

Установлено, что наибольшие изменения в спектрах КРС при изменении состава кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  наблюдаются в области колебаний катионов ( $200\div 300\text{ см}^{-1}$ ), находящихся в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$  (В-Nb, Li, легирующий катион) и в области колебаний кислородных октаэдров ( $500\div 900\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об изменении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о незначительной деформации октаэдров при изменении его состава. По концентрационной зависимости ширины и интенсивностей линий обнаружено неравномерное вхождение катионов  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , приводящее к скачкообразному анизотропному расширению кислородных октаэдров преимущественно вдоль полярной оси при увеличении концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ . При этом количество изломов в концентрационном поведении ширины линий (для «запрещенной» линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$   $A_1(\text{TO})$  – пять изломов) существенно превышает количество порогов (два), известных из литературных данных. Показано, что элемент  $\text{B}^{3+}$  практически не входит в катионную подрешетку кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , но определенным образом структурирует расплав так, что кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  характеризуется высокой структурной и оптической однородностью. Выяснение природы этого факта представляет несомненный интерес. По спектрам КРС и динамике угла раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС показано, что кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{B}(0.18\text{ мол. \% B}_2\text{O}_3)$  характеризуется низким эффектом фоторефракции.

## PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS OF THE $\text{TlGaS}_2\text{--TiFeS}_2$ SYSTEM

Mustafaeva S.N.<sup>1</sup>, Asadov M.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics, ANAS, pr. H. Javid 131, Baku AZ1143, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, pr. H. Javid 113, Baku AZ1143, Azerbaijan*  
[mirasadov@gmail.com](mailto:mirasadov@gmail.com)

The objectives of this work were to perform thermodynamic calculations and construct the phase diagram of the system  $\text{TlGaS}_2\text{--TiFeS}_2$ . The liquidus in the  $T\text{--}x$  phase diagram of the system under consideration comprises two primary crystallization regions: those of the solid solutions based on the endmembers  $\text{TlGaS}_2$  and  $\text{TiFeS}_2$ . Its solidus includes one eutectic horizontal, situated at 953 K. The melting point of the  $\text{TlGaS}_2$  compound, which has a structure made up of layers of chains, is 1165 K, and that of  $\text{TiFeS}_2$ , which has a chain structure, is 900 K. The phase diagram has one eutectic, with a melting point of 953 K. The eutectic composition is 80 mol %  $\text{TiFeS}_2$  + 20 mol %  $\text{TlGaS}_2$ . We calculated the boundaries of the solid solutions in the  $T\text{--}x$  phase diagram of the system  $\text{TlGaS}_2\text{--TiFeS}_2$  by the thermodynamic method. We obtained single crystals of solid solutions and to study their physical properties. The unit cell parameters of  $\text{TlGaS}_2$  crystals (monoclinic symmetry, sp. gr.  $C2/c$ ) are  $a = 10.772$ ,  $b = 10.772$ ,  $c = 15.638$  Å, and  $\beta = 100.06^\circ$ , and their density is  $\rho = 5.560\text{ g/cm}^3$ . The ternary compound  $\text{TiFeS}_2$  is a magnetic semiconductor.  $\text{TiFeS}_2$  crystals have a chain structure (monoclinic symmetry, sp. gr.  $C2/m = C2_3^3$ ) with the following unit cell parameters:  $a = 11.643$ ,  $b = 5.306$ ,  $c = 6.802$  Å,  $\beta = 116.75^\circ$ ,  $Z = 16$ .

## ТЕПЛОВОЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС – ПРИЧИНА ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОΡФНЫХ ПЛЁНОК

Шабловский О.Н.

Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого  
*e-mail: shablovsky-on@yandex.ru*

Взрывная кристаллизация (ВК) наблюдается в пленках аморфных веществ, напыленных на подложку. Этот процесс инициируется локальным внешним воздействием – механическим или тепловым. Экспериментальные наблюдения показывают, что фронт кристаллизации движется скачкообразно, с периодическими остановками. Скорость фронта кристаллизации различных веществ достигает значений от 3 до 30 м/с, что в несколько раз превышает максимальную линейную скорость роста. В экспериментальной работе [1] указано, что для объяснения данного явления нужно учесть распределенные в объеме аморфной фазы зародышевые («горячие») центры кристаллизации. В данном докладе построена модель взаимодействия фазовой границы с центрами кристаллизации и определены условия возникновения тепловой неустойчивости в аморфной фазе. Теоретический анализ основан на уравнении теплопроводности с объемным источником энергии специального вида. Для случая стационарно возбужденных «горячих» центров показано, что на конечном удалении от фазовой границы, в окрестности координаты  $x = x_*$  возникает тепловой параметрический резонанс, который и является причиной большой эффективной скорости распространения фронта ВК. Действительно, наличие

резонансной ситуации означает, что новый фронт кристаллизации формируется спонтанно впереди исходного фронта. Значит, новый фронт начинает распространяться при  $x > x_*$  раньше, чем исходный фронт достигнет значения  $x = x_*$ . После появления нового фронта кристаллизации процесс периодически повторяется. Именно этим объясняется пульсационный характер распространения фазовой границы ВК. Дано аналитическое описание теплового поля между фазовой границей и бегущей перед ней волной возбуждения «горячих» центров. Вычислено пороговое (критическое) значение частоты расположения этих центров. Для сверхкритических частот процесс возбуждения устойчив. В интервале докритических частот фазовая граница обгоняет волну возбуждения, и происходит накачка энергии «горячих» центров в аморфную фазу – процесс неустойчивый. Вычислена нижняя граница производства энтропии для устойчивого волнового режима возбуждения «горячих» центров. Данная работа является продолжением исследований [2, 3].

1. Н.М.Богданов, В.П.Коверда, В.Н.Скоков, А.А.Дик, В.П.Скрипов. Доклады АН СССР, 1987, **293**, № 3, 595 – 598.
2. O.N.Shablovsky. *Crystallography Reports*, 2005, **50**, № 1, 62 – 67.
3. О.Н.Шабловский, Д.Г.Кроль. Неравновесные тепловые структуры в средах с источниками энергии. Гомель: ГГТУ им. П.О.Сухого, 2013, 208 с.

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТА И МЕЛИЛИТА В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Сычева Г.А.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия  
Sycheva\_galina@mail.ru

Фундаментальными характеристиками зарождения кристаллов в стеклообразующих расплавах являются: стационарная скорость зарождения кристаллов,  $I_{ст}$ , стационарная скорость их роста,  $U_{ст}$ , время нестационарного зарождения,  $\tau$ , его мерой на опыте является время индукционного периода  $t_{инд}$  ( $t_{инд} = \tau\pi^2/6$ ), и температурные зависимости этих величин. В работе исследованы фундаментальные характеристики зарождения кристаллов катализирующей фазы перовскита ( $CaO \cdot TiO_2$ ), на котором затем происходит зарождение основной фазы – мелилита (твёрдого раствора геленита  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  в окерманите  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) [1] и получены температурные зависимости стационарных скоростей зарождения и роста катализирующей и катализируемой фаз. Определение  $I_{ст}$  проводилось методом проявления: предварительной термообработки стекла при низкой температуре  $T$ , с последующим проявлением при более высокой температуре проявления  $T_{пр} > T$  до размеров, фиксируемых оптическим микроскопом. Значение  $I_{ст}$  определялось из экспериментально найденных зависимостей числа кристаллов  $n(t)$  как тангенс угла наклона стационарного участка этих зависимостей от времени выдержки стекла при каждой температуре выдержки. Скорость роста кристаллов определялась методом закалки образцов. С помощью электронного микроскопа для кристаллов перовскита и оптического микроскопа Jenaval для кристаллов мелилита в объеме образца находили кристаллы максимального размера и измеряли их размеры. В случае сферических частиц мелилита скорость их роста  $U$  определялась из соотношения  $U = dR_{max}/dt'$ , где  $t'$  – время выдержки стекла при температуре проявления. В случае кубических кристаллов перовскита  $U$  определялась по изменению среднего размера, определяемого как полусумма радиусов описывающего кубический кристалл перовскита и вписанного в него.  $t_{инд}$  для каждой температуры  $T$  находились пересечением продолжения линейного участка зависимостей  $n(t)$  с осью времени  $t$ .

Параметры зарождения и роста кристаллов перовскита и мелилита приведены в таблице.

перовскит				мелилит			
зарождение		рост		зарождение		рост	
$I_{ст}(T_m)$ , мм <sup>-3</sup> мин <sup>-1</sup>	$T_m$ , °C	$I_{ст}(T_m)$ , мм <sup>-3</sup> мин <sup>-1</sup>	$T_m$ , °C	$I_{ст}(T_m)$ , мм <sup>-3</sup> мин <sup>-1</sup>	$T_m$ , °C	$I_{ст}(T_m)$ , мм <sup>-3</sup> мин <sup>-1</sup>	$T_m$ , °C
2000	740	2.27	860	0.33	915	11.1	950

1. Г.А. Сычева, И.Г. Полякова. *Ж. физ. и хим. стекла*, 2013, **39**, 370-386.