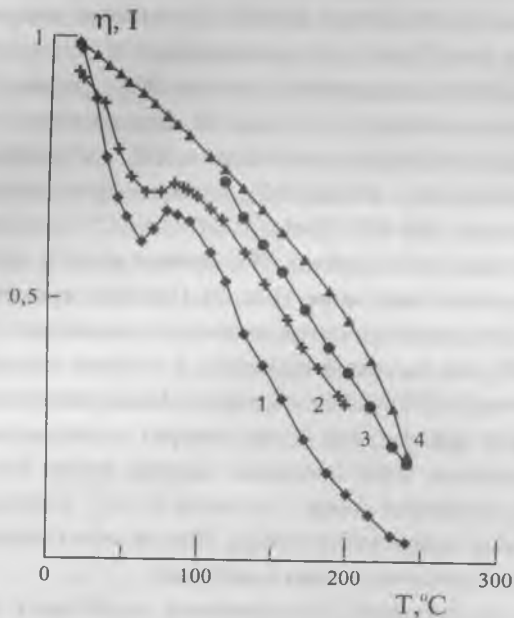


Рис. 3. Экспериментальные зависимости температурного поведения в окрестности ФП СЭ-АСЭ в керамическом  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ :  
 1 - интенсивности (I), линии ( $\nu=875 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующей МВК атомов кислорода (В-О-В) в октаэдрическом анионе  $\text{VO}_6$ .  
 2 - интенсивности линии  $612 \text{ см}^{-1}$  (2), соответствующей колебаниям кислородных октаэдров.

3 - функции параметра порядка  $\eta$ , рассчитанной из экспериментальной зависимости интенсивности линии  $875 \text{ см}^{-1}$  от температуры по формуле

$$\eta \sim \sqrt{I} \sim (T_c - T)^{\beta/2} \quad \beta = 1.6 \pm 0.4.$$

4 - температурная зависимость параметра порядка для фазовых переходов второго рода в теории Ландау.

Ранее нами был изучен термический ФП СЭ-АСЭ ( $T_c=350^\circ\text{C}$ ), происходящий в керамическом  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  [9,10]. Было показано, что температурное поведение интенсивности линии, соответствующей МВК атомов кислорода В-О-В октаэдрического аниона  $\text{VO}_6$  – единственной линии, исчезающей в окрестности перехода, может служить в качестве функции параметра порядка  $\eta$  фазового перехода и хорошо коррелирует с функцией  $\eta(T)$  для ФП второго рода в теории Ландау:  $\eta \sim (T_c - T)^{\beta/2}$  ( $\beta=1,0 \pm 0,2$ ) (в теории Ландау  $\beta=1$ ). В тоже время факт выделения образцом тепла при переходе и наличие температурного гистерезиса [3] дают основание заключить, что исследованный ФП в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  является переходом первого рода, близким ко второму. Аналогичные результаты для  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ , полученные в данной работе, дают значение ( $\beta=1,6 \pm 0,4$ ), что существенно отличается от значения  $\beta=1$  в теории Ландау для ФП второго рода. Это однозначно свидетельствует о принадлежности данного перехода к переходам первого рода и позволяет сделать вывод, что статическое разупорядочение структурных единиц в подрешетке ниобия и тантала понижает род перехода. Кроме того, ФП СЭ-АСЭ в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$ , также как и в  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  [9,10] обусловлен, видимо, преимущественным возрастанием ангармонизма колебаний внутриоктаэдрических и внутрикубооктаэдрических катионов и либраций октаэдров  $\text{VO}_6$ .

Интересно отметить и то, что на температурной зависимости интенсивности линии МВК атомов кислорода (рис.4, кривая 1), а также на температурной зависимости интенсивности линий, отвечающих колебаниям кислородных октаэдров  $\text{VO}_6$  (рис.4, кривая 2) в области температур  $\sim 60\text{-}100^\circ\text{C}$  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 также и для  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  при температуре  $\sim 110^\circ\text{C}$  [9,10]. Наличие этих максимумов в спектре можно объяснить следующим образом: в системе  $\text{TP Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  с  $x=0.115\text{-}0.135$  при комнатной температуре возможно существование морфотропных областей, где сосуществуют фазы с ромбической (Pbcm) и ромбоэдрической (R3c) симметри-

ей ( $y=0-0.25$ ), а также фазы с ромбической (Pbcm) и тетрагональной (P4bm) симметрией ( $y=0.4-0.45$  [3]). Таким образом, для  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  при температуре  $110^\circ\text{C}$  по спектрам КРС мы наблюдали структурный ФП РЗС - Pbcm [1], а для  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  в области температур  $\sim 60-100^\circ\text{C}$ , - по-видимому, ФП Pbcm - P4bm. Значительное увеличение ширины максимума на зависимости интенсивности линии КРС от температуры  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  объясняется существенным уменьшением степени дальнего порядка в подрешетке ниобия при замещении их изоморфными катионами тантала.

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

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск, "Наука", 216 с. 1997

2. Горев М.В. Теплофизические исследования фазовых переходов и фазовых диаграмм перовскитоподобных соединений. Автореф. дисс. д.ф.-м.н., Красноярск, 2003, 38 с.

3. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. Санкт-Петербург, Наука, 302 с. 2001.

4. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах ниобатов-танталатов щелочных металлов переменного химического состава. Труды III Межд. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". 1997. Т.1. Александров. ВНИИСИМС. С.375-411

5. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Калинин В.Т. Концентрационные фазовые переходы в системе твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Неорганические материалы. 1999. Т.35. N 2. С.213-221.

6. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Структурное упорядочение в керамических твердых растворах  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Труды IV Межд. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение. Александров, 18-21 октября 1999 г. Т.2. С.654-675

7. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Мельник Н.Н., Калинин В.Т. Спектры КР и концентрационные структурные перестройки в системе твердых растворов  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Журнал прикладной спектроскопии. 2000. Т.67. № 2.

С.192-198.

8. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Мельник Н.Н., Стефанович С.Ю., Калинин В.Т. Концентрационные структурные перестройки в системе твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$ . Труды 5-Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров, 10-14 сентября 2001 г., с.324-345.

9. Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, Н. А. Голубятник, В. Т. Калинин. Сегнетоэлектрический фазовый переход в  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$  и его проявление в спектре комбинационного рассеяния света. Оптика и спектроскопия. Т.94. № 1. 2003. С.32-37.

10. N.V.Sidorov, M.N.Palatnikov, N.A.Golubjatnik, K.Bormanis, A.Kholkin, A.Sternberg. Raman studies of the phase transition in ceramics of  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,88}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_3$  solid solution. Ferroelectrics. 2003 (в печати).

11. А.Ф. Гончаров, В.Н. Денисов, Б.Н. Маврин, В.Б. Подобедов. Влияние фотовозбужденной электрон-дырочной плазмы на спектры комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . ЖЭТФ. Т.94. В.11. С.321-327.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК 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*

## Введение

Исследование сегнетоэлектрических твердых растворов типа  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PSN}$  и  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$  представляет большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку они обладают рядом уникальных свойств и вследствие этого являются перспективными технологическими материалами. Система  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PSN}$  достаточно интенсивно изучалась в последние годы, как материал на основе магнониобата свинца - модельного релаксора [1,2]. По системе  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$ , которая также может быть отнесена к неупорядоченным сегнетоэлектрическим материалам, в настоящее время имеется сравнительно мало информации. Одной из немногих работ, где изучались физические свойства  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$  является [3], где, в частности, исследовалось поведение диэлектрического отклика на частоте 1кГц.

Целью настоящей работы является получение дополнительных данных о диэлектрическом отклике с использованием метода низко- и инфранизкочастотной диэлектрической спектроскопии, который успешно применялся при исследовании других релаксорных систем [4,5].

## Образцы и методика измерений

Сегнетопьезокерамические образцы  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$  с различным значением  $x$  ( $x=0,05; 0,2; 0,5; 0,95$ ) были изготовлены по обычной керамической технологии в Институте физики твердого тела Латвийского университета. Электроды нанесены на исследуемый образец методом вжигания серебряной пасты.

Исследование диэлектрического отклика сегнетопъезокерамики осуществлялось на кафедре физики Волгоградской государственной архитектурно-строительной академии. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  проводилось мостовым методом при величине измерительного поля 3В/см на частотах 1, 10, 100 и 1000 Гц в температурном интервале от  $-195^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$  в режиме охлаждения образцов от  $T > T_m$ .

### Результаты исследований

На рис. представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для четырех исследованных образцов: 0,05PZN-0,95PSN, 0,2PZN-0,8PSN, 0,5PZN-0,5PSN и 0,95PZN-0,05PSN. Видно, что у образцов с составом  $x=0,05$  и  $0,5$  (рис.а и с) дисперсия  $\epsilon'$  проявляется в основном лишь вблизи  $T_m$ , тогда как из рис.б следует, что у при  $x=0,2$  имеет место явно выраженная инфранизкочастотная дисперсия при температурах заметно превосходящих  $T_m$ . Для состава 0,95PZN-0,05PSN (рис.д) фазового перехода обнаружено не было во всей исследованной области температур. Вероятнее всего, данный состав имеет почти 100% структуру пирохлора, где фазового перехода не существует [3].

Врезки к рис. более подробно иллюстрирует поведение  $\epsilon'_m(T)$  в области температур  $T_m$ , соответствующих максимальным значениям  $\epsilon'_m(T)$  для частот 1Гц и 1кГц измерительного поля. В таблице 1 приведены значения  $T_m$  и максимальные значения  $\epsilon'_m$  при различных частотах измерительного поля для трех составов PZN-PSN. Из таблицы следует, что изменение значения  $T_m$  и  $\epsilon'_m$  в зависимости от соотношения компонент системы не монотонно. При увеличении  $x$   $T_m$  для всех частот сначала смещаются в область низких температур, а затем в область высоких температур. С увеличением содержания в твердом растворе PZN  $\epsilon'_m$  сначала уменьшается, а затем увеличивается. Подобная зависимость свойственна и величине сдвига  $\Delta T_m$  между температурами максимумов на частотах 1Гц и 1кГц. Таким образом, релаксаторный характер менее всего выражен у состава с  $x=0,2$ .

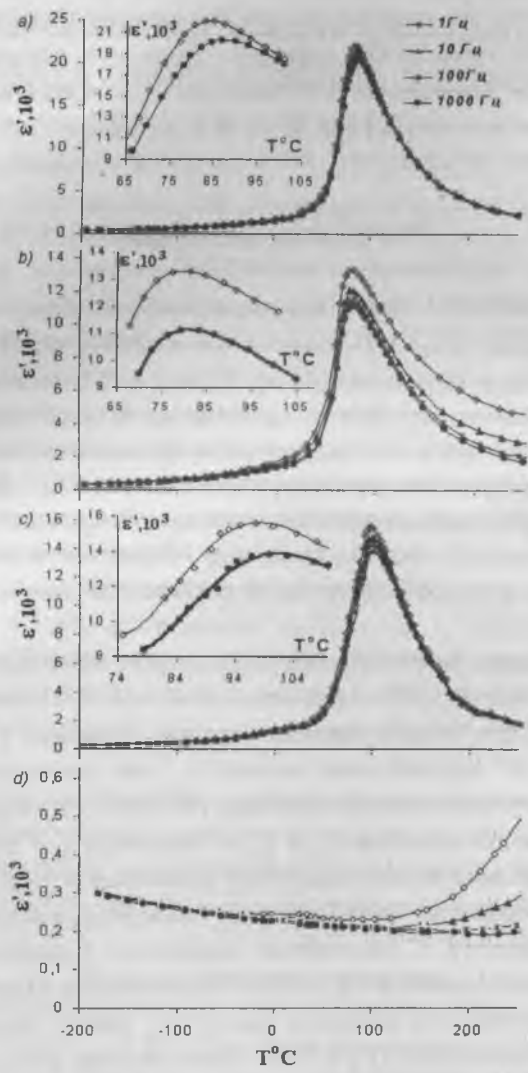


Рис. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  сегнетопьезокерамики системы: а) 0,05PZN-0,95PSN; б) 0,2PZN-0,8PSN; в) 0,5PZN-0,5PSN; д) 0,95PZN-0,05PSN.

Таблица 1

Образец	1 Гц		10 Гц		100 Гц		1000 Гц		$\Delta T_m$
	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_m', 10^3$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_m', 10^3$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_m', 10^3$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_m', 10^3$	
0,05PZN- 0,95PSN	84,1	22,1	85,2	21,5	86	20,9	87,1	20,3	3,5
0,2PZN- 0,8PSN	79	13,4	79,8	12,1	80,7	11,6	81,5	11,2	2,5
0,5PZN- 0,5PSN	98,1	15,7	99,4	14,8	100,4	14,4	101,5	13,9	3,4

В работе установлено, что частотная зависимость  $T_m(\nu)$  подчиняется закону Фогеля-Фулчера:

$$\nu = \nu_0 \exp[-U/k(T_m - T_{\text{фф}})], \quad (1)$$

где  $\nu_0$ -частота попыток преодоления потенциального барьера  $U$ ,  $k$ =постоянная Больцмана,  $T_{\text{фф}}$  - температура Фогеля-Фулчера, интерпретируемая как температура «статического замораживания» электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Обычно для сегнетоэлектриков и релаксоров значение  $\nu_0 = (0,5-1) \cdot 10^{11}$  Гц [6], которое было использовано и в настоящей работе. В таблице 2 приведены для трех составов PZN-PSN значения  $U$  и  $T_{\text{фф}}$ . Из таблицы 2 видно, что в данном случае значения энергии активации примерно (с точностью измерений) одно и то же  $\sim 0,016$  эВ, что в общем близко к данным, полученным для других релаксорных систем [7,8]. Температура Фогеля-Фулчера в зависимости от соотношения компонент системы  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$  изменяется подобно  $T_m$  (таблица 1), т.е. сначала уменьшается, а затем увеличивается.

Таблица 2

Образец	0,05PZN-0,95PSN	0,20PZN-0,80PSN	0,50PZN-0,50PSN
$T_{\text{фф}}, ^\circ\text{C}$	75,6	72,5	89,9
$U, \text{эВ}$	$0,017 \pm 0,003$	$0,014 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,003$

В настоящей работе для трех составов (с  $x=0,05; 0,2; 0,5$ ) было установлено, что при температурах выше температуры максимума на частоте 1кГц зависимость  $1/\epsilon'(T)$  достаточно хорошо описывается соотношением:

$$1/\epsilon' = 1/\epsilon'_m + A (T - T_m)^n, \quad (2)$$

где  $A$  - константа,  $1 < n \leq 2$ . У состава 0,05PZN-0,95PSN закон (2) выполняется в температурном интервале  $T_m < T \leq 250$  °C при  $n=1,75$ , у образца 0,2PZN-0,8PSN на частоте 1 кГц интервал, где выполняется (2), соответствует  $T_m < T < 280$  °C при  $n=1,55$ . Зависимость  $1/\epsilon'(T) \sim (T - T_m)^n$  для состава с  $x=0,5$  выполняется в диапазоне температур  $T_m < T < 175$  °C при  $n=1,75$ .

Таким образом, максимальное отклонение  $n$  от 2 (т.е. от квадратичной зависимости, которая хорошо выполняется для модельного релаксора PMN [7]) имеет место у состава с  $x=0,2$ . Учитывая, что и величина  $\Delta T$  в этом случае минимальна (таблица 2), можно предположить, что при  $x=0,2$  система  $x\text{PZN}-(1-x)\text{PSN}$  имеет более упорядоченную структуру по сравнению с другими соотношениями PZN и PSN и как следствие этого менее размытый фазовый переход. Это позволяет причислить его к так называемым слабым релаксорам, сегнетоэлектрикам со слабым размытием фазового перехода [9].

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.

1. Юшин Н.К., Смирнова Е.П., Сотников А.В., Тараканов Е.А., Максимов Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. Физ., 1993, т.57, №3, с.26-31.
2. Юшин Н.К., Смирнова Е.П., Исупов В.А. // Письма в ЖКФ, 1987, т.13, с.47.
3. Dambekalne M., Brante I., Antonova M., Sternberg A. // *Ferroelectrics*, 1992, v.131, pp. 67-73.
4. Шильников А.В., Бурханов А.И., Биркс Е.Х. // ФТТ, 1987, т.29, №3, с.899.
5. Бурханов А.И., Шильников А.В., Сопит А.В., Лучанинов А.Г. // ФТТ, 2000, т.42, вып. 5.
6. Раевский И.Н., Еремкин В.В., Смотрakov В.Г., Гагарина Е.С., Малицкая М.А. // ФТТ, 2000, т.42, вып.1, с154-167.
7. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. – Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985, 396 с.
8. Cross L.E. // *Ferroelectrics*, 1994, vol. 151, pp. 305-320.
9. Исупов В.А. // ФТТ. 1986. т.28, №7. с. 2235-2238.

# 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  $\sigma(P, t_0)$ . Ди-

электрическая проницаемость слоя предполагается известной, а релаксация 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

$$\gamma = \epsilon \epsilon_0 / \Delta t \ln [\sigma(P, t) / \sigma(P, t_0)]. \quad (2)$$

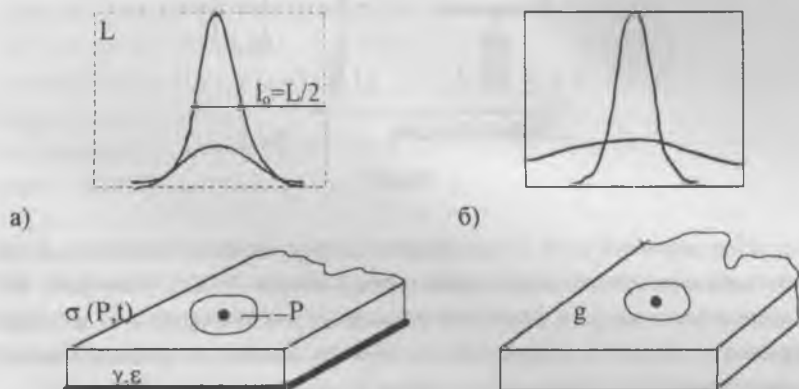


Рис. 1

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.

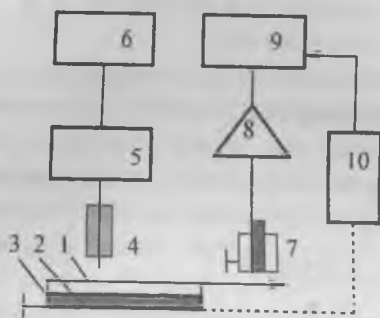


Рис. 2

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.

Индукцированное 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 корони-

рующего 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

$$U_{\text{вх.}} = [C_{\text{вх.}}]^{-1} \int_S \sigma(x, y, z(x, y)) \Phi(x, y, z, \epsilon) dS, \quad (4)$$

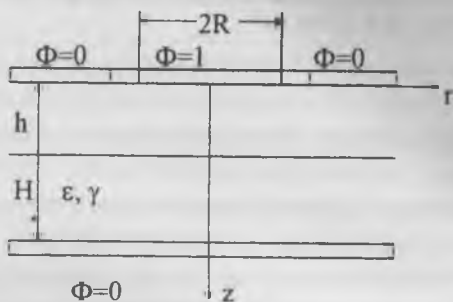


Рис. 3

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

$$U_{\text{вх.}} = H / (H + \epsilon h) \int_S \sigma(x, y, h) dS \quad (5)$$

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. МКИ<sup>3</sup> 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.

# 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

сканирующего устройства 4. Зонд 1 через усилитель 5 соединен с индикатором 6, в качестве которого может использоваться осциллограф.

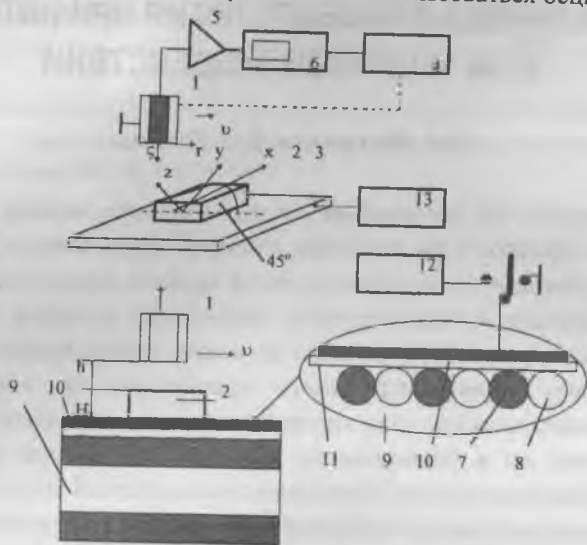


Рис. 1. Экспериментальная установка

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 изоляционную 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 скоро-

стью  $\psi$ , 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, обуславливающийся в результате электростатической индукции.

В результате теплового воздействия на кристалл возникают объемный и поверхностный заряды и, если  $\psi_i = 0$ , 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  $\Phi$  – 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.

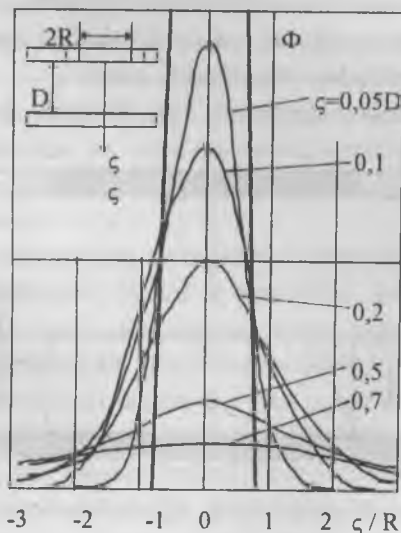


Рис. 2.

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  $\Phi$  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

$$\sigma_{\text{экв.}} = C_{\text{вх}} U_{\text{вых}} \cdot [(H - d)(1 - \epsilon)] [\epsilon D + d(1 - \epsilon)] / KS[\epsilon(H - d)(D - d) - \epsilon D d]. \quad (6)$$

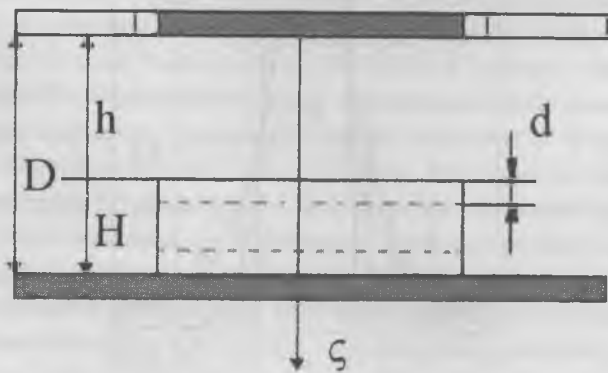


Рис. 3.

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  $K = 100$ ;  $U_{\text{вых. макс}} = 10\text{В}$ ;  $C_{\text{вх}} = 10^{-10}$  Ф;  $S = 10^{-7}$  м, а  $\epsilon \approx 30$ , получим эквивалентную плотность заряда  $\sigma_{\text{эвк.}} = 10^{-2} - 10^{-3}$  Кл/м<sup>2</sup>, что и является причиной возникновения электрических разрядов в кристалле при тепловом воздействии.

### Экспериментальные результаты

Кристаллу  $\text{LiNbO}_3$  сообщались тепловые импульсы и наблюдалось изменение плотности заряда во времени. Образец ( $11 \times 8 \times 5$  мм<sup>3</sup>) 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/м<sup>3</sup>, 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/см<sup>2</sup> 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  $90 \text{ Вт.с/см}^2$ . При меньшем и большем значениях импульсов тепловой волны плотность возникающего объемного заряда уменьшается. Это положение распространяется и на непрерывный процесс нагревания образца при температуре  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ , 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  $110^\circ\text{C}$  прекращалось сразу после достижения нейтрального состояния, то заряд релаксировал в течение суток (минимальное значение плотности  $10^{-7} \text{ Кл/м}^3$ ), 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  $\text{LiNbO}_3$  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  $90 \text{ Вт.с/см}^2$ , 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.

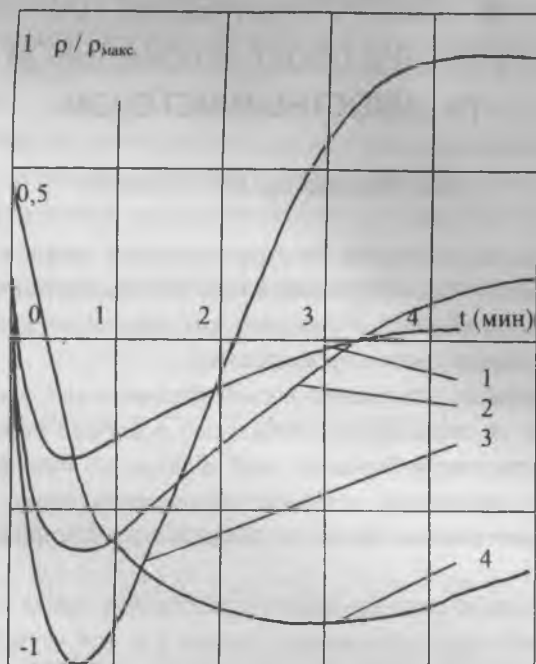


Рис. 4. Изменение индуцированного заряда на зонде во времени при различных значениях теплового импульса: 1 – 30 Вт.с/см<sup>2</sup>; 2 – 60 Вт.с/см<sup>2</sup>; 3 – 90 Вт.с/см<sup>2</sup>; 4 – непрерывное нагревание 120 Вт.с/см<sup>2</sup>

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.

# ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ЛОКАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЕМКОСТНЫМ МЕТОДОМ

*Б.А. Михайлов, В.П. Пронин*

Изучение распределения электростатических зарядов во времени на несовершенном диэлектрическом слое или высокоомном полупроводнике позволяет судить о электрических параметрах слоя – диэлектрической проницаемости и проводимости.

Поперечная по отношению к слою составляющая проводимости, находящегося на заземленной проводящей подложке ответственна за уменьшение плотности заряда во всей области его изначального распределения, а продольная – вызывает расширение границ этой области, то есть «растекание» заряда по поверхности, если подложка не заземлена.

Следовательно решение задачи о растекании заряда по поверхности какого-либо слоя представляет интерес как при изучении процессов релаксации и перераспределения зарядов, в случае частично известных электрических параметров слоя, так и при оценке последних по результатам экспериментальных исследований.

Задача формулируется следующим образом. Задано распределение плотности поверхностных зарядов на слое в начальный момент времени. При известном значении поверхностной проводимости найти распределение зарядов в любой момент времени  $t$ .

Искомое распределение  $\sigma(x, y, t)$  удовлетворяет уравнению, выражающему закон непрерывности для токов проводимости, переноса и смещения,

$$g_0 \left[ \frac{\partial E_x(x, y, t)}{\partial x} + \frac{\partial E_y(x, y, t)}{\partial y} + \frac{\partial \sigma(x, y, t)}{\partial t} \right] = 0, \quad (1)$$

где  $E_x$  и  $E_y$  – значения составляющих напряженности электрического поля, усредненные по толщине слоя;  $g_0$  – проводимость слоя,  $g_0 = \gamma H$  ( $\gamma$  и  $H$  – удельная проводимость слоя и его толщина).

При  $t = t_0$  задано начальное распределение плотности заряда  $\sigma = \sigma(x, y, t_0)$ . Используя выражения для зарядов, распределенных по поверхности, полученные в работе [1], рассмотрим возможность определения поверхностной проводимости слоя без подложки в одномерном случае (рис. 1, а).

Распределение плотности заряда в любой момент времени имеет вид:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{\pi} \left( \operatorname{arctg} \frac{1-x/l_0}{t/t_0} + \operatorname{arctg} \frac{(1+x)/l_0}{t/t_0} \right), \quad (2)$$

где  $t_0 = 2\epsilon\epsilon_0 l_0 / g_0$ .

Заменив  $2(1 - \frac{x}{l_0})\epsilon\epsilon_0 l_0 / g_0 t = \xi$ ,  $2(1 + \frac{x}{l_0})\epsilon\epsilon_0 l_0 / g_0 t = \eta$ .

и, применяя известное преобразование, получим:

$$\pi \frac{\sigma}{\sigma_0} \left[ \frac{x}{l_0}; \frac{g_0 t}{2\epsilon\epsilon_0 l_0} \right] = \operatorname{arctg} \left\{ 4\epsilon\epsilon_0 l_0 g_0 t / g_0^2 t^2 - 4 \left[ 1 - \left( \frac{x}{l_0} \right)^2 \right] \epsilon^2 \epsilon_0^2 l_0^2 \right\}. \quad (3)$$

Отсюда имеем:

$$\frac{t^2}{4\epsilon\epsilon_0 l_0} g_0^2 - t \left( \operatorname{tg} \pi \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{-1} g_0 - \left[ 1 - \left( \frac{x}{l_0} \right)^2 \right] \epsilon\epsilon_0 l_0 = 0. \quad (4)$$

Решением этого уравнения является:

$$g_0 = \frac{2\epsilon\epsilon_0 l_0}{t} \operatorname{ctg} \pi \frac{\sigma}{\sigma_0} \pm \frac{2\epsilon\epsilon_0 l_0}{t} \sqrt{\operatorname{ctg}^2 \pi \frac{\sigma}{\sigma_0} + \left[ 1 - \left( \frac{x}{l_0} \right)^2 \right]}, \quad (5)$$

где  $\sigma_0$  – максимальное значение плотности заряда на слое в начальный момент времени,  $l_0$  – линейный размер зарядового распределения на уровне 0,5 от  $\sigma$  при  $t = t_0$  (см. рис. 1, б):

Если  $x = l_0$ , то

$$g_0 = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 l_0}{t} \operatorname{ctg} \pi \frac{\sigma}{\sigma_0} \pm \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 l_0}{t} \sqrt{\operatorname{ctg}^2 \pi \frac{\sigma}{\sigma_0} + \left[1 - \left(\frac{x}{l_0}\right)^2\right]}, \quad (6)$$

так как  $g_0 = 0$  лишено смысла, получим:

$$g_0 = \frac{4\varepsilon\varepsilon_0 l_0}{t} \operatorname{ctg} \pi \frac{\sigma}{\sigma_0}; \quad (7)$$

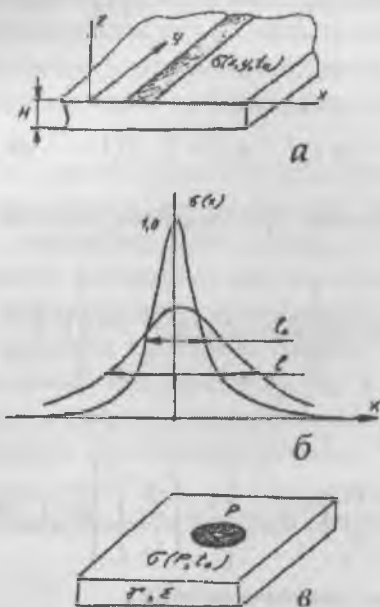


Рис. 1. Распределение заряда на слое: а – начальное распределение в виде полосы; б – характерные размеры одномерного распределения; в – в окрестности точки Р

Если слой находится на проводящей заземленной подложке, то за распределение плотности заряда ответственны как поверхностная, так и объемная проводимости, и для определения  $g_0$  целесообразно выбрать  $x > \frac{l_0}{2}$  (отношение  $\sigma/\sigma_0 > 1$ ). Для большинства диэлектриков и полупроводников плотность заряда уменьшается за счет объемной проводимости по экспоненциальному закону, причем, если слой расположен на проводящей заземленной подложке и его толщина много меньше других линейных размеров, то основную роль играет именно поперечная составляющая проводимости. Она может быть определена следующим образом. В окрестности точки  $P$  слоя создается заряд со средней плотностью  $\sigma(P, t)$  (рис. 1, в). Диэлектрическая проницаемость слоя предполагается известной, а релаксация заряда носит экспоненциальный характер (это имеет место, например, в селеновых слоях). В любой момент времени  $t$  среднюю плотность заряда в окрестности этой точки можно выразить:

$$\sigma(P, t) = \sigma(P, t_0) \exp\left(-\frac{\Delta t}{\epsilon \epsilon_0} \gamma\right). \quad (8)$$

Отсюда следует:

$$\gamma = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\Delta t} \ln \frac{\sigma(P, t)}{\sigma(P, t_0)}. \quad (9)$$

То есть, определяя экспериментально  $\sigma$  в различные моменты времени, можно вычислить проводимость слоя.

Более универсальный подход связан с применением метода разделения переменных в декартовой системе координат. Он обычно используется при разработке и анализе устройств записи и передачи информации, фиксируемой в виде зарядного рельефа на диэлектрическом или полупроводниковом слое. В этом случае большой интерес пред-

ставляет характер релаксации зарядного или потенциального рельефа, обусловленный проводимостью слоя.

Ограничимся случаем, когда зарядный (или потенциальный) рельеф зависит лишь от координаты  $x$  и однороден в направлении  $oy$  (рис. 2). Слой имеет толщину  $d$ , относительную диэлектрическую проводимость  $\epsilon$ , проводимость  $\gamma$  и находится на проводящей подложке. Задача сводится к решению двумерного уравнения Лапласа с заданными граничными условиями:

$$\nabla^2 \varphi(x, z) = 0, \quad (10)$$

$$\varphi|_{z=-d} = 0; \quad \varphi_1|_{z=0} = \varphi_2|_{z=0}. \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right|_{z \rightarrow \infty} = -E^0, \quad (12)$$

$$\left[ \epsilon \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} - \epsilon_0 \frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right] \Big|_{z=0} = \sigma(x), \quad (13)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = j_z|_{z=-d} = -\gamma \left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right|_{z=0}. \quad (14)$$

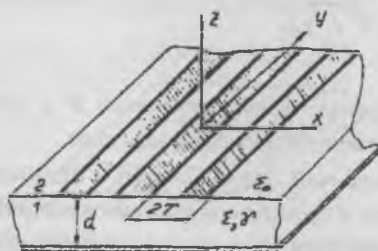


Рис. 2. Одномерное периодическое распределение заряда на слое

Начальное распределение заряда  $\sigma_0$  известно или определяется экспериментально.

Потенциал внутри слоя и над слоем в случае периодически повторяющихся зарядовых полос определяется следующим образом [2]:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= U_0 \left(1 + \frac{z}{d}\right) + \sum_{k=1}^{\infty} U_k \frac{\operatorname{sh} V_k (z+d)}{\operatorname{sh} V_k d} \cos V_k x, \\ \Phi_2 &= \sum_{k=0}^{\infty} V_k l^{-V_k z} \cos V_k x. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь  $U$  – потенциал поверхности слоя, обусловленный зарядовым распределением  $\sigma(x)$ .

Учитывая граничные условия и периодичность зарядового рельефа:

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \sigma_k \cos V_k x, \quad (16)$$

имеем

$$\begin{aligned} U_0 &= \sigma_0 / c; \quad C = \epsilon \epsilon_0 / d \\ U_k &= \sigma_k / c_k; \quad c_k = \epsilon_0 (1 + \operatorname{ctg} V_k d) V_k \end{aligned} \quad (17)$$

где  $C$  – емкость единицы поверхности слоя,  $c_k$  – коэффициенты, связывающие Фурье-амплитуды заряда и потенциала в зависимости от пространственной частоты  $k$ -й гармонии и толщины слоя.

Для периодического распределения заряда применимо представление рельефа интегралом Фурье [3]

$$\sigma(x) = \sigma_0 + \int_0^{\infty} \bar{\sigma}_0 \cos V_k x dV, \quad (18)$$

где  $\bar{\sigma}_o = \frac{2}{\pi_o} \int_0^{\infty} [\sigma(x) - \sigma_o] \cos V_k x dx$  и распределение симметрично по  $x$ .

Если заряд на поверхности слоя распределен в виде прямоугольного импульса.

$$\sigma(x) = \begin{cases} \sigma_o = \text{const} & T \leq x \leq T \\ 0 & |x| > T, \end{cases}$$

то справедливо

$$U(x) = U_o \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{l^{-V_k} \text{Ch} V_k x}{(2k-1)^2} \right], \quad (18)$$

где  $U_o = \sigma_o d / \epsilon \epsilon_o$  — потенциал вдали от краев бесконечно широкого импульса.

Подставляя в граничное условие (14) выражение  $\sigma$  и  $\phi_1$  в виде рядов Фурье (периодический рельеф), получим уравнения для амплитуд:

$$\frac{\partial \sigma_k}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial \phi_{1k}}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (19)$$

Согласно (15) и (16)

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial z} \Big|_{z=0} = U_k V_k \text{ctg} V_k d = \frac{\sigma_k}{\epsilon_o (\epsilon + th V_k d)} \quad (20)$$

( $V_k = \kappa \pi / T$ ;  $\kappa = 1, 2, \dots$ ),

поэтому (19) можно записать:

$$\frac{d\sigma_k}{dt} + \frac{\sigma_k}{\tau_k} = 0, \quad (21)$$

где  $\tau_k = \epsilon_o(\epsilon + th V_k d)\gamma^{-1}$ . ( $k = 1, 2, \dots$ ).

Величина  $\tau_k$  является временем релаксации  $k$ -й гармоники и возрастает с увеличением ее номера. Аналитический вид  $d\sigma_k/dt$ , как правило, неизвестен и, поэтому, целесообразно представить его в конечных разностях. С учетом этого уравнение (4) примет вид:

$$\frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} = \frac{\sigma_k \gamma}{\epsilon_o(\epsilon + th V_k d)}, \quad (22)$$

Значение  $\Delta\sigma_k$  может быть определено экспериментально по измерению амплитуды  $k$ -й гармоники зарядового распределения в различные моменты времени  $t$  и  $t_o$ . Так как кроме проводимости слоя обычно неизвестна еще и его диэлектрическая проницаемость, из (22) определить  $\gamma$  не представляется возможным. Учитывая, однако, разные времена релаксации гармоник зарядового распределения, приходим к системе двух линейно независимых уравнений, разрешимых относительно  $\epsilon$  и  $\gamma$  слоя:

$$\begin{cases} \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} = \frac{\sigma_k \gamma}{\epsilon_o(\epsilon + th V_k d)} \\ \frac{\Delta\sigma_m}{\Delta t} = \frac{\sigma_m \gamma}{\epsilon_o(\epsilon + th V_m d)} \end{cases} \quad (23)$$

Отсюда получим:

$$\epsilon = \frac{\frac{\Delta\sigma_m}{\Delta t} \sigma_m^{-1} th V_m d - \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} \sigma_k^{-1} th V_k d}{\left( \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} \sigma_k^{-1} - \frac{\Delta\sigma_m}{\Delta t} \sigma_m^{-1} \right)}, \quad (24)$$

$$\gamma = \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} \varepsilon_0 \sigma_k^{-1} \left[ \frac{\frac{\Delta\sigma_m}{\Delta t} \sigma_m^{-1} thV_m d - \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} \sigma_k^{-1} thV_k d}{\left( \frac{\Delta\sigma_k}{\Delta t} \sigma_k^{-1} - \frac{\Delta\sigma_m}{\Delta t} \sigma_m^{-1} \right)} thV_k d \right], \quad (25)$$

Если плотность заряда на слое постоянна, то имеет место уравнение, из которого можно найти  $\gamma$  при известных  $d\sigma/dt$ ,  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , или  $\varepsilon$ , при известных  $d\sigma/dt$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma$ :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sigma \frac{\gamma}{\varepsilon}.$$

Периодическое зарядовое распределение легко реализуется практически.

В двухслойной системе (рис. 3) решение задачи для произвольных соотношений между параметрами слоев хотя и не представляет трудностей, но громоздко. Для характерного частного случая ( $\gamma_1 \gg \gamma_2$  и  $d_1 < d_2$ ) соотношения для расчета диэлектрической проницаемости поперечной и продольной составляющих проводимости имеют следующий вид:

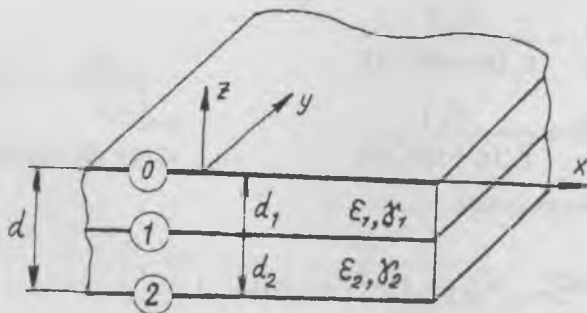


Рис. 3. Двухслойная система

$$\begin{aligned}
\varepsilon = & \frac{\sigma_m \sigma_k \frac{d\sigma_1}{dt} \varepsilon_0 thV_1 d (V_m thV_m d - V_k thV_k d) +}{\sigma_m \sigma_k \frac{d\sigma_1}{dt} (V_m thV_m d - V_k thV_k d) +} \\
& + \frac{\sigma_n \sigma_1 \frac{d\sigma_k}{dt} \varepsilon_0 thV_k d (V_1 thV_1 d - V_m thV_m d) +}{\sigma_m \sigma_1 \frac{d\sigma_k}{dt} (V_1 thV_1 d - V_m thV_m d) +} \\
& + \frac{\sigma_k \sigma_1 \frac{d\sigma_m}{dt} \varepsilon_0 thV_m d (V_k thV_k d - V_1 thV_1 d)}{\sigma_k \sigma_1 \frac{d\sigma_m}{dt} (V_k thV_k d - V_1 thV_1 d)}; \quad (26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma = & \frac{\frac{d\sigma_1}{dt} \varepsilon_0 thV_1 d \left( \frac{d\sigma_k}{dt} \sigma_m V_n thV_m d - \frac{d\sigma_m}{dt} \sigma_k V_k thV_k d \right) +}{\frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_k \sigma_m (V_m thV_m d - V_k thV_k d) +} \\
& + \frac{\frac{d\sigma_k}{dt} \varepsilon_0 thV_k d \left( \frac{d\sigma_m}{dt} \sigma_1 V_1 thV_1 d - \frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_m V_m thV_m d \right) +}{\frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_1 \sigma_1 (V_1 thV_1 d - V_m thV_m d) +} \\
& + \frac{\frac{d\sigma_m}{dt} \varepsilon_0 thV_m d \left( \frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_n V_k thV_k d - \frac{d\sigma_k}{dt} \sigma_1 V_1 thV_1 d \right)}{\frac{d\sigma_m}{dt} \sigma_1 \sigma_k (V_k thV_k d - V_1 thV_1 d)}; \quad (27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi = & \frac{\frac{d\sigma_1}{dt} \varepsilon_0 th V_1 d \left( \frac{d\sigma_k}{dt} \sigma_1 - \frac{d\sigma_m}{dt} \sigma_k \right) +}{\frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_k \sigma_m [V_m th V_m d - V_k th V_k d] +} \\
& + \frac{\frac{d\sigma_m}{dt} \varepsilon_0 th V_m d \left( \frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_k - \frac{d\sigma_k}{dt} \sigma_1 \right) +}{\frac{d\sigma_n}{dt} \sigma_1 \sigma_k [V_k th V_k d - V_1 th V_1 d] +} \\
& + \frac{\frac{d\sigma_k}{dt} \varepsilon_0 th V_k d \left( \frac{d\sigma_m}{dt} \sigma_1 - \frac{d\sigma_1}{dt} \sigma_m \right)}{\frac{d\sigma_k}{dt} \sigma_m \sigma_1 [V_1 th V_1 d - V_m th V_m d]} .
\end{aligned} \tag{28}$$

Таким образом, если известны толщины слоев и изменение амплитуд гармоник зарядового рельефа, то возможно определение диэлектрической проницаемости слоя, расположенного на подложке, а также продольной и поперечной составляющих проводимости. Изменение амплитуд гармоник находится экспериментально.

Методика различается в деталях, но основные операции одинаковы – формирование поверхностного заряда на слое, например в поле короны, и измерение распределения этого заряда в различные моменты времени.

Импульсный сигнал, получающийся на выходе усилителя при относительном продольном перемещении зонда и слоя, периодически повторяется. Спектр одиночного импульса и спектр периодической последовательности таких импульсов связаны между собой известным образом [3].

При определении проводимости несовершенного диэлектрического слоя без подложки в окрестности интересующей точки

слоя формируется распределение заряда  $\sigma_0$  колокольной формы с помощью коронирования с острия. Плотность заряда в начальный момент времени принимается за единицу. На уровне 0,5 измеряется ширина импульса. Через известное время определяется  $\sigma(t)$ . Ширина импульса вычисляется по формуле

$$l_0 = v\tau = 2\pi f R\tau,$$

где  $\tau$  – длительность импульса,  $f$  – частота вращения зонда;  $R$  – радиус траектории вращения.

Формула для расчета проводимости имеет вид

$$g = 8\pi\epsilon_0 \frac{fR\tau}{t} \operatorname{ctg}\pi \frac{\sigma}{\sigma_0}.$$

В случае двухслойной системы на проводящей подложке необходим спектральный анализ сигнала. Согласно (26), (27) и (28), для вычисления  $\epsilon$ ,  $\gamma$  и  $\chi$  нужно знать изменение во времени амплитуд гармоник  $\sigma_k$ ,  $\sigma_m$  и  $\sigma_l$  зарядового распределения  $\sigma(x, t)$ , а также их значения в начальный момент времени. Производные  $d\sigma_k/dt$ ,  $d\sigma_m/dt$  и  $d\sigma_l/dt$  целесообразно выразить в виде конечных разностей  $\Delta\sigma_k/\Delta t$ ,  $\Delta\sigma_m/\Delta t$  и  $\Delta\sigma_l/\Delta t$ , а величины, не связанные с определением амплитуд гармоник, обозначить через постоянные коэффициенты

$$\epsilon_0 thv_0 d = a_i; \quad v_i thv_i d = b_i; \quad \Delta\sigma_i/\Delta t = \sigma'_i; \quad (i = k, m, l).$$

Амплитуда каждой гармоники зарядового распределения воспроизводится с коэффициентами, зависящими от частотной характеристики применяемого зонда при заданном расстоянии до поверхности слоя

$$A = \beta K_\sigma \sigma(x, t),$$

где  $\beta$  – коэффициент, учитывающий размерность измеряемой выходной величины;  $K_{\sigma}$  – коэффициент передачи измерительного тракта по заряду

$$A_i = \beta K_{\sigma} \sigma_i \quad (i = k, m, l).$$

$$\text{Отсюда } \sigma_i = A_i / \beta K_{\sigma}.$$

Учитывая введенные обозначения, запишем расчетные соотношения в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \frac{a_l(b_m - b_k)\sigma_m\sigma_k\sigma'_l + a_k(b_l - b_m)\sigma_m\sigma_l\sigma'_k +}{(b_m - b_k)\sigma_m\sigma_k\sigma'_l + (b_l - b_m)\sigma_m\sigma_l\sigma'_k +} \\ & \frac{+ a_m(b_k - b_l)\sigma_k\sigma_l\sigma'_m}{+ (b_k - b_l)\sigma_k\sigma_l\sigma'_m}. \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{a_l\sigma'_l(\sigma'_k\sigma_m b_m - \sigma'_m\sigma_k b_k) + a_k\sigma'_k(\sigma'_m\sigma_l b_l - \sigma'_l\sigma_m b_m) +}{(b_m - b_k)\sigma_m\sigma_k\sigma'_l + (b_l - b_m)\sigma_m\sigma_l\sigma'_k +} \\ & \frac{+ a_m\sigma'_m(\sigma'_k\sigma_m b_m - \sigma'_m\sigma_k b_k)}{+ (b_k - b_l)\sigma_k\sigma_l\sigma'_m}. \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \chi = & \frac{a_l\sigma'_l(\sigma'_k\sigma_l - \sigma'_m\sigma_k) + a_m\sigma'_m(\sigma'_l\sigma_k - \sigma_k\sigma_l) +}{(b_m - b_k)\sigma_m\sigma_k\sigma'_l + (b_k - b_l)\sigma'_m\sigma_l\sigma_k +} \\ & \frac{+ a_k\sigma'_k(\sigma'_m\sigma_l - \sigma'_l\sigma_m)}{+ (b_l - b_m)\sigma'_l\sigma_m\sigma_l}. \end{aligned} \quad (31)$$

Значения  $k$ ,  $m$  и  $l$  целесообразно выбирать в зависимости от ожидаемой величины проводимости исследуемых слоев, так чтобы определение амплитуд гармоник не вызывало практических затруднений.

Для вычисления искомых значений  $\epsilon$ ,  $\gamma$  и  $\chi$  необходимо определить шесть величин:  $\sigma'_k$ ,  $\sigma'_m$ ,  $\sigma'_l$ ,  $\sigma_k$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_l$ . Соответственно погрешности нахождения  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$  зависят от точности измерения электрических величин, пропорциональных  $\sigma_k$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_l$ , и их производных. Предельные погрешности равны сумме погрешностей  $\delta\sigma'_k$ ,  $\delta\sigma'_m$ ,  $\delta\sigma'_l$ ,  $\delta\sigma_m$ ,  $\delta\sigma_l$ . Реально амплитуды гармоник и их изменение во времени могут быть определены с погрешностью в несколько процентов (2–3 %), поэтому предельные погрешности  $\epsilon$ ,  $\gamma$  и  $\chi$  составляют 10–20 %, что для бесконтактных многопараметровых методов измерений является приемлемым.

Практическая реализация предлагаемого метода связана с применением емкостных систем для преобразования зарядовых и потенциальных поверхностных распределений в пропорциональный электрический сигнал [4]. Структурная схема одной из них представлена на рис. 4.

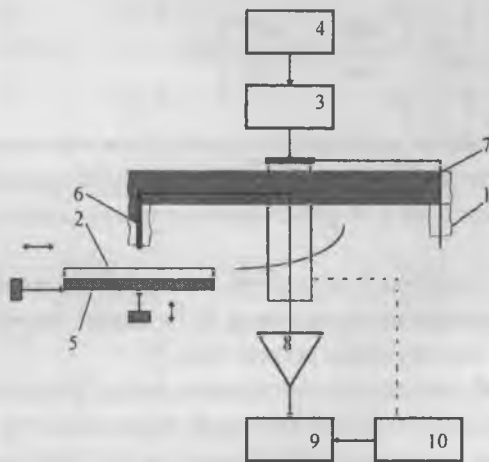


Рис. 4. Структурная схема установки

С помощью коронирующего зонда 1, выполненного в виде иглы, выступающей из диэлектрика на 1–2 мм, в отдельных областях слоя 2 создается локальный электростатический заряд за счет действия источника высокого напряжения 3 (3–5 кВ) и дозатора 4 зарядки. Расстояние между острием и поверхностью слоя на проводящей подложке 5 составляет 1–2 мм, а длительность действия короны 0,1–1 с. Коронирующий зонд расположен диаметрально противоположно считывающему зонду 6 на коромысле 7 сканирующего устройства. При сканировании таким образом заряженного слоя считывающим зондом 6 в его цепи индуцируется заряд определяемый известным соотношением (см. например [5]):

$$q_n = \int_S \sigma[x, y, z(x, y)] \Phi(x, y, z, \epsilon) dS, \quad (32)$$

где  $\Phi(x, y, z, \epsilon)$  – функция определяемая из решения уравнения Лапласа с соответствующими граничными условиями.

$$\nabla^2 \Phi = 0. \quad (33)$$

$$\Phi|_{S_k} = 1; \Phi|_{S_j, j \neq k} = 0; \frac{\partial \Phi'}{\partial n'} + \epsilon \frac{\partial \Phi''}{\partial n''} = 0, \quad (34)$$

где  $S_k$  – площадь измерительного электрода считывающего зонда,  $S_j$  – поверхности других заземленных электродов системы,  $n'$  и  $n''$  – векторы-нормали с двух сторон поверхности исследуемого диэлектрического слоя.

На входе усилителя 8 образуется напряжение, которое усиливается в  $k$  раз и подается на осциллограф 9. Развертка осциллографа синхронизируется сканирующим устройством 10.

Функция  $\Phi$  зависит от конструкции зонда, расстояния до слоя, толщины последнего и диэлектрической проницаемости. Простейшая модель системы, имеющая место в нашем случае представлена на рис.

5. С учетом граничных условий (34) и представленных на рис. 5 решением уравнения (33) в цилиндрической системе координат является:

$$\Phi_{I,1}(z, r) = \left( 1 - \frac{\varepsilon z}{H + \varepsilon h} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{\sqrt{\lambda_n} N_n \ln(R/R_1)}$$

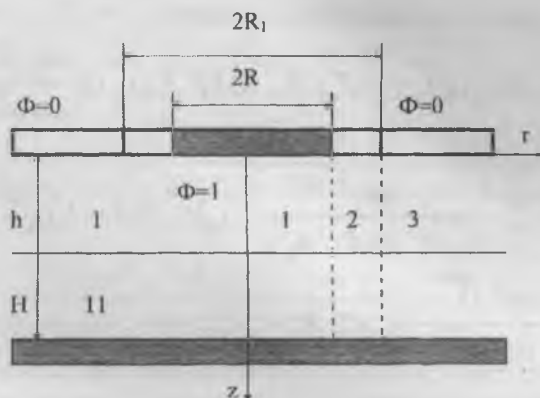


Рис. 5. Модель системы

$$\Phi(r) = \begin{cases} 1; & r \leq R \\ \Phi(r); & R < r < R_1 \\ 0 & r > R_1 \end{cases} \cdot \Phi(r)|_{R < r < R_1} = \frac{\ln\left(\frac{r}{R_1}\right)}{\ln\left(\frac{R}{R_1}\right)}$$

$$\frac{\partial \Phi_{I,1}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial \Phi_{I,2}}{\partial r} \Big|_{r=R}; \quad \frac{\partial \Phi_{I,2}}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = \frac{\partial \Phi_{I,3}}{\partial r} \Big|_{r=R_1};$$

$$\frac{\partial \Phi_{II,1}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial \Phi_{II,2}}{\partial r} \Big|_{r=R}; \quad \frac{\partial \Phi_{II,2}}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = \frac{\partial \Phi_{II,3}}{\partial r} \Big|_{r=R_1};$$

$$\Phi_{I,3} \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0; \quad \Phi_{II,3} \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$$

$$\Phi_{I,1} = \Phi_{I,2} \Big|_{r=R}; \quad \Phi_{II,1} = \Phi_{II,2} \Big|_{r=R_1}$$

$$[K_o(\sqrt{\lambda_n} R_1)B_1 - K_o(\sqrt{\lambda_n} R)B] \cdot I_o(\sqrt{\lambda_n} r \frac{\sin \sqrt{\lambda_n} z}{\sin \sqrt{\lambda_n} h}); \quad r \leq R.$$

$$\Phi_{1,2}(z, r) = \frac{\ln \frac{r}{R_1}}{\ln(R/R_1)} \left( 1 - \frac{\varepsilon z}{H + \varepsilon h} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{\sqrt{\lambda_n} N_n \ln(R/R_1)}.$$

$$[K_o(\sqrt{\lambda_n} R_1)B_1 I_o(\sqrt{\lambda_n} r) - I_o(\sqrt{\lambda_n} R)BK_o(\sqrt{\lambda_n} r)] \frac{\sin \sqrt{\lambda_n} z}{\sin \sqrt{\lambda_n} h}. \quad (35)$$

$$\Phi_{1,3}(z, r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n}{\sqrt{\lambda_n} N_n \ln(R_1/R_2)} [I_o(\sqrt{\lambda_n} R)B - I_o(\sqrt{\lambda_n} R_1)B_1].$$

$$K_o(\sqrt{\lambda_n} r) \frac{\sin \sqrt{\lambda_n} z}{\sin \sqrt{\lambda_n} h}; \quad r \geq R$$

Здесь

$$B = [R(I_1 \sqrt{\lambda_n} R)K_o(\sqrt{\lambda_n} R) + I_o(\sqrt{\lambda_n} R)K_1(\sqrt{\lambda_n} R)]^{-1},$$

$$B_1 = [R_1(I_1 \sqrt{\lambda_n} R_1)K_o(\sqrt{\lambda_n} R_1) + I_o(\sqrt{\lambda_n} R_1)K_1(\sqrt{\lambda_n} R_1)]^{-1}, \quad (36)$$

а  $\sqrt{\lambda_n}$  – собственные числа краевой задачи.

С учетом свойств модифицированных функций Бесселя (см. например [6]) они приводятся к виду  $B = \sqrt{\lambda_n}$ ;

Для области II зависимость  $\Phi = \Phi(r)$  аналогична, а зависимость по  $z$  изменится и вместо  $\left( 1 - \frac{\varepsilon z}{H + \varepsilon h} \right)$  в выражения (35) необходимо

подставить  $\frac{(H + h - z)}{(H + \varepsilon h)}$ , а вместо  $\sin \sqrt{\lambda_n} z / \sin \sqrt{\lambda_n} h$  – соответственно

$$\sin \sqrt{\lambda_n} (H + h - z) / \sin \sqrt{\lambda_n} H.$$

Коэффициенты  $A_n$  и  $N_n$  вычисляются по формулам:

$$A_n = \left[ \sqrt{\lambda_n} \sin \sqrt{\lambda_n} h \right]^2,$$

$$N_n = \frac{h}{2 \sin^2 \sqrt{\lambda_n} h} + \frac{\epsilon H}{2 \sin^2 \sqrt{\lambda_n} H}. \quad (37)$$

Если  $(R_1 - R) \rightarrow 0$ , то решение (35) приводится к виду:

$$\Phi_{1,1} = \left( 1 - \frac{\epsilon z}{H + \epsilon h} \right) -$$

$$- \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n K_1(\sqrt{\lambda_n} R) I_0(\sqrt{\lambda_n} r) \sin \sqrt{\lambda_n} z / \sin \sqrt{\lambda_n} h}{N_n K_1(\sqrt{\lambda_n} R) I_0(\sqrt{\lambda_n} R) + K_0(\sqrt{\lambda_n} R) I_1(\sqrt{\lambda_n} R)},$$

$$\Phi_{1,2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n I_1(\sqrt{\lambda_n} R) K_0(\sqrt{\lambda_n} r) \sin \sqrt{\lambda_n} z / \sin \sqrt{\lambda_n} h}{N_n K_1(\sqrt{\lambda_n} R) I_0(\sqrt{\lambda_n} R) + K_0(\sqrt{\lambda_n} R) I_1(\sqrt{\lambda_n} R)}. \quad (38)$$

В общем случае распределение  $\Phi$  характеризует разрешающую способность зондовой системы и ее чувствительность при измерении поверхностной плотности заряда и потенциала. Одна и та же система электродов имеет разные распределения  $\Phi$ , которые зависят от толщины слоя, диэлектрической проницаемости и расстояния зонда до заряженной поверхности слоя (рис. 6, а). Чувствительность системы по заряду существенно зависит от диэлектрической проницаемости исследуемого слоя, а разрешающая способность практически одинакова (рис. 6, б).

Предложенный метод позволяет определять проводимость диэлектриков и полупроводников не только в определенных локальных областях слоя, но и исследовать панораму распределения проводимости и диэлектрической проницаемости. В этом случае поверхность слоя электризуется в поле коронного разряда непрерывно в течение короткого времени (0,1–0,2 с). По окончании электризации равномерно заряженный слой формирует в цепи зонда сигнал пропорциональный распределению диэлектрической проницаемости вдоль траекто-

рии сканирования, а через некоторое время отражает распределение проводимости. В этом случае область локализации измерений определяется линейными размерами сигнального электрода считывающего зонда и его расстоянием до поверхности слоя и практически может составлять  $10^{-2} \text{ мм}^2$ .

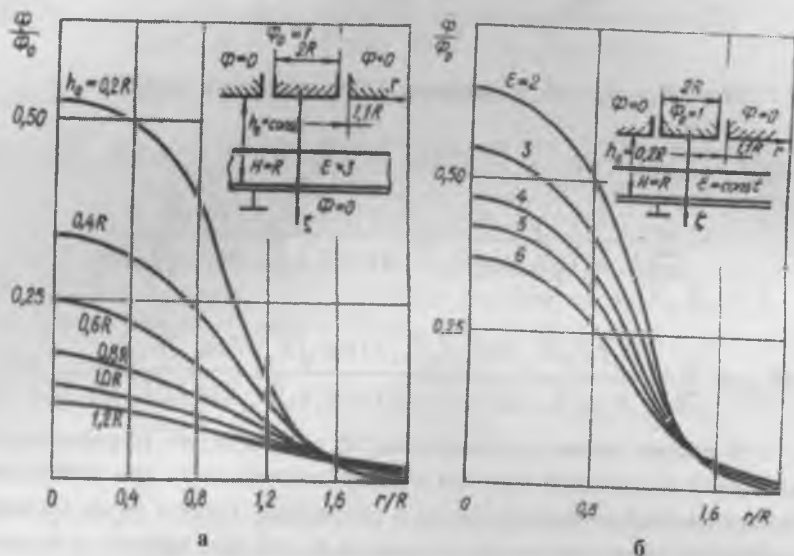


Рис. 6. Разрешающая способность и чувствительность зондовой системы

1. Слышалов В.К. О расчете некоторых нестационарных распределений электрических зарядов по движущимся технологическим лентам // Известия вузов. Электромеханика. 1982. № 2. С. 164–169.
2. Цырлин П.Э. Избранные задачи расчета электрических и магнитных полей. М.: Сов. радио. 1977. 319 с.
3. Харькевич Д.А. Спектры и анализ. М.: Физматиз, 1962. 236 с.
4. Пронин В.П. Прибор для панорамного исследования процессов накопления и релаксации электрических зарядов // ПТЭ, 1987. № 5. С. 184–186.
5. Матвеева И.А. и др. К теории измерения поверхностных зарядов методом электростатической индукции // ЖТФ, 1977. Т. 47. № 7. С. 1389–1395.
6. Арфкен Г. Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. 712 с.

# НЕЛИНЕЙНОСТЬ ЕМКОСТИ ОТ НАПРЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

*О.В. Чуприн, В.А. Васильев, К.А. Воротилов, Н.М. Котова, А.И. Медовой, А.С. Сигов*

## 1. Введение

Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических материалов от напряженности электрического поля может быть использована для создания различных устройств электроники, напр. фазовращательных элементов активных фазированных антенных решеток (АФАР) нового поколения [1-3].

Одним из наиболее перспективных материалов для таких применений является титанат бария-стронция (ТБС)  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  в таком соотношении компонентов Ba/Sr, в котором температура фазового перехода находится ниже комнатной, т.к. в сегнетоэлектрической фазе он характеризуется более высокими диэлектрическими потерями. В тонкопленочных сегнетоэлектрических образцах наличие размерных эффектов приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости, снижению тангенса угла диэлектрических потерь, повышению управляемости при меньших затратах энергии, а также увеличению температурной стабильности прибора [4-8].

Одним из перспективных методов формирования многокомпонентных оксидных соединений является метод химического осаждения из растворов, обеспечивающий сохранение стехиометрического состава, высокую степень чистоты и однородности пленки, возможность нанесения пленок различной толщины на подложки любого размера и конфигурации, низкую температуру синтеза кристаллической фазы [9-10].

## 2. Приготовление исходных растворов и нанесение пленок

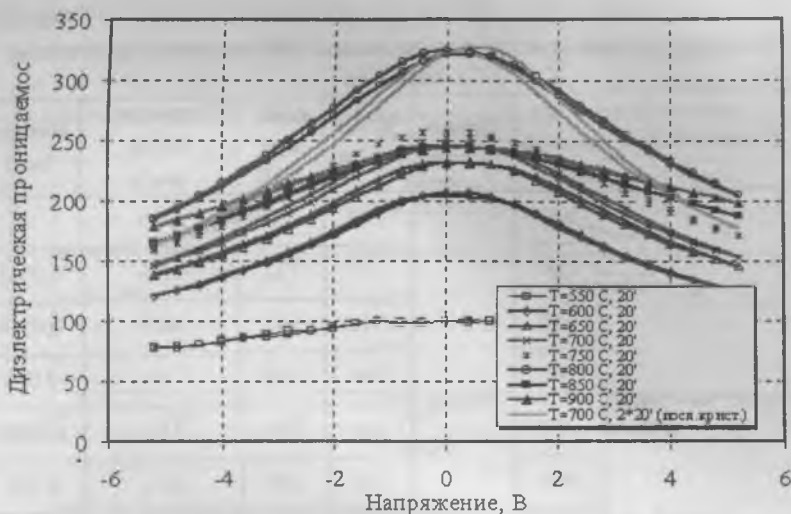
Для получения гексаноатных растворов фрагменты слитков Ва и Sr помещали в смесь, состоящую из необходимого количества 2-этилгексановой кислоты и метилцеллозоля, после чего проводили старение гексаноатных растворов Ва и Sr при комнатной температуре. Для приготовления Ti – содержащего компонента к рассчитанному количеству изопропилата титана  $Ti(OPr^i)_4$  добавляли 2-этилгексановую кислоту с 5% избытком по отношению к стехиометрическому соотношению. Затем производили смешивание гексаноатных растворов Ва, Sr и изопропилата Ti в заданном соотношении с конечной концентрацией по Ti 0,35 моль/л. Далее раствор помещали в масляную баню при  $T=100^\circ C$  и проводили отгонку растворителя при атмосферном давлении. Для получения необходимой концентрации в приготовленный раствор добавляли в качестве растворителя метилцеллозоль или оксилон.

Формирование пленок проводили методом центрифугирования с последующей ИК-сушкой, изотермической сушкой (температура сушки  $500^\circ C$ , время сушки 10 мин) и кристаллизацией при температуре отжига  $T_a=550-900^\circ C$  в течение 20 мин. Подложками служили кремниевые пластины со структурой Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt.

## 3. Методы и результаты исследований

Толщину пленок измеряли эллипсометрическим методом (ЛЭФ-ЗМ) на однослойных образцах пленок, сформированных на кремниевых подложках. Вольт-фарадные характеристики измеряли на установке измерения вольт-фарадных характеристик (MDC, измеритель емкости Agilent 4284A, частота измерительного сигнала 1 МГц) с использованием ртутной зондовой установки MDC 802-150 на ртутных контактах (диаметр контакта 790 мкм, контакт с подложкой обеспечивало охранное кольцо с соотношением площадей контактов 40:1).

Изучались пленки титаната бария-стронция  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с различным соотношением Ва/Sr. Для пленок с составом  $x = 0,3$  были проведены исследования по влиянию температуры и режимов отжига на диэлектрические свойства двухслойных образцов.



**Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряжения для пленок титаната бария-стронция, полученных при различной температуре**

Кристаллизация пленок ТБС начинается при температуре отжига  $T_a = 550 - 600^\circ\text{C}$  [11-12]. Увеличение температуры отжига сопровождается увеличением величины диэлектрической проницаемости пленок (рис. 1) вследствие изменения микроструктуры пленок [11-12]. Величина диэлектрической проницаемости резко увеличивается с  $\epsilon \sim 100$  при  $T_a = 550^\circ\text{C}$  до  $\epsilon \sim 200$  при  $T_a = 600^\circ\text{C}$ . При  $T_a = 800^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость достигает своего максимального значения ( $\epsilon = 330$ ) и при дальнейшем увеличении температуры отжига постепенно уменьшается вследствие взаимодействия пленки с материалом подложки [12]. Кристаллизация каждого слоя при температуре  $700^\circ\text{C}$  приводила к большим значениям величин управляемости чем кристаллизация всего объема, что видно из табл.

Таблица

Влияние режимов кристаллизации пленок ТБС на электрофизические свойства

Режим отжига	Т-ра отжига, °С	Время отжига	$\epsilon_0$ (0) при 0В	$\epsilon_0$ (Е) при 5.2В	Управляемость $\Delta\epsilon_0/\epsilon_0$	Потери $\tan\delta$
Изотермический	550	20 мин	100	78.5	21.5	-
	600		205	122	40.5	0.0323
	650		231.5	142	38.7	0.0556
	700		246	150	39	0.015
	750		255	165	35.3	0.0385
	800		323	190	41.2	0.105
	850		246	173	29.7	0.0142
	900		243.7	180	25.9	0.021
Кристаллизация каждого слоя	700	2*20мин	323	170	47.7	0.0186

На рис. 2 и 3 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от напряженности поля смещения для пленок  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  с составом  $x = 0,3$  и  $x = 0,5$ . Пленки различной толщины получали путем послойного наращивания с числом слоев от 2 до 6. Кристаллизацию каждого слоя проводили при температуре  $T_a = 700^\circ\text{C}$  в течение 20 минут, а для четырехслойного образца температура отжига составляла  $T_a = 850^\circ\text{C}$ .

Увеличение толщины пленок приводит к увеличению величины диэлектрической проницаемости и коэффициента управляемости, обусловленному увеличением размеров кристаллитов в пленках [11]. Как и для объемных образцов ТБС эти значения выше для состава  $x = 0,3$ .

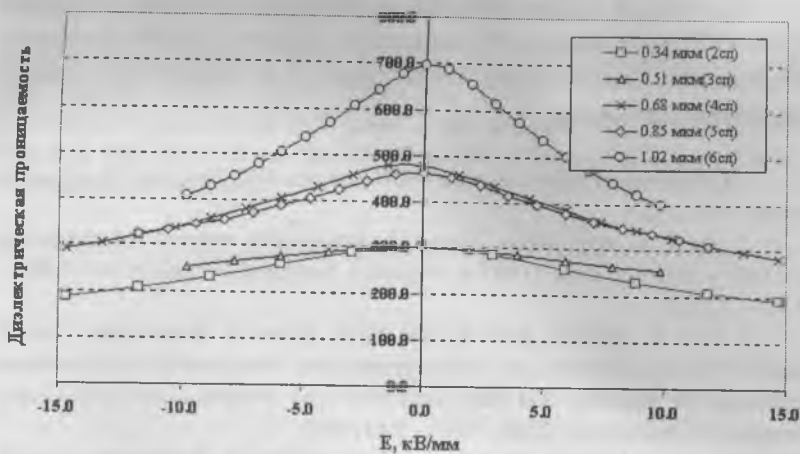


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  от величины приложенного поля.

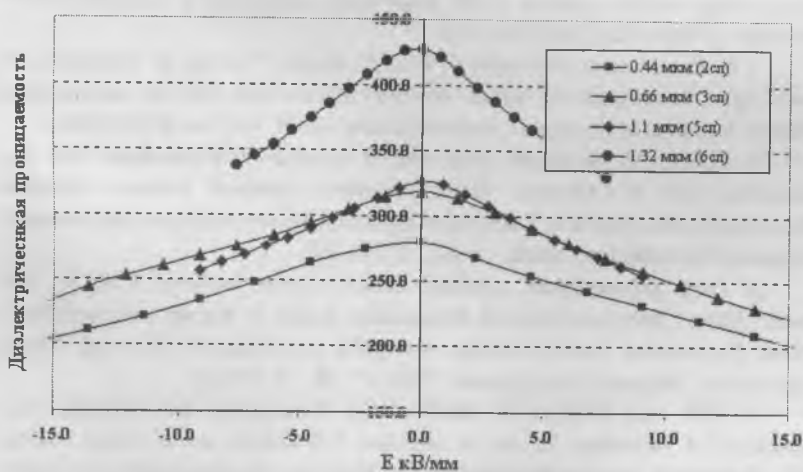


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  от величины приложенного поля.

Полученные экспериментальные данные по зависимости диэлектрической проницаемости от напряжения смещения свидетельствуют о возможности использования таких структур в схемах электронного управления сигналами.

1. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ/ Под ред. О.Г. Вендика. М. «Радио и связь» 1972. 272 с.
2. *Stuart A. Wolf, Daryl Treger* Frequency agile material for electronics (FAME) – progress in the DARPA Program // *Integrated Ferroelectrics – 2002.* - V.42. – P.39-55.
3. *Felix A. Miranda, Fred W. Van Keuls, Robert R. Romanofsky, Carl H. Mueller, Samuel Alterovitz and Guru Subramanyam.* Ferroelectric thin films-based technology for frequency- and phase- agile microwave communication applications// *Integrated Ferroelectrics – 2002.* - V.42 – P.131-149.
4. *Felix A. Miranda, Fred W. Van Keuls, Robert R. Romanofsky, Carl H. Mueller, Samuel Alterovitz and Guru Subramanyam.* Ferroelectric thin films-based technology for frequency- and phase- agile microwave communication applications// *Integrated Ferroelectrics – 2002.* - V.42 – P.131-149.
5. *S.C. Tidrow, E. Adler, T. Anthony, W. Wiebach and J. Synowczynski* Evaluating voltage-tunable materials for RF phase shifter technology // *Integrated Ferroelectrics – 2000 – V.28(1-4).* P.151-160.
6. *F. Zimmermann, M. Voigts, C. Weil, R. Jakoby, P. Wang, W. Menesklo, E. Ivers-Tiffée.* Investigation of barium strontium titanate thick film for tunable phase shifters. // *Journal of European Chemical Society – 2001.* – V.21 – P.2019-2023.
7. *M.Jain, S.B.Majumder, A.Martines, R.S.Katiyar, F.W.Van Keuls, R.R. Romanofsky, and F.A.Miranda,* Highly textured chemical solution deposited  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x \sim 0$  to 5 at%) thin film for microwave dielectric applications // *Integrated Ferroelectrics - 2002.* - V.42. – P.343-355.
8. *Guru Subramahyam, Abdullah Zaman, Nazme Mohsina, Fred W. Van Keuls, Felix A. Miranda, Robert R. Romanofsky, Joseph D. Warner and Punit Boolchand.* Ferroelectric tunable coplanar waveguide components for Ku- and K-band application// *Integrated Ferroelectrics – 2001 - V.34.* – P.197-206.
9. *F.W. Van Keuls, C.H. Mueller, R.R. Romanofsky, J.D. Warner, F.A. Miranda, S.B. Majumder, M. Jain, A. Martines, R.S. Katiyar, and H. Jiang.* Evaluation of chemical solution deposited  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin films on  $\text{LaAlO}_3$  in tunable microwave devices.// *Integrated Ferroelectrics – 2002 - V.42.* P.207-219.
10. *Vorotilov K.A., Yanovskaya M.I., Turevskaya E.P., Sigov A.S.* Sol-gel derived ferroelectric thin films: avenues for control of microstructural and electric

properties // *J.Sol-Gel Science and Technology* - 1999. - V.16. - P. 109-118.

11. *Ворошилов К.А., Коханчик Л.С., Сигов А.С.* Сегнетоэлектрические пленки титаната бария-стронция: микроструктура и электрофизические свойства. *Микросистемная техника*. – 2002. - N 6. - С. 2-7.

12. *P. V. Burmistrova, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov, D. N. Zakharov, O. M. Zhigalina.* Microstructure and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films. – *Ferroelectrics* in the press.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАПРАВЛЕННОСТИ ПРИЕМОИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев, В.Н. Дульдир, А.И. Медовой*

В работе исследовано влияние эффекта полного внутреннего отражения на приемоизлучающие характеристики ультразвуковых преобразователей. Проанализированы причины генерации пьезонапряжения при углах падения звуковых волн, превышающих критический угол полного внутреннего отражения.

Качество изображения ультразвуковых систем визуализации во многом зависит от характеристик направленности первичных преобразователей. Характеристика направленности одноэлементных преобразователей определяется в основном их геометрическими параметрами (формой, размерами) с учетом скорости звука (длины волны) в исследуемой среде [1, 2]. При этом предполагается, что характеристики направленности излучения и приема обратимы. Вместе с тем характер угловой зависимости коэффициента отражения при падении ультразвуковой волны на пьезопреобразователь со стороны исследуемой среды существенно зависит от скорости звука в пьезоматериале, и при определенных соотношениях скоростей звука и углах приема отражение ультразвуковой волны может стать полным [3]. 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. Поэтому интересно рассмотреть влияние эффекта полного внутреннего отражения на приемоизлучающие характеристики ультразвуковых преобразователей.

Как известно [3], при полном внутреннем отражении ультразвуковая волна в отражающей среде становится однородной; ее амплитуда убывает при удалении от границы раздела сред по экспоненци-

альному 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, 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  $\theta_{кр}^t$ ,  $\theta_{кр}^t > \theta_{кр}^l$ , 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  $\theta$  в связи с уменьшением эффективной глубины проникновения неоднородной волны. Глубину проникновения  $z$  можно определить из формулы [3]

$$A = \frac{2}{m} A_0 \exp(-\alpha z), \quad (1)$$

где  $A$  – амплитуда волны в нижней среде;

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin^2 \theta - n^2]^{1/2}; \quad m = \frac{\rho_2}{\rho_1}; \quad n = \frac{c_1}{c_2};$$

$\lambda$  – 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.

дуемой среде и пьезоматериале соответственно. Это справедливо для продольной и поперечной волн в пьезоматериале.

Если принять, что величина пьезонапряжения

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{4\pi d_{33}}{\epsilon S_0} p t, \quad (2)$$

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 в соответствии с угловыми зависимостями эффективных глубин (на которых амплитуда волны уменьшается в  $e$  раз), рассчитанных по формуле (1) для системы вода – пьезоматериал ЦТС-36, получим закон изменения пьезонапряжения в зависимости от  $\theta$  в закритических областях для каждой из компонент колебаний. Для углов  $\theta_{кр}^I < \theta < \theta_{кр}^I$  к сигналу, генерируемому поперечной компонентой волны будет добавляться сигнал  $\Delta U \approx z_1(\theta)$ , убывающий с ростом  $\theta$ , а при  $\theta > \theta_{кр}^I$ , то есть при полном отражении, сигнал на пьезоприемнике  $\Delta U(\theta) \approx z_1(\theta)$ .

Таким образом, полное внутреннее отражение в пьезопластине не приведет к резким изменениям пьезонапряжения (в отличие от коэффициента отражения), однако характеристики направленности излучения и приема будут различаться. Эффективный критический угол для пьезоэффекта будет несколько большим, чем для отраженных волн.

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  $w < l$ , то очевидно, что условия для возникновения полного внутреннего отражения нарушены. Формирование отраженных (преломленных) волн в этом случае обусловлено многократной дифракцией на гранях элемента размером  $w$ .

Исследование этой задачи выходит за рамки данной работы. Мы считаем важным отметить следующее: полного внутреннего отражения не будет, пока  $w < l$ , а углами полного внутреннего отражения будут те, для которых  $l < w$ . Критические углы в этом случае можно определить из угловой зависимости  $l(\theta)$ . Исследуем на конкретных примерах  $l(\theta)$  и зависимость пьезонапряжения от ширины  $w$  пьезоэлемента.

В качестве примера нами проведен расчет зависимости  $l(\theta)$  для границы раздела вода - пьезоматериал ЦТС-36. Здесь  $\theta_{кр}^I = 22^\circ$ ,  $\theta_{кр}^II = 52^\circ$  - для сплошной и протяженной границы. Для  $\theta > \theta_{кр}^I$   $l$  рассчитывается по формуле

$$l = -\frac{\partial \varphi}{\partial k}, \quad (3)$$

где  $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$ ;  $\varphi$  - фаза, которая находится из выражения для коэффициента отражения

$$R = e^{i\varphi} = \frac{Z_1 \cos^2 2\gamma_1 + Z_2 \sin^2 2\gamma_1 - Z}{Z_1 \cos^2 2\gamma_1 + Z_2 \sin^2 2\gamma_1 + Z}, \quad (4)$$

где  $Z_1$ ,  $Z_2$ , и  $Z$  - акустические импедансы соответственно продольных и поперечных волн в пьезоматериале и звуковых волн в жидкости;  $\gamma_1$  - угол преломления поперечной волны в пьезоматериале.

Зависимость смещения  $l(\theta)$  в области углов  $53^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$  показывает, что смещение максимально при  $\theta = 57^\circ$ , что соответствует максимальному изменению фазы коэффициента отражения, которая в окрестности угла претерпевает скачок приблизительно на  $360^\circ$ .

Линейная фазированная решетка представляет собой периодическую многоэлементную структуру. Размер пьезоэлементов  $w$  и период решетки выбирают обычно между  $0,5\lambda$  и  $\lambda$ . Такая граница раздела

называется локально реагирующей с независимым от угла падения импедансом, если  $\frac{\sin^2 \theta}{n^2} \ll 1$  [3]. Ясно, что условия возникновения полного внутреннего отражения для такой структуры те же, что и для одиночного элемента, то есть необходимо чтобы  $l < w$ , а область рабочих углов приема пьезорешетки в этом случае будет значительно превышать  $\theta_{кр}$ .

Из приведенной зависимости следует, что в области углов от  $53^\circ$  и, по крайней мере, до  $70^\circ$   $l$  превышает период решетки (а значит, и ширину пьезоэлемента), который, как отмечено, составляет примерно  $0,5 \lambda$ . Так как  $w < l$ , полного внутреннего отражения не будет, следовательно, характеристики приема и излучения в этой области совпадут.

Хотя в фазированных ультразвуковых системах максимальный угол отклонения диаграммы направленности обычно не превышает  $45^\circ$ , необходимо отметить следующее.

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 докритических 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 [4].

Величина смещения для продольной волны рассчитывалась по формуле

$$l_1 = \frac{\lambda_m}{\pi} \frac{\operatorname{tg} \theta (1 - n^2)}{(m^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta - n^2)(\sin^2 \theta - n^2)^{1/2}}, \quad (5)$$

полученной на основе данных работы [3]. Для рассматриваемого практического случая исследована угловая зависимость  $l_1$  между критическими углами  $\theta'_{кр}$  и  $\theta'_{кр}$ , которая показывает, что величина смещения продольной волны везде меньше периода фазированной решетки  $0,5\lambda$ . Следовательно, для полуволновой фазированной решетки угол полного внутреннего отражения продольной волны будет таким, как и для сплошной и протяженной границ раздела, то есть  $\theta'_{кр}$ , а характеристики направленности излучения и приема в этой области углов (между  $\theta'_{кр}$  и  $\theta'_{кр}$ ) должны иметь различие по относительной амплитуде. Величину отклонения можно оценить, зная КПД преобразования неоднородной и поперечной волн в пьезонапряжение при разных углах падения звука и соотношение энергии между компонентами прошедшей (поперечной) и отраженной (продольной) волн. В указанном диапазоне углов условие  $l_1 < w$  будет нарушено, если  $w < 0,05 - 0,1\lambda$ . Это означает, что для пьезорешеток с шириной элементов менее  $0,05 - 0,1\lambda$  характеристики излучения и приема одинаковы, а при  $w > 0,1\lambda$  совпадение характеристик нарушается.

Для проверки сделанных заключений проведены экспериментальные исследования пьезопластин шириной от  $0,5\lambda$  до нескольких десятков  $\lambda$  в импульсном режиме, то есть в условиях реальной работы пьезопреобразователей. Установлено, что характеристики приема и излучения совпадают при ширине пьезоэлементов  $w < 3,5\lambda$ . Такое расхождение с расчетными данными можно объяснить тем, что в расчетах не учитывались импульсный режим работы пьезопреобразователей и потери акустической энергии при полном внутреннем отражении.

Исследованы импульсные характеристики направленности излучения и приема для пластины шириной 17 мм и толщиной 0,8 мм, помещенной в воду. К сожалению, экспериментальная установка позволяла проводить измерения при углах не более  $54^\circ$ . Тем не менее наблюдается различие в относительных амплитудах характеристик на-

правленности излучения и приема в закритических областях для продольной и поперечной волн. Несовпадение характеристик при  $\theta < \theta'_{кр}$  можно объяснить влиянием угловой зависимости коэффициента отражения звука в этой области, непараллельность лучей в режиме приема составляла около  $5^\circ$ . по апертуре пьезоэлемента при  $\theta \sim 20^\circ$ .

Приведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы:

- 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  $\theta_0$ , 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. *Бреховских Л.М.* Волны в слоистых средах. – М.: Изд. АН СССР, 1957. – 501 с.

4. *Donnell M.O.* Коллимация ультразвукового линейного матричного преобразователя. Патент США № 4441503, 1984.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ СОСТАВНЫХ ПЬЕЗО-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев*

С помощью метода конечных элементов рассчитаны частотный спектр и исследовано напряженно-деформированное состояние вблизи основного резонанса составных осесимметричных пьезокерамических излучателей. Анализированы резонансные частоты этих преобразователей и амплитуды колебаний излучающей поверхности. Достигнуто хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Широкое применение составных осесимметричных пьезокерамических излучателей (СОПИ) различной конструкции обуславливает необходимость теоретического исследования происходящих в них колебательных процессов. Точное решение двумерных задач пьезоупругости, в том числе расчет резонансных частот и распределения поля перемещений СОПИ, осуществить не удастся, поэтому при исследовании колебаний рассматриваемых СОПИ целесообразно использовать метод конечных элементов (МКЭ).

В работе [1] впервые показана возможность применения МКЭ для решения линейных задач пьезоупругости трехмерных тел, где при выводе системы уравнений движения конечно-элементной модели пьезоэлектрического тела использовался вариационный принцип. Выполнение граничных условий в матричных уравнениях движения и электростатики подробно проанализировано в [2].

Для расчета осесимметричных пьезокерамических преобразователей с помощью МКЭ использовались уравнения общего энергобаланса пьезоэлектрического тела [3]:

$$\left. \begin{aligned} \dot{T} + \dot{U}_b &= W_M - H; \\ -\dot{U}_э &= W_э \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\dot{T}$ ,  $\dot{U}_b$ ,  $\dot{U}_э$  - скорости изменения кинетической, внутренней и электромагнитной энергий в объеме тела;

$W_M, W_E$  - скорости совершения работы внешними механическими и электрическими нагрузками;

$H$  - поток немеханической энергии в направлении внешней нормали к поверхности  $s$  пьезоэлектрического тела.

Из уравнений (1) может быть получена система уравнений, описывающая пьезоупругую задачу [3] в интегральной форме:

$$\int_v \rho_k \dot{U}_i \ddot{U}_i dv + \int_v T_{ij} \dot{S}_{ij} dv = \int_{s_1} P_i \dot{U}_i ds; \quad (2)$$

$$\int_v \dot{E}_i D_i dv = - \int_{s_2} \dot{\Phi}' \sigma ds, \quad (3)$$

где  $v$  - объем пьезокерамического тела;

$\rho_k$  - плотность пьезокерамического материала;

$U_i$  - компоненты вектора смещения;

$T_{ij}, S_{ij}$  - компоненты тензоров механических напряжений и упругих деформаций;

$s_1, s_2$  - части поверхности  $s$ , на которые действуют соответственно поверхностные силы и электрические нагрузки;

$P_i$  - компоненты вектора поверхностных нагрузок;

$E_i, D_i$  - компоненты векторов электрической напряженности и индукции;

$\Phi'$  - скалярный потенциал электрического поля;

$\sigma$  - плотность поверхностных зарядов на электродах.

Подставляя  $T_{ij}$  и  $D_i$  из уравнений пьезоэффекта в (2) и (3), получим выражения, связывающие упругие и электрические величины. Для пьезокерамических элементов излучателя справедливы уравнения (2) и (3), для изотропных элементов уравнение (3) тождественно обращается в нуль.

Рассмотрим СОПИ на основе системы металл-керамика-металл. Он приводится в колебательное движение с помощью внешнего электрического гармонического напряжения, приложенного к сплошным электродам, нанесенным на торцевые поверхности кольцевого пьезо-

керамического стержня.

Конечно-элементную модель СОПИ можно представить в виде элемента в форме кольца прямоугольного сечения с узлами  $i, j, k, e$ . Компоненты вектора смещения и электростатический потенциал в произвольной точке  $(R, Z)$  для прямоугольного элемента, обозначенные соответственно  $U, W, \Phi$  аппроксимируем полиномами [4]

$$U = a_1 + a_2 R + a_3 Z + a_4 RZ;$$

$$W = a_5 + a_6 R + a_7 Z + a_8 RZ;$$

$$\Phi = a_9 + a_{10} R + a_{11} Z + a_{12} RZ,$$

где — коэффициенты, которые определяются по узловым смещениям и электростатическому потенциалу для каждого элемента.

Безразмерное матричное уравнение движения произвольного элемента пьезокерамического кольцевого стержня, в частности поляризованного по толщине осесимметричного пьезокерамического элемента, имеет вид [3]

$$\begin{bmatrix} \omega^2 M_{11} + k_{11}, & \omega^2 M_{12} + k_{12}, & \omega^2 M_{13} + k_{13} \\ \omega^2 M_{21} + k_{21}, & \omega^2 M_{22} + k_{22}, & \omega^2 M_{23} + k_{23} \\ \omega^2 M_{31} + k_{31}, & \omega^2 M_{32} + k_{32}, & \omega^2 M_{33} + k_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} V_b \\ U_c \\ W_c \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ f_c \end{Bmatrix} + \{F\},$$

где  $k_{ij}$  и  $M_{ij}$  — матрицы жесткости и массы;  $\omega$  — круговая частота;  $\{V_b\}$  — вектор узловых смещений,  $\{V_b\} = \{U_b, W_b\}^t$ ;  $U_c, W_c$  — 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.

Конечно-элементную модель осесимметричного изотропного тела (в данном случае модель излучающей и тыльной накладок, а также шпильки) можно рассматривать как частный случай модели пьезокерамического тела.

Необходимым условием разбиения СОПИ на конечные элементы

является совпадение узлов на контактах отдельных составных частей преобразователя. С помощью конечно-элементной модели СОПИ была разработана программа, которая позволяет использовать трехмерные матрицы, что существенно упрощает структуру программы. При формировании матриц [3] интегрирование производилось методом Симпсона.

Резонансные частоты  $f_i$  были рассчитаны по формуле

$$f_i = \omega_i / 2\pi h \sqrt{C_{44}^E / \rho_k},$$

где  $h$  – толщина осесимметричного пьезоэлемента;

$C_{44}^E$  – модуль упругости при постоянной напряженности электрического поля.

**Таблица**  
Значения первых трех резонансных частот и смещений в центре излучающей накладки СОПИ

Номер образца	Геометрические размеры*, мм		Резонансные частоты $f_i$ , кГц						Смещение в центр излучающей накладки $W$ при $U_0=100$ В**, мкм	
			Расчет			Эксперимент				
	$a$	$d$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	Расчет	Эксперимент
1	19	11	26,14	58,53	82,61	25,98	57,81	80,37	0,98	0,8
2	22	11	26,09	55,61	80,97	25,91	54,79	78,63	1,14	0,96
3	22	11	24,72	50,41	71,86	24,49	49,63	73,98	1,28	1,12
4	23	30	21,81	45,85	68,01	21,54	45,24	66,6	1,96	1,76
5	25	25	22,24	49,12	70,12	21,93	48,44	68,31	1,88	1,62

\*  $h = 32$ ;  $b = 7,5$ ;  $c = 22$ ;  $r_1 = 9,5$ ;  $r_2 = 7,5$ ;  $r_3 = 2$ .

\*\*  $U_0$  – амплитуда электрического гармонического напряжения.

Экспериментально резонансные частоты  $f_i$  определялись с помощью известной методики (ГОСТ 1230-72). В среднем расхождение расчетных и экспериментальных значений  $f_i$  СОПИ, работающих на основной гармонике, составляло 0,5% (таблица). Наибольшее расхож-

дение (2,5-3%) наблюдалось для значений третьей резонансной частоты. Его можно снизить, уменьшив шаг разбиения СОПИ на конечные элементы. Продолжительность расчета на ЭВМ первых трех резонансных частот при разбиении половины преобразователя на 32 элемента в среднем равна 20 мин.

Для экспериментального исследования частотного спектра и поля перемещений были выбраны СОПИ, элементы которых изготовлены из следующих материалов: стержень – из пьезокерамики ЦТСтБС-2, излучающая накладка – из сплава АмГН6, тыльная накладка – из стали 12Х18Н9Т., шпилька – из бронзы БрБ2-Кр-3т.

Максимальное механическое перемещение СОПИ (порядка 1 мкм) соответствует центру излучающей накладки. Измерения смещений на излучающей накладке проводились с помощью лазерного регенеративного бесконтактного метода [5]. Суть этого метода заключается в использовании отраженного от колеблющейся накладки лазерного излучения для оптического управления выходной мощностью лазера. Правая часть структурной схемы измерителя перемещений на излучающей накладке представляет собой канал формирования приема и обработки лазерного сигнала (рис.). Отраженное излучения, пройдя через лазер  $L$ , принимается фотоприемником  $\Phi П$ , в котором полученный сигнал усиливается, а затем подается в узкополосный фильтр  $\Phi$ . В фильтре выделяется первая гармоника, которая, пройдя через линейный усилитель  $У$ , регистрируется запоминающим осциллографом  $ЗО$ . На левой части рис. показана схема питания СОПИ гармоническим напряжением. Вольтметр  $В1$  и частотомер  $Ч$  контролируют соответственно напряжение и частоты, подаваемые генератором  $Г$ . Вольтметр  $В2$  измеряет падение напряжения на сопротивлении  $R$ , что позволяет определять смещения на излучающей накладке на резонансной частоте СОПИ.

Значение  $W_3$  можно вычислить из формулы [5]

$$I_1\left(\frac{4\pi}{\lambda}W_3\right) = 0,$$

где  $I_1$  – функция Бесселя первого рода;

$\lambda$  – длина волны лазерного излучения.

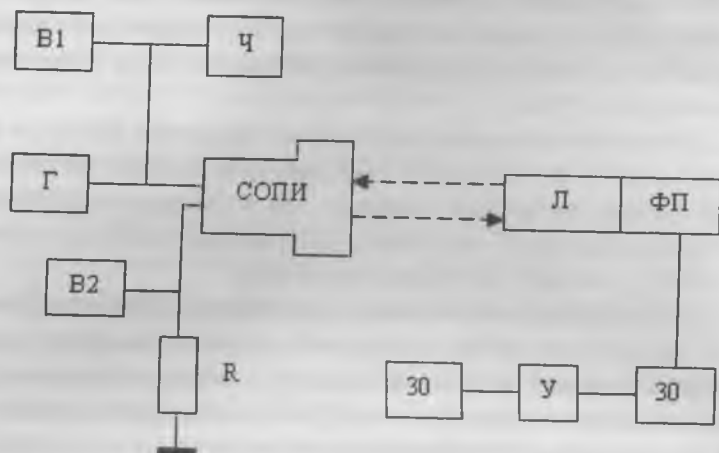


Рис. Структурная схема измерителя перемещений на излучающей накладке В1, В2 – вольтметры; Ч – частотметр; Г – генератор; Л – лазер; ФП – фотоприемник; ЗО – запоминающий осциллограф; У – усилитель; Ф – фильтр

Отсюда

$$W_{\text{Э}} = \frac{\lambda}{4\pi} j_{is},$$

где  $j_{is}$  – значение аргумента в последнем нуле функции Бесселя, наблюдаемой на осциллографе при заданном напряжении генератора.

### Вывод

Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов показывает, что МКЭ, основанный на законе сохранения энергии пьезоэлектрического тела, может быть использован для машинного проектирования СОПИ заданных параметров.

1. *Allik H., Hughes T. I. R.* Finite Element Method for Piezoelectric Vibration. – Int. J. Num. Meth. Eng., 1970, v. 2, No. 2, p. 151-157.

2. *Kagava Y., Yamabuchi T.A.* Finite Element Approach to Electromechanical Problems with an Application to Energy-trapped and Surface-wave Devices. – IEEE, SU-23, 1976, No. 4, p. 263-272.

3. *Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д.* Исследование колебаний пьезокерамических преобразователей с помощью метода конечных элементов. – В кн.: Физические основы микроэлектроники: Сб. научных трудов. – М.: МИЭТ, 1986, с. 20-30.

4. *Галлагер Р.* Метод конечных элементов. Основы. – М.: Мир, 1984. – 428 с.

5. *Адрианов В. М., Макаров С. М.* Определение параметров пьезопреобразователей с помощью лазерного измерителя. – Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты, 1985, вып. 3(60), с. 59-61.

# МЕТОД УЧЕТА ВЛИЯНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ИЗГИБ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛАСТИН

*А.М. Аллавердиев*

Пьезоэлектрические преобразователи, работающие на изгибных колебаниях, в настоящее время находят широкое применение в различных областях техники, в частности в качестве пьезоприемников, микрофонов, гидрофонов, звучащих устройств и т.д. Как правило, эти преобразователи состоят из нескольких однородных слоев, что приводит к скачкообразному изменению пьезоупругих свойств по высоте сечения. Наиболее часто встречающимися конструкциями являются преобразователи, состоящие из металлической пластины и наклеенной на ее торцевой поверхности поляризованной по толщине пьезокерамической пластинки. Такие конструкции состоят из пяти слоев: металлической пластины, клеевого слоя, пьезоэлемента и из двух слоев электродов.

В известных автору к настоящему времени работах не учитываются размеры и упругие свойства материалов электродов и клеевого слоя. Этот фактор становится особенно значительным, когда на промышленной основе осуществляется переход к тонкопленочным технологиям при разработке и изготовлении подобных преобразователей, когда размеры клеевого слоя и электродов становятся соизмеримыми с размерами пьезоэлементов и металлических подложек.

При выводе основных зависимостей и формул будем исходить из следующих положений:

- взаимные смещения одного слоя относительно другого отсутствуют,
- справедлива гипотеза плоских сечений, закон Гука для изотропных слоев и уравнения пьезоэффекта для пьезоэлемента,
- упругие (модули упругости и коэффициент Пуассона), пьезо-константы и диэлектрические проницаемости в пределах каждого слоя

не изменяются

— напряжения и перемещения находятся в пределах упругих деформаций.

Пусть рассматриваемый преобразователь в общем случае состоит из  $n$  слоев (рис. 1) и предположим, что  $i$ -ый слой является пьезоэлектрическим. В рамках принятых предположений запишем уравнения пьезоэффекта для пьезоэлемента и закон Гука для изотропных слоев в цилиндрической системе координат аксиально-симметричном случае

Уравнение пьезоэффекта

$$\begin{aligned}\sigma_{rr}^{(i)} &= -\frac{zE_i}{1-\sigma_i^2} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\sigma_i}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d_{31}E_i}{1-\sigma_i} E_z \\ \sigma_{\theta\theta}^{(i)} &= -\frac{zE_i}{1-\sigma_i^2} \left( \sigma_i \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d_{31}E_i}{1-\sigma_i} E_z \\ D_z &= -\frac{zd_{31}E_i}{1-\sigma_i} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) + \varepsilon_{33}^T (1-k_p^2) E_z\end{aligned}\quad (1)$$

Закон Гука для изотропных слоев

$$\begin{aligned}\sigma_{rr}^{(k)} &= -\frac{zE_k}{1-\sigma_k^2} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\sigma_k}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \\ \sigma_{\theta\theta}^{(k)} &= -\frac{zE_k}{1-\sigma_k^2} \left( \sigma_k \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad k=1, \dots, i-1, i+1, \dots, n\end{aligned}\quad (2)$$

В (1), (2) приняты следующие обозначения:

$r, z$  — текущие цилиндрические координаты,  $W$  — прогиб,  $E_m, \sigma_m$  — модули Юнга и коэффициент Пуассона  $m$ -го слоя соответственно,  $d$  — пьезомодуль,  $\varepsilon^T$  — диэлектрическая проницаемость пьезоэлектрического слоя,  $E_z, D_z$  — компоненты вектора направленности электрического поля и электрической индукции соответственно,

$\sigma_{rr}^{(k)}, \sigma_{\theta\theta}^{(k)}$  - компоненты тензора механических напряжений в любом  $k$ -ом слое,  $k_p$  - пл. .... ный коэффициент электромеханической связи

$$k_p^2 = \frac{2d_{31}^2 E_i}{\epsilon_{33}^T (1 - \sigma_i)}$$

Для вычисления прогибов механических напряжений и других параметров в соответствии с гипотезой плоских сечений необходимо определить положение нейтральной поверхности. В дальнейшем покажем, что электрические граничные условия существенно влияют на положение нейтральной поверхности.

Наиболее часто встречающиеся на практике электрические граничные условия следующие:

на электроды ( $i-1$ -й,  $i+1$ -й слои) нанесенные на поверхности  $z = z_{i+1}, z_i$  пьезоэлемента извне не подается и с них не снимается электрический сигнал, т.е.

$$D_z \approx 0 \quad z = z_{i+1}, z_i \quad (3)$$

на электроды из внешнего источника подается напряжение

$$\varphi = \pm \frac{U_{bx}}{z} \quad \text{при} \quad z = z_{i+1}, z_i \quad (4)$$

электроды коротки замкнуты

$$\varphi = 0 \quad \text{при} \quad z = z_{i+1}, z_i \quad (5)$$

Здесь  $\varphi$  - электростатический потенциал, связанный с напряженностью электрического поля соотношением

$$E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad z_i = \sum_{k=1}^{i-1} h_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n h_k \quad (6)$$

Так как нами в  $i$ -ом слое рассматривается пьезоэлектрик, то необходимо, чтобы он удовлетворял уравнениям Максвелла в квазистатическом приближении

$$\frac{\partial D_z}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

Используя уравнения (6), третье уравнение системы (1), (7) и удовлетворив граничному условию (3) для  $\sigma_{rr}^{(i)}$  и  $\sigma_{\theta\theta}^{(i)}$  получим следующие выражения

$$\sigma_{rr}^{(i)} = -\frac{zE_i^0}{1-\sigma_i^{*2}} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\sigma_i^*}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(i)} = -\frac{zE_i^0}{1-\sigma_i^{*2}} \left( \sigma_i^* \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (8)$$

где

$$E_i^0 = \frac{E_i(1-\sigma_i-k_p^2)}{(1-\sigma_i^2)(1-k_p^2)}, \quad \sigma_i^* = \frac{2\sigma_i+k_p^2(1-\sigma_i)}{2-k_p^2(1-\sigma_i)}$$

С помощью граничных условий (4) для  $T_{rr}^{(i)}$  и  $T_{\theta\theta}^{(i)}$  получим

$$T_{rr}^{(i)} = -\frac{E_i}{1-\sigma_i^2} \left[ (a_1 z - a_2) \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + (a_3 z - a_2) \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right] - \frac{d_{31} E_i}{1-\sigma_i} \cdot \frac{U_{bx}}{h_i} \quad (9)$$

$$T_{\theta\theta}^{(i)} = -\frac{E_i}{1-\sigma_i^2} \left[ (a_3 z - a_2) \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + (a_1 z - a_2) \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right] - \frac{d_{31} E_i}{1-\sigma_i} \cdot \frac{U_{bx}}{h_i}$$

где

$$a_1 = \frac{2-k_p^2(1-\sigma_i)}{2(1-k_p^2)}, \quad a_2 = m_0 \frac{k_p^2(1+\sigma_i)}{1-k_p^2}, \quad a_3 = \frac{2\sigma_i+k_p^2(1-\sigma_i)}{2(1-k_p^2)}$$

$$m_0 = \frac{h_l}{4} \left[ 2 \sum_{k=1}^{i-1} \gamma_k + 1 - \sum_{k=1}^n \gamma_k + z_0 \right]$$

Нетрудно догадаться, что значения  $T_{rr}^{(i)}$  и  $T_{\theta\theta}^{(i)}$  при граничных условиях (5) получим из (9) при  $U_{bx} = 0$ .

Положение искомой нейтральной поверхности - расстояние меж-

ду центральной и нейтральной линиями  $e_0$  найдем из условия, что сумма проекции всех внутренних сил на ось  $Z$  должна быть равна нулю.

В силу сказанного с помощью уравнений (2), (8) для электрических граничных условий (3) получим

$$\sum_{m=1}^n b_m \int_{z_m+z_0}^{z_{m+1}+z_0} (\sigma_{rr}^m + \sigma_{\theta\theta}^m) dz = \sum_{m=1}^n \int_{z_m}^{z_{m+1}} \bar{E}_m (z - e_0) b_m \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) dz = 0 \quad (10)$$

где

$$\bar{E}_m = \frac{E_m}{1-\sigma}, \bar{E}_1^0 = \frac{E_1^0}{1-\sigma_1}, z_m = \sum_{k=1}^{m-1} h_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n h_k, z_{m+1} = \sum_{k=1}^m h_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n h_k$$

$b_m$  - ширина  $m$ -го слоя.

Из (10) несложно определить положение нейтральной поверхности  $e_0$

$$e_0 = \frac{h_i \cdot \sum_{m=1}^n \beta_m \left[ \gamma_m^2 + 2\gamma_m \sum_{k=1}^{m-1} \gamma_k - \gamma_m \sum_{k=1}^n \gamma_k \right] b_m}{2 \sum_{m=1}^n \gamma_m \beta_m \cdot b_m} \quad (11)$$

где

$$\gamma_m = \frac{h_m}{h_i}, \beta_m = \frac{\bar{E}_m}{E_1}, \beta_i = \frac{\bar{E}_i^0}{E_1}$$

Переместив начало координат на  $e_0$ , для нижней границы  $m$ -го слоя получим следующее значение

$$\bar{z}_m = \frac{h_i}{2} \left[ \sum_{k=1}^{m-1} \gamma_k - \sum_{k=m}^n \gamma_k - \bar{e}_0 \right] \quad (12)$$

где  $\bar{e}_0 = \frac{2e_0}{h_i}$ ,  $h_i$  - толщина  $i$ -го слоя, занятого пьезоэлементом.

Естественно, координата верхней границы  $m$ -го слоя будет равна

$$\bar{z}_{m+1} = \bar{z}_m + h_m = \frac{h_1}{2} \left[ \sum_{k=1}^m \gamma_k - \sum_{k=m}^n \gamma_k - \bar{e}_0 \right] \quad (13)$$

Значения изгибающих моментов и прорезывающей силы можно вычислить по формулам

$$M_r = \sum_{m=1}^n b_m \int_{\bar{z}_m}^{\bar{z}_{m+1}} \sigma_{rr}^{(m)} z dz = -D_1 \cdot a_4 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\sigma_{\varphi\phi}}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right)$$

$$M_\theta = \sum_{m=1}^n b_m \int_{\bar{z}_m}^{\bar{z}_{m+1}} \sigma_{\theta\theta}^{(m)} z dz = -D_1 \cdot a_4 \left( \sigma_{\varphi\phi} \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (14)$$

$$Q_z = -D_1 \cdot a_4 \frac{\partial \Delta W}{\partial r}, \quad \Delta W = \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r}$$

где

$$\sigma_{\varphi\phi} = \frac{a_3}{a_4} \cdot a_4 = \sum_{m=1}^n \frac{b_m \beta_m}{2\alpha_1 \gamma_1^3} (y_{m+1}^3 - y_m^3), \quad a_3 = \sum_{m=1}^n \frac{b_m \beta_m \sigma_m}{2\alpha_1 \gamma_1^3} (y_{m+1}^3 - y_m^3), \quad y_m = \frac{2\bar{z}_m}{h_i}$$

Подставляя значения компонент механического напряжения из (9) и (2) в (10) с учетом граничных условий (4) и (5) положение нейтральной поверхности получим в виде:

$$\bar{e} = \frac{h_i \left\{ \sum_{m=1}^n b_m \beta_m \left[ \gamma_m^2 + 2\gamma_m \sum_{k=1}^{m-1} \gamma_k - \gamma_m \sum_{k=1}^n \gamma_k \right] - \bar{\beta}_i b_i m_1 k_p^2 \right\}}{2 \left[ \sum_{m=1}^n b_m \gamma_m \bar{\beta}_m + \bar{\beta}_i k_p^2 b_i \right]} \quad (15)$$

где

$$m_1 = 2 \sum_{k=1}^{i-1} \gamma_k + 1 - \sum_{k=1}^n \gamma_k$$

В данном случае значения изгибающих моментов и прорезывающей силы будут вычисляться формулами

$$M_r = -D_1 \cdot \bar{a}_4 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\bar{\sigma}_{\psi\phi}}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d E_i \cdot U_{bx} h_i}{8(1-\sigma_i)} \cdot (\bar{y}_{i+1}^2 - \bar{y}_i^2) \quad (16)$$

$$M_\theta = -D_1 \cdot \bar{a}_4 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\bar{\sigma}_{\psi\phi}}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d E_i \cdot U_{bx} h_i}{8(1-\sigma_i)} \cdot (\bar{y}_{i+1}^2 - \bar{y}_i^2)$$

$$Q_z = -D_1 \cdot a_4 \frac{\partial \Delta W}{\partial r}$$

где

$$\sigma_{\psi\phi} = \frac{\bar{a}_5}{\bar{a}_4}, \bar{y}_m = \sum_{k=1}^m \gamma_k - \sum_{k=m}^n \gamma_k - \bar{e}_1, \bar{a}_4 = \sum_{m=1}^n \frac{b_m \bar{\beta}_m}{2\alpha_1 \gamma_1^3} (\bar{y}_{m+1}^3 - \bar{y}_m^3),$$

$$\bar{a}_5 = \sum_{m=1}^n \frac{b_m \beta_m \sigma_m}{2\alpha_1 \gamma_1^3} (\bar{y}_{m+1}^3 - \bar{y}_m^3), \bar{\beta}_m = \beta_m, \bar{\beta}_i = \frac{E_i (1-\sigma_i)}{(1-\sigma_i)(1-k_p^2) E_1};$$

В случае электрических условий (5) в (16) следует брать  $U_{bx} = 0$ . В этом случае имеем короткое замыкание и для координаты нейтральной поверхности из условия

$$\sum_{m=1}^n b_m \beta_m \frac{h_m}{2} (d_m + \bar{e}) h_i - \frac{b_i \beta_i h_i^2}{2} k_p^2 (d_i + \bar{e}) = 0 \Rightarrow$$

$$\bar{e} \left[ \sum_{m=1}^n b_m \beta_m h_m h_i - b_i \beta_i h_i^2 k_p^2 \right] + \sum_{m=1}^n b_m \beta_m h_m d_m - b_i \beta_i h_i^2 k_p^2 d_i = 0$$

получим следующее выражение

$$\bar{e} = - \frac{\sum_{m=1}^n b_m \beta_m \gamma_m d_m - b_i \beta_i k_p^2 d_i}{\sum_{m=1}^n b_m \beta_m \gamma_m - b_i \beta_i k_p^2}; e = \frac{h_i}{2} \cdot \bar{e}$$

Следует отметить, что при исследовании напряженно-деформированного состояния рассматриваемых конструкций особое значение приобретают расчет компонент тензора механических на-

пряжений на отдельных слоях. В частности при электрическом граничном условии

$$\int_{z_i}^{z_{i+1}} E_z dz = U_{bx}$$

имеем

$$T_{rr}^{(i)} = -\frac{E_i}{1-\sigma_i^2} \cdot \frac{h_i}{2} \left[ (a_3 \bar{z} - a_2) W'' + (a_1 \bar{z} - a_2) \frac{1}{r} W' \right] - \frac{d_{31} U_{bx} E_n}{h_i (1-\sigma_i)}$$

$$T_{\theta\theta}^{(i)} = -\frac{E_i}{1-\sigma_i^2} \cdot \frac{h_i}{2} \left[ (a_1 \bar{z} - a_2) W'' + (a_3 \bar{z} - a_2) \frac{1}{r} W' \right] - \frac{d_{31} U_{bx} E_n}{h_i (1-\sigma_i)}$$

$$\sigma_{rr}^{(m)} = -\frac{E_m}{1-\sigma_m^2} \cdot z \left( W'' + \frac{\sigma_m}{r} W' \right),$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(m)} = -\frac{E_m}{1-\sigma_m^2} \cdot z \left( \sigma_m W'' + \frac{1}{r} W' \right)$$

$$\bar{z} = \frac{2z}{h_i}, a_1 = \frac{2-k_p^2(1-\sigma_i)}{2(1-k_p^2)}, a_3 = \frac{2\sigma_i+k_p^2(1-\sigma_i)}{2(1-k_p^2)}, a_2 = \frac{k_p^2(1+\sigma_i)}{2(1-k_p^2)}(d_i + \bar{e})$$

$$T_{rr}^{(i)} + T_{\theta\theta}^{(i)} = -\frac{E_i}{1-\sigma_i^2} \cdot \frac{h_i}{2} \left[ ((a_1 + a_3) \bar{z} - 2a_2) \left( W'' + \frac{1}{r} W' \right) \right] - \frac{2d_{31} U_{bx} E_n}{h_i (1-\sigma_i)}$$

$$\sigma_{rr}^{(m)} + \sigma_{\theta\theta}^{(m)} = -\frac{E_m}{1-\sigma_m^2} \cdot \frac{h_i}{2} \bar{z} (1 + \sigma_m) \left( W'' + \frac{1}{r} W' \right) = -\frac{E_m}{1-\sigma_m} \cdot \frac{h_i}{2} \bar{z} \left( W'' + \frac{1}{r} W' \right)$$

Электрические граничные условия

$$D_z = 0 \text{ при } z = z_i, z_{i+1}$$

$$\frac{\partial D_z}{\partial z} = 0 \rightarrow D_z \equiv 0 \rightarrow E_z = \frac{z d_{31} E_i}{(1-\sigma_i) \epsilon_{33}^T (1-k_p^2)} \left( W'' + \frac{1}{r} W' \right)$$

определяют для компонент механического напряжения следующие выражения

$$T_{rr}^{(0)} = -\frac{zE_l}{1-\sigma_i^2} \left( W'' + \frac{\sigma_i}{r} W' \right) - \frac{zd_{31}^2 E_l^2}{(1-\sigma_i)^2 \epsilon_{33}^T (1-k_p^2)} \left( W'' + \frac{1}{r} W' \right) = -\frac{zE_l}{1-\sigma_i^2} \left\{ a_1 W'' + a_3 \frac{W'}{r} \right\}$$

$$T_{\theta\theta}^{(1)} = -\frac{zE_l}{1-\sigma_i^2} \left( a_3 W'' + a_1 \frac{W'}{r} \right)$$

$$T_{rr}^{(1)} + T_{\theta\theta}^{(1)} = -z \frac{E_l}{1-\sigma_i^2} \cdot (a_1 + a_3) \left( W'' + \frac{W'}{r} \right)$$

Полученные выше выражения показывают, что электрические граничные условия оказывают существенное влияние на положение нейтральной поверхности и соответственно на значения прогибов и механических напряжений в многослойных пьезоэлектрических преобразователях.

# РАСЧЕТ СФЕРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С УЧЕТОМ ПОТЕРЬ

*А.М. Аллавердиев*

Рассмотрены осесимметричные колебания тонкостенных сферических пьезокерамических оболочек под воздействием внешних электрических и механических нагрузок с учетом упругих потерь в пьезоматериале.

Пьезокерамические сплошные сферические оболочки широко применяются в различных областях техники в качестве излучателей и приемников. В условиях эксплуатации они подвергаются различным электрическим и механическим внешним нагрузкам. При работе этих элементов в резонансном режиме образуются большие механические напряжения. Перед разработчиками возникает необходимость расчета этих напряжений с целью оценки прочностных характеристик разрабатываемых конструкций.

Ранее [1-3] были исследованы в основном электроупругие характеристики толстостенных сферических преобразователей без учета происходящих в них потерь. Полученные (также без учета потерь) решения для тонкой сферической оболочки их пьезокерамики [4] не позволяют провести оценку ее характеристик в резонансном режиме.

Тонкая сплошная пьезокерамическая сферическая оболочка поляризована по радиусу. Внутренняя и внешняя поверхности сферы покрыты сплошными электродами. Толщина стенки сферы  $h = b - a$  ( $b$ ,  $a$  – внешний и внутренний радиусы соответственно) считается малой по сравнению с ее средним радиусом  $a_c = (b + a) / 2$ .

Уравнение пьезоэффекта рассматриваемой пьезокерамической сферы записывается в виде (сферически-симметричная форма):

$$\begin{aligned}
 S_{rr} &= s_{33}T_{rr} + s_{13}T_{\theta\theta} + s_{13}T_{\varphi\varphi} + d_{33}E_r; \\
 S_{\theta\theta} &= s_{13}T_{rr} + s_{11}T_{\theta\theta} + s_{12}T_{\varphi\varphi} + d_{13}E_r; \\
 S_{\varphi\varphi} &= s_{13}T_{rr} + s_{12}T_{\theta\theta} + s_{11}T_{\varphi\varphi} + d_{31}E_r; \\
 D_r &= d_{33}T_{rr} + d_{31}T_{\theta\theta} + d_{31}T_{\varphi\varphi} + \epsilon_{33}^T E_r.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

В уравнениях (1) приняты традиционные обозначения [4]: считается, что в общем случае  $s_{ij}$  - комплексные величины.

Рассмотрим два состояния пьезокерамической оболочки:

### 1. Тонкая пьезокерамическая сферическая оболочка под внешним электрическим напряжением.

Поскольку на свободную от механических нагрузок поверхность оболочки подается электрическое напряжение  $U_{bx}$ , а толщина стенки сферы мала [4], то  $E_r = U_{bx}/h$ ;  $E_\theta = E_\varphi = 0$ ;  $D_\theta = D_\varphi = 0$ ;  $T_{rr} = T_{r\varphi} = T_{r\theta} = T_{\theta\varphi} = 0$ . Из условия симметрии рассматриваемой задачи следует, что  $S_{\theta\theta} = S_{\varphi\varphi}$ ,  $T_{\theta\theta} = T_{\varphi\varphi}$ , где деформации  $S_{\theta\theta}$ ,  $S_{\varphi\varphi}$  связаны с радиальным перемещением  $u$  следующим образом:

$$S_{\theta\theta} = S_{\varphi\varphi} = u/a_c. \tag{2}$$

Движение тонкой сферы (элементарного сферического сегмента) может быть описано с помощью уравнения Ньютона [4]:

$$\rho a_c \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -T_{\theta\theta} - T_{\varphi\varphi}. \tag{3}$$

С учетом (2), (1) для  $T_{\theta\theta}$  и  $T_{\varphi\varphi}$  получим

$$T_{\theta\theta} = T_{\varphi\varphi} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}} S_{\theta\theta} - \frac{d_{31}}{s_{11} + s_{12}} \cdot \frac{U_{bx}}{h}. \tag{4}$$

Тогда уравнение движения сферы (3) преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{1}{a_c^2 \rho s_c} u = \frac{d_{31}}{a_c \rho s_c} \cdot \frac{U_{bx}}{h},$$

где

$$s_c = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12}) = \frac{1}{2}s_{11}(1 - \sigma);$$

$\sigma$  - коэффициент Пуассона.

В соответствии с моделью Фойгта - Кельвина [5], упругие податливости  $s_{11}$  и  $s_{12}$  как комплексные величины выражаются через механическую добротность материала пьезокерамики  $Q_m$ :

$$s_{ij} = s_{ij}^n (1 + i/Q_m),$$

где  $i$  - мнимая единица.

Поэтому решением уравнения (4) будет комплексная функция

$$u = \frac{d_{31} U_{bx} a_c Q_m}{h [(1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4]} [(1 - \bar{\omega}^2) Q_m + i \bar{\omega}^2], \quad (5)$$

где  $\bar{\omega} = \omega / \omega_0$  - безразмерная частота;

$$\omega_0^2 = \frac{1}{2} a_c^2 \rho s_c^E = \frac{1}{a_c^2} \rho s_{11}^E (1 - \sigma).$$

Для оценки упругого перемещения необходимо найти его абсолютное значение:

$$|u| = \left| \frac{a_c d_{31} Q_m U_{bx}}{h [(1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4]^{1/2}} \right|. \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет определить перемещение как в резонансе, т.е. при  $\bar{\omega} = 1$ :

$$|u|_p = \left| \frac{a_c d_{31} U_{bx} Q_m}{h} \right|, \quad (7)$$

так и в статике, т.е. при  $\bar{\omega} = 0$ :

$$\left| \frac{d_{31}}{h} \right|_c = \left| \frac{a_c d_{31} U_{bx}}{h} \right|.$$

Сравнение выражений (6) и (7) показывает, что значение амплитуды перемещения в резонансе в  $Q_m$  раз превышает ее значение в статике.

Подставляя соотношение (5) в формулу (4), относительно компонент механического напряжения получим следующее комплексное выражение:

$$T_{\theta\theta} = T_{\varphi\varphi} = \frac{d_{31} U_{bx} \bar{\omega}^2 Q_m}{s_{11}^E (1 - \sigma) h \left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4 \right]} \cdot \left[ Q_m (1 - \bar{\omega}^2) + i \bar{\omega}^2 \right].$$

Абсолютное значение компонент тензора механического напряжения будет определяться по формуле

$$\left| T_{\theta\theta} \right| = \left| T_{\varphi\varphi} \right| = \frac{d_{31} U_{bx} \bar{\omega}^2 Q_m}{s_{11}^E (1 - \sigma) h \left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4 \right]^{1/2}}. \quad (8)$$

Отсюда в резонансе и в статике соответственно

$$\left. \begin{aligned} \left| T_{\theta\theta} \right|_c &= \left| T_{\varphi\varphi} \right|_c = 0; \\ \left| T_{\theta\theta} \right|_p &= \left| T_{\varphi\varphi} \right|_p = \frac{d_{31} U_{bx} Q_m}{s_{11}^E (1 - \sigma) h}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

## 2. Пьезокерамическая сферическая оболочка при равномерном внешнем механическом воздействии

Поскольку тонкая пьезокерамическая оболочка подвергается внешней равномерно распределенной нагрузке, то нормальная компонента механического напряжения  $T_{rr}$  равна заданному давлению:

$$T_{rr} = -P. \quad (10)$$

На электроды, нанесенные на внутреннюю и наружную поверхности, электрический сигнал не подается.

При условиях (10) и  $D_r = 0$  из последнего уравнения (1) полу-

чим выражение для компоненты вектора напряенности электрического поля  $E_r$ :

$$E_{rr} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}^T} P - \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} T_{\theta\theta} - \frac{d_{31}}{\epsilon_{33}^T} T_{\varphi\varphi}. \quad (11)$$

С учетом симметрии рассматриваемой задачи, выразив деформации через перемещения и подставив (11) в (1), выражение для компонент тензора механических напряжений можно представить как

$$T_{\varphi\varphi} = T_{\theta\theta} = \frac{1}{s_c} \cdot \frac{u}{a_c} - \frac{\bar{s}_{13}}{s_c} P, \quad (12)$$

где

$$s_c = \frac{1}{2} s_{11} \left( 1 - \sigma - \frac{2d_{31}^2}{\epsilon_{33}^T s_{11}^E} \right);$$

$$\bar{s}_{13} = s_{13} \left( \frac{d_{33} d_{31}}{\epsilon_{33}^T s_{13}^E} - 1 \right).$$

Подставив (12) в уравнение движения, получим

$$u = \frac{a_c s_{13} P Q_m}{\left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4 \right]} \left[ (1 - \bar{\omega}^2) Q_m + i \bar{\omega}^2 \right]. \quad (13)$$

Компоненты механического напряжения будут определяться по формуле

$$T_{\theta\theta} = T_{\varphi\varphi} = \frac{\bar{s}_{13} \bar{\omega}^2 Q_m P}{2s_c^E \left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4 \right]} \cdot \left[ Q_m (1 - \bar{\omega}^2) + i \bar{\omega}^2 \right]. \quad (14)$$

Из полученных (13) и (14) вытекают соответствующие выражения для абсолютных значений амплитуд упругих перемещений и механических напряжений:

$$|u| = \left| \frac{a_c \bar{s}_{13} P Q_m}{\left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_m^2 + \bar{\omega}^4 \right]^{1/2}} \right|; \quad (15)$$

$$|T_{\theta\theta}| = |T_{\varphi\varphi}| = \left| \frac{\bar{s}_{13} P \bar{\omega}^2 Q_M}{2s_c^E \left[ (1 - \bar{\omega}^2)^2 Q_M^2 + \bar{\omega}^4 \right]^{1/2}} \right|. \quad (16)$$

Отсюда при  $\bar{\omega} = 1$  и  $\bar{\omega} = 0$  в режимах резонанса и статики соответственно имеем:

$$\left. \begin{aligned} |u|_p &= |a_c \bar{s}_{13} P Q_M|; \\ |u|_c &= a_c \bar{s}_{13} P; \\ |T_{\theta\theta}|_p &= |T_{\varphi\varphi}|_p = \left| \frac{\bar{s}_{13} P Q_M}{2s_c^E} \right|; \\ |T_{\theta\theta}|_c &= |T_{\varphi\varphi}|_c = 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Из формул (6), (15) и (8), (17) следует, что эти величины зависят от электроупругих констант пьезокерамического материала, его добротности, вида и частоты нагружения. Кроме того, на перемещение влияет также средний радиус сферической оболочки. С помощью полученных выражений можно вычислить конечные значения указанных параметров в режиме резонанса.

С учетом динамического предела прочности пьезокерамического материала  $[T]_D$  из полученных для максимальных механических напряжений выражений (9) и (17) и при  $T_{\max} < [T]_D$  нетрудно записать

$$U_{bx} < \frac{[T]_D s_{11}^E (1 - \sigma) h}{d_{31} Q_M};$$

$$P < \frac{[T]_D s_{11}^E (1 - \sigma)}{\bar{s}_{13} Q_M}.$$

На основе полученных аналитических зависимостей были проведены расчеты перемещений и механических напряжений пьезокерамических материалов трех марок: ЦТС-19а, ЦТС-35а, PZT-4 (таблица).

Таблица

Зависимость перемещений и механических напряжений пьезокерамических материалов различных марок (PZT-4, ЦТС-19а, ЦТС-35а) от частоты напряжения

$\bar{\omega}$	$u, 10^{-6} \text{ м}$			$T_{\theta\theta}, 10^6 \text{ Н/м}^2$		
	PZT-4	ЦТС-19а	ЦТС-35а	PZT-4	ЦТС-19а	ЦТС-35а
$b = 0,01 \text{ м}, a = 0,0085 \text{ м}$						
0,00	0,076	0,072	0,055	0,000	0,000	0,000
0,10	0,077	0,072	0,055	0,010	0,008	0,008
0,20	0,079	0,075	0,057	0,041	0,034	0,032
0,30	0,083	0,079	0,060	0,098	0,081	0,075
0,40	0,090	0,085	0,065	0,189	0,157	0,145
0,50	0,101	0,095	0,073	0,331	0,274	0,254
0,60	0,119	0,112	0,086	0,559	0,463	0,428
0,70	0,149	0,140	0,107	0,955	0,790	0,731
0,80	0,211	0,199	0,152	1,767	1,462	1,352
0,82	0,232	0,218	0,168	2,040	1,688	1,561
0,84	0,258	0,243	0,186	2,382	1,971	1,823
0,86	0,291	0,275	0,211	2,823	2,336	2,161
0,88	0,336	0,317	0,243	3,412	2,822	2,611
0,90	0,399	0,376	0,289	4,237	3,503	3,242
0,92	0,494	0,465	0,357	5,477	4,524	4,192
0,94	0,652	0,612	0,471	7,544	6,220	5,774
0,96	0,967	0,903	0,700	11,681	9,576	8,941
0,98	1,913	1,734	1,385	24,077	19,153	18,436
1,00	37,925	5,937	35,674	496,970	68,289	494,450
$b = 0,025 \text{ м}, a = 0,022 \text{ м}$						
0,00	0,068	0,049	0,064	0,000	0,000	0,000
0,10	0,068	0,049	0,064	0,006	0,005	0,005
0,20	0,070	0,051	0,066	0,025	0,019	0,021
0,30	0,074	0,054	0,070	0,059	0,045	0,049
0,40	0,081	0,058	0,076	0,114	0,087	0,094
0,50	0,090	0,062	0,085	0,199	0,152	0,165
0,60	0,106	0,076	0,100	0,335	0,257	0,278
0,70	0,133	0,096	0,125	0,573	0,439	0,474
0,80	0,188	0,136	0,177	1,060	0,811	0,877

Таблица (окончание)

$\bar{\omega}$	$\mu, 10^{-6} \text{ м}$			$T_{\theta\theta}, 10^6 \text{ Н/м}^2$		
	PZT-4	ЦТС-19а	ЦТС-35а	PZT-4	ЦТС-19а	ЦТС-35а
0,82	0,207	0,149	0,195	1,224	0,937	1,013
0,84	0,230	0,166	0,217	1,429	1,094	1,183
0,86	0,260	0,188	0,245	1,694	1,296	1,401
0,88	0,300	0,217	0,283	2,047	1,567	1,693
0,90	0,356	0,258	0,335	2,542	1,946	2,102
0,92	0,440	0,319	0,414	3,286	2,515	2,714
0,94	0,581	0,421	0,546	4,527	3,464	3,732
0,96	0,863	0,624	0,806	7,008	5,364	5,746
0,98	1,706	1,235	1,546	14,446	11,061	11,492
1,00	33,825	31,817	5,295	298,180	296,670	40,973
$b = 0,015 \text{ м}, a = 0,0125 \text{ м}$						
0,00	0,096	0,070	0,091	0,000	0,000	0,000
0,10	0,097	0,070	0,092	0,005	0,004	0,004
0,20	0,100	0,073	0,095	0,021	0,016	0,017
0,30	0,106	0,077	0,100	0,049	0,038	0,041
0,40	0,115	0,083	0,108	0,095	0,072	0,078
0,50	0,128	0,093	0,121	0,166	0,127	0,137
0,60	0,151	0,109	0,142	0,280	0,214	0,231
0,70	0,199	0,137	0,178	0,477	0,365	0,395
0,80	0,268	0,194	0,252	0,884	0,676	0,731
0,82	0,294	0,213	0,277	1,020	0,781	0,844
0,84	0,327	0,237	0,309	1,191	0,912	0,986
0,86	0,370	0,268	0,349	1,412	1,080	1,168
0,88	0,427	0,309	0,402	1,706	1,306	1,411
0,90	0,507	0,367	0,478	2,119	1,621	1,752
0,92	0,627	0,454	0,590	2,738	2,096	2,262
0,94	0,828	0,599	0,777	3,772	2,887	3,110
0,96	1,229	0,889	1,148	5,840	4,470	4,788
0,98	2,430	1,759	2,203	12,039	9,218	9,577
1,00	48,175	45,316	7,542	248,490	247,220	34,144

При расчетах было принято  $U_{бр} = 100$  В, а также следующие размеры пьезокерамической сферической оболочки:  $b = 0,01$  м,  $a = 0,0085$  м;  $b = 0,025$  м,  $a = 0,022$  м;  $b = 0,015$  м,  $a = 0,0125$  м. При этом использованы следующие электроупругие константы пьезокерамических материалов:

для ЦТС-19а:  $d_{31} = -1,16 \cdot 10^{-10}$  К/Н

$$s_{11}^E = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$$

$$s_{12}^E = -5,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}; Q_m = 83;$$

для ЦТС-35а:  $d_{31} = -8,9 \cdot 10^{-11}$  К/Н

$$s_{11}^E = 1,14 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$$

$$s_{12}^E = -3,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}; Q_m = 650;$$

для PZT-4:  $d_{31} = -1,23 \cdot 10^{-10}$  К/Н

$$s_{11}^E = 1,23 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$$

$$s_{12}^E = -4,05 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}; Q_m = 500.$$

### Вывод

Проведенные исследования позволяют рассчитать напряженное состояние пьезокерамических сферических оболочек в динамическом режиме с учетом механических потерь и, исходя из предела прочности пьезокерамических материалов, определить максимально допустимое значение внешней нагрузки.

1. *Партон В.З., Кудрявцев Б.А.* Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел. – М.: Наука, 1988. – 470 с.

2. *Борисейко В.А., Улитко А.Ф.* Электроупругие колебания толстостенной пьезокерамической сферы // Тепловые напряжения в элементах конструкций. – Киев: Наукова думка, 1974. – Вып. 14. – С. 121-126.

3. *Аллавердиев А.М.*, Об одном решении радиального колебания пьезокерамической сферической оболочки. Распространение упругих и упругопластических волн, Фрунзе, 1979.

4. *Аллавердиев А.М.*, Неустановившиеся колебания пьезокерамической толстостенной сферы. Тезисы докл. Всесоюзной конференции по механике сплошных сред, Ташкент, 1979 г.

5. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204-326.

6. *Бленд Д.* Теория линейной вязкоупругости. – М.: Мир, 1966. – 356 с.

# МЕТОД РАСЧЕТА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ РЕЗОНАНСНЫХ ЧАСТОТ

*А.М. Аллавердиев*

Решена задача об осесимметричных колебаниях толстостенного цилиндрического пьезокерамического преобразователя под воздействием внешних электрических и механических нагрузок в области резонансных частот с учетом механических потерь в пьезоматериале. Приводятся результаты расчета на ЭВМ в виде графиков.

Широкое применение пьезокерамических преобразователей в различных областях хозяйственной и научной деятельности обуславливает необходимость изучения происходящих в них процессов, знание которых позволяет повысить эксплуатационные характеристики преобразователей. Особое значение имеет изучение электроупругих полей в пьезокерамическом теле преобразователя, находящегося под действием больших внешних давлений и работающего в широкой полосе частот, захватывающей и области собственных резонансных частот. Для корректных оценок возможных предельных нагрузок вблизи резонанса необходимо учитывать потери в пьезокерамическом материале.

В настоящей работе рассматривается пьезокерамический цилиндрический приемник акустических сигналов, работающий под большим внешним давлением в области резонансных частот. Для расчета возникающих в пьезокерамике электроупругих полей используются линеаризованные уравнения Мэсона [1]. Решение раскладывается на статическое и динамическое. Статическое решение получено в работе [2]. Для решения динамической задачи в области резонансных частот принимаются модель Фойгта-Кельвина и гипотезы, развитые в работах Лэйкса, а также Альта и Холланда [3, 4], где предлагается учитывать потери в пьезокерамике введением комплексных констант пьезоматериала.

Для случая поляризованного по радиусу цилиндрического преоб-

разователя рассмотрим:

линеаризованные уравнения пьезоэффекта Мэзона в цилиндрических координатах:

$$\begin{aligned}T_{rr} &= \tilde{c}_{33}S_{rr} + \tilde{c}_{13}S_{\varphi\varphi} - e_{33}E_r; \\T_{\varphi\varphi} &= \tilde{c}_{13}S_{rr} + \tilde{c}_{11}S_{\varphi\varphi} - e_{31}E_r; \\D_r &= e_{33}S_{rr} + e_{31}S_{\varphi\varphi} + \varepsilon_{33}E_r;\end{aligned}\quad (1)$$

уравнение движения:

$$\frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r}(T_{rr} - T_{\varphi\varphi}) = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}; \quad (2)$$

уравнения Максвелла для электростатики:

$$\frac{\partial D_r}{\partial r} + \frac{1}{r}D_r = 0; \quad (3)$$

$$E_r = \frac{\partial \varphi}{\partial r};$$

соотношения Коши, связывающие упругие деформации и смещения:

$$S_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}; \quad S_{\varphi\varphi} = \frac{u}{r}. \quad (4)$$

В этих уравнениях:

$\tilde{c}_{ij}$  - комплексные модули упругости;

$T_{rr}$ ,  $T_{\varphi\varphi}$  - компоненты тензора механических напряжений;

$S_{rr}$ ,  $S_{\varphi\varphi}$  - компоненты тензора деформаций;

$e_{mn}$  - пьезоконстанты;

$\varepsilon_{33}$  - компонента тензора диэлектрической проницаемости;

$E_r$ ,  $D_r$  - радиальные компоненты векторов напряженности электрического поля и электрической индукции соответственно;

$r$  - радиальная координата точки;

$t$  – время;

$\rho$  – плотность пьезокерамики;

$u$  – радиальная компонента вектора смещения;

$\Phi$  – электростатический потенциал.

В соответствии с принятыми гипотезами комплексные модули упругости имеют вид:

$$\tilde{c}_{ij} = c_{ij}^E (1 + i/Q_M),$$

где  $c_{ij}^E$  – модули упругости при постоянном значении вектора напряженности электрического поля;

$i$  – мнимая единица;

$Q_M$  – механическая добротность пьезокерамики.

В вышеупомянутых работах диэлектрические и пьезоэлектрические потери предлагалось учитывать путем введения соответствующих комплексных констант, что нашло экспериментальное подтверждение в [4]. Авторы, однако, сочли практически целесообразным ограничиться учетом только механических потерь.

Работа пьезокерамического цилиндрического преобразователя в режиме акустических сигналов определяется соответствующими граничными условиями:

$$T_{rr} \Big|_{r=a, b} = P_l; \quad (5)$$

$$D_r \Big|_{r=a, b} = 0, \quad (6)$$

где

$$P_l = P_l^C + P_l^D \exp(i\omega t);$$

$a, b$  – внутренний и внешний радиусы цилиндра соответственно;

$l = 1$  и  $2$  для внутренней и внешней образующих цилиндра соответственно;

$P_l^C$  – статическое давление;

$P_l^D$  – давление акустического сигнала;

$\omega$  – частота сигнала.

Граничное условие (6), накладываемое на вектор электрической индукции, позволяет выразить компоненту вектора напряженности электрического поля как функцию вектора смещения. Для этого подставим в уравнение (3) последнее уравнение системы (1). С учетом (6) имеем:

$$E_r = \frac{e_{33}}{\epsilon_{33}} S_{rr} - \frac{e_{31}}{e_{33}} S_{\varphi\varphi}. \quad (7)$$

Теперь уравнение движения (2) можно переписать с учетом (1), (4), (7) в виде

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{\mu^2}{r^2} u = \frac{\rho}{\tilde{c}_{33}(1+k_{33})} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (8)$$

где

$$\mu^2 = \frac{c_{11}^E(1+k_{11})}{c_{33}^E(1+k_{33})}; \quad k_{33} = \frac{e_{33}^2}{\epsilon_{33}c_{33}^E}.$$

Учитывая только динамическую составляющую внешнего воздействия, уравнение (8) запишем в квазистатическом приближении  $u = u_0 e^{i\omega t}$ , перейдя к безразмерным переменным

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial u}{\partial x} + \left( \tilde{\omega}^2 - \frac{\mu^2}{x^2} \right) u = 0, \quad (9)$$

где

$$u = u_0 / b; \quad x = r / b;$$

$\tilde{\omega} = \omega b \sqrt{\rho / \tilde{c}_{33}(1+k_{33})}$  - нормированная частота возбуждающего акустического сигнала.

Запишем граничные условия (5) в безразмерном виде:

$$\bar{T}_{rr} \Big|_{x=\bar{a}, 1} = \bar{P}_{1,2}, \quad (10)$$

где

$$\bar{T}_{rr} = T_{rr} / \tilde{c}_{33}(1+k_{33}); \quad \bar{P}_{1,2} = P_{1,2} / \tilde{c}_{33}(1+k_{33}).$$

Уравнение (9) есть уравнение Бесселя. Его решение имеет вид

$$u = A_1 J_\mu(\tilde{\omega}x) + A_2 Y_\mu(\tilde{\omega}x), \quad (11)$$

где  $A_{1,2}$  - комплексные константы, определяемые из граничных условий (10);

$J_\mu(\tilde{\omega}x)$  и  $Y_\mu(\tilde{\omega}x)$  - функции Бесселя 1-го и 2-го рода соответственно.

Подставив решение (11) в систему (1), с учетом отношений (4), равенства (7) и вышеупомянутой нормировки получим выражения для радиальной и аксиальной составляющих тензора механических напряжений:

$$\bar{T}_{rr} = A_1 \Psi_1(x) + A_2 \Psi_2(x); \quad (12)$$

$$\bar{T}_{\varphi\varphi} = A_1 \Phi_1(x) + A_2 \Phi_2(x) \quad (13)$$

где

$$\Psi_i(x) = \frac{\mu}{x} Z_\mu(\tilde{\omega}x) - \tilde{\omega} Z_{\mu+1}(\tilde{\omega}x) + \frac{\beta}{x} Z_\mu(\tilde{\omega}x);$$

$$\Phi_i(x) = \beta \frac{\mu}{x} Z_\mu(\tilde{\omega}x) - \beta \tilde{\omega} Z_{\mu+1}(\tilde{\omega}x) + \frac{\mu}{x} Z_\mu(\tilde{\omega}x);$$

$$Z_\mu(\tilde{\omega}x) = J_\mu(\tilde{\omega}x) \text{ при } i = 1;$$

$$Z_\mu(\tilde{\omega}x) = Y_\mu(\tilde{\omega}x) \text{ при } i = 2;$$

$$\beta = \frac{c_{13}^E(1+k_{13})}{c_{33}^E(1+k_{33})}; \quad k = \frac{e_{31}e_{33}}{c_{13}^E e_{33}}.$$

Из уравнения (12) и граничных условий (10) выведем систему линейных алгебраических уравнений с комплексными коэффициентами для определения констант  $A_{1,2}$ :

$$\begin{cases} A_1 \Psi_1(\bar{a}) + A_2 \Psi_2(\bar{a}) = \bar{P}_1; \\ A_1 \Psi_1(1) + A_2 \Psi_2(1) = \bar{P}_2. \end{cases} \quad (14)$$

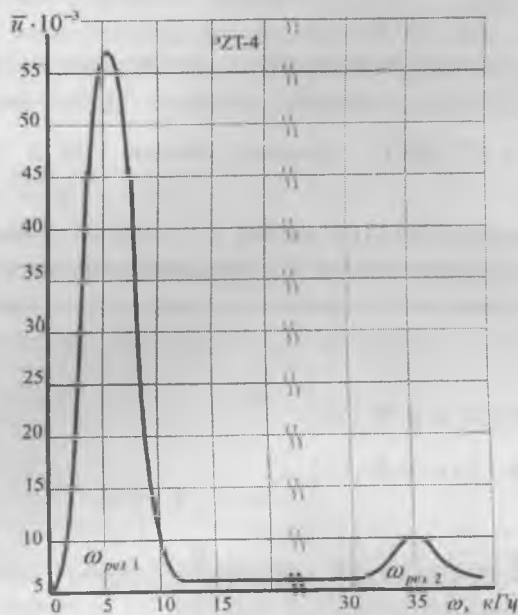


Рис. 1. Зависимость нормированного абсолютного значения смещения от частоты возбуждающего сигнала при внутреннем и внешнем давлениях

$$P_1 = P_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н / м}^2$$

Таким образом, система уравнений (14), выражения (7), (11) – (13) полностью определяют электроупругие поля в цилиндрическом пьезокерамическом приемнике акустических сигналов во всем спектре частот.

Для проведения расчетов по формулам (7), (11) – (13) был разработан пакет программ, в том числе программы вычисления комплексных функций Бесселя 1-го и 2-го рода с комплексным аргументом и вещественного порядка, удобный интерфейс пользователя. Пакет программ реализован на языке Паскаль для среды ОС РВ на ЭВМ «Электроника - 79». В качестве входных данных пакет принимает геометрические параметры и константы пьезоматериала преобразователя, ха-

рактеристики внешних воздействий. Выходными данными являются вычисленные для любой точки преобразователя величины  $\text{mod}\{u\}$ ,  $\text{mod}\{T_{rr}\}$ ,  $\text{mod}\{T_{\varphi\varphi}\}$ . Статическое решение получалось при  $\omega \rightarrow 0$ , при этом величины  $u^C$ ,  $\bar{T}_{rr}^C$ ,  $\bar{T}_{\varphi\varphi}^C$  вещественны.

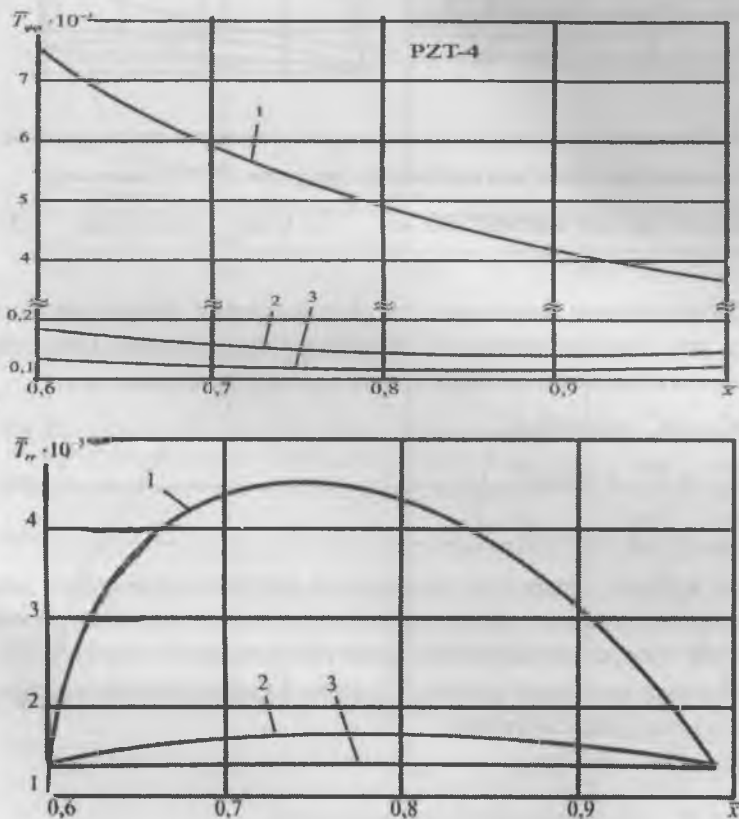


Рис. 2. Распределение компонент тензора механического напряжения по толщине цилиндра при внутреннем и внешнем давлениях

$P_1 = P_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$  и на частотах  $\omega_{\text{рез } 1}$  (1);  $0,5\omega_{\text{рез } 1}$  (2);  $0,02\omega_{\text{рез } 1}$  (3)

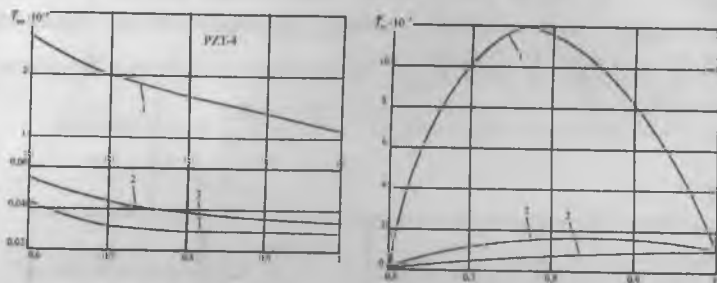


Рис. 3. Распределение компонент тензора механического напряжения по толщине цилиндра при внутреннем давлении  $P_1 = 0$ , внешнем  $P_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$  и на частотах  $\omega_{\text{рез } 1}$  (1);  $0,5\omega_{\text{рез } 1}$  (2);  $0,02\omega_{\text{рез } 1}$  (3)

Окончательные выражения для составляющих электроупругого поля в теле пьезокерамического приемника акустических сигналов, работающего под большим внешним давлением, принимают вид:

$$\begin{aligned}
 u^+ &= u^C + \text{mod}\{u\}_\omega; \\
 \bar{T}_{rr}^+ &= \bar{T}_{rr}^C + \text{mod}\{\bar{T}_{rr}\}_\omega; \\
 \bar{T}_{\phi\phi}^+ &= \bar{T}_{\phi\phi}^C + \text{mod}\{\bar{T}_{\phi\phi}\}_\omega,
 \end{aligned}$$

где верхний индекс «+» указывает на результат суммарного воздействия статического и динамического акустических полей, а нижний индекс  $\omega$  - на то, что данная величина рассчитывается для акустического сигнала указанной частоты. Условие неразрушимости преобразователя можно записать в виде

$$\max[\bar{T}_{rr}^+, \bar{T}_{\phi\phi}^+] < \sigma,$$

где  $\sigma$  - предел прочности пьезокерамики.

Результаты расчетов составляющих электроупругого поля в пьезокерамическом преобразователе приведены на рис. 1-4. Расчеты проводились для пьезокерамики PZT-4 с параметрами:  $c_{11}^E = 13,9 \cdot 10^{10}$

$H/M^2$ ,  $c_{13}^E = 7,43 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $c_{33}^E = 11,5 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $e_{31} = -5,2$   
 Кл/м<sup>2</sup>,  $e_{33} = 15,1$  Кл/м<sup>2</sup>,  $\epsilon_{33} = 5,62 \cdot 10^{-9}$  Ф/м,  $\rho = 7,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  
 отношение внутреннего радиуса цилиндра к внешнему  $\bar{a} = 0,6$ .

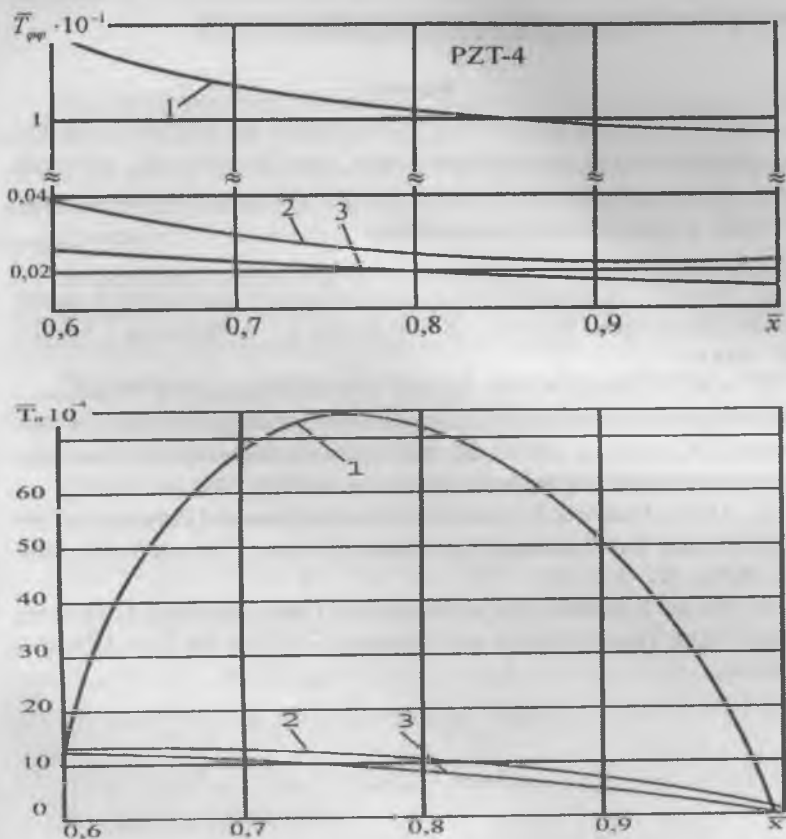


Рис. 4. Распределение компонент тензора механического напряжения по толщине цилиндра при внутреннем давлении  $P_1 = 2 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>, внешнем  $P_2 = 0$  и на частотах  $\omega_{рез\ 1}$  (1);  $0,5\omega_{рез\ 1}$  (2);  $0,02\omega_{рез\ 1}$  (3)

Из графика видно, что максимальное по абсолютной величине механическое напряжение возникает, как и следовало ожидать, вблизи резонанса на внутренней грани цилиндра при отсутствии внутреннего давления. Знание максимальных значений возникающих механических напряжений позволит повысить качество конструкторских разработок цилиндрических пьезокерамических преобразователей.

### Вывод

Приведенные расчеты можно использовать для прочностных оценок цилиндрических пьезокерамических преобразователей, работающих в области резонансных частот при значительных внешних электрических и механических воздействиях.

1. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке: Пер. с англ. / под ред. А.В. Шубникова и С.Н. Ржевкина. – М.: ИЛ, 1952. – 448 с.

2. А.М. Аллавердиев, А.В. Брюнин, Я.Ю. Майзанова, О.В. Рыжикова // Расчет напряженного состояния цилиндрических пьезокерамических преобразователей. Сб. научн. тр. МИЭТ «Математическое моделирование физических процессов в элементах микросхем»; – М.: Изд-во МИЭТ, 1988. – С. 20-27.

3. Arlt G., Dederichs H. Complex Elastic, Dielectric and Piezoelectric Constants by Domain Wall Damping in Ferroelectric Ceramics // *Ferroelectrics*. – 1980. – Vol. 29, No. 1/2. – P. 47-50.

4. Holland R. Measurement of Piezoelectric Phase Angles in a Ferroelectric Ceramic // *IEEE Trans. On Sonics and Ultrasonics*. – 1970. – Vol. SU-17, No. 2. – P. 123-124.

# МЕТОД РАСЧЕТА МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОЛЬЦА И ДИСКА ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

*А.М. Аллавердиев, А.И. Медовой*

Пьезокерамические элементы в виде колец и дисков широко применяются в различных областях техники. Теория связанных колебаний пьезокерамических элементов такого типа разработана недостаточно, в основном рассматривались одномерные колебания пьезокерамических дисков [1-4].

В настоящей работе изучаются колебания пьезокерамических колец и дисков со сплошными электродами на боковых поверхностях, возбуждаемых переменным электрическим полем.

Рассмотрим связанные колебания пьезокерамического кольца, поляризованного в направлении радиуса. Под связанностью понимается связь различных мод колебаний [5].

Определяющие уравнения запишутся в следующем виде:

а) уравнения пьезоэффекта

$$\begin{aligned} T_{rr} &= c_{11}^E S_{rr} + c_{12}^E S_{\theta\theta} + c_{13}^E S_{zz} - e_{31} E_z, \\ T_{\theta\theta} &= c_{12}^E S_{rr} + c_{11}^E S_{\theta\theta} + c_{13}^E S_{zz} - e_{31} E_z, \\ T_{zz} &= c_{13}^E S_{rr} + c_{13}^E S_{\theta\theta} + c_{33}^E S_{zz} - e_{33} E_z, \\ T_{rz} &= c_{44}^E S_{rz} - e_{15} E_z; \quad D_r = e_{15} S_{rz} + \epsilon_{11}^S E_r, \\ D_z &= e_{31} (S_{rr} + S_{\theta\theta}) + e_{33} S_{zz} + \epsilon_{33}^S E_z; \end{aligned} \quad (1)$$

б) уравнения движения

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial T_{r2}}{\partial z} + \frac{T_{rr} - T_{\theta\theta}}{r}, \\ \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= \frac{\partial T_{r2}}{\partial r} + \frac{T_{r2}}{r} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z}; \end{aligned} \quad (2)$$

в) уравнения Максвелла для электростатики

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= 0; \end{aligned} \quad (3)$$

вектор напряженности электрического поля связан с функцией электрического потенциала

$$\vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi; \quad (4)$$

г) геометрические соотношения

$$S = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad S_{\theta\theta} = \frac{u}{r}, \quad S_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad (5)$$

В соотношениях (1) - (5) приняты традиционные обозначения.

Граничные условия задачи следующие:

$$\left. \begin{aligned} \int_{-h}^h z T_{rr} dz = 0, \quad \int_{-h}^h T_{rz} dz = 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{при} \quad \begin{aligned} r &= R_2, \\ r &= R_1. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\varphi = \pm \varphi_0 e^{i\omega t}$$

Решение двумерной задачи ищется в виде разложения по модам колебаний [4], считая, что преобладающей модой является радиальная:

$$\begin{aligned} u &= zU(r) e^{i\omega t}, \\ w &= W(r) e^{i\omega t}, \\ \varphi &= \varphi(r) e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (6)$$

С учетом (1), (4), (5) и (7) системы (2) и (3) приобретают вид

$$\begin{aligned} c_{11}^E \left( \frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} - \frac{U}{r^2} \right) &= -\rho \omega^2 U, \\ (c_{13}^E + c_{44}^E) \left( \frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} \right) + c_{44}^E \left( \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW}{dr} \right) + e_{15} \left( \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right) &= -\rho \omega^2 W, \\ (e_{15} + e_{13}) \left( \frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} \right) + e_{15} \left( \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW}{dr} \right) = \varepsilon_{11}^S \left( \frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right) & \end{aligned} \quad (8)$$

Первое уравнение данной системы, являясь Бесселевым, допускает следующее решение:

$$U = C_1 J_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) + C_2 Y_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) \quad (9)$$

Второе и третье уравнение системы (8) после некоторых преобразований дают:

$$\frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW}{dr} + \frac{\rho \omega^2 \epsilon_{11}^S}{e_{15}^2 + c_{44}^E \epsilon_{11}^S} W = f(r), \quad (10)$$

$$f(r) = \frac{(c_{13}^E + c_{44}^E) \epsilon_{11}^S + e_{15} (e_{15} + e_{13})}{e_{15}^2 + c_{44}^E \epsilon_{11}^S} \left( \frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} \right)$$

Решением (10) является

$$W = C_3 J_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right) + C_4 Y_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right) + \frac{\alpha \pi \gamma_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right)}{2} \int J_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right) r^* dr$$

$$\left[ C_1 J_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) + C_2 Y_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) \right] dr - \frac{\alpha \pi \gamma_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right)}{2} \int Y_0 \left( \frac{\omega}{v_2} r \right) r^* dr$$

$$\left[ C_1 J_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) + C_2 Y_1 \left( \frac{\omega}{v_1} r \right) \right] dr. \quad (11)$$

С учетом (7) из последнего уравнения системы находим  $\varphi$ :

$$\varphi = \int_{R_1}^r \frac{1}{r} \left[ \int r F_1(r) dr \right] dr + \int_{R_1}^r \frac{C_5}{r} dr + C_6, \quad (12)$$

$$F_1(r) = \frac{e_{15} + e_{13}}{\epsilon_{11}^S} \left( \frac{dU}{dr} + \frac{U}{r} \right) + \frac{e_{15}}{\epsilon_{11}^S} \left( \frac{d^2 W}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW}{dr} \right)$$

Постоянные интегрирования  $C_1, \dots, C_6$  определяются из граничных условий (6). Эти условия также определяют собственные частоты колебаний рассматриваемого кольца.

$$\|a_{ik}\| = 0 \quad (i, k = 1, \dots, 6), \quad (13)$$

где  $a_{ik}$  – являясь коэффициентами при постоянных интегрирования содержат Бесселевы функции I и II рода. Далее обсудим колебания пьезокерамического диска.

Ранее в основном изучались установившиеся движения пьезокерамических элементов. В работе [6] описаны волновые процессы в динамическом режиме. Здесь мы рассмотрим радиальные колебания поляризованного по толщине пьезокерамического тонкого диска радиусом  $R$  и толщиной  $h$ , находящегося под внешним электрическим напряжением, подаваемым в направлении вектора поляризации и изменяющимся во времени произвольно  $E_z(t)$ . Определяющие уравнения колеблющегося диска те же, что и в предыдущем случае.

Нами рассматриваются радиальные колебания, т.е.  $u = u(r, t)$ ,  $w = 0$ , и поскольку электрическое поле приложено вдоль направления  $z$ , то радиальная компонента вектора напряженности электрического поля  $E_r = 0$  и компонента индукции  $D_r = 0$ , а обкладки диска являются эквипотенциальными поверхностями, то  $E_z$  не зависит от  $r$ . Тогда уравнение радиальных колебаний будет

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_n^E \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \right), \quad (14)$$

а уравнения Максвелла удовлетворяются тождественно.

Граничные и начальные условия задачи следующие: поскольку край диска свободен, то на нем радиальная компонента механического напряжения равна нулю:

$$T_{rr} = 0 \quad \text{при} \quad r = R \quad (15)$$

и

$$u = \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad t \leq 0. \quad (16)$$

Решение уравнения (14) будем искать в виде сумм двух решений  $u = u_0(r, t) + \bar{u}(r, t)$ . (17)

Как частное решение  $u_0$  имеет следующий вид:

$$u_0(r, t) = C(t)r. \quad (18)$$

С учетом (15), (17) и (18) определяем, что

$$C(t) = \frac{e_{31} E_z(t)}{c_{11}^E (1 + \sigma)},$$

где  $\sigma$  - коэффициент Пуассона.

В результате получаем следующие уравнения движения, граничные и начальные условия относительно  $\bar{u}(r, t)$ :

$$r^2 \left( \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} - \frac{\bar{u}}{r^2} \right) = \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial t^2} + f(r, t), \quad (19)$$

где

$$f(r, t) = \frac{e_{31} \ddot{E}_z(t)}{c_{11}^E (1 + \sigma)} r, \quad r^2 = \frac{c_{11}^E}{\rho},$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} + \sigma \frac{\bar{u}}{r} = 0 \quad \text{при} \quad r = R \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{u} &= -\frac{e_{31} E_z(0)}{c_{11}^E (1 + \sigma)} r \\ \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} &= -\frac{e_{31} \dot{E}_z(0)}{c_{11}^E (1 + \sigma)} r \end{aligned} \right\} \quad \text{при} \quad t \leq 0. \quad (21)$$

Решение соответствующего однородного уравнения (19), как известно, является [7]

$$\bar{u} = x(r)T_0(t) = \left[ C_1 J_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) + C_2 Y_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) \right] (C_3 \sin \lambda t + C_4 \cos \lambda t). \quad (22)$$

Поскольку при  $r \rightarrow 0$ ,  $Y_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) \rightarrow \infty$ , то следует положить  $C_2 =$

0 и решение взять в виде

$$\bar{u} = J_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) (C_3 \sin \lambda t + C_4 \cos \lambda t), \quad (23)$$

где  $\lambda$  определяется из граничного условия, которое дает

$$(1-\sigma)J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right) = \frac{\lambda}{v}rJ_0\left(\frac{\lambda}{v}r\right) \quad (24)$$

Для нахождения общего решения, прежде всего, пользуясь теоремой разложимости В.А. Стеклова, функцию  $f(r, t)$  представим в виде

$$f(r, t) = x(r)\alpha(t) = \frac{e_{31}\ddot{E}_z(t)}{c_{11}^E(1+\sigma)} \cdot \frac{\int_0^R r^2 J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right) dr}{J_1^2\left(\frac{\lambda}{v}r\right) r dr} J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right) \quad (25)$$

Разделяя обе части уравнения (19) на  $x(r) T(t)$  и учитывая (23), (25), получаем

$$\frac{v^2}{x} - \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \frac{x}{r^2} \right) = \frac{\ddot{T}}{T} + \frac{\alpha(t)}{T} = -\lambda^2, \quad (26)$$

Левая часть полученного уравнения, как указывалось, допускает решение

$$x(r) = J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right), \quad (27)$$

а правая часть – следующее общее решение:

$$T(t) = C_3 \sin \lambda t + C_4 \cos \lambda t - \frac{1}{\lambda} \int_0^t \sin \lambda(t-\tau) \alpha(\tau) d\tau. \quad (28)$$

Удовлетворив начальным условиям (21) (при этом их предварительно тоже разложив по собственным функциям  $J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right)$ :

$$c_3 = \frac{k_0 \dot{E}_z(0)}{\lambda}; \quad c_4 = k_0 E_z(0),$$

$$k_0 = \frac{\int_0^R e_{31} r^2 J_1\left(\frac{\lambda}{v}r\right) dr}{c_{11}^E(1+\sigma) \int_0^R J_1^2\left(\frac{\lambda}{v}r\right) r dr}. \quad (29)$$

Таким образом, общее решение поставленной задачи имеет вид

$$u = \bar{u} + u_0 = -\frac{e_{31} E_z(0)}{c_{11}^E (1 + \sigma)} r + J_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) \left[ \frac{k_0 \dot{E}_z(0)}{\lambda} \sin \lambda t + k_u E_z(0) \cos \lambda t - \frac{1}{\lambda} \int_0^t \alpha(r) \sin \lambda(t - \tau) d\tau \right] \quad (30)$$

Выражения компонент механического напряжения с учетом (30) будут

$$T_{rr} = \frac{c_{11}^E}{r} \left[ \sigma \frac{\lambda}{v} r J_0 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) - (1 - \sigma) J_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) \right] T(t), \quad (31)$$

$$T_{\theta\theta} = \frac{c_{11}^E}{r} \left[ \sigma \frac{\lambda}{v} r J_0 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) - (1 - \sigma) J_1 \left( \frac{\lambda}{v} r \right) \right] T(t).$$

Проведенные исследования позволяют с помощью ЭВМ провести расчеты радиальных и тангенциальных компонент и интенсивности механических напряжений для кольца и диска из пьезокерамики.

1. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1952.

2. Алавердиев А.М., Кулиев Ю.Н. Теория колебаний пьезокерамических трансформаторов кольцевого и дискового типов и построение их эквивалентных схем. – В кн.: Пьезо и сегнетоэлектрики в радиоэлектронике, автоматике и вычислительной технике. Киев, 1971.

3. Алавердиев А.М. Связанные колебания пьезокерамических дисков при циклических нагружениях. В кн.: Физические явления в поликристаллических сегнетоэлектриках. Л., 1981.

4. Вовкодав И.П., Улитко А.Ф. Радиальные колебания тонкой пьезокерамической пластины. Докл. АН УССР, Сер. А, 1973, № 9.

5. Рахматулин Х.А., Алавердиев А.М., Кулиев Ю.Н. К теории связанных колебаний пьезокерамических дисков. – Труды кафедры волновой и газовой динамики, МГУ, 1977.

6. Алавердиев А.М., Рахматулин Х.А. К теории неустановившихся колебаний пьезокерамических дисков и колец. ДАН УССР, 1980 г., № 2.

7. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М., 1972.

# МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, СОВЕРШАЮЩИХ КОЛЕБАНИЯ

*А.М. Аллавердиев*

Широкое использование пьезоэлектрических преобразователей в различных областях техники в качестве активных элементов (излучателей и приемников) перед разработчиками ставит новые актуальные задачи, требующие применения известных и разработку новых физических и математических методов.

Оптимальное проектирование пьезопреобразователей при заданных значениях электрофизических параметров имеет большое практическое значение. В данной работе ставится задача об оптимальном проектировании пьезоэлектрических пластин, совершающих продольные или поперечные колебания при заданной первой собственной частоте, и предлагается метод ее решения. Необходимо оптимизировать геометрическую форму пьезопластин при наличии ограничения на площадь поперечного сечения и при ее минимальной массе (объеме), (требования микроминиатюризации) обеспечивающую заданную частоту.

Отдельные аспекты задачи об оптимизации формы пьезокерамических стержней приведены в работах [1,2,3]. В настоящей работе обобщаются результаты, полученные в приведенных статьях, и предлагается метод, позволяющий решить задачу об оптимизации формы пьезопластины как при продольных, так и при поперечных (изгибных) колебаниях.

## §1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

Пусть пьезоэлектрическая пластина фиксированной длины  $l$  под действием гармонического электрического напряжения, приложенного к электродам, нанесенным на торцевые поверхности, совершают продольные и изгибные (в случае пьезобиморфа) колебания на их задан-

ной первой собственной частоте. Верхняя и нижняя границы изменения площади поперечного сечения  $S(x)$  пьезопластин заданы,  $S_1 < S(x) < S_2$ , то есть требуется решать задачу об оптимизации формы пьезоэлектрической пластины с ограничением на параметры управления. Критерием оптимальности искомой конструкции служит минимум массы.

Определяющие уравнения для рассматриваемых преобразователей имеют вид [4]:

уравнения пьезоэффекта

$$T_x = \frac{1}{S_{11}^E} \cdot S_x - \frac{d_{31}}{S_{11}^E} \cdot E_z; \quad D_z = \frac{d_{31}}{S_{11}^E} \cdot S_x + \epsilon_{33}^T (1 - K_{31}^2) E_z \quad (1.1)$$

уравнения Максвелла для электростатики

$$D_{z,z} = 0, \quad E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (1.2)$$

уравнения движения для продольных колебаний

$$T_{x,x} + \rho S(x) \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (1.3)$$

уравнения для поперечных колебаний

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \rho S(x) \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (1.4)$$

В (1.1)-(1.4) приняты следующие обозначения:  $T_x$ ,  $S_x$ - составляющие механических напряжений и деформаций;  $E_z$ ,  $D_z$ ,  $\varphi$ - компоненты векторов напряженности, индукции и скалярный потенциал электрического поля;  $\rho$ - плотность пьезоматериала;  $S_{11}^E$ - упругая податливость;  $d_{31}$ -пьезомодуль,  $\epsilon_{33}^T$ - диэлектрическая проницаемость при постоянном механическом напряжении;  $k_{31}$ - коэффициент электромеханической связи;  $t$ - время;  $u$ - продольная компонента упругих переме-

щений;  $w$ - прогиб;  $M$  – изгибающий момент, определяемый выражением:

$$M = b(x) \cdot \int_{-h/2}^{h/2} T_x \cdot z dz ,$$

где  $h$ - толщина и  $b(x)$ - переменная ширина пьезопластины:  
 $S(x) = hb(x)$ .

Запишем электромеханические граничные условия:

$$w = u = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x=0$$

$$T_x = 0, \quad M = 0, \quad \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x=1$$

$$\varphi = \pm \varphi_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad \text{при } z = \pm \frac{h}{2} \quad \text{для продольных колебаний}$$

$$\varphi = \varphi_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad \text{при } z = \pm \frac{h}{2}$$

$$\varphi = -\varphi_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad \text{при } z=0 \quad \text{для пьезобиморфа}$$

Подстановка (1.1) и (1.2) в уравнения (1.3) и (1.4) приведет к уравнениям, описывающим продольные и поперечные колебания пьезоэлектрических пластин,

соответственно

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ S(\xi) \frac{\partial u_1(\xi)}{\partial \xi} \right] + \omega^2 \cdot S(\xi) u_1(\xi) = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left[ S(\xi) \frac{\partial^2 w_1}{\partial \xi^2} \right] + k^4 S(\xi) w_1(\xi) = 0 \quad (1.7)$$

где

$$u(\xi) = u_1(\xi) + u_0(\xi); \quad u_0(\xi) = d_{31}(1 - k_{31}^2) \cdot \frac{\varphi_0}{h} \cdot \xi, \quad u_1(\xi) = \frac{u(x)}{l};$$

$$w(\xi) = w_1(\xi) - w_0(\xi); \quad w_0(\xi) = \frac{6d_{31}(1-k_{31}^2) \cdot \varphi_0 \cdot l}{h^2} \cdot \xi^2; \quad w_1(\xi) = \frac{w(x)}{l}$$

$$\varpi = \frac{\omega}{v} \cdot l, \quad v = (S_{11}^E \cdot \rho)^{-1/2}; \quad k^4 = \frac{12S_{11}^E(1-k_{31}^2)}{h^2} \cdot l^4 \omega^2 \rho; \quad \xi = \frac{x}{e}$$

Граничные условия для  $u_1$  и  $w_1$  аналогичны  $u$  и  $w$ .

## §2. МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Сформулированные задачи будем решать путем нахождения минимума функционала, соответствующего безразмерному объему преобразователя.

$$J = \int_0^1 S(\xi) d\xi.$$

Для их решения воспользуемся принципом максимума Понтрягина [5] записав уравнения движения в виде следующих систем [1,2]

$$u_1' = \frac{u_1}{S(\xi)}, \quad u_2 = -\varpi^2 S(\xi) \cdot u_1 \quad (2.1)$$

$$w_1' = w_2, \quad w_2' = \frac{w_3}{S(\xi)}, \quad w_3' = w_4, \quad w_4' = -k^4 \cdot S(\xi) \cdot w_1 \quad (2.2)$$

При этом соответствующие граничные условия запишутся в виде

$$u_1(0) = 0, \quad u_1'(1) = 0 \quad (2.3)$$

$$w_1(0) = 0, \quad w_2(0) = 0, \quad w_3(1) = 0, \quad w_4(1) = 0 \quad (2.4)$$

Известно [5], что выбор оптимального управления должен подчиняться принципу максимума, то есть гамильтониан

$$H = -S(\xi) - \frac{\lambda_1 \cdot u_2}{S(\xi)} - \varpi^2 S(\xi) \lambda_2 u_1 \quad (2.5)$$

$$H = \bar{\lambda}_1 w_2 + \bar{\lambda}_2 \frac{w_3}{S(\xi)} + \bar{\lambda}_3 w_4 - \bar{\lambda}_4 k^4 S(\xi) \cdot w_1 - S(\xi) \quad (2.6)$$

должен достигать максимума по управлению  $S(\xi)$ . Здесь  $\lambda_i$  и  $\bar{\lambda}_i$  - множители Лагранжа, удовлетворяющие условию стационарности функционала

$$\lambda'_i = -\frac{\partial H}{\partial u_i}, \quad \lambda'_i = -\frac{\partial H}{\partial w_i} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial S} = 0 \quad (2.8)$$

С учетом (2.5) и (2.6) и из условий (2.7) находим

$$\lambda'_1 = \varpi^2 S(\xi) \lambda_2; \quad \lambda'_2 = -\frac{\lambda_1}{S(\xi)} \quad (2.9)$$

$$\bar{\lambda}'_1 = \lambda_2 k^4 S(\xi); \quad \bar{\lambda}'_2 = -\lambda_1; \quad \bar{\lambda}'_3 = -\frac{\lambda_2}{S(\xi)}; \quad \lambda'_4 = \lambda_3 \quad (2.10)$$

Используя необходимое условие Вейерштрасса [5] сильного минимума функционала, будем иметь следующее неравенство

$$H(S) - H(S_0) \geq 0 \quad \text{или}$$

$$\bar{\lambda}_2 \frac{w_3}{S(\xi)} - \bar{\lambda}_4 k^4 S(\xi) \cdot w_1 - S(\xi) \geq \bar{\lambda}_2 \frac{w_3}{S_0(\xi)} - \bar{\lambda}_4 k^4 S_0(\xi) - S_0(\xi),$$

где  $S_0(\xi)$  - любое допустимое управление, отличное от  $S(\xi)$ . На основании изложенного гамильтониан преобразуем к виду

$$H = \bar{\lambda}_2 \frac{w_3}{S(\xi)} - \bar{\lambda}_4 k^4 S(\xi) \cdot w_1 - S(\xi) \quad (2.11)$$

С другой стороны, необходимое условие Клебша слабого минимума функционала  $\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \leq 0$  требует выполнения условий

$$\lambda_1 = -c^2 u_2, \quad \lambda_2 = c^2 u_1, \quad \text{где } c - \text{произвольная постоянная.}$$

Нетрудно убедиться, что система уравнений (2.6) совпадает с сопряженной системой (2.2). Следовательно, можно принять

$$\lambda_1 = -w_4, \lambda_2 = -w_3, \lambda_3 = -w_2, \lambda_4 = w_1.$$

С учетом (2.5), (2.8), (2.11) и последних выражений, получим

$$1 - \varpi^2 c^2 u_1 + \frac{c^2 u_2}{S^2(\xi)_2} = 0 \quad (2.12)$$

$$1 + k^4 w_1^2 - \frac{w_3}{S^2(\xi)} = 0 \quad (2.13)$$

Граничные условия для лагранжевых множителей определяются согласно (2.3) и (2.4):

$$\lambda_2(0) = 0, \lambda_1(1) = 0, \bar{\lambda}_4(0) = 0, \bar{\lambda}_3(0) = 0, \bar{\lambda}_1(1) = 0, \bar{\lambda}_2(1) = 0.$$

### §3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе предложенного метода мы свели рассматриваемые задачи к уравнениям (2.12) и (2.13) относительно  $S(\xi)$ , при выполнении которых пьезоэлектрическая пластина будет иметь минимальный объем (массу).

Решением уравнений (2.1) и (2.12) описывающих продольные колебания пьезоэлектрической пластины является функция

$$u_1(\xi) = \frac{1}{c\varpi} sh(\varpi\xi + \alpha), \quad u_2(\xi) = \frac{D}{c \cdot ch(\varpi\xi + \alpha)} \quad (3.1)$$

$$S_{opt}(\xi) = \begin{cases} S_1 & \text{при } S < S_1; S_2 \text{ при } S > S_2 \\ D \cdot \frac{1}{ch^2(\varpi\xi + \alpha)} & \text{при } S_1 \leq S \leq S_2 \end{cases} \quad (3.2)$$

где  $b$  и  $D$  произвольные постоянные.

Нетрудно убедиться, что функция  $S_{opt}(\xi)$  на участке, где пьезопластина имеет переменное поперечное сечение, только при  $\alpha \geq 0$  может монотонно убывать. Вместе с тем, в точках переключения

$\xi = 0$  и  $\xi = 1$  должны выполняться условия (2.3). Если первому из них функция  $u_1(\xi)$  из (3.1) удовлетворяется при  $\alpha = 0$ , то для  $u_2(\xi)$  второе условие не удовлетворяется. Это показывает, что пьезопластина, удовлетворяющая решению  $u_1(\xi)$  должна заканчиваться участком постоянного поперечного сечения (рис. а).

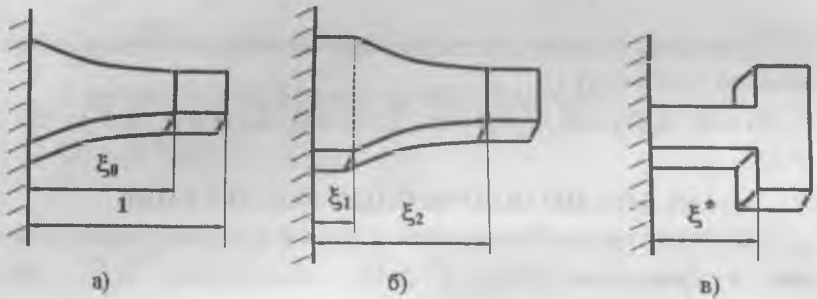


Рис. Оптимальные формы пьезопластин, соответствующие различным диапазонам частот

Обозначив через  $\xi_0$  точку переключения запишем решения задачи соответственно в участках с переменным  $[0, \xi_0]$  и постоянным  $[\xi_0, 1]$  поперечными сечениями.

$$S_{onm} = S_1 \frac{ch^2 \omega \xi_0}{ch \omega \xi} \quad \text{при } 0 \leq \xi \leq \xi_0, S_{onm} = S_1 \quad \text{при } \xi_0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.3)$$

Удовлетворив условиям непрерывности при  $\xi = \xi_0$ , получим

$$th \omega \xi_0 = ctg \omega (1 - \xi_0) \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) показывает следующее: при  $\omega_0 = \frac{\pi}{2}, \xi_1 = 0$ , что соответствует пьезопластине с постоянным поперечным сечением

$S(\xi) = S_1$ . Если увеличивать  $\bar{\omega}$ , то найдется такое значение  $\bar{\omega} = \bar{\omega}_r$ , при котором  $S(0) = S_2$ ; для него при  $\xi_0 = 0$  из выражения (3.3) получим

$$ch^2 \bar{\omega} \xi_0 = \bar{S}, \bar{\omega}_r = \frac{1}{\xi_0} \ln(\sqrt{\bar{S}} + \sqrt{\bar{S} - 1}), \bar{S} = \frac{S_2}{S_1}.$$

При значениях  $\bar{\omega} > \bar{\omega}_r$  пьезопластина, обладающая минимальной массой, будет иметь три участка:  $[0, \xi_1]$  - с постоянным поперечным сечением  $S_2$ ;  $[\xi_1, \xi_2]$  - с переменным поперечным сечением  $S_1$  (рис. б). Значения  $\xi_1$  и  $\xi_2$  определяются из условия непрерывности решений в точках  $\xi_1, \xi_2$ :

$$\begin{aligned} th(\bar{\omega} \xi_2 + \alpha) &= ctg \bar{\omega} (1 - \xi_2) \\ th \bar{\omega} \xi_1 &= th(\bar{\omega} \xi_1 + \alpha) \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$ch^2(\bar{\omega} \xi_2 + \alpha) = \bar{S} ch^2(\bar{\omega} \xi_2 + \alpha)$$

Анализ этих выражений показывает, что условия (3.6) выполняются при  $\alpha = \infty$  в этом случае имеем

$$\bar{\omega}_{\max} = \frac{1}{2}(\pi + \ln \bar{S}), \quad \xi_1 = \frac{\pi}{2(\pi + \ln \bar{S})}, \quad \xi_2 = 1 - \xi_1 \quad (3.7)$$

Таким образом, при  $\alpha = \infty$  в рассматриваемом случае решение задачи в соответствующих участках будет иметь вид:

$$S_{\text{отн}} = S_2 \text{ при } 0 \leq \xi \leq \xi_1, \quad S_{\text{отн}} = S_2 \exp(2\bar{\omega}_{\max}(\xi_2 - \xi_1)) \text{ при } \xi_1 < \xi < \xi_2$$

$$S_{\text{отн}} = S_1 \text{ при } S_2 \leq \xi \leq 1$$

Как было указано выше, функция  $S(\xi)$  на участке переменного сечения монотонно убывает. Однако первую собственную частоту, меньшую первой собственной частоты пьезопластины с постоянным поперечным сечением, то есть  $\bar{\omega} < \frac{\pi}{2}$ , может иметь лишь конструк-

ция с увеличивающимся к свободному концу сечением. Такой непрерывной функции не существует, поэтому остается предположить, что пьезопластина будет состоять из кусочно - постоянных сечений (рис. в). Для такой пьезопластины в областях  $[0, \xi^*], [\xi^*, 1]$  легко строятся решения, которые с помощью условий непрерывности приводят к выражениям

$$tg \varpi \xi^* = \bar{S} ctg \varpi (1 - \xi^*) \quad (3.8)$$

Нетрудно видеть, что наибольшее значение корня  $\xi^*$  будет соответствовать минимальной массе пьезопластины. Кроме того, уравнение (3.8) определяет  $\varpi$  как

невную функцию  $\xi^*$ . Приняв  $\frac{\partial \varpi}{\partial \xi} = 0$  найдем минимальное значение  $\varpi_{\min}$ , соответствующее  $\xi^* = 0,5$ .

$$\varpi_{\min} = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\bar{S}}.$$

Уравнение (2.13) определяет оптимальную форму площади поперечного сечения пьезопластины, соответствующую поперечным колебаниям

$$S_{\text{opt}}(\xi) = \frac{w_3}{\sqrt{1 + k^4 w_1^2}} \quad (3.9)$$

Для окончательного определения геометрии пьезопластины проведем учет ограничений на площадь ее поперечного сечения. Функция  $S_{\text{opt}}(\xi)$  согласно (3.9) является убывающей. Рассмотрим два возможных случая:  $S_{\text{opt}}(0) > S_2$  и  $S_{\text{opt}} \leq S_2$ . В первом случае площадь поперечного сечения монотонно убывает при изменении  $\xi$  от 0 до  $\xi_0$ , где точка переключения  $\xi_0$  соответствует условию  $S_{\text{opt}}(\xi) = S_1$ . Полученный преобразователь состоит из двух участков (рис.а): переменного  $[0, \xi_0]$  и постоянного  $[\xi_0, 1]$  сечения, то есть

$$S_{onn}(\xi) = \frac{w_3}{\sqrt{1+k^4 w_1^2}} \text{ при } 0 \leq \xi \leq \xi_0, \quad S = S_1 \text{ при } \xi_0 \leq \xi \leq 1.$$

Во втором случае требуем, чтобы первый участок преобразователя  $[0, \xi_1]$  имел постоянную площадь поперечного сечения  $S_2$ . В точке переключения  $\xi_1$  выполняется равенство  $S_{onn}(\xi_1) = S_2$ . Далее, при увеличении координаты  $\xi$  поперечное сечение стержня будет монотонно увеличиваться вплоть до точки переключения  $\xi_2$ , где  $S_{onn}(\xi) = S_1$ . Полученный пьезопреобразователь теперь состоит из трех участков, двух – постоянной ширины и одного – переменной ширины (рис. б).

$$S_{onn} = S_1, \quad (0 \leq \xi \leq \xi_1), \quad S_{onn} = \frac{w_3}{\sqrt{1+k^4 w_1^2}}, \quad (\xi_1 < \xi < \xi_2), \quad S_{onn} = S_2 \quad (\xi_2 \leq \xi \leq 1)$$

Отметим, что первая собственная частота  $\omega$ , преобразователей полученных конструкций, выше первой собственной частоты преобразователей с постоянным поперечным сечением. Анализ полученных результатов показывает, что пьезопластина, имеющая первую собственную частоту, меньшую первой собственной частоты преобразователя постоянного сечения, аналогично случаю продольных колебаний, будет состоять из двух кусочно – постоянных сечений, при этом существует точка переключения  $\xi = \xi^*$ , в которой имеет место разрыв непрерывности функции  $S_{onn}(\xi)$  (рис. в).

Таким образом, предложенный метод оптимизации позволяет при различных частотных диапазонах определить оптимальную форму пьезопластины, совершающую отдельные виды колебаний.

1. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д. Оптимальное проектирование пьезокерамических стержней. Физические основы микроэлектронных приборов: Сб. научн. трудов Московского института электронной техники – М.:1987, стр. 92-97

2. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Дживадов С.М. Оптимизация форм

пьезокерамических стержней с присоединенной массой на конце, совершающих продольные колебания. Математическое моделирование физических процессов в элементах микросхем. Сб. научн. трудов Московского института электронной техники – М.:1988, стр. 48-54

3. *Аллавердиев А.М., Джавадов С.М., Шермергор Т.Д.* Оптимизация формы пьезокерамических преобразователей. Прикладная механика, К. 1990, т.26, №9, стр. 125-129

4. Физическая акустика. Под ред. У. Мэзона. М., Мир, 1966, т.1, ч.А, стр. 204-326

5. Математическая теория оптимальных процессов. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. М., Наука, 1983, стр. 392.

# МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев*

Предложен метод 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 приклеена тонкая пьезокерамическая дисковая пластина.

Существующие в настоящее время методы расчета пьезокерамических дисковых изгибных устройств не позволяют учесть влияние геометрических размеров и упругих свойств материалов электродов и клеевых слоев [1-7]. 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 приклеена 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 [5-7]. В цилиндрической системе координат для аксиально-симметричных изгибных деформаций уравнения состояния для любого слоя имеют вид [1, 6]:

$$\sigma_{rr}^{(i)} = -\frac{z \cdot E_i}{1 - \sigma_i} \cdot \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{\sigma_i}{r} \cdot \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d_{31} E_i}{1 - \sigma_i} \cdot E_z; (1)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{(i)} = -\frac{z \cdot E_i}{1 - \sigma_i} \cdot \left( \sigma_i \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W}{\partial r} \right) - \frac{d_{31} E_i}{1 - \sigma_i} \cdot E_z,$$

где следует учесть, что  $d_{31} = 0$  при  $i \neq 4$ , а также добавить для пьезоэлемента ( $i = 4$ ) следующее уравнение:

$$D_z = -\frac{z \cdot d_{31} \cdot E_4}{1 - \sigma_4} \cdot \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W}{\partial r} \right) + E_{33}^T \cdot (1 - K_p^2) E_z \quad (2)$$

В уравнениях (1)-(2) и в дальнейшем приняты следующие обозначения:  $W$  - прогиб,  $E_i$  - модуль Юнга для  $i$ -го слоя, причем

$$E_M = \frac{1}{S_{11}^E}, \text{ где } S_{11}^E \text{ - упругая податливость пьезокерамики, изме-}$$

ренная при постоянном электрическом поле  $E$ ,  $\sigma_i$  - коэффициент

Пуассона для  $i$ -го слоя,  $d_{31}$  - пьезомодуль пьезокерамики,  $E_{33}^T$  -

диэлектрическая проницаемость, измеренная при постоянном механи-

ческом напряжении  $\sigma$ ,  $E_z$  - компонента вектора механической

индукции,  $\sigma_{rr}^{(i)}$ ,  $\sigma_{\theta\theta}^{(i)}$  - компоненты тензора механического на-

пряжения для  $i$ -го слоя,  $K_p = \sqrt{\frac{2 \cdot d_{31}^2}{S_{11}^E \cdot E_{33}^T \cdot (1 - \sigma_4)}}$  - пла-

нарный коэффициент электромеханической связи,  $E$  - компонента век-

тора напряженности электрического поля. При равномерном нагружении поверхности статическим давлением  $P$  уравнения имеют вид

$$M_{\theta}^{(k)} - \frac{d}{dr} (r \cdot M_r^{(k)}) = \frac{P \cdot r^2}{2}, \quad (3)$$

где  $M_r^{(k)}$ ,  $M_{\theta}^{(k)}$  - изгибающие моменты,  $k$  - номер уча-

стка, при этом  $k = 1$  соответствует кольцевой металлической мембране с внешним радиусом  $r_m$  и внутренним радиусом  $r_n$ , в то время как  $k = 2$  соответствует многослойному диску с радиусом  $r_n$ .

Так как в состав многослойного диска входит пьезокерамический слой, уравнения Максвелла для электростатического поля в пьезоэлектрике примут вид

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \vec{T} = 0.$$

Рассматриваемую задачу будем решать 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:  $z_i = \frac{h_4}{2} \cdot \left[ \sum_{k=1}^{i-1} \gamma_k - \sum_{k=i}^5 \gamma_k - \bar{e} \right]$ ;

$$\bar{e} = \frac{2e}{h_4} = \frac{\sum_{m=1}^5 \left\{ \beta_m \left[ \gamma_m^2 + \gamma_m \cdot \left( 2 \sum_{k=1}^{m-1} \gamma_k - \sum_{k=1}^5 \gamma_k \right) \right] \right\}}{\sum_{m=1}^5 \gamma_m \cdot \beta_m},$$

где

$$\gamma_i = h_i / h_4, \quad \beta_i = E_i (1 - \sigma_1) / E_1 (1 - \sigma_i).$$

Здесь  $\bar{e}$  есть расстояние от срединной поверхности до нейтральной, положение которой находится из требования равенства нулю компонент всех внутренних сил.

Учитывая, что  $\int_{z_4}^{z_5} E_z \cdot d_z = U_{\text{вых}}$ , т. е. Напряжению на электродах, покрывающих поверхности пьезоэлемента, находим компо-

ненты механического напряжения в пьезоэлементе:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr}^{(4)} = & -\frac{E_4}{1-\sigma_4^2} \left\{ \left[ z \left( 1 + \frac{K_p^2(1+\sigma_4)}{2(1-K_p^2)} - \frac{K_p^2 h_4 (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)(1+\sigma_4)}{8(1-K_p^2)} \right) \right] \frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2} + \right. \\ & + \left. \left[ z \left( \sigma_4 + \frac{K_p^2(1+\sigma_4)}{2(1-K_p^2)} \right) - \frac{K_p \cdot h_4 \cdot (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)(1+\sigma_4)}{8(1-K_p^2)} \right] \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial r} \right\} - \\ & - \frac{2d_{31} \cdot U_{\max} \cdot E_4}{h_4 (\bar{z}_5 - \bar{z}_4)(1-\sigma_4)}; \quad \sigma_{\theta\theta}^{(4)} = -\frac{E_4}{1-\sigma_4^2} \left\{ \left[ z \left( \sigma_4 + \frac{K_p^2(1+\sigma_4)}{2(1-K_p^2)} \right) - \right. \right. \\ & - \frac{K_p^2 h_4 (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)(1+\sigma_4)}{8(1-K_p^2)} \left. \right] \frac{\partial W_2}{\partial r^2} + \left[ z \left( 1 + \frac{K_p^2(1+\sigma_4)}{2(1-K_p^2)} \right) - \right. \\ & - \left. \frac{K_p^2 h_4 (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)(1+\sigma_4)}{8(1-K_p^2)} \right] \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial r} \left. \right\} - \frac{2 \cdot d_{31} \cdot U_{\max} \cdot E_4}{h_4 (\bar{z}_5 - \bar{z}_4)(1-\sigma_4)} \end{aligned}$$

Изгибающие моменты для каждого участка определяются следующими формулами:

$$M_r^{(1)} = \int_{-h_{1/2}}^{h_{1/2}} z \cdot \sigma_{rr}^{(1)} dz = -D_M \cdot \left( \frac{\partial^2 W_1}{\partial r^2} + \frac{\sigma_1}{r} \cdot \frac{\partial W_1}{\partial r} \right);$$

$$M_e^{(1)} = \int_{-h_{1/2}}^{h_{1/2}} z \cdot \sigma_{\theta\theta}^{(1)} dz = -D_M \cdot \left( \sigma_1 \cdot \frac{\partial^2 W_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W_1}{\partial r} \right);$$

(4)

$$M_r^{(2)} = \sum_{i=1}^5 \int_{z_i}^{z_{i+1}} z \cdot \sigma_{rr}^{(i)} dz = -D_M \cdot a_4 \left( \frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2} + \frac{\sigma_{эф}}{r} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial r} \right) - D_3 U_{\max};$$

$$M_\theta^{(2)} = \sum_{i=1}^5 \int_{z_i}^{z_{i+1}} z \cdot \sigma_{\theta\theta}^{(i)} dz = -D_M \cdot a_4 \left( \sigma_{эф} \cdot \frac{\partial^2 W_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W_2}{\partial r} \right) - D_3 U_{\max}.$$

Здесь  $D_M = \frac{E_1 \cdot h_1^3}{12(1-\sigma_1^2)}$  - цилиндрическая изгибная жесткость,

$\sigma_{эф} = \frac{a_5}{a_4}$  - эффективный коэффициент Пуассона в многослойном

$$\text{диске, } \alpha_i = \frac{1 - \sigma_1^2}{1 - \sigma_1^2}; \bar{z}_i = \frac{2 \cdot z_i}{h_4}; D_3 = \frac{d_{31} \cdot E_4 \cdot h_4 (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)}{4(1 - \sigma_4)};$$

$$a_4 = \frac{1}{2 \cdot \gamma_1^3} \cdot \left\{ (\bar{z}_2^3 - \bar{z}_1^3) + \frac{\beta_2}{\alpha_2} (\bar{z}_3^3 - \bar{z}_2^3) + \frac{\beta_3}{\alpha_3} (\bar{z}_4^3 - \bar{z}_3^3) + \right. \\ \left. + \frac{\beta_5}{\alpha_5} (\bar{z}_6^3 - \bar{z}_5^3) + \frac{\beta_4}{\alpha_4} \left[ (\bar{z}_5^3 - \bar{z}_4^3) \cdot \left( 1 + \frac{K_p^2 (1 + \sigma_4)}{2(1 - K_p^2)} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{3K_p^2 (1 + \sigma_4)}{8(1 - K_p^2)} (\bar{z}_5^2 - \bar{z}_4^2) (\bar{z}_5 + \bar{z}_4) \right] \right\};$$

$$a_5 = \frac{1}{2 \cdot \gamma_1^3} \cdot \left\{ \sigma_1 (\bar{z}_2^3 - \bar{z}_1^3) + \sigma_2 \frac{\beta_2}{\alpha_2} (\bar{z}_3^3 - \bar{z}_2^3) + \sigma_3 \frac{\beta_3}{\alpha_3} (\bar{z}_4^3 - \bar{z}_3^3) + \right. \\ \left. + \frac{\beta_4}{\alpha_4} \left[ (\bar{z}_5^3 - \bar{z}_4^3) \cdot \left( \sigma_4 + \frac{K_p^2 (1 + \sigma_4)}{2(1 - K_p^2)} \right) - \frac{3K_p^2 (1 + \sigma_4)}{8(1 - K_p^2)} \cdot (\bar{z}_5^2 - \bar{z}_4^2) \cdot \right. \right. \\ \left. \left. (\bar{z}_5 + \bar{z}_4) \right] + \sigma_5 \frac{\beta_5}{\alpha_5} (\bar{z}_6^3 - \bar{z}_5^3) \right\}.$$

Механические граничные условия имеют вид:

$$W_1(r_m) = 0; W_1'(r_m) = 0; M_r^{(1)}(r_n) = M_r^{(2)}(r_n); \quad (5)$$

$$W_1(r_n) = W_2(r_n); W_1'(r_n) = W_2'(r_n).$$

Подставляя выражения (4) в уравнения (3), интегрируя полученные уравнения относительно функций прогибов на 1 и 2 участках и используя граничные условия (5), находим для этих функций следующие выражения:

$$W_1(\bar{r}) = \frac{P \cdot r_m^4}{64 D_M} \left[ \bar{r}^4 - 2 \left( 1 - \frac{m_4}{m_3} \right) \bar{r}^2 - 4 \frac{m_4}{m_3} \ln \bar{r} + 1 - 2 \frac{m_4}{m_3} \right] + \\ + \frac{3 \cdot d_{31} \cdot r_n^2 \cdot \beta_4 (1 - \sigma_1^2) (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)}{2 \cdot h_1^2 \gamma_1 (1 - \sigma_4) \cdot m_3} U_{\text{BMY}} (\bar{r}^2 - 2 \ln \bar{r} - 1);$$

$$W_2(\bar{r}) = \frac{P \cdot r_m^4}{64 D_M} \left[ \frac{\bar{r}^4}{a_4} - 2 \frac{\bar{r}^2}{\bar{a}^2} \left[ \frac{\bar{a}^4}{a_4} + (\bar{a}^2 + \frac{m_4}{m_3})(1 - \bar{a}^2) \right] + 1 - a^{-4} \left(1 - \frac{1}{a_4}\right) - 4 \frac{m_4}{m_3} \cdot \ln \bar{a} \right] + \frac{3 \cdot d_{31} \cdot r_n^2 \cdot \beta_4 (1 - \sigma_1^2) (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)}{2 \cdot h_1^2 \gamma_1 (1 - \sigma_4) \cdot m_3} \cdot U_{\text{вых}} \left( \frac{\bar{a}^2 - 1}{\bar{a}^2} \bar{r}^2 - 2 \ln \bar{a} \right),$$

где

$$\bar{r} = \frac{r}{r_m}; \quad \bar{a} = \frac{r_n}{r_m};$$

$$m_3 = 1 - \sigma_1 + \bar{a}^{-2} (1 + \sigma_1) + a_4 (1 - \bar{a}^2) (1 + \sigma_{\text{эф}});$$

$$m_4 = \bar{a}^2 \left\{ 1 + \sigma_1 - (1 + \sigma_{\text{эф}}) \cdot [a_4 (1 - \bar{a}^2) + \bar{a}^2] + \bar{a}^2 (\sigma_{\text{эф}} - \sigma_1) \right\}$$

Акустическая чувствительность  $\Gamma$  по давлению определяется отношением выходного сигнала  $U_{\text{вых}}$  к входному сигналу  $P$  при условии, что ток, протекающий через преобразователь, равен нулю:

$$I = j\omega 2\pi \cdot r_m^2 \int_0^{\bar{a}} D_z(\bar{r}) \bar{r} \cdot d\bar{r} = 0.$$

Используя в формуле для  $I$  выражение для  $D_z$  из (2) и выполняя интегрирование, получим:  $I = C_{21} \cdot P + C_{22} \cdot U_{\text{вых}}$ , где

$$C_{21} = j\omega \cdot \frac{\pi \cdot r_m^2 \cdot \bar{a}^2 \cdot d_{31} \cdot E_4 \cdot h_4 (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)}{(1 - \sigma_4) m_3 D_M} \cdot \frac{1 - \bar{a}^2}{16};$$

$$C_{22} = j\omega \cdot \frac{\pi \cdot \epsilon_m^2 (1 - K_p^2) \bar{a}^2}{h_4} \left[ I + \frac{3\beta_4 \cdot K_p^2 (1 - \sigma_1^2) (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)^2 (1 - \bar{a}^2)}{4\gamma_1^3 (1 - \sigma_4) (1 - K_p^2) m_3} \right];$$

$$m_5 = \frac{3\beta_4 \cdot K_p^2 (1 - \sigma_1^2) (\bar{z}_5 + \bar{z}_4)^2 (\bar{z}_5 - \bar{z}_4)}{8\gamma_1^3 (1 - \sigma_4) (1 - K_p^2) m_3} (1 - \bar{a}^2);$$

$$m_6 = \bar{a}^6 \left( \frac{1}{a_4} \right) m_3 + 3m_4(1 - a^2) + m_1.$$

Теперь легко находим акустическую чувствительность по давлению  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{U_{\text{вых}}}{P} \Big|_{I=0} = - \frac{3 \cdot g_{31} \cdot r_m^2}{8h_1} G, \text{ где } g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}};$$

$$G = \frac{\beta_4(\bar{z}_5 + \bar{z}_4)(1 - \bar{a}^2)(1 - \sigma_1^2)\gamma_1 \cdot 8}{4\gamma_1^3(1 - \sigma_4)(1 - K_p^2)m_3 + 3\beta_4 \cdot K_p^2(1 - \sigma_1^2)(\bar{z}_5 + \bar{z}_4)^2(1 - \bar{a}^2)}.$$

Эффективный коэффициент электромеханической связи /5/ можно определить по формуле

$$K_{\text{эф}} = \frac{3K_p^2(\bar{z}_5 + \bar{z}_4)\bar{a}(1 - \bar{a}^2)\sqrt{\beta_4(1 - \sigma_1^2)(\bar{z}_5 - \bar{z}_4)}}{2\sqrt{\gamma_1^3(1 - \sigma_4)(1 - K_p^2)(1 + m_5)m_3 \cdot m_6}}$$

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 клевого слоя и электродов оказываются меньшими, чем без них.

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 приведенных 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.

Расчеты показывают, что 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  $0,2 \leq \bar{a} \leq 0,9$ . Полученные результаты говорят о существовании области оптимальных отношений толщины мембраны к толщине пьезоэлемента, обеспечивающих максимальное значение чувствительности. Расчеты также показали, что с увеличением толщины клеевого слоя значение акустической чувствительности уменьшается.

Численные результаты показывают, 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 математические 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. Были использованы следующие константы материалов мембраны из латуни:

$$E_1 = 9,8 \cdot 10^{10} \text{ Н / м}^2, \quad \sigma_1 = 0,33, \quad \rho_1 = 8,4 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3;$$

пьезоэлемента из ЦТС-19:

$$E_4 = 7,04 \cdot 10^{10} \text{ Н / м}^2, \quad \sigma_4 = 0,367, \quad d_{31} = -1,48 \cdot 10^{10} \text{ К / Н},$$

$$\epsilon_{33}^T = 1,770 \text{ ф / м}, \quad \rho_4 = 7,79 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3, \quad \epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ ф / м};$$

клеяного слоя:

$$E_2 = 3 \cdot 10^{10} \text{ кг / см}^2, \quad \sigma_2 = 0,34, \quad \rho_2 = 1,2 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3;$$

электродов из серебра:

$$E_3 = E_5 = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ Н / м}^2, \quad \sigma_3 = \sigma_5 = 0,38, \quad \rho_3 = \rho_5 = 10,5 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3.$$

1. Brauer H., Urankar L.//Z. Angew.Phys.1970.V.29.P.125.
2. Браилов Э.С., Вассергисер М.Е.//Акуст.журн. 1980. Т.26, №4. С.590-595.
3. Adelman N.T., Stavsky Y.//J.Acoust.Soc.Amer. 1980.V.67, №3.p. 819.
4. Антоняк Ю.Т., Вассергисер М.Е.// Акуст.журн.1982.Т.28, №3, С.294
5. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б.,//Физика микрорелектронных приборов/МИЭТ. М., 1984.С.29.
6. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д.// Прикладная механика. 1987. Т. 23, №5. С 59.
7. Аллавердиев А.М., Ахмедов Н.Б., Шермергор Т.Д.//Проблемы точности. 1987. №2. С 59.

# НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А.М. Аллавердиев

Теоретически исследуется характер электроупругого поля пьезокерамического стержня с присоединенной массой. Получены расчетные выражения для функций, характеризующих сопряженное поле посредством преобразований Лапласа.

Исследовано динамическое поведение пьезокерамического консольного преобразователя с присоединенной массой.

В качестве исходных приняты уравнения движения элемента сплошной среды, пьезоэффекта, электростатики, откуда для механических перемещений  $U_z(z, t)$  и потенциала электрического поля  $\varphi(z, t)$  получаем сопряженную систему уравнений [1]:

$$\frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 U_z}{\partial t^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{e_{33}}{E_{33}^S} \cdot \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где  $v = \sqrt{\frac{C_{33}^E}{\rho(1-k_r^2)}}$  - скорость распространения волны;

$k_r = e_{33} / \sqrt{e_{33}^2 + C_{33}^E E_{33}^S}$  - коэффициент электромеханической

связи;  $C_{33}^E$  - модуль упругости при постоянном электрическом поле;

$e_{33}$  - пьезомодуль;  $E_{33}^S$  - диэлектрическая проницаемость при постоянной деформации;  $\rho$  - плотность пьезокерамического материала.

Пусть поляризованный по толщине  $2h$  пьезокерамический консольный стержень с присоединенной массой  $m_n$  на конце и нанесенным на поверхности ( $z = \pm h$ ) электродами в момент времени  $t = 0$

нагружается разностью потенциалов  $2V_0$ . Тогда краевые условия будут иметь вид

$$U_z(z,0) = 0; \quad \frac{\partial U_z}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0;$$

$$\frac{\partial^2 U_z}{\partial t^2} \Big|_{z=\pm h} = -\frac{S}{m_n} \Big|_{z=\pm h}; \quad \varphi \Big|_{z=-h} - \varphi \Big|_{z=h} = 2V_0, \quad (2)$$

где  $T_{zz}$  - составляющая нормального напряжения по оси  $OZ$ ;

$S$  - площадь поперечного сечения стержня.

Для решения сформулированной задачи применим интегральное преобразование Лапласа. Систему уравнений (1) с учетом начальных условий запишем в выражениях:

$$\frac{\partial^2 U_z^*}{\partial z^2} - \frac{P^2}{v^2} \cdot U_z^* = 0; \quad \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial z^2} = \frac{e_{33}}{E_{33}^S} \cdot \frac{\partial^2 U_z^*}{\partial z^2}; \quad (3)$$

граничные условия (2) преобразуем к виду

$$T_z^* \Big|_{z=\pm h} = \left( C_{33}^E \frac{\partial U_z^*}{\partial z} + e_{33} \frac{d\varphi^*}{dz} \right) \Big|_{z=\pm h} = -\frac{m_n}{S} P^2 U_z^*;$$

$$\varphi^* \Big|_{z=-h} = \varphi^* \Big|_{z=h} = \frac{2V_0}{p}.$$

Введем безразмерные переменные

$$\bar{z} = \frac{z}{h}; \quad \bar{p} = \frac{v}{h} p; \quad \bar{t} = \frac{v}{h} t$$

и безразмерные функции

$$\bar{u}_z^* = \frac{C_{33}^E}{e_{33} V_0} U_z^*; \quad \bar{\varphi}_z^* = \frac{1}{V_0} \varphi^*; \quad \bar{T}_z^* = \frac{h}{e_{33} V_0} T_z^*; \quad \bar{E}_z^* = \frac{h}{V_0} E_z^*.$$

Тогда решение уравнений (3) для изображений перемещений и потенциала будет иметь вид

$$\begin{aligned}\bar{U}_z^*(\bar{z}, \bar{p}) &= 2(1 - k_i^2) \frac{sh(\bar{p}\bar{z})}{\bar{p}\Delta(\bar{p})}; \\ \bar{\Phi}^*(\bar{z}, \bar{p}) &= \frac{sh\bar{p}}{\bar{p}\Delta(\bar{p})} \left( \frac{sh(\bar{p}\bar{z})}{sh\bar{p}} - \bar{z} \right) - \frac{2}{\bar{p}}(\bar{z} - 1).\end{aligned}\quad (4)$$

Отсюда находим выражения механических напряжений и напряженности электрического поля

$$\begin{aligned}\bar{T}_{zz}^*(\bar{z}, \bar{p}) &= 2 \frac{\bar{p}ch(\bar{p}\bar{z}) - k_i^2 sh\bar{p}}{\bar{p}\Delta(\bar{p})} - \frac{2}{\bar{p}}; \\ \bar{E}_z^*(\bar{z}, \bar{p}) &= -2k_i^2 \frac{sh\bar{p}}{\bar{p}\Delta(\bar{p})} \left( \frac{\bar{p}ch(\bar{p}\bar{z})}{sh\bar{p}} - 1 \right) + \frac{2}{\bar{p}},\end{aligned}\quad (5)$$

где

$$\Delta(\bar{p}) = \bar{p}ch\bar{p} + (\bar{m}\bar{p}^2 - k_i^2)sh\bar{p};$$

$\bar{m} = m_n / m_k$  - отношение присоединенной массы к массе консоли.

Так как подынтегральные функции являются мероморфными и удовлетворяют необходимым условиям убывания на бесконечности, то для нахождения оригиналов удобнее всего применить теорему Коши о вычетах [2]. Перейдя от изображения к оригиналам и выполнив асимптотическое суммирование рядов, получим выражения для функций, характеризующих сопряженное поле, в удобном для расчетов виде

$$\begin{aligned}\bar{U}_z(\bar{z}, \bar{t}) &= \frac{1}{2}(1 - k_i^2)[\alpha(\bar{z} + \bar{t}) + \alpha(\bar{z} - \bar{t})] + \\ &+ 2(1 - k_i^2) \sum_{n=1}^N \left[ \frac{\sin(\omega_n \bar{z}) \cos(\omega_n \bar{t})}{\omega_n \Delta_1(\omega_n)} + (-1)^n \frac{\sin(\pi n \bar{z}) \cos(\pi n \bar{t})}{\pi n (1 - k_i^2 - \bar{m} \pi^2 n^2)} \right]; \\ \bar{\Phi}(\bar{z}, \bar{t}) &= 1 - 2\bar{z} + \frac{1}{2}[\alpha(\bar{z} + \bar{t}) + \alpha(\bar{z} - \bar{t})] +\end{aligned}$$

$$+ 2k_t^2 \sum_{n=1}^N \left[ \frac{\sin(\omega_n \bar{z}) - \bar{z} \sin(\omega_n) \cos(\omega_n \bar{t})}{\omega_n \Delta_1(\omega_n)} - (-1)^n \frac{\sin(\pi n \bar{z}) \cos(\pi n \bar{t})}{\pi n (1 - k_t^2 - \bar{m} \pi^2 n^2)} \right];$$

$$\bar{T}_{zz}(\bar{z}, \bar{t}) = -2 + \frac{1}{2} [\beta(\bar{z} + \bar{t}) + \beta(\bar{z} - \bar{t})] +$$

$$+ 2 \sum_{n=1}^N \left[ \frac{k_z^2 \sin \omega_n - \omega_n \cos(\omega_n \bar{t})}{\omega_n \Delta_1(\omega_n)} - (-1)^n \frac{\cos(\pi n \bar{z}) \cos(\pi n \bar{t})}{1 - k_t^2 - \bar{m} \pi^2 n^2} \right]; \quad (6)$$

$$\bar{E}_z(\bar{z}, \bar{t}) = 2 + \frac{k_t^2}{2} [\beta(\bar{z} + \bar{t}) + \beta(\bar{z} - \bar{t})] +$$

$$+ 2k_t^2 \sum_{n=1}^N \left[ \frac{\sin \omega_n - \omega_n \cos(\omega_n \bar{z}) \cos(\omega_n \bar{t})}{\omega_n \Delta_1(\omega_n)} - (-1)^n \frac{\cos(\pi n \bar{z}) \cos(\pi n \bar{t})}{1 - k_t^2 - \bar{m} \pi^2 n^2} \right];$$

где

$$\Delta_1(\omega_n) = (1 - k_t^2 - \bar{m} \omega_n^2) \cos \omega_n + (2\bar{m} + 1) \omega_n \sin \omega_n;$$

$\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  - периодические функции с периодом  $T=4$ ;

$\alpha(x)$  - непрерывная функция, имеющая вид

$$\alpha(x) \begin{cases} -(x+2), & -2 \leq x \leq -1; \\ x, & -1 < x < 1; \\ 2-x, & 1 \leq x \leq 2; \end{cases}$$

$\beta(x)$  - разрывная функция вида

$$\beta(x) \begin{cases} -1, & -2 \leq x \leq -1; \\ 1, & -1 < x < 1; \\ -1, & 1 \leq x \leq 2; \end{cases}$$

Учитывая описанные свойства функций  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  на основании уравнений (6), легко видеть, что перемещения и потенциал являются непрерывными функциями, а механические напряжения и напряженность электрического поля изменяются скачкообразно на фрон-

те волн:

$$\bar{T}_{zz}(\bar{z}, \bar{t} = 1 + \bar{z} - 0) - \bar{T}_{zz}(\bar{z}, \bar{t} = 1 + \bar{z} + 0) = 1;$$

$$\bar{E}_z(\bar{z}, \bar{t} = 1 + \bar{z} - 0) - \bar{E}_z(\bar{z}, \bar{t} = 1 + \bar{z} + 0) = k_1^2.$$

Выражения для составляющих электроупругого поля включают в себя параметр  $\bar{m}$ , варьируя которым можно описать динамическое поведение как консольного преобразователя ( $\bar{m} = 0$ ), так и целого семейства преобразователей с присоединенной массой ( $\bar{m} \neq 0$ ). Первый случай подробно рассмотрен в работах [3, 4, 5].

Вычисленные значения корней трансцендентного уравнения для пьезокерамического материала ЦТС-19 сведены в таблицу. Как видно из таблицы, при  $\bar{m} \neq 0$  начиная с  $n = 9$  выполняется условие совпадения вычисленных корней и корней уравнения  $\sin \omega = 0$ . Следовательно, в выражениях (6) нужно принять  $n = 9$ .

Таблица

Корни трансцендентного уравнения при различных значениях параметра  $\bar{m}$

$\omega_n$	$\bar{m}$					
	0	0,4	0,8	1,0	1,2	
$\omega_1$	1,4495	1,0310	0,7854	0,7531	0,7215	
$\omega_2$	4,7662	3,7377	3,4852	3,3376	3,3227	
$\omega_3$	7,8301	6,4792	6,3811	6,3808	6,3805	
$\omega_4$	10,2880	9,6207	9,5227	9,5220	9,4730	
$\omega_5$		12,6642	12,6220	12,6154	12,6146	
$\omega_6$	$\omega_n \approx \frac{2n-1}{2} \pi$ при $n \geq 5$	15,8058	15,7568	15,7566	15,7562	
$\omega_7$		18,9476	18,8986	18,8874	18,8734	
$\omega_8$		22,0892	22,0401	22,0156	22,0150	
$\omega_9$		$\omega_9 \approx \pi n$ при $n \geq 9$				

Получены результаты расчетов, выполненных с помощью ЭВМ по формулам (6) с учетом корней трансцендентного уравнения при  $\bar{m} = 1,2$ , описывающие изменения механических напряжений и напряженности в сечении срединной плоскости ( $\bar{z} = 0$ ) и характер изменения напряженности на поверхностных слоях ( $\bar{z} = \pm 1$ ) в диапазоне времени  $0 \leq \bar{t} \leq 12$ .

Как показывают численные результаты, напряженность электрического поля в отдельные моменты в 2,2 раза превосходит ее статическое значение при той же разности потенциалов, причем если она в срединной плоскости изменяется скачкообразно за фронтами волн, то на местах расположения электродов имеет плавный вид. Поведение механических напряжений характеризуется скачкообразным изменением на фронтах волн, амплитудные значения которых в отдельные моменты в 3 раза превосходят статистические значения.

Таким образом, приведенные в качестве результирующих формулы (6) позволяют определить амплитудные значения функций, характеризующих сопряженное электроупругое поле в любой момент времени.

1. *БЕРЛИНКУР Д., КЕРРАН Д., ЖАФФЕ Г.* Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях//В кн. Физическая акустика. Т.1, ч. А.М.: Мир, 1966. с. 204-326.

2. *ЛАВРЕНТЬЕВ М.А., ШАБАТ Б.В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.

3. *АЛЛАВЕРДИЕВ А.М., ИВАНОВ В.П.* Влияние импульсных нагрузок на прочностные характеристики пьезокерамических элементов. В кн.: «Прочность поликристаллических сегнетозлектриков», Изд. АН СССР, Л., 1981.

4. *БАЖЕНОВ В.М., УЛИТКО А.Ф.* Исследование динамического поведения пьезокерамического слоя при мгновенном электрическом нагружении//Прикладная механика, 1975. Т.11. Вып.1с.22-27.

5. *КОЈИМА HIROGUKI, SHIRAISHI HIDEO, NAGAYA KOSUKE*/ Transient vibration of a beam mass system subjected to nonlinear electromagnetic force//Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. 1986. Vol. c.52. N476. P. 1198-1202.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБ- РАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев*

Решена задача об исследовании напряженного состояния пьезокерамических цилиндрических элементов при радиальных колебаниях. Приводятся результаты расчета компонент вектора смещения и тензора механических напряжений для трех случаев: пьезокерамический цилиндр находится под внутренним и внешним давлениями, только под внешней и только под внутренней нагрузкой. Расчеты проведены для различных марок материалов пьезокерамики.

Пьезокерамические элементы (ПКЭ) в форме цилиндров 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. Обеспечение надежной работы в эксплуатации подобных ПКЭ ставит разработчиков перед необходимостью предсказать характер и значения появляющихся в них механических напряжений.

В существующей литературе [1-4] практически отсутствует расчет напряженного состояния цилиндрических ПКЭ. В работах [1,2] исследованы частотные характеристики пьезокерамических цилиндров и трансверсально-изотропных цилиндрических оболочек при осесимметричных установившихся колебаниях. В статьях [3, 4] рассмотрены нестационарные колебания пьезокерамических колец и цилиндров. Исследованию компонент смещения и напряженности электрического поля посвящена работа [5].

В настоящей работе исследуется напряженное состояние цилиндрических ПКЭ при воздействии на них внешних механических нагру-

зок, когда эти преобразователи находятся в глубоких и сверхглубоких скважинах. Рассмотренные ПКЭ используются в отечественной аппаратуре, предназначенной для акустического каротажа. Эти преобразователи позволяют, не вынимая бура из скважины, определить характер полезных ископаемых, находящихся на данной глубине.

Пусть поляризованный по радиусу пьезокерамический цилиндр с внутренним  $a$  и  $b$  радиусами находится в общем случае под внешним  $P_2 \exp(i\alpha x)$  и внутренним  $P_1 \exp(i\alpha x)$  давлениями, изменяющимися во времени по гармоническому закону. На внутренней и внешней поверхностях цилиндра нанесены электроды, свободные от электрических нагрузок. Под действием заданных давлений преобразователь приводится в колебательные движения.

Основные определяющие уравнения – пьезоэффекта, движения, Максвелла для электростатики и соотношения Коши, связывающие упругие деформации и смещения – рассматриваемого ПКЭ в цилиндрической системе координат (осесимметричный случай) представлены в [6]. Для получения замкнутой системы к этим уравнениям следует добавить электромеханические граничные условия. Так как на поверхностях цилиндра  $r = a, b$  действуют давления соответственно  $P_1 \exp(i\alpha x)$  и  $P_2 \exp(i\alpha x)$ , то на них должны выполняться условия

$$T_{rr} = -P_1 \exp(i\alpha x) \text{ при } r = a; \quad (1)$$

$$T_{rr} = -P_2 \exp(i\alpha x) \text{ при } r = b,$$

где  $T_{ij}$  - компоненты тензора механических напряжений.

Поскольку поверхности  $r = a, b$  электрически свободны, то на них нормальная компонента вектора электрической индукции должна равняться нулю [6]:

$$D_r = 0 \text{ при } r = a, b. \quad (2)$$

Считая колебания гармоническими, т.е. упругое смещение

$$u(r, t) = V(r) \exp(i\omega t),$$

и вводя безразмерные координату и смещение

$$x = r/b, \quad \bar{u} = V(r)/b,$$

после несложных преобразований с учетом (2) для радиальных колебаний пьезокерамического цилиндра получим следующее уравнение:

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\bar{u}}{dx} + (\bar{\omega}^2 - \frac{\mu}{x^2}) \bar{u} = 0, \quad (3)$$

где  $\bar{\omega}^2 = \frac{\rho \omega^2 b}{C_{33}^E (1 + k_{33}^2)}$  - безразмерная частота;

$$\mu^2 = \frac{C_{11}^E (1 + k_{11}^2)}{C_{33}^E (1 + k_{33}^2)}; \quad k_{33}^2 = \frac{e_{33}^2}{C_{33}^E \cdot E_{33}^S};$$

$$k_{11}^2 = \frac{e_{31}^2}{C_{11}^E \cdot E_{33}^S};$$

$\rho$  - плотность пьезокерамики;  $C_{ij}^E$  - модули упругости, измеренные при постоянном значении вектора напряженности электрического поля;  $e_{mn}$  - пьезоконстанта;  $\epsilon_{33}^S$  - диэлектрическая проницаемость при постоянной деформации.

Уравнение (3), являясь бесселевым, допускает решение [7]

$$\bar{u} = AI_{\mu}(\bar{\omega}x) + BY_{\mu}(\bar{\omega}x). \quad (4)$$

Подставляя полученное решение в уравнение пьезоэффекта для компонент механического напряжения, получим выражения:

$$\begin{aligned} \bar{T}_{rr} &= A\{a_1[\bar{\omega} \cdot I_{\mu-1}(\bar{\omega}x) - \mu \cdot x^{-1}I_{\mu}(\bar{\omega}x)] + a_2x^{-1}I_{\mu}(\bar{\omega}x)\} + \\ &+ B\{a_1[\bar{\omega} \cdot Y_{\mu-1}(\bar{\omega}x) - \mu \cdot x^{-1}Y_{\mu}(\bar{\omega}x)] + a_2x^{-1}Y_{\mu}(\bar{\omega}x)\}; \quad (5) \\ \bar{T}_{\theta\theta} &= A\{b_1[\bar{\omega} \cdot I_{\mu-1}(\bar{\omega}x) - \mu \cdot x^{-1}I_{\mu}(\bar{\omega}x)] + b_2x^{-1}I_{\mu}(\bar{\omega}x)\} + \\ &+ B\{b_1[\bar{\omega} \cdot Y_{\mu-1}(\bar{\omega}x) - \mu \cdot x^{-1}Y_{\mu}(\bar{\omega}x)] + b_2x^{-1}Y_{\mu}(\bar{\omega}x)\}. \end{aligned}$$

В выражениях (5) приняты следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \bar{T}_{rr} \cdot \bar{T}_{\theta\theta} &= \frac{T_{rr}T_{\theta\theta}}{C_{33}^E(1+k_{33}^2)}; \quad k_{13}^2 = \frac{E_{31}e_{33}^2}{C_{13}^E \cdot E_{33}^S}; \quad a_1 = 1 + k_{33}^2; \\ a_2 &= \frac{C_{13}^E}{C_{33}^E} + \frac{E_{31}e_{33}}{C_{13}^E \cdot E_{33}^S}; \quad b_1 = \frac{C_{13}^E}{C_{33}^E} + k_{13}^2; \quad b_2 = a_2. \end{aligned}$$

Постоянные интегрирования  $A, B$  определяются из граничных условий (1):

$$A = \Delta_1 / \Delta; \quad B = \Delta_2 / \Delta,$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \bar{P}_2 a_{12} - \bar{P}_1 a_{22}; \quad \Delta_2 = \bar{P}_1 a_{21} - \bar{P}_2 a_{11}; \quad \Delta = a_{11} a_{12} - a_{12} a_{21}; \\ a_{11} &= a_1 [\bar{\omega} I_{\mu-1}(\bar{\omega}) - \mu \cdot I_{\mu}(\bar{\omega})] + a_2 I_{\mu}(\bar{\omega}); \\ a_{12} &= a_1 [\bar{\omega} Y_{\mu-1}(\bar{\omega}) - \mu \cdot Y_{\mu}(\bar{\omega})] + a_2 Y_{\mu}(\bar{\omega}); \\ a_{21} &= a_1 [\bar{\omega} I_{\mu-1}(\bar{\omega} \cdot \bar{a}) - \bar{a}^{-1} \mu \cdot I_{\mu}(\bar{\omega} \cdot \bar{a})] + a_2 \bar{a}^{-1} \bar{\omega} I_{\mu}(\bar{\omega} \cdot \bar{a}); \\ a_{22} &= a_1 [\bar{\omega} Y_{\mu-1}(\bar{\omega} \cdot \bar{a}) - \bar{a}^{-1} \mu \cdot Y_{\mu}(\bar{\omega} \cdot \bar{a})] + a_2 \bar{a}^{-1} \bar{\omega} Y_{\mu}(\bar{\omega} \cdot \bar{a}); \\ \bar{P}_1 &= \frac{P_1}{C_{33}^E(1+k_{33}^2)}; \quad \bar{P}_2 = \frac{P_2}{C_{33}^E(1+k_{33}^2)}; \quad \bar{a} = a/b. \end{aligned}$$

Нетрудно убедиться, что уравнение  $\Delta = 0$  определяет собст-

венные частоты преобразователя.

В случае когда на цилиндрический ПКЭ действуют гидростатические давления, в уравнениях движения инерционный член  $\rho \cdot \partial^2 u / \partial \cdot t^2$  теряет смысл и в граничных условиях (1) можно отбросить множитель  $\exp(i\omega t)$ . Тогда выражение для смещения и компонент механического напряжения принимает вид

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \frac{\bar{P}_1 - \bar{P}_2 \bar{a}^{-\mu-1}}{(\bar{C}_{13} + \mu)(\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1})} x^\mu + \frac{\bar{P}_2 \bar{a}^{\mu-1} - \bar{P}_1}{(\bar{C}_{13} - \mu)(\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1})} x^\mu; \\ \bar{T}_{\theta\theta} &= \frac{(\bar{P}_1 - \bar{P}_2 \bar{a}^{-\mu-1})\mu}{\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1}} x^{-\mu-1} + \frac{(\bar{P}_1 - \bar{P}_2 \bar{a}^{\mu-1})\mu}{\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1}} x^{-\mu-1}; \quad (6) \\ \bar{T}_{rr} &= \frac{\bar{P}_1 - \bar{P}_2 \bar{a}^{-\mu-1}}{\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1}} x^{\mu-1} + \frac{\bar{P}_2 \bar{a}^{\mu-1} - \bar{P}_1}{\bar{a}^{-\mu-1} - \bar{a}^{\mu-1}} x^{-\mu-1}. \end{aligned}$$

где

$$\bar{C}_{13} = C_{13}^E (1 + k_{33}^2) / C_{33}^E (1 + k_{33}^2).$$

На основе приведенных расчетных формул была составлена программа для ЭВМ и получены численные результаты. Расчеты в динамическом режиме проводились в области частот, находящейся ниже собственных частот преобразователя.

Численные результаты расчета смещения и компонент механического напряжения (4), (5) в области частот  $0 \leq \bar{\omega} \leq 0,4$  показывают, что значения упомянутых величин практически мало отличаются от их значений в статическом режиме, рассчитанных по формулам (6).

Максимальные значения смещения и компонент механического напряжения для различных марок пьезокерамики - PZT-4, ЦТС-19-0<sub>2</sub>, ЦТС-26, ЦТС-19<sub>x</sub> - при различных отношениях внутреннего и внешнего радиусов цилиндра приведены в таблице. В расчетах были использованы электрофизические константы материалов пьезокерамики, представленные в [8, 9].

Таблица

Максимальные значения смещений и компонент механического напряжения для различных материалов и отношений внутреннего и внешнего радиусов цилиндрических ПКЭ

$\bar{a} = \frac{a}{b}$	PZT-4		ЦТС-19-0 <sub>2</sub>		ЦТС-26		ЦТС-19 <sub>x</sub>	
	$\bar{u}_{\max} \cdot 10^{-4}$	$\bar{T}_{\max} \cdot 10^{-3}$	$\bar{u}_{\max} \cdot 10^{-4}$	$\bar{T}_{\max} \cdot 10^{-3}$	$\bar{u}_{\max} \cdot 10^{-4}$	$\bar{T}_{\max} \cdot 10^{-3}$	$\bar{u}_{\max} \cdot 10^{-4}$	$\bar{T}_{\max} \cdot 10^{-3}$
$P_1 = P_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$								
0,2	-2,8	-1,48	-3,9	-1,53	-5,53	-1,93	-4,56	-1,58
0,4	-5	-1,37	-6,22	-1,33	-8,67	-1,63	-7,08	-1,34
0,6	-7,4	-1,31	-8,23	-1,24	-11,3	-1,49	-9,21	-1,23
0,8	-9,01	-1,28	-10,1	-1,18	-13,8	-1,41	-11,2	-1,17
$P_1 = 0; P_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$								
0,2	-7,87	-2,77	-10,5	-2,64	-12,8	-3,21	-11,4	-2,65
0,4	-17,4	-3,06	-22,5	-2,83	-26,9	-3,38	-24,0	-2,79
0,6	-33,8	-3,96	-43,3	-3,62	-51,4	-4,3	-45,9	-3,56
0,8	-79,6	-7,01	-102	-6,38	-120	-7,56	-108,0	-6,26
$P_2 = 0; P_1 = 2 \cdot 10^8 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$								
0,2	5,05	1,29	6,63	1,11	7,27	1,28	6,81	1,07
0,4	12,4	1,69	16,3	1,5	18,3	1,75	16,9	1,45
0,6	26,7	2,65	35,1	2,38	40,1	2,81	36,7	2,33
0,8	70,6	5,73	91,6	5,2	107	6,15	96,4	5,09

Таким образом, проведенные расчеты позволяют при фиксированном значении частоты, отношений внутреннего и внешнего радиусов цилиндра и подаваемых нагрузок предсказать формы распределения смещения и компонент механического напряжения по толщине стенки цилиндра, их максимальные значения и характер. Полученные результаты также позволяют, исходя из значения пределов прочности пьезокерамики, определить допустимые границы подаваемой нагрузки.

1. КОЛОМИЕЦ Г.А., УЛИТКО А.Ф. Связанные электроупругие колебания толстостенного пьезокерамического цилиндра//Тепловые напряжения в

элементах конструкций. Киев: Наукова думка, 1969. Вып.9.с.90-99.

2. ЛАЗУТКИН В.Н., ЦЫГАНОВ Ю.В. Аксиально-симметричные колебания и электрический импеданс пьезокерамических колец с радиальной поляризацией//Акустический журнал, 1971.Т.17.№3.с.394-399.

3. АЛЛАВЕРДИЕВ А.М., РАХМАТУЛЛИН Х.А. К теории неустановившихся колебаний пьезокерамических колец и дисков//Докл. АН УССР.1982.№12.с.6-11.

4. АЛЛАВЕРДИЕВ А.М., РАХМАТУЛЛИН Х.А. Связанные неустановившиеся колебания пьезокерамических цилиндров//Изв. АН УзССР. 1982.№2.с.8-14.

5. БОРИСЕЙКО В.А., ГРИНЧЕНКО В.Т., УЛИТКО А.Ф. Соотношения электроупругости для пьезокерамических оболочек вращения//Прикладная механика, 1976. Т.12.№2. с.26-31.

6. УЛИТКО А.Ф.К теории колебаний пьезокерамических тел//Тепловые напряжения в элементах конструкций. Киев: Наукова думка, 1975. Вып.15. с. 90-99.

7. КУЗНЕЦОВ Д.С. Специальные функции. М.: Высшая школа, 1965. 442с.

8. БЕРЛИНКУР Д., КЕРРАН Д., ЖАФФЕ Г. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях//В кн. Физическая акустика. Т.1, ч. А.М.: Мир, 1966. с. 204-326.

9. Ост 11.0444-87. Материалы пьезокерамические. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1987. 34с.

# МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОУПРУГИХ КОНСТАНТ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*А.М. Аллавердиев, А.И. Медовой*

На основе теории радиальных колебаний тонких пьезокерамических шайб разработан метод расчета упругой податливости  $s_{11}^E$ , планарного коэффициента Пуассона  $\sigma_p$ , пьезомодуля  $d_{31}$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T$ , планарного коэффициента электромеханической связи  $k_p$  пьезокерамических материалов. При определении указанных констант используются измеренные значения резонансных частот первого и третьего обертонов и первая антирезонансная частота. Предложенный метод проиллюстрирован в примерном расчете всех перечисленных констант.

Существующие в настоящее время методики определения электроупругих констант пьезокерамических материалов (ПКМ): планарного коэффициента Пуассона  $\sigma_p$ , упругой податливости  $s_{11}^E$ , пьезомодуля  $d_{31}$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T$ , планарного коэффициента электромеханической связи  $k_p$  - основаны на возбуждении и исследовании планарных колебаний тонких пьезокерамических дисков и квадратных пластин.

Метод, предложенный в настоящей работе, позволяет на основе планарных колебаний тонких пьезокерамических шайб определить названные параметры ПКМ.

Пусть пьезокерамическая шайба толщиной  $h$ , внутренним  $a$  и внешним  $b$  радиусами совершает планарные (радиальные) колебания. Эти колебания возбуждаются с помощью внешнего электрического напряжения, подаваемого на электроды, нанесенные на торцевые поверхности  $z = \pm h/2$  пьезоэлемента. Пьезоэлемент поляризован по

толщине (толщина пьезокерамической шайбы считается малой по сравнению с ее диаметром). В таком предположении изменением компонент тензора механического напряжения вдоль направления  $z$  можно пренебречь. Так как поверхности  $z = \pm h/2$  свободны от внешних механических нагрузок, то следует всюду положить

$$T_{zz} = T_{rz} = T_{\theta z} = 0.$$

Поскольку внешнее электрическое поле приложено вдоль направления  $z$ , компоненты вектора электрической индукции  $D_r$ ,  $D_\theta$  следует принять равными нулю:  $D_r = D_\theta = 0$ . С учетом вышеизложенного уравнения пьезоэффекта запишутся в виде [1]

$$\begin{aligned} T_{rr} &= \frac{1}{s_{11}^E(1-\sigma_p^2)} s_{rr} + \frac{\sigma_p}{s_{11}^E(1-\sigma_p^2)} s_{\theta\theta} - \frac{d_{31}}{s_{11}^E(1-\sigma_p)} E_z; \\ T_{\theta\theta} &= \frac{\sigma_p}{s_{11}^E(1-\sigma_p^2)} s_{rr} + \frac{1}{s_{11}^E(1-\sigma_p^2)} s_{\theta\theta} - \frac{d_{31}}{s_{11}^E(1-\sigma_p)} E_z; \quad (1) \\ D_z &= \frac{d_{31}}{s_{11}^E(1-\sigma_p)} (s_{rr} + s_{\theta\theta}) + \epsilon_{33}^T (1 - k_p^2) E_z. \end{aligned}$$

Уравнение движения, описывающее радиальные колебания пьезоэлемента, имеет вид

$$\frac{\partial T_{rr}}{\partial r} + \frac{T_{rr} - T_{\theta\theta}}{r} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (2)$$

уравнение Максвелла для электростатики в рассматриваемом случае

$$\frac{\partial D_z}{\partial z} = 0, \quad E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (3)$$

В приведенных выражениях приняты следующие обозначения:

$T_{\alpha\beta}$  - компоненты тензора механического напряжения;  $E_z$ ,  $D_z$  - компоненты векторов соответственно напряженности электрического поля и индукции;  $\varphi$  - электростатический потенциал;  $\rho$  - плотность

материала пьезокерамики;  $u$  - радиальная компонента вектора смещения;  $S_{rr}$ ,  $S_{\theta\theta}$  - компоненты тензора упругих деформаций

$$S_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}; \quad S_{\theta\theta} = \frac{u}{r}.$$

Здесь принято, что для чисто радиальных колебаний другие компоненты вектора смещения равны нулю:  $u_\theta = u_z = 0$ .

Планарный коэффициент электромеханической связи определяется выражением

$$k_p^2 = \frac{2d_{31}^2}{s_{11}^E (1 - \sigma_p) \epsilon_{33}^T}.$$

Для замкнутости систем (1) - (3) необходимо их дополнить электромеханическими граничными условиями. Так как поверхности пьезокерамической шайбы  $r = a$  и  $r = b$  свободны от внешних механических нагрузок, то радиальная компонента механического напряжения на них должна обращаться в нуль:

$$T_{rr} = 0 \quad \text{при } r = a, b \quad (4)$$

На поверхностях  $z = \pm h/2$  необходимо удовлетворить электрическим граничным условиям:

$$\varphi = \pm \frac{U_{hr}}{2} \quad \text{при } z = \pm \frac{h}{2}. \quad (5)$$

Заметим, что металлические электроды на торцевых поверхностях пьезокерамического элемента являются эквипотенциальными поверхностями. Поэтому  $E_z$  не зависит от координаты  $r$ , и электростатический потенциал будет иметь вид

$$\varphi = \frac{U_{bx}}{2} z. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что для выражения (6) уравнения (3) и граничные условия (5) автоматически удовлетворяются.

Подстановка (1) в (2) при гармонических колебаниях

$$u = U(r)e^{i\alpha x}$$

приводит к уравнению

$$\frac{d^2U}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dU}{dx} + \left( \bar{\omega}^2 - \frac{1}{x^2} \right) U = 0. \quad (7)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$x = \frac{r}{b}, \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{v} b, \quad v = \frac{1}{\sqrt{s_{11}^E (1 - \sigma_p^2) \rho}}$$

Решением уравнения (7) является функция

$$V(x) = AJ_1(\bar{\omega}x) + BY_1(\bar{\omega}x), \quad (8)$$

где  $J_1$ ,  $Y_1$  - функция Бесселя соответственно первого и второго рода от действительного аргумента; постоянные интегрирования  $A$  и  $B$  определяются из граничных условий (4):

$$a_{11}A + a_{12}B = b_1; \quad (9)$$

$$a_{21}A + a_{22}B = b_2,$$

где

$$a_{11} = \bar{\omega} J_0(\bar{\omega}) - (1 - \sigma_p) J_1(\bar{\omega}); \quad a_{12} = \bar{\omega} Y_0(\bar{\omega}) - (1 - \sigma_p) Y_1(\bar{\omega});$$

$$a_{21} = \bar{\omega} a J_0(\bar{\omega} a) - (1 - \sigma_p) J_1(\bar{\omega} a); \quad a_{22} = \bar{\omega} a Y_0(\bar{\omega} a) - (1 - \sigma_p) Y_1(\bar{\omega} a);$$

$$b_1 = -d_{31} (1 + \sigma_p) b \frac{U_{bx}}{h}, \quad b_2 = b_1 \bar{a}, \quad \bar{a} = \frac{a}{b}.$$

Из (9) для  $A$  и  $B$  получим

$$A = \Delta_1 / \Delta; \quad B = \Delta_2 / \Delta; \quad \Delta_1 = b_1 (a_{22} - a_{12} \bar{a});$$

$$\Delta_2 = b_1 (a_{11} \bar{a} - a_{21}); \quad \Delta = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}.$$

Тогда для функции перемещения запишем

$$U = [\Delta_1 J_1(\bar{\omega}x) + \Delta_2 Y_1(\bar{\omega}x)] / \Delta. \quad (10)$$

Следующим шагом в решении задачи является нахождение полной комплексной проводимости

$$Z^{-1} = I / V, \quad (11)$$

где  $I$  - ток, протекающий через электроды;  $V$  - разность потенциалов на электродах.

Для гармонических колебаний ток определяется по формуле

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega Q, \quad (11a)$$

здесь  $Q$  - заряд, вычисляемый по интегралу

$$Q = \int_0^{2\pi} d\theta \int_a^b D_z r dr.$$

С учетом (10) и (6) из (1) для  $D_z$  получим выражение

$$D_z = \frac{d_{31}}{s_{11}^E (1 - \sigma_p)} b \Delta [\Delta_1 \bar{\omega} J_0(\bar{\omega} x) + \Delta_r \bar{\omega} Y_0(\bar{\omega} x)] - \epsilon_{33}^T (1 - k_p^2) \frac{U_{hx}}{h}.$$

Подставляя значение  $D_z$  в выражение для  $Q$  и выполняя интегрирование, запишем

$$Q = -\pi b^2 \epsilon_{33}^T (1 - k_p^2) (1 - \bar{a}^2) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{k_p^2 (1 + \sigma_p)}{\Delta (1 - k_p^2) (1 - \bar{a}^2)} \langle \bar{\Delta}_1 [J_1(\bar{\omega}) - \bar{a} J_1(\bar{\omega} \bar{a})] + \bar{\Delta}_2 [Y_1(\bar{\omega}) - \bar{a} Y_1(\bar{\omega} \bar{a})] \rangle \right\}. \quad (12)$$

Подставляя выражения для  $I$  из (11a) и  $Q$  из (12) в выражение (11) и учитывая, что

$$\int_{-h/2}^{h/2} E_z dz = U_{hx},$$

для импеданса пьезокерамической шайбы получим

$$Z^{-1} = i\pi \omega b^2 h^{-1} \epsilon_{33}^T (1 - k_p^2) (1 - \bar{a}^2) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{k_p^2 (1 + \sigma_p)}{\Delta (1 - k_p^2) (1 - \bar{a}^2)} \langle \bar{\Delta}_1 [J_1(\bar{\omega}) - \bar{a} J_1(\bar{\omega} \bar{a})] + \bar{\Delta}_2 [Y_1(\bar{\omega}) - \bar{a} Y_1(\bar{\omega} \bar{a})] \rangle \right\}. \quad (13)$$

где

$$\bar{\Delta}_1 = \bar{a} [(1 - \sigma_p) Y_1(\bar{\omega}) - \bar{\omega} Y_0(\bar{\omega})] + \bar{\omega} \bar{a} Y_0(\bar{\omega} \bar{a}) - (1 - \sigma_p) Y_1(\bar{\omega} \bar{a});$$

$$\bar{\Delta}_2 = a[\bar{\omega}J_0(\bar{\omega}) - (1 - \sigma_p)J_1(\bar{\omega})] - \bar{\omega}aJ_0(\bar{\omega}a) + (1 - \sigma_p)J_1(\bar{\omega}a).$$

Известно, что резонанс наступает при условии  $Z^{-1} \rightarrow \infty$ . Как видно из (13), это условие выполняется, если  $\Delta \rightarrow \infty$ , или в явном виде

$$\Delta = [\bar{\omega}_p J_0(\bar{\omega}_p) - (1 - \sigma_p)J_1(\bar{\omega}_p)] \cdot [\bar{\omega}_p a Y_0(\bar{\omega}_p a) - (1 - \sigma_p)Y_1(\bar{\omega}_p a)] - [\bar{\omega}_p Y_0(\bar{\omega}_p) - (1 - \sigma_p)Y_1(\bar{\omega}_p)] \cdot [a \bar{\omega}_p J_0(\bar{\omega}_p a) - (1 - \sigma_p)J_1(\bar{\omega}_p a)] = 0. \quad (14)$$

Антирезонанс наблюдается при  $Z^{-1} \rightarrow 0$ . В этом случае выражение в фигурных скобках в равенстве (13) обращается в нуль, что происходит при частотах, несколько превышающих резонансную частоту

$$1 + \frac{k_p^2(1 + \sigma_p)}{(1 - k_p^2)(1 - a^2)\Delta(\bar{\omega}_a)} \{ \bar{\Delta}_1(\bar{\omega}_a [J_1(\bar{\omega}_a) - a J_1(a \bar{\omega}_a)]) + \bar{\Delta}_2(\bar{\omega}_a [Y_1(\bar{\omega}_a) - a Y_1(a \bar{\omega}_a)]) \} = 0. \quad (15)$$

Таким образом, полученные уравнения (14) и (15) определяют соответственно безразмерную резонансную  $\bar{\omega}_p$  и безразмерную антирезонансную  $\bar{\omega}_a$  частоты пьезокерамической тонкой шайбы, совершающей радиальные колебания. Собственные резонансная и антирезонансная частоты могут быть вычислены по формулам [1]:

$$f_p = \frac{\bar{\omega}_p}{2\pi b \sqrt{s_{11}^E \rho (1 - \sigma_p^2)}}; \quad f_a = \frac{\bar{\omega}_a}{2\pi b \sqrt{s_{11}^E \rho (1 - \sigma_p^2)}}. \quad (16)$$

Теперь можно перейти к определению интересующих нас констант ПКМ.

**Определение планарного коэффициента Пуассона  $\sigma_p$ .** При

заданном значении отношения внутреннего и внешнего диаметров пьезокерамической шайбы необходимо с помощью ЭВМ определить корни, соответствующие резонансным частотам первого и третьего обертонов.

Таблица

Соответствие значений параметров  $\bar{\omega}_{p1}$ ,  $\bar{\omega}_{p3}$ ,  $\gamma$ ,  $F$ ,  $k_p$  различным значениям коэффициента Пуассона

$\sigma_p$	$\bar{\omega}_{p1}$	$\bar{\omega}_{p3}$	$\gamma$	$F$	$k_p$
0,15	1,7097	4,8921	2,8614	1,1009	0,524
0,16	1,712	4,8853	2,8536	1,1041	0,526
0,17	1,7142	4,8783	2,8458	1,1074	0,528
0,18	1,7161	4,8713	2,8386	1,1107	0,53
0,19	1,718	4,8642	2,8313	1,114	0,532
0,20	1,7197	4,857	2,8243	1,1174	0,5345
0,21	1,7212	4,8497	2,8176	1,1208	0,537
0,22	1,7226	4,8424	2,8111	1,1242	0,539
0,23	1,7238	4,8349	2,8048	1,1276	0,5413
0,24	1,7249	4,8274	2,7987	1,1312	0,544
0,25	1,7258	4,8198	2,7928	1,1347	0,546
0,26	1,7265	4,8121	2,7872	1,1383	0,549
0,27	1,7271	4,8043	2,7817	1,1419	0,5513
0,28	1,7275	4,7964	2,7765	1,1456	0,554
0,29	1,7277	4,7884	2,7715	1,1492	0,557
0,30	1,7277	4,7803	2,7669	1,153	0,5595
0,31	1,7275	4,7722	2,7625	1,1568	0,562
0,32	1,7272	4,764	2,7582	1,16	0,565
0,33	1,7266	4,7556	2,7543	1,1644	0,568
0,34	1,7259	4,7472	2,7506	1,1683	0,5715
0,35	1,7247	4,7387	2,7476	1,1723	0,575
0,36	1,7238	4,7301	2,744	1,1763	0,578
0,37	1,7224	4,7214	2,7412	1,1803	0,581
0,38	1,7208	4,7126	2,7386	1,1844	0,585
0,39	1,719	4,7037	2,7363	1,1885	0,588
0,40	1,717	4,6948	2,7343	1,1926	0,592
0,41	1,7147	4,6857	2,7327	1,1969	0,596
0,42	1,7122	4,6765	2,7313	1,2011	0,6
0,43	1,7095	4,6673	2,7302	1,2054	0,604
0,44	1,7065	4,658	2,7296	1,2098	0,608
0,45	1,7032	4,6485	2,7293	1,2142	0,613

Обозначим их через  $\bar{\omega}_{p1}$  и  $\bar{\omega}_{p3}$ . Очевидно, что каждому значению  $\sigma_p$  из области  $0,15 \leq \sigma_p \leq 0,45$  будет соответствовать пара таких значений. Определяя по измеренным значениям резонансных частот первого  $f_{r1}$  и третьего  $f_{r3}$  обертона параметр  $\gamma$ :

$$\gamma = f_{r3} / f_{r1}, \quad (17)$$

потребуем, чтобы найденное по расчетам значение

$$\gamma_0 = \bar{\omega}_{p3} / \bar{\omega}_{p1}$$

совпадало с  $\gamma$ , то есть  $\gamma = \gamma_0$ . Значение  $\sigma_p$ , соответствующее последнему параметру, будет искомым планарным коэффициентом Пуассона.

#### Определение коэффициента электромеханической связи $k_p$ .

Используя найденное значение  $\sigma_p$  в (15) и учитывая, что

$$\bar{\omega}_{a1} = \bar{\omega}_{p1} (1 + \delta_r),$$

где относительный резонансный промежуток  $\delta_r$  выражается через измеренные значения резонансных и антирезонансных частот:

$$\delta_r = \frac{f_{a1} - f_{r1}}{f_{r1}}, \quad (18)$$

получаем формулу для расчета планарного коэффициента электромеханической связи

$$k_p = \left[ \frac{1}{1 - M} \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Здесь параметр  $M$  вычисляется по формуле

$$M = \frac{(1 + \sigma_p) \{ \bar{\Delta}_1(\bar{\omega}_{a1}) [J_1(\bar{\omega}_{a1}) - \bar{a}J_1(\bar{a}\bar{\omega}_{a1})] + \bar{\Delta}_2(\bar{\omega}_{a1}) [Y_1(\bar{\omega}_{a1}) - \bar{a}Y_1(\bar{a}\bar{\omega}_{a1})] \}}{\Delta(\bar{\omega}_{a1}) (1 - \bar{a}^2)}.$$

Определение упругой податливости  $s_{11}^E$ . Значение  $s_{11}^E$  определяется с помощью формулы расчета резонансной частоты (16):

$$s_{11}^E = \frac{F}{\rho(4bf_{r1})^2}, \quad (20)$$

где  $F = \frac{2\bar{\omega}_p}{\pi\sqrt{1-\sigma_p^2}}$  - параметр, определяемый по значениям  $\sigma_p$  и  $\bar{\omega}_p$ .

**Определение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T$ .** Эта константа вычисляется по формуле

$$\epsilon_{33}^T = \frac{0,1129C_0h}{\pi b^2(1-\bar{a}^2)} \epsilon_0, \quad (21)$$

где  $C_0$  - измеренное значение статической электрической емкости образца;  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  ф/м.

Определим в заключение пьезомодуль  $d_{31}$ . Он вычисляется с помощью найденных значений  $\sigma_p$ ,  $s_{11}^E$ ,  $k_p$ ,  $\epsilon_{33}^T$  по формуле

$$d_{31} = [0,5 \cdot s_{11}^E (1 - \sigma_p) \epsilon_{33}^T]^{1/2} k_p. \quad (22)$$

#### **Пример расчета.**

Пусть пьезокерамическая шайба внешним  $b = 10,5 \cdot 10^{-3}$  м, внутренним  $a = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м радиусами и толщиной  $h = 0,3 \cdot 10^{-3}$  м имеет следующие измеренные параметры: статическую электрическую емкость  $C_0 = 36280$  пФ, резонансную частоту первого (основного) и третьего обертонов соответственно  $f_{r1} = 86800$  Гц и  $f_{r3} = 243120$  Гц, антирезонансную частоту первого обертона  $f_{a1} = 95760$  Гц. Определим требуемые константы.

Из формулы (21) для диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}^T$  имеем

$$\epsilon_{33}^T = 3760,784 \cdot \epsilon_0,$$

из формулы (17) найдем

$$\gamma = 2,8.$$

Согласно таблице данному значению  $\gamma$  соответствует значение коэффициента Пуассона

$$\sigma_p = 0,24,$$

которому, в свою очередь, соответствует безразмерная резонансная частота

$$\bar{\omega}_{\rho 1} = 1,7249.$$

С помощью формулы (18) определяем, что

$$\delta_r = 0,103.$$

Подставляя значение  $\bar{\omega}_{a1}$

$$\bar{\omega}_{a1} = \bar{\omega}_{\rho 1}(1 + \delta_r) = 1,903$$

в формулу (19) для планарного коэффициента электромеханической связи, получим

$$k_p = 0,544.$$

Для определения упругой податливости  $s_{11}^E$  из таблицы соответствующее значение  $F_w$  подставляем в выражение (20):

$$s_{11}^E = 124 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{Н}.$$

Наконец, используя формулу (22) для  $d_{31}$ , получим

$$d_{31} = 215 \cdot 10^{-12} \text{ К/Н}.$$

Отметим, что приведенные в таблице значения  $\bar{\omega}_{\rho 1}, \bar{\omega}_{\rho 3}, F$  и  $k_p$  получены с помощью ЭВМ при  $\bar{a} = a/b = 0,238$ . При  $\bar{a} \rightarrow 0$ , т.е. при совпадении пьезокерамической шайбы в предельном переходе с диском, полученные результаты совпадают с данными, приведенными в соответствующем отраслевом стандарте по пьезокерамическим материалам.

Приведенный пример расчета показывает, что предложенная методика позволяет определить электроупругие константы ПКМ на основе теории планарных колебаний пьезокерамических шайб.

1. *Аллавердиев А.М.* Связанные колебания пьезокерамических дисков при циклических нагружениях. В кн.: «Физические явления в поликристаллических сегнетоэлектриках». Изд. АН СССР, Л., 1984 г.

2. *Берлинкур Д., Керран Д., Жаффе Г.* Пьезокерамические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях // В кн. Физическая акустика // Под ред. У.Мезона. Т. 1. Ч. А. М.: Мир, 1966. С. 204-326

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАРЦИТА В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛИ- МОРФНОГО $\alpha$ - $\beta$ ПЕРЕХОДА МЕТОДАМИ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

*А.Н. Никитин, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, Г.А. Соболев*

## 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  $\alpha$ - $\beta$  превращения (560 – 600°C) и т.п., 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 аномальное для твердого тела поведение при термодинамических условиях  $\alpha$ - $\beta$  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 (В.А. Калинин и др., 1989), которая проявляется в возникновении значительных деформаций под воздействием сравнительно небольших внешних нагрузок. Аномальный рост коэффициента теплового расширения и смена знака коэффициента Пуассона (В.Г. Зубов, М.М. Фирсова, 1962) в температурном интервале полиморфного перехода в поликристаллическом кварце может привести к возникновению концентраторов механических напряжений на фазовых неоднородностях, на границах зерен и т.д. Подобные процессы инициируют микроразрывы в горных породах, которые могут ла-

винообразно нарастать, что приводит к образованию макроразрыва. Авторами (Г.А. Соболев и др., 2001) 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 (Т.И. Иванкина и др., 1993; Т.Д. Шермергор, В.Б. Яковлев, 1998). В работе (А.Н. Никитин, И.К. Архипов, 1992) решена задача о возникновении наведенной анизотропии в первоначально изотропном поликристаллическом кварце благодаря образованию локальных зон микропластичности при  $\alpha$ - $\beta$  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. В ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна) на измерительном комплексе СКАТ-ТКОС (К. Ullemeyer et al., 1998; Т.И. Иванкина и др., 1999, 2001.) были проведены нейтронографические исследования образцов Шокшинского кварцита. Целью было изучение поведения поликристаллического кварца при термодинамических условиях  $\alpha$ - $\beta$  перехода.

По современным представлениями, в тектонически активных областях  $\alpha$ - $\beta$  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, сопровождающиеся их разрушением.

Для уточнения данных, зарегистрированных в опытах с кварцитом, был дополнительно проведен эксперимент с порошком из монокристалльного синтетического кварца по измерению нейтронно-дифракционных спектров в широком интервале температур (20 – 700°C) на дифрактометре ФДВР (В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, 1996).

### Техника и методика эксперимента

Измерительный комплекс СКАТ-ТКОС установлен на пучке 7а пульсирующего реактора ИБР-2. Его основным прибором является текстурный дифрактометр СКАТ, имеющий девятнадцать детекторов, установленных симметрично падающему нейтронному пучку на монтажном кольце диаметра 2м. Дифрактометр установлен на большой времяпролетной базе, составляющей 103.81м, что обеспечивает достаточно высокое разрешение как для текстурных, так и для структурных измерений большинства материалов.

Камера ТКОС (термоуправляемая камера одноосного сжатия) закрепляется на гониометре дифрактометра СКАТ. Автоматизированная система управления позволяет в ходе эксперимента дистанционно изменять и контролировать температуру и одноосное напряжение на образце. Температура измерялась термопарой, для повышения точности показаний термопары проводилась корректировка по положению пиков на спектрах, зарегистрированных с очень высокой точностью при таких же температурах у порошка синтетического кварца на дифрактометре ФДВР. Предельная температура образца в камере на настоящий момент составляет 700°C, гидравлический цилиндр ее рассчитан на внешнее давление до 1000 МПа.

Образец цилиндрической формы, диаметром 16 и высотой 20 мм, изготовленный из Шокшинского кварцита, устанавливался между поршнями камеры ТКОС и подвергался одноосному сжатию величиной 15 МПа. С ростом температуры макроскопическое механическое напряжение возрастало, достигая 27 МПа.

В ходе эксперимента температура повышалась от комнатной до 520°C, затем стабилизировалась 10 минут, после чего в течение одного часа нейтронная дифракция регистрировалась всеми детекторами дифрактометра СКАТ. Подобные циклы измерений повторялись несколько раз с интервалом в 20°C; регистрация спектров производилась при шести значениях температуры: 520, 540, 560, 580, 600 и 620°C, а также в процессе охлаждения образца при температурах 540 и 400°C.

Дифрактометр ФДВР – фурье-дифрактометр высокого разрешения – расположен на пучке 5 реактора ИБР-2. Входящие в конструк-

цию дифрактометра фурье-прерыватель, “укорачивающий” довольно широкую по времени (длительностью 320 мкс) “вспышку” тепловых нейтронов от реактора ИБР-2, и детектор на больших углах рассеяния  $2\theta = 152^\circ$  позволяют достигать разрешения по межплоскостным расстояниям до 0.05%. Используемая на ФДВР печь позволяет исследовать образцы диаметром до 1 см и высотой до 5 см при температурах от комнатной до  $800^\circ\text{C}$ .

Кварцевый порошок, представляющий собой размолотый синтетический монокристаллический кварц, помещался в контейнере в печь. Регистрация дифракционных спектров велась в ходе нагревания образца при температурах 20, 540, 560, 580, 600 и  $620^\circ\text{C}$  в течение одного часа, а также при охлаждении при температуре  $570^\circ\text{C}$  дважды по 30 минут без перерыва.

#### **Определение деформационных характеристик и коэффициентов теплового расширения**

Для индексации спектров использовались теоретически рассчитанные положения дифракционных максимумов  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца. Для определения положения пиков используется закон Вульфа-Брэгга:  $2d \sin\theta = n\lambda$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние в некотором кристаллографическом направлении,  $2\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны падающего на кристалл излучения. Угол рассеяния в конкретном эксперименте определяется расположением детекторной системы. В данной работе источником нейтронов служил пульсирующий реактор ИБР-2, соответственно, наиболее рационально при проведении дифракционного эксперимента было использование так называемой “временноразрешенной дифрактометрии”. При этом возможно вести регистрацию рассеянных нейтронов установленными фиксированно детекторами, так как каждая “вспышка” реактора содержит нейтроны очень большого диапазона длин волн. Регистрируя время, за которое нейтроны преодолевают известное расстояние от замедлителя до детектора (процессы неупругого рассеяния в данной работе не рассматриваются), можно с высокой точностью определить их длину волны, а, следовательно, и межплоскостное расстояние  $d$  системы плоскостей, которой принад-

лежит регистрируемый в данный момент брэгговский рефлекс. Если известны сингония и приблизительные значения параметров элементарной ячейки, то можно определить индексы Миллера этой системы плоскостей. Интенсивность пиков  $I$  определяется структурным фактором. Как и в случае дифракции рентгеновских лучей, в кинематическом приближении  $I$  можно представить в виде произведения падающего потока  $I_0$ , квадрата модуля структурного фактора и фактора Лоренца  $Q_L$ , учитывающего геометрические и поправочные множители:

$$I = I_0 |F|^2 Q_L.$$

Общий вид структурного фактора одинаков для разных типов излучения:

$$F = \sum_j^N b_j \exp(2\pi i \vec{H} \vec{R}_j) \exp(-W_j),$$

где  $\vec{H}$  – вектор обратной решетки кристалла,  $\vec{R}_j$  – радиус-вектор  $j$ -го атома в элементарной ячейке кристалла,  $\exp(-W_j)$  – фактор Дебая-Валлера, учитывающий тепловые колебания атомов; сумма берется по всем  $N$  атомам элементарной ячейки кристалла. Величины  $b_j$  в случае дифракции нейтронов – когерентные длины рассеяния (взаимодействие нейтрона с ядром описывается псевдопотенциалом Ферми). (А.М. Балагуров, 1992; В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, 1996)

На рис. 2 представлен один из экспериментальных спектров кварцита, на котором также видны явно преобладающие по интенсивности пики от алюминия и других материалов, из которых сделаны некоторые детали камеры ТКОС, однако они не перекрывают кварцевые рефлексы. Спектр был зарегистрирован при комнатной температуре, у поликристаллического образца низкотемпературной фазы  $\alpha$ -кварца.

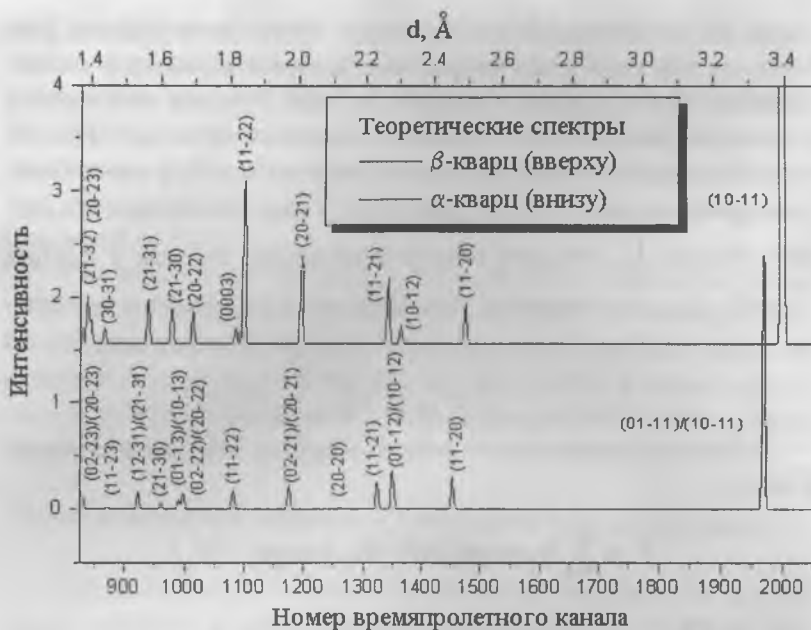


Рис. 1. Теоретические дифракционные спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца (СКАТ).

Влияние температуры в интервале вблизи точки фазового преобразования проявлялось в смещении дифракционных максимумов, а также в изменении их интенсивности и ширины. Процедура определения параметров пиков состояла в следующем. Исходя из предположения, что форма брэгговских максимумов описывается гауссовским распределением, участки спектра, содержащие наиболее интенсивные и неперекрывающиеся рефлексы (между двумя пиками, принадлежащими семейству плоскостей с одинаковыми индексами Миллера  $\alpha$ -фазы и  $\beta$ -фазы, вполне может находиться максимум, относящийся к другому семейству плоскостей  $\alpha$ -кварца) были аппроксимированы с помощью специальных компьютерных программ. Это позволило определить положение центров пиков, соответствующее межплоскостным расстояниям, а также их интенсивность и ширину. На рис. 3 показаны изменения и смещения дифракционного пика 10-11 в зависимости от температуры вблизи точки фазового перехода.

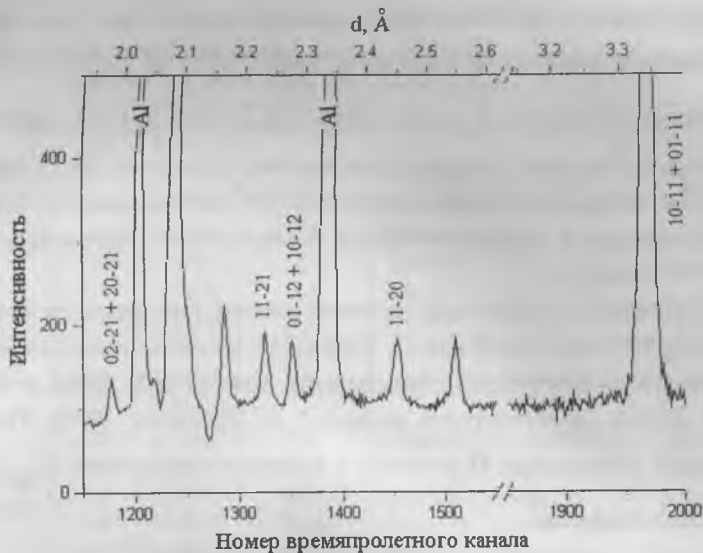


Рис. 2. Экспериментальный дифракционный спектр образца Шокшинского кварцита, находящегося в камере ТКЭС при комнатной температуре.

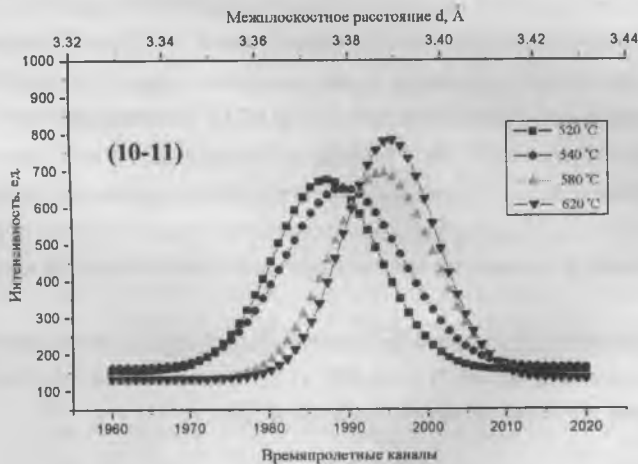


Рис. 3. Положение брэгговского рефлекса 10-11 образца кварцита в зависимости от температуры (данные по детектору А дифрактометра СКАТ).

Деформация кристаллической решетки кварца при изменении температуры приводит к смещению пика  $\Delta d = d(T_2) - d(T_1)$ . Относительная величина смещения  $\bar{a} = d(T_2)/d(T_1) - 1$ , соответствующего некоторой кристаллографической плоскости (hkl), характеризуют микроскопическую относительную деформацию кристаллической решетки в среднем в образце в направлении, перпендикулярном этой плоскости.

Важной характеристикой тепловых свойств твердого тела является тензор теплового расширения. Знание его дает возможность вычислить параметр Грюнайзена, теплоемкость, температуру Дебая и некоторые другие характеристики кварца (С.И. Новикова, 1974). Тензор теплового расширения  $\alpha_{ij}$  связан с тензором деформации  $\epsilon_{ij}$  простым соотношением

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T.$$

Определив абсолютные  $\Delta d$  и относительные  $\epsilon$  деформации кристаллической решетки кварцита из нейтронного эксперимента, в работе были вычислены значения коэффициентов теплового расширения поликристаллического кварца  $\alpha$  для различных кристаллографических направлений: (10-11), (10-10), (11-20), (11-21). Полученные результаты приведены в таблице 1 ( $\delta d$  – ошибка в определении межплоскостного расстояния). Данные по межплоскостным расстояниям при комнатной температуре (20°C) получены из теоретических расчетов, основанных на сведениях о симметрии кристаллической решетки кварца и ее параметрах.

В таблице 2 приведены аналогичные данные для кристаллографических направлений (10-11), (11-20), (11-21) по результатам измерений кварцевого порошка на дифрактометре ФДВР.

Таблица 1

Результаты измерений деформационных характеристик и коэффициента  
теплового расширения Шокшинского кварцита (СКАТ)

(hkl)	T, °C	d, Å	$\delta d, \text{Å}, *10^4$	$\Delta d, \text{Å}$	$\epsilon$	$\alpha, \text{K}^{-1}, *10^5$
(10-11) нагрев	20	3.34100				
	520	3.37508	2.6	0.03408	0.0102005	1.85464
	540	3.37867	3.2	0.00359	0.0010637	5.31839
	560	3.38359	3.4	0.00492	0.0014562	7.28097
	580	3.38711	2.4	0.00352	0.0010403	5.20158
	600	3.38838	2.5	0.00127	0.0003750	1.87475
(10-11) охлаж.	620	3.38898	2.2	0.00060	0.0001771	0.88538
	540	3.37554	6.5	0.01344	0.0039816	4.97698
(10-10) охлаж.	400	3.35961	6.5	0.01593	0.0047416	3.38687
	20	4.25220				
(10-10) нагрев	520	4.31384	37.5	0.06164	0.0144960	2.63564
	540	4.31921	32.7	0.00537	0.0012448	6.22415
	560	4.32675	28.3	0.00754	0.0017457	8.72845
	580	4.32601	19.8	-0.00074	-0.0001710	-0.85515
	600	4.32612	12.4	0.00011	0.0000254	0.12714
	620	4.32702	14.8	0.00090	0.0002080	1.04019
(10-10) охлаж.	540	4.31412	37.1	0.01290	0.0029902	3.73773
	400	4.27956	11.0	0.03456	0.0080756	5.76828
(11-20) нагрев	20	2.45500				
	520	2.48226	6.6	0.02726	0.0111039	2.01889
	540	2.48509	13.9	0.00283	0.0011401	5.70045
	560	2.48870	31.3	0.00361	0.0014527	7.26332
	580	2.49456	22.6	0.00586	0.0023546	11.77321
	600	2.49497	12.8	0.00041	0.0001644	0.82179
(11-20) охлаж.	620	2.49431	35.7	-0.00066	-0.0002645	-1.32266
	540	2.48270	11.0	0.01161	0.0046764	5.84545
(11-20) охлаж.	400	2.47145	7.9	0.01125	0.0045520	3.25142
	20	2.23490				
(11-21) нагрев	520	2.25817	5.6	0.02327	0.0104121	1.89311
	540	2.26043	7.8	0.00226	0.0010008	5.00405
	560	2.26380	8.9	0.00337	0.0014909	7.45433
	580	2.26951	6.1	0.00571	0.0025223	12.61154
	600	2.26982	5.1	0.00031	0.0001366	0.68297
	620	2.27036	4.7	0.00054	0.0002379	1.18952
(11-21) охлаж.	540	2.25929	7.9	0.01107	0.0048977	6.12471
	400	2.24940	4.8	0.00989	0.0043967	3.14052

Таблица 2

Результаты измерений деформационных характеристик и коэффициента теплового расширения порошка синтетического кварца (ФДВР)

(hkl)	T, °C	d, Å	$\delta d, \text{Å}, *10^5$	$\Delta d, \text{Å}$	$\epsilon$	$\alpha, \text{K}^{-1}, *10^5$
(10-11) нагрев	20	3.34411	5.5			
	540	3.37893	5.0	0.03482	0.0104123	2.00237
	560	3.38314	4.7	0.00421	0.0012460	6.22978
	580	3.39212	4.7	0.00898	0.0026543	13.27169
	600	3.39244	6.0	0.00032	0.0000943	0.47168
	620	3.39231	5.3	-0.00013	-0.0000383	-0.19160
(10-11) охлаж.	570	3.39143	7.6	0.00088	0.0002595	0.51896
	570(2)	3.39168	6.9			
(11-20) нагрев	20	2.45717	3.4			
	540	2.48778	6.1	0.03061	0.0124574	2.39566
	560	2.49158	9.1	0.00380	0.0015275	7.63733
	580	2.49926	12.9	0.00768	0.0030824	15.41191
	600	2.49949	17.3	0.00023	0.0000920	0.46014
	620	2.49965	17.0	0.00016	0.0000640	0.32007
(11-20) охлаж.	570	2.49880	18.2	0.00085	0.0003402	0.68033
	570(2)	2.49925	17.8			
(11-21) нагрев	20	2.23697				
	540	2.26277	5.6	0.02580	0.0115335	2.21797
	560	2.26580	7.8	0.00303	0.0013391	6.69533
	580	2.27253	8.9	0.00673	0.0029703	14.85127
	600	2.27258	6.1	0.00005	0.0000022	0.11001
	620	2.27300	5.1	0.00042	0.0000185	0.92406
(11-21) охлаж.	570	2.27217	7.4	0.00083	0.0003653	0.73058
	570(2)	2.27204	7.6			

На рисунках 4-6 для сравнения приведены зависимости межплоскостных расстояний, полученных на дифрактометрах ФДВР (кварцевый порошок), СКАТ (поликристаллический кварц, подвергающийся внешнему одноосному сжатию), а также данные для монокристаллического кварца (К. Kihara, 1990), от температуры.

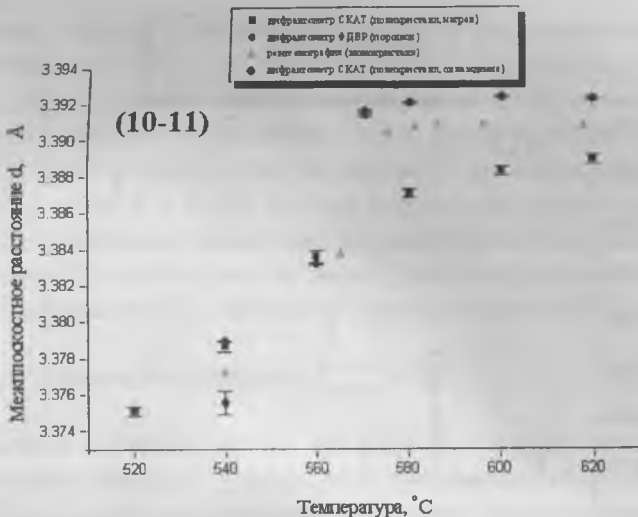


Рис. 4. Температурная зависимость межплоскостного расстояния вдоль направления (10-11) в кварце.

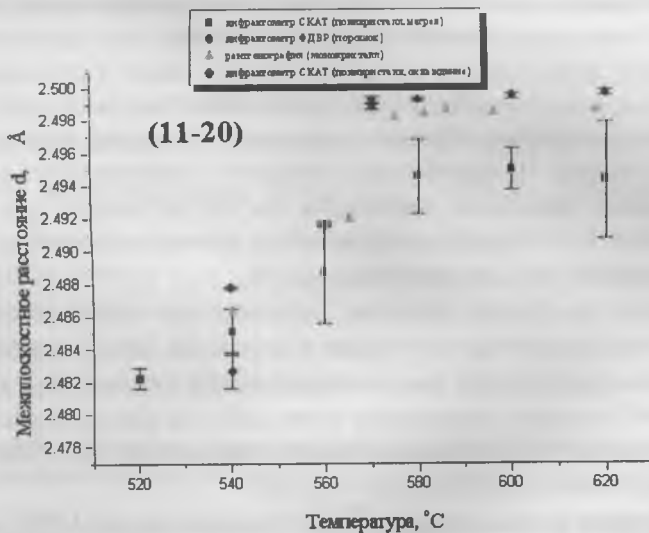


Рис. 5. Температурная зависимость межплоскостного расстояния вдоль направления (11-20) в кварце.

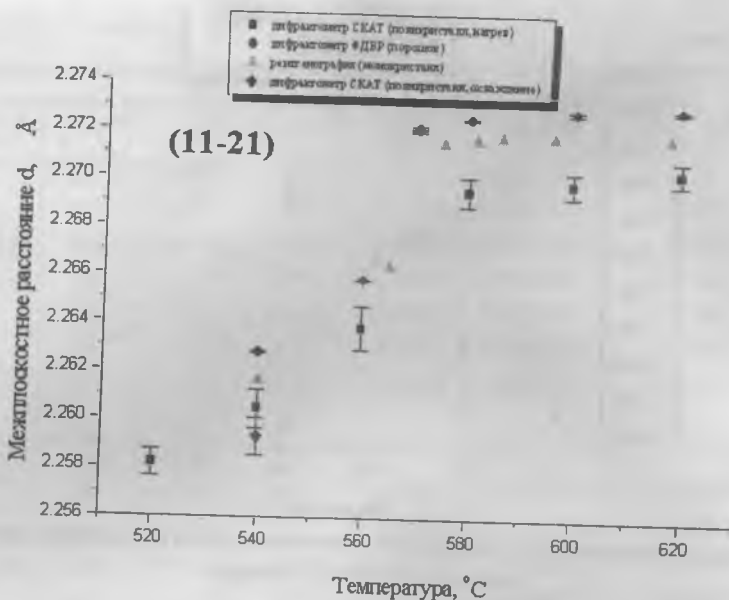


Рис. 6. Температурная зависимость межплоскостного расстояния вдоль направления (11-21) в кварце.

### Обсуждение результатов

Анализ экспериментальных результатов позволил выявить следующие факты. 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 (для всех кристаллографических направлений), а коэффициенты теплового расширения очень малы как для поликристаллического кварца, испытывающего внешнее напряжение, так и для находящегося в свободном состоянии порошка.

До точки фазового перехода, при температурах 540-573°C, значения межплоскостных расстояний в разных кристаллографических на-

правлениях в одноосно нагруженном образце Шокшинского кварцита и в порошке синтетического кварца отличаются 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  $\beta$ -фазе разница в значениях межплоскостных расстояний существенно возрастает, достигая теретически рассчитанных значений. В соответствии с моделью Гринвуда-Джонсона, относительная деформация при процессах трансформационной сверхпла-

стичности определяется формулой  $\epsilon_{\text{св.пл.}} = R \left( \frac{\Delta V}{V} \right) \frac{\sigma}{I}$ , где  $\frac{\Delta V}{V}$  -

относительное изменение объема при фазовом переходе (для кварца оно составляет 0.86% (А.Г. Смагин, М.И. Ярославский, 1970)),  $I$  - предел текучести (для  $\alpha$ -кварца при температуре 550 °С он имеет значение 100 МПа (А.В. Шубников, 1975)),  $R$  - коэффициент, близкий к единице. Учитывая, что приложенное макроскопическое напряжение при температуре фазового перехода составляло 26 МПа (предполагаем, что оно достаточно для наблюдения эффекта трансформационной сверхпластичности), а также то, что при этом коэффициенты Пуассона кварца имеют значения  $-0.4 \dots -0.6$ , получаем оценку относительной деформации, вызванной трансформационной сверхпластичностью в

поликристаллическом кварце  $\epsilon_{\text{св.пл.}} \approx (0.9 \dots 2.2) \cdot 10^{-3}$ . В

табл. 3 приведены значения относительных деформаций, испытанных образцом кварцита в ходе фазового перехода, по сравнению с ненагруженным кварцевым порошком (значения даны при температуре 620°С, при которой образец уже полностью представлял собой  $\beta$ -кварц).

Таблица 3

Значения относительных деформаций, испытанных образцом кварцита в ходе фазового перехода, по сравнению с ненагруженным кварцевым порошком

(hkil)	(10-11)	(11-20)	(11-21)
$\epsilon, * 10^{-3}$	0.98	2.14	1.16

Как следует из табл. 3, значения относительных деформаций падают в расчетный интервал для  $\epsilon_{\text{св.пл.}}$ . Однако после обратного перехода из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу разность значений межплоскостных расстояний в поликристаллическом кварце и порошке практически не изменяется, и этот факт не находится в согласии с теорией трансформационной сверхпластичности. То, что “дополнительная” пластическая деформация при превращении  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц не была наблюдаена, может являться следствием недостаточной точности измерений, или же неких процессов в кварците, например, изменения текстуры поликристалла, что требует дополнительного изучения.

1. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия. // УФН. 1996. Т. 166. №9. С. 955-985.
2. Балагуров А.М. Современная структурная нейтронография на импульсных источниках нейтронов. // ФЭЧАЯ. 1992. Т. 23. Вып. 4. С. 1088-1143.
3. Зубов В.Г., Фирсова М.М. Об особенностях упругого поведения кварца в области  $\alpha$ - $\beta$  перехода. // Кристаллография. 1962. Т. 7. Вып. 3. С. 469-471.
4. Иванкина Т.И. и др. Влияние текстурных переходов внутри включения на напряженное состояние упругой среды. // Физика Земли. 1993. №6. С. 95-103.
5. 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.
6. 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.
7. Калинин В.А., Родкин М.В., Томашевская И.С. Геодинамические эффекты физико-химических превращений в твердой среде. – М.: Наука, 1989.
8. Никитин А.Н., Архипов И.К. Моделирование текстурообразования в кварцосодержащих породах при температуре фазового перехода. // Физика Земли. 1992. №12. С. 29-40.
9. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974.
10. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. – М.: Энергия, 1970.

11. *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.

12. *Шермергор Т.Д., Яковлев В.Б.* Концентрация напряжений на поверхности полости в текстурированной геофизической среде. // *Физика Земли*. 1998. №1. С. 81-89.

13. *Шубников А.В.* Избранные труды по кристаллографии. О пластичности кварца. // М.: Наука, 1975.

14. *Kihara K.* An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. // *European Journal of Mineralogy*. 1990. 2. P. 63-77.

15. *Ullemeyer K., Spalhoff P., Heinitz J. et al.* The SKAT texture diffractometer at the pulsed reactor IBR-2 at Dubna: experimental layout and first measurements. // *Nuclear instruments & methods in physics research. Section A*. 1998. 412. P. 80-88.

# ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ , ДОПИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn В ОКИСЛЕНИИ И ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ

*А.Н. Пушкин, А.А. Лушов, О.К. Гулиш, А.А. Беззубов,  
В.К. Генчель, О.В. Болталина, А.П. Руденко, А.И. Болталин,  
Т.Ю. Глазунова, А.И. Медовой*

В работах [1,2] было показано, что окисление фуллера  $C_{60}$  молекулярным кислородом при  $520^{\circ}\text{C}$  представляет собой процесс окислительного гидрато-диспропорционирования  $C_{60}$  с образованием диоксида углерода и водород (кислород) содержащих продуктов его фрагментации, таких как нафталин, метилнафталин, капроновая кислота, бензофенон и др. Причем, описанный процесс протекает параллельно с основным процессом глубокого окисления до  $\text{CO}_2$  и составляет 1/2000 часть от суммарной конверсии фуллера. Было выявлено также, что в тех же условиях и активирующая (NaOH) и пассивирующая ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) добавки предотвращают образование (накопление) полу-продуктов окислительной фрагментации  $C_{60}$ .

Кроме того, в работе [3] было установлено, что при 7 ГПа,  $900^{\circ}\text{C}$  и 15 мин. выдержке кристаллический фуллерен  $C_{60}$ , предварительно модифицированный при  $100^{\circ}\text{C}$  и атм. давлении в  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  подвергается окислительному гидрато-диспропорционированию с образованием карбоновых кислот  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{16}$  и углеводов  $\text{C}_{21}$ - $\text{C}_{28}$  и гидрато-диспропорционированию с образованием углеводов  $\text{C}_{21}$ - $\text{C}_{28}$  соответственно. Параллельно с этим процессом исчезает кристаллическая фаза фуллера и образуется фаза графита; в случае модифицирования  $C_{60}$  водородом - алмазная фаза.

Учитывая, что соединения таких переходных металлов, как Cr, Mn, Fe и др. активны в окислении графита и алмаза, а также проявляют положительное действие при синтезе алмаза, представляло интерес выявить их влияние на окислительное гидрато-диспропорциони-

рование молекулы  $C_{60}$  при атмосферном давлении и  $500^{\circ}C$ , а также на фазовое превращение молекулы  $C_{60}$  в условиях сверхвысоких давлений и температур.

### Объекты исследования

Исходным объектом исследований являлся фуллерен  $C_{60}$ , полученный методом испарения графита контактной дугой в атмосфере гелия при 50-200 торр и извлеченный толуолом в аппарате Сокслета. Чистота образца составляла 99.9%.

### Изучение кинетики окисления в импульсном режиме

Перед опытами по окислению образцы фуллерена  $C_{60}$  были допированы соединениями Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. Соотношение Me/C в образцах соответствовало  $\sim 0,02$ .

Опыты по окислению проводили в проточной микроустановке в импульсном режиме. Установка собрана на базе хроматографа "CHROM 5".

Температура ячейки кварцевого реактора, в котором находился образец фуллерена, контролировалась термопарой с точностью  $\pm 5^{\circ}C$ .

Опыты по окислению проводили в кварцевом реакторе. В качестве окислителя был использован молекулярный кислород, содержащий микроколичества воды. Реакцию проводили при нулевом порядке по кислороду, величина импульса  $O_2$  составляла  $\sim 0.9$  мл.

Скорость окисления определяли хроматографически по количеству выделившегося  $CO_2$ . Ошибка измерения не превышала 10%.

Условия хроматографирования:

- две колонки: первая ( $l=3m$ ,  $d=3.5mm$ ,  $T_{кол}=60^{\circ}C$ ) с порпаком Q; вторая - колонка сравнения;

- газ-носитель - гелий; скорость потока ( $V_{газ-нос.}$ ) составляла 18.0 мл/мин.;

- детектор - катарометр; ток детектора  $I_{дет.}=60mA$ ; температура детектора  $T_{дет.}=130^{\circ}C$ ; температура испарителя  $T_{исп.}=90^{\circ}C$ .

Помимо этого проводили идентификацию продуктов окисления на колонке с молекулярными ситами  $5\text{\AA}$ , в частности идентифицировали CO. Учитывая, что соотношение  $CO_2/CO$  соответствовало 100/1,

обработку кинетических данных проводили только по  $\text{CO}_2$ .

Окисление образцов изучали в интервале температур 400-500°C.

Скорость окисления  $W$  рассчитывалась, исходя из объема выделяющегося диоксида углерода  $V(\text{CO}_2)$  с учетом удельной поверхности образца  $S_{\text{уд}}$  и времени контактирования образца с окислителем  $\tau$ :

$$W = V(\text{CO}_2)/(mS_{\text{уд}}\tau),$$

где  $\tau = \pi r^2 h / V_{\text{газ.-нос}}$ ;  $r$  - внутренний диаметр реактора 1.7 мм,  $h$  - высота слоя фуллерена в реакторе. Навеска образца составляла 10-15 мг. Время контактирования составляло 0.1 сек.  $S_{\text{уд}}$   $\text{C}_{60}$  составляло  $3.2\text{ м}^2/\text{г}$ .

Полученные результаты представлены на рисунках 1-7.

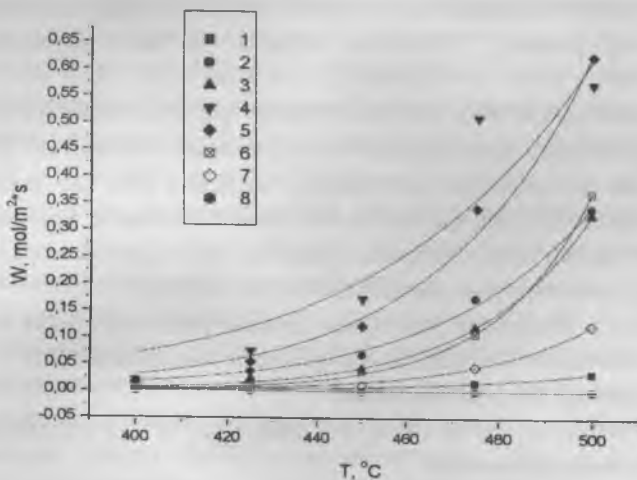


Рис. 1. Окисление фуллерена  $\text{C}_{60}$  кислородом:

1 - исходный  $\text{C}_{60}$ ; 2-8 - исходный фуллерен  $\text{C}_{60}$ , содержащий соединения переходных металлов: 2 -  $\text{Co}^{2+}$ ; 3 -  $\text{Cr}^{3+}$ ; 4 -  $\text{Cu}^{2+}$ ; 5 -  $\text{Fe}^{3+}$ ; 6 -  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ; 7 -  $\text{Ni}^{2+}$ ; 8 -  $\text{Zn}^{2+}$ .

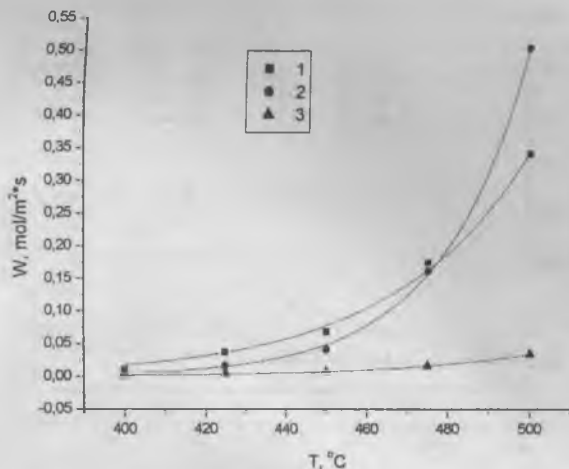


Рис. 2. Окисление фуллерена C60 кислородом в присутствии Co и Zn: 1 – содержащий Co; 2 – содержащий Co и Zn; 3 – исходный фуллерен C60.

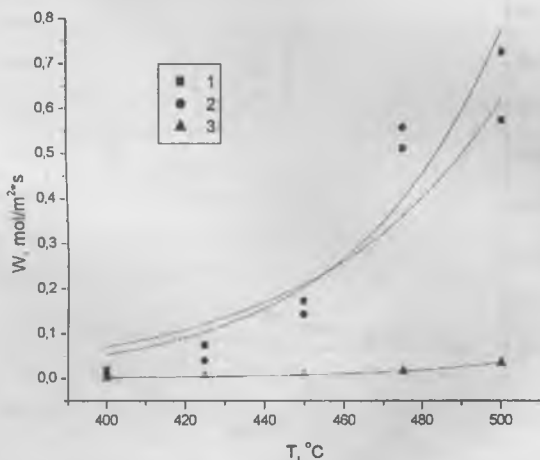


Рис. 3. Окисление фуллерена C60 кислородом в присутствии Cu и Zn: 1 – содержащий Cu; 2 – содержащий Cu и Zn; 3 – исходный фуллерен C60

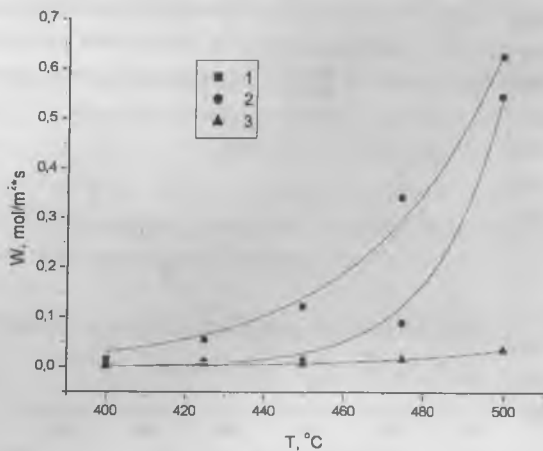


Рис. 4. Окисление фуллерена С60 кислородом в присутствии Fe и Zn: 1 – содержащий Fe; 2 – содержащий Fe и Zn; 3 – исходный фуллерен С60

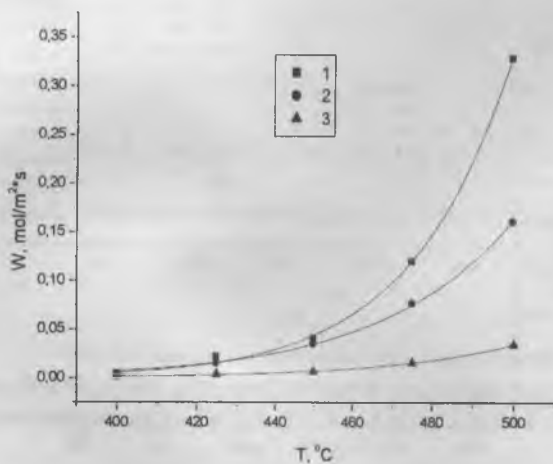


Рис. 5. Окисление фуллерена С60 кислородом в присутствии Cr и Zn: 1 – содержащий Cr; 2 – содержащий Cr и Zn; 3 – исходный фуллерен С60

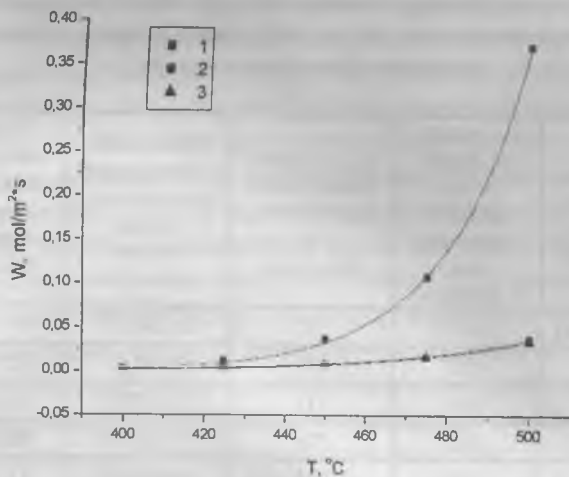


Рис. 6. Окисление фуллерена C<sub>60</sub> кислородом в присутствии Mn и Zn: 1 – содержащий Mn; 2 – содержащий Mn и Zn; 3 – исходный фуллерен C<sub>60</sub>

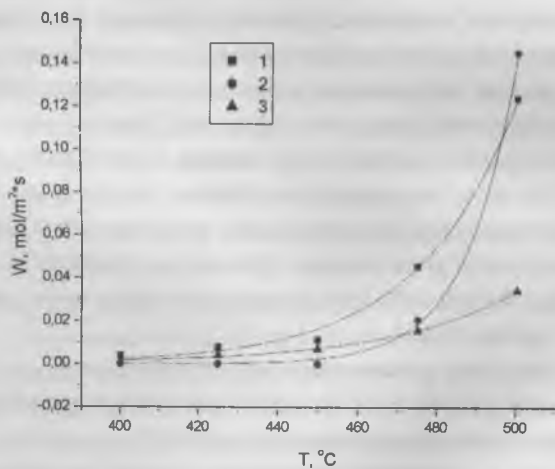


Рис. 7. Окисление фуллерена C<sub>60</sub> кислородом в присутствии Ni и Zn: 1 – содержащий Ni; 2 – содержащий Ni и Zn; 3 – исходный фуллерен C<sub>60</sub>

Таблица 1

Значение кажущихся энергий активации и предэкспоненциальные множители процесса окисления фуллерена  $C_{60}$  кислородом с добавками соединений переходных металлов.

$C_{60}$ содержащий соединения переходных металлов	$E_{\text{акт}}$ в случае индивидуального присутствия, КДж/моль	$E_{\text{акт}}$ в случае совместного присутствия с Zn, КДж/моль	Предэкспоненциальный множитель в случае индивидуального	Предэкспоненциальный множитель в случае совместного присутствия с Zn
$C_{60}$ (исходный)	137	-	$66,19 \cdot 10^9$	-
Cr	172	171	$22,76 \cdot 10^{10}$	$72,87 \cdot 10^9$
Mn	207	118	$33,95 \cdot 10^{12}$	$36,64 \cdot 10^5$
Fe	160	228	$57,21 \cdot 10^9$	$90,86 \cdot 10^{13}$
Co	149	231	$48,00 \cdot 10^8$	$23,28 \cdot 10^{14}$
Ni	149	-	$11,44 \cdot 10^8$	-
Cu	152	193	$16,44 \cdot 10^9$	$11,70 \cdot 10^{12}$

Как следует из полученных данных, удельная (на единицу поверхности) скорость окисления фуллерена  $C_{60}$  молекулярным кислородом сильно зависит от природы переходного металла. Добавка всех изученных соединений, исключая цинк, приводит к значительному увеличению скорости окисления фуллерена в изученном интервале температур. То есть, изученные соединения переходных металлов, кроме цинка, проявляют положительное каталитическое действие в процессе окисления  $C_{60}$  кислородом. Причем, соединения Fe и Cu (см. кривые 4, 5 рис. 1) при  $500^\circ\text{C}$  проявляют активность выше, чем Ni, Cr, Mn и Co (см. кривые 2, 3, 6, 7 рис. 1).

Особое внимание следует обратить на поведение  $C_{60}$  в присутствии Zn (кривая 8, рис. 1). Если исходный (немодифицированный) фуллерен начинает окисляться при температуре  $400^\circ\text{C}$  и с ростом температуры его скорость окисления значительно растет, то наличие Zn на поверхности фуллерена, как видно из рис. 1, полностью пассивирует окисление  $C_{60}$  вплоть до  $500^\circ\text{C}$ . Причем в паре с Fe и Cr (Рис. 4, 5) на-

блюдается незначительное влияние пассивирующего действия Zn, тогда как в паре с Mn (Рис. 6), Zn полностью подавляет его каталитическую активность. В паре же с Ni (Рис. 7) его влияние амбивалентно, и в зависимости от температуры меняется. В случаях же Co и Cu (Рис. 2, 3) Zn инертен и совсем не влияет на их каталитическую активность.

Известно, что окисление полиуглеродных молекул идет через образование различных кислородсодержащих функциональных групп, таких, как  $>C-OH$ ,  $>C-COOH$ ,  $>C=O$  и др., которые разлагаются с образованием CO и  $CO_2$ . Образующиеся вследствие этого дефекты полиуглеродной сетки  $C_{60}$  облегчают хемосорбцию  $O_2$  и дальнейшую деструкцию молекулы фуллерена. Можно предположить, что насыщение углеродной поверхности  $C_{60}$  кислородом и, как следствие, образование поверхностных кислородсодержащих функциональных групп являются определяющей стадией окисления полиуглеродов. В связи с этим, положительное каталитическое действие изученных соединений переходных металлов при окислении  $C_{60}$  кислородом может быть связано с их повышенной способностью (подобно действию KOH при окислении графита [4]) облегчать образование различных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности  $C_{60}$ . Поэтому, исходя из ряда каталитической активности:  $Fe > Cu > Mn > Cr > Co > Ni > C_{60} > Zn$  можно предположить, что исходные модификаторы или их оксиды в случае Cu промотируют образование поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Активность же оксидов Ni, Cr в образовании поверхностных групп, видимо, значительно ниже. Действительно, авторы [5] методом ИК (DRIFT)-спектроскопии показали повышенную каталитическую активность оксидов Cr и Cu в образовании поверхностных кислородсодержащих функциональных групп на саже. В то же время,  $Fe_2O_3$  и  $Co_3O_4$  же совсем не увеличивали образование поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. Высокая каталитическая активность  $Co_3O_4$  в окислении стеклографита, в [5], объяснялась через окислительно-восстановительный механизм, тогда как механизм с участием Cr и Cu давался как распад поверхностных кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, определяющими факторами различной каталити-

ческой активности соединений переходных металлов в окислении  $C_{60}$  молекулярным кислородом может быть как их разная способность к насыщению поверхности  $C_{60}$  кислородсодержащими функциональными группами, так и их собственное окисляющее действие.

### Анализ образцов фуллерена $C_{60}$ методом РФЭС

Для изучения химического состояния поверхности модифицированных образцов  $C_{60}$  после окисления был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. Использовалось рентгеновское излучение алюминиевого анода ( $Al_K = 1486.6$  эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и эмиссии 20 мА. Обзорные спектры снимались в диапазоне энергий связи  $E_{св.}$  от 1000 до 0 эВ. Для определения постоянных значений  $E_{св.}$  и количественных соотношений между элементами наиболее интенсивных фотоэлектронных линий были обработаны на компьютере.

Таблица 2

Результаты РФЭС-исследования поверхности фуллерена  $C_{60}$ , допированного  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и окисленного  $O_2$  при  $500^\circ C$

Допирующий агент	$E_{св.}$ фотоэлектронных линий, эВ				Атомные соотношения элементов	
	C1s	O1s	Cr2p <sup>3/2</sup>	Mn2p <sup>3/2</sup>	Cr/C	Mn/C
$Cr^{3+}$	285.0	532.8	577.1		0.03	
	289.2		574.9			
$Mn^{2+}$	285.0	533.8		641.2		0.02
	289.2					

Исходя из данных таблицы 2 можно отметить незначительные отличия в концентрациях хрома и марганца на поверхности фуллерена  $C_{60}$  в условиях окисления, а также заметное влияние процесса окисления на химическое состояние атомов углерода, о чем могут свидетельствовать изменения формы линии C1S электрона. После окисления в C1S линии, как видно из табл. 2, появляется плечо с высокоэнергети-

ческой стороны от главного пика (285.0 эВ) на расстоянии около 4.2 эВ, что указывает на образование химической связи С-О, которую можно интерпретировать как наличие образовавшихся на поверхности фуллерена кислородсодержащих функциональных групп, а также окиси фуллерена.

### **Анализ образцов фуллерена C<sub>60</sub> методом хромато-масс-спектрскопии**

Как было упомянуто, реакция окисления C<sub>60</sub> молекулярным O<sub>2</sub> в присутствии следов H<sub>2</sub>O, может быть представлена как процесс окислительного гидрато-диспропорционирования молекулы C<sub>60</sub> на диоксид углерода и водород (кислород) содержащие продукты её фрагментации. С целью изучения состава этих продуктов был применён метод хромато-масс-спектрскопии.

Хлороформные вытяжки тяжелых полупродуктов из взятых образцов подвергали хромато-масс-спектральному анализу на газовом хроматографе фирмы "Хьюлет-Паккард" модель 5890 с масс-селективным детектором HP 5972 и колонкой SPB-1 (диметилполисилоксан, кварцевая капиллярная колонка длиной 30м с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки 1 мкм).

Условия анализа: температура испарителя 220°C, температура интерфейса 280°C, температура колонки 55°C в течение 2 мин., затем нагрев со скоростью 5°C/мин. до 180°C, затем нагрев со скоростью 10°C/мин. до температуры 270°C и, наконец, 20 мин. при температуре 270°C.

Масс-спектры органических соединений, снятые в режиме электронного удара получали при следующих параметрах: энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура масс-селективного детектора 172°C; диапазон сканирования масс 45-550 m/z; число сканирований в секунду 1-2; число выборок 2; напряжение на электронном умножителе 1635 В; ток эмиссии 50 мкА.

Идентификацию органических соединений проводили с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS-54 компьютера.

Таблица 3

Содержание органических веществ, идентифицированных методом хромато-масс-спектрометрии в образцах фуллерена C<sub>60</sub>

Идентифицированные органические вещества:	Содержание органических веществ в образцах, мкг/г.				
	C <sub>60</sub> (ис.)	C <sub>60</sub> (ок.)	Mn	Cr	Cu
Толуол	0.09	0.04	12.80	92.20	38.70
Этилбензол	-	-	-	1.00	0.51
Бензальдегид	-	-	-	0.92	-
1-этил-2-метилбензол	0.04	-	0.18	1.27	0.45
Гексановая кислота	-	0.07	-	-	-
<i>n</i> -декан	-	-	0.16	0.74	0.27
<i>n</i> -ундекан	-	-	0.15	0.53	0.17
Нафталин	-	0.11	-	0.50	0.20
6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол	-	0.18	-	-	-
2-феноксизтанол	-	0.38	0.54	-	-
<i>n</i> -додекане	-	0.10	-	0.54	0.19
1-метилнафталин	-	0.15	-	-	-
<i>n</i> -тридекане	-	-	0.10	0.38	0.08
1,1'-бифенил	-	-	-	0.34	0.08
<i>n</i> -тетрадекан	-	-	-	4.28	0.08
<i>n</i> -пентадекан	-	-	1.06	2.05	0.60
<i>n</i> -гексадекан	-	-	1.35	3.78	0.37
<i>n</i> -гептадекан	-	-	1.44	5.79	0.55
<i>n</i> -октадекан	-	-	-	4.77	0.24
Бензофенон	-	0.31	-	-	-
<i>n</i> -нонадекан	-	-	-	9.45	0.54
<i>n</i> -козан	-	-	-	9.51	0.34
Изопропил гексадеканоат	-	-	-	18.37	0.91
<i>n</i> -докозан	-	-	2.00	16.60	1.05
<i>n</i> -трикозан	-	-	3.59	19.50	1.60
<i>n</i> -тетракозан	-	-	5.19	25.6	1.65
<i>n</i> -пентакозан	-	-	5.13	26.20	1.65
<i>n</i> -гексакозан	-	-	5.53	29.00	1.18
<i>n</i> -гептакозан	-	-	3.63	21.60	1.41
<i>n</i> -октакозан	-	-	-	14.90	0.61

$C_{60}$ (ис.) – исходный фуллерен  $C_{60}$ ;

$C_{60}$ (ок.) – исходный фуллерен  $C_{60}$ , окисленный кислородом при  $500^{\circ}C$ ;

Mn – фуллерен  $C_{60}$ , допированный соединениями Mn и окисленный кислородом при  $500^{\circ}C$ ;

Cr – фуллерен  $C_{60}$ , допированный соединениями Cr и окисленный кислородом при  $500^{\circ}C$ ;

Cu – фуллерен  $C_{60}$ , допированный соединениями Cu и окисленный кислородом при  $500^{\circ}C$ .

Образование идентифицированных продуктов, как видно из таблицы, зависит от природы допирующего элемента. Если при окисление исходного фуллерена образуются гексановая кислота, нафталин, 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол, 2-феноксизтанол, *n*-додекане, 1-метилнафтали и бензофенон, то добавление соединений переходных металлов значительно увеличивает набор образующихся органических продуктов.

#### Изучение фазовых превращений $C_{60}$ при повышенных P, T параметрах

Для исследования в этих условиях были взяты образцы кристаллического фуллерена  $C_{60}$ , допированного соединениями  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .

Каждый образец помещали в Ta-ампулу камеры типа “тороид” установки для опытов при сверхвысоком давлении (СВД) и высокой температуре[6], и по существующей методике проводили опыты. Использование Ta-ампулы позволяло существенно уменьшить проникновение в испытуемый образец посторонних примесей из стенок камеры. Давление и температуру определяли по предварительно построенным калибровочным графикам, данные для которых получали при комнатной температуре (по давлению) и при различных давлениях (по температуре).

Исследуемые образцы выдерживались при температуре  $500^{\circ}C$  и давлении 4ГПа в течение 15 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выдержанных в указанных условиях образцов  $C_{60}$  проводили на дифрактометрах “Дрон-2.0” с автоматическим управлением и URD-6 с использованием излучения  $CuK_{\alpha}$  и

Ni-фильтра. Сила тока была равна 30 мА, а ускоряющее напряжение 30 кВ. Снятие дифрактограмм с целью получения (hkl)-рефлексов проводили в сканирующем режиме со скоростью 2град/мин в интервале углов скольжения 20°-100° (2 $\theta$ ). Результаты РФА представлены в табл. 4.

Таблица 4

Данные рентгенофазового анализа образцов фуллерена C<sub>60</sub>, допированного соединениями переходных металлов, после выдержки в условиях сверхвысоких давлений и температур (4ГПа, 500°С, 15 мин.).

Образец C <sub>60</sub> содержащий:	Параметры элементарной ячейки, Å		
	Орторомбический	Гексагональный	Тетрагональный
Cr <sup>3+</sup>	a = 9,30(4) b = 9,78(4) c = 14,17(6)	a = 9,28(2) c = 24,9(1)	-
Mn <sup>2+</sup>	a = 9,39(4) b = 9,79(2) c = 14,03(8)	a = 9,30(2) c = 24,56(7)	a = 9,07(8) c = 9,15(6)
Fe <sup>3+</sup>	a = 9,15(2) b = 9,7(1) c = 13,88(6)	a = 9,15(1) c = 24,14(7)	-
Co <sup>2+</sup>	a = 9,33(4) b = 9,83(8) c = 14,34(2)	a = 9,30(2) c = 24,8(2)	-
Zn <sup>2+</sup>	-	-	-

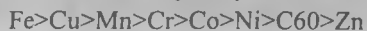
Все полученные образцы (за исключением Zn<sup>2+</sup>), как видно из таблицы 4, содержали смесь гексагональной и орторомбической фаз полимеров C<sub>60</sub>. Для соединений Co, Cr, Mn и Fe гексагональная фаза была основной. В случае Mn также образуется и тетрагональная фаза полимера.

Допирование C<sub>60</sub> цинком не приводит к образованию полифуллеренов. В этом случае обнаруживается, только образование фазы графита с интеркалированным Zn.

Таким образом:

1. Показано влияние соединений переходных металлов на окис-

ление  $C_{60}$  влажным кислородом в интервале температур 400-500°C; на основании чего получен ряд их каталитической активности:



(Цинк в изученном процессе проявил отрицательную каталитическую активность).

Цинк полностью подавляет каталитическую активность Mn и частично Cr, Fe и Ni при их совместном присутствии (Zn-Cr, Zn-Mn, Zn-Ni и Zn-Fe) в окислении  $C_{60}$ . Присутствие Zn в паре Zn-Cu, Zn-Co практически не снижает активность Co и Cu.

2. С помощью РФЭС изучено химическое состояние поверхности фуллерена  $C_{60}$  в условиях его окисления молекулярным кислородом в присутствии соединений Cr и Mn. Установлено образование  $Cr_2O_3$ , MnO и  $MnO_2$ , а также химической связи C-O.

3. Образование продуктов фрагментации фуллерена  $C_{60}$  происходит параллельно с процессом его глубокого окисления до  $CO_2$  и составляет примерно 1/2000 т полной конверсии. Характер фрагментации молекулы зависит от допирующего агента.

4. При выдержке  $C_{60}$  допированного соединениями переходных металлов при 4 ГПа, 500°C в течение 15 мин., методом РФА обнаружены полимерные фазы фуллерена  $C_{60}$ . В случае Co, Cr и Fe выявлено наличие орторомбической и гексагональной фаз. В случае Mn, помимо этих фаз, образуется еще и тетрагональная фаза. При введение Zn в систему с фуллереном  $C_{60}$  не приводит к образованию полифуллеренов.

1. Пушкин А.Н., Зенин Н.Н., Кузнецова О.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №9. С.1577.

2. Зенин Н.Н., Пушкин А.Н., Руденко А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №12. С.2142.

3. Пушкин А.Н., Руденко А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т.76. №3. С.541

4. Митлин С.М., Пушкин А.Н., Руденко А.П. // Ж. Физ. Химии. 1991. Т.65. №2. С.351.

5. Mul G., Neeft J.P.A. et al. // Carbon. 1998. V.36. №9. P.1269.

6. Khvostantsev L.G., Vereschagin L.E., Novikov A.P. // High Temp - High Press. 1977. V.9. №6. P.639

# КВАРЦ В МОЧЕВЫХ КАМНЯХ ПО ДАННЫМ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик, Ю.П. Колмогоров,  
В.Г. Костровский*

## Введение

Мочекаменная болезнь широко распространена на земном шаре, а в ряде регионов имеет эндемический характер. В настоящее время выделен эндемический кремневый уролитиаз [1] который рассматривается как проявление дизадаптации человека, находящегося в особых биогеохимических провинциях в условиях повышенного поступления в организм кремния в сочетании с высоким содержанием в биосфере фтора, кальция, марганца, нитратов, сульфатов и хлоридов [1]. Кремний постоянно находится во всех органах и тканях человека, однако форма его соединений еще недостаточно изучена. Наиболее богаты кремнием легкие, волосы, кожа, кости, эритроциты, печень, почки. В природе кремний встречается в виде двуокиси кремния с большим числом кристаллических и аморфных разновидностей, гидратов и силикатов. Кварц, один из самых распространенных минералов земной коры, является канцерогеном, способным вызывать тяжелые фиброзные изменения в легочной ткани человека [1 - 3]. Кварц также распространен в биологических системах, в том числе, в патогенных органо-минеральных образованиях в организме человека. Соединения кремния обнаруживаются в виде мелких зерен кварца в мочевых камнях [4, 5], в лимфатических узлах [6], в зубной ткани [7]. Кварц является редким минералом камней мочевой системы, причиной формирования которого в некоторых случаях считается терапия трисиликатом магния или цеолит содержащими препаратами [8, 9]. Он обнаружен в жеоде увеллитового уролита в виде бесцветного кристалла размером 0.4x0.6x0.65 мм [4, 5, 10], кварцевый уролит может достигать размеров 3x4x5 мм [11 - 12]. Целью данной работы было изучение структурных особенностей, элементного и микроэлементного состава биогенного кварца в уролитах методами дифрактометрии, инфракрасной (ИК)

спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и рентгено-флуоресцентного анализа (РФА).

### Объекты и методы исследования

Проанализировано два кварца содержащих мочевых камня: один образец, минеральная составляющая которого представлена только кварцем, (любезно предоставлен С.С. Потаповым) принадлежал пациентке г. Озерска Челябинской области, известного своим ядерно-химическим производством [10-12]. Второй кварц-оксалатовый образец, удаленный методом литотрипсии у пациента Полтавского района Омской области, в виде порошка был любезно предоставлен Головановой О.А. (г. Омск).

Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Рефлексы идентифицировались по стандартам JCPDS. Оценка степени кристалличности кварца с использованием данных дифрактометрии была проведена по методу, предложенному в работе [13].

ИК спектры регистрировались на спектрофотометре "SPECORD 75IR", "Karl Zeiss, Jena". Был использован метод вакуумного прессования таблеток образца с спектрально чистым  $\text{KBr}$ . Навеска образца составляла 1.8 мг. Для количественной оценки кварца в оксалатовом камне были приготовлены искусственные смеси кварца с узеллитом. Соотношение узеллит – узделлит определялось по атласу ИК спектров мочевых камней Гессе с известным содержанием этих компонентов [8].

КР спектры получены на Фурье спектрометре фирмы "Bruker" RFS 100/S FT и спектрометре Ramanog U-1000. В первом случае использовалась линия 1064 нм  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG лазера, мощность 100 мW, режим 100 кратного сканирования в геометрии обратного рассеяния. Во втором - возбуждение линией 514.5 нм  $\text{Ar}^{+}$ -лазера, регистрация в режиме счета фотонов в геометрии  $90^\circ$  рассеяния.

Спектры рентгенофлуоресценции получены на рентгеновской трубке в ОИГГиМ СО РАН и на станции элементного анализа ВЭПП-3 Центра Синхротронного излучения (СИ) ИЯФ СО РАН [14]. Исполь-

зовался следующий режим: энергия первичного монохроматизированного пучка  $E_{мон.} = 19 \text{ кэВ}$ , детектор полупроводниковый кремний-литиевый Si(Li) фирмы OXFORD INSTRUMENTS, время измерения - 1000 сек. Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью специализированной программы [14]. Количественная обработка результатов выполнялась с использованием метода "внешнего стандарта".

### Результаты и обсуждение

Кварц в исследованных образцах кварцевого уrolита и кварц-оксалатового почечного камня по данным дифрактометрии имеет высокую степень кристалличности, о чем свидетельствует расщепление пятиплета в области углов  $2\theta \text{CuK}\alpha$  67-69° (рис. 1). Индекс кристалличности кварца рассчитывался по пиковой интенсивности рефлекса 212  $\text{SiK}\alpha$  при  $2\theta = 67.72^\circ$  в триплете, и для образцов кварцевого уrolита и кварц-оксалатового почечного камня был близок к 10. Отметим, что в отличие от природных и изученного кварц-оксалатового уrolита в чисто кварцевом мочевом камне наиболее развита грань 112.

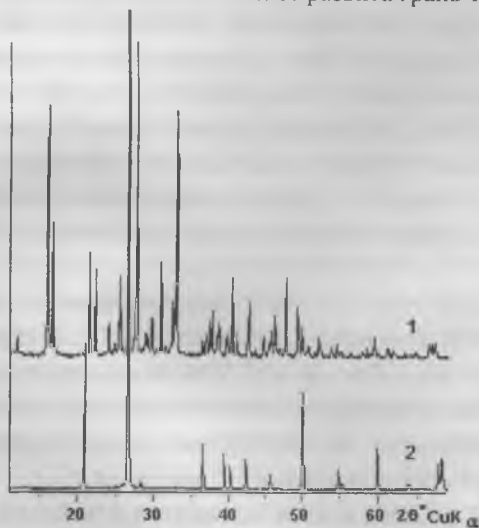


Рис. 1. Дифрактограммы кварц - оксалатового (1) и кварцевого (2) мочевых камней.

По данным порошковой дифрактометрии в исследуемом образце из Омска помимо рефлексов моногидрата оксалата кальция - уэвеллита (JCPDS 20-231) наблюдаются рефлексы дигидрата оксалата кальция – уэделлита (JCPDS 17-541).

В этих уrolитах зарегистрированы характеристические полосы активных в ИК и КР спектрах колебаний  $\alpha$ -кварца. Согласно фактор-групповому анализу, общее колебательное представление  $\alpha$ -кварца, пр. гр.  $R\bar{3}m$ , насчитывает 16 активных частот, из которых 12 частот симметрии  $A_2$  и  $E$ , а именно,  $4A_2$  (364, 495, 777, 1071  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $8E$  активны в ИК спектрах и  $4A_1$  (207, 356, 464, 1085  $\text{cm}^{-1}$ ) +  $8E$  (128, 265, 394, 450, 696, 796, 1070, 1161  $\text{cm}^{-1}$ ) активны в КР-спектрах. То есть часть частот активна как в ИК, так и в КР спектрах, а часть только в одном из них. ИК спектры  $\alpha$ -кварца и тридимита в мочевых камнях, приведены в атласе Гессе [8]. Характеристические полосы КР- спектра природных  $\alpha$ -кварца и  $\alpha$ -тридимита значительно отличаются в области валентных колебаний Si-O-Si связей, в последнем наиболее интенсивные полосы смещены от 464  $\text{cm}^{-1}$  в область 400- 424  $\text{cm}^{-1}$  [16]. Определение вклада кварца в состав образца из Омска проведено по ИК и КР спектрам с использованием результатов дифрактометрии по приготовленным искусственным смесям и составил около 5 весовых процентов (вес. %). Метод КР-спектроскопии позволил оценить соотношение двух оксалатов кальция, которое определялось по соотношению интегральной интенсивности симметричных валентных колебаний C-O связей моногидрата (уэвеллита) и дигидрата кальция (уэделлита), 1462 и 1477  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно, и составило 10 вес. % уэвеллита в смеси с уэделлитом [17].

КР спектр кварцевого уrolита с возбуждением в ближней ИК-области осложнен люминесцентным фоном (рис. 2). Для этого же образца КР-спектр с возбуждением линией 514.5 нм  $\text{Ag}^+$ -лазера в области характеристических полос кварца регистрировался, в отличие от 1064 нм возбуждения, с небольшим фоновым сигналом. Максимумы люминесценции фиксировались при 568, 593 и 603 нм. Установленная для кварца система оптически-активных микродефектов связывает излучение в полосе 600-620 нм с дефектами на примесных ионах  $\text{Mn}^{2+}$ . В ис-

следуемом образце наблюдаемая люминесценция может быть обусловлена микроэлементами как в неорганической, так и органической составляющей уrolита.

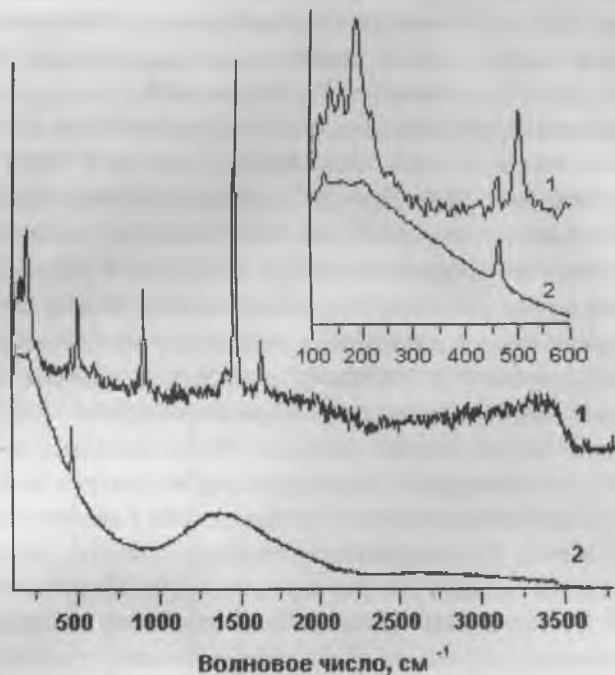


Рис. 2. КР – спектры с возбуждением линией 1064 нм Nd<sup>3+</sup>:YAG лазера кварц- оксалатового (1) и кварцевого (2) мочевого камней.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа показали наличие в образцах K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Zr, Sr, Pb, Mo, Nb. Изоморфная емкость кварца в природных объектах небольшая, но в кварцевом уrolите содержание некоторых из элементов, например, Cr, Zr, Mo превышает почти в два раза содержание этих элементов в оксалат-кварцевом уrolите и сопоставимо с апатит содержащими уrolитами

[15], что, вероятно, обусловлено средой проживания пациентов и другими субъективными факторами.

Поступление больших концентраций поликремниевых кислот, наличие свободных полостей и периодически изменяющиеся кислотность и щелочность среды, обеспечивают возможность роста кристаллов кварца в живом организме. По данным авторов [6,7] жидкие среды организма человека содержат кремний в виде поликремниевой кислоты  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_n$ . При повышении pH среды до 7.8 протекает реакция  $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ . С подкислением среды гидроксидсиликатные ионы выпадают в виде коллоидных частиц оксида кремния. Со временем эти частицы могут формировать как отдельные хорошо ограниченные кристаллы кварца [4], так и поликристаллические органично-неральные агрегаты, в которых кварц переслаивается с органической компонентой [18]. Соотношение в изученных камнях органической и неорганической компонент, а именно, кварца, уэвеллита и уэдделита в кварц – оксалатовом камне, оцененное как по приготовленным смесям, так и по литературным данным [17, 8], позволило скорректировать результаты методов, чувствительных к различной степени структурного порядка (ближнего – ИК, среднего и дальнего – КР, и дальнего – дифрактометрия).

### Выводы

Согласно данным ряда авторов [2, 8, 9, 19] одной из причин увеличения заболеваемости уролитиазом является повышенным содержанием кремния в воде, воздухе, пище, а также медикаментозное лечение кремнийсодержащими препаратами. Кремний в почечных камнях разного состава в количестве от 0.0003 до 0.1 вес.% фиксируется во всех исследованных методом спектрального анализа образцах. Пособный микрозондовый анализ преимущественно струвитового камня [20] показал наличие от 0.3 до 1.2 вес. %  $\text{SiO}_2$ . Проведенное комплексное исследование почечных камней из двух эндемичных по кремниевому уролитиазу территорий [1] позволило определить их макро и микроэлементный состав, степень кристалличности кварца, количественное соотношение кварца и оксалата кальция, а также наличие двух оксалатов кальция моногидрата и дигидрата в одном из образцов. Дан-

ные колебательной спектроскопии выявили динамику решетки, оптически активные центры и другие кристаллохимические характеристики, обусловленные особенностями роста патогенных органо-минеральных образований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-05-64058.

1. Ковальский В. В., Сусликов В. Л. Кремниевые субрегионы биосферы СССР // В сб. Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. М: Наука, 1980. С. 3-58.
2. Руководство по медицинской географии, под ред. А.А. Келлера, О.П. Щепина, А.В. Чаплина. Санкт-Пет.: Гиппократ. 1993. 352 с.
3. Norton M. R., Gunter M.E. Relationships between respiratory diseases and quartz-rich dust in Idaho, U.S.A. // Amer. Miner., 1999. V. 84. P. 1009-1019.
4. Каримова О.В., Органова Н.И., Мохов Н.И., Чуканов Н.В. Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. Сыктывкар. 2000. С. 95-97.
5. Крочук В. М., Савчук В.И., Егорова Л. Н. И др. Биоминералы больных мочевиной гиперкристаллурией. Минералогический журнал, 1992. №2. Т. 14. С. 70-80.
6. Каткова В.И. Вестник ИГ. Сыктывкар. 2000. № 10. С. 4-5.
7. Каткова В.И., Каблис Г.Н. ДАН. 2003. 239. № 5. С. 1-3.
8. Hesse A., Sanders G. Atlas of Infrared Spectra for the Analysis of Urinary Concrements. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1988. 192 p.
9. Lagergren C. Development of silica calculi after oral administration of magnesium trisilicate // J. Urol. 1962, V. 87, P. 994-996.
10. Потапов С.С., Мороз Т.Н. Кварц в мочевой системе. Биокосные взаимодействия: Жизнь и камень. Материалы Межд. Симпозиума. Санкт-Петербург. 2002. С. 187-190.
11. Потапов С.С., Мороз Т.Н., Костровский В.Г. Установление, спектральные характеристики и возможный механизм образования кварца в мочевой системе // Уральский геологический журнал, 2002, 4(28), С. 239-244.
12. Мороз Т. Н., Потапов С. С., Костровский В. Г. Спектроскопия комбинационного рассеяния света редких биоминеральных образований // Сб. "Новые идеи и концепции в минералогии". Материалы 3 Международного семинара, 2002, Сыктывкар: Геопринт, С.52-53.
13. Murata K. J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz // Amer. J. Science, 1976. V. 276. P. 1120-1130.
14. Baryshev V.B. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. A282 (1989) 570.

15. Пальчик Н.А. Столповская В.Н. и др. Анализ взаимосвязи минерального и микроэлементного состава в мочевых камнях. // Тезисы докладов III Национальной кристаллохимической конференции. Черногоровка: РИО ИПХФ РАН, 2003, Р. 128-129.

16. Kingma K.J., Hemley R.J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica // Amer. Miner. 1994, V.79, P. 269-273.

17. Kontoyannis C.G., Vouropoulos N. C., and P.G.Koutsoukos. Use of Raman Spectroscopy for the quantitative analysis of calcium oxalate hydrates: Application for the analysis of urinary stones // J. Appl. Spectrosc., 1997. V.51. No.1. P. 64-67.

18. Еришов Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина. 1989. 272 с.

19. Авцин А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина. 1991. 496 с.

20. Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Корнева Т.А., Мороз Т.Н., Родин Р.С. Кристаллохимический анализ биоминералов почечного камня // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. Т.7. № 5. С. 541-546.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КЛИНОПТИЛОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

*В.В. Юрков, В.И. Палажченко, С.В. Ланкин,  
С.В. Барышников, А.И. Медовой*

Клиноптилолит обоснованно считается наиболее перспективным промышленным цеолитом, эффективным сорбентом-ионообменником, обладающим высокой селективностью к ионам аммония, железа, тяжелых и радиоактивных металлов, а также проявляет сильно выраженный ситовой эффект по отношению к некоторым органическим молекулам [1, 2].

Термическая устойчивость – одна из важнейших в практическом отношении физико-химических характеристик цеолитов, позволяющая судить о возможности использования их свойств в различных процессах. Под термической устойчивостью понимают способность цеолитов сохранять неизменной кристаллическую структуру в большом температурном диапазоне [3]. Однако само определение термина термической устойчивости (или термической стабильности) различными авторами достаточно произвольно.

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., в нейтральной атмосфере, масса навески составляла 200 мг, веществом сравнения являлся прокаленный оксид алюминия. Рентгеноструктурный анализ проводился на установке УРС-2  $\text{CuK}_\alpha$  - излучение, напряжение на трубке 25кВ, ток 25мА, время экспозиции 2 часа.

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 700°C связанных с разрушением структуры и образованием новых соединений (рис. 1). Отсутствие экзотермического эффекта 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.

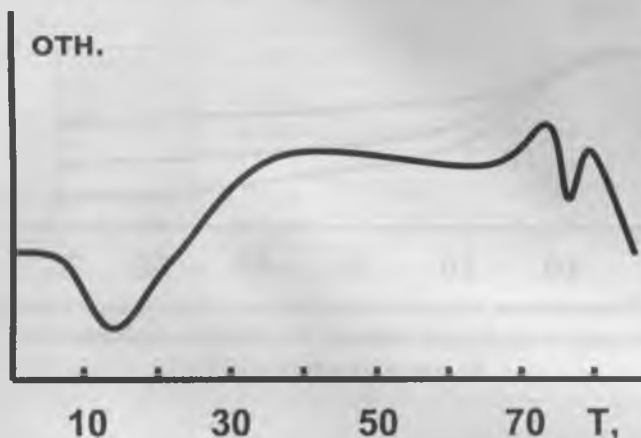


Рис. 1. Дифференциально-термическая кривая клинфтилолита

В качестве сравнительной характеристики термической стойкости нами выбрано относительное изменение интенсивности рефлекса с межплоскостным расстоянием 3,96-3,99Å при прокаливании образцов в течении часа в интервале температур от 100°C до 700°C. Одновременно при этих температурах определялась степень регидратации образцов, которые выдерживались в течении трех суток во влажной среде. Как показали рентгенографические исследования, при прокаливании образцов до 300°C интенсивность рефлекса изменяется незначительно (рис. 2); отмечается ее смещение в область малых углов, что говорит об изменении параметров элементарной ячейки клинфтилолита в процессе дегидратации (таб.). Испытуемые образцы полностью восстанавливают исходное содержание воды в эксикаторе в течении

суток. С ростом температуры прокаливания степень регидратации снижается: при температуре 400°C от исходного количества цеолитной воды восстанавливается только 70-75%, а при 600-650°C - 30-35% (рис. 3). Образцы, прокаленные при температуре 700°C, становятся рентгеноаморфными, т. е. практически не регенерирует.

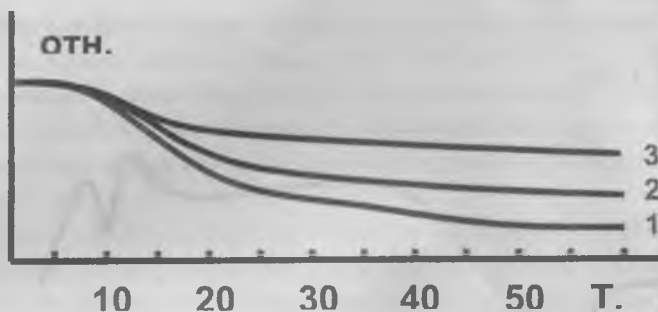


Рис. 2. Регидратация образца клиноптилолита (по данным термогравиметрии): 1 – исходный образец, 2 – прокаленный при 400°C, 3 – прокаленный при 600°C

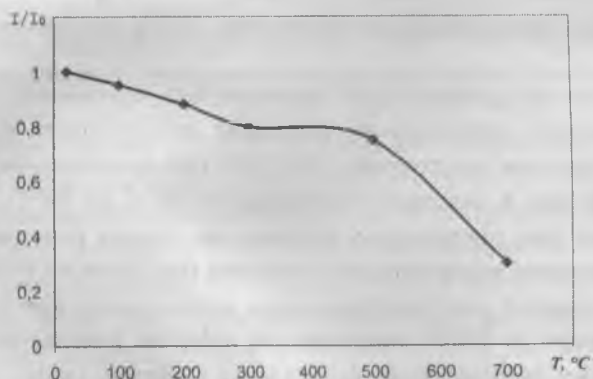


Рис. 3. Зависимость интенсивности рентгеновского пика с межплоскостным расстоянием 3,96 Å от температуры прокаливания

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 прокалить при температурах 300-400°C.

Таблица

T, °C	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta^\circ$	V, Å <sup>3</sup>
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

1. Челицев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1978. - 174с.

2. Челицев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. - М.: Наука, 1978. - 204с.

3. Деметьев С.Н., Дребуцак В.А., Сереткин Ю.В. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов. - Новосибирск, 1989. - 103с.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

*О.А. Голованова, В.А. Козут, Е.В. Желяев*

Сформулирована математическая модель процесса кристаллизации дисперсной фазы оксалата кальция. Рассмотрены свойства модели на основе нелинейного уравнения Фоккера-Планка. Представлены устойчивые методы численного решения нелинейной краевой задачи. Рассматривается процесс кристаллизации, проходящий в условиях периодического наполнения и опорожнения почки.

## Введение

Одним из актуальных направлений исследований в области кристаллизации из растворов является изучение кристаллизации в биологических средах. Несмотря на очевидную необходимость подобных исследований, они пока еще не получили должного развития. Особенно это касается изучения образования поликристаллических осадков. Одной из солей кристаллизующихся в живых организмах является оксалат кальция, причем доля его участия достаточна велика. Однако процесс образования его осадков практически не изучен. Опубликовано несколько работ по влиянию некоторых примесей на рост отдельных кристаллов и фазовый состав осадков. Тем не менее, сведения о характере кристаллизации оксалата кальция в сложных по составу физиологических растворах пока еще малочисленны.

Цель работы - создание математической модели процесса кристаллизации оксалата кальция, изучение влияния кинетических параметров нуклеации на средний размер образующегося кристалла.

Почечнокаменная болезнь (мочекаменная болезнь, уrolитиаз) известна с древнейших времен. Мочевые камни встречаются в египетских мумиях. История донесла до нас имена целого ряда великих людей страдавших этой болезнью, среди них - Ньютона, Петра Великого, Наполеона и многие другие.

Мочекаменная болезнь, или уrolитиаз, - одно из наиболее частых

урологических заболеваний и встречается не менее чем у 1-3 % населения, причем наиболее часто у людей в трудоспособном возрасте – 20-50 лет. Больные уrolитиазом составляют 30-40 % всего контингента урологических стационаров.

В настоящее время в развитых странах мира из 10 млн. человек 400 тыс. страдают мочекаменной болезнью. Ежегодно регистрируется 85 тыс. заболеваний мочекаменной болезнью, при этом 62 тыс. из них – рецидивные случаи.

Некоторые исследователи относят мочекаменную болезнь к эндемическим заболеваниям. Большинство подобных заболеваний связано с недостатком или избытком макро- и микроэлементов в породах, почвах, растениях, природных водах, пищевых продуктах. В их числе свинец, ртуть, кадмий, фтор, мышьяк, цинк, железо, медь, селен, теллур, кобальт, хром, никель, стронций, кальций, молибден и др.

В настоящее время изучено около 30 элементов, избыток или недостаток которых, приводит к различным заболеваниям. Геологические факторы являются определяющими в качественном наборе и содержании химических элементов в ландшафтах.

На рис. 1 изображена схема взаимосвязи между химическими элементами, их поступлением в живые организмы и заболеваниями.



Рис. 1. Факторы взаимодействия между экосредой, химическими элементами и эндемическими заболеваниями.

Некоторые исследователи считают, что важную роль в эндемических заболеваниях играют мягкость и жесткость питьевых вод, содержание и формы нахождения элементов в почвах и водах; условия, способствующие химическим элементам переходить из одного валентного состояния в другое.

Почечные камни – это продукт кристаллизации ионных и высокомолекулярных коллоидных растворов. Минералообразующими системами являются углеводно-белковые растворы, в которых присутствуют ионы натрия, калия, кальция, магния, оксалаты, фосфаты, хлорид-ионы, карбонаты и некоторые другие. В результате биохимических реакций происходит кристаллизация плохо растворимых фосфатов, оксалатов, уратов

ОМА являются агрегатами, в которых органическая и минеральная составляющие неразрывно связаны: минеральные индивиды находятся в футляре органики и не соприкасаются друг с другом. Органическое вещество ОМА активно участвует в появлении минеральной составляющей, той или иной формы ее выделения.

Нами установлено, что в уrolитах белковые соединения представлены в двух формах: водорастворимой и водонерастворимой. При этом суммарное содержание веществ органических азотсодержащих веществ, в частности белковой природы выше в камнях оксалатного типа. Однако водорастворимые белковые соединения более характерны для фосфатов, где они составляют основную долю от общей массы органических азотсодержащих веществ. Полученные данные согласуются с исследованиями других авторов, которые отмечают, что, исходя из аминокислотного состава белковой фракции конкрементов, для фосфатов характерны глобулярные белки (т.е. водорастворимые), а в оксалатных камнях фиксируются аминокислоты соответствующие коллагену (фибриллярный водонерастворимый белок) (Каткова, 1998).

Такие результаты дают нам возможность предположить, что природа органического вещества оказывает, по-видимому, существенное влияние на минеральный состав конкремента, а возможно и является тем, что определяет образование камня определенного состава.

В настоящее время выделяют два основных механизма образова-

ния физиогенных и патогенных биоминералов – это биоминерализация и свободное отложение. Особый интерес представляет собой механизм биоминерализации, который осуществляется по следующему принципу: сначала формируется органическая матрица, а затем происходит ее минерализация. Но при этом сам по себе процесс минерализации это не просто осаждение солей. Минерализация не начинается пока на поверхности органической матрицы не образуются активные группы атомов, которые и будут участвовать в создании центров кристаллизации. Таким образом можно предположить, что для кристаллизации оксалатов и фосфатов необходимо наличие активных центров кристаллизации различной природы и строения. Поэтому, возможно, фосфат легче осаждается в присутствии водорастворимых белковых соединений, а оксалат – водонерастворимого.

Если же рассматривать процесс генезиса конкремента с точки зрения свободного отложения, то можно предположить, что фосфаты имеют большее сродство к водорастворимым, в частности глобулярным белкам и поэтому, образуя с ними комплексы, осаждаются. В литературе встречаются ссылки на то, что между структурой белка и апатита много общего; именно этот факт и лег в основу объяснения формирования затравки в почке человека. Исходя из полученных нами результатов, можно предположить, что кристаллы оксалата менее специфичны и осаждаются в присутствии обеих форм азотсодержащих органических соединений, в частности белка, поэтому в камнях этого типа обнаружены обе группы этих соединений, а содержание общего азота больше чем в фосфатах.

Полученные результаты подтверждают данные исследований, согласно которым фосфатные камни, скорее всего, являются следствием воспалительных процессов инфекционного характера, при этом одним из решающих факторов может быть скопление глобулярных (водорастворимых) белков лейкоцитов, антител и т.д. Таким образом, возможно именно органическое вещество белковой природы становится определяющим в процессе генезиса камня определенного состава.

В минеральных индивидах ОМА между ее частями существуют строгие связи, что не только обуславливает закономерные соотноше-

ния между ними, но и определяют ее прочность. Разрушение одной из составляющей ведет к распаду всего агрегата.

Последующий рост каждого вида уролитов происходит в конкретных условиях, важнейшими из которых являются рН среды и концентрация минералообразующих компонентов.

Нами установлено, что в диапазоне рН 4,5 – 5,5 наибольшую вероятность образования имеет оксалат кальция, а в диапазоне рН 6,5 – 8,0 наибольшую вероятность образования имеет гидроксилapatит. Полученные результаты полностью согласуются с экспериментальными данными исследования состава мочевых конкрементов пациентов Омского региона. Малорастворимые соединения оксалат кальция (уэделлит, уэвеллит) и гидроксилapatит являются самыми распространенными в составе почечных камней пациентов Омского региона (частота встречаемости оксалатов составляет 60 %, апатита 15 %).

Сравнивая произведения общих концентраций ионов, образующих оксалат кальция с его  $PP^{y_{cl}}$  в диапазоне рН 4,5 - 8,0, можно сказать, что это малорастворимое соединение может образоваться в растворе, минеральный состав которого аналогичен составу мочи здорового человека, во всем исследуемом диапазоне рН ( $PP^{y_{cl}} = 7,1 \cdot 10^{-8}$  -  $4,6 \cdot 10^{-8}$ ).

Характерной особенностью многих мочевых камней является перерывы в процессе их роста. Иногда эти перерывы фиксируются повышенными накоплениями органического вещества. Нередко же отмечается растворение образовавшихся ранее слоев, в результате чего вновь возникающие слои перекрывают несколько зон («несогласием»), наличие которых свидетельствует об очень сложной не раз менявшейся обстановке камнеобразования.

В.И. Каткова в своих работах также указывает на зональное строение мочевых камней. Она полагает, что в процессе роста происходят закономерные изменения (эволюция) как химического состава минерала, так и его формы. Кроме того меняется и фазовый состав растущего конкремента, отражая изменение химического состава минералообразующей среды. Следовательно можно предположить, что существуют различные законы и способы образования органи-

минеральных агрегатов.

Внутреннее строение мочевых камней бывает различным, что связано с их определенным минеральным составом и специфической морфологией слагающих камни минеральных индивидов. Все мочевые камни по характеру их внутреннего строения можно подразделить на зернистые и сферолитовые. Встречаются камни, в которых одни зоны имеют зернистое строение, а другие - сферолитовое.

При зернистом внутреннем строении отдельные кристаллы отделены друг от друга тончайшими пленками органического вещества. Сохраняясь на зернах при изломах камней в виде тончайшей оболочки, органическое вещество обуславливает характер поверхности кристаллов, рост кристаллов происходит от центра к периферии, все кристаллы вытянуты своей четверной и двойной осью в этом направлении.

Сферолитовое строение характерно для мочевых камней оксалатного состава. Камни такого строения часто бывают представлены крупным сферолитом, центром которого является сгусток органического вещества. Все призматические лучи сферолита вытянуты по радиусам от центра к периферии. Призмы нигде не соприкасаются друг с другом, их разделяют тонкие прокладки органического вещества. Многочисленные концентрические зоны органического вещества наблюдаются в разрезе камня. Мощность зон различна, при большой их толщине каждый следующий слой призм начинается с массового их зарождения на нижележащей зоне органического вещества.

Третью группу мочевых камней составляют камни, в сложении которых принимают участие как зерна, так и зоны сферолитового строения, их называют смешанными камнями.

Особую группу представляют кораллоподобные камни, состоящие главным образом из фосфатов и органического вещества. Слои разного состава в них чередуются.

Сферолит - это форма кристалла, наилучшим образом адаптированная к неравновесным условиям роста. "Жертвуя" кристаллической однородностью, индивид, в соответствии с принципом Кюри, приобретает шаровую либо полусферическую симметрию, сообразуясь с симметрией среды кристаллизации (Пунин, 1981). Образованию сфе-

ролитов способствуют: высокие пересыщения и обусловленная ими высокая скорость роста кристаллов; захват механических и структурных примесей; высокая вязкость среды кристаллизации; низкие температуры роста; совместная кристаллизация нескольких фаз; чередование периодов роста и растворения (Пунин, 1981; Чернов, 1971). В составе сферолита выделяется несколько зон. Ядро может быть представлено любым инородным фрагментом, играющим роль затравки. В этом случае сферолит способен изначально формироваться как поликристаллический агрегат нескольких расщепленных индивидов (Годовиков и др. 1987). В ряде случаев его рост начинается от монокристаллического ядра микроскопического размера, тогда сферолит представляет собой продукт расщепления одного кристалла. Первоначально субиндивиды имеют пирамидальную форму, но по мере возрастания интенсивности расщепления вступают во взаимодействие друг с другом, подчиняясь закону геометрического отбора. Оптимальным образом ориентированные индивиды, удлинение которых совпадает с радиусом будущего сферолита, в дальнейшем трансформируются в тончайшие волокна, нередко скрученные наподобие пряжи (геликоидальное закручивание).

### Сферолитовые агрегаты $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$

Абсолютное большинство камней мочевого системы сложены оксалатами (уэвеллитом и уэдделлитом). Оксалаты являются солями щавелевой кислоты. Конкременты обычно округлой или округлоудлиненной формы, шиповатые, темно-бурого цвета, плотной консистенции.

Они имеют ярко выраженное ритмическое строение: ядро (более или менее хорошо выраженное); зона геометрического отбора; тонкошестоватый уэвеллит; ограненные головки субиндивидов. Макроритмы воспринимаются зрительно по неравномерному распределению пигмента. Наличие эффекта ирризации в сферолитах позволяет  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  утверждать, что в 1 мм образца может насчитываться до нескольких сотен микроритмов.

Ядро оксалатных конкрементов нередко сложено инородным

тонкодисперсным материалом или содержит полость. Выполнение центральной части уролитов данного типа аморфными фосфатами или глобулярным гидроксилapatитом в комплексе с органической матрицей отмечается регулярно (Колпаков, Глики, 1965; Билобров, Мионов, 1987; Кораго, 1992; Кадулин, Чепижко, 2000; Каткова, 1996; Mandel, 1996, Сокол, 2002). Основной причиной постоянного сосуществования этих фаз, вероятнее всего, является структурное подобие апатита и молекул ДНК, которое делает возможным их эпитаксиальные взаимоотношения (Костецкий, Александров, 1981; Skinner, 2000). В центре сферолитов раннего зарождения органическая матрица сохраняется не всегда. Тогда как в основании поздних мелких сферолитов, декорирующих поверхность конкрементов, неоднократно фиксировались сгустки крови, что прямо свидетельствует о возможности отложения оксалатов на органической затравке.

Иногда в сферолитах  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  не удается выявить четко обособленное ядро. В этом случае их можно рассматривать как продукт нормальной кристаллизации на интенсивно расщепленной затравке  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Данные (Werness et al., 1981) о морфологии микрокристаллитов (3-10 мкм)  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ , выделяющихся при кристаллизации, свидетельствуют, что все они являются расщепленными индивидами, при разрастании которых с неизбежностью должен сформироваться сферолит (Пунин, 1981).

Размер грубошестоватых индивидов  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  составляет порядка 2 мкм, что типично для сферолитовых образований. Индивиды в агрегате «пригнаны» друг к другу чрезвычайно плотно, пустоты даже сопоставимых размеров отсутствуют. Это объясняет максимальную плотность конкрементов данного класса, в сравнении с пористыми уролитами иного химического и фазового состава. В поляризованном свете отчетливо проявляется тонковолокнистое строение субиндивидов, которые не гаснут при любом положении николей, что свидетельствует о геликоидальном закручивании слагающих их волокон (Сокол, 2002).

При механическом разрушении сферолитов оказываются вскрыты поверхности внутренних зон, часто представляющие собой агрегаты

ограниченных головок микроиндивидов. Этот факт позволяют утверждать, что в процессе формирования сферолитов существовали временные перерывы, достаточные для ограничения индивидов, некогда выходявших в свободный объем питающей среды. Нарастание последующих зон происходило на первичном сферолите как на макрозатравке. При ударном разрушении сферолитовых агрегатов отслаивание наиболее легко осуществляется именно по этим поверхностям.

### **Почка как ростовая система (кристаллизатор)**

Моча представляет собой не ионный, а коллоидный раствор, способный существовать без явлений кристаллизации при 2-3 - кратном превышении концентраций соответствующих компонентов над произведением растворимости основных камнеобразующих фаз - оксалатов, фосфатов и уратов. Удержание катионов и анионов в растворенном состоянии, посредством перевода их из ионных форм в комплексные соединения, лежит в основе механизма ингибирования роста минеральных фаз в мочевой системе. Чаще всего ингибиторами камнеобразования выступают цитрат, пирофосфат-ион, некоторые белки и магний (Белобров и др., 1986; Mandel, 1996).

Как было показано в работе Сокол с соавторами реальные формы нахождения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  и т.п. в моче зачастую неизвестны. Поэтому знание их абсолютных концентраций не позволяет однозначно прогнозировать потенциальную возможность формирования почечных камней в организме конкретного пациента. В первом приближении удовлетворительный клинический прогноз может быть получен при переходе на уровень оценки активностей катионов и анионов с учетом ионной силы и pH растворов. Степень достоверности прогноза повышается при использовании программного пакета, позволяющего количественно оценить вклад растворимых комплексных соединений и ионных пар в общий баланс  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  и т.п. в моче пациентов (Mandel, 1996). Однако в формировании конкрементов важную роль играют не только термодинамические, но кинетические факторы. Необходим учет комплексного воздействия степени пересыщения раствора, наличия ингибито-

ров, препятствующих возникновению микрокристаллитов и их агрегированию, характера органической матрицы, явлений эпитаксии, позиции, а также позиции, в которой произошло зарождение и разрастание уролита (Кораго, 1992; Werness et al., 1981; Mandel, 1996).

Для формирования любого минерального индивида принципиально важным является этап появления зародыша. Нуклеация подразделяется на гомогенную (спонтанную) и гетерогенную, которая происходит на поверхности раздела фаз или на инородных частицах, играющих роль затравок. Процесс гомогенной нуклеации практически всегда затруднен по сравнению с гетерогенной, вследствие чего однородные насыщенные растворы способны достаточно долго существовать без раскристаллизаций. Время, необходимое микроиндивиду (зародышу), для достижения критического размера и начала вследствие этого кристаллизации, называется индукционным периодом (Козлова, 1980; Пунин, 1981).

Для данного случая наиболее логичной представляется интерпретация, предложенная ранее И.С. Колпаковым (1965), а также В.И. Катковой (1996). Фрагменты отслоившегося эпителия, сгустки крови, бактериальные колонии могли быть теми первичными фазовыми неоднородностями (затравками) в пересыщенном растворе, на которых происходила массовая гетерогенная нуклеация и последующая кристаллизация микроиндивидов фосфатов (фосфатно-органические ядра) либо непосредственная осадка оксалатов («старые» сферолиты с пустотами вместо ядра или «молодые» сферолиты с сохранившейся неминерализованной органической матрицей в основании).

Второй тип затравок может быть центром формирования сферолитов «без ядер». (Колпаков, 1965; Кораго, 1981). В этом случае наиболее вероятно формирование сферолита на расщепленной затравке одноименной фазы. Электронные фотографии расщепленных микрокристаллитов - продуктов кристаллурии (Werness et al., 1981) являются блестящим подтверждением возможности реализации такого варианта.

Кроме того, Н. Мандел (Mandel, 1996) была сформулирована гипотеза кристаллизации оксалатов кальция на первичных микрозатравках мочевиной кислоты или ее солей. Эта гипотеза не была подтверждена

прямыми минералогическими наблюдениями и базируется на косвенных показателях, например - высокая корреляция между гиперурикосурией и образованием оксалатных конкрементов.

### Явления нуклеации в почке

Теоретически генерация кристаллитов возможна в любом отделе мочевой системы. При этом наибольшую контрастность должны демонстрировать условия нуклеации в мочевом пузыре и собственно в почке. П. Вернесс с соавторами (Wemess et al., 1981) полагают, что большинство микроиндивидов, выделяющихся с мочой при кристаллурии, являются продуктом гомогенной нуклеации и непосредственной кристаллизации из коллоидного раствора. Но, гомогенная нуклеация требует значительного индукционного периода и, следовательно, возможна лишь в относительно стабильных гидродинамических условиях, которым не удовлетворяет почка. Диастолы, систолы и паузы после них составляют 14 с. для почечных чашечек и 32 с. для лоханки. На этом основании Wemess отвергает почку как орган, генерирующий основную часть продуктов кристаллурии, и высказываются в пользу их кристаллизации в мочевом пузыре. С точки зрения теории роста кристаллов это, предположение абсолютно логично. Кристаллические зародыши, выступающие ядрами почечных конкрементов, могут быть генерированы только непосредственно почкой. Прямые оптические наблюдения срезов тканей почек, а также данные (Жолпаков, Глики, 1965; Carr, 1953; Randall, 1937; 1940, Сокол 2002) свидетельствуют, что по крайней мере одной из позиций зарождения кристаллических микроиндивидов являются канальцы коркового вещества почки. Первичные микролиты, преимущественно прикрепленные к стенкам канальцев, демонстрируют слабую анизотропию в поляризованном свете. Однако их малые размеры (1 мкм) пока не позволяют точно определить фазовый состав. Наиболее вероятным механизмом их возникновения следует признать гетерогенную нуклеацию. Во многих случаях эти микролиты (в количестве от 1 до 20 штук) диагностируются внутри кристаллов мочевой кислоты (2 мкм). Этот факт позволяет сделать заключение, что рост индивидов мочевой кислоты в канальцах

преимущественно осуществлялся на затравке.

С током мочи новообразованные кристаллы перемещаются вдоль канальцев, где могут задерживаться и образовывать скопления (рис. 5 г). Механизм их агрегирования и дальнейшего участия в камнеобразовании в общем виде описывает теория Рэндалла-Кэппа (Randall, 1937; 1940; Carr, 1953). Необходимо заметить, что при прочих равных условиях как генерация, так и прикрепление микролитов облегчается на фоне развития воспалительных процессов в почке и нарушении целостности эпителиальных покровов (Колпаков, Глики, 1965; Mandel, 1996).

Онтогенический анализ оксалатных конкрементов малого размера (3-7 мм в поперечнике) и массы (~0.5 г) позволил нам обнаружить среди них камни, имеющие достоверные точки прикрепления к субстрату. Эти области выделяются на поверхности камня как углубления с характерной скульптурой обрыва ростовых слоев, обусловленной нарушением режима питания растущего минерального агрегата.

Рассмотрим поведение сферолитовых конкрементов  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  при разрушении. Некорректным следует признать распространенное утверждение, что «пористые камни мягче, чем плотные» и что «твердые камни разрушаются труднее, чем мягкие». В данном случае происходит подмена понятий твердый и прочный. Речь, безусловно, следует вести не о твердости минералов, слагающих конкременты, а о механической прочности образуемых ими агрегатов. Общеизвестно, что именно фосфаты, обладающие максимальной твердостью (до 5 ед. апатитов), образуют уролиты с минимальными прочностными характеристиками и (наряду с пористыми агрегатами мочевой кислоты) легче всего дезинтегрируются посредством ДУВЛ. Причина этого - микроглобулярное строение уролитов данного типа. Напротив, сферолиты  $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  твердость которых не превышает 3, обладают аномальными прочностными характеристиками, которые обусловлены их тонковолокнистым строением, осложненным гелокоидальным закручиванием волокон.

Границы между субиндивидами в данном случае являются индивидуальными поверхностями совместного роста. Макропористость от-

существует. Плотность сферолитовых конкрементов приближается к теоретической плотности  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Комплекс этих особенностей и предопределяет поведение оксалатных сферолитовых конкрементов при ДУВЛ. При ударно-волновом воздействии волокна не ломаются поперек удлинения. Дезинтеграция преимущественно осуществляется по зонам сочленения крупных ростовых ритмов. Поэтому размер фрагментов лимитируется величиной шага макрозоальности уролитов. Как показано в работах некоторых исследователей (Сокол, 2002, Потапов и др., 2000) разрушения сферолитов по границам микроритмов отмечено не было. Следующим «уязвимым» местом этих агрегатов являются границы сопряжения нескольких сферолитов, реже раскалывание происходит по индукционным поверхностям совместного роста индивидов в пределах одного сферолита. Фрагменты уролитов, образующиеся при ДУВЛ, крупные (3-7 мм), имеют острые выступы, обусловленные конической симметрией сегментов сферолитов, и способны травмировать мягкие ткани.

Сферолиты,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  как и все прочие сферолитовые образования (малахит, халцедоны, настуран, бурые и красные «стеклянные головы») обладают таким качеством как вязкость. Они хорошо пилятся, прекрасно полируются, но при этом с трудом поддаются ударному (скальвающему) разрушению. Именно этим и обусловлена необходимость применения максимального числа жестких, травмирующих тканей ультразвуковых импульсов при литотрипсии оксалатных конкрементов. Исходя из особенностей внутреннего строения почечных камней данного типа, следует признать, что ударное разрушение является наименее целесообразным способом их дезинтеграции и удаления из организма. Ситуацию дополнительно усложняет наличие сферолитовых ядер, сложенных, в конкрементах  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  сложного фазового состава, внешние зоны которых образуют кристаллы мочевой кислоты или  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Поэтому большое значение приобретает разработка методов дистанционного определения фазового состава уролитов, которое позволит выбрать оптимальный метод их извлечения. . Экспериментальная часть.

Мы предполагаем, что зарождение кристаллических индивидов

осуществляется в нефроне, являющимся наименьшей структурной, единицей почки. Подтверждением тому могут выступать данные, полученные при исследовании срезов тканей почек, в которых Werness наблюдал микрокристаллы на разрезе ткани почки.

С током мочи новообразованные кристаллы перемещаются вдоль канальцев, где могут задерживаться и образовывать скопления. Нуклеация минеральных фаз в таком «кристаллизаторе» как почка, будет определяться:

- во-первых, коллоидным состоянием раствора и его высоким пересыщением, в нормальной моче, в несколько раз превышающим растворимость.

- во-вторых, дискретным; характером поступления жидкости, а также краткостью периода наполнения и опорожнения почки. Пауза между опорожнениями составляет от 20 до 120 сек. На этом основании наиболее вероятной представляется гетерогенная нуклеация минеральных индивидов в почках, поскольку индукционный период, не превышающий 2 минут, слишком мал для осуществления самопроизвольного зарождения микрокристаллитов даже в высококонцентрированных средах. По данным Хамского индукционные периоды при кристаллизации оксалата кальция колеблются от 150 до 1050 сек.

- в-третьих, принципиально важным для формирования сферолита, является наличие затравки. В качестве которой, как было показано ранее могут выступать белковая матрица, фрагменты отслоившегося эпителия, сгустки крови, либо расщепленный микрокристаллит одноименной фазы.

Было установлено, что при кристаллизации оксалата кальция из сильно пересыщенных растворов выделяются микроскопические микнокристаллы различной формы, нормально распределенные по размеру. Распределение кристаллов по размеру согласуется с представлением об одновременном появлении центров кристаллизации и их флукуативном росте в соответствии с уравнением Фоккера-Планка.

Свидетельством, подтверждающим данное предположение, является, оксалурия, т.е. выделение с мочой мельчайших кристаллов размером порядка 3-10 мкм. Данный размер позволяет предположить, что

процесс образования происходит в дистальных отделах нефрона, поперечный размер которого составляет 100 мкм. Прямые оптические наблюдения срезов тканей почек, а также данные свидетельствуют, что по крайней мере, одной из позиций зарождения кристаллических микроиндивидов являются каналцы нефрона почки. С током мочи новообразованные кристаллы перемещаются вдоль канальцев, где могут задерживаться и образовывать скопления.

В данном исследовании ограничимся рассмотрением пространственно-однородной нелинейной задачи 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 предыстории развития процесса кристаллизации. Рассмотренные в данной работе нелинейные явления могут являться основой самоорганизации дисперсной твердой фазы на завершающей стадии ее формирования.

В экспериментах наблюдаются сложные механизмы эволюции дисперсной фазы, такие как образование метастабильных промежуточных твердых фаз и медленная эволюция (созревание) частиц твердой фазы в конце процесса. Проведенные исследования нелинейных моделей позволяют объяснить механизм этих превращений и определить кинетику процессов. Ранее исследовались линеаризованные модели, и был развит термодинамический подход для исследования созревания дисперсной фазы при образовании капель. В данном исследовании уделено большее внимание влиянию нелинейности процессов кристаллизации при наличии флуктуации скорости роста частиц фазы, для закрытой системы.

В работе сформулирована математическая модель кристаллизации с использованием уравнения Фоккера-Планка. Модель включает спонтанную нуклеацию, кинетический режим роста частиц и балансные соотношения для закрытой системы.

### **Физико-химическая модель**

Предполагается, что кристаллизация возникает в дистальных от-

делах нефрона имеющих ограниченный объем, в момент времени содержится однородно пересыщенный раствор оксалата кальция. Если концентрация превышает растворимость частиц оксалата кальция, то происходит зарождение и рост частиц фазы. При протекании кристаллизации часто наблюдается образование нескольких кристаллических и аморфной модификаций частиц дисперсной твердой фазы.

Пренебрегая теплом химической реакции, примем, что в нефроне поддерживается постоянная температура раствора. Считаем, что перемешивание не приводит к раскалыванию и агрегированию.

Массовая кристаллизация включает несколько этапов процесса: зарождение центров кристаллизации частиц дисперсной фазы (нуклеация), рост и растворение частиц.

Спонтанная нуклеация протекает следующим образом - происходит образование и рост кластеров из молекул реагентов вплоть до размера, при котором возможно выделить грань кристалла, как структурный элемент, ответственный за рост.

Интенсивность спонтанной нуклеации и скорости роста или растворения частиц дисперсной фазы связана с пересыщением раствора и размером грани кристалла известными зависимостями. Эти зависимости определяют существенное влияние предшествующей кинетики кристаллизации на процесс, что является примером нелинейных явлений при кристаллизации в закрытых системах.

### Математическая модель

Для описания процесса кристаллизации использовалась математическая модель, основанная на функции распределения кристаллов по размеру во времени. Все макропараметры, такие как температура и концентрация, считаются постоянными во всем объеме раствора.

С учетом локализации и условий кристаллизации нами была выбрана следующая математическая модель.

Для описания процесса кристаллизации ограничимся изучением одного параметра  $\varphi(L, t)$  – плотности распределения кристаллов по размеру  $L$ , во времени  $t$ .

Эволюция плотности распределения описывается уравнением

Фоккера-Планка (1):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial(G\varphi)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left( p \frac{\partial(\varphi G)}{\partial L} \right) \quad (1),$$

где  $G$  – линейная скорость роста грани частицы,  
 $p$  – коэффициент флуктуации скорости роста  $G$ .

Определим пересыщение раствора  $\xi = \frac{C}{C_\infty}$ ,

где  $C$  концентрация раствора,  $C_\infty$  – концентрация насыщенного раствора.

$$\text{Тогда линейная скорость роста } G = \beta(\xi^n - 1) \quad (2),$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент скорости роста,  $n$  порядок реакции.

Уравнение (1) должно быть дополнено краевыми условиями.

Поскольку бесконечно больших кристаллов не существует условие на правом крае можно взять  $\varphi(\infty, t) = 0$ . При проведении эксперимента считалось, что не существует частиц, размер которых больше  $L_1$ , то есть  $\varphi(L_1) = 0$ . На левой границе краевое условие описывает явление зарождения частиц, минимального размера  $L_0$  (считается, что частиц, размер которых меньше  $L_0$ , не существует).

$$\left[ -(\varphi G) + p \frac{\partial(\varphi G)}{\partial L} \right]_{L=L_0} = \gamma[\xi^m - 1] \quad (3),$$

где  $\gamma$  кинетический коэффициент,  $m$  порядок реакции нуклеации.

В процессе нуклеации изменяется концентрация раствора, поэтому в систему необходимо добавить уравнение баланса масс.

$$C(t)V = C_0V + \rho \int_{L_0}^{L_1} \varphi(L, t) dL \quad (4)$$

Для проведения вычислительного эксперимента была написана программа в среде Borland C++ Builder. Для численного решения системы уравнений использовалась равномерная сетка с шагом  $h$  по раз-

меру и  $t$  по времени. Перенос решения с  $j$ -го слоя на  $j+1$  осуществляется чисто- неявной разностной схемой, после чего происходит пересчет функции  $G$ .

При рассмотрении процесса кристаллизации  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в соответствии с данной моделью нами были получены зависимости, представленные на рис.2-5.

Плотность распределения кристаллов в различные моменты времени приведена на рис. 2. Полученная зависимость характеризует распределение размера кристаллов от времени и является подтверждением полученной модели.

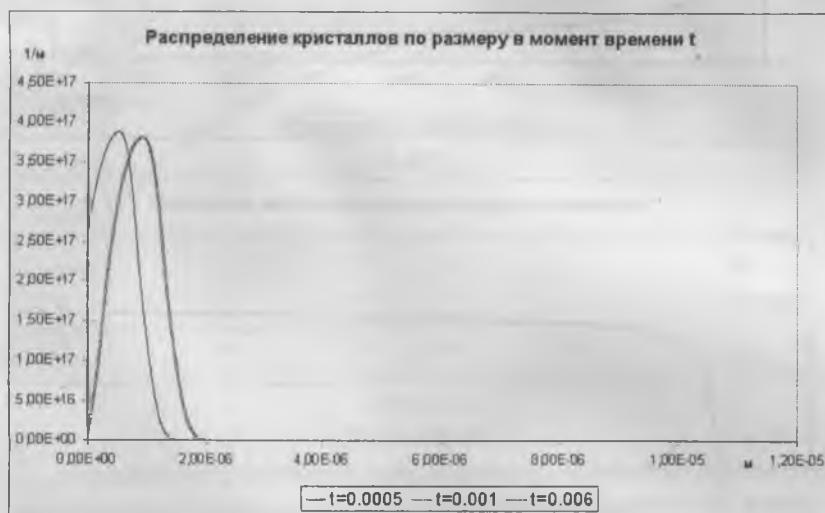


Рис. 2.

Анализ рис. 3 показывает, что основная масса кристаллов образуется в течение 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.

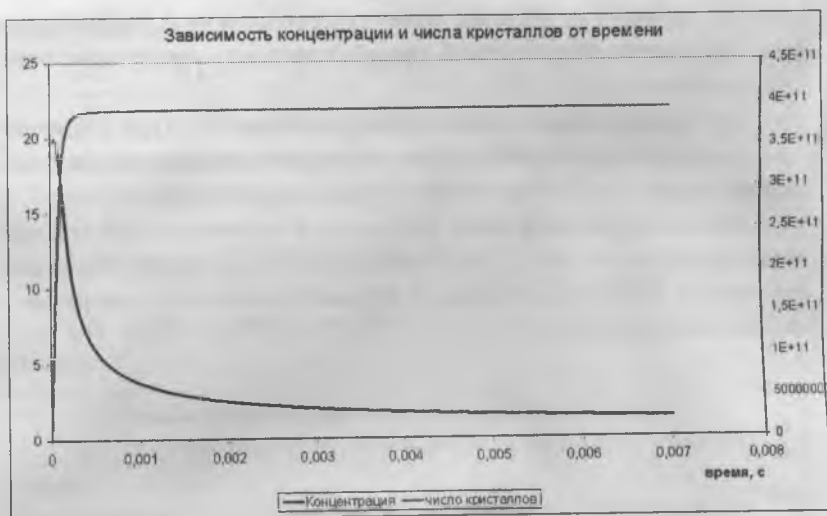


Рис. 3.

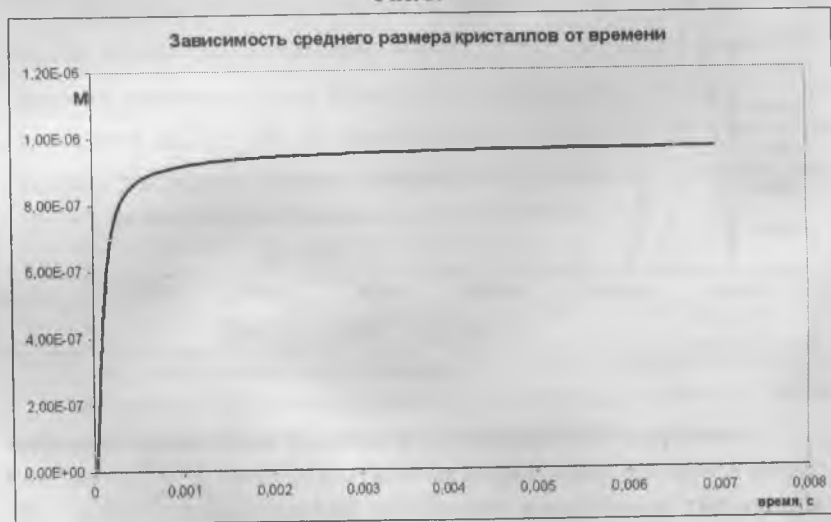


Рис. 4.

Соответственно при этом, наблюдается увеличение среднего размера, образовавшихся кристаллов рис. 4. Кроме того, вычисления проводились следующим образом – после проведения расчета, в объеме

восстанавливалась исходная концентрация, кристаллы, размер которых был меньше порогового значения изымались, и вычислительный эксперимент повторялся, но теперь уже с полученным на предыдущей итерации начальным условием. Данный прием соответствует опорожнению и наполнению почки. Было установлено, что увеличение среднего размера кристалла пропорционально квадратному корню от числа итераций эксперимента (рис.5).

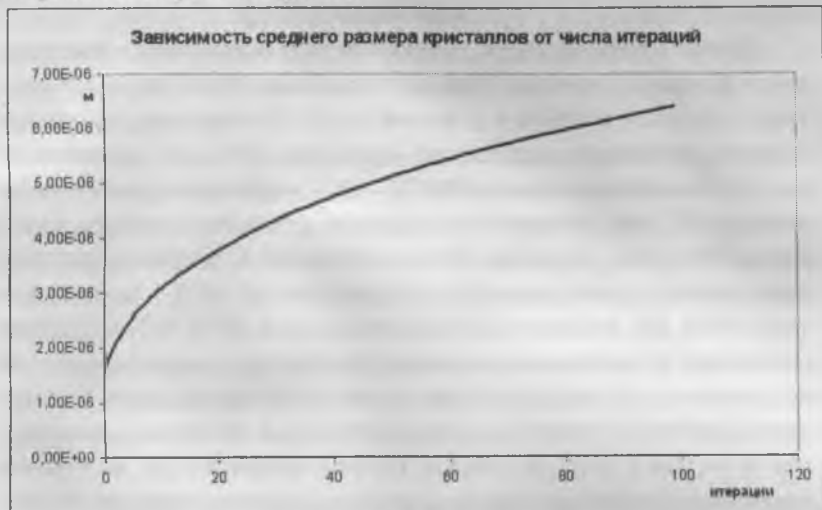


Рис. 5.  
Заключение

Была рассмотрена модель кристаллизации, основанная на уравнении Фоккера-Планка для плотности распределения кристаллов. Вопрос о существовании и единственности решения системы уравнений (1)-(5) остается открытым. Численное решение данной системы позволяет сделать вывод о том, что данная модель описывает процесс нуклеации, изучение же процесса роста кристаллов с помощью данной модели затруднительно, поскольку основная часть растворенного вещества поглощается при нуклеации и рост кристаллов практически не наблюдается. В дальнейшем планируется рассмотрение моделей, описывающих процесс роста кристаллов с учетом результатов о процессе нуклеации, представленных в этой статье.

# НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

*Ж.Г. Базарова, С.Г. Доржиева, Д. Энхтуяа, Ж. Амгалан,  
Р. Норжинбадам, Р. Санжаасурэн*

## Аннотация

Изучено влияние условий механической активации на растворимость фосфатов Буренханского месторождения Монголии в 2 % растворе лимонной кислоты и в водной среде. Установлено, что эффективность активации планетарной мельницы ЭИ-2х150 значительно выше, чем вибромельницы ДРМ-75Т. При увеличении времени активации до 100 мин повышается содержание усвояемого фосфора в природных фосфатах. Выявили, что использование в качестве мелющего тела стального цилиндрического стержня массой 1000 г является оптимальным для вибрационной мельницы марки ДРМ-75Т. Проведена совместная механическая активация фосфоритов с адсорбирующими добавками в виде лигносульфонатов, цеолитов и бурых углей. Определено содержание усвояемых и водорастворимых фосфатов в зависимости от состава и природы добавок. По мере активации при увеличении усвояемого фосфора снижается количество водорастворимого фосфора. Установлено, что при использовании лигнинсодержащих добавок образуются продукты с высокой степенью перехода фосфора в 2 % раствор лимонной кислоты относительно активированных фосфоритов при одинаковых условиях обработки. Оценена возможность получения фосфорорганических удобрений пролонгирующего действия с различной усвояемостью фосфора.

## Введение

Производство фосфорных удобрений основано на переработке апатитовых руд и фосфоритов. Классические методы переработки фосфатного сырья многостадийны, связаны с огромными затратами кислот для разложения руды и предъявляют строгие требования к составу минералов [1].

Среди нетрадиционных способов переработки природных фосфатов механохимический метод является наиболее простым и экологически безопасным вследствие отсутствия стоков и выбросов в атмосферу [2]. Вместе с тем существует проблема утилизации многотоннажных отходов деревообрабатывающей промышленности, содержащих соединения лигнина, который является перспективным источником органического питательного вещества [3]. Возврат органического вещества лигнина в биологический круговорот, улучшение экологической ситуации, увеличение производства местных удобрений – все это обуславливает необходимость и целесообразность переработки лигнина в удобрение [4].

Использование лигнин-, цеолит- содержащих добавок и бурых углей во многом определяется их адсорбционными свойствами, что создает условия содержания питательных веществ и их постепенного выделения. Кроме того, они могут служить как структурообразователями почв, так и сорбентами для уменьшения количества вредных элементов.

Целью настоящей работы является изучение растворимости фосфатных соединений при механической активации с адсорбирующими добавками.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны пробы месторождений Монголии: фосфориты Буренханского месторождения с содержанием 36.3 %  $P_2O_5$  (№ 1) и 40.8 %  $P_2O_5$  (№ 2), цеолиты Цагаан-Цабынского месторождения и бурые угли месторождения Улаан-Обоо.

Лигносульфонаты, использованные в работе, получали из древесных опилок мебельной фабрики, количество лигнина в которых составляло 26-28 %. Древесные опилки предварительно были измельчены на вибромельнице до 0,07 мм. Определены оптимальные условия проведения реакции сульфирования древесины (12-14 часов, 120-130°C), где сульфлирующим агентом служил  $NaHSO_3$ . Соотношение массовых количеств древесной муки, сульфита, бисульфита натрия и воды составляло 1, 0,2, 0,5 и 5 соответственно. Лигносульфонат натрия

содержался в жидкой фазе реакционной смеси. Плотность жидкой фазы составила  $1.100 \text{ г/см}^3$  с содержанием сухого остатка 16.43 % и 2.88 %  $\text{SO}_3$  при pH - 8.5.

Механическая активация проводилась в 2-х типах мельниц: вибрационной ДРМ-75Т и планетарной ЭИ-2х150. Обработку навески фосфорита массой 8 г в вибрационной мельнице проводили в стальных чашках смесью шаров массой 500 г и цилиндрическим стержнем весом 1000 г в течение 10, 15, 30, 50, 70, 100 и 120 мин. Активацию фосфорита массой 3 г в планетарной мельнице осуществляли в стальных барабанах стальными шарами диаметром 3 мм и массой 200 г в течение 15 мин в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

В исходных и активированных образцах определяли содержание усвояемых (по растворению в 2 % растворе лимонной кислоты) (ЛРФ) и водорастворимых фосфатов дифференциально-фотометрическим методом [5]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-УМ 1 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением и Ni-фильтром со скоростью 4 град/мин. Инфракрасные спектры снимались на приборах SPECORD – 75 IR в виде таблеток с КВг.

### Результаты и их обсуждение.

#### Изучение растворимости при механической активации фосфоритов Буренханского месторождения

Задача переработки фосфатного сырья заключается в переводе их фосфатов в усваиваемую форму для растений. Одним из методов оценки усвояемости, содержащейся в удобрении  $\text{P}_2\text{O}_5$ , является растворимость фосфатных соединений в искусственных растворах, кислотность которых близка к кислотности почвенных растворов [6].

По данным рентгенофазового анализа исходные фосфориты содержат кварц, фтор- и карбонат- апатиты.

Нами были изучены лимоннокислая (ЛРФ) и водная растворимости фосфатов в зависимости от условий механической активации: времени обработки, типа активаторов, массы мелющих тел.

Установлена зависимость ЛРФ в фосфоритах Буренханского месторождения от длительности механической активации в вибрацион-

ной мельнице (рис. 1). Извлечение усвояемого фосфора повышается с увеличением времени обработки до 100 мин, затем наблюдается ее понижение.

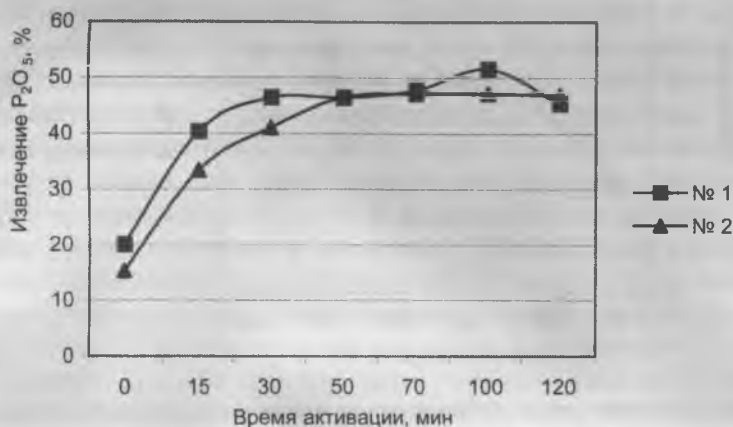


Рис. 1. Влияние длительности механической активации на извлечение лимоннорастворимого фосфора (ЛРФ) в фосфоритах

В зависимости от времени механической активации на вибрационной мельнице пики на дифрактограммах уширяются, уменьшается их количество и интенсивность.

Наряду с этим на эффективность механической активации значительное влияние оказывает масса мелющих тел. Так, при использовании цилиндрического стержня весом 1000 г степень перехода  $P_2O_5$  в раствор лимонной кислоты значительно выше, чем при активации стальными шарами массой 500 г (рис. 2).

Сравнительные данные для вибро- и планетарной мельниц говорят в пользу планетарной мельницы, поскольку значения растворимостей достигаемые за 15 мин активации в планетарной мельнице в 1.4-2 раза превышают данные по вибромельнице (табл. 1).

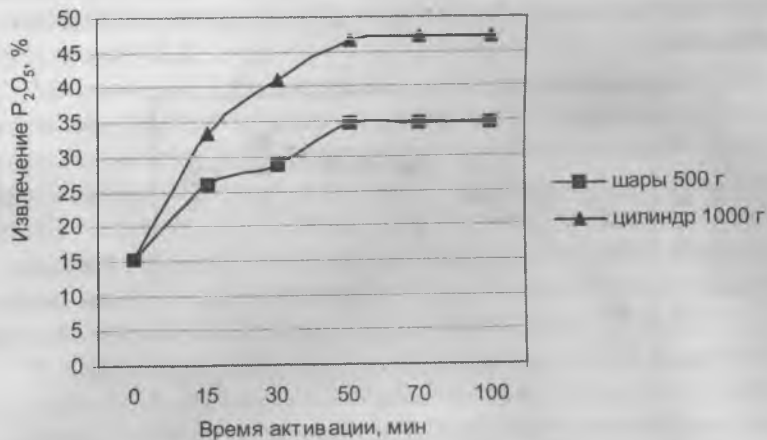


Рис. 2. Влияние массы мелющих тел на извлечение усвояемого фосфора в образце фосфорита № 1

Таблица 1

Содержание фосфата в фосфоритах месторождений после механической активации в планетарной ЭИ-2х150 и вибрационной ДРМ-75Т мельницах в течение 15 минут

№ пробы	Месторождение	Содержание общего фосфора ( $P_2O_5$ ), %	Содержание фосфата ( $P_2O_5$ ), растворимое в 2% растворе лимонной кислоты (ЛРФ), %			
			Планетарная мельница ЭИ-2х150		Вибрационная мельница ДРМ-75	
			Абсол.	Относ.	Абсол.	Относ.
4	Буренхан	36,3	21,6	59,0	14,63	40,30
8	Буренхан	40,8	23,6	57,80	13,62	33,39

## Использование адсорбирующих добавок для регулирования растворимости фосфатных соединений

С целью определения влияния адсорбирующих добавок на степень растворимости фосфатов мы проводили совместную механическую активацию образцов фосфорита № 2 с добавками в вибромельнице стальными шарами массой 500 г с увеличением времени активации до 100 мин при различных соотношениях компонентов.

Из экспериментальных данных следует, что при использовании в качестве добавок лигносульфонатов по мере активации наблюдается обратная корреляция усвояемого и водорастворимого фосфора. При различном составе смеси с увеличением лимоннокислого фосфора уменьшается количество водорастворимого фосфора, что, по нашему предположению, связано с адсорбционными свойствами лигносульфонатов (табл. 2). Выявили оптимальный состав смеси фосфорит : лигносульфонат = 2 : 1. При этом извлечение усвояемого фосфора достигает 46.07 % относительно общего, что на 24.85 % выше, чем в активированных фосфоритах при одинаковых условиях активации.

При применении добавок в виде цеолитов и бурых углей значения их растворимостей меньше, чем при использовании лигносульфонатов (табл. 3, 4). По эффективности механической активации использованные в работе добавки можно расположить в возрастающий ряд: бурые угли  $\Rightarrow$  цеолиты  $\Rightarrow$  лигносульфонаты (рис. 3).

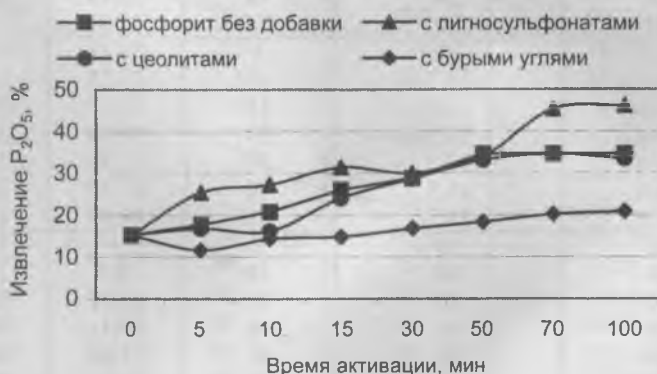


Рис. 3. Зависимость степени извлечения усвояемого фосфора в фосфорите (№ 2) от состава и природы добавок при механической активации

Таблица 2

Влияние лигносульфонатов на извлечение  $P_2O_5$  в воду и 2 % лимонную кислоту в образцах фосфорита (№2)

Состав смеси, %		Время активации, мин	Извлечение $P_2O_5$ , %	
Фосфорит	Лигносульфонат		ЛРФ	ВРФ
100	-	0	15.31	следы
100	-	5	17.76	-11-
100	-	10	20.83	-11-
100	-	15	26.03	-11-
100	-	30	28.79	-11-
100	-	50	34.62	-11-
100	-	70	34.62	-11-
100	-	100	34.62	-11-
88.89	11.11	5	-	10.93
88.89	11.11	10	24.87	5.46
88.89	11.11	15	25.68	3.35
88.89	11.11	30	29.62	следы
88.89	11.11	50	25.07	-11-
88.89	11.11	70	23.82	-11-
88.89	11.11	100	24.62	-11-
80	20	5	-	26.34
80	20	10	31.27	19.90
80	20	15	32.05	18.57
80	20	30	28.48	4.73
80	20	50	25.68	2.74
80	20	70	26.29	следы
80	20	100	22.91	-11-
66.6	33.3	5	25.41	26.27
66.6	33.3	10	27.25	31.29
66.6	33.3	15	31.37	40.44
66.6	33.3	30	30.02	25.78
66.6	33.3	50	33.99	21.20
66.6	33.3	70	45.34	20.24
66.6	33.3	100	46.07	21.83
50	50	5	-	10.09
50	50	10	19.5	13.16
50	50	15	21.67	20.36
50	50	30	29.41	29.01
50	50	50	25.68	34.31
50	50	70	26.71	38.23
50	50	100	27.62	33.40

Таблица 3

Влияние цеолитов на извлечение  $P_2O_5$  в 2 % лимонную кислоту в образцах фосфорита (№2)

Состав смеси, %		Время активации, мин.	Извлечение $P_2O_5$ , %
Фосфорит	Цеолит		ЛРФ
94.11	5.89	15	18.21
94.11	5.89	30	16.32
94.11	5.89	50	21.34
94.11	5.89	70	23.52
94.11	5.89	100	26.05
88.89	11.11	5	16.85
88.89	11.11	10	16.23
88.89	11.11	15	24.5
88.89	11.11	30	28.6
88.89	11.11	50	33.08
88.89	11.11	70	34.60
88.89	11.11	100	33.39
80	20	5	15.01
80	20	10	17.46
80	20	15	19.29
80	20	30	23.89
80	20	50	28.49
80	20	70	28.79
80	20	100	29.41
66.6	33.3	5	16.02
66.6	33.3	10	16.02
66.6	33.3	15	16.9
66.6	33.3	30	19.82
66.6	33.3	50	24.21
66.6	33.3	70	25.95
66.6	33.3	100	27.02
50	50	5	14.21
50	50	10	13.4
50	50	15	14.41
50	50	30	15.34
50	50	50	17.89
50	50	70	19.82
50	50	100	22.30

Таблица 4

Влияние бурых углей на извлечение  $P_2O_5$  в 2 % лимонную кислоту в образцах фосфорита (№2)

Состав смеси, %		Время активации, мин.	Извлечение $P_2O_5$ , %
Фосфорит	Бурый уголь		ЛРФ
96.96	9.03	15	15.68
96.96	9.03	30	18.5
96.96	9.03	50	24.43
96.96	9.03	70	26.05
96.96	9.03	100	31.71
94.11	5.89	15	14.11
94.11	5.89	30	23.84
94.11	5.89	50	28.55
94.11	5.89	70	25.12
94.11	5.89	100	26.37
80	20	5	11.64
80	20	10	14.38
80	20	15	14.82
80	20	30	16.83
80	20	50	18.38
80	20	70	20.22
80	20	100	20.83
66.6	33.3	5	10.49
66.6	33.3	10	12.23
66.6	33.3	15	10.98
66.6	33.3	30	13.3
66.6	33.3	50	15.71
66.6	33.3	70	16.64
66.6	33.3	100	17.57
50	50	5	7.84
50	50	10	9.09
50	50	15	8.16
50	50	30	9.73
50	50	50	10.49
50	50	70	10.49
50	50	100	13.18

1. В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. Активация минералов при измельчении. Москва: Недра. 1988. 208 с.
2. М.В. Чайкина, Ж. Амгалан, Д. Баяраа, Ф. Батцэцэг // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 787-796.
3. О.Г. Парфенов. Фосфорсодержащие удобрения и экология. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР. 1990. 102 с.
4. Органические удобрения (справочник). Москва: Агропромиздат. 1988. С. 111-113.
5. Практикум по агрохимии. Москва: Агропромиздат. 1987. С. 366-373.
6. М.Е. Позин и др. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов и промышленных солей, окислов и кислот). Ленинград: Химия. 1974. С. 20-21.

## СОДЕРЖАНИЕ

---

- КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ И ДИЗАЙН ТЕХНОЛОГИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
*Б.И. Кидяров*..... 3
- ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ MgO, CaO, SrO ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В НИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСИТОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ  
*А. Маароос, Т. Кярнер, П. Либлик, Ч.Б. Луцки, Э. Фельдбах*.... 24
- МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ КВАРЦА  
*С.К. Дедушенко, И.Б. Махина, А.А. Марьин, В.А. Муханов, Ю.Д. Перфильев*..... 32
- СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ЦИНКА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ  
*С.Д. Колониус, И.Н. Один, М.В. Чукичев, В.П. Чегнов, Е.В. Кортунова, В.И. Лютин, П.П. Шванский*..... 39
- ТЕХНИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО ЦИКЛИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ  
*А.Е. Кох, В.Н. Попов, Т.Б. Беккер, П.В. Мокрушников, К.А. Кох*..... 45
- 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*..... 55

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «ТЯЖЕЛОЙ» ФАЗЫ В РАСТВОРАХ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  И  $\text{NaOH}$  ПРИ ПРОМЫШЛЕННОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА. НОВЫЕ ДАННЫЕ

*А.А. Смирнов, Т.В. Соболева, Е.Г. Сопелева. . . . .* 60

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. . . . .* 63

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. Калинин. . . . .* 82

ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ ШИРОКОПОЛОСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

*Е.В. Толстов, В.В. Криштон. . . . .* 93

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

*Т.Ю. Чемякова, Л.А. Пьянкова, А.С. Щеулин. . . . .* 98

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАЛЬЦИЕВЫХ ВАНАДАТОВ В СИСТЕМЕ  $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

*В.В. Мальцев, Э. Жано. . . . .* 107

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЕВО-СТРОНЦИЕВЫХ КУПРАТОВ ЛЕДДЕРНОГО ТИПА

*В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас. . . . .* 115

- МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ . ИЗ РАСПЛАВА  
*П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, А.М. Самарцев, В.В. Воронов, Т.Т. Басиев, В.В. Осико* ..... 134
- СИСТЕМЫ  $Li_2MoO_4$ - $M_2MoO_4$ - $Hf(MoO_4)_2$  (M – K, Rb, Cs, Tl): ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
*Л.В. Балсанова, Б.Г. Базаров, С.Ф. Солодовников, Ж.Г. Базарова* ..... 154
- СТРУКТУРНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
*Н.В. Подберезская, Г.В. Романенко, Н.В. Переухина, И.А. Байдина, А.В. Вировец, С.А. Громилов, В.И. Алексеев, С.В. Борисов, В.В. Бакакин* ..... 166
- ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ РОМБООДРИЧЕСКОЙ ТИОМОЧЕВИНЫ С ХЛОРПРОИЗВОДНЫМИ МЕТАНА И ЭТАНА  
*Г. Н. Чехова, Н.В. Подберезская, Ю.В. Шубин, Г.В. Романенко, С.Ф. Солодовников* ..... 186
- РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕПТАТАНТАЛАТОВ НЕОДИМА И ЕВРОПИЯ  
*Н.И. Леонюк, Е.А. Волкова, В.В. Мальцев, Е. Кавалли* ..... 193
- КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КУПРАТОБОРАТОВ И РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  $SrCu_2(BO_3)_2$   
*В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк* ..... 206
- СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИБОРОВ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА  
*А.В. Помчалов, С.А. Мартынов, В.А. Лаптев, Е.В. Кортунова, В.И. Лютин, П.П. Шеванский, Е.В. Полянский* ..... 216

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ ФЛЮСОВ <i>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</i> . . . . .	223
ПРИМЕНЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРЕХ- КОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ <i>В.И. Косяков, Е.Ф. Синякова, Н.А. Пыльнева, Л.А. Прохоров, Н.Л. Циркина, Б.Г. Ненашев</i> . . . . .	234
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГИПОФОСФИТОВ СОСТАВА $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , ГДЕ $\text{M} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ <i>М.И. Наумова, Н.В. Куратьева, Д.Ю. Наумов, Н.В. Подберезская</i> . . . . .	256
СИНТЕЗ МЕЛКИХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА <i>В.А. Муханов., Е.Б. Филиппова</i> . . . . .	271
ВЫДЕЛЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ САПФИРОВЫХ ШЛАМОВ <i>В.А. Муханов, В.С.Козаленко</i> . . . . .	274
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ <i>В.А. Муханов</i> . . . . .	278
ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ <i>Е.Н. Яковлев, О.А.Воронов, А.В. Рахманина</i> . . . . .	295
ГАЗОНАСЫЩЕННОСТЬ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ И ВАЛОВОЕ СО- ДЕРЖАНИЕ В НЕМ ВОДЫ <i>Г.И. Крылова, В.А. Крейсберг, А.А. Митрофанов, В.Н. Астафьев</i> . . . . .	320

- ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ЭПИТАКСИИ ПЛЁНОК III- НИТРИДОВ  
*Е.В.Полянский, О.В. Репина* ..... 355
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ТОКОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ  
*В.М. Скориков, В.И. Чмырев, Э.В. Ларина* ..... 364
- ТЕРМО-ЭДС В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-МЕТАЛЛ  
*В.И. Иванов, Ю.М. Карпец, С.В. Климентьев, Н.В. Марченко.* .... 391
- ПИРОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕЛЕВИЗИОННАЯ СИСТЕМА В ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ  
*В.А. Карачинов, С.В. Ильин, С.Б. Торицин, А.В. Кузнецов.* .... 403
- КАРБИД КРЕМНИЯ В ТЕЛЕВИЗИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ  
*В.А. Карачинов, С.Б. Торицин, В.И. Филиппов.* ..... 408
- ПРОЯВЛЕНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В  $Pb_{0,95}Ge_{0,05}Te$   
*А.С. Барышников, С.В. Барышников, В.В. Санов.* ..... 418
- ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ОКСО- И ХАЛЬКОГЕНГАЛОГЕНИДАХ РТУТИ. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АСПЕКТ  
*С.А. Магарилл, С.В. Борисов, Н.В. Первухина.* ..... 423
- ПРОЦЕССЫ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ  $SbN$  С ПРИМЕСЯМИ  $Cr$  И  $Ce$   
*О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько, З. Каппхан* ..... 447
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЦК – МЕТАЛЛОВ ПРИ ОДНОСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ  
*В.В. Ульянов, А.В. Тверскова, В.М. Кузнецов* ..... 452

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДТГС, ОБЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

*В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Е.А. Клевова, Т.А. Маркова,  
В.В. Макаров, С.И. Тютюнников, В.В. Ефимов. .... 468*

ТОЧЕЧНЫЕ СИСТЕМЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
*Д.В. Коваленко ..... 475*

ЗОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЕЛОНЕ  
*Д.В. Коваленко ..... 482*

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

*И.Е. Калабин, Т.И. Григорьева, Л.Д. Покровский, Д.В. Щеглов,  
Д.В. Шевцов, В.В. Атучин ..... 503*

ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ PBSN И SBNL В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

*А.И. Бурханов, А.В. Шильников, С.В. Кравченко, И.П. Раевский,  
В.П. Сахненко, Л.И. Иевлева ..... 521*

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 ..... 530*

УКАЗАТЕЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ ФАЗОВЫХ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН В ИОННЫХ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

*А.А. Гурченко, В.Л. Ульянов. .... 539*

ФИЗИЧЕСКАЯ АКУСТИКА ИОННЫХ, ИОННО - МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ  
*В.Л. Ульянов, А.А. Ботаки, В.Н. Беломестных,*  
*Э.В. Поздеева, А.А. Гурченко. .... 555*

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ДИФFUЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЛАВЛЕНИЯ  
*В.Х. Козловский. .... 579*

АВТОКОЛЕБАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА  
*А.А. Мокеев, Ан. А. Мокеев. .... 595*

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. .... 617*

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. Совестьнов,*  
*Ю.П. Смирнов, А.В. Тюнис. .... 625*

ПРОЯВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СЭ-АСЭ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$  В СПЕКТРАХ КРС  
*Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Б.Н. Маврин, Н.А. Голубятник,*  
*О.Б. Щербина, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин. .... 642*

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИНКОНИОБАТА СВИНЦА-СКАНДО-НИОБАТА СВИНЦА (PZN-PSN) В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР  
*А.В. Шильников, А.И. Бурханов, А.В. Алпатов,*  
*К. Борманис, А. Штернберг, А. Калване. .... 656*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ИНДУКЦИИ

*Б.А. Михайлов, В.П. Пронин* ..... 662

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЗАРЯДА  
В НИОБАТЕ ЛИТИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

*Б.А. Михайлов, В.П. Пронин* ..... 667

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ЛОКАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЕМКОСТНЫМ МЕТОДОМ

*Б.А. Михайлов, В.П. Пронин* ..... 674

НЕЛИНЕЙНОСТЬ ЕМКОСТИ ОТ НАПРЯЖЕНИЯ В СТРУКТУРАХ  
НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

*О.В. Чурин, В.А. Васильев, К.А. Воротилов, Н.М. Котова, А.И. Медовой, А.С. Сигов* ..... 693

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАПРАВЛЕННОСТИ ПРИЕМОИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев, В.Н. Дульдиер, А.И. Медовой* ..... 700

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ СОСТАВНЫХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*А.М. Аллавердиев* ..... 707

МЕТОД УЧЕТА ВЛИЯНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ИЗГИБ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛАСТИН

*А.М. Аллавердиев* ..... 714

РАСЧЕТ СФЕРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ С УЧЕТОМ ПОТЕРЬ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	723
МЕТОД РАСЧЕТА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ОБЛАСТИ РЕЗОНАНСНЫХ ЧАСТОТ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	733
МЕТОД РАСЧЕТА МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОЛЬЦА И ДИСКА ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ	
<i>А.М. Аллавердиев, А.И. Медовой</i> .....	743
МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, СОВЕРШАЮЩИХ КОЛЕБАНИЯ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	750
МЕТОД РАСЧЕТА АКУСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	761
НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	770
ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЦИЛИНРИЧЕСКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ	
<i>А.М. Аллавердиев</i> .....	776
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОУПРУГИХ КОНСТАНТ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>А.М. Аллавердиев, А.И. Медовой</i> .....	783

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КВАРЦИТА В  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛИМОРФНОГО  $\alpha$ - $\beta$  ПЕРЕХОДА  
МЕТОДАМИ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

*А.Н. Никитин, А.М. Балагуров, Р.Н. Васин, Г.А. Соболев. . . . . 793*

ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$ , ДОПИРО-  
ВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn В ОКИСЛЕ-  
НИИ И ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ

*А.Н. Пушкин, А.А. Лушов, О.К. Гулиш, А.А. Беззубов, В.К. Генчель,  
О.В. Болталиня, А.П. Руденко, А.И. Болталин, Т.Ю. Глазунова,  
А.И. Медовой. . . . . 808*

КВАРЦ В МОЧЕВЫХ КАМНЯХ ПО ДАННЫМ ДИФРАКТОМЕТ-  
РИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик, Ю.П. Колмогоров,  
В.Г. Костровский. . . . . 822*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ КЛИНОПТИЛО-  
ЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

*В.В. Юрков, В.И. Палажченко, С.В. Ланкин,  
С.В. Барышников, А.И. Медовой. . . . . 830*

МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА ОКСАЛАТА КАЛЬ-  
ЦИЯ

*О.А. Голованова, В.А. Козут, Е.В. Желяев. . . . . 834*

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ  
ФОСФАТОВ

*Ж.Г. Базарова, С.Г. Доржиева, Д. Энхтуяа, Ж. Амгалан,  
Р. Норжинбадам, Р. Санжаасурэн. . . . . 854*

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

- Алексеев В.И. 166  
Аллавердиев А.М. 700, 707,  
714, 723, 733, 743, 750, 761, 770,  
776, 783  
Алпатов А.В. 656  
Амгалан Ж. 854  
Астафьев В.Н. 320  
Атучин В.В. 223, 503  
Бабонас Г.-Ю. 115  
Базаров Б.Г. 154  
Базарова Ж.Г. 154, 854  
Байдина И.А. 166  
Байков Ю.М. 625  
Бакакин В.В. 166  
Балагуров А.М. 793  
Балсанова Л.В. 154  
Барышников А.С. 418  
Барышников С.В. 418, 830  
Басиев Т.Т. 134  
Бахарев В.И. 625  
Беззубов А.А. 808  
Беккер Т.Б. 45  
Беломестных В.Н. 555  
Бирюкова И.В. 63, 82  
Болталин А.И. 808  
Болталинина О.В. 808  
Борисов С.В. 166, 423  
Борманис К. 656  
Ботаки А.А. 555  
Бурдина К.П. 530  
Бурханов А.И. 521, 656  
Василенко А.П. 223  
Васильев В.А. 693  
Васин Р.Н. 793  
Вировец А.В. 166  
Волкова Е.А. 193  
Воронов В.В. 134  
Воронов О.А. 295  
Воротилов К.А. 693  
Генчель В.К. 808  
Глазунова Т.Ю. 808  
Голованова О.А. 834  
Голубятник Н.А. 642  
Григорьева Т.И. 503  
Громилов С.А. 166  
Гулиш О.К. 530, 808  
Гурченко А.А. 539, 555  
Дедушенко С.К. 32  
Денисов А.В. 63  
Доржиева С.Г. 854  
Дульдьер В.Н. 700  
Ефимов В.В. 468  
Жано Э. 107  
Желяев Е.В. 834  
Зубринов И.И. 223  
Иванов В.В. 468  
Иванов В.И. 391  
Иванова Т.И. 468  
Ивлева Л.И. 521  
Ильин С.В. 403  
Кавалли Е. 193  
Калабин И.Е. 503  
Калване А. 656  
Калинников В.Т. 63, 82, 642  
Каплун А.Б. 617  
Каппхан З. 447  
Карачинов В.А. 403, 408  
Карпец Ю.М. 391  
Картенко Н.Ф. 625  
Кидяров Б.И. 3  
Кислова И.Л. 447  
Клевцова Е.А. 468  
Климентьев С.В. 391  
Коваленко В.С. 274

- Коваленко Д.В. 475, 482  
Когут В.А. 834  
Козловский В.Х. 579  
Колесников А.В. 223  
Колмогоров Ю.П. 822  
Колониус С.Д. 39  
Конюшкин В.А. 134  
Кортунова Е.В. 39, 216  
Костровский В.Г. 822  
Косяков В.И. 234  
Котова Н.М. 693  
Кох А.Е. 45  
Кох К.А. 45  
Кравченко О.Э. 63, 642  
Кравченко С.В. 521  
Крейсберг В.А. 320  
Криштоп В.В. 93  
Крылова Г.И. 320  
Кузнецов А.В. 403  
Кузнецов В.М. 452  
Кузнецов С.В. 134  
Куратьева Н.В. 256  
Кярнер Т. 24  
Ланкин С.В. 830  
Лаптев В.А. 216  
Ларина Э.В. 364  
Леонова М.Е. 530  
Леонюк Н.И. 115, 193, 206  
Либлик П. 24  
Лушов А.А. 808  
Лущик Ч.Б. 24  
Лютин В.И. 39, 216  
Маароос А. 24  
Маврин Б.Н. 642  
Магарилл С.А. 423  
Макаров В.В. 468  
Макаров Д.В. 63  
Малышкина О.В. 447  
Мальцев В.В. 107, 115, 193, 206  
Маркова Т.А. 468  
Мартынов С.А. 216  
Марченков Н.В. 391  
Марьян А.А. 32  
Махина И.Б. 32  
Медовой А.И. 530, 693, 700,  
743, 783, 808, 830  
Мелех Б.Т. 625  
Мешалкин А.Б. 617  
Митрофанов А.А. 320  
Михайлов Б.А. 662, 667, 674  
Мокеев Ан. А. 595  
Мокеев А.А. 595  
Мокрушников П.В. 45  
Мороз Т.Н. 822  
Муханов В.А. 32, 271, 274, 278  
Наумов Д.Ю. 256  
Наумова М.И. 256  
Ненашев Б.Г. 234  
Никитин А.Н. 793  
Норжинбадам Р. 854  
Один И.Н. 39  
Осико В.В. 134  
Палащенко В.И. 830  
Палатников М.Н. 63, 82, 642  
Пальчик Н.А. 822  
Педько Б.Б. 447  
Первухина Н.В. 166, 423  
Перфильев Ю.Д. 32  
Подберезская Н.В. 166, 186, 256  
Поздеева Э.В. 555  
Покровский Л.Д. 503  
Полянский Е.В. 216, 355  
Помчалов А.В. 216  
Попов В.В. 625  
Попов В.Н. 45  
Пронин В.П. 662, 667, 674  
Прохоров Л.А. 234  
Пугачев А.М. 223

- Пушкин А.Н. 808  
Пыльнева Н.А. 223, 234  
Пьянкова Л.А. 98  
Раевский И.П. 521  
Рахманина А.В. 295  
Репина О.В. 356  
Романенко Г.В. 166, 186  
Руденко А.П. 808  
Самарцев А.М. 134  
Санжаасурэн Р. 854  
Санов В.В. 418  
Сапожников В.К. 223  
Сахненко В.П. 521  
Севастьянова Л.Г. 530  
Сигов А.С. 693  
Сидоров Н.В. 63, 82, 642  
Синякова Е.Ф. 234  
Скориков В.М. 364  
Смирнов А.А. 55, 60  
Смирнов Ю.П. 625  
Соболев Г.А. 793  
Соболева Т.В. 55, 60  
Совестнов А.Е. 625  
Солодовников С.Ф. 154, 186  
Сопелева Е.Г. 55, 60  
Суровцев Н.В. 223  
Тарасов В.П. 530  
Тверскова А.В. 452  
Толстов Е.В. 93  
Торицин С.Б. 403, 408  
Труханов Е.М. 223  
Тюнис А.В. 625  
Тютюнников С.И. 468  
Ульянов В.В. 452  
Ульянов В.Л. 539, 555  
Федоров П.П. 134  
Фельдбах Э. 24  
Филин Ю.Н. 625  
Филиппов В.И. 408  
Филиппова Е.Б. 271  
Циркина Н.Л. 223, 234  
Чегнов В.П. 39  
Чемякова Т.Ю. 98  
Чехова Г.Н. 186  
Чмырев В.И. 364  
Чукичев М.В. 39  
Чуприн О.В. 693  
Чуфырев П.Г. 82  
Шабуров В.А. 625  
Шванский П.П. 39, 216  
Шевцов Д.В. 503  
Шильников А.В. 521, 656  
Штернберг А. 656  
Шубин Ю.В. 186  
Щеглов Д.В. 503  
Щербина О.Б. 63, 642  
Щеулин А.С. 98  
Энхтуяа Д. 854  
Юркин А.М. 223  
Юрков В.В. 830  
Яковлев Е.Н. 295