

УДК 548.52+531.3+681.782.473

МЕХАНИЗМ, КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ВЫРАЩИВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ¹

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13*

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1
kidyarov@isp.nsc.ru*

Аннотация: Цель данной работы заключается в дальнейшем развитии теории и методов изучения кинетики, механизма образования и роста кристаллов; в системном экспериментальном исследовании кристаллогенезиса; в системном анализе накопленных знаний о взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов и жидкой фазы со спецификой процессов их образования и роста; в прогнозировании на этой основе обобщенных методов априорного дизайна и выращивания совершенных неорганических кристаллов, в том числе с созданием новых оригинальных методов получения некоторых известных и новых ацентричных кристаллов для фундаментальной и прикладной физики.

Ключевые слова: *нелинейно-оптические кристаллы (НЛО кристаллы), центросимметричные кристаллы (ЦС кристаллы), нецентросимметричные кристаллы (НЦС кристаллы), кристаллический зародыш, рост и выращивание кристаллов.*

Глава I. Информационный и системный анализ взаимосвязи «состав – структура-свойство» оксидных кристаллов

1.1. Общие аспекты систематизации и эмпирического дизайна новых материалов. Для современного материаловедения требуется априорный дизайн веществ и материалов, предвидение их химического и композиционного состава, реальной микро- и макроструктуры, зависимости свойств от этих факторов, а также дизайн технологий получения материалов с заданными свойствами. Первичной таксономией кристаллов по структурно-физическим свойствам является разбиение их множества на 32 точечные группы симметрии с выделением на схеме групп кристаллов, обладающих идентичным набором физических свойств [1-3]. Кроме того, задачи конкретного дизайна материалов требуют детального установления взаимосвязей основной триады материаловедения «состав-структура-свойство» [4-11].

1.2. Взаимосвязь «структура-свойство» для кристаллов сформулирована в принципе Неймана [1]. Однако первые варианты схемы не учитывали ЦС – фаз, их сегнетоэластичных, ферромагнитных и сегнетомагнитных

¹ Материал составлен на основе автореферата на соискание научной степени доктора физико-математических наук

свойств. На рис. 1 построена полная версия схемы с разбиением всех 32 точечных симметрий на 9 аффинных групп кристаллов, обладающих идентичным набором физических свойств, и на 7 сингоний. Зная структуру, по схеме можно указать набор основных физических свойств кристаллов [6,8].

1.3. Структурно- химические Кларки (СХК) кристаллов элементов и оксидов (ТОК). Составление Таблиц распространенности различных структур неорганических кристаллов выполнено нами для элементов, и НЦС оксидов [6].

1.4 Систематизация ацентричных бинарных (БОК) и тройных оксидных кристаллов. Состав ТОК обозначен формулами $M_n M_m E_p O_t$, $M_n E_m E_p O_t$, или $E_n E_m E_p O_t$. Здесь катионы E и M удовлетворяют следующим соотношениям длин связей: $123\text{пм} < L(E-O) \leq 202\text{пм} < L(M-O)$. На карте кратчайших длин химических связей (ДХС, L) дано расположение точек НЦС – фаз согласно Таблицам, включающих сведения о составе, структуре, L, и $\chi^{(2)}$ для > 900 БОК, рис. 2а. Точки БОК, имеющие величину $\chi^{(2)} > 0,05$ пм/В, образуют розетку из двух эллипсов с фокальными осями, пересекающимися в ее фокусе. Эллипсы разделяются на три характерные области: общую часть (1-«луковицу»), левую (2) и правую (3) части эллипсов вне луковицы.

Вверху «луковицы» расположены полярные ($C_{6v} - ZnO$, $\chi^{(2)} \sim 7$ пм/В, и $C_s - TeSeO_2$, $\chi^{(2)} \sim 8$ пм/В), а в центральной круговой части неполярные пьезоэлектрики (D_3) $E_n^1 E_m^2 O_t$ типа ($\chi^{(2)} < 0,5$ пм/В), рис. 2а. Кристаллы с высоким значением $\chi^{(2)}$ (темные точки, $5 < \chi^{(2)} < 155$ пм/В) располагается в области «3» эллипсов.

На рис. 2b показана розетка из трех эллипсов «ацентричности» для кристаллов иодатов $M_m E_n I_p O_t$, к которым добавлены два вспомогательных эллипса (IV-V), упрощающих построение, и четыре малых круга (1, 7, 11). Они разделяют розетку на 6 характерных областей (12 суб - областей), так что кристаллы с высокой величиной $\chi^{(2)}$ находятся в субобластях 4, 6, и 9.

Верхняя огибающая линия функции $\chi^{(2)} = f(L)$ для БОК является немонотонной вследствие разнообразия структур, а также наличия в кристаллах либо π – связей ($123 < L < 162$ пм), либо σ – связей ($165 < L < 196$ пм), рис.3. Видно резкое возрастание $\chi^{(2)}$ при $L > 165$ пм для БОК и ТОК I-III групп, где элементом E являются $Te^{+4}, V^{+4}, I^{+4}, Nb^{+5}, Ta^{+5}$, или Ti^{+4} . Путеводной «звездой» в дизайне перспективных материалов является подобие многих оксидных соединений, их «генетическая» связь с уже найденными эффективными материалами.

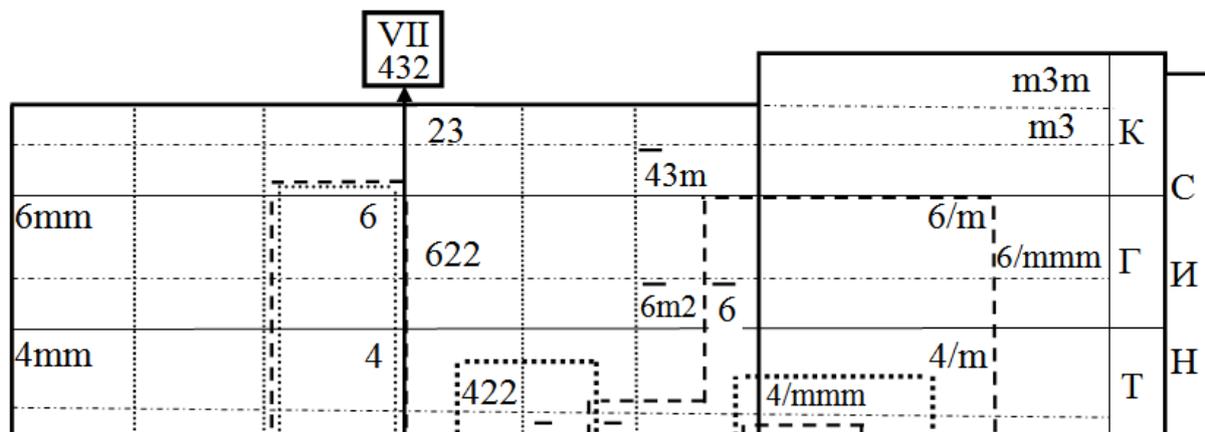


Рис.1. Классификация кристаллов по свойствам и симметрии:

С – сингония кристаллов: К – кубические, Г – гексагональные, Т – тетрагональные, Тр – тригональные, Р – ромбические, М – моноклинные, Тк – триклинные. *F* – полярные сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики; *P* – неполярные пьезоэлектрики, ЭО – электрооптические, ОА – оптически активные, ЭМ – энантиоморфные, Σ – все ацентричные свойства, СЭЛ, (с) – сегнетоэластики; ПЭЛ, (п) – параэластики, ФМ, (ф) – потенциальные ферромагнетики, Н-ФМ, (нфм) – неферромагнетики; СМ – сегнетомагнетики, л/р – лево-/право-вращающие. Точечная линия ограничивает поле сегнетоэластиков. Штриховая линия – поле потенциальных ферромагнетиков. Штрихпунктирная линия – поле сегнетомагнетиков

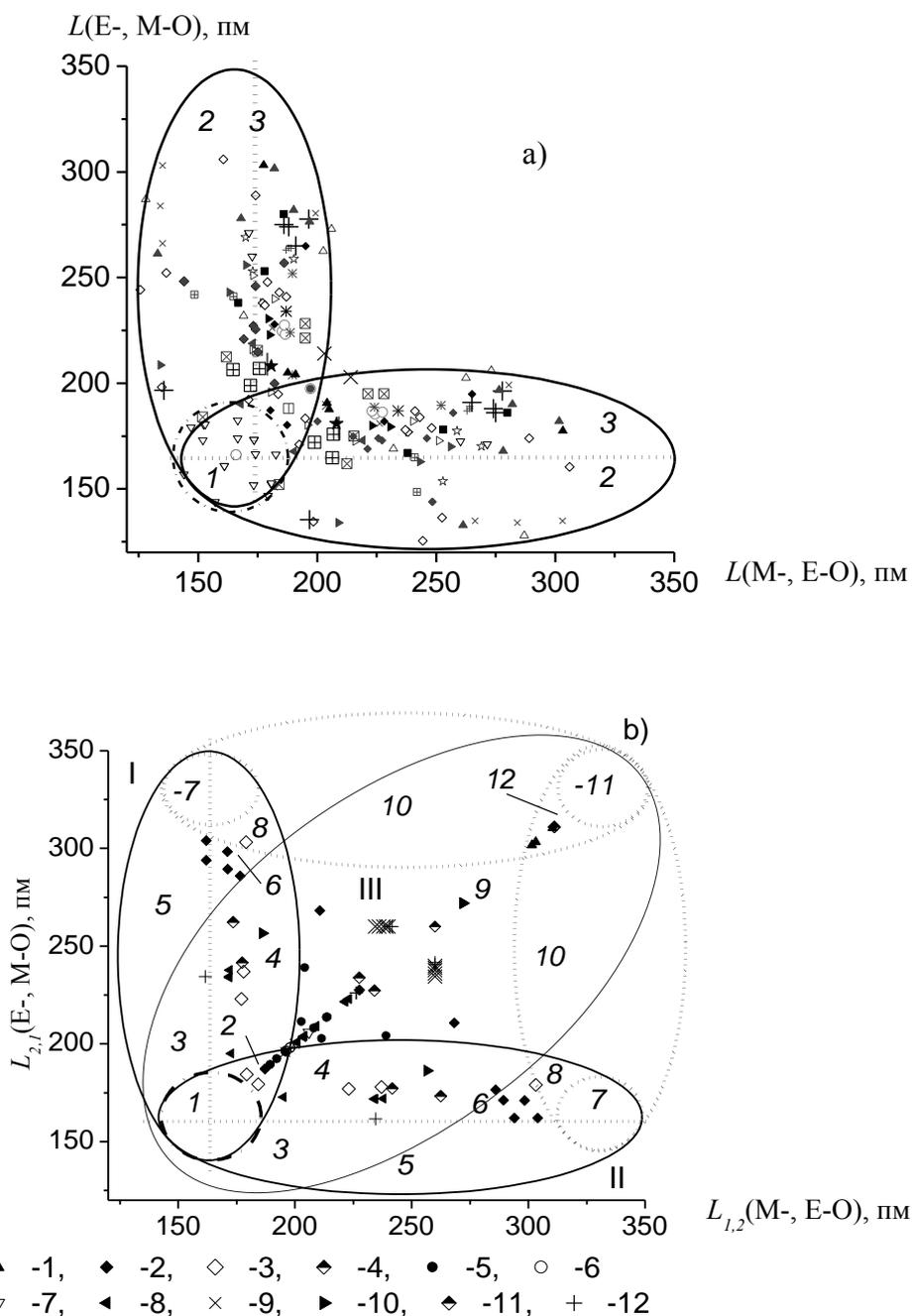


Рис.2. Эллипсы «ацентричности» оксидов. а) БОК, обладающие измеримыми НЛО – свойствами. Полярные кристаллы: \circ – C_{6v} , \square – C_{4v} , Δ – C_{3v} , \diamond – C_{2v} , I – C_3 , \blacktriangleright – C_2 ($0,05 < \chi^{(2)} < 1,6$ пм/В); \bullet – C_{6v} , $+$ \square – C_{4v} , \blacktriangle – C_{3v} , \blacklozenge – C_{2v} , \blacktriangleright – C_s , \star – C_6 , \blacktriangleright – C_2 ($1,6 < \chi^{(2)} < 10$ пм/В); \blacksquare – C_{4v} , \blacktriangle – C_{3v} , \blacklozenge – C_{2v} , \star – C_6 , \blacktriangleright – C_2 ($10 < \chi^{(2)} < 55$ пм/В). Неполярные кристаллы: \boxplus – T , \boxminus – D_4 , ∇ – D_3 , \times – D_2 , \boxtimes – T_d , ∇ – D_{3h} ($0,05 < \chi^{(2)} < 1,6$ пм/В); \boxplus – T , \times – D_2 , \square – D_{3h} ($1,6 < \chi^{(2)} < 10$ пм/В). б) ТОК иодатов :1- C_{3v} , 2, 3- C_{2v} , 4 – C_s , 5, 6- C_6 , 7- C_3 , 8, 9- C_2 , 10- C_1 , 11- D_2 , 12- D_2 .

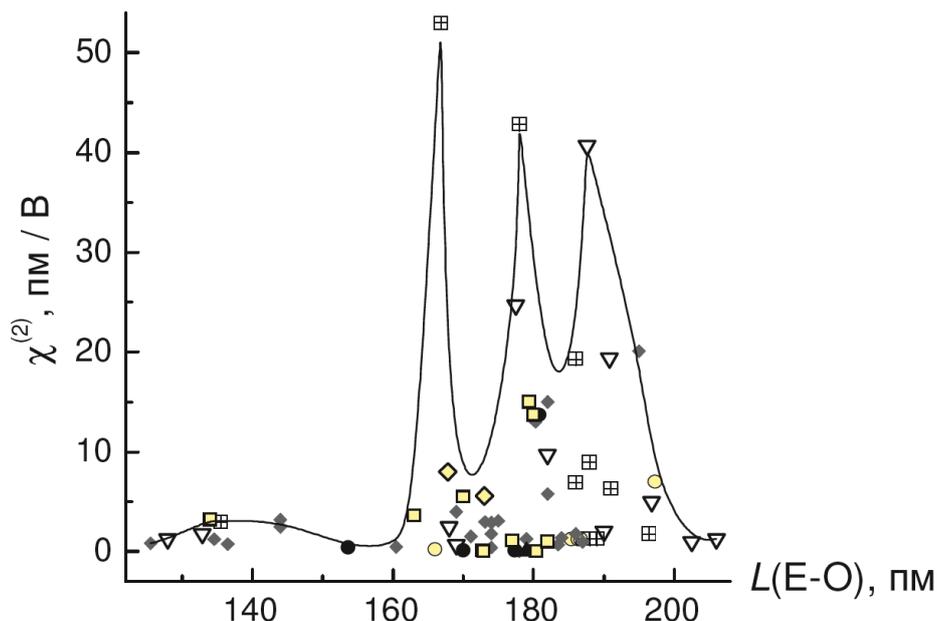


Рис.3. Зависимость НЛО восприимчивости $\chi^{(2)}$ от длины связи полярных БОК (L , пм), пм. \circ - C_{6v} , \boxtimes - C_{4v} , ∇ - C_{3v} , \blacklozenge - C_{2v} , \diamond - C_s , \bullet - C_6 , \blacktriangle - C_3 , \square - C_2 .

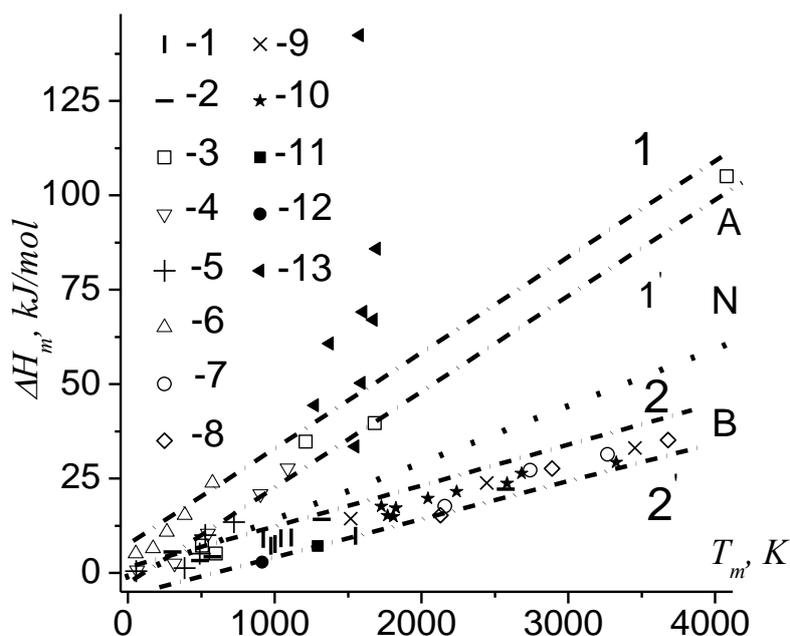


Рис.4. Множество $\{\Delta H_m - T_m\}$ элементов и силицидов: N - $\alpha = 1.7$. Символы: 1-6 – основные подгруппы ПС, II – VII, 7-9 – побочные подгруппы ПС, VI-VIII, 10 – подгруппа ванадия, 11 – Nd, 12 – Pu, 13 – простые силициды. α – критерий Джексона.

На этой основе нами синтезированы новые, подобные ниобатам, НЛО- кристаллы иодатов $LiBa_2(IO_3)_5$, $NaBa_2(IO_3)_5$, $BaPb(IO_3)_4$, $SrPb(IO_3)_4$. Величина $\chi^{(2)}$ этих кристаллов составляет $\sim 10-12$ пм/В, которые являются полными химическими и структурными аналогами известных НЛО ниобатов: $BaSrNb_4O_{12}(C_{4v})$, $NaBa_2Nb_5O_{15}(C_{2v}, C_{4v})$, $LiBa_2Nb_5O_{15}(C_{4v})$ [9,11].

1.5. Взаимосвязь «свойство 1 – свойство 2» кристаллов. Ключевым множеством величин, определяющих механизм роста кристаллов из расплава, является совокупность $\{\Delta H_m, T_m\}$, четко разделенная на группу металлических (2) и ковалентных (1) элементов, рис.4 [12]. Здесь, граница перехода от нормального к послонному росту кристаллов (линия N) дает оценку морфологической устойчивости роста кристаллов [1,13]. Примером другой бинарной взаимосвязи является нечеткое множество «твердость кристаллов (H_s) - температуры плавления оксидов (T_m)», а также карта расположения твердых и тугоплавких оксидов по длинам их оксидных связей. Показано, что множество $\{H_s - T_m\}$ имеет четкие границы, при этом наиболее тугоплавкие оксиды не являются наиболее твердыми.

1.6. В завершении этой главы представлены схемы сегнетоэластичных фазовых переходов по Аизу. Полученные результаты являются основой для дальнейшего анализа процессов образования, дизайна и роста различных кристаллов.

Глава II. Теоретический анализ механизма и кинетики кристаллизации.

2.1. Кристаллы, квазикристаллы, аморфное состояние и стекла. Анализ процессов кристаллогенезиса должен учитывать возможность образования других твердых фаз [14,39]. При скорости охлаждения $0.1 \div 10$ °C/сек во многих расплавах наблюдается их переохлаждение до температуры гомогенной нуклеации T_h . В тоже время при скоростях охлаждения $10^5 \div 10^9$ °C/сек в этих расплавах не наблюдается кристаллизации, а происходит их стеклование при температуре T_g . Отжиг стекол, и аморфных веществ при температурах $T_n = T_n = T_g + 10 \div 100$ °C сопровождается образованием либо ситаллов, или взрывной кристаллизацией в стабильную, либо в метастабильную фазы. Поведение и свойства расплавов в температурном интервале между границами гомогенной нуклеации T_h и стеклообразования T_g представляет большой интерес для физики конденсированных сред (область «ничейной земли», по man's land), поскольку она фактически не доступна для экспериментальных исследований свойств расплавов [15].

2.2. Термодинамика и кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Работа образования стабильного кристаллического зародыша радиуса r (или энергетический барьер нуклеации ΔG при $r = r_k$) является суммой его поверхностной ($\sigma \cdot S$) и объёмной энергии ($\Delta h \cdot V$) [16,17]:

$$\Delta G(r) = \sigma(r) \cdot S(r) + \Delta h \cdot V(r). \quad (1)$$

Здесь $\sigma(r)$ является асимптотически возрастающей от 0 до σ_m функцией либо имеет слабый пологий максимум при некотором значении r_m [16,18,19], рис. 5, кривые 1 и 2. Зависимость $\Delta h(r)$ асимптотически убывает до теплоты плавления объемной фазы. Учет этих функций в расчетах $\Delta G(r)$ не изменяет ее обычную форму параболы [20]. Существенные изменения формы $\Delta G(r)$ наблюдаются только в случае резкого излома зависимости $\sigma(r)$ в максимуме, то есть наличия скачка производной $d\sigma(r)/dr$. Такой вид $\sigma(r)$ предсказан в работе [21], рис. 5, кривая 3. Мы полагаем, что это явление возникает, если в области нано-, микро- размеров зародыш претерпевает структурный фазовый переход (ФП) первого рода [20, 22].

В этом случае $\Delta G(r)$ имеет вид двух парабол, и соответственно два критических радиуса зародыша при их максимумах, рис. 6. Теоретический анализ и качественное моделирование кинетики процесса, показало, что скорость нуклеации $J(t)$ зависит от формы $\Delta G(r)$, и начальных состояний процесса (в том числе неравновесных) [17]. При этом для 2 -барьерного процесса возможны 3 типа функции $J(t)$, рис.7, 1- 4, а для 3 –барьерного процесса - пять типов $J(t)$ [20,23-25]. А именно: 1) стационарный процесс с постоянной скоростью нуклеации (J_{st}), 2) нестационарный процесс с асимптотически возрастающей от нуля или малого значения скорости нуклеации до ее стационарной величины J_{st} , 3) нестационарный процесс с асимптотически убывающей (от значения $J(0) > J_{st}$) скоростью нуклеации до ее стационарной величины J_{st} ; 4) нестационарный процесс с величиной $J(t)$, имеющей максимум при некоторой длительности процесса ($J_{max}(\tau^*)$, пережест скорости нуклеации), 5) нестационарный процесс субубывающей от начального значения ($J(0) > J_{st}$) до минимума при некоторой длительности процесса скоростью нуклеации ($J_{min}(\tau^*) < J_{st}$), рис. 7 [17].
Нами составлена сводка восьми возможных физических причин изменения формы $\Delta G(r)$, и $J(t)$, которые обусловлены разнообразием свойств элементарных, органических и неорганических веществ и режимов, при которых проводятся процессы кристаллизации.

2.3. Статистика образования первого зародыша из жидкой фазы.
Изучение статистики образования первого центра кристаллизации при постоянных условиях эксперимента позволяет определить типы нестационарности процесса нуклеации, а при заданном и воспроизводимом

режиме охлаждения образца – зависимость скорости нуклеации от переохлаждения расплава [18,24,27]. Трудной проблемой статистического исследования процессов кристаллизации является с одной стороны его многофакторность, а с другой – недостижимость идентичности всех проб. Нами показано, что наиболее экономное и детальное изучение кинетики нуклеации из растворов возможно комбинированным методом многих проб с многократным повторением эксперимента при ступенчатом и последовательном повышении температуры перегрева (T^+) на 1°C в каждом цикле [28-29]. Итоговая обработка результатов сводится к построению зависимости температуры начала кристаллизации (T_c) в первой, средней, предпоследней и последней пробе заданного множества кристаллизующихся ячеек раствора от T^+ (№ цикла). Такая методика позволила изучить закономерности кристаллизации ~ 150 растворов различных солей. Типичная ФР момента появления первого зародыша иодата калия представлена на рис.9. Четко виден начальный период нестационарности, выход на стационарную величину J_{st} , и далее уменьшение наклона $F(t)$ (кривая 5, рис.8), обусловленной «законом» неоднородной партии.

2.4. Критерии морфологической устойчивости роста кристаллов из расплавов. Процесс кристаллизации предопределяется теплофизическими и термодинамическими свойствами как жидкой, так и твердой фазы. Первым критерием, предсказывающим совершенство кристаллов, является величина α , критерий Джексона ($\alpha = \Delta H_m / kT_m$, поверхностная энтропия плавления) [1,13]. По критерию α вещества разделяются на низко- («нэ», $\alpha < 1,7$, нормальный механизм роста), средне- («сэ», $1,7 < \alpha < 2,2$, смена механизма роста), высоко-энтропийные (послойный механизм роста, «вэ», $\alpha > 2,2$). При $\alpha < 1,7$ наблюдается морфологическая нестабильность межфазной границы, почкование кристаллов, образование сростков, двойников, захват примесей, включений маточной фазы, образование дислокаций и дефектов упаковки в кристаллах [13].

Нами построены множества $\{\Delta H_m - T_m\}$ для элементов, силицидов (рис.5), простых и сложных оксидов, халькогенидов, галогенидов, ряда полупроводниковых соединений, на которых проведены линии $\alpha = 1,7$ и $2,3$ [30]. Показано, что для большинства соединений $\alpha > 2,3$, и поэтому их совершенные кристаллы могли бы быть получены согласно критерию α . Однако для бинарных и других соединений необходимо еще учитывать их степень диссоциации при плавлении, а также реальную активность компонентов расплава, и поэтому следует использовать более полные теплофизические критерии [30,31].

2.5. Критерии устойчивости роста кристаллов из растворов. Для водных растворов предложен критерий $\alpha = \xi \{ \Delta H_s(T, x) / kT_m - \ln x_s(T) \}$, где ΔH_s – теплота растворения, x_s – растворимость, который оказался неприемлемым в анализе данных по росту кристаллов [32,33]. Потребовалось учесть активность компонентов раствора ($a_s = \gamma_{\pm s} x_s$, $\gamma_{\pm s}$), которая точнее описывается расширенной Мейснером-Кусиком электростатической теорией растворов Дебая-Хюккеля (ДХ):

$$\lg y_{\pm s} = -A_d |z^+ z^-| \sqrt{I} / (1 + C\sqrt{I}) + |z^+ z^-| \lg [1 + B \cdot (1 + 0,1I)^q - B].$$

Здесь: A_d , B , C – константы, $B = 0,75 - 0,065q$, $C = 1 + 0,055q \cdot \exp(-0,023 \cdot I^3)$, z^+ и z^- – заряды катиона и аниона, ν_i – стехиометрические коэффициенты i -компонента, I – ионная сила раствора ($I = 0,5 \sum x_i z_i^2$), q – корректирующий коэффициент [34]. Нами показано, что коэффициент q является степенью отклонения реального раствора от его идеальной электростатической модели по ДХ:

- 1) при $q = 0$ электролит является идеальным, и находится на границе полной гидратации ионов;
- 2) при $q < 0$ имеем раствор с отрицательным отклонением от модели ДХ, для которого структура ближе соответствует структуре воды;
- 3) при $q > 0$ имеем раствор с положительным отклонением от модели ДХ, структура которого ближе соответствует структуре расплава соли.

Анализ зависимости $q = F(\text{ПР})$ для группы солей с общим катионом показал, что эта функция представляет собой пучок прямых, пересекающихся в фокусе при малом положительном значении $\text{ПР} \cong 1,2$ и $q = 0$, рис.9. Это позволяет разбить все 1-1 электролиты на 3 группы А-В-С по величине ПР, SP , рис.9, и учесть эту таксономию далее в анализе роста кристаллов [35,36].

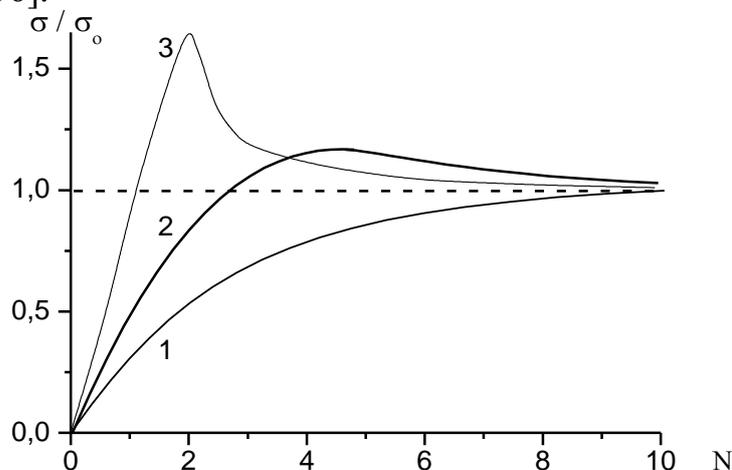


Рис.5. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса зародыша. Кривая 1 – по формуле Толмена, кривая 2 – [19], кривая 3 – [21]

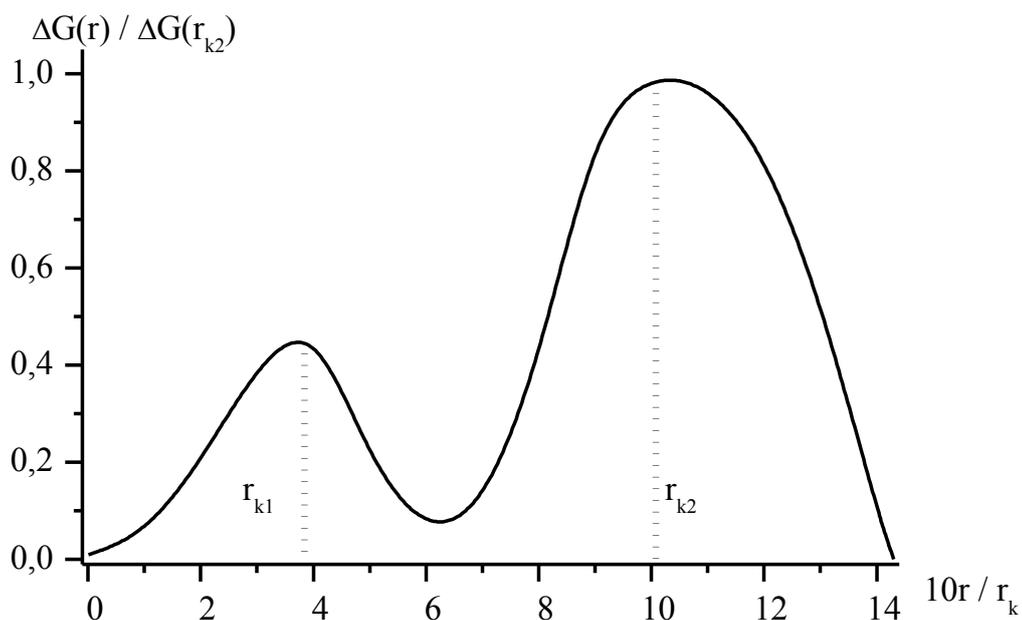


Рис.6. Зависимость работы образования зародыша по Гиббсу $\Delta G(r)$ от радиуса зародыша (r) при учете $\sigma(r)$ по данным [20-21]

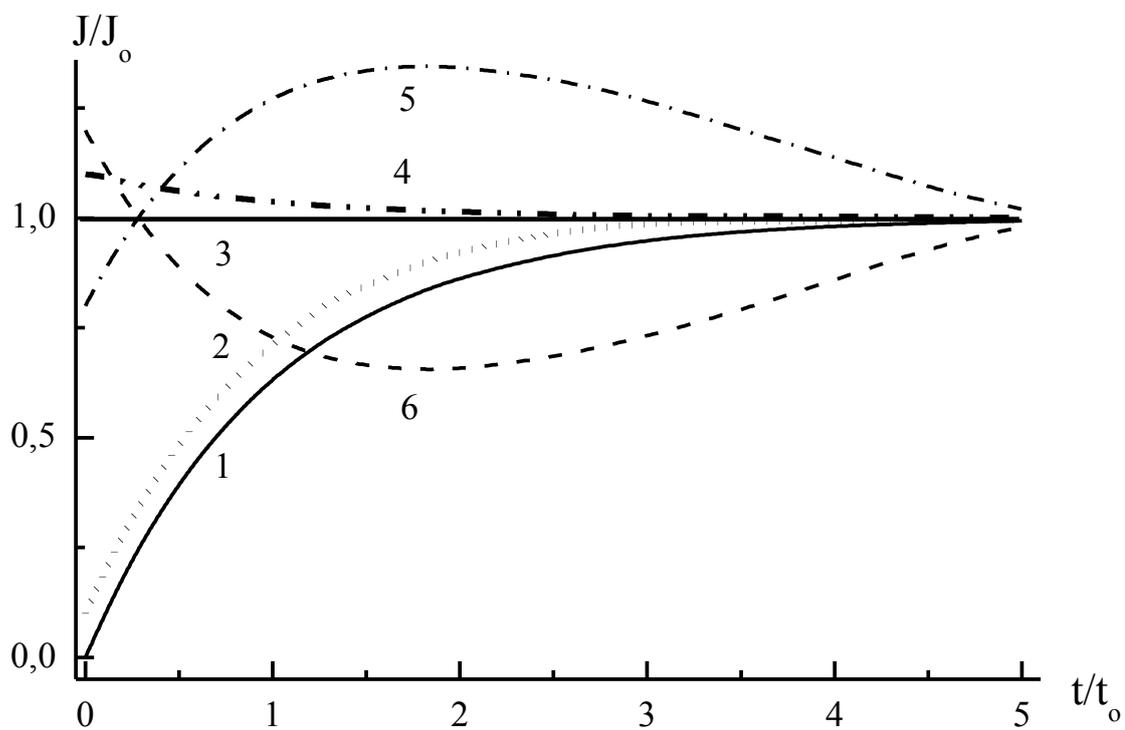


Рис.7. Временная зависимость скорости нуклеации, $J(t)/J_{st}$. Нестационарный процесс, кривые: 1-2, 4-6; 3 – стационарный процесс, $J(t) = J_0$

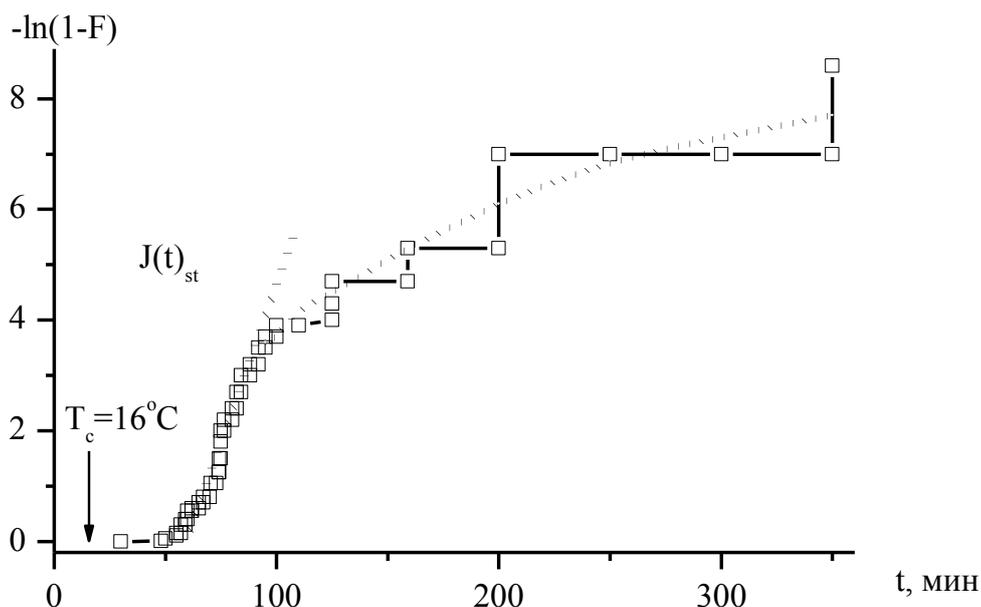


Рис.8. Функция распределения времени появления первого зародыша в растворах KJO_3 . Температура насыщения раствора $T_0 = 29^\circ C$, температура кристаллизации $T_c = 16^\circ C$, $N = 30$

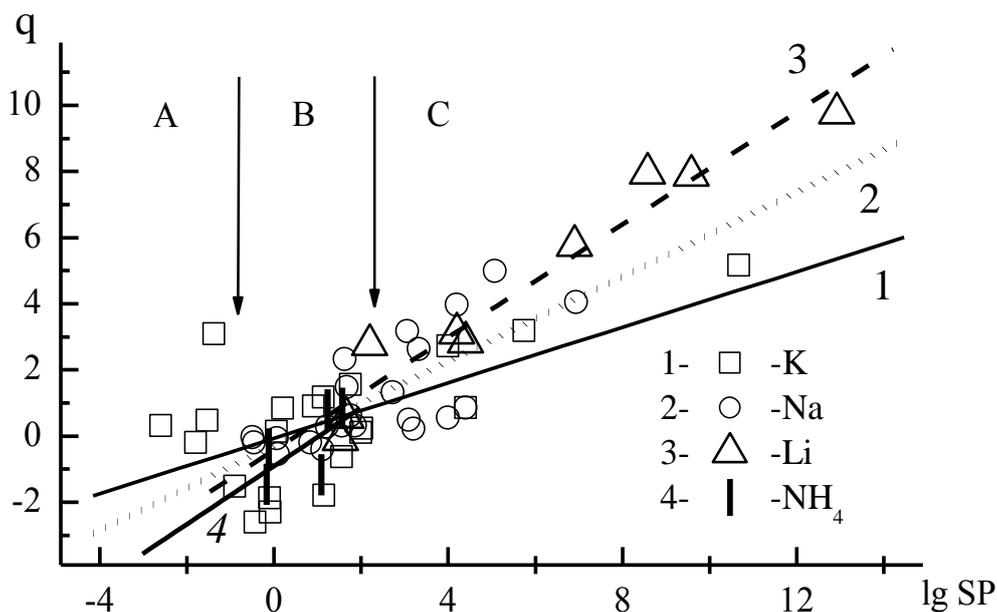


Рис.9. Зависимость степени неидеальности растворов q от произведения растворимости (ПР, SP) 1-1 электролитов. Кривые для солей: 1-калия, 2-натрия, 3- лития, 4- аммония

Глава III. Статистическое исследование кинетики нуклеации в расплавах

3.1. Методика и аппаратура. Эти исследования проведены с использованием автоматической установки статистического термического

анализа (СТА), также как и в работах других авторов [37,38].

3.2. Анализ кинетики нуклеации в металлических расплавах. Здесь краткий обзор известных работ проведен нами с учетом структурно-физического фактора легкоплавких металлов. Показано, что величина $\Delta T/T_m = 0,139 \div 0,417$, и она возрастает для веществ, имеющих полярные, или сегнетоэластичные фазы [12,14,30,39-40]. Кроме того, только в работе Делабройля были построены эмпирические функции распределения моментов появления первого зародыша, которые соответствуют формам нетипичной нестационарности $J(t)$ (п. 2.2), предсказанными нами в работах [17,23-24,41].

3.3. Германий и антимонид индия. Кристаллы *Ge* и *InSb* имеют структуру алмаза (*Fd3m*), сфалерита (*InSb*, *T*) и другие НЦС и сегнетоэластичные полиморфные модификации (*Ge*, *I4₁/amd*, *P4₃2₁2*, *InSb*), в том числе фазы (*InSb*, *6mm*, *Pmm2*). $T_m = 937,2$ и 525°C соответственно. Максимальная величина $\Delta T/T_m \sim 0,184(\text{Ge})$, и $\sim 0,25(\text{InSb})$. В работе [42] было показано, что на первой стадии в расплаве *InSb* зарождаются «ацентричной» металлическая фаза: *C_{2v}*, *Pmm2*. Для объемных образцов этих расплавов $\Delta T \approx 40-50^\circ\text{C}$ [17,18]. По статистике появления первого зародыша нами построены немонотонные зависимости $J(\Delta T^i)$ для разных перегревов, и режимов охлаждения расплавов *InSb*, *Ge* в кварцевых и графитовых тиглях [10,56].

3.4. Теллур. Кристаллы *Te* имеют НЦС структуру *D₃*, *P321*, а также ЦС структуру фазы высокого давления *D_{3d}*, *R3m*. $T_m = 450^\circ\text{C}$.

Нами показано, что при комнатной температуре нижних точек циклов СТА и с возрастанием T^+ до $\sim 490^\circ\text{C}$ величина средних переохлаждений (ΔT_{av}) возрастает немонотонно до $\sim 120^\circ\text{C}$, а затем убывает, рис.10. Ранее достигнуто предельное $\Delta T_m = 106^\circ\text{C}$, а по нашим данным 137°C ($\Delta T_m/T_m \approx 0,19$) [18,33].

На рис. 11-а представлена временная зависимость интенсивности радиационного излучения слитка *R* в цикле СТА. Всплеск характеристического инфракрасного излучения (ХИКИ) в начале нуклеации расплава отмечен точкой 2. Временная развертка ХИКИ $R(t)$ на осциллографе дана на рис.11-б. Новый метод исследования позволил выявить две стадии процесса нуклеации: 1) короткую, доли мкс, стадию образования метастабильной фазы, 2) более длительную, ~ 200 мсек с пиком ХИКИ, стадию быстрого роста стабильной фазы.

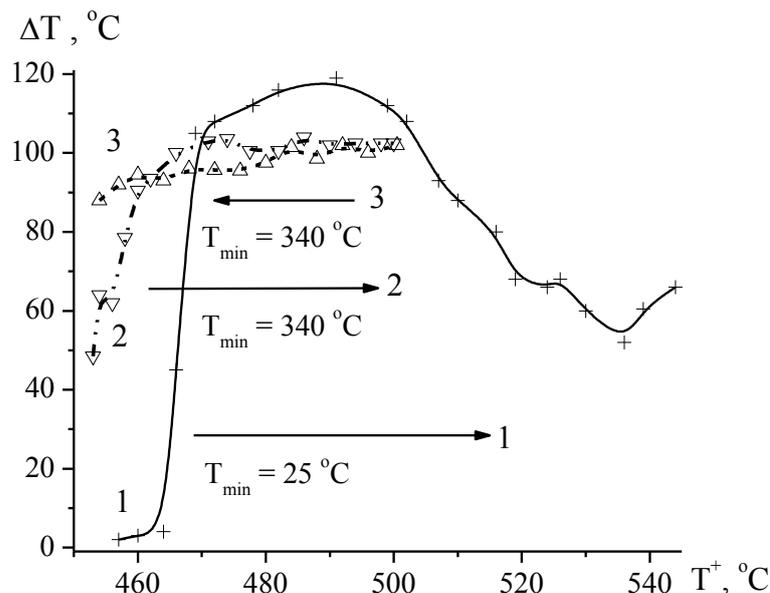


Рис.10. Зависимость переохлаждения (ΔT^-) расплава теллура Te от температуры перегрева (T^+) при различных нижних температурах слитка в циклах СТА (T_{min})

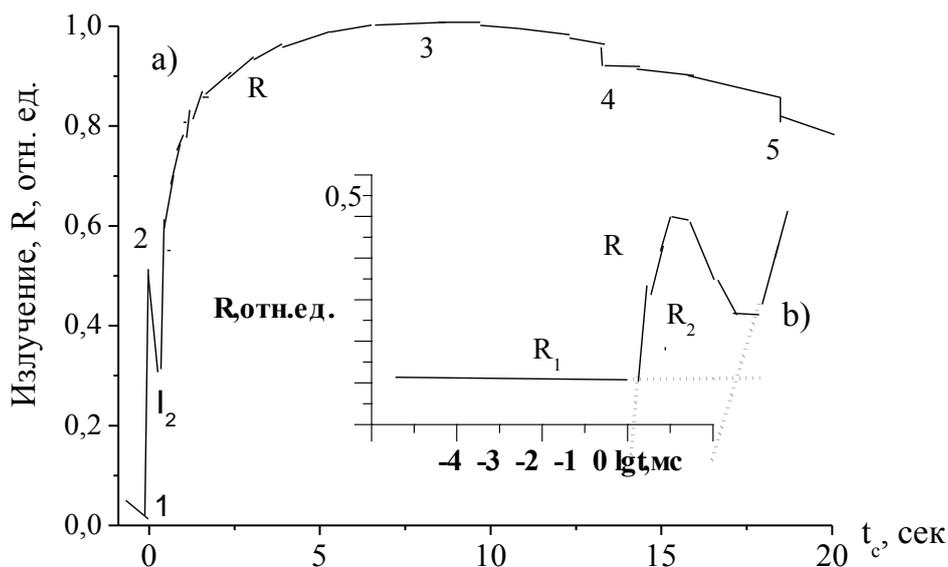


Рис.11. а) Зависимость интенсивности радиации от времени при кристаллизации расплава теллура $R(t)$, б) зависимость интенсивности характеристического излучения от времени $R(t)$. 1 – начало нуклеации, 2 – пик ХИКИ, 3 – максимум R, 4-5 – скачки R

3.5. Тиоарсенат серебра – Прустит (Ag_3AsS_3). Кристаллы Ag_3AsS_3 имеют НЦС структуру C_{3v} , $R3c$, а также ЦС структуру $C2/c$. Температура плавления оставалась постоянной во всех циклах СТА, $T_m = 495^\circ C$ [18]. Зависимость $\Delta T_{av} = F(T^+)$ имеет два четких максимума, и гистерезисный характер с образованием своеобразной «восьмерки», рис.12- а (для кривых 1- 2 T^+ возрастает и убывает, соответственно). Наблюдается также четкая

немонотонная зависимость ΔT_m от нижней точки охлаждения слитка, T_{\min} , рис.12-б. Предельное ΔT_m при кристаллизации объемных образцов расплавов Ag_3AsS_3 в тигле из кварцевого стекла достигает 111°C ($\Delta T_m/T_m \approx 0,15$).

3.6. Тиогаллат серебра. Кристаллы $AgGaS_2$ имеют НЦС структуру $I \bar{4}2d$, D_{2d} , а также НЦС структуру фазы высокого давления C_s , Cc . Зависимость $\Delta T^- = F(T^+)$ тоже является гистерезисной и немонотонной. Предельное ΔT_m при кристаллизации объемных образцов расплавов $AgGaS_2$ в тигле из кварцевого стекла, покрытого слоем пироуглерода, достигает по нашим данным 70°C ($\Delta T_m/T_m \approx 0,055$). Показано, что температуры пика кристаллизации и плавления зависят от ΔT^- и T^+ , рис. 13. Если $\Delta T^- = \Delta T^+ = 0$, то $T_m = 989,2^\circ\text{C}$. Такие зависимости $T_{\max} = F(T^-)$, $T_m = F(T^+)$ наблюдались только для $AgGaS_2$ [44].

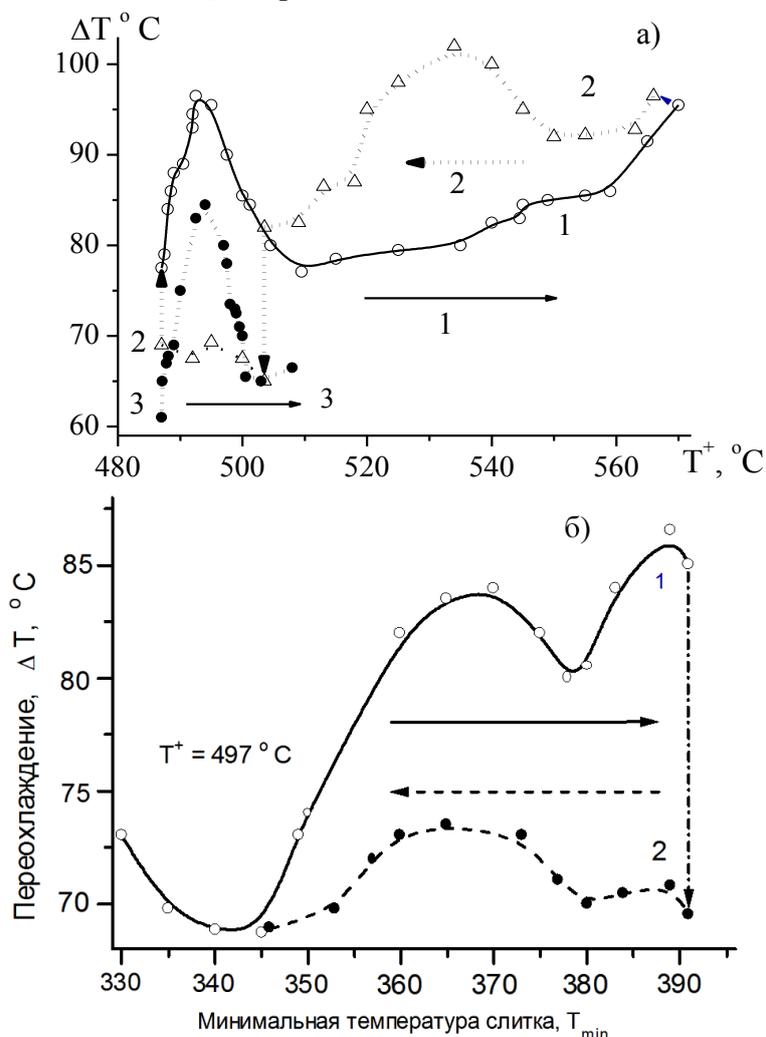


Рис. 12. Зависимость переохлаждения расплава прустита Ag_3AsS_3 (ΔT^-) от: а) температуры перегрева (T^+), б) нижней температуры слитка в циклах СТА (T_{\min})

3.7. Систематизация данных о предельных переохлаждениях и стеклообразовании расплавов. Построение эмпирического множества $\{\Delta T/T_m - T_m\}$ для криогенных жидкостей, расплавов элементов, некоторых классов органических и неорганических веществ дало суммарную сводку о кристаллизационной способности этих веществ, рис.14 [40].

Внешние границы множества вполне определенные, и его таксономия на основные группы легкоплавких и тугоплавких элементов очевидна. Кроме того, нами проведена систематизация имеющихся данных по стеклообразованию, и nano-фазной кристаллизации стекол и различных классов аморфных веществ, и предложена первичная таксономия веществ по величинам $K_g = T_g/T_m = f(T_m)$, рис.15. Совокупность данных на рис.14-15 дает общее представление о возможных границах существования жидкой и твердой фазы перечисленных веществ, п.2.1. Для заметного числа веществ их стеклование наблюдается при температурах выше возможной границы гомогенной, или гетерогенной нуклеации ($T_h < T_g$).

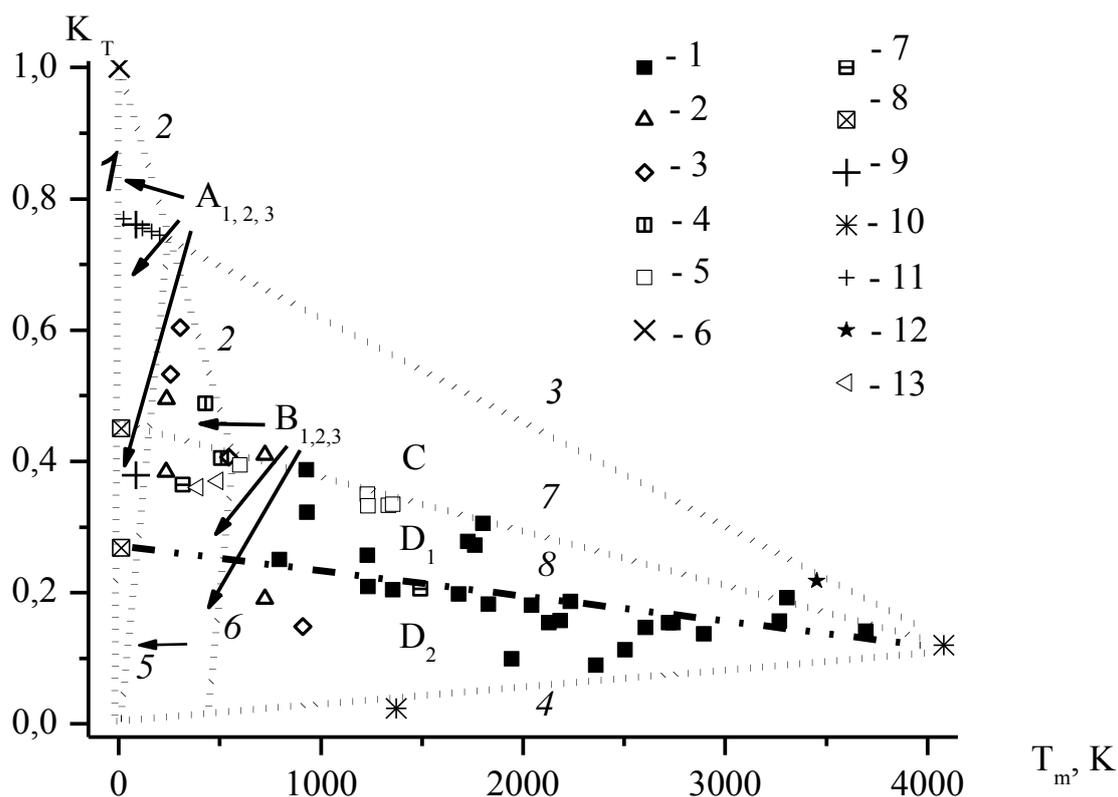


Рис.14. Относительное переохлаждение расплавов ($\Delta T_m/T_m$) при различных температурах плавления веществ (T_m). Металлы с различными структурами, точки: 1 – Oh, 2 – R3m, R3̄m, P3121; 3 – Cm21, Cmcm; 4 – I4/mmm, I4/amd; 5 – nano-островковые пленки металлов кубической структуры, Oh; 6 – гелий, Oh; 7 – P, Mn, I4̄3m; 8 – водород, Oh; 9 – Ag, Oh; 10– другие инертные газы, Oh; 11 – углерод; 12 – рений, P/63mmc; 13 – сера, P/21c, селен, P/21a

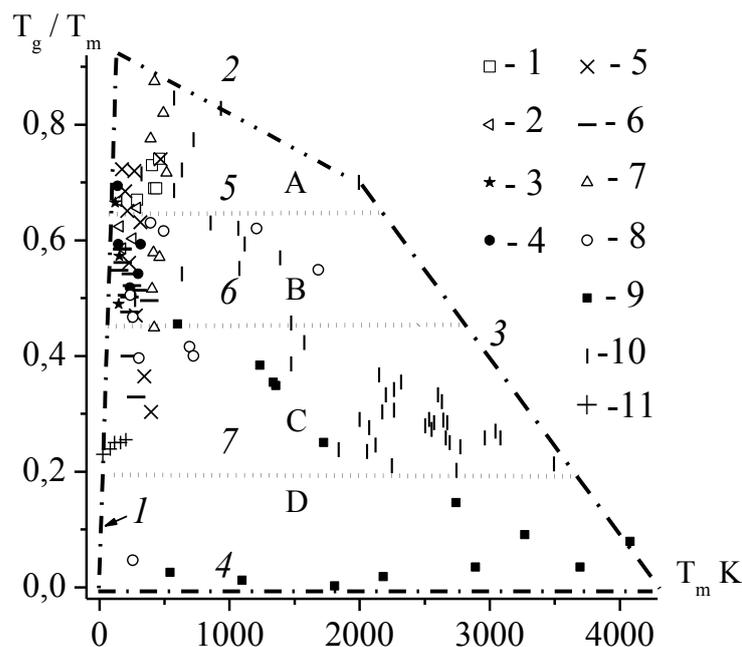


Рис.15. Множество «температура стекло-образования ($T_g/T_m - T_m$)». Вещества: 1 - сахара, 2 - спирты, 3 - парафины, 4 - циклогексаны, 5 - производные бензола, 6 - растворители и одно центровые молекулы, 7 - полимеры, 8 - элементы с ковалентной связью, полупроводники, полуметаллы, 9 - металлы, 10 - бинарные неорганические соединения, 11 - сжиженные инертные газы

Глава IV. Статистическое исследование кинетики нуклеации в растворах

4.1. Методика и аппаратура. Экспериментальные исследования кинетики нуклеации из растворов проводились методом многих проб в 10-70 стеклянных стаканчиках объемом по 3 мл, помещаемых в дюралевый термостат [28-29].

4.2. Кинетика образования кристаллов в растворах иодата калия. Из водных растворов KIO_3 и $RbIO_3$ образуются и растут кристаллы C_1 -фазы. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c растворов KIO_3 от их перегрева T^+ является немонотонной, так что предельное переохлаждение ΔT_m существенно возрастает при перегревах $T^+ = 72$ и $77^\circ C$, рис. 16. Подобный вид зависимости $T_c = F(T^+)$ характерен и для многих других солей: $KBrO_3$, $RbIO_3$, $RbBrO_3$, NH_4IO_3 и т.д.

4.3. Образование кристаллов в растворах хлорида калия. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c растворов KCl от их перегрева T^+ также является немонотонной с возрастанием ΔT_m при перегревах $T^+ = 57$, 63 , $72-77$, $82-87$, и $92^\circ C$. Повтор серии экспериментов снова с более низкой температуры показывает некоторое увеличение ΔT_m в повторной серии, однако общий экстремальный характер этой зависимости

воспроизводится. В итоге, достигнуто более высокое предельное ΔT_m растворов KCl ($54.5^\circ C$), чем известное ранее ($43.5^\circ C$) [28].

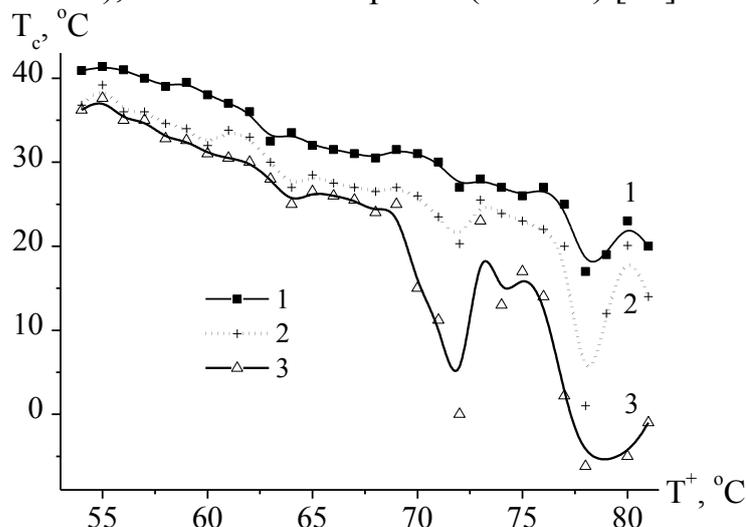


Рис. 16. Зависимость температуры начала кристаллизации T_c от температуры перегрева T^+ раствора KIO_3 , $T_0 = 54^\circ C$. Общее число проб $N = 18$. Кривые 1 – средняя проба (№ 9), 2 – предпоследняя проба, 3 – последняя проба

4.4. Образование кристаллов в растворах 1-1 электролитов. Зависимости T_c растворов 1-1 электролитов от их перегрева T^+ нами изучены для солей лития, натрия, калия, аммония, рубидия, цезия, таллия. Наиболее глубокие переохлаждения 1-1 электролитов наблюдаются для солей кристаллогидратов лития ($LiCl \cdot H_2O$, $LiCH_3COO \cdot 3H_2O$, $92^\circ C$), натрия ($NaClO_3$, $90^\circ C$, $NaBrO_3$, $90^\circ C$), калия (KCH_3COO , $92^\circ C$), аммония ($NH_4H_2PO_4$, NH_4CH_3COO , $90^\circ C$), которые возрастают с увеличением T^+ [29].

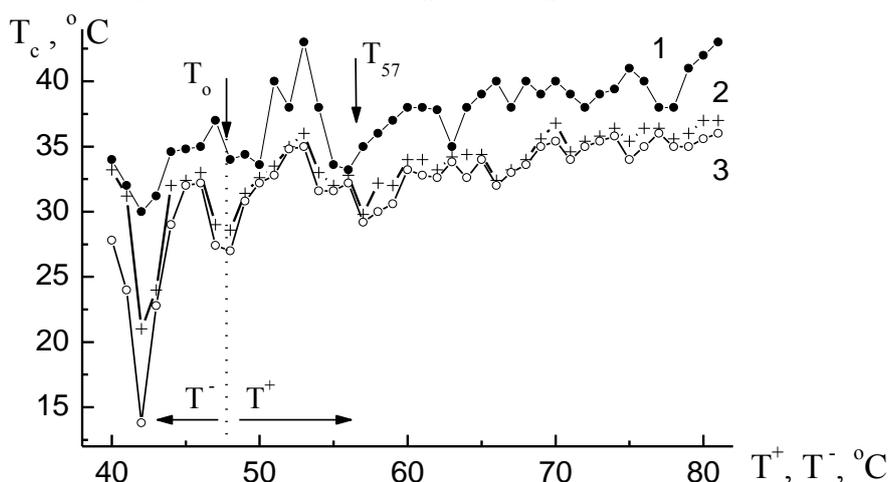


Рис.17 Зависимость температуры (T_c) начала кристаллизации раствора NH_4F , (марка ОСЧ) от перегрева T^+ . $N = 70$, $T_0 = 48^\circ C$, $\tau^+ = 12$ часов, $\tau_{<48}^- = 2$ часа. Здесь T^- – выдержка при $T < 48^\circ C$

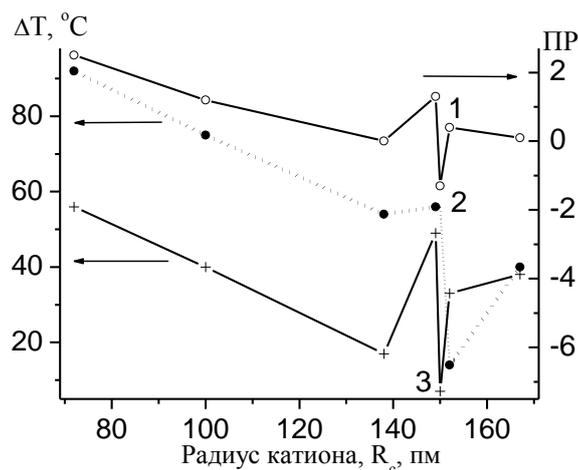


Рис.18. Зависимость ПР (нитратов, 1) и ΔT_m хлоридов (2), и нитратов (3) растворов 1-1 электролитов от радиуса катиона

Для солей таллия, рубидия наблюдаются наименее низкие $\Delta T_m = 6^\circ\text{C}$ ($TiNO_3$, RbI), а его величина не зависит от T^+ . Более редким является случай роста T_c с повышением T^+ , рис. 17, где представлена такая зависимость для растворов фторида аммония, NH_4F . Поэтому нами проведены эксперименты с выдержкой растворов NH_4F в переохлажденном состоянии. Как и предполагалось, в этом случае ΔT_m резко возросло при выдержке с $T^- = 42^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 6^\circ\text{C}$), рис. 17. В итоге мы построили графики зависимости ΔT_m , и ПР солей от радиуса ионов для основных групп 1-1 электролитов, рис. 18. Все эти немонотонные зависимости обусловлены спецификой взаимодействия ионов с молекулами воды, и между собой [29].

4.5. Образование кристаллов в растворах М-Н электролитов. Далее была изучена кинетика нуклеации в растворах других М-Н-электролитов: 1- 2, 2-1, 2-2, 3-1. Хотя уровень ΔT_m этих растворов несколько выше, чем для 1-1 электролитов, тем не менее, низкие предельные $\Delta T_m \sim 10-30^\circ\text{C}$ наблюдаются для растворов нитратов никеля, кобальта, цинка, алюминия, скандия, карбоната натрия, сульфата таллия, иодида, перхлората бария. Зависимость ΔT_m от радиуса катионов для нитратов 3-1 электролитов также немонотонна.

4.6. Образование кристаллов α - и β - $LiIO_3$, и рекристаллизация $\beta \rightarrow \alpha$ $LiIO_3$ в растворах. В растворах $LiIO_3$ возможно образование двух модификаций: α -НЦС стабильной, и ЦС – β - $LiIO_3$, метастабильной. Фазовые равновесия, кинетика образования и взаимопревращения этих фаз были изучены в растворах различной кислотности. Полученные ФР времени появления первого центра кристаллизации в растворах $LiIO_3$

соответствовали различным типам $J(t)$, представленных на рис. 7. Кинетика нуклеации изучена также методом переменного пересыщения при температурах 20 и 40 °С в нейтральных и кислотных растворах $LiIO_3$ для реактивов марки ХЧ и ОСЧ, позволившая получить данные $J(c)$ с двумя максимумами для кристаллизации α - и β - $LiIO_3$ в значительно большем интервале пересыщений, чем в методе постоянного пересыщения [18,23].

Исследование кинетики превращения $\beta \rightarrow \alpha$ - $LiIO_3$ в растворах позволило разработать методику определения растворимости β - $LiIO_3$ при температурах 10-35 °С, выяснить временные зависимости темпа превращения $\beta \rightarrow \alpha$ - $LiIO_3$, их соответствие различным моделям кинетики процесса по «Дельмону»: закону косинуса и закону Геллера-Сакса [45,46].

Глава V. Закономерности роста кристаллов из растворов.

5.1. Взаимосвязь «переохлаждение растворов - произведение растворимости - качество кристаллов». На основе совокупности ΔT_m и известных данных по ПР для > 50 НЦС - солей проведена таксономия множества $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ на $3 \times 3 = 9$ областей, и сопоставлены кристаллизационные свойства растворов со структурой и качеством кристаллов, образующихся в них, рис. 19. Здесь точки 1-5 означают неполярные, а темные точки 6-12 полярные структуры: 1 – $43\bar{1}m$, 2 – 23, 3 – $42\bar{1}m$, 4 – $P422$, 5 – 222, 6 – $6mm$ (сильный ацентрик), 7 – $6mm$ (слабый ацентрик), 8 – $3m$ (сильный ацентрик), 9 – $3m$ (слабый ацентрик), 10 – $2mm$, 11 – 3, C_3 , 12 – 1, C_1 , 13 – $2mm$, (слабый ацентрик). Линия 1-1 является фокусом пучка линий $\{q - \text{ПР}\}$ для электролитов с общими ионами, рис.9. Полосы «А», «С», содержат точки с широким интервалом отрицательных, или положительных отклонений q , а полоса «В» - идеальные по Д-Х электролиты. Распределение кристаллов, имеющих различные по величине ацентричные свойства, неоднородно внутри 9 таксонов. Сильные ацентрики - кристаллы симметрии $6mm$, $2mm$, 222, $42\bar{1}m$, $P422$, и средние ацентрики - $43\bar{1}m$, 23 встречаются в I-II – группе электролитов, а их $\Delta T_m > 50^\circ\text{C}$. Точки сильных ацентриков $3m$, 3, 1 расположены во II группе, а точки слабых ацентриков – $6mm$, $3m$, 3, 1- находятся в III группе солей. При этом кристаллы симметрии $2mm$, 222, $3m$, 3, 1 являются одновременно сегнетоэластиками, а кристаллы симметрии $6mm$, $43\bar{1}m$, 23 - параэластиками [35-36]. Итак: 1) На рис.20 точки кристаллов с одинаковыми структурами располагаются преимущественно в одной, либо двух областях (I-III), или в одной или двух полосах А - С. 2) Минимальные ΔT_m^- наблюдаются для растворов солей III группы, из которых в основном

образуются кристаллы $6mm$, $3m$, $2mm$, имеющие слабые ацентричные свойства, и не претерпевающие структурных, либо перитектических фазовых превращений, а также разложения кристаллогидратов. 3) Наибольшие ΔT_m наблюдаются для солей НЦС – кристаллов, являющихся преимущественно сильными «ацентриками», либо относящихся к 2-2 электролитам, и имеющим НЦС структуру D_2 , D_4 . 4) Во II таксоне располагаются точки кристаллов солей со всеми выделенными НЦС структурами, в том числе обладающие высокими «ацентричными» свойствами. Скорость нуклеации, и скорость роста кристаллов повышены для солей III-C группы, и наиболее понижены для солей I-A группы.

Условия выращивания совершенных ЦС-, и НЦС- кристаллов, расположенных в 9 таксонах, примерно идентичны. Дополнительной спецификой для НЦС полярных кристаллов является наличие полярной огранки, полидвойников, сегнетоэлектрических доменов, и резко различной зависимости скорости роста в том или ином полярном направлении. Сегнетоэластичные НЦС - кристаллы обладают также большей склонностью к почкованию, и образованию сростков. Качеством (совершенством) выращиваемых кристаллов можно управлять путем изменения (подбора) определенного состава исходного раствора, и скоростью его охлаждения-нагрева (точностью поддержания температуры). В итоге для кристаллов из множества $\{(A-B-C) \text{ Ч}(I-II-III)\}$ нами впервые показано, что:

1) вследствие высокой устойчивости пересыщенных растворов солей «I-B» группы ($\Delta T_m \approx 81-100^\circ\text{C}$), средней растворимости, и близости к идеальным растворам их совершенные кристаллы легко выращиваются разнообразными методами, в том числе ускоренными методами при интенсивном перемешивании раствора.

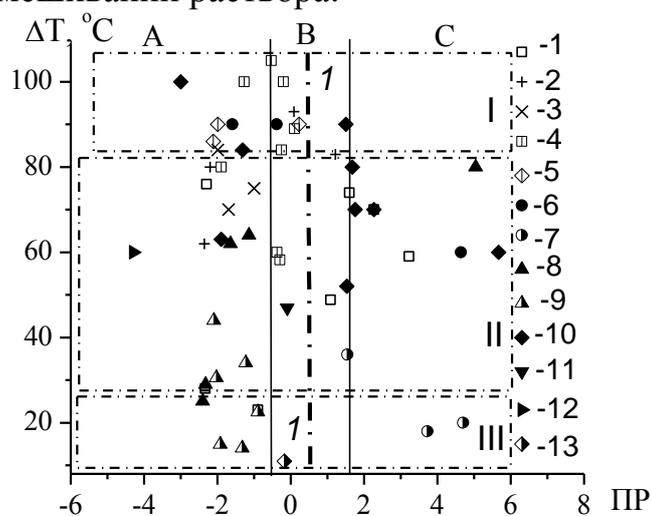


Рис. 19. Нечеткое множество парных значений $\{\lg(\Pi\Pi) - \Delta T_m\}$ для НЦС - кристаллов 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 электролитов, и его таксономия

2) Кристаллы «II» группы солей могут быть выращены только из многокомпонентных растворов, содержащих один, или два добавочных макро- и микрокомпонента. В чистых растворах этих солей наблюдается рост несовершенных кристаллов, имеющих микровключения раствора, нерегулярные грани, двойники, и дефекты упаковки. Вводимый в раствор макрокомпонент должен увеличивать растворимость целевой соли из А-группы, и изменять структуру электролита от структуры воды, ближе к структуре кристалла. С другой стороны, для растворов С-группы такая добавка должна несколько понижать растворимость целевой соли. Введение добавочного микрокомпонента должно способствовать росту совершенных кристаллов с гладкими гранями, а также образованию требуемой кристаллической модификации целевой соли. Принципы подбора этих компонентов индивидуальны для каждой соли, и были отмечены нами на конкретных примерах [35-36].

3) для выращивания совершенных кристаллов солей «III» группы с пониженной устойчивостью пересыщенных растворов ($\Delta T_m \approx 11-28^\circ\text{C}$) необходима особо прецизионная регулировка температуры с точностью до $0.01-0.001^\circ\text{C}$, либо использование многокомпонентных растворов из реактивов особой степени чистоты. Это обусловлено низкой стабильностью их пересыщенных растворов, вторичной нуклеацией паразитных кристаллов, повышенной скоростью роста высокоиндексных граней, почкованием, образованием различных несовершенных кристаллов: двойников, дендритов, нерегулярных сростков, содержащих микровключения растворителя [35,36].

5.2. Рост кристаллов тетрагидрата пентабората калия из водных растворов (KB_5 , $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). НЦС кристаллы пентабората калия ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KB_5 , 2mm) имеют пониженную растворимость в воде, но высокое ΔT_m растворов, и относятся к первой группе I-A. Более совершенные кристаллы KB_5 были нами выращены из чистых водных растворов, или из растворов тройной водно-солевой системы $\text{HNO}_3 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Выявлены не монотонные концентрационные зависимости влияния добавок на размер кристаллов и плотность дислокаций D в них, имеющие два четких минимума и один пологий максимум (см. рис. 20).

5.3. Рост кристаллов бромата калия из водных растворов. Рост кристаллов бромата калия (KBrO_3) (3m) изучен нами методом охлаждения их растворов с нитратами натрия, цинка или кальция. Показано, что рост совершенных полногранных кристаллов KBrO_3 возможен только при введении в растворы подходящего макрокомпонента, и обязательно микрокомпонента (соли нитрата бария или сульфата свинца). Бромат калия

имеет пониженную растворимость в воде, средние переохлаждения растворов $\sim 54-64^\circ\text{C}$, и относится ко второй группе II-A [47].

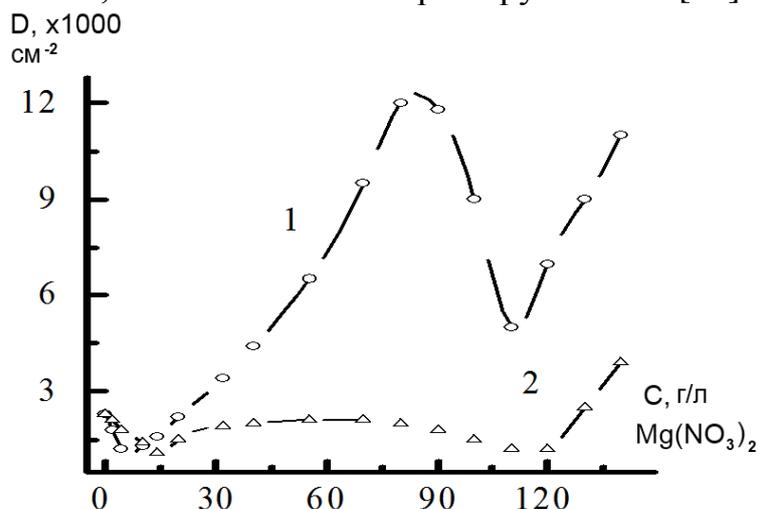


Рис. 20. Зависимость плотности дислокаций в кристаллах KB5 от концентрации нитрата магния при различной кислотности раствора, кривые 1-0; 2-4 г/л HNO_3

5.4. Рост кристаллов октагидрата иодата алюминия ($\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) из водных растворов. Новые НЛО кристаллы октагидрата иодата алюминия ($\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), P1, выращены нами методом охлаждения его многокомпонентных растворов [48-49]. Кристалл имеет пониженную растворимость, и относится к группе II-А. Его полногранные кристаллы не могут быть получены из чистых водных растворов. В водно-солевой системе $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ нами получены игольчатые и вытянутые призматические сдвойникованные кристаллы. 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 призматических и пирамидальных кристаллов размером $18 \times 18 \times 80 \text{ мм}^3$ возможно в системе $\text{MgSO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Это позволило впервые изучить НЛО – и другие свойства кристаллов (HNO_3).

5.5. Рост кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\text{LiIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ из водных растворов. НЛО кристаллы иодата лития $\alpha\text{-LiIO}_3$, C₆, представляют большой интерес для оптоэлектроники. Они претерпевают реконструктивный фазовый переход в $\beta\text{-LiIO}_3$, при температуре выше 256°C , и поэтому выращивались методом испарения при pH $\sim 6-7$ из водных растворов при температурах $60-70^\circ\text{C}$ (группа I-C) [50-51]. Нами предложен новый оригинальный метод роста этих кристаллов, основанный на рекристаллизации $\beta \rightarrow \alpha\text{-LiIO}_3$ в кислых растворах при pH $< 2,5$ [50,52,54]. Кинетика этого процесса (п.4.6) предопределила выбор оптимальных условий роста кристаллов. Затравочные кристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$

размещались в горячей зоне (40 °С) двухкамерного кристаллизатора, а загрузка β - $LiIO_3$ – в его холодной зоне при 25-30 °С. В этих условиях β -фаза растворяется, а кристаллы α -фазы растут при регулируемой скорости конвекции раствора. Таким методом получены крупные совершенные кристаллы α - $LiIO_3$ весом до 10 кг, пригодные для использования в оптике, и акустоэлектронике [52]. Этим методом нами выращены кристаллы $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot D_2O$, и твердых растворов $LiIO_3 \cdot HIO_3$, также относящихся к группе $I-C$. При этом вязкость и растворимость $LiIO_3 \cdot HIO_3$ были снижены введением в раствор H_2SO_4 . В итоге получены кристаллы $Li_{0.6}H_{0.4}IO_3 - Li_{0.4}H_{0.6}IO_3$, пригодные для проведения физических исследований. Таким образом, знание конкретных свойств целевого вещества позволяет во многих случаях усовершенствовать процесс роста, и получить более крупные и совершенные кристаллы.

5.6. Выращивание других кристаллов: формиата лития, иодатов аммония, калия, твердых растворов $(Me-NH_4)IO_3$. Показано, что совершенные кристаллы иодата калия, рубидия более успешно растут в водно-солевой системе $LiIO_3 - Mg(IO_3)_2 - HIO_3 - H_2O$, а кристаллы $(NH_4)IO_3$ и $(Me-NH_4)IO_3$ – в системе $(NH_4)OH - H_2O, pH > 11$. Кристаллы формиата лития, и формиата бария более надежно растут при прецизионном регулировании температуры, и с добавлением небольшого содержания этиленгликоля, или глицерина в раствор. Таким образом, состав и температура раствора являются одними из наиболее важных факторов роста совершенных кристаллов.

Глава VI. Рост кристаллов цинкита

НЦС кристаллы окиси цинка (C_{6v}) обладают комплексом физических свойств, способствующих их использованию в оптоэлектронике.

6.1. Выращивание затравочных кристаллов цинкита из раствора в расплаве. При охлаждении расплава ZnO в буре или в вольфраматах получены мелкие игольчатые, либо тонкие пластинчатые и дендритные кристаллы, и только при температурах 1060-1300 °С пластинчатые кристаллы толщиной 0,1-1 мм. Образование мелких пирамидально-пластинчатых кристаллов наблюдается в расплавах систем $PbF_2 - Bi_2O_3$, $PbF_2 - TeO_2$, $PbF_2 - MoO_3$, $PbF_2 - WO_3$, $PbF_2 - Sb_2O_3$, $PbF_2 - Nb_2O_5$, $PbF_2 - Ta_2O_5$. Однако заметная летучесть и токсичность расплавов исключают их практическое использование для роста кристаллов ZnO [55]. Высокие температура плавления (1975 °С), упругость пара и химическая активность, низкая растворимость в водных растворах предопределили выбор газофазного метода роста кристаллов ZnO .

6.2. Рост кристаллов цинкита из газовой фазы в хлоридной системе. Чистые и крупные кристаллы ZnO были получены вначале из газовой фазы в системе $ZnCl_2 - H_2O \rightarrow ZnO + HCl$ [57-59]. Гигроскопичность исходного реактива $ZnCl_2$ затрудняет работу с ним, и понижает воспроизводимость процесса. Поэтому нами был проведен термодинамический анализ, и эксперименты по изучению влияния состава газовой фазы, и температуры процесса на рост и морфологию кристаллов ZnO в других вариантах хлоридной системы при использовании в качестве исходной загрузки спеченные заготовки из особо чистого реактива ZnO , продуваемые потоком 18 %-ной соляной кислоты (ОСЧ). В итоге при температуре 800-1000 °С получается исходная газовая смесь $ZnCl_2 + HCl + nH_2O$, которая далее при 1000-1200 °С подвергается гидролизу при подаче в зону роста дополнительного потока смеси O_2 , H_2O , N_2 . Показано, что в этом случае пересыщение процесса снижается, а воспроизводимость процесса и качество кристаллов несколько возрастают, что позволяет более уверенно разращивать призматические кристаллы ZnO . Во всех вариантах хлоридного процесса кристаллы содержат незначительное количество хлора $\sim 10^{-4} \div 10^{-3} \%$, имеют плотность дислокаций $\sim 10^2 \div 10^3$, их проводимость n-типа составляет $\sim 0.1 \div 0.5$ ом·см, подвижность носителей заряда $\sim 60 \div 220$ см²/в·сек, концентрация носителей - n $\sim 3 \cdot 10^{17} \div 13 \cdot 10^{18}$ см⁻³, а содержание неконтролируемых примесей - $\sim 10^{-5} \div 10^{-4} \%$.

6.3. Рост кристаллов цинкита из газовой фазы в кислородно-водородной системе. Ранее рост кристаллов ZnO в системе $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O \rightarrow Zn + H_2O + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO + H_2O$ был проведен при температурах 1300-1400 °С. Наши термодинамические расчеты и эксперименты показали возможность выращивания кристаллов ZnO в данной системе при температуре процесса 1200 °С за счет подбора состава восстановительной ($H_2O + H_2$), и окислительной ($H_2O + O_2$) смеси газов. В итоге получены как призматические, так и пластинчатые совершенные кристаллы ZnO [60-61]. Чистота и качество кристаллов возросли по сравнению с «хлоридным» процессом: отсутствует содержание хлора, плотность дислокаций составила $10 \div 10^2$ см⁻², сопротивление кристаллов на свету достигло $10^3 \div 10^4$ ом·см, а в темноте - до 10^7 ом·см, подвижность носителей $\sim 100-220$ см²/в·сек, концентрация носителей заряда - n = $10^{17} \div 10^{18}$ см⁻³. При двойном разращивании затравочных призматических кристаллов из предыдущих процессов получены кристаллы с максимальными размерами $4.5 \times 4.5 \times 45$ мм³.

6.4. Использование выращенных кристаллов в исследованиях их свойств, и в оптоэлектронике. Выращенные кристаллы ZnO использовались для создания диффузионно-слоевых преобразователей

ультразвука, а также интегральных акустических линий задержки [62]. Выращенные кристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-Li}_{1-x}\text{HI}_x\text{O}_3$ ($\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$) и $\text{Al}(\text{IO}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ использовались для целей акустоэлектроники, акустооптики, и нелинейной оптики [48, 51]. На кристаллах моногидрата ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) и монодейтерогидрата сульфата лития ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$) изучалась кинетика их дегидратации в вакууме. На кристаллах моногидрата формиата лития ($\text{LiCOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) изучены их пьезоэлектрические свойства, процессы конической рефракции и генерации второй гармоники излучения. При исследовании комбинационного рассеяния света на поляритонах в кристалле бромата калия (KBrO_3) оценены их электрооптические и нелинейно-оптические свойства.

Основные результаты, и выводы:

1. Установлена четкая взаимосвязь структурно-физических свойств кристаллов среди 32 классов их точечной симметрии, которые были разбиты на главные таксоны (центросимметричные, нецентросимметричные кристаллы, полярные пьезоэлектрики, неполярные пьезоэлектрики, параэластики, сегнетоэластики), 9 аффинных групп и 7 сингоний, предопределяющие в дальнейшем различие кристаллов этих групп и таксонов в процессах их образования и выращивания.

2. Установлены новые варианты нечеткой взаимосвязи «длина оксидной связи - структура свойство», «свойство 1- свойство 2» оксидных кристаллов, важные для предсказания их свойств, дизайна и роста совершенных кристаллов новых материалов. Синтезированы новые ацентричные фазы кристаллов бинарных иодатов, подобных известным кристаллам ниобатов.

3. На основе развитой стохастической теории нуклеации предсказана возможность одно-, двух-трех- барьерной формы энергетического барьера нуклеации $\Delta G(r)$, предопределяющих пять возможных типов временной зависимости скорости нуклеации кристаллов ($J(t)$), которые реально выявлены и в наших экспериментах. Показано, что физической причиной этих зависимостей является то или иное фазовое превращение в образующемся зародыше. Дана сводка возможных вариантов постадийной нуклеации из жидкой фазы, а также составлена схема сегнетоэластичных и сегнетоэлектрических фазовых переходов, учитывающая список их по К. Аизу.

4. Методом статистического термического анализа плавления и кристаллизации тиогаллата серебра, теллура, прустита доказана четкая гистерезисная зависимость переохлаждения расплавов от их перегревов, и нижней температуры охлаждения твердой фазы. Выявлено, что температура плавления тиогаллата серебра T_m немонотонно возрастает с

повышением температуры синтеза образца (T_s), либо перегрева расплава в циклах СТА, и асимптотически убывает с уменьшением T_s . При оптическом изучении кристаллизации расплавов теллура выявлен двухстадийный процесс нуклеации.

5. Для 150 растворов электролитов показано, что с повышением предварительного перегрева их переохлаждение в среднем может быть постоянным, либо немонотонно возрастать, или убывать. По величинам переохлаждений (ΔT) и по произведению растворимости (ПР) растворы солей разбиты на $\{3 \times 3\} = 9$ характерных групп, в которых ΔT равно: I) 5 - 30 °С, II) 30 - 80 °С, III) 80 - 110 °С; а ПР: А) ПР < -0,5, В) -0,5 < ПР < 1,2, С) ПР > 1,2. Показано, что предельное переохлаждение растворов предопределяется природой соли: структурой и составом образующихся зародышей, а также величиной их сегнетоэластичных и сегнетоэлектрических свойств.

6. Изучены фазовые равновесия ряда водно-солевых систем, необходимые в синтезе и росте новых НЦС кристаллов. Исследована растворимость метастабильной модификации иодата лития, а также кинетика ее рекристаллизации в стабильную фазу. На этой основе создана установка и оригинальный метод температурного перепада для выращивания из растворов кристаллов гексагональной модификации иодата лития, моногидрата и монодейтерата сульфата лития.

7. Выявлены двухкомпонентные составы среды кристаллизации необходимые для роста совершенных кристаллов из растворов бромата калия, пентабората калия, октагидрата иодата алюминия, и других солей, а также цинкита из газовой фазы и из раствора в расплаве. Подтверждено, что области морфологически устойчивого роста являются наиболее подходящими условиями для разрачивания совершенных затравочных кристаллов соответствующего габитуса [61]. При анализе всех известных данных по кристаллизации солей из растворов показано, что в выделенных нами $\{3 \times 3\} = 9$ таксонах электролитов обобщенные условия роста совершенных кристаллов идентичны, но в определенной степени специфичны для каждой соли (дизайн технологии роста кристаллов). Впервые выявлена определенная группировка по таксонам кристаллов с одинаковой структурой, и составом аниона, а также кристаллов с близким уровнем ацентричных свойств. Основными факторами для роста совершенных кристаллов являются состав и чистота растворов, и точность поддержания и изменения их температуры. Изученные некоторые физико-химические свойства выращенных кристаллов показали зависимость их от методов и условий роста, в том числе, для впервые полученных НЛЮ кристаллов октагидрата иодата алюминия.

Автор благодарен к.ф.-м.н. Н.Ю. Сдобнякову за большую редакторскую правку статьи. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №10-08-00236.

Библиографический список:

1. Современная кристаллография: в 4 ч. / под ред. Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. – М.: Наука, 1979. Т.1. – 383 с.; 1979. Т.2. – 359 с.; 1980. Т.3. – 407 с.; 1981. Т.4. – 495 с.
2. **Kidyarov, V.I.** Universal crystal classification system «point symmetry - physical property» / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 360. – P.96-99.
3. **Кидяров, В.И.** Универсальная система взаимосвязи структурно- физических свойств кристаллов / В.И. Кидяров, В.В. Атучин // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2007. – № 2. – С. 72-76.
4. **Kidyarov, V.I.** Phenomenological search for new nonlinear optical crystals / V.I. Kidyarov, E.V. Pestryakov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 1999. – V.63. – № 6. – P. 859-865.
5. **Atuchin, V.V.** Phenomenological modeling and design of new acentric crystals for optoelectronics / V.V. Atuchin, V.I. Kidyarov and N.V. Pervukhina // *Computational Material Science*. – 2004. – V. 30. – № 3-4. – P. 411-418.
6. **Atuchin, V.V.** Shortest chemical bond lengths as a criteria for searching new non-centrosymmetric niobate and tantalate crystals with high optical non-linearity / V.V. Atuchin, V.I. Kidyarov and N.V. Pervukhina // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 275. – P. e1941-e1946.
7. **Атучин, В.В.** Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. I. Симметричные ограничения и статистика / В.В. Атучин, В.И. Кидяров, Н.В. Первухина // *Нано- и микросистемная техника*. – 2006. – № 4. – С. 21-26.
8. **Атучин, В.В.** II. Нелинейно-оптические свойства бинарных оксидных кристаллов / В.В. Атучин, В.И. Кидяров, Н.В.Первухина // *Нано- и микросистемная техника*. – 2006. – №5. – С. 20-25.
9. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of micro- and macro-structure with physical properties of binary acentric ferroelastic and paraelastic oxide crystal / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 360. – P.104-107.
10. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of micro- and macrostructure with nonlinear-optical properties of iodate and titanate crystals / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin, N.V. Pervukhina // *Physics of the Solid State*. – 2009. – V. 51. – № 8. – P.1548-1552.
11. **Kidyarov, V.I.** Interrelationship of Micro- and Macrostructure with Nonlinear Optical Properties of Simple and Binary Acentric Niobate Crystals / V.I. Kidyarov, V.V. Atuchin // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 363. – P.159-168.
12. **Кидяров, В.И.** Систематизация элементарных веществ по данным об их «температуре – теплоте» плавления // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №1. – С.41- 44.
13. **Van der Eerden, J.P.** Surface roughening, surface melting and crystal quality / J.P. Van der Eerden // *Faraday Discussions*. – 1993. – V. 95. – P. 65-74.
14. **Кидяров, В.И.** Температура образования нано - фаз при кристаллизации аморфных неорганических веществ / В.И. Кидяров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т.12. – № 1. – С. 53-55.

15. **Moore, E.V.** Ice crystallization in water's «no-man's land» / E.V. Moore, V. Molinenko // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 132. – P. 244504-244513.
16. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
17. **Кидяров, Б.И.** Кинетика начальной стадии кристаллизации полупроводников и пьезо-электриков из растворов и расплавов: автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Борис Иванович Кидяров. – Новосибирск, 1973. – 16 с.
18. **Кидяров, Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров; под ред. Л.Н. Александрова. – Новосибирск: Наука, 1979. – 135 с.
19. **Быков, Т.В.** Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Коллоидный журнал*. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.
20. **Кидяров, Б.И.** Механизм и кинетика нано-размерных стадий образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 314-317.
21. **Митусь, А.Я.** Теория кристаллического упорядочения: автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Митусь А.Я. – Новосибирск: ИФП СО АН СССР. – 1981. – 13 с.
22. **Астахов, М.В.** Ядерная гамма резонансное исследование процессов кристаллизации ферроцианида калия и железоаммонийных квасцов из водных растворов в микрокапсулах / М.В. Астахов, И.В. Стельмух, М.Г. Капустин // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1250-1254.
23. **Aleksandrov, L.N.** Statistic des Anfangstadium der Bildung von Kristallization Zentren in Schmelzen und Ldsungen / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov, P.L.Mitnitskii // *Kristall und Technik*. – 1973. – Bd. 8. – № 1-3. – S. 31-43.
24. **Aleksandrov L.N.** Kinetic theory of three – barrier processes of non- steady – state nucleation at phase transformation / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov // *Physica Status Solidi (a)*. – 1976. – Bd. 36. – № 2. – S. 403-413.
25. **Kidyarov, B.I.** Thermodynamics of crystalline nano- nucleus formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2004. – V. 45. – Suppl. 1. – S. 31-35.
26. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. I. Скорость зарождения центров кристаллизации / Б.И. Кидяров, Ю.Б. Болховитянов, Э.А. Демьянов // *ЖФХ*. – 1970. – Т. 44. – № 3. – С. 668-672.
27. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики нуклеации в растворах. I. Математический анализ метода многих проб / Б.И. Кидяров // *ЖФХ*. – 1977. – Т. 51. – № 11. – С. 2827-2830.
28. **Кидяров, Б.И.** Влияние перегрева на кинетику зародышеобразования в водных растворах солей калия / Б.И. Кидяров, О.В. Дроздова // *ЖФХ*. – 1992. – Т.66. – № 12. – С. 3119-3123.
29. **Кидяров, Б.И.** Эффект памяти, и размерный фактор в кинетике нуклеации солей из водных растворов / Б.И. Кидяров // *Сибирский химический журнал*. – 1993. – № 2. – С. 5-14.
30. **Кидяров, Б.И.** Термодинамические и теплофизические критерии морфологической устойчивости роста кристаллов / Б.И. Кидяров // *Теплофизика и аэромеханика*. – 2010. – Т. 16. Спецвыпуск. – С. 777-782.
31. **Meshalkin, A.** The influence of the compounds dissociation in melting point on melt supercooling / A. Meshalkin, A. Kaplun, B. Kidyarov // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – V. 310. – P. 1362-1365.

32. **Sangwal, K.** On the estimation of surface entropy factor, interfacial tension, dissolution enthalpy and metastable zone width for substances crystallizing from solution / K. Sangwal // Journal of Crystal Growth. – 1989. – V. 97. – P.393-405.
33. **Трейвус, Е.Б.** Кристаллизация мочевины из растворов в нескольких растворителях / Е.Б. Трейвус, Ким Су Чер // Кристаллография. – 1992. – Т.37. – №3. – С. 613-616.
34. **Кумок, В.Н.** Произведение растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 267 с.
35. **Kidyarov, V.I.** Structural and physical aspects of the formation of salt crystals from aqueous solution / V.I. Kidyarov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – V.71. – № 10. – P.1415-1416.
36. **Kidyarov, V.I.** Structural and physical regularity in the mechanism and kinetics of piezoelectric and ferroelectric crystal formation from liquid phase / V.I. Kidyarov // Physics of the Solid State. – 2009. – V.51. № 7. – P.1435-1439.
37. **Кидяров, Б.И.** Статистический термический анализ и его использование при исследовании диаграмм состояния и кинетики фазовых превращений / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Известия СО АН СССР. – 1974. – В. 4. – № 9. – С.96-99.
38. **Кидяров, Б.И.** Установка статистического термического анализа / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев // Заводская лаборатория. – 1977. – Т.43, – № 5. – С. 564-567.
39. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С.41- 44. – 2010. – №1. – С.48-51.
40. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия элементов по данным о «переохлаждении их расплавов - температуре плавления» / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С.128-131.
41. **Aleksandrov, L.N.** Stochastic theory of non-steady state nucleation / L.N. Aleksandrov, V.I. Kidyarov // Journal of Crystal Growth. – 1974. – V.24/25. – P. 507-510.
42. **Васин, О.И.** Особенности кинетики фазовых превращений, структура и свойства метастабильных фаз в импульсно-конденсированных пленках системы индий-сурьма / Васин О.И. // Автореферат дис. ... канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1982. – 18 с.
43. **Демьянов, Э.А.** II. Влияние предварительной термической обработки и скорости охлаждения на скорость зарождения центров кристаллизации в расплавах германия и антимонида индия / Э.А.Демьянов, Ю.Б. Болховитянов, Б.И. Кидяров // ЖФХ. – 1972. - Т.46. – № 10. – С.2541-2544.
44. **Kidyarov, V.I.** Study into «melting-crystallization» of silver thiogallate by the statistical thermal analysis method / V.I. Kidyarov, I.V. Nikolaev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – V. 101. – № 1. – P. 5-9.
45. **Кашина, Н.И.** О растворении и перекристаллизации $\beta \rightarrow \alpha$ - LiIO_3 в водных растворах HIO_3 в статическом режиме / Н.И. Кашина, Б.И. Кидяров, С.М. Архипов, и В.А. Кузина // ЖПХ. – 1976. – Т. 19. – № 7. – С. 1493-1496.
46. **Arkhipov, S.M.** Kinetics of $\beta \rightarrow \alpha$ LiIO_3 recrystallization in acid and alkali solutions in dynamic regime / S.M. Arkhipov, N.I. Kashina, V.I. Kidyarov, V.A. Kuzina // Journal of Applied Chemistry of the USSR. – 1980. – Т. 23. – № 8. – С. 1718-1721.
47. **Кидяров, Б.И.** Выращивание кристаллов бромата калия из водных растворов нитрата свинца и натрия / Б.И. Кидяров, Р.Р. Невьянцева, Н.Д. Дандарон, Л.Ф. Зайцева // Известия СО АН СССР. – 1984. – В. 5. – № 15. – С. 51-55.

48. **Кидяров, Б.И.** Новый нелинейно - оптический кристалл – октагидрат иодата алюминия / Б.И. Кидяров, И.В. Николаев, Е.В. Пестряков, В.М. Тарасов // Известия РАН, серия физическая. – 1994. – Т. 58. – № 2. – С. 131-134.
49. **Kidyarov, V.I.** Growth of Polar $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Crystals from Aqueous Solutions / V.I. Kidyarov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – V. 74. – № 9. – P. 1255-1256.
50. **Архипов, С.М.** Влияние H_2O_3 на кристаллизацию иодата лития при испарении водных растворов / С.М. Архипов, В.А. Казьминская, Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Известия СО АН СССР. – 1973. – В. 4. – № 9. – С. 39-43.
51. **Авдиенко, К.И.** Иодат лития. Выращивание кристаллов, свойства и применение./ К.И. Авдиенко, С.В. Богданов, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров, и др.; под ред. С.В. Богданов. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 4-5, 20-33, 131-132.
52. **Кидяров, Б.И.** Способ выращивания кристаллов иодата лития из растворов в статических условиях / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий // Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 1113-1114.
53. Способ выращивания кристаллов гексагональной модификации иодата лития / Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий, Д.В. Шелопут // А.С. СССР, № 486777; В 01. J 17/04. (заявка № 1988004; приоритет 16.01.1974 г.). Опубл. 25.06.1977, Б.И. №23. – С. 189.
54. **Кидяров, Б.И.** Систематизация и таксономия веществ по данным об их «температуре плавления и стеклообразования» / Б.И. Кидяров // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 48-51.
55. **Кидяров, Б.И.** Выращивание кристаллов цинкита из раствора в расплаве оксидных солей цинка / Б.И. Кидяров, Р.Р. Невьянцева, Э.А. Демьянов // Известия СО АН СССР. – 1977. – В. 4. – № 9. – С. 125-129.
56. **Кидяров, Б.И.** Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. I. Скорость зарождения центров кристаллизации / Б.И. Кидяров, Ю.Б. Болховитянов, Э.А. Демьянов // ЖФХ. – 1970. - Т.44. – № 3. – С. 668-672.
57. **Пасько, П.Г.** Выращивание кристаллов цинкита методом парофазного гидролиза хлористого цинка / П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров, Т.Д. Левицкая, Р.Р. Невьянцева // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8. – № 2. – С. 424-425.
58. **Невьянцева, Р.Р.** Влияние концентрации компонентов в паре на рост кристаллов ZnO / Р.Р. Невьянцева, Б.И. Кидяров, Т.Д. Левицкая, П.Г. Пасько // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т.8. – № 3. – С. 494-499.
59. **Невьянцева, Р.Р.** Влияние физико - химических условий выращивания на морфологию кристаллов ZnO / Р.Р. Невьянцева, Т.Д. Левицкая, Б.И. Кидяров и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8. – № 3. – С. 488-493.
60. **Левицкая, Т.Д.** Термодинамический анализ и выращивание монокристаллов окиси цинка в системе $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{O}_2$ / Т.Д. Левицкая, П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т.10. – № 8. – С. 1481-1485.
61. **Пасько, П.Г.** Выращивание кристаллов цинкита перекристаллизацией ZnO в парах воды и водорода / П.Г. Пасько, Б.И. Кидяров // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1976. – Т.12. – № 12. – С. 2228-2231.
62. **Логинов, С.В.** Ультразвуковые преобразователи и линии задержки ВЧ и СВЧ – диапазона на основе кристаллов окиси цинка / С.В. Логинов, Б.И. Кидяров, П.Г. Пасько, Д.В. Шелопут // Электронная техника. Серия 1. Электроника СВЧ. – 1976. – В. 6. – С. 52-56.