

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 553.65 : 548.55

Д. О. БРОДИЧКО, В. К. ЯНОВСКИЙ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА МАГНИЯ В СИСТЕМЕ $MgO-Na_2O-WO_3$

Кристаллы вольфрамата магния являются перспективным материалом для квантовой электроники [1]. В связи с этим особое значение приобретают вопросы, касающиеся выращивания этих монокристаллов. Для этих целей обычно применяется метод роста из раствора в расплаве. Так, ранее для выращивания этих кристаллов использовали смесь $MgCl_2$, $NaCl$ и Na_2WO_4 [2]. Более удачная система (с использованием в качестве растворителей вольфрамата и дивольфрамата натрия) указана в работах [3] и [4]. Но оптимальные составы для роста кристаллов в тройной системе $MgO-Na_2O-WO_3$ еще не установлены. В связи с этим в настоящей работе были определены границы поля кристаллизации $MgWO_4$ в данной системе и изучены особенности роста кристаллов в расплавах различного состава.

Исследования системы $MgO-Na_2O-WO_3$ проводились на поляризационном микроскопе с высокотемпературным столиком [5]. Небольшая капля требуемого состава осторожно расплавлялась на нагреваемой током платиновой нити и по форме кристаллов, дупреломлению, температуре появления и исчезновения индентифицировались разные фазы. Участок тройной диаграммы, в которой располагается поле кристаллизации $MgWO_4$, показан на рис. 1. Из приведенного рисунка видно, что в качестве растворителей для выращивания кристаллов $MgWO_4$ можно использовать поливольфраматы натрия с широко изменяющимся соотношением $WO_3:Na_2O$ (от 1 до 2,9). Кроме того, в изученном участке системы обнаружено тройное соединение $Na_{1,5}Mg_{0,25}WO_4$ плавящаяся инконгруэнтно при 750° и образующая, по-видимому, твердый раствор с Na_2WO_4 . Существование этого соединения подтверждено и рентгенофазовым анализом. В этом же частном сечении $MgWO_4-Na_2WO_4$ имеется поле кристаллизации MgO . Указанные ранее [6] в системе $MgO-Na_2O-WO_3$ тройные соединения, $MgWO_4 \cdot 3Na_2W_2O_7$ и $MgWO_4 \cdot Na_2W_2O_7$ нами не обнаружены.

Дальнейшие сведения о системе $MgO-Na_2O-WO_3$ получены в опытах по выращиванию кристаллов $MgWO_4$. Для этого примерно 80 г смесей заданных составов, содержащих 15 мол. % MgO и лежащих в поле кристаллизации $MgWO_4$, нагревали до $1050^\circ C$ и после двухчасовой выдержки при этой температуре для гомогенизации расплава охлаждали до $700^\circ C$ со скоростью 2—3 град/час. Выход кристаллов $MgWO_4$ в этих опытах совпадал с выходом, рассчитанным по приведенной выше диаграмме. Кристаллы размером до 6 мм были прозрачны, бесцветны и имели призматический облик (рис. 2). Из рис. 3 и 4 видно, что более изометричные кристаллы образуются при использовании растворителей с меньшим содержанием Na_2O . Еще более изометричные кристаллы растут из поливольфраматов калия.

Проведенные опыты указывают, таким образом, на возможность широкого изменения составов натрийвольфраматных растворителей при выращивании кристаллов $MgWO_4$. Увеличение концентрации WO_3 в растворителе приводит к образованию более изометричных кристаллов $MgWO_4$. Однако при этом растворимость затвердевшего расплава в воде быстро падает и оптимальными являются составы растворителей от $Na_2O \cdot 1,5WO_3$ до $Na_2O \cdot 2WO_3$.

В заключение следует сказать, что изложенное, по-видимому, справедливо и для других вольфраматов со структурой вольфрамита.

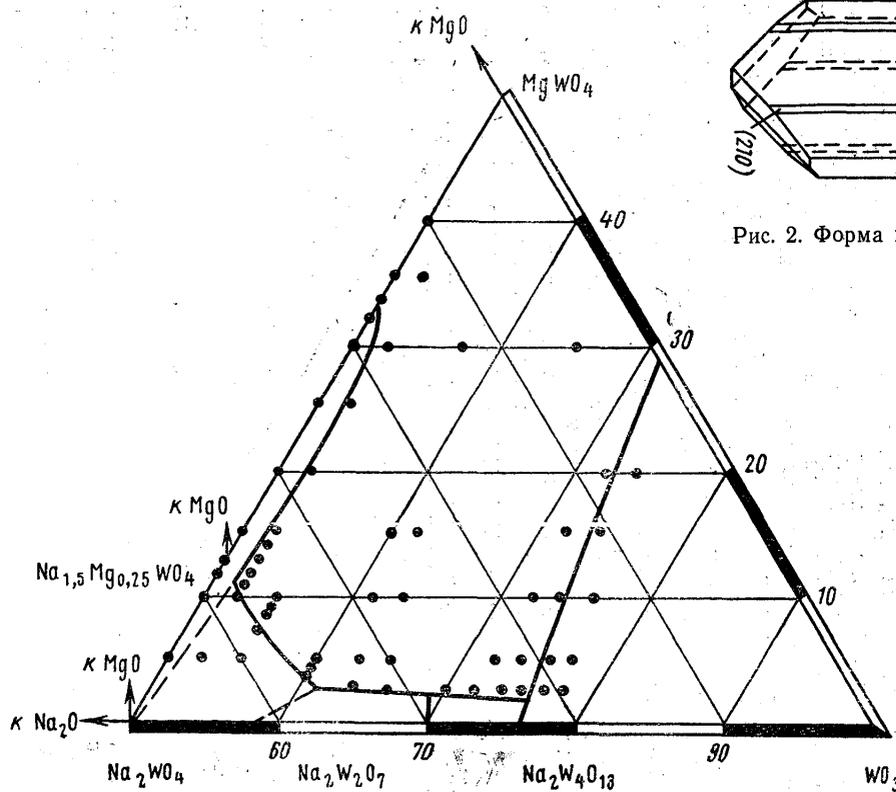


Рис. 1. Участок диаграммы MgO—Na₂O—WO₃

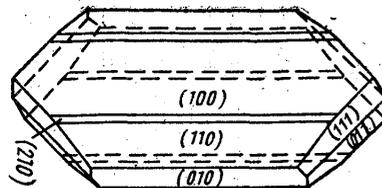


Рис. 2. Форма кристаллов MgWO₄

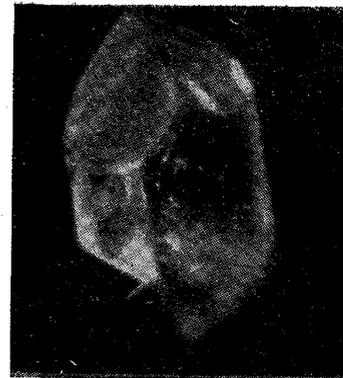


Рис. 3. Кристалл MgWO₄, полученный при охлаждении смеси состава 15 мол. % MgO, 25 мол. % Na₂O и 60 мол. % WO₃

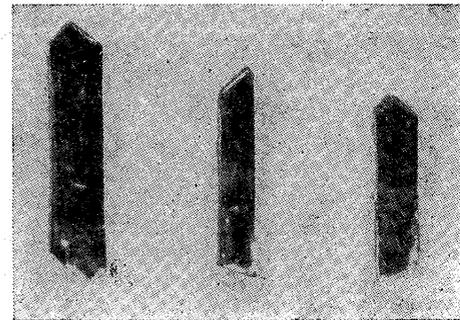


Рис. 4. Кристаллы MgWO₄, полученные при охлаждении смеси состава 15 мол. % MgO, 38 мол. % Na₂O и 52 мол. % WO₃

ЛИТЕРАТУРА

1. Карлов Н. В., Маненков А. А. Квантовые усилители. М., Изд-во ВИНТИ, 1966.
2. Krist Z. Strukturbericht, 2, 451, 1936—1937.
3. Van Uitert L. G., Soden R. R. J. Appl. Phys., 31 (2), 328, 1960.
4. Schultze D., Wilke K. Th., Waligoga Ch. Z. Anorgan. Allgem. Chem., 352 (3—4), 184, 1967.
5. Румянцев П. Ф. Сб. «Силикаты и окислы в химии высоких температур». М., ин-та химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, 1963, стр. 41.
6. Мохосоев М. В., Федоров П. И. «Журн. неорган. химии», 9 (1), 169, 1964.

Поступила в редакцию
17.4 1968 г.

Кафедра
физики кристаллов

УДК 537.311.33

И. П. ЗВЯГИН

О ЖЕСТКОМ РЕЖИМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ДВИЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ

Хорошо известно, что однородное распределение поля и заряда в полупроводниках с положительной дифференциальной проводимостью $\sigma_{\alpha} > 0$ устойчиво относительно малых флуктуаций ([1]). Однако если на вольтамперной (v — a) характеристике образца имеется отрицательный участок, то появление распространяющихся доменов возможно и в том случае, когда средняя напряженность поля в образце E_{cp} меньше пороговой напряженности $E_{пор}^{(1)}$, приблизительно соответствующей максимуму v — a характеристики. Если как однородное распределение, так и решение, описывающее установившееся движение доменов, устойчивы относительно малых флуктуаций, то, очевидно, возбуждение доменов в этом случае происходит в жестком режиме, т. е. только при появлении в образце достаточно больших флуктуаций. Порог возбуждения таких доменов $E_{пор}^{(2)}$ может оказаться лежащим значительно ниже порога $E_{пор}^{(1)}$, связанного с потерей устойчивости относительно малых флуктуаций.

Вообще говоря, в стационарных условиях статистическая вероятность создания достаточно большой флуктуации весьма мала. Домены, однако, могут возбуждаться под действием достаточно «жесткого» внешнего воздействия, например при подаче импульса поля на образец. Не исключено также, что возмущение, возникающее при исчезновении домена, может вызвать образование нового домена у другого контакта; в этом случае мы будем иметь дело с жестким возбуждением колебаний в цепи, а не просто с появлением одного домена. Ясно также, что наличие распространяющегося домена понижение средней напряженности поля (т. е. напряжения на образце) до величины, превосходящей $E_{пор}^{(2)}$, хотя и лежащей ниже $E_{пор}^{(1)}$, не вызовет исчезновения домена. Это, по-видимому, соответствует случаю, экспериментально осуществленному в GaAs [2]¹.

Наиболее просто показать возможность появления доменов в полупроводнике, однородное распределение которого при заданном напряжении характеризуется положительной дифференциальной проводимостью, на примере модельной системы с дрейфовой нелинейностью (для простоты мы пренебрегаем термоэлектрическим током). Нам нужно лишь показать, что (1) при средней напряженности поля, попадающей на возрастающий участок v — a характеристики, возможно решение, отвечающее установившемуся движению домена, и (2) оно устойчиво относительно малых флуктуаций.

Уравнение, при котором E_{cp} попадает на начальный возрастающий участок v — a характеристики, имеет вид

$$E_{cp} = \frac{1}{L} \int_0^L E(x - u_0 t) dx < E_{пор}^{(1)}, \quad (1)$$

¹ Возможность появления домена при средней напряженности поля, меньшей напряженности, соответствующей максимуму v — a характеристики, получилась в работах [3, 4] в результате численного интегрирования системы феноменологических уравнений, по существу мало отличающихся от нашей модели. Ниже проводится качественный анализ, основанный на использовании результатов нелинейной теории доменов.