

УДК 548.33

Я.О. Шабловский (Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Белоруссия)

ТВЁРДОФАЗНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ И ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Выполненный кристаллохимический анализ преемственности структур при трансформациях твёрдых фаз позволил обобщить правило термической преемственности, уточнить формулировку закона кристаллографических пределов, а также выявить закономерности влияния соотношения структур реагента и продукта на кинетику топохимических реакций. Особое внимание уделено полиморфизму соединений, структура одной из модификаций которых обладает поворотной, инверсионной либо винтовой гексагональной симметрией.

Ключевые слова: кристаллическая фаза, полиморфизм, гексагональная кристаллическая структура, гексагональная симметрия, топохимические реакции.

Виконаний кристаллохімічний аналіз спадкоємності структур при трансформаціях твердих фаз дозволив узагальнити правило термічної спадкоємності, уточнити формулювання закону кристалографічних меж, а також виявити закономірності впливу співвідношення структур реагенту і продукту на кінетику топохімічних реакцій. Особлива увага приділена поліморфізму сполук, структура однієї з модифікацій яких має поворотну, інверсійну або гвинтову гексагональну симетрію.

Ключо слова: кристалічна фаза, поліморфізм, гексагональна кристалічна структура, гексагональна симетрія, топохімічні реакції.

Введение. Эффективность твёрдофазного синтеза определяется возможностью получения кристаллического продукта с требуемыми структурными и морфологическими характеристиками [1, 2]. Как правило, твёрдофазные реакции, реализующиеся в лабораторной и технологической практике, происходят при стандартном давлении, поэтому решающим термодинамическим фактором оказывается температурный режим этих реакций. Поскольку всем кристаллическим фазам свойственен полиморфизм, при выборе температурного режима твёрдофазного синтеза было предложено руководствоваться «термической преемственностью» модификаций (**ТПМ**) — тенденцией к повышению симметрии структуры кристаллического вещества при его изобарической термоиндуцированной трансформации [3]. Правило ТПМ существенно дополнило выдвинутый ранее принцип ориентационного и размерного соответствия преемственных кристаллических фаз [4], но оказалось неоднозначным в применении к оксиду бериллия BeO , иодату лития LiIO_3 ,

халькогенидам элементов II группы, твёрдому азоту и многим амфотерным элементам.

Под впечатлением химической и структурной разнородности кристаллических веществ, выходящих за рамки правила ТПМ, сформировалось убеждение в отсутствии у этого правила предсказательной силы. Между тем, в упомянутых «расхождениях» с правилом ТПМ просматривается специфическая закономерность: структура одной из модификаций таких кристаллов гипогексагональна, т.е. обладает винтовой гексагональной симметрией.^{*)} Имеется также ряд других закономерностей преемственности структур вещества при его твёрдофазных трансформациях. Выявлению этих закономерностей и посвящена настоящая работа.

Исходные положения теоретического анализа. Полиморфное превращение кристалла будем рассматривать как переход $g \rightarrow g^*$, где

^{*)} Называя такие структуры гипогексагональными, мы подчёркиваем их обособленность от структур с поворотной гексагональной симметрией.

g и g^* – группы симметрии структур модификаций кристаллической фазы. Существуют две возможности:

$$g \subseteq g^* \quad (1)$$

либо

$$g \cap g^*, \quad g \not\subseteq g^*. \quad (2)$$

Структуры модификаций, переход между которыми удовлетворяет соотношению (1), можно условно назвать смежными. Структуры модификаций, переход между которыми соответствует варианту (2), условимся называть несмежными.

Парные сочетания групп g и g^* , соответствующие смежным структурам, разнообразны и многочисленны, поэтому на опыте в большинстве случаев обнаруживаются полиморфные переходы между смежными модификациями. Несмежные модификации могут наблюдаться только в двух случаях:

$$1) g = g_{\diamond}, \quad g^* = g_{\Delta}; \quad 2) g = h, \quad g^* = c,$$

где g_{\diamond} — аксиальная подгруппа ромбической голоэдри mmm , g_{Δ} — аксиальная подгруппа тригональной голоэдри $\bar{3}m$, h — гексагональная подгруппа призматической голоэдри $6/mmm$, c — изометрическая подгруппа кубической голоэдри $m\bar{3}m$. В первом случае полиморфному переходу соответствует трансформация параллелограмматической плоской решётки в тригональную. Такие переходы являются монотропными (односторонними) и встречаются весьма редко. Далее основное внимание мы уделим второму случаю.

Группа пространственной кристаллической симметрии (фёдоровская группа) есть группа инвариантных движений кристаллического пространства, содержащая подгруппу трёхмерно-периодических параллельных переносов, отвечающих

трём некомпланарным трансляционным периодам решётки [5, 6]. Вследствие этого возможные виды симметрии кристаллических структур определяются симметрией заполняющих трёхмерное пространство конгруэнтных параллелепипедов, рёбра которых задаются тремя основными трансляциями решётки. Наиболее симметричный параллелепипед есть куб, сочетающий ромбическую, тригональную и тетрагональную симметрию, поэтому для кристаллических структур имеем неравенства

$$\bar{r} \leq 4, \quad (3)$$

$$r \leq 4, \quad (4)$$

где \bar{r} и r — порядок инверсионной и поворотной оси симметрии соответственно. «Охватить» гексагональную симметрию, т.е. дополнить неравенства (3) и (4) соответственно равенствами

$$\bar{r} = 6, \quad (5)$$

$$r = 6 \quad (6)$$

удаётся при переходе от параллелепипедального заполнения кристаллического пространства к его заполнению параллелоэдрами – выпуклыми многогранниками с попарно параллельными гранями. Однако при этом оказывается, что из всех возможных разновидностей параллелоэдров гексагональной симметрией обладает только правильная шестигранная призма, тогда как остальные типы параллелоэдров не выходят за рамки неравенств (3), (4). Уже этот геометрический факт указывает на то, что проявления гексагональной симметрии в кристаллических структурах связаны с ограничениями, которые остальным видам кристаллической симметрии не свойственны. Проанализируем эти ограничения.

Поворотная гексагональная симметрия. Особенность поворотной

гексагональной симметрии состоит в том, что кристаллографическая ось 6 не является первичным элементом симметрии и реализуется лишь в определённом сочетании с другими элементами симметрии.

Чтобы убедиться в этом, вначале воспользуемся стандартной схемой рассуждений [7, 8]. Пусть поворотная ось симметрии r -го порядка перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 1). Если A — точка выхода этой оси, то в силу требования трансляционной инвариантности в каждой точке гомологичного ряда узлов A, A', A'', \dots выходит такая же ось.

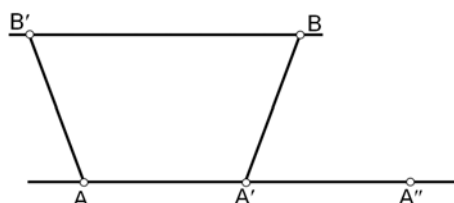


Рис. 1. Узлы плоской сетки, обладающей поворотной симметрией

Поворот на угол $\varphi = 360^\circ/r$ вокруг оси в точке A переведёт точку A' в положение B' , а такой же поворот вокруг идентичной оси в точке A' переведёт точку A в положение B . Точки B, B', \dots должны образовать ряд гомологичных точек, параллельный ряду A, A', \dots . Поэтому на длину отрезка BB' накладывается требование

$$\overline{BB'} = N\tau,$$

где N — целое число, $\tau = \overline{AA'} = \overline{A'A''}$ — величина трансляции. Из геометрического соотношения $\overline{BB'} = \tau(1 - 2\cos\varphi)$ следует, что

$$\cos\varphi = \frac{1-N}{2}. \quad (7)$$

Возможные для кристаллов значения r или, что то же, возможные значения угла φ определяются с учётом того, что отвечающие этим значениям φ целочисленные N должны удовлетворять требованию

$-1 \leq \cos\varphi \leq 1$. Однако случаю $r = 6$ ($\varphi = 60^\circ$) соответствует $N = 0$, т.е. рассматриваемая трансляционно-инвариантная плоская сетка в таком случае вырождается ($\overline{BB'} = 0$). Этот результат не является неожиданным. Переписав равенство (7) в виде

$$1 + 2\cos\varphi = N,$$

легко убедиться, что требование (7) с целочисленным N равносильно требованию целочисленности следа матрицы [9, 10]

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

поворота на угол $\varphi = 360^\circ/r$, переводящий узел трёхмерной решётки в симметрично эквивалентный ему узел. Между тем, требование целочисленности следа матрицы симметричного преобразования распространяется только на примитивные решётки [11]. Гексагональная решётка к ним не относится.

В самом деле, фёдоровская группа кристаллического пространства должна однозначно воспроизводить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в некоторой наперёд выбранной ячейке разбиения. Сказанное означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения кристаллического пространства должна быть фундаментальной областью фёдоровской группы — совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигран-

ные призмы содержат несколько фундаментальных областей [12].

Этот математический факт, свидетельствующий о непримитивности гексагональной решётки, означает также непримитивность и неэантиоморфность её симметрии, а именно: гексагональная ось симметрии кристаллических решёток может проявляться лишь в сочетании с неаксиальными элементами симметрии. Иначе говоря, поворотная гексагональная симметрия в кристаллической структуре возможна лишь при наличии в этой структуре плоскости симметрии и (или) центра инверсии. Таким образом, пространственная симметрия $P6$, $P622$ и $P6cc$ в кристаллических структурах проявляться не может.

Винтовая гексагональная симметрия. Сочетание гексагональной оси с плоскостью симметрии и (или) центром инверсии в кристаллических структурах не обязательно, если эта ось является не поворотной, а винтовой. Формально можно выделить пять винтовых гексагональных осей (b_1, b_2, b_3, b_4 и b_5), каждая из которых (кроме оси b_3) может притом быть правой либо левой. Правые оси b_1, b_2 равнозначны соответственно левым осям b_5, b_4 и наоборот, поэтому принципиально различны только оси b_1, b_2 и b_3 . Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решётки соответствует точка x . Размножение этой точки всеми движениями фёдоровской группы данной решётки (т.е. группы её пространственной симметрии) должно давать множество $\{x\}$ точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [12]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказан-

ное означает, что множество $\{x\}$ должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трёх либо из четырёх компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней мере, трём таким подмножествам. Однако размножение произвольной точки гипотетической винтовой осью b_1 даёт множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию (см. рис. 2).

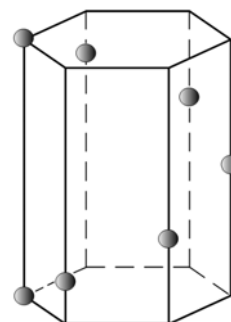


Рис. 2. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси b_1 .

Поэтому ось b_1 (равно как эквивалентная ей ось b_5) в кристаллических структурах проявляться не может. Оси b_2 и b_3 , напротив, встречаются очень часто, т.к. они суть поворотные оси второго и третьего порядков соответственно.

Инверсионная гексагональная симметрия. Непримитивность поворотной гексагональной оси, относимой к элементам симметрии I рода, делает некорректным применение представлений о гексагональной симметрии II рода – зеркальной и инверсионной. Обсуждение зеркальной гексагональной симметрии здесь лишено смысла, поскольку в современной кристаллохимии вместо зеркальной гексагональной оси используется тождественная ей инверсионная тригональная ось. В то же время, представление об инверсионной гексагональной симметрии применяется в

практике структурно-химических исследований очень часто.

Формально инверсионная гексагональная ось симметрии тождественна зеркальной тригональной оси, т.е. $\bar{6} \equiv 3/m$. Вместе с тем, группы $\bar{6}$ и $3/m$ с кристаллохимической точки зрения существенно различны. Это различие особенно ярко проявляется при анализе полиморфизма кристаллов.

В самом деле, в группе $\bar{6}$ имеется лишь один неединичный элемент симметрии — ось $\bar{6}$. Поэтому если структуре кристалла приписывается симметрия $\bar{6}$, то для него возможно лишь одно полиморфное превращение — переход $\bar{6} - 1$. В то же время, кристалл, структура которого имеет симметрию $3/m$, может испытывать переходы $3/m - 1$, $3/m - m$ и $3/m - 3$.

Известны 4 вещества, кристаллическая структура которых имеет симметрию $3/m$: минерал ридерит-(Y) [13], нестехиометрический кристаллогидрат

$\text{Ca}_{1+x}\text{Na}_{4-x}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ [14], дихлорид-додекафторид гептасвинца $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Cl}_2$ [15], а также германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, полиморфизм которого особенно хорошо изучен [16, 17]. Согласно [16], при повышенных температурах структура германата свинца имеет пространственную симметрию $P\bar{6}$, а при охлаждении до температуры $T = 451^\circ\text{K}$ приобретает тригональную полярную симметрию (пр. гр. $P3_1$). Основываясь на результатах разносторонних экспериментальных исследований [17] и принимая во внимание вышесказанное, можно заключить, что в действительности полиморфное превращение германата свинца сопровождается изменением кристаллографической симметрии $3/m - 3$.

Общие закономерности структурной преимственности и их обсуждение. Проведенный анализ проявлений гексагональной симметрии в структурах кристаллических соединений позволяет заключить, что пространственную симметрию кристаллических структур описывают не 230, а 223 фёдоровских группы: симметрия $P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P622$, $P6_122$, $P6_522$ и $P6cc$ в кристаллических структурах проявляться не может. Этот вывод находится в полном согласии с новейшими результатами статистического анализа распределения кристаллических структур минералов по группам пространственной симметрии [18, 19].

Помимо этого, результаты выполненного выше кристаллохимического анализа указывают на то, что при сопоставлении симметрии структур несмежных модификаций с целью выяснения характера их термической либо барической преимственности винтовые оси 6_2 и 6_3 следует отождествлять не с поворотной осью 6 (как это обычно делается), а с поворотными осями 2 и 3 соответственно.

Всякий полиморфный переход подчиняется соотношению (1) либо соотношению (2). Формальное объединение этих соотношений приводит к следующему положению: структурная преимственность кристаллических модификаций вещества обеспечивается тем, что группы симметрии структур всех модификаций имеют общую кристаллографическую надгруппу G , т.е.

$$g \subset G, \quad g^* \subseteq G. \quad (8)$$

При этом

$$G \subseteq C \quad (9)$$

[где $C = m\bar{3}m$] кроме случая, когда у кристалла имеются смежные гексагональные либо гипогексагональные модификации; в таком исключительном случае

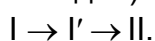
$$G \subseteq H, \quad (10)$$

где $H = 6/mmm$.

Соотношения (8)–(10) уточняют известное эмпирическое обобщение («закон кристаллографических пределов») Е.С. Федорова [20]: все кристаллические структуры суть производные от кубических либо от гексагональных решёток. Помимо этого, положение (8) позволяет прояснить термодинамическую природу полиморфных переходов, отвечающих вариантам (1) и (2).

В случае (1) переход $g \rightarrow g^*$ есть переход «подгруппа \rightarrow группа». Строгость соотношения (1) обеспечивает однозначность и двустороннюю воспроизводимость термодинамического пути соответствующего перехода на фазовой диаграмме вещества. Благодаря этому переход между смежными модификациями является энантиотропным (обратимым). В то же время, в случае (2) переход $g \rightarrow g^*$ есть переход между подгруппами. Соотношение (2) — нестрогое, вследствие чего термодинамический путь перехода между несмежными модификациями неоднозначен и потому может быть как энантиотропным, так и монотропным.

Известно, что при полиморфном превращении кристалла модификация I трансформируется в модификацию II, оказавшись при заданных условиях менее устойчивой, нежели модификация II. Вместе с тем, ещё В. Оствальд отмечал [21], что формированию стабильной кристаллической модификации может предшествовать появление промежуточной метастабильной модификации I', образование которой требует преодоления меньшего энергетического барьера. В таком случае трансформация $I \rightarrow II$ оказывается ступенчатой («ступени Оствальда»):



Термодинамический путь этого перехода необратим. Следовательно, при превращении $I \rightarrow II$ ступени Оствальда наблюдаются тогда, когда модификации I и II являются несмежными.

Чтобы выразить эту закономерность в аналитическом виде, сопоставим обсуждаемому ступенчатому превращению переход между соответствующими группами симметрии структур модификаций: $g_I \rightarrow g_{I'} \rightarrow g_{II}$. Тогда из соотношений (1), (2), (8) вытекает, что ступени Оствальда наблюдаются при

$$g_I \subset g_{I'}, \quad g_{II} \subset g_{I'}. \quad (11)$$

В работах разных авторов (см., например, [22, 23]) неоднократно отмечалась формальная аналогия твёрдофазных превращений разных типов. Одним из факторов указанной аналогии является эффект преемственности кристаллических структур. Выше он был рассмотрен применительно к полиморфным превращениям, при которых этот феномен кристаллохимии проявляется «в чистом виде». При твёрдофазных превращениях иной химической природы, в частности, при топохимических реакциях, его проявления менее наглядны, но также весьма нетривиальны.

Топохимическая реакция локализуется в квазидвумерной (реже квазиодномерной) переходной зоне, разделяющей твёрдые фазы исходного вещества и продукта реакции [24, 25]. С ростом области, занятой продуктом реакции, увеличивается площадь реакционной зоны, однако в той же мере в кристалле исходного вещества нарастают упругие напряжения, препятствующие расширению этой зоны. Реакционные напряжения зависят от соотношения между структурой исходного вещества (группа симметрии g_I) и структурой продукта реакции (группа симметрии g_{II}). Если

$$g_{\text{I}} \subseteq g_{\text{II}} \text{ либо } g_{\text{II}} \subseteq g_{\text{I}} \quad (12)$$

(по аналогии с (1) такие структуры можно назвать смежными), то при метаморфических превращениях продукт реакции сохраняет внешний облик исходного монокристалла; это явление – псевдоморфизм – хорошо известно в минералогии [26]. В остальных случаях, охватываемых условием (12), релаксация реакционных напряжений обеспечивается когерентной ориентацией растущих кристаллов продукта относительно кристаллической решётки исходного вещества (топотаксические реакции [27]).

При невыполнении требования (12) структуры исходного вещества и продукта реакции можно условно назвать несмежными. В этом случае кристаллографические ориентации решёток исходного вещества и продукта реакции не коррелируют между собой. Поэтому в кристаллической решётке исходного вещества возникает «не свойственное» этой решётке искажение, не способное к релаксации. Эффект, производимый таким искажением, зависит от дисперсности исходного вещества: чем мельче его кристаллы, тем более вероятно их самодробление, ускоряющее реакцию при значительных степенях конверсии.^{*)} Реакционные напряжения в монокристалле могут оказаться недостаточными для его самодробления, и тогда скорость топохимической реакции очень быстро достигает максимума: реакция, едва начавшись, практически сразу замедляется. Если

^{*)} Здесь подразумевается опережающее («физическое») самодробление: физический процесс развития трещин опережает химическую реакцию. Если же кристалл является слоистым либо имеет значительные несовершенства строения, то топохимическая реакция может избирательно проникать в кристалл вдоль плоскостей либо межблочных границ, вызывая сопровождающее («химическое») самодробление [28].

же исходное вещество находится в ультрадисперсном состоянии, то реакционные напряжения могут компенсироваться изменением маршрута реакции: в зависимости от характерного размера d микрокристаллов исходного вещества в одних и тех же физико-химических условиях могут образовываться различные продукты реакции. Именно, если при топохимическом превращении крупнокристаллического образца образуется продукт с несмежной по отношению к исходному веществу структурой, то существует такое пороговое значение $d = \bar{d}$, что при $d < \bar{d}$ в тех же условиях образуется другой продукт реакции, имеющий смежную структуру. В последние годы подобные реакции находятся в центре внимания нанохимии [29].

Выводы. Исследованы закономерности преемственности структур при трансформациях кристаллических фаз. Показано, что пространственную симметрию кристаллических структур описывают не 230, а 223 фёдоровских группы: симметрия $P6$, $P6_1$, $P6_5$, $P622$, $P6_122$, $P6_522$ и $P6cc$ в кристаллических структурах проявляться не может. Проведённый кристаллохимический анализ позволил обобщить правило термической преемственности кристаллических модификаций, определить условия возникновения ступеней Оствальда, уточнить формулировку закона кристаллографических пределов, а также выявить закономерности влияния соотношения структур реагента и продукта на кинетику топохимических реакций.

Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. Твёрдофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 360 с.
2. Синтез и прогнозирование свойств твердых растворов со структурой шпинели в системе Ni-Mn-Fe-O / Е.В. Зиновик, В.В. Приседский, Е.М. Максимова и др. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — Вип. 13. — С. 75–85.
3. Филатов С.К. Введение в высокотемпературную кристаллохимию. Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов / С.К. Филатов. — Л.: Наука, 1985. — С. 21–56.
4. Данков П.Д. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия / П.Д. Данков // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. — 1943. — Т. 16, № 1. — С. 82–95.
5. Делоне Б.Н. Упрощение доказательства теоремы Шенфлиса / Б.Н. Делоне, М.И. Штогрин // ДАН СССР. — 1974. — Т. 219, № 1. — С. 95–98.
6. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия / Р.В. Галиулин. — М.: Наука, 1984. — 54 с.
7. Белов Н.В. Структурная кристаллография / Н.В. Белов. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — 88 с.
8. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко. — М.: Университетский книжный дом, 2005. — С. 49–53.
9. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри. — М.: Мир, 1983. — С. 33–81.
10. Васильев Д.М. Кристаллография / Д.М. Васильев. — СПб: С.-Петербург. госуд. техн. ун-т, 1996. — С. 102–174.
11. Жидков Н.П. Геометрия кристаллического пространства / Н.П. Жидков, Б.М. Щедрин. — М.: Изд-во МГУ, 1988. — С. 66–72.
12. Делоне Б.Н. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства / Б.Н. Делоне, Р.В. Галиулин, М.И. Штогрин. — Л.: Наука, 1979. — С. 235–260.
13. Grice J. Reederite-(Y), a new sodium rare-earth carbonate mineral with a unique fluorosulfate anion / J.Grice, R.Gault, G.Chao // American Mineralogist. — 1995. — Vol. 80, № 9–10. — P. 1059–1064.
14. Piotrowski A. The crystal structures of cesanite and its synthetic analogue – A comparison / A.Piotrowski, V. Kahlenberg, R. Fischer, Y. Lee, J.Parise // American Mineralogist. — 2002. — Vol. 87, № 5–6. — P. 715–720.
15. Okrusch M. Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde / M. Okrusch, S. Matthes // 8. Auflage. Springer, 2010. — 658 S.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: в 2-х т. / Е.Ю. Тонков. — М.: Металлургия, 1988. — Т. 2. — С. 13.
17. Сергatyuk В.А. Электрогирация и магнитополяризационная псевдогирация сульфида кадмия и германата свинца: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / В.А. Сергatyuk. — Львовский гос. ун-т, 1986. — 126 с.
18. Урусов В.С. Новые уроки симметричной статистики минеральных видов / В.С. Урусов; под ред. Пыстина А.М. // Проблемы геологии и минералогии. Сборник научных трудов, посвященный 70-летию академика Н.П. Юшкина. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 19–30.
19. Урусов В.С. «Пустые» и редкие пространственные группы в структурной минералогии / В.С. Урусов, Т.Н. Надежина // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. — 2006. — № 5. — С. 52–60.
20. Федоров Е.С. Один из самых общих законов кристаллизации / Е.С. Федоров // Известия Императорской Академии наук. 5-я серия. — 1903. — Т. 18, № 14. — С. 155–160.
21. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper / W. Ostwald // Ztschr. für Phys. Chemie. — 1900. — Bd. 34, № 3. — S. 495–503.
22. Работы по геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидта (1911 – 1930 г.г.) / Основные идеи геохимии. — 1933. — Вып. 1. — 276 с.
23. Stock L. Structural thermochemistry of solids / L. Stock // Thermochim. Acta. — 1989. — Vol. 148, № 1. — P. 149–164.
24. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. — М.: Химия, 1974. — 224 с.
25. Продан Е.А. Топохимия кристаллов / Е.А. Продан. — Минск: Наука и техника, 1990. — 245 с.

26. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии / Н.В. Белов // Минералогич. сборник Львовского геологич. общ-ва. — 1957. — Вып. 11. — С. 3–5.
27. Продан Е.А. Неорганическая топохимия / Е.А. Продан. — Минск: Наука и техника, 1986. — С. 18.
28. Павлюченко М.М. О механизме реакций термической диссоциации твёрдых веществ / М.М. Павлюченко, Е.А. Продан // Гетерогенные химические реакции. — Минск: Наука и техника, 1965. — С. 44–63.
29. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Российский хим. журнал. — 2002. — Т. 46, № 5. — С. 7–14.

Надійшла до редколегії 07.12.2011.

© Шабловский Я.О., 2012

УДК 546. 65' 56' 43

Т.А. Войтенко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ВТНП МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Вивчено методи синтезу монокристалів високотемпературних надпровідних матеріалів на основі рідкісноземельних елементів. Показано, що в залежності від кінцевого ВТНП продукту та області його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні технології одержання.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, монокристали, методи синтезу, рідкісноземельні елементи.

Изучены методы синтеза монокристаллов высокотемпературных сверхпроводящих материалов на основе редкоземельных элементов. Показано, что в зависимости от конечного ВТСП продукта и области его применения оптимальными могут оказаться различные технологии получения.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, монокристаллы, методы синтеза, редкоземельные элементы.

Надпровідні купрати рідкісноземельних елементів і барію мають широкий спектр практично важливих властивостей, що дозволяють їх використання для магнітної левітації і екранування, в датчиках магнітних полів, медицині, у енергозбереженні та екологічно чистих технологіях, у мікроелектроніці і в приладах обмеження гранично допустимих струмів промислової енергетики. Характерний для РЗЕ–барієвих купратів комплекс унікальних фізико-хімічних характеристик визначає їх високу фундаментальну значимість як особливого класу неорганічних сполук. Тому для подальшого впровадження даних матеріалів необхідна розробка відтворюваних технологій їх одержання, придатних для промислових потужностей і, зокрема, монокристалів високотемпературного надпровідника $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R–рідкісноземельний) [1–3].

Об'єкт та мета дослідження.

Метою даної роботи є огляд, аналіз і узагальнення літературних даних щодо методів вирощування монокристалів ВТНП матеріалів на основі рідкісноземельних елементів.

На відміну від полікристалічних матеріалів, при одержанні яких необхідно створити певну багаторівневу мікроструктуру і досить високу концентрацію центрів піннінга, в технології монокристалів намагаються вирощувати хімічно і структурно однорідний кристал заданого розміру, форми, хімічного складу, з контрольованим рівнем дефектів і домішок, що забезпечує можливість його використання для фундаментальних чи прикладних цілей. При цьому, однією з найбільш значущих переваг (окрім високої досконалості і однорідності кристала) є можливість дослідження анізотропних властивостей монокристала на різних