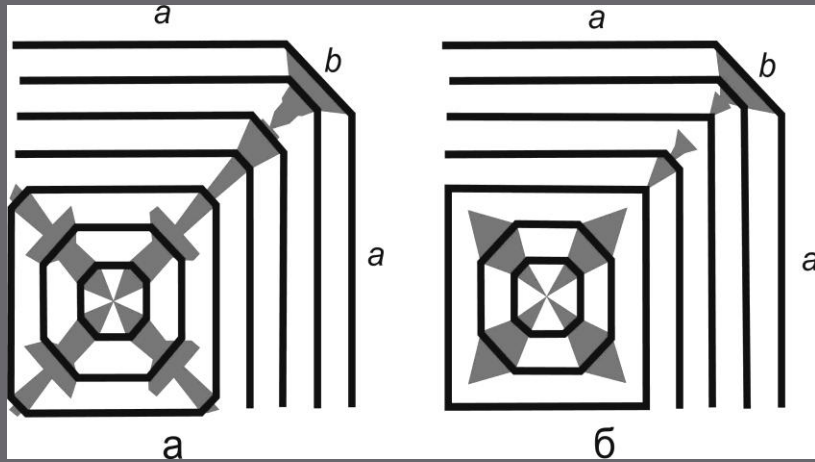


Санкт-Петербургский Государственный Университет

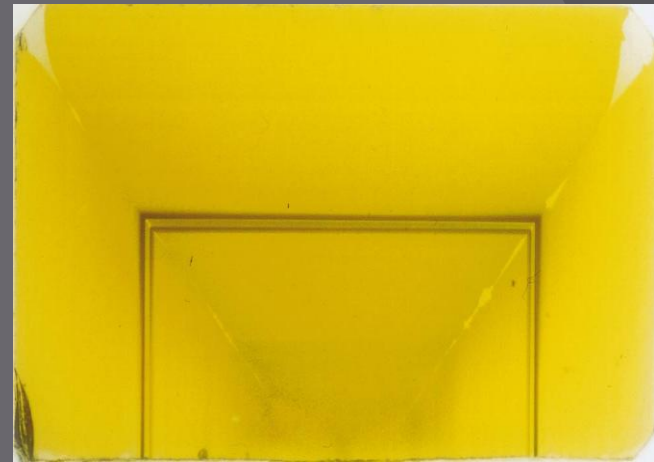
**Микротомографическое исследование
зональности-секториальности
изоморфно-смешанных кристаллов
 $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Br})\text{O}_3$, выращенных в областях
кинетических аномалий**

С.Н. Бочаров, А.Е. Вихарев

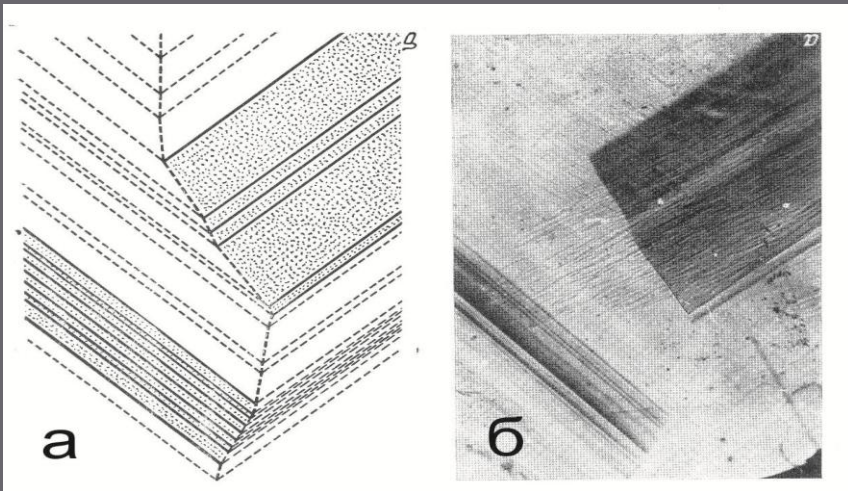
Зональность в кристаллах



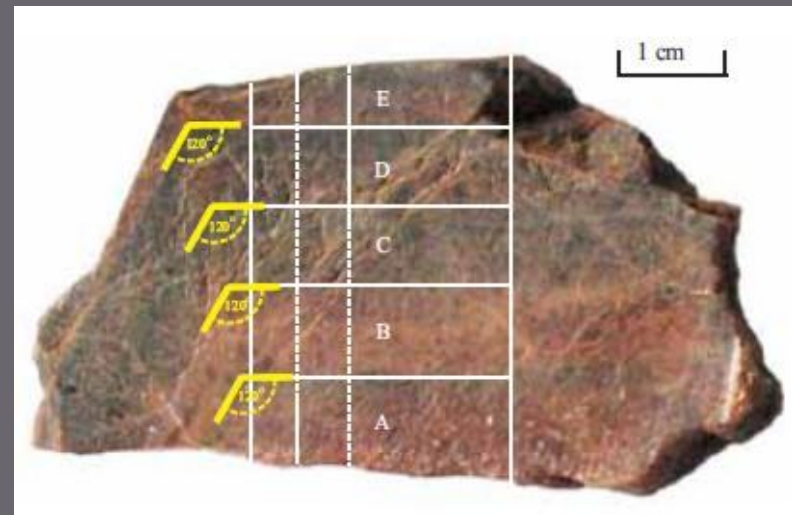
Четковидная (а) и прерывистая (б) пирамиды нарастания [Леммлейн, 1973].



Зональное изменение концентрации азота в кристалле синтетического алмаза [Burns et al, 1999].

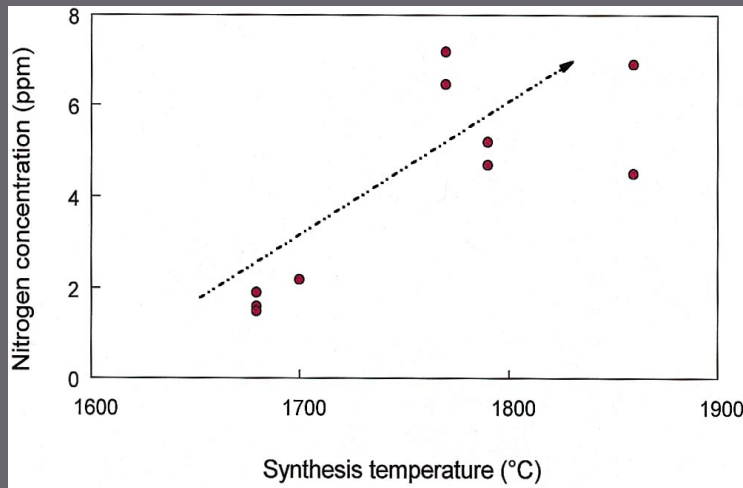


Цитриновые слои в аметисте: а – схема, цитриновые слои – сплошные линии, аметистовые – штриховые; б – фотография [Леммлейн, 1973].

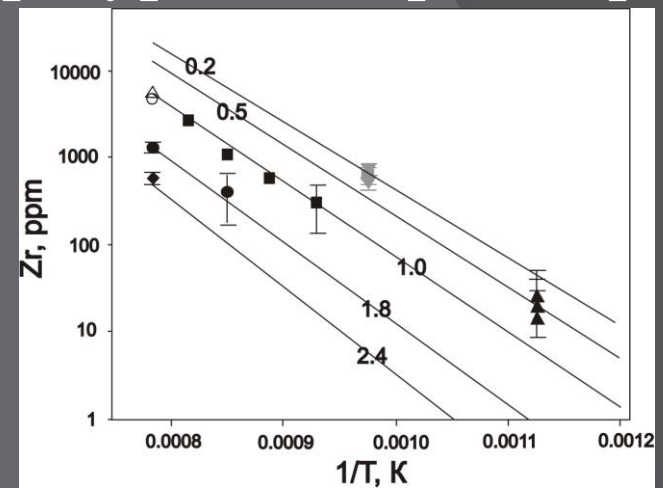


Макрозоональность в кристалле граната [Tancic et al, 2012].

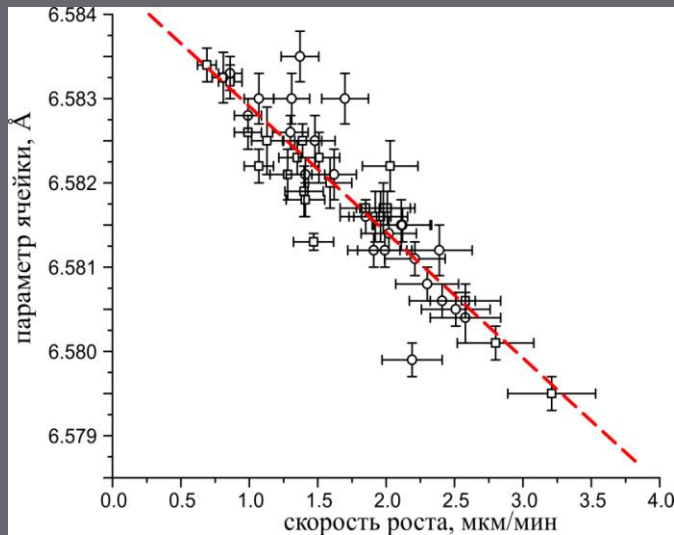
Зависимость зональности от температуры и скорости роста



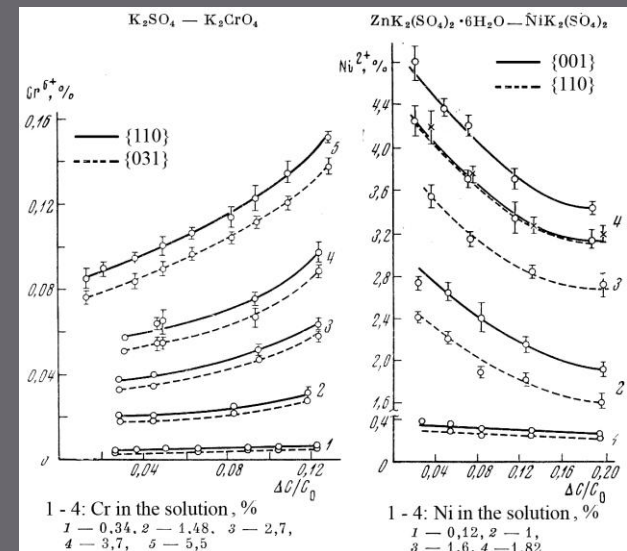
Концентрация азота в кристалле синтетического алмаза в зависимости от температуры [Burns et al, 1999]



Концентрация циркония в кристалле титанита в зависимости от температуры [Hayden et al., 2008]

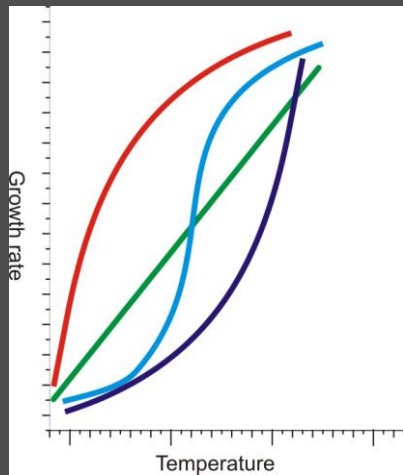


Содержание бромата в кристалле $\text{Na}(\text{Cl},\text{Br})\text{O}_3$ в зависимости от скорости роста [Vocharov et al, 2009]



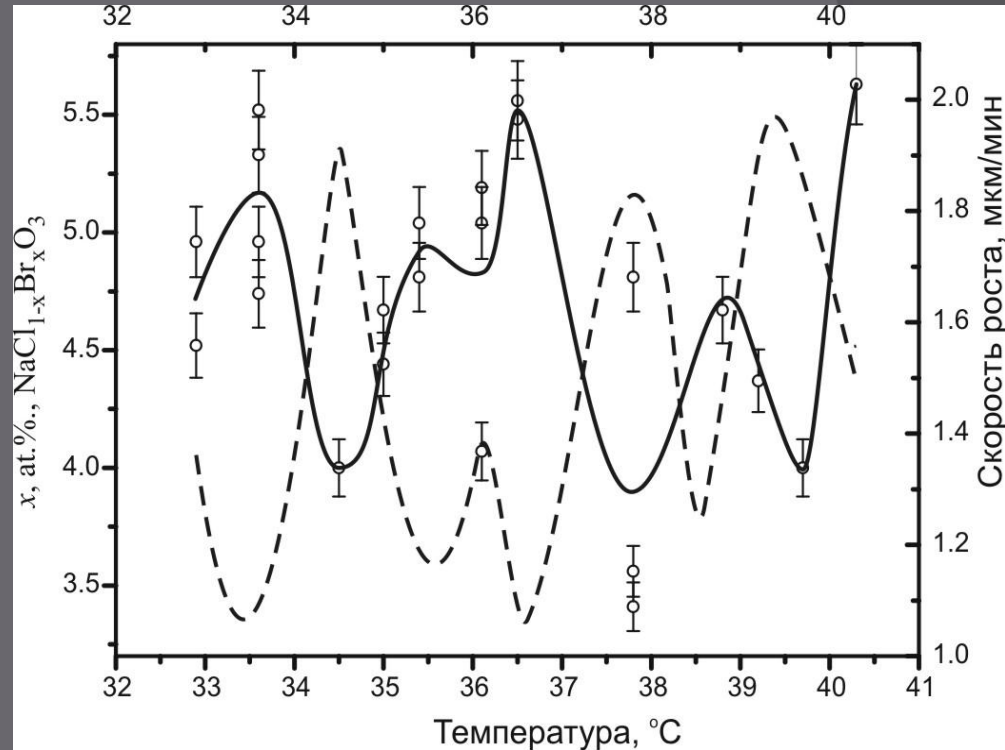
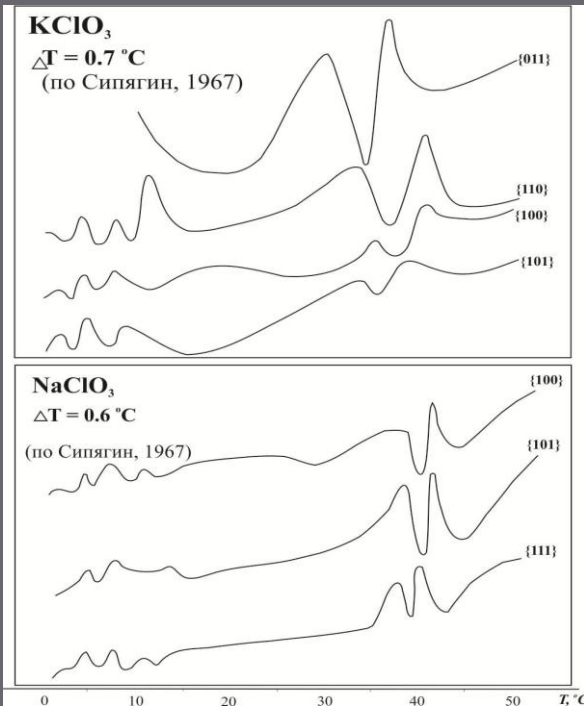
Содержание примеси в кристаллах в зависимости от величины движущей силы [Жмурова, Хаимов, 1970]

Температурные аномалии скорости роста кристаллов



Теоретические кривые зависимости скорости роста от температуры для различных механизмов роста

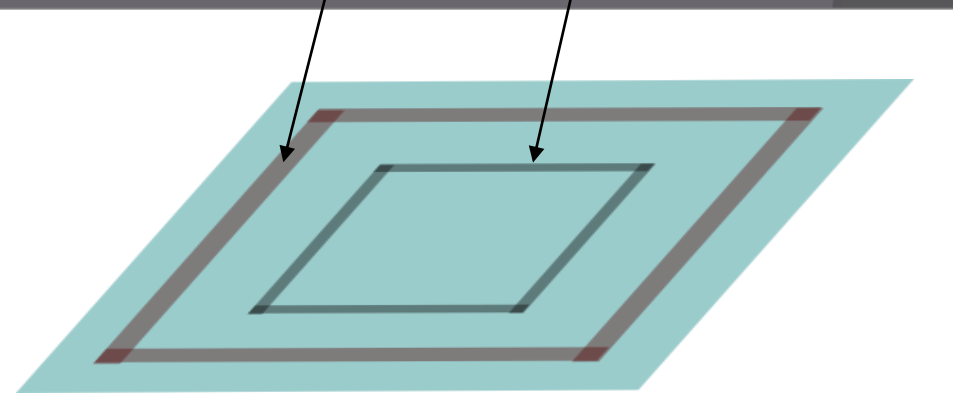
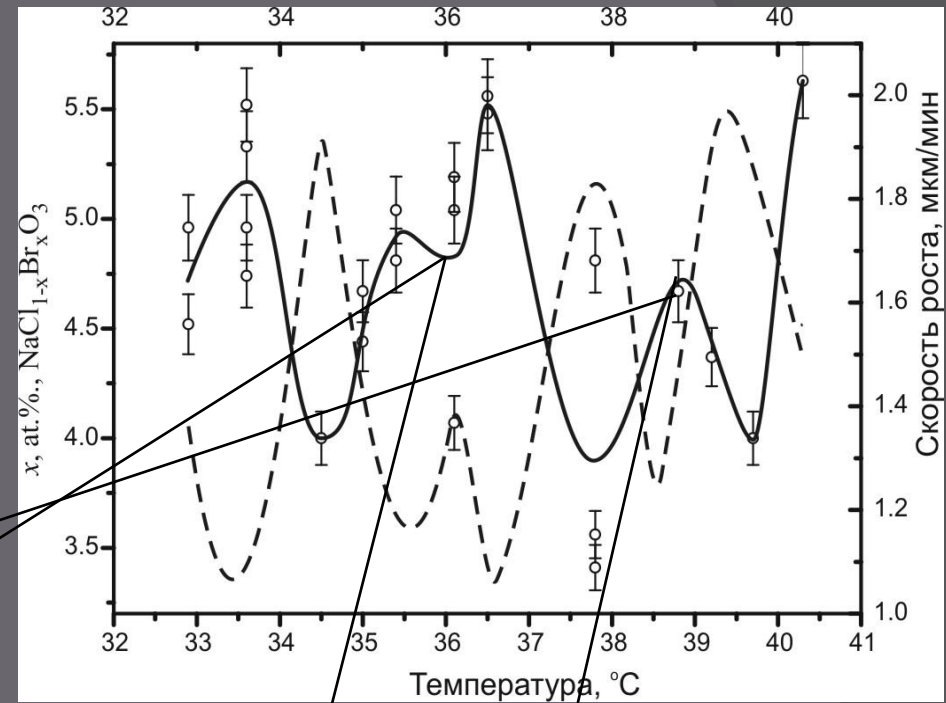
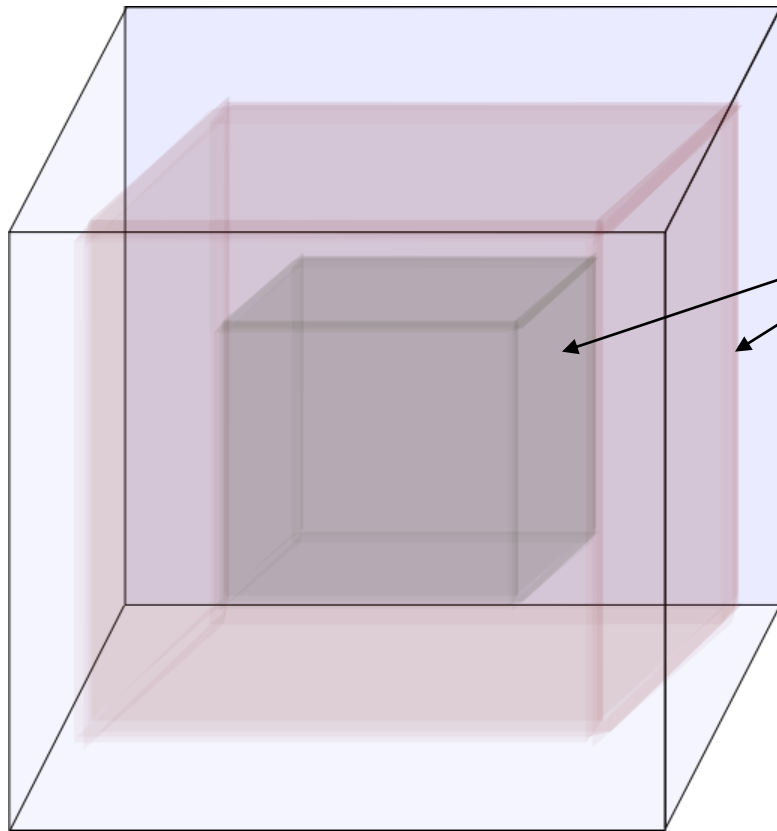
Кинетические аномалии – резкие экстремумы скорости роста, локализованные в узких температурных интервалах



Температурные аномалии скорости роста грани {100} кристаллов $\text{NaCl}_{1-x}\text{Br}_x\text{O}_3$ (штриховая линия) и содержание бромата натрия в выросших кристаллах (сплошная линия и точки) [Бочаров, 2010].

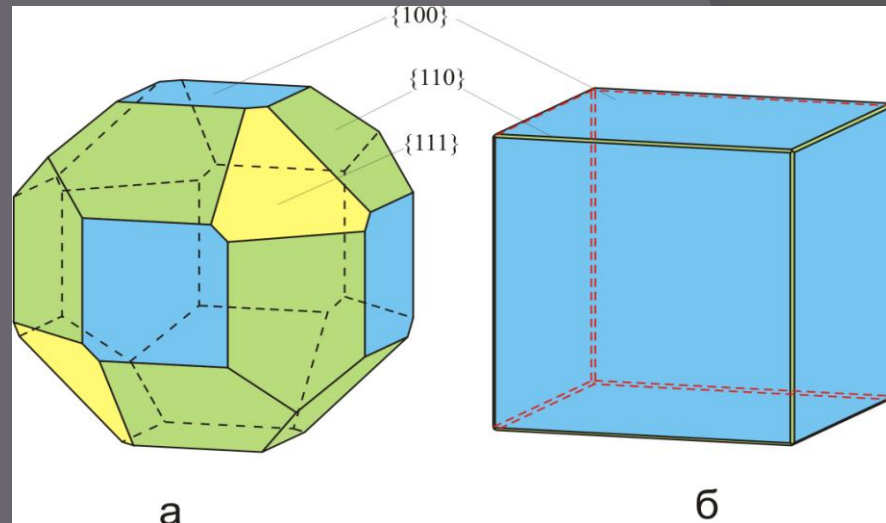
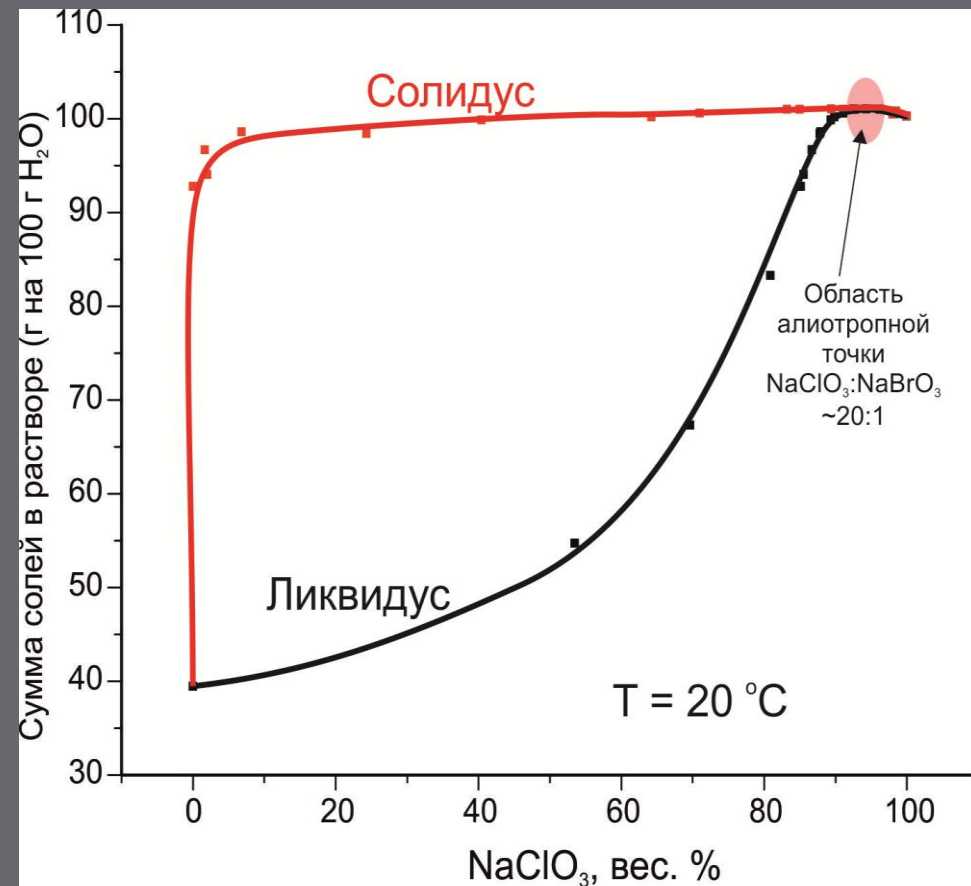
Аномалии скорости роста для KClO_3 и NaClO_3 [Сипягин, 1967].

Формирование зональности в температурных областях кинетических аномалий



Модельная система: основные сведения

Пространственная группа – $P2_13$



Теоретическая (а) и реальная (б) морфология кристаллов [Винчелл, Винчелл, 1967]

Фазовая диаграмма системы NaClO_3 – NaBrO_3 – H_2O ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.)
[Справочник химика, 1970]

	NaClO_3	NaBrO_3
Плотность	2.29	3.39
Показатель преломления	1.5127	1.6117
Параметры э. я.	6.575	6.706

Метод выращивания

Комбинированный метод

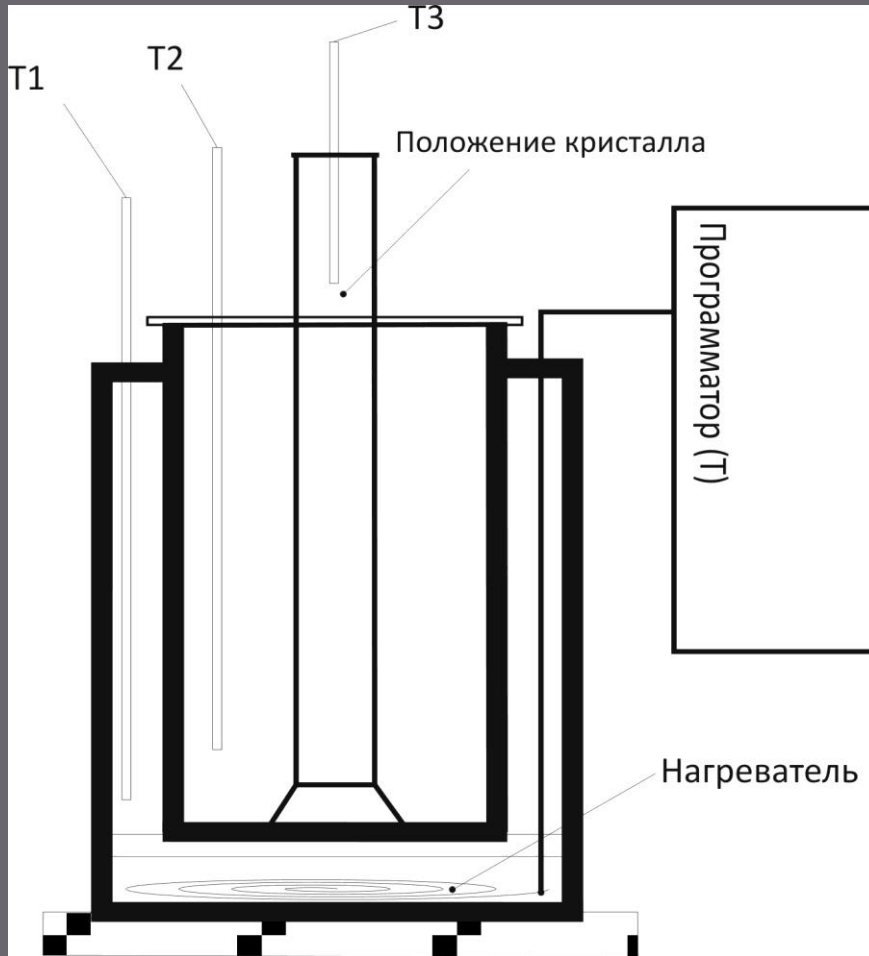


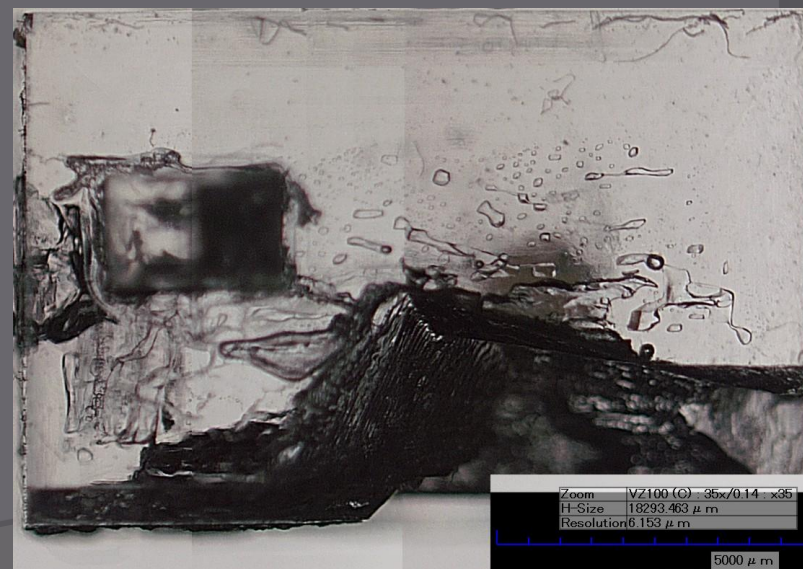
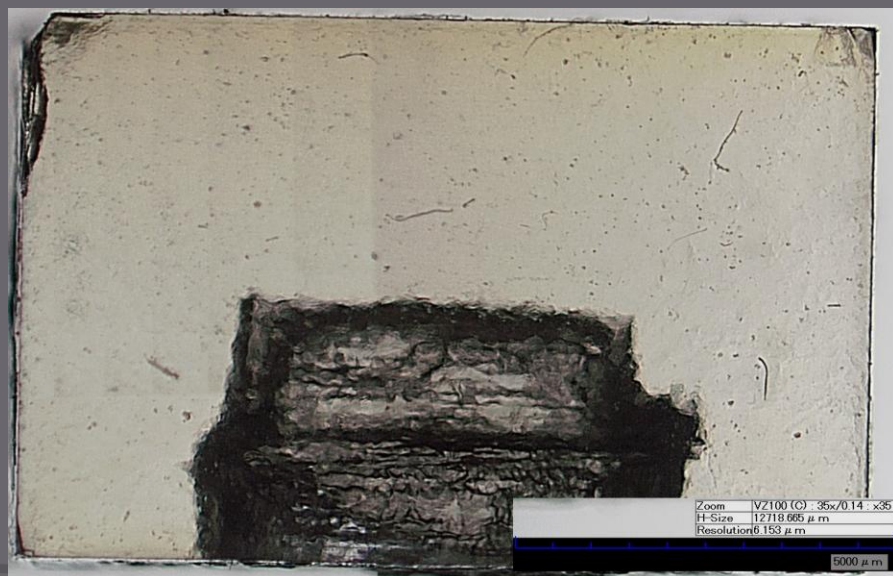
Схема экспериментальной установки, где
T1-T3 – термометры,
T – температура в программаторе

Метод представляет собой комбинацию двух методов: метода вертикального температурного градиента и монотонного снижения температуры

Метод выбран, так как позволяет одновременно получить:

1. Малую величину движущей силы (переохлаждение $< 2^{\circ}\text{C}$), задаваемую градиентом
2. Медленное снижение температуры в заданном температурном интервале
3. Постоянный химический состав раствора

Полученные кристаллы



Микротомографическое изучение полученных кристаллов



Параметры микротомографической съемки:

Мощность трубки: 40 Вт

Экспозиция: 30 сек

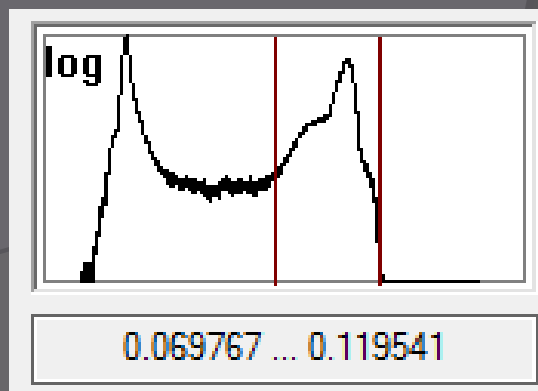
Размер пикселя: 7.13 – 16.78 мкм

Угловой шаг: 0.22 – 0.40°

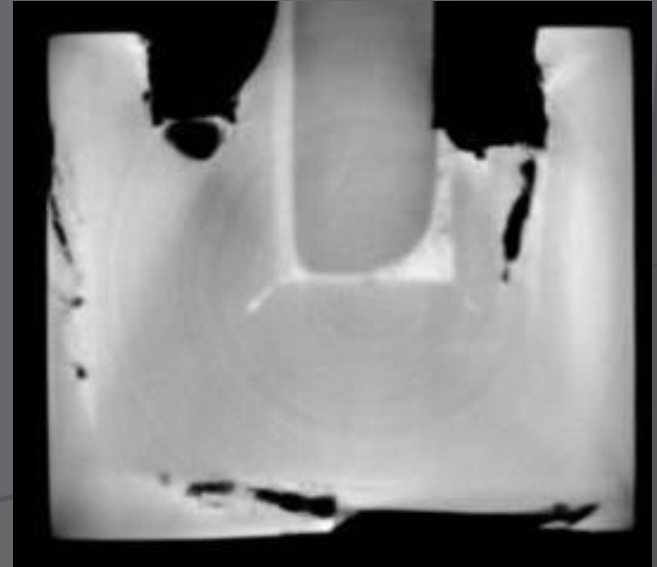
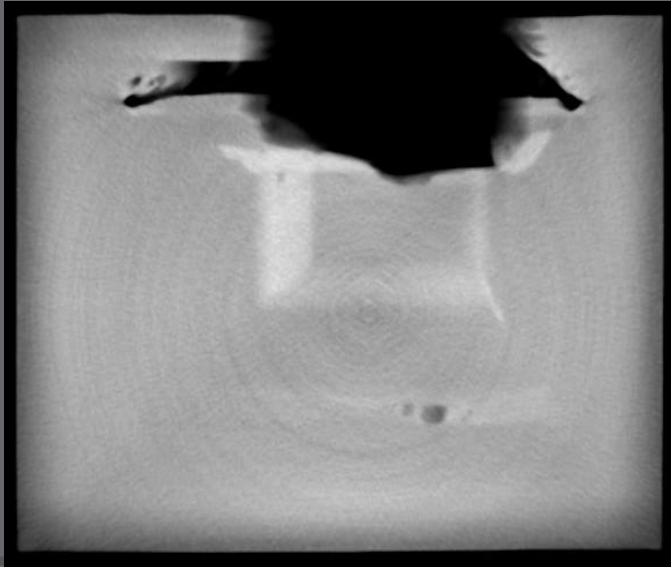
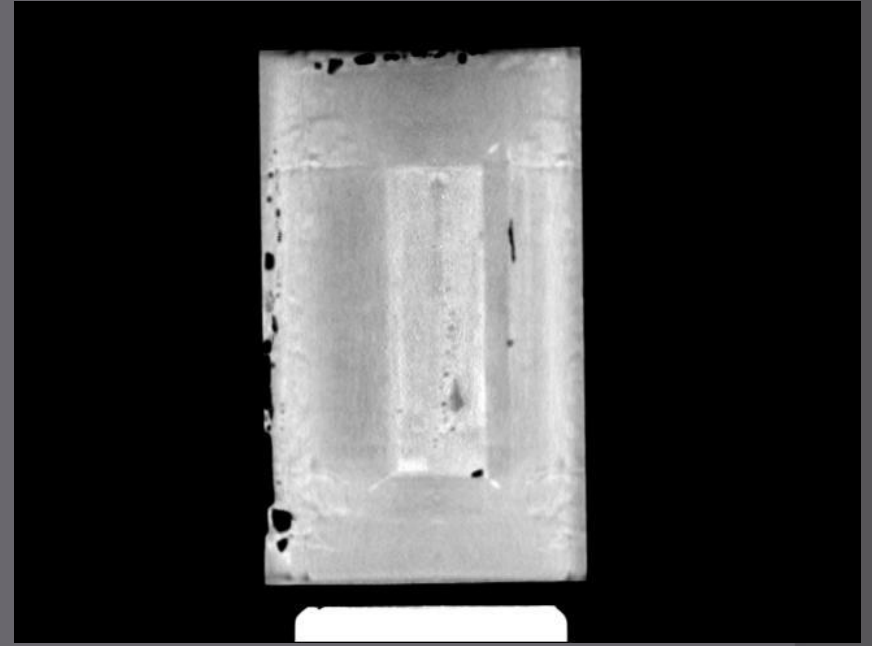
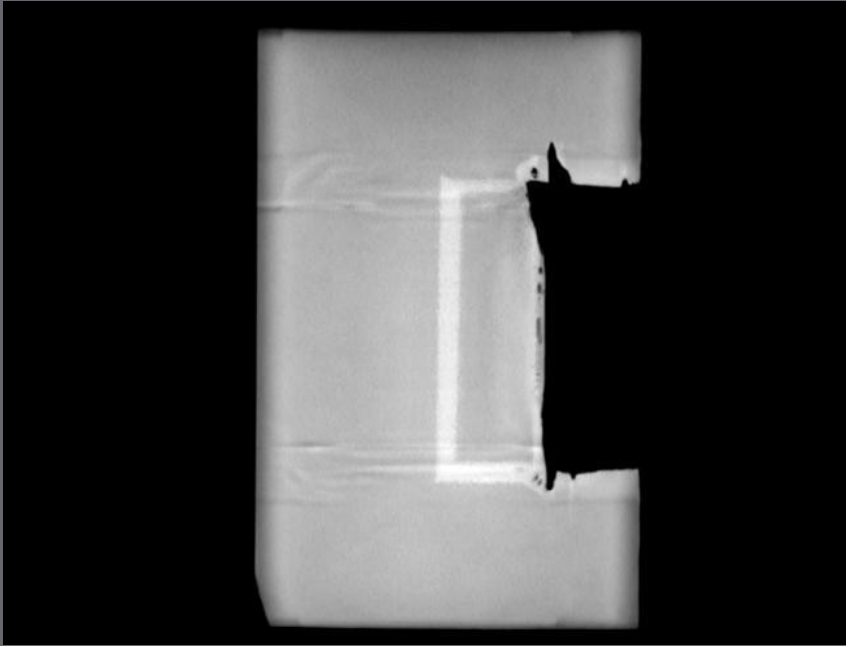
Усреднение: 20-30 фреймов

Поворот на 360°

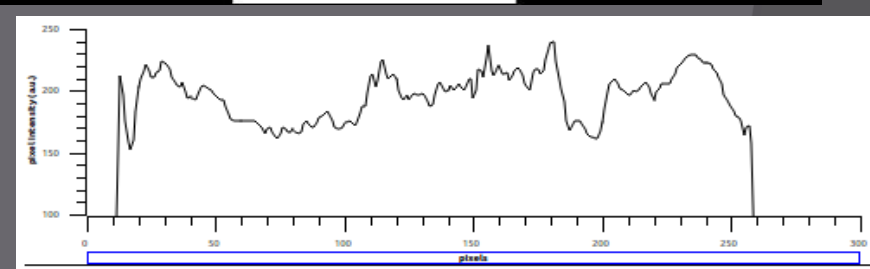
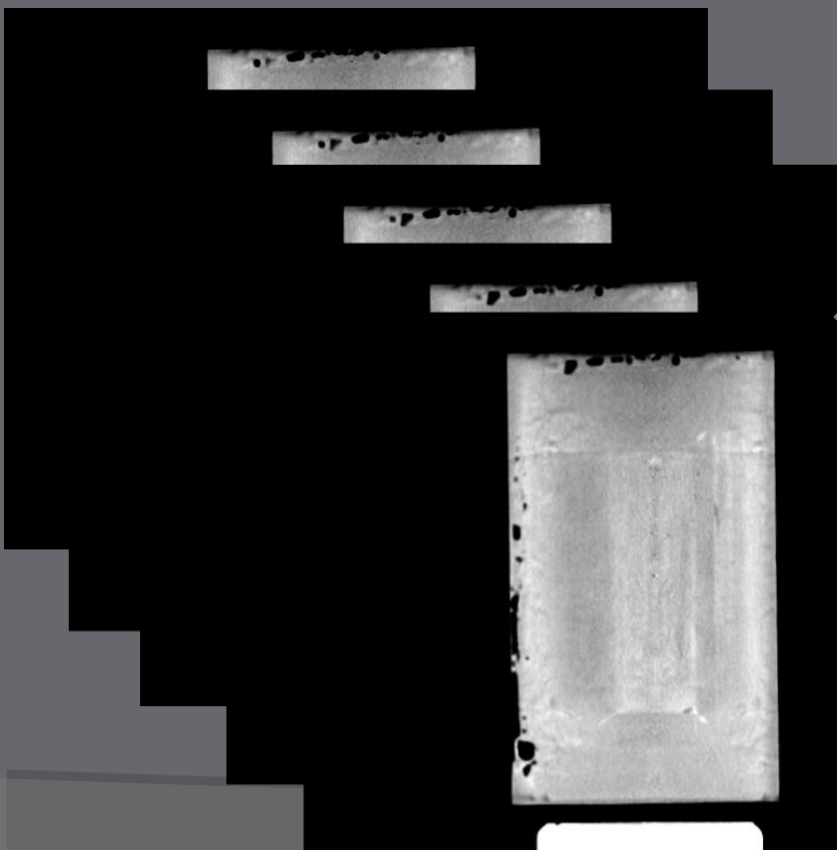
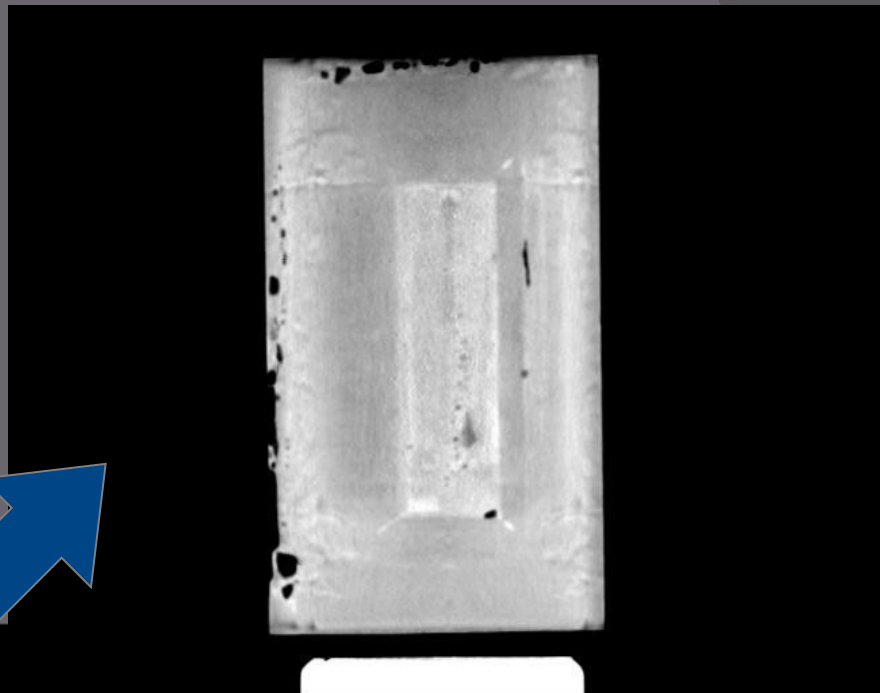
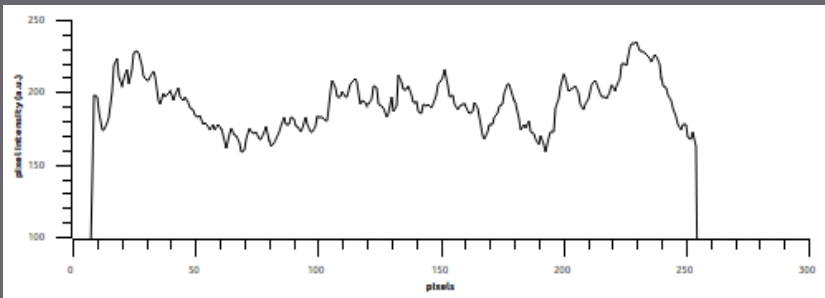
Al фильтр 1.6 мм



Микротомографические сечения полученных кристаллов

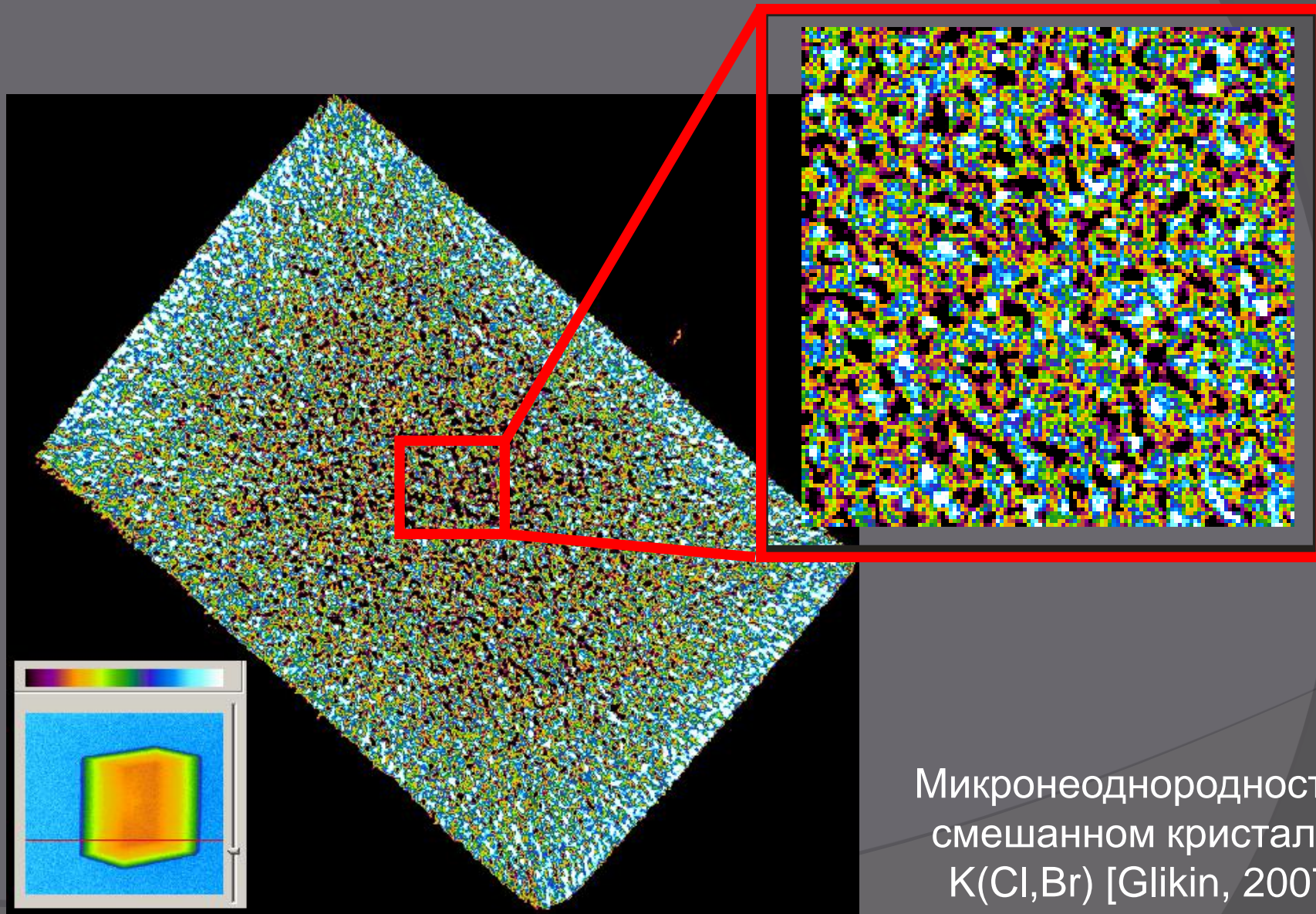


Повышение контрастности полученной зональности в программе ImageJ



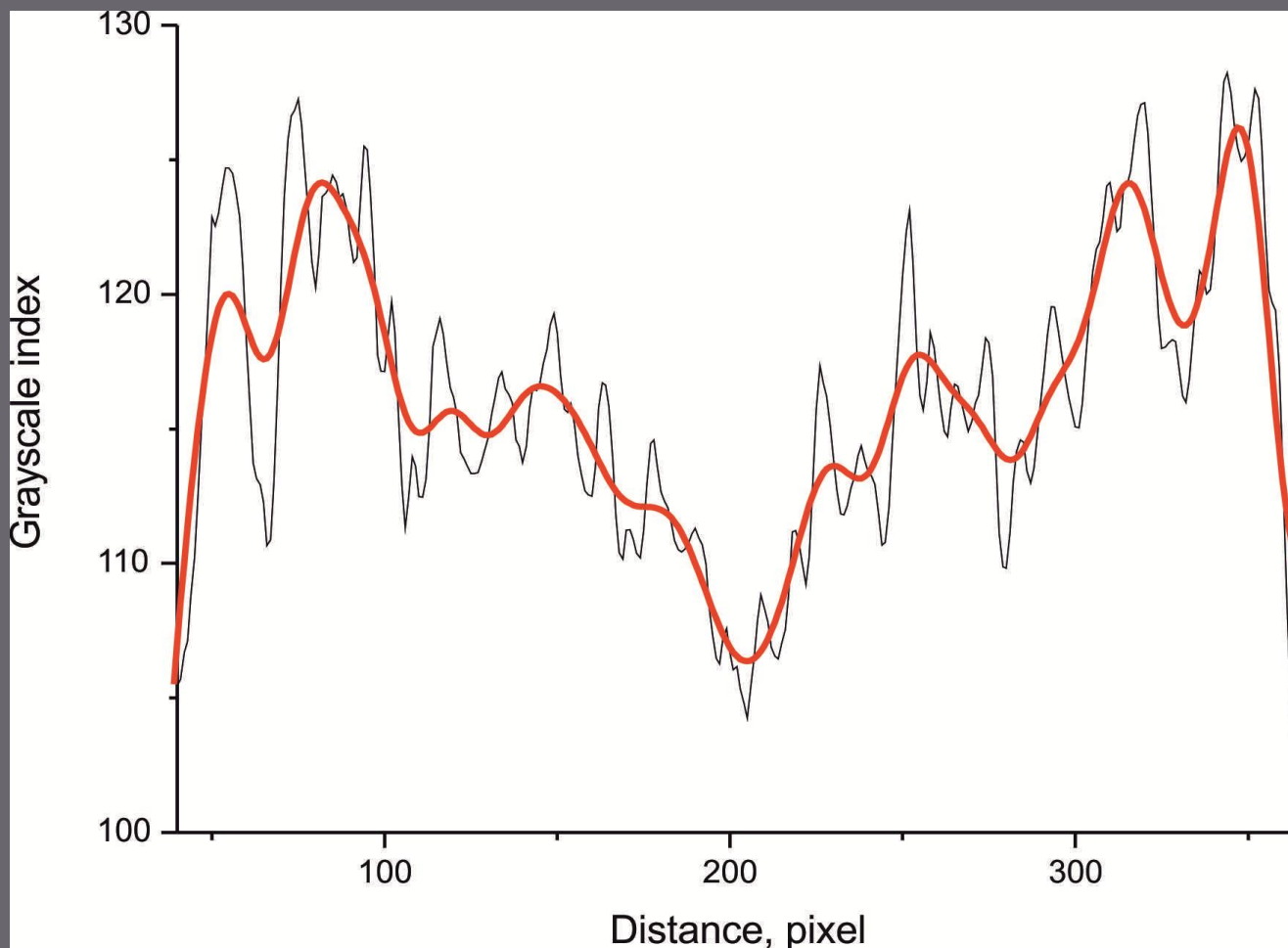
Максимально возможное различие плотности – 0.17 г/см^3 (6% от плотности NaClO_3)

Кластерная микронеоднородность



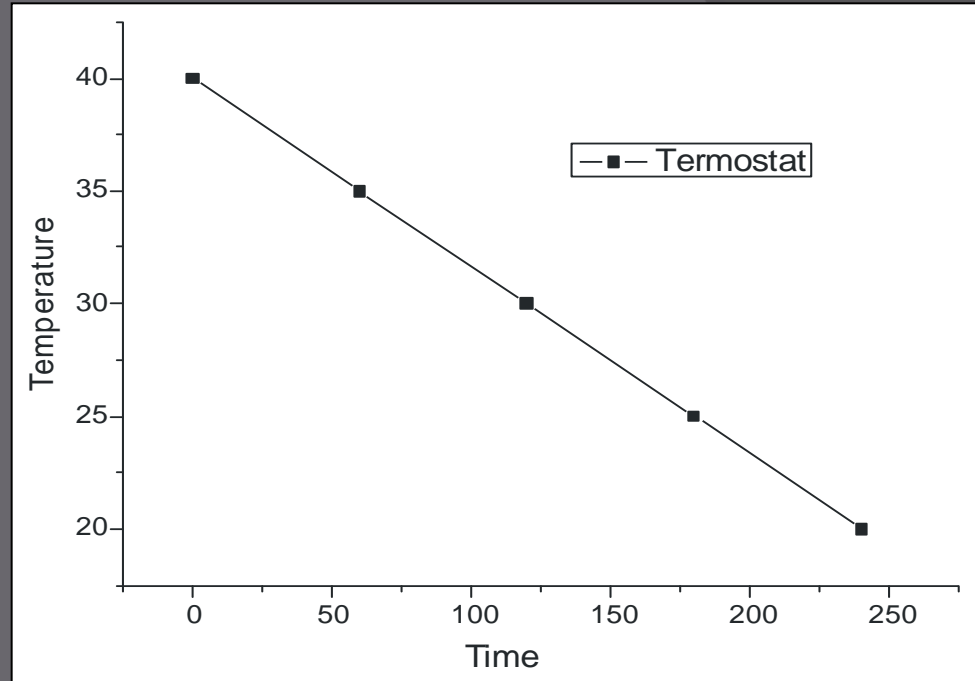
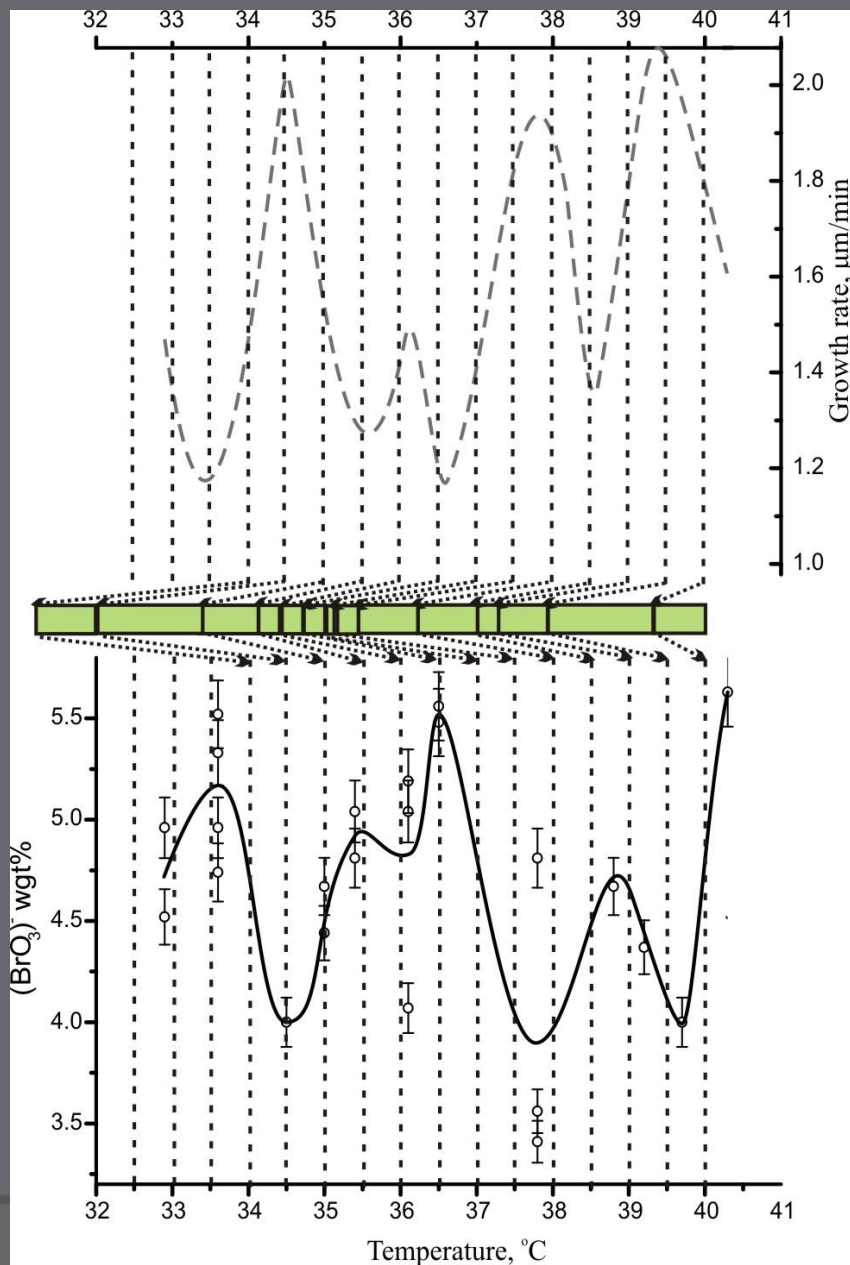
Микронеоднородность в
смешанном кристалле
 $K(Cl,Br)$ [Glikin, 2007]

Снижение влияния кластерной микронеоднородности на профиль распределения компонентов

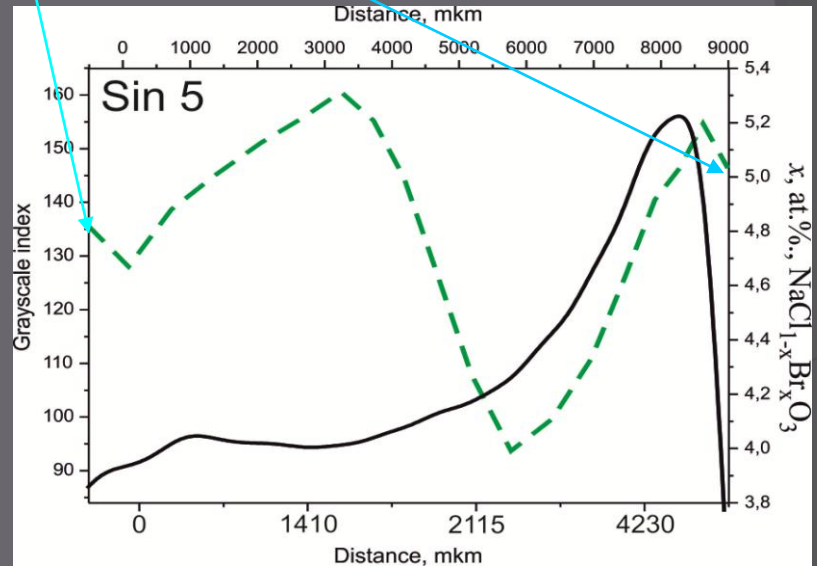
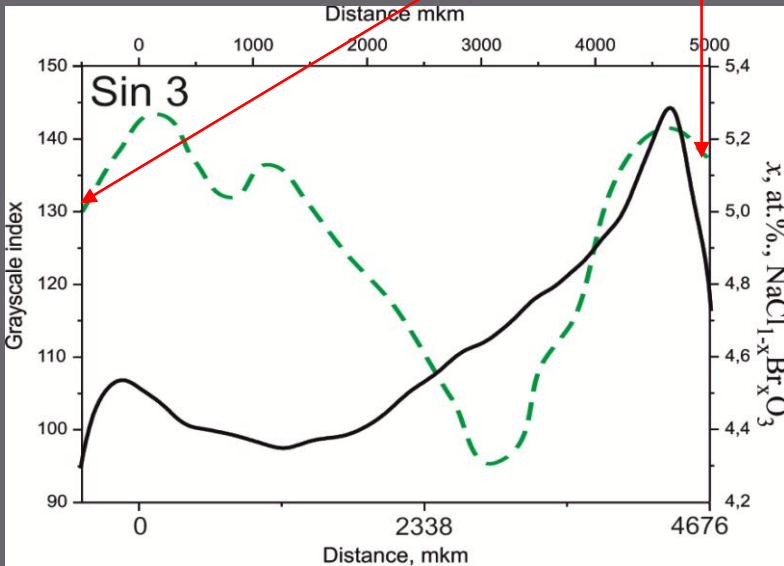
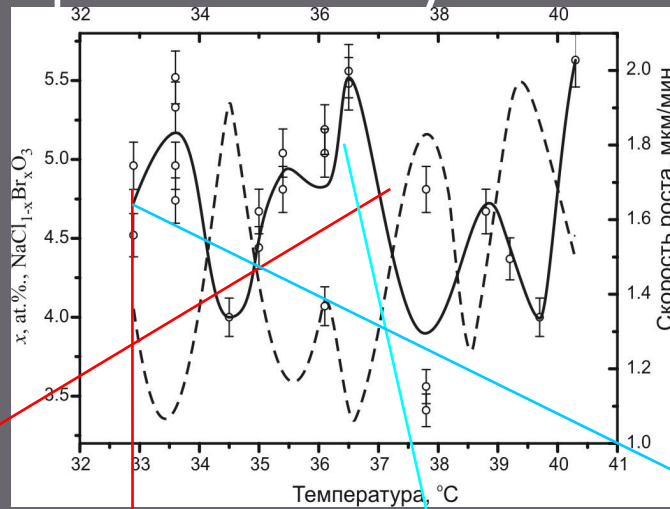


Тонкая черная линия – распределение индекса серого по профилю смешанного кристалла, толстая красная линия – то же, после обработки Фурье-фильтром по пятнадцати точкам

Расчет профиля теоретического распределения компонентов по нормали роста кристалла

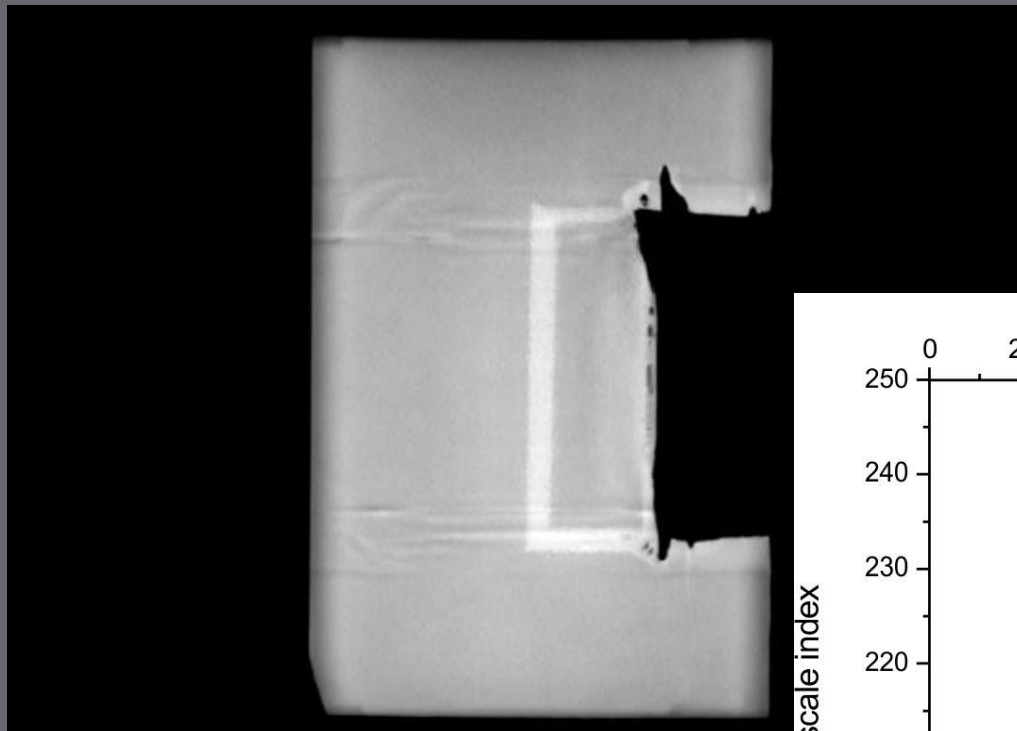


Сопоставление теоретического изменения химического состава с реально полученным

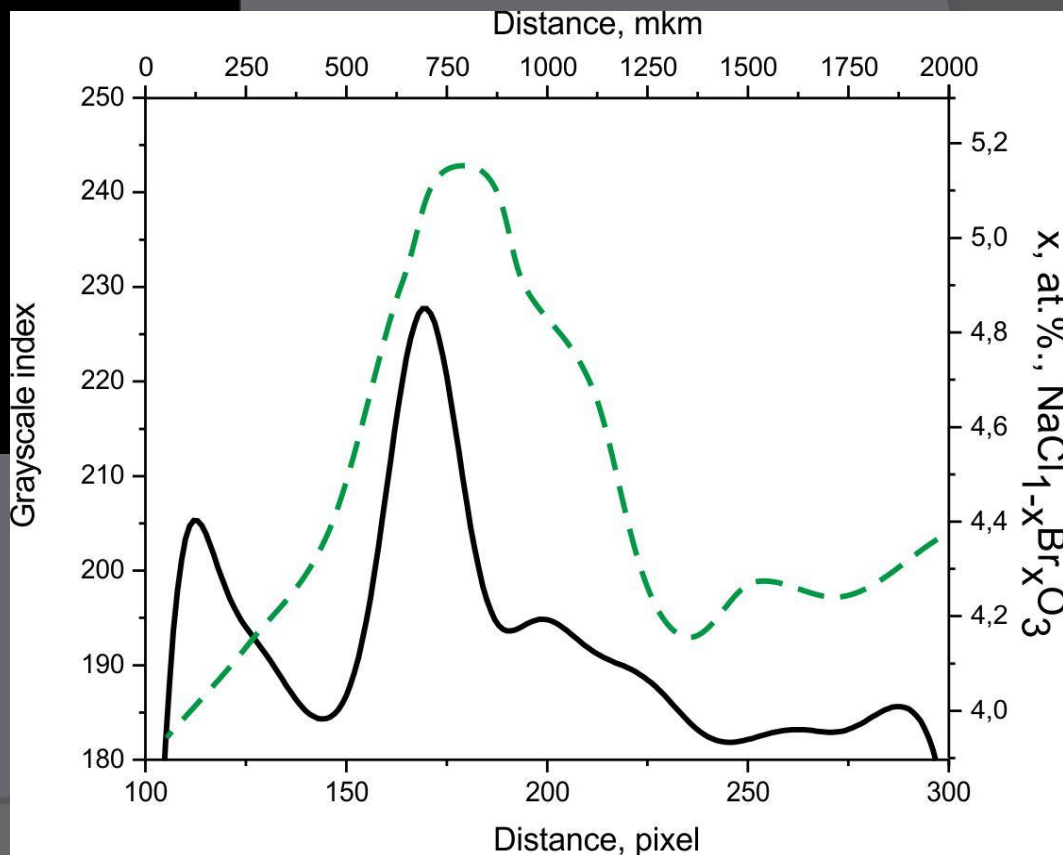


Зеленые прерывистые линии – теоретическое изменение химического состава, сплошная – реальное изменение химического состава

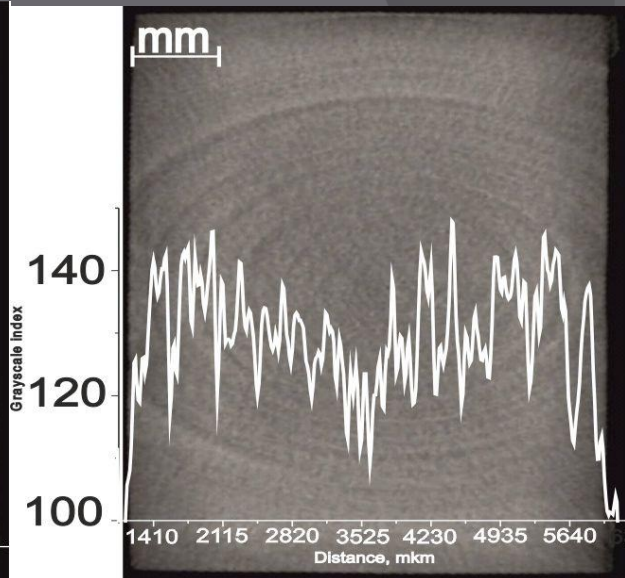
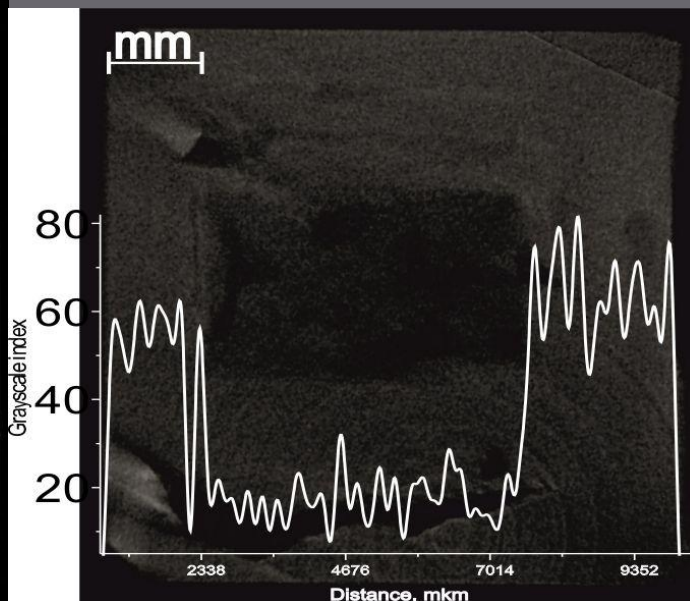
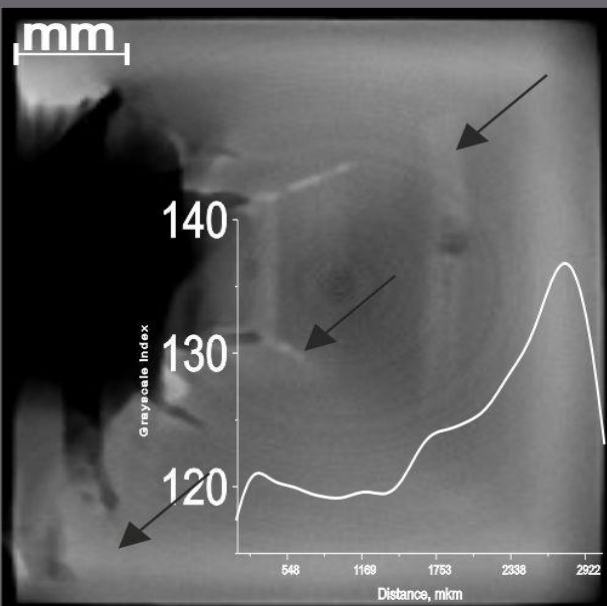
Сопоставление теоретического изменения химического состава с реально полученным при наличии только одной зоны в кристалле



Зеленая прерывистая линии – теоретическое изменение химического состава, сплошная – реальное изменение химического состава



Сравнение интерференционных картин для кристаллов, выращенных разными методами

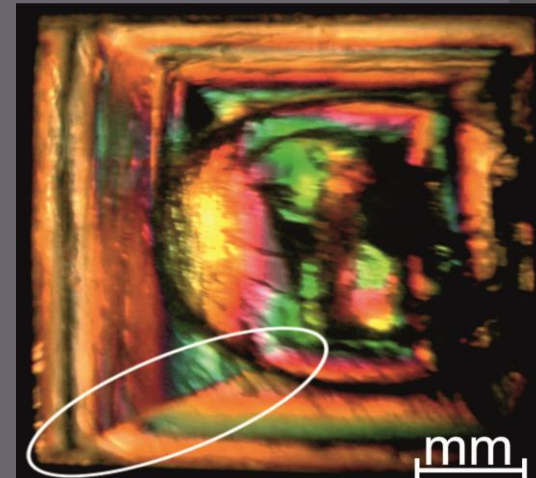
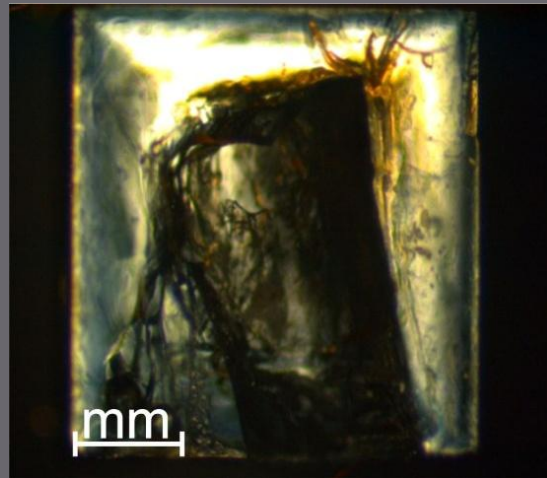
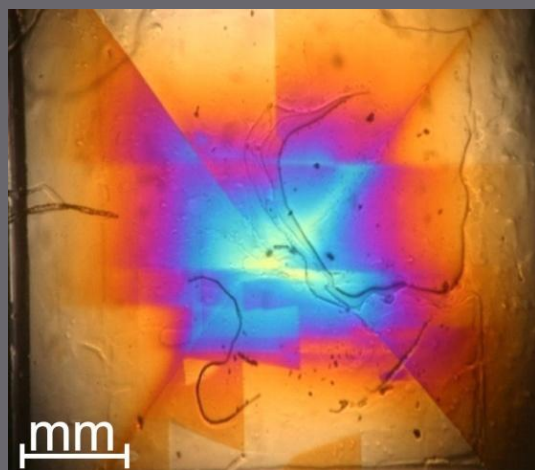
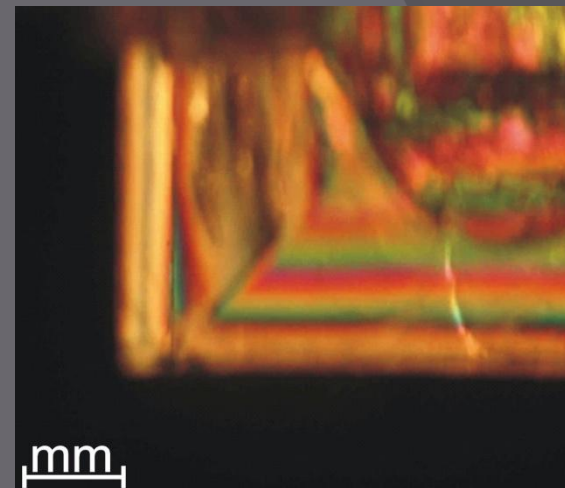
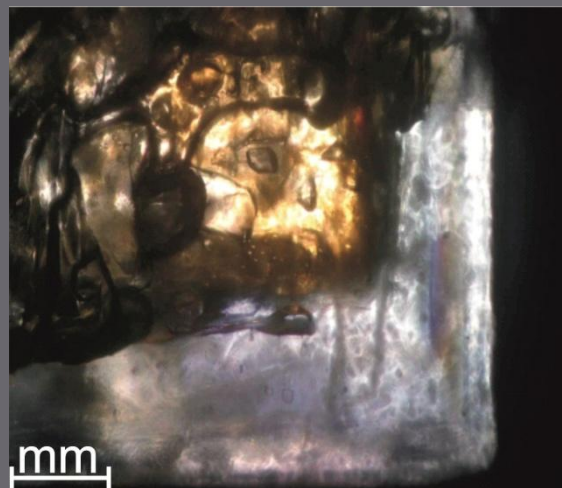
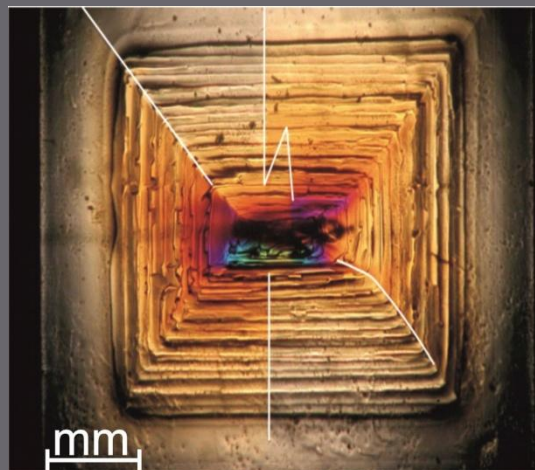


Комбинирован-
ный метод

При постоянном
переохлаждении

Спонтанная
кристаллизация

Сравнение интерференционных картин для кристаллов, выращенных разными методами



Спонтанная
кристаллизация

При постоянном
переохлаждении

Комбинирован-
ный метод

Заключение

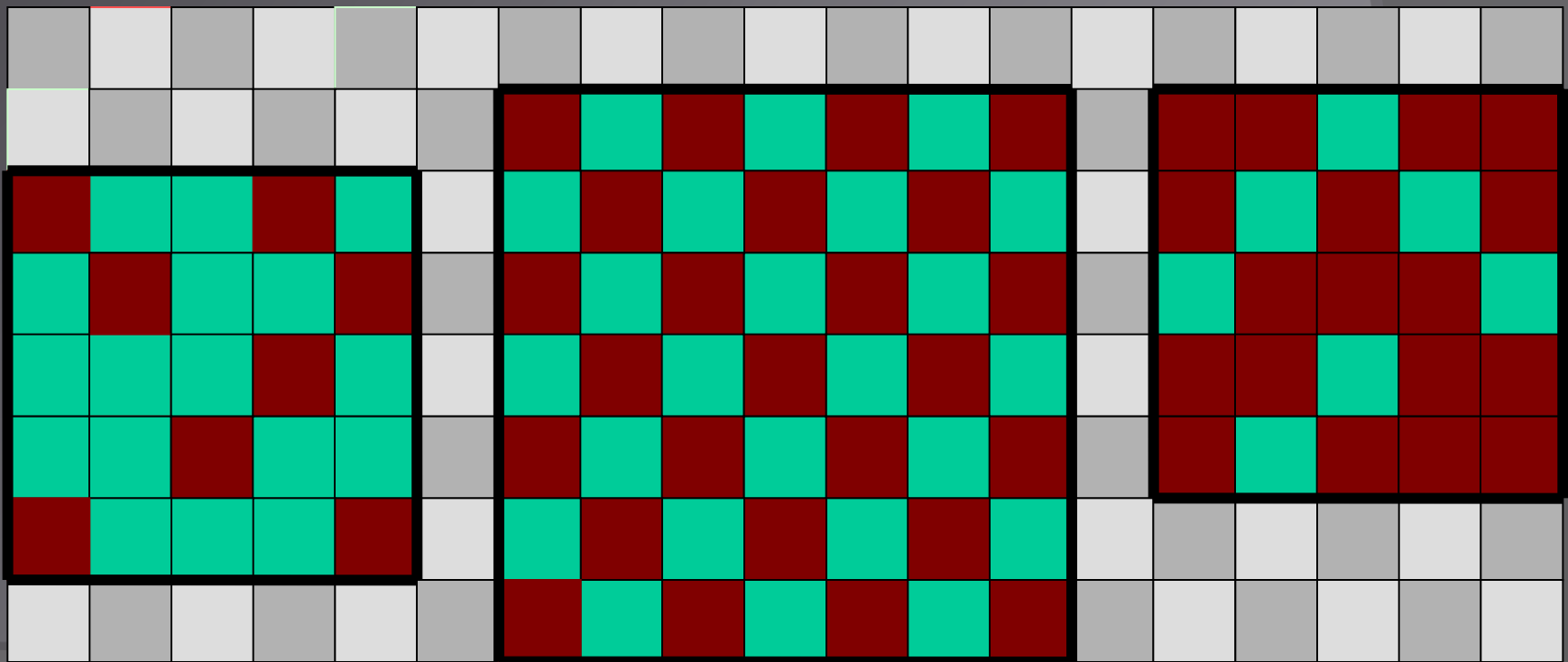
Метод рентгеновской микротомографии позволяет (1) получить объемное распределение примеси по образцу, (2) выявить ее зональное распределение, а также (3) сопоставить полученные распределения с предсказанными.

В тоже время, имеющиеся экспериментальные трудности требуют использования томографов с более мощным источником, а так же предварительной подготовки образцов для снижения влияния эффекта экранирования.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Ансамблевое регулирование изоморфного состава

Состав смешанного кристалла регулируется посредством выживания подходящих поверхностных конфигураций среди таковых, случайно осадившихся, тогда как другие оказываются нестабильными. Это может быть интерпретировано как следствие оптимального сочетания составов зародыша и фрагмента раствора или/и различия случайных зародышей по поверхностной энергии.

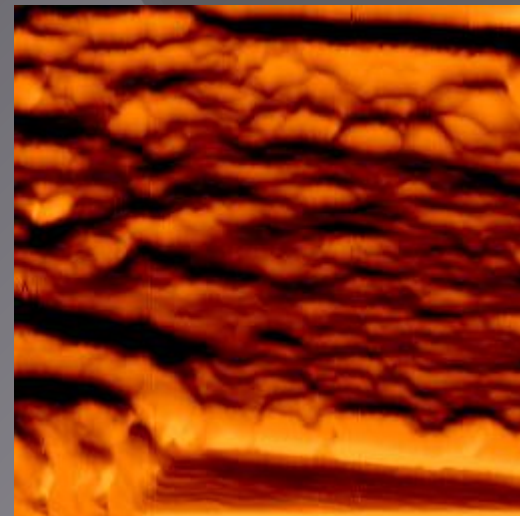
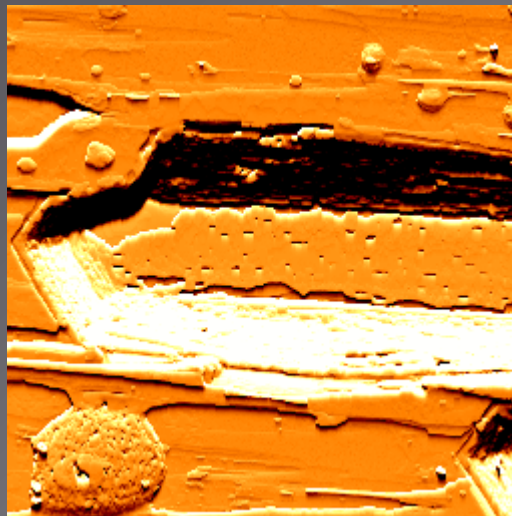
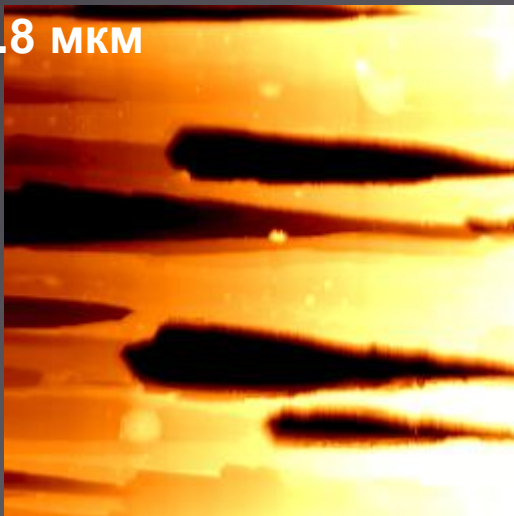


Начальные стадии изоморфного замещения+роста, бифталат калия-рубидия, атомно-силовая микроскопия

← 60 мкм → ← 19 мкм → ← 3 мкм →

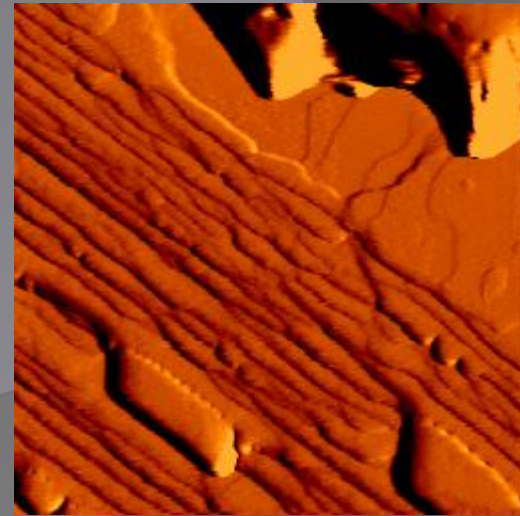
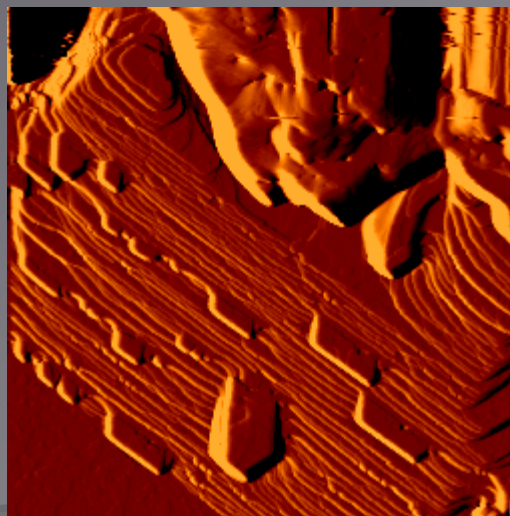
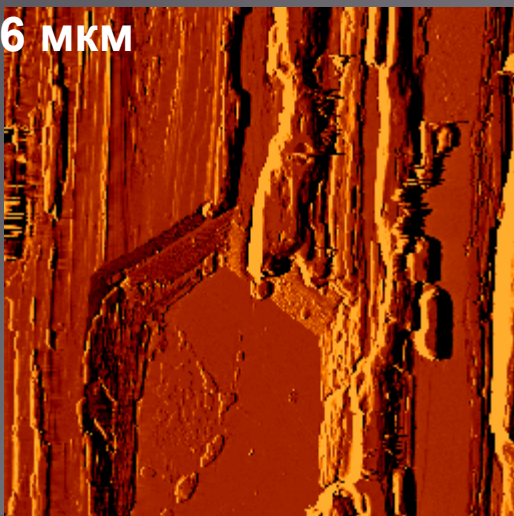
Глубина 0.8 мкм

1 сек

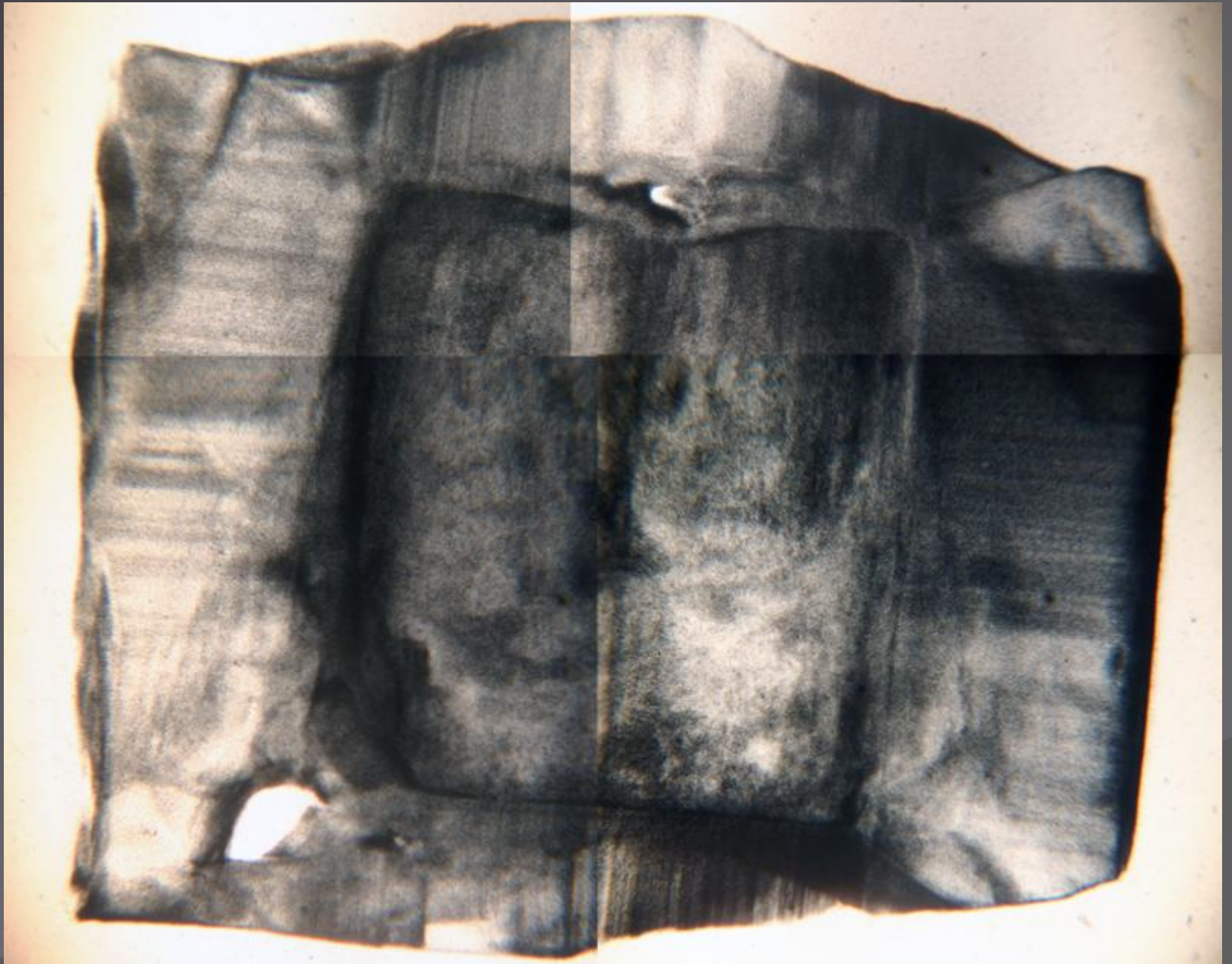


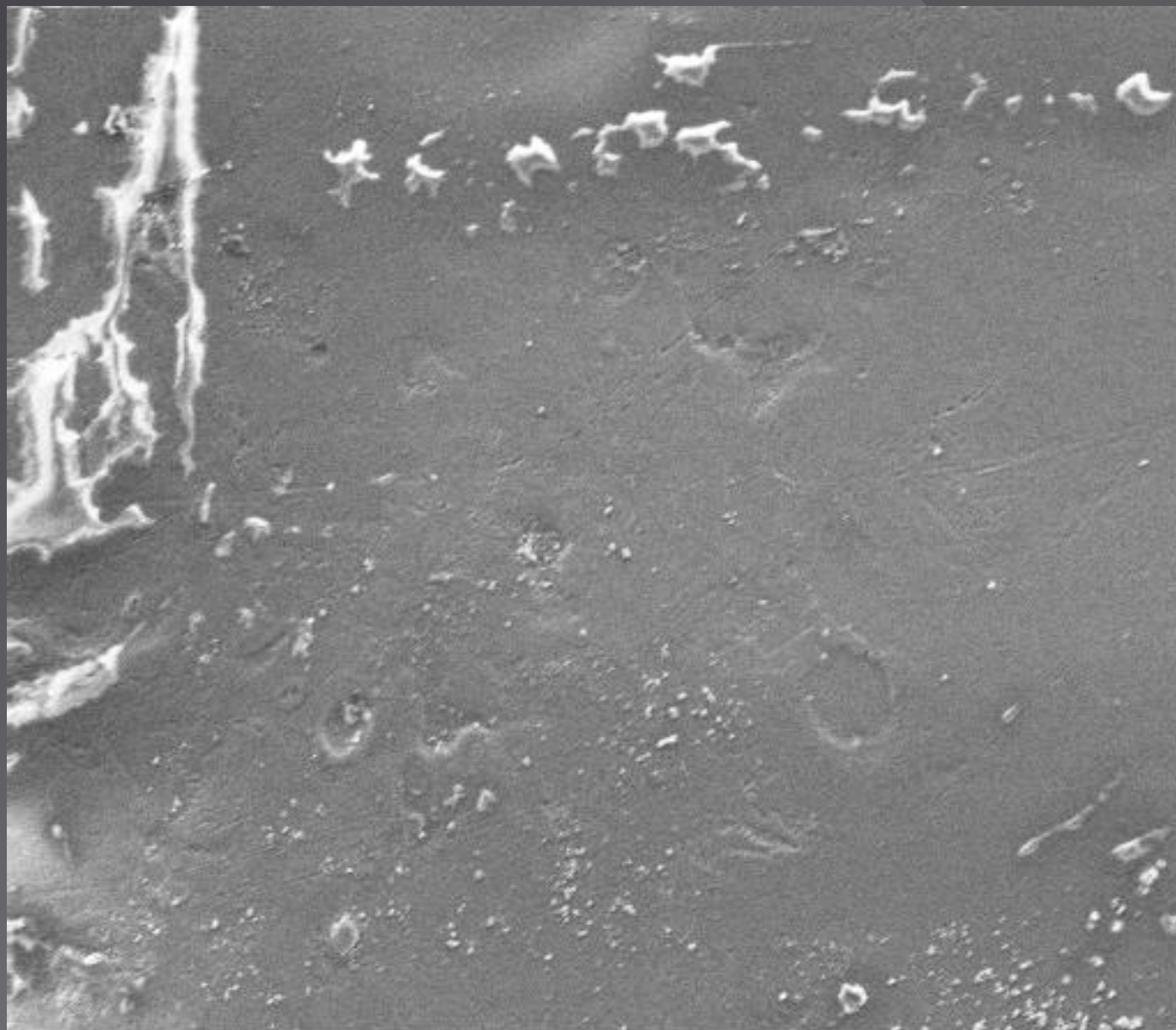
Глубина 1.6 мкм

10 сек



← 50 мкм → ← 5.7 мкм → ← 3 мкм →





1 (se)

300 μm

