

К. т. н. В. В. ДАНИЛОВ

Украина, г. Донецк, НИИ комплексной автоматизации

Дата поступления в редакцию

06.07 1999 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. Г. ПИЦЮГА

АКУСТООПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ ТИПА Cs_2HgC_4

Разработаны технологический процесс и оборудование для получения новых акустооптических монокристаллов типа Cs_2HgC_4 , где C — Cl, Br, J.

The process and equipment for production Cs_2HgC_4 type new acoustooptic single crystals, where C — Cl, Br, J, have been developed.

Монокристаллы и стекла, используемые в качестве светозвукопровода акустооптических устройств управления лазерными пучками, получили название акустооптических [1, 2]. Практически все нашедшие применение кристаллы не имеют центра симметрии, т. е. по существу являются сегнетоэлектриками и, следовательно, при прохождении лазерного пучка через их объем подвержены воздействию электромагнитной волны, результатом чего является генерация искусственных оптических деформаций, приводящих к локальным оптическим неоднородностям. (Известен ряд работ, где для тех же целей предлагаются и стеклообразные соединения [3, 4], однако проблема свилей и недостаточная оптическая однородность этих материалов не позволяют в настоящий момент говорить об их технической значимости.)

Развитие лазерных технологий (обработка материалов, медицина) выдвигает проблему создания устройств управления лазерным пучком в ИК-диапазоне, которая сегодня может быть сведена к *проблеме получения материала светозвукопровода*. До настоящего времени нет методов прогноза потенциально высокоэффективных материалов для применения в акустооптических устройствах. Известны работы [5, 6], основной вывод которых сводится к следующему: материалы с высокой акустооптической добротностью могут быть найдены среди соединений, обладающих большой плотностью, сравнительно мягких, содержащих тяжелые катионы, с большими ионными радиусами, например Cd, Hg, Sr, Ba, такие же по размеру и весу (примерно) Tl и Pb, из которых Tl может быть одновалентным, а Pb — двухвалентным. Самые большие ионы у галогенидов, тяжелее всего йод, а монокристалл CsJ начинает поглощать свет только на длине волны порядка 60 мкм.

И. С. Рез [6], основываясь на данных химической и термической устойчивости, а также на симметричных свойствах тройных соединений, указывал, что для поставленной задачи необходимо искать новые материалы в системе $A^I B^{II} C^{VII}$, где A^I — одновалентный, B^{II} — двухвалентный металлы, C^{VII} — галоген. В этой системе могут существовать соединения следующих типов [7, с. 36; 8]: $A^I B^{II} C_3^{VII}$, $A_2^I B_2^{II} C_3^{VII}$, $A_2^I B_3^{II} C_8^{VII}$, $A_3^I B^{II} C_5^{VII}$, $A_1^I B^{II} C_4^{VII}$. Физико-химические (включая и акустооптические) свойства двойных солей типа $A^I B^{II} C_3^{VII}$ известны по работе [9, с. 3]. Данные рентгеноструктурных исследований соединений типа $A_2^I B_2^{II} C_6^{VII}$, $A_2^I B_3^{II} C_8^{VII}$, $A_3^I B^{II} C_5^{VII}$ и монокристаллов Cs_2HgBr_4 , Cs_2HgJ_4 сообщались в [10].

Соединения $A_2^I B^{II} C_4^{VII}$ принадлежат к классу соединений высшего порядка, называемых комплексными или координационными. Комплексы диссоциируют как слабые электролиты, и устойчивость их определяется константой диссоциации (чем меньше ее значение, тем устойчивее комплекс). В ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ при переходе от Li к Cs также резко снижается процесс диссоциации комплекса.

Химическая устойчивость комплекса определяется электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами и дипольными молекулами. Например, при образовании комплекса $Cs_2[HgJ_4]$ центральный атом (Cs^+ — аденд) и координируемые группы $[HgJ_4]^{2-}$ — лиганды — подвергаются деформации, а такая связь, следуя [11, с. 84], наиболее сильна; происходит поляризация — как катиона, так и координированной дипольной молекулы. Как у катиона, так и у анионов поляризующая способность возрастает с увеличением ионного радиуса, отсюда следует вывод, что в системе $A^I B^{II} C^{VII}$ химически устойчивыми должны быть соединения на основе A^I — Cs; B^{II} — Pb, Sr, Cd, Ba, Hg; C^{VII} — F, Cl, Br, J.

Термическая устойчивость координационного соединения [11] зависит от природы внешней сферы. В то время как $K_2[AuCl_4]$ разлагается при температуре 688 К, соединение $Cs_2[AuCl_4]$ начинает разлагаться при 795 К. Это объясняется тем, что внешний катион также способен поляризоваться (контрполяризация). Чем более сильное поле создает внесферный катион, тем более ослабляется связь между центральным ионом и лигандом. Поскольку размер иона в первой группе возрастает от калия к цезию и при этом заряд иона остается постоянным в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$, контрполяризация ионом K^+ будет выше, чем ионом Cs^+ . Следовательно,

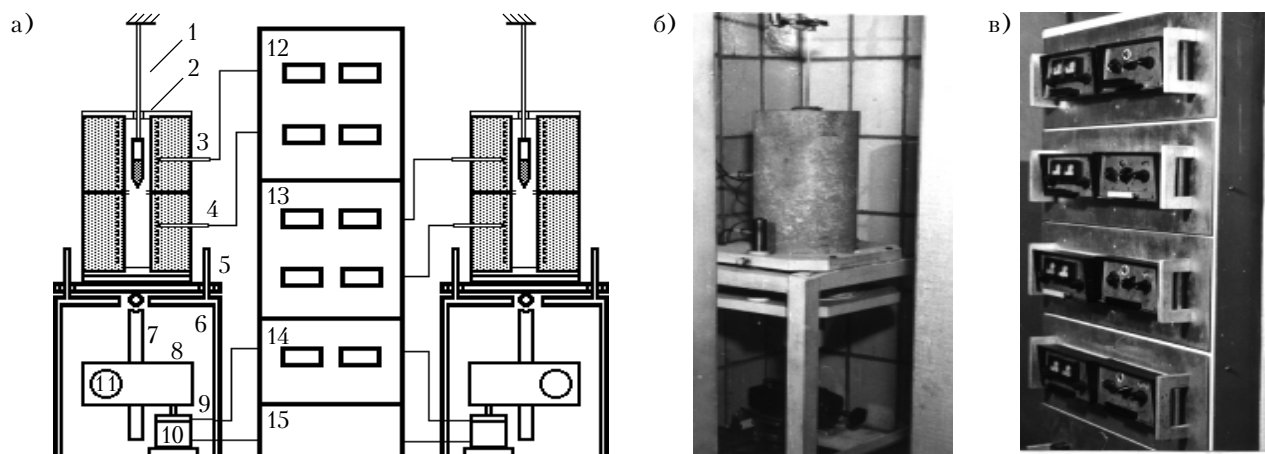


Рис. 1. Блок-схема ростовой установки и техническая реализация ее элементов

а: 1 — шток с ростовым контейнером (изготовлены из кварца), жестко прикрепленный специальным зажимом к стене; 2 — теплоизоляционная (из двух сегментов) верхняя крышка печи; 3, 4 — термопары, контролирующие и управляющие нагревателями соответственно верхней и нижней зоны ростовой печи; 5 — штанги, направляющие перемещение печи вверх—вниз; 6 — станина печи, содержащая толкатель 7, редуктор 8 и электродвигатель 10; 9 — стробоскопический стабилизатор и регулятор частоты вращения электродвигателя; 11 — рукоятка редуктора, позволяющая путем перемещения вверх-вниз выставить начальное положение печи относительно ростового контейнера; 12, 13 — высокоточные регуляторы температуры типа ВРТ-3 (по два прибора на одну печь); 14 — электронная часть блока 9; 15 — источник питания электродвигателя

б — техническая реализация ростовой печи; *в* — стойки управления ростовыми печами

и термическая устойчивость соединения $A_2^I B^{II} C_4^{VII}$ должна повышаться от лития к цезию.

В ряду $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li$ и $Hg \rightarrow Cd \rightarrow Zn$ резко возрастает склонность к гидролизу как бинарных, так и тройных галогенидов [11], при этом HgJ_2 , $HgBr_2$, $HgCl_2$ практически не растворимы в воде, а соединения $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2 очень гигроскопичны.

Таким образом, исходя из соображений термической и химической устойчивости предпочтительнее использовать в качестве одновалентного металла цезий, двухвалентного — ртуть.

Анализ диаграмм состояния, температур плавления и кристаллизации, температур фазовых переходов [7, 8] позволили сделать вывод, что для кристаллов $Cs_2HgC_4^{VII}$ наиболее приемлем рост из расплава, для синтеза — прямой одностепенный метод. Хорошо изучен рост кристаллов из расплава по механизму «жидкость — кристалл». Для веществ Cs_2HgCl_4 , Cs_2HgBr_4 , Cs_2HgJ_4 характерно переохлаждение расплава [7, 8] кристаллизация наступает при температуре на 50—70 К ниже температуры плавления. Как показано в [12, с. 256], в этом случае наиболее удобен рост по методу Бриджмена — Стокбаргера.

Порошки исходных бинарных компонентов (марки ОСЧ) $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 , $CsCl$, $CsBr$, CsJ перед синтезом тройных соединений подвергались обезвоживанию. Соединения $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 загружались в кварцевые контейнеры диаметром 25 мм и длиной 400 мм, которые на 2/3 длины помещались в печь и открытый конец которых подсоединялся к откачивающей системе с азотной ловушкой. Со скоростью нагрева 30—40 К/ч содержимое контейнеров при непрерывно работающей откачивающей системе в течение 6 ч доводилось до рас-

плава. После этого печь выключается, в режиме ее естественного остывания расплав кристаллизуется. При достижении вакуума $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па контейнер с содержимым запаивается. Таким же образом проводилось обезвоживание $CsCl$, $CsBr$, CsJ .

Затем галогениды цезия подвергались дополнительной очистке путем направленной кристаллизации расплава по методу Бриджмена. Вакуумированный кварцевый контейнер с веществом помещали в вертикальную двухзонную печь (см. рис. 1) и со скоростью $1 \cdot 10^{-3}$ м/ч перемещали его из верхней зоны (950 К) в нижнюю (800 К). Температура отжига 530 К, количество проходов не менее 5. Галогениды ртути также подвергались дополнительной очистке методом сублимации (температура горячей зоны 530 К, холодной — 310 К, скорость переноса вещества $1 \cdot 10^{-2}$ кг/ч).

Синтез тройных соединений осуществлялся прямым одностепенным методом [12] с использованием кристаллических слитков (центральной их части) исходных бинарных продуктов (см. табл. 1).

Взвешивание, загрузка в кварцевые контейнеры и их вакуумирование проводились в среде аргона. Вакуумирование осуществлялось до давления $2,26 \cdot 10^{-2}$ Па и сопровождалось прогревом шихты до 400 К. Синтез

Таблица 1

Взаимодействие галогенидов цезия и ртути

Взаимодействующие бинарные компоненты	Температура плавления, К	Максимальная температура синтеза, К	Химическая формула соединения
$HgCl_2 - CsCl$	728	869	Cs_2HgCl_4
$HgBr_2 - CsBr$	712	818	Cs_2HgBr_4
$HgJ_2 - CsJ$	660	769	Cs_2HgJ_4

Таблица 2

Оптимальные условия роста монокристаллов типа $Cs_2HgC_4^{VII}$

Параметры технологического режима	Cs_2HgCl_4	Cs_2HgBr_4	Cs_2HgJ_4
Температура зоны расплава, К	873	823	773
Продольный градиент температуры в зоне расплава, К/мм	1–1,5	1,5–2	3–3
Температурный градиент в зоне кристаллизации, К/мм	2–3	3,5–5	10–12
Геометрия ростового контейнера (см. рис. 3)	<i>б</i>	<i>а</i>	<i>а</i>
Температура отжига, К	468–483	473–523	425–473
Длительность отжига, ч	300	150	50
Радиальный градиент температуры, К/м	0,1	0,1	0,1
Скорость охлаждения до комнатной температуры, К/ч	2,5–2,8	4,7–5,1	10,2–10,5
Стабильность температуры печи в зоне расплава, К, не хуже	±1	±1	±1
Стабильность температуры в отжиговой зоне, К, не хуже	±0,2	±0,2	±0,2
Скорость перемещения ростового контейнера, мм/ч	≤0,1	≤0,2	≤0,5

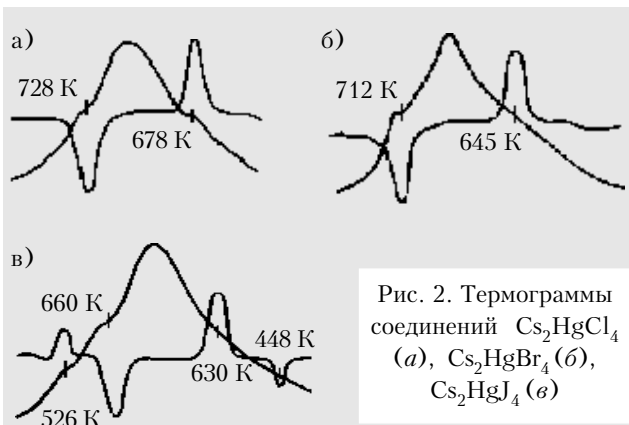


Рис. 2. Термограммы соединений Cs_2HgCl_4 (а), Cs_2HgBr_4 (б), Cs_2HgJ_4 (в)

проводился в вертикальной печи с продольным градиентом температуры вдоль контейнера не более 1–3 К. Скорость нагрева шихты до температуры плавления не более 50 К/ч. Цвет расплава соединений после реакции различен: Cs_2HgCl_4 – прозрачен, с легкой желтизной; Cs_2HgBr_4 – ярко-красного цвета, Cs_2HgJ_4 – темно-вишневого цвета. После остывания поликристаллическая шихта Cs_2HgCl_4 , Cs_2HgBr_4 – белая, Cs_2HgJ_4 – слегка желтоватого цвета.

В настоящее время не существует общепринятой теории образования реального кристалла [12]. Выбор оптимальных условий выращивания проводится только экспериментально. Для обеспечения высокой оптической однородности монокристаллов $Cs_2HgC_4^{VII}$ этот выбор проходил в направлениях поиска необходимого градиента температур по расплаву и в зоне кристаллизации, скорости перемещения фронта кристаллизации, геометрии ростовых контейнеров. Продольный температурный градиент по расплаву выбирался из учета полученных впервые термограмм (рис. 2), которые показали, что кристаллизация расплава происходит со значительным переохлаждением ($\Delta T=50...70$ К), что характерно для особо чистых расплавов [12]. Вследствие этого при росте наблюдалась спонтанная кристаллизация на начальном участке ростового контейнера длиной 5–12 мм (длина его зависит от градиента температуры в зоне кристаллизации) в виде непрозрачного участка, отрицательно влияющего на дальнейший рост монокристаллического слитка. Во избежание приведенного эффекта на границе «жидкость – кристалл» создавался градиент температуры, приближающийся к максимальному переохлаждению, проводился процесс собирательной рекристаллизации с целью укрупнения зерен оставшихся зародышей, скорость роста монокристалла уменьшалась до $1 \cdot 10^{-5}$ м/ч.

Выращенные кристаллы подвергались длительному отжигу, в процессе которого происходит перераспределение некоторых частиц основного вещества, дислокаций, примесных атомов и вакансий. Результатом такого упорядочения является почти полное отсутствие механических напряжений поверхности и объема кристалла. Температура отжига определялась экспериментально для каждого соединения. Особое значение придавалось выбору скорости охлаждения выращенного кристалла до комнат-

ной температуры. Оптимальные условия роста монокристаллов типа $Cs_2HgC_4^{VII}$ приведены в табл. 2.

Проверка стехиометрии монокристаллов типа $Cs_2HgC_4^{VII}$ проводилась известными методами анализа. В частности, процентное содержание ртути определялось комплексо-метрическим титрованием, цезия – весовым методом, путем осаждения элемента первой группы в виде осадка $Cs_2[PtCl_6]$, галогены определялись экстракционно-фотометрическим методом. Дифференциально-термический анализ соединений проведен с использованием термографа типа НТР-62М, который показал, что соединения Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 плавятся конгруэнтно,

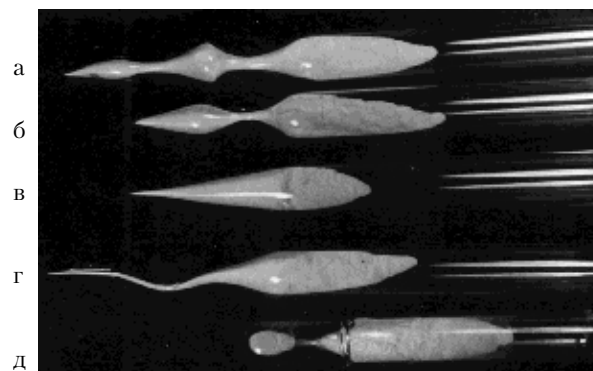


Рис. 3. Геометрия ростовых контейнеров

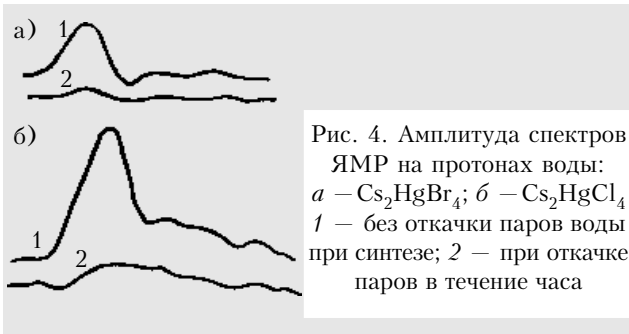


Рис. 4. Амплитуда спектров ЯМР на протонах воды: а — Cs_2HgBr_4 ; б — Cs_2HgCl_4 1 — без откачки паров воды при синтезе; 2 — при откачке паров в течение часа

без разложения, соответственно при 728 и 712 К. Для соединения Cs_2HgJ_4 температура плавления равна 660 К, однако в процессе охлаждения выращенного кристалла до комнатной температуры при 448 К возможна перестройка его структуры, сопровождающаяся, по-видимому, фазовым переходом.

Рентгенофазовый анализ проводился на порошках в рентгеновской камере РКД-57 на CuK_α -излучении. Режим съемки — 45 кВ, ток трубки — 10 мА, экспозиция 8–10 часов. Расстояние между парами симметричных линий на дебаеграммах измерялись с помощью специальной измерительной линейки, интенсивность оценивалась на микрофотометре МФ-4.

Метрологический контроль в процессе получения монокристаллов сводился к выборочному контролю образцов по спектрам ЯМР. На рис. 4 показана амплитуда спектра ЯМР на протонах воды. Степень очистки исходных компонентов контролировалась по спектрам пропускания, один из которых для Cs_2HgCl_4 (длина образца 30 мм) показан на рис. 5.

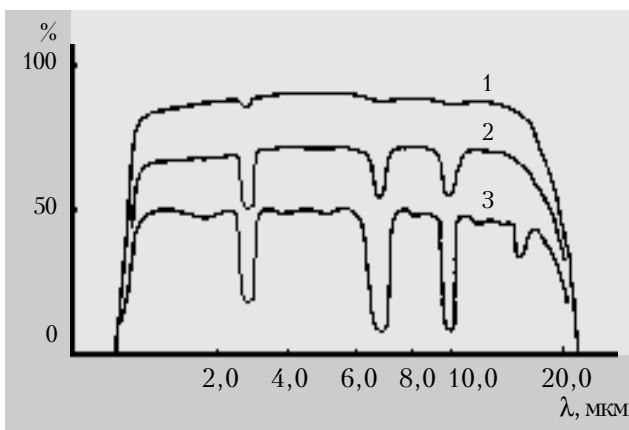


Рис. 5. Спектр пропускания Cs_2HgCl_4 : 1 — содержание примесей до 10^{-5} весовых процента; 2 — до 10^{-4} ; 3 — до 10^{-2} весовых процента

Для подтверждения монокристалличности образцов использовался метод Лауэ. Лауэграммы снимались на рентгеновской установке УРС-70 с помощью камеры РКВ-88А.

Выращенные монокристаллы извлекались из контейнера, подвергались механической порезке, выделялась центральная часть слитка для последующего изучения физико-химических свойств, выяснения их

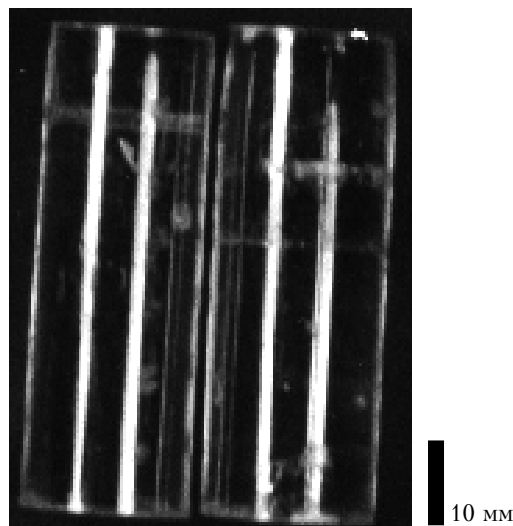


Рис. 6. Монокристаллы Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4

эксплуатационной устойчивости в качестве светозвукопроводов акустооптических устройств, а также для определения методов и средств их химико-механической обработки [11, 13, 14]. Крупных кристаллов Cs_2HgJ_4 получить не удалось. По-видимому, существующий фазовый переход при охлаждении образца до комнатной температуры (см. рис. 2, в) приводит к его разрушению на блоки, из которых удавалось вырезать монокристаллические образцы размерами не более 6×6×8 мм. Монокристаллы Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 представляли собой були диаметром 20 мм и длиной до 68 мм, которые после отрезки их начальной и конечной части на токарном станке показаны на рис. 6 (на поверхности видны следы крепежной цанги).

Таким образом, путем кристаллохимического анализа впервые показано существование в системе $A^I B^{II} C^{VII}$ монокристаллического соединения $\text{Cs}_2\text{HgC}_4^{VII}$, перспективного для применения в качестве светозвукопровода акустооптических устройств. Впервые получены термограммы соединений Cs_2HgCl_4 , Cs_2HgBr_4 и Cs_2HgJ_4 . Методом Бриджмена–Стокбаргерра впервые получены монокристаллы Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 , размерами и оптическим качеством представляющие интерес для практических применений. Разработан лабораторно-производственный технологический процесс получения монокристаллов $\text{Cs}_2\text{HgC}_4^{VII}$. Разработано и практически реализовано специальное технологическое оборудование для получения монокристаллов $\text{Cs}_2\text{HgC}_4^{VII}$.

В заключение автор приносит благодарность руководителю Ужгородского отделения Института проблем регистрации информации НАНУ А. В. Богдановой за оказанное внимание и помощь в решении химико-технологических вопросов роста кристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ.

1. Brimrose Corporation of America. — Information materials of 01.01.91.

2. Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, В. В. Чкалова и др. — М. : Наука, 1982.
3. Маковская З. Г., Поляков Ю. А., Дембовский С. А. и др. Критерий отбора халькогенидных материалов для акустооптики // Химия, физика и технические применения халькогенидов. Тез. докл. Всесоюз. конф. — Баку, 1979. — С. 25.
4. Gusev O. V. Calculation and design of the wideband acoustooptic modulators. Present situation and problems // International conference on optical information processing. — 2-7 August 1993. — St. Peterburg, Russia. — Vol. 2051. — P. 744—749.
5. Pinnow D. A. Guide lines for the selection of acousto-optic materials // IEEE J. Quant. Electron. — 1970. — Vol. 6, N 4. — P. 223—238.
6. Рез И. С. О некоторых данных кристаллохимического отбора материалов для управления пучком инфракрасного излучения // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. — 1967. — Т. 31, №11. — С.1905—1908.
7. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. — М. : Металлургия, 1979.
8. Данилов В. В., Богданова А. В., Шульга В. Г. Некоторые физико-химические свойства монокристаллов системы $AB^{II}C^{VII}$ // Физическая электроника. (Изд-во Львовского госуниверситета.) — 1981. — № 23. — С. 64—68.
9. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева. — Новосибирск : Наука, 1981.
10. Пахомов В. И., Федоров П. М., Алымов И. М. и др. Структура кристаллов и спектры ЯКР комплексных йодомеркуриатов // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. — 1975. — № 12. — С. 2519—2522.
11. Скопенко В. В. Хімія комплексних сполук. — Київ : Радянська школа, 1967.
12. Вильке К. Т. Выращивание кристаллов. — М. : Недра, 1977.
13. А. с. 988853 СССР. Способ травления монокристалла смешанного галогенида цезия / В. В. Данилов, А. В. Богданова, В. Г. Шульга. — Опубл. в Б. И., 1983, № 2.
14. Данилов В. В., Воробьев А. В., Богданова А. В., Борисова З. У. Электропроводность и природа носителей заряда в монокристаллах соединений $Cs_2Hg\Gamma_4$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1982. — Т. 18, № 6. — С. 1025—1027.

СТА

СОВРЕМЕННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ
АВТОМАТИЗАЦИИ

TM

Журнал издается с 1996 г.
Подписной индекс 72419.
Почтовый адрес редакции: Россия, 117313,
Москва, а/я 26.
Тел.: (095) 234-0635. Факс: (095) 330-3650.
E-mail: rot@cta.ru http: www.cta.ru



**ТЕХНОЛОГИЯ И
КОНСТРУИРОВАНИЕ В
ЭЛЕКТРОННОЙ
АППАРАТУРЕ**

Журнал издается с 1992 г.
(До 1992 г. — «Техника средств связи». Сер. ТПО.)
Подписной индекс 71141.
Почтовый адрес редакции: Украина, 65028, Одесса, ул. Б. Хмельницкого, 59.
Тел.: (048) 733-72-83, 733-67-91.
Факс: (048) 732-49-06, 732-20-64.
E-mail: pavlov@rtf.ospu.odessa.ua (Для ТКЭА)
В редакции можно заказать номера прошлых лет.