Изв. НАН Армении (сер. ТН), т. XLVII, № 1—2, 1994, с. 18—21.

УДК 535.34

А. Г. ГАСПАРЯН, С. М. СТЕПАНЯН, Х. С. БАГДАСАРОВ, С. О. ОГАНЕСЯН

К ВОПРОСУ О РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦИРКОНИЯ

Проведено комплексное исследование неоднородностей в монокристаллах иттрий-алюминиевых гранатов, легированных ионами циркония. Изучены возможности контроля основной и рефундаментальных линий поглощения. Проведен концентрационный анализ микронеоднородностей.

Ил. 2. Библиогр.: 6 назв.

Կատարված է ցիրկոնիումի իոններով լեգիրված իտրիում-ալյումինիում նռնաքարերի միաբյուրեղներում եղած անհամասեռությունների համալիր ուսումնասիրություններ. Ուսումնասիրվում են հիմնական և ոչ հիմնական կլանման գծերի վերոնչման հնարավորությունները. Անց է կացվում միկրոանհամասեռությունների կուտակման վերլուծություն։

Интерес к монокристаллам иттрий-алюминиевых гранатов с примесями и без них, как материалам для нелинейной оптики и квантовой электроники, довольно высокий [1, 2]. Ювелирная промышленность также остро нуждается в совершенных образцах с широкой цветовой гаммой, высокой прозрачностью и богатой игрой света. В настоящей работе приведены результаты исследования кристаллов иттрий-алюминиевых гранатов, легированных двуокисью циркония. Изучались кристаллы иттрий-алюминиевого граната, легированные ZrO_2, 0,5, 1 и 2% вес. в шихте, полученные методом Бриджмена-Стокбаргера [3]. Спектрофотометрическое исследование кристаллов проводилось на спектрофотометре СФ-4 и приборе Perkin-Elmer при комнатной температуре. Концентрация и распределение легирующего и основных элементов определялись методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом микроскопе-микроанализаторе JXA 5A. Нарушенные области предварительно выявлялись методом оптической микроскопии, а затем исследовались электронно-зондовым методом. Режим работы прибора JXA-5A: время счета — 10—20 *с*, ток — $0{,}65 \cdot 10^{-7}$ *А*, ускоряющее напряжение — $15 \cdot 10^{3}$ *В*. В качестве эталонов использовались нелегированные кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ для элементов *Y* и *Al*, а для *Zr* — двуокись циркония.

Активирование кристаллов иттрий-алюминиевого граната ионами циркония приводит к окрашиванию образцов в красный цвет. При этом густота окраски зависит от концентрации циркония, изменяясь от бледно-розового до густого красного цвета при изменении концентрации примеси в шихте от 0,1 до 2% вес. Добавление примеси циркония в матрицу иттрий-алюминиевого граната приводит к возникновению в спектрах поглощения иттрий-алюминиевых гранатов широкой

линии поглощения на длине волны $\lambda = 495.10^{-9}$ м. Отжиг при температуре 1000 С на воздухе, в вакууме и в инертной среде (аргоне, водороде, смеси аргона и водорода) вызывает обесцвечивание кристалла и исчезновение линии поглощения $\lambda = 495.10^{-9}$ м. Облучение γ — лучами Co^{60} при 300 К дозой $10^8 p$ не влияет на окраску кристалла и на линию поглощения $\lambda = 495 \cdot 10^{-9}$ м.

Проведено исследование изменения линии поглощения на $\lambda = 495.10^{-9}$ м вдоль кристалла. На рис. 1 приведено изменение пропускания на этой длине вдоль оси роста. В области от 300 до 600^{-9} м помимо фундаментальной полосы 495.10^{-9} м наблюдалась широкая, но слабая полоса на $\lambda = 340.10^{-9}$ м. Она наблюдается и на чистых монокристаллах иттрий-алюминиевых гранатов, выращенных из той же шихты, что и легированные кристаллы $Y_3Al_5O_{12} : Z_2O_2$. Эта линия может быть обусловлена собственной стехиометрией [2].

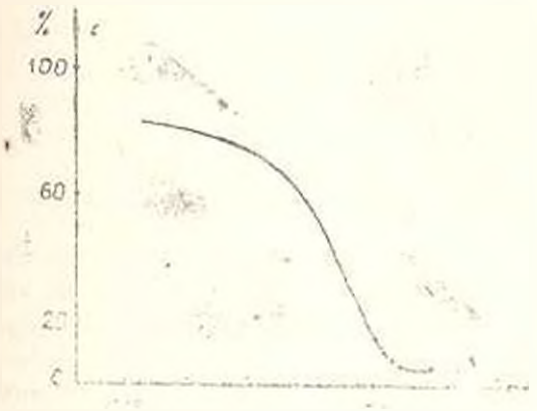

Рис. 1. Зависимость пропускания в кристаллах $Y_3Al_5O_{12} + 2\ O_2$ на длине волны $\lambda = 495 \cdot 10^{-9}$ м вдоль направления кристаллизации

Спектральные исследования системы $Y_3Al_5O_{12} : ZrO_2$ позволили выделить помимо основной линии поглощения и нефундаментальные линии (рис. 2). Граничная ультрафиолетовая длина волны $\lambda = 280 \ldots 290.10^{-9}$ м. В области от 200 до 300.10^{-9} м наблюдается большое число случайных линий поглощения, которые исчезают при переходе от образца к образцу или даже в пределах одного образца. Так, например, трехчасовой отжиг при температуре 1000°С на воздухе оказывается достаточным для уничтожения линии на длине волны 225.10^{-9} м, тогда как отжиг в среде H_2 в тех же условиях ослабляет линию на 50%. Такая зависимость может быть обусловлена неконтролируемыми примесями.

Исследование распределения легирующего элемента циркония в кристаллах показало, что примесь входит в матрицу иттрий-алюминиевых гранатов в виде частиц второй фазы. Зарождение таких частиц, как правило, начинается у краев кристалла и затем охватывает весь объем.

Включения имеют неограниченную, округлую форму. Обогащение цирконием может происходить как за счет иттрия, так и алюминия. Был проведен количественный расчет состава частиц фазовых включений. При расчетах применяется метод трех поправок. Морфологические исследования показали, что области, обогащенные цирконием, могут быть приурочены к полостям. Свечения, возникающие при попадании пучка электронов в микроанализаторе на кристалл, в области, обогащенные цирконием, и в матрице, отличаются. В первом случае свечение зеленое, во втором — красное.

Рис. 2. Спектр поглощения кристаллов $Y_3Al_5O_{12}:ZrO_2$: *1* — до отжига, *2* — после отжига в вакууме, *3* — после отжига в H_2

Конечные части кристалла при росте покрываются поликристаллической массой, в которой примесь циркония входит как и в кристаллической матрице — в виде областей, обогащенных цирконием.

Таким образом, в системе $Y_3Al_5O_{12}:ZrO_2$ примесь циркония Zr, ответственная за линию поглощения на длине волны $\lambda = 495.10^{-9}$ м, входит в матрицу в виде частиц второй фазы. Неограненность, округлость форм таких нарушенных областей указывает на то, что они могут быть захвачены в процессе роста из расплава, который как расплавы сложных окисных соединений [4, 5] состоит из комплексов. Диссоциация таких конгломератов может происходить при выдержке расплава при более высоких температурах.

Адекватное вхождение примеси Zr в кристаллическую матрицу и поликристаллическую «шубу» свидетельствует о том, что кристаллическая структура не является причиной образования фазы, обогащенной цирконием, а запрограммирована расплавом.

В литературе известны несколько возможных механизмов образования пузырей [6]. Захват пузырь-фаза в системе $Y_3Al_5O_{12}-ZrO_2$ может происходить либо непосредственно из расплава, либо включением примесно обогащенной области с последующим ее сжатием и образованием пузырей

ЛИТЕРАТУРА

1. *Багдасаров Х. С.* Выращивание крупных высокооднородных монокристаллов окисных соединений // Тез. VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов.—Ереван, 1985.— Т. 1—2.—С. 1—2.

2. Арсенев П. А., Кистов Е. Ф., Ли Л., Чукичев М. В. О дефектах в монокристаллах гранатов, выращенных методом оптической зонной плавки//Кристаллография.—1968.—Т. 13.—Вып. 4.—С. 740—742.
3. Асатрян Г. Р., Кузанян А. С., Петросян А. Г., Петросян А. К., Шароян Э. Г. Спектры оптического и ЭПР поглощения монокристаллов иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами циркония // Физ. тверд. тела.—1985.—Т. 27.—Вып. 11.—С. 3441—3443.
4. Елютин В. П., Митин Б. С., Нагибин Ю. А. Свойства жидкой Al_2O_3 // Изв. АН СССР. Сер. неорган. мат.—1972.—Т. 8.—№ 3.—С. 477—480.
5. Багдасаров Х. С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов // Тез. IV Всесоюз. сов. по росту кристаллов.—Ереван, 1972.—С. 6—26.
6. Cockayne B. Current topics in material science.—Amsterdam: Ed. E. Kaldis, 1977.—705 p.

АрмНПО ВТИ

1. VIII. 1992

Изв. НАН Армении (сер. ТН), т. XLVII, № 1—2, 1994, с. 21—25.

АВТОМАТИЗАЦИЯ И СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ

УДК 681.3:628.162

С. Н. МАНУКЯН, Р. С. МАРТИРОСЯН, С. М. САЛУМ

СНИЖЕНИЕ РАЗМЕРНОСТИ МНОГОМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИЗНАКОВ В САПР ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Освещены вопросы, связанные с применением на этапе электрохимических производств метода статистической классификации и снижения размерности в многомерном пространстве признаков, связанного с необходимостью обработки больших объемов статистической информации, накопленной в базе данных в виде информационной модели «карты отходов» производства. Приведены алгоритмы функционирования процедур по построению сверхнасыщенных матриц планирования на базе «пассивных» экспериментальных данных и принципа ветвящейся стратегии метода «случайного баланса».

Библиогр.: 3 назв.

[illegible]

Эффективность функционирования САПР или АСУ во многих отраслях деятельности человека и, в частности, в процессах, связанных с утилизацией и обезвреживанием сточных вод, зависит от оперативности и статистической оправданности принимаемых решений инженерно-техническим персоналом, на основе большого количества статистической информации, собранной с реально действующего производства. Одним из важных при этом является этап, связанный с класси-