

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВ СЕРГЕЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ
АЛЮМИНАТОВ И ТИТАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 — неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва — 1991

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР **КУЗНЕЦОВ Николай Тимофеевич**, кандидат физико-математических наук **КРАСИЛОВ Юрий Иванович**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **ПАХОМОВ Владимир Иванович**, доктор химических наук **ЕВДОКИМОВ Анатолий Аркадьевич**.

Ведущая организация: Московский энергетический институт.

Защита состоится «*29*» *октября* 1991 года в 10 часов на заседании Специализированного совета К002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, Ленинский просп. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в БЕН ОХН АН СССР.

Автореферат разослан «*27*» *сентября* 1991 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
К002.37.01
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время внимание исследователей в области физико-химии твердого тела все больше привлекает многокомпонентные оксидные системы со сложной кристаллической структурой. Среди соединений такого типа особое внимание сосредоточено на сложных алуминатах и титанатах со структурой перовскита, магнетопльмита и β -алюмината. По многим отношениям они близки по физико-химическим свойствам к кристаллам сапфира и иттрий-алюминиевого граната, с которыми связаны успехи квантовой электроники, достижения в фото-, рентгено- и катодолюминесцентных источниках света, оптической связи. Титанаты редкоземельных элементов, имеющие структуру перовскита, близки по строению и свойствам к новому классу материалов - высокотемпературным сверхпроводникам.

Широкий диапазон оптической прозрачности, высокие теплофизические свойства, химическая стойкость способствовали широкому применению указанных классов монокристаллов в современной технике. Соединения алуминатов и титанатов редкоземельных и щелочноземельных элементов в этом плане представляются весьма перспективными. Можно ожидать, что на основе таких соединений могут быть получены новые материалы: фотолюминофоры с высокой термической и радиационной стойкостью, оптические квантовые генераторы, подложки для ВТСН с необходимыми параметрами и др.

Ввиду этого получение соединений сложных алуминатов и титанатов, разработка технологии выращивания совершенных монокристаллов соединений этого типа, изучение комплекса физико-химических, оптических и электрофизических свойств с целью определения областей их практического применения представляются актуальными.

Цель работы:

- разработка технологии и получение совершенных монокристаллов соединений алюминатов и титанатов следующего типа: MAE_2O_4 , $MAE_{12}O_{19}$, $MMeAl_{10}O_{17}$, $LnAl_{11}O_{18}$, $LnMeAl_{11}O_{19}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $Me = Mg, Mn$; $Ln = Y, La, Ce, Nd$); Ln_2TiO_7 ($Ln = La, Pr, Nd$);

- получение монокристаллов соединений алюминатов, активированных ионами переходных: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} и редкоземельных La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Yb^{2+} металлов;

- изучение физико-химических, оптических, спектроскопических и люминесцентных свойств чистых и активированных кристаллов;

- определение областей применения в оптике, люминесцентной и лазерной технике, высокотемпературной сверхпроводимости.

Научная новизна:

- отработан метод приготовления исходных реагентов для получения совершенных монокристаллов путем предварительного твердофазного синтеза соединений стехиометрического состава. Создана и реализована опытно-промышленная технология получения объемных монокристаллов сложных алюминатов оптического качества методом направленной кристаллизации на установках "Гранат-2М" и "Салфур";

- впервые получены объемные совершенные монокристаллы алюминатов щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов типа: MAE_2O_4 , $MAE_{12}O_{19}$, $MMeAl_{10}O_{17}$, $LnMeAl_{11}O_{19}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $Me = Mg, Mn$; $Ln = La, Nd$), а также кристаллы, активированные ионами переходных: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} и редкоземельных: La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Yb^{2+} металлов. Проведено комплексное исследование их физико-химических свойств;

- впервые для синтезируемых алюминатов ЩЗМ исследованы электронные и колебательные спектры отражения, поглощения и люминесценции. Проведен спектрально-структурный анализ изменения

свойств кристаллов с учетом структуры и симметрии координационных полиэдров ЦЗМ и активаторов. Построена диаграмма энергетических уровней, объясняющая природу высоких люминесцентных свойств двухвалентных редкоземельных ионов;

- выявлен и получен новый класс химически стойких к плечочным ВТСП кристаллических подложек на основе алюминатов РЗМ и ЦЗМ, обладающих необходимым комплексом физико-химических свойств и пригодных для осадения эпитаксиальных высокотемпературных сверхпроводников.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

- разработана опытно-промышленная технология получения новых кристаллов вышеуказанных алюминатов РЗМ и ЦЗМ оптического качества на стандартных установках "Салфир". Получен акт внедрения на опытно-экспериментальном заводе МХИ Мосторисполкома (ОЗЭМХИ);

- предложены составы люминесцентных материалов на основе $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, для использования в качестве экологически чистого имитатора радиоактивного загрязнения поверхности объектов. Предложение реализовано в МХИ для обучения персонала проведению дезактивации (рачпредложение № 2-87 от 01.12.87);

- получен новый класс химически стойких подложек на основе щелочно-земельных и редкоземельных алюминатов для получения плечочных высокотемпературных сверхпроводников. Показано, что толщина защитного слоя достигается $T_c=89K$ и $\Delta T_c=6K$;

- расширены и дополнены сведения о спектроскопических характеристиках активированных кристаллов сложных алюминатов.

Результаты работы позволяют оптимизировать направление поиска практически ценных кристаллов на основе алюминатов.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на УИ и IX Всесоюзных (Феофиловском) симпо-

визмах по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (г.Свердловск, 1985г., Ленинград, 1990г.) УП Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г.Фрунзе, 1988г.), XII Всесоюзном совещании по применению колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений (г.Минск, 1989г.), Всесоюзном совещании по высокотемпературной сверхпроводимости (г.Харьков, 1991 г.), а также на научных конференциях ИОНХ АН СССР (1985-1989 г.г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 6 статей и 5 тезисов докладов, получены 2 акта внедрения и I удостоверение на рационализаторское предложение.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, приложения и списка цитируемой литературы из 112 наименований. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, включает 25 таблиц, 66 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, ставятся задачи и цели исследований. Отмечается, что проведение работы основывается на системном подходе, т.е. поэтапном рассмотрении объектов на разном уровне: соединение - поликристаллический материал - монокристалл, с наличием обратной связи между ними. Применение этого подхода к рассматриваемым в настоящей работе проблемам означало исследование фазовых равновесий оксидных систем, определение оптимальных условий синтеза соединений, направленный синтез и выращивание монокристаллов, исследование комплекса их физико-химических свойств и выявление областей практического применения.

В литературном обзоре (глава I) проанализированы особенности структуры сложных алюминатов и титанатов щелочноземельных и редкоземельных металлов и методы получения их. Отмечено разнообразие

типов полиэдров металлов, входящих в соединения. Проведен анализ исследований спектроскопических свойств алюминатов ШЭМ и РЭМ, а также перспектив практического использования кристаллов алюминатов.

Во второй главе приведено описание методик получения монокристаллов алюминатов ШЭМ и РЭМ и титанатов РЭМ и исследования их физико-химических свойств, а также спектроскопических и люминесцентных характеристик. Выращивание монокристаллов проводили методом направленной кристаллизации на установках: "Гранат-2М" и "Сапфир" из предварительно синтезированных соединений. Анализ поликристаллических и монокристаллических соединений проводили методами рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и химического анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K_α -излучение). Количественный рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью анализатора X-МТ 880 фирмы *Outokumpu Electronics*, Финляндия (точность $\sim 1-3\%$). Содержание микропримесей в исходных реактивах и полученных монокристаллах определяли атомно-эмиссионным методом на дифракционном спектрографе ДЭС-8.

Спектры электронного поглощения снимали в диапазоне 190-2600 нм на спектрофотометре U-3410 фирмы HITACHI. Спектры люминесценции записывали на установке СДЛ-1 или МДР-3 в диапазоне 360-1200 нм. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой ДКСШ-500 через соответствующие светофильтры. Спектры снимали при 300 и 77К в оптических кристатах. Колебательные спектры поглощения и зеркального отражения снимали на инфракрасном спектрофотометре *SPECORD 75IR* в диапазоне 400-4000 cm^{-1} .

В третьей главе рассмотрены условия получения монокристаллов алюминатов ШЭМ и результаты исследования их физико-химических, ИК-спектроскопических и спектрально-люминесцентных свойств. С целью

определения оптимальных условий проводили твердофазный синтез соединений алюминатов ЦЗМ стехиометрического состава для последующего выращивания совершенных монокристаллов. Методом РФА подробно исследованы процессы образования $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ ($M = Ca, Sr$), $MgAl_2O_4$ ($M = Sr, Ba$) в интервале температур 900-1600°C. Показано, что образование однофазных соединений, являясь длительным процессом, завершается лишь при $T \geq 1400^\circ C$. Выращивание монокристаллов из предварительно синтезированных соединений проводили на установках "Гранат-2М" и "Сапфир" в нейтральной (Ar) или восстановительной ($0,8Ar + 0,2 H_2$) атмосфере (табл. I). Проведен рентгенофазовый анализ полученных соединений и исходных оксидов, уточнены параметры кристаллических решеток. Подробно рассмотрены симметрия кристаллов и типы координационных полиэдров алюминия и ЦЗМ. Показано, что существенное различие типов и симметрии координационных полиэдров позволяет создавать многообразие активаторных центров путем замещения как алюминия, так и ЦЗМ на ионы переходных и РЗ металлов. В $CaAl_2O_4$ проведено изоморфное, изоэлектронное и неизовалентное замещение ЦЗМ ионами $Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, Yb^{2+}$; в $SrAl_2O_4$ - Eu^{2+}, Yb^{2+} ; в $SrAl_2O_4$ - Eu^{2+}, Cr^{3+} ; в $SrMgAl_2O_4$ - Eu^{2+} ; в $BaMgAl_2O_4$ - La^{3+}, Cr^{3+} . Показано, что РЗМ, в зависимости от типа матрицы и условий получения, могут входить в состав алюминатов в различной степени окисления.

Изучены ИК спектры зеркального отражения монокристаллов алюминатов ЦЗМ, а также спектры ИК поглощения поликристаллов в диапазоне 400-4000 cm^{-1} . Проанализированы характер расщепления полос и типы колебаний в алюминатах ЦЗМ, проявляющиеся в спектрах. Отмечено наличие в колебательных спектрах поляризованных полос.

Изучены электронные спектры как чистых, так и активированных монокристаллов. Определены области оптической прозрачности $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $SrMgAl_2O_4$, $BaMgAl_2O_4$.

Проведена идентификация полос спектров поглощения и люминесценции Pu^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Yb^{2+} .

Особое внимание уделено монокристаллам, активированным Eu^{2+} . Выявлено наличие интенсивных широких полос люминесценции $f-d$ - переходов с высоким квантовым выходом. Рассмотрены перспективы создания перестраиваемых ОКГ на кристаллах алюминатов, активированных Eu^{2+} , отмечена определенная аналогия с лазерными материалами на основе $Al_2O_3:Ti^{3+}$.

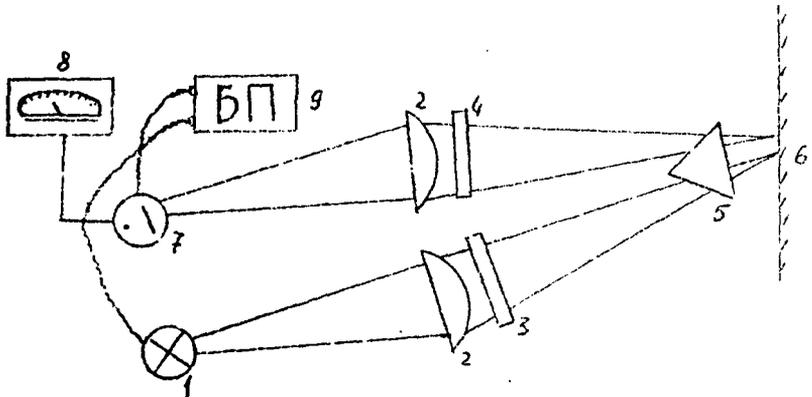


Рис. 1. Блок-схема люминесцентного имитатора радиоактивного загрязнения поверхности.

1 - источник УФ излучения, 2 - линза, 3 и 4 - светофильтры, 5 - призма, 6 - люминесцирующая поверхность, 7 - фотоэлемент, 8 - индикатор, 9 - блок питания

Построена диаграмма энергетических состояний иона Eu^{2+} в $SrAl_2O_4$, объясняющая природу спектров и специфику люминесцентных свойств различных алюминатов: $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $SrMgAl_2O_7$, активированных Eu^{2+} .

Таблица I

Условия получения монокристаллов алюминатов и титанатов

Состав соединения	Твердофазный синтез		Режим роста монокристалла					Размеры МК, см ³
	I этап (II этап)		Тип установки	T, °C	V, мм/ч	T _{отж} , °C	Атмосфера	
	T, °C	τ, ч						
$SrAl_2O_4$	1000(1300)	20(5)	Гранат-2М	1840	2	1700	Ar	10
$SrAl_{12}O_{19}$	1000(1600)	10(5)	Гранат-2М	2000	2	1800	Ar	5
$CaAl_{12}O_{19}$	1300(1600)	5(4)	СГВК	1950	4	1700	Ar	10
$SrMgAl_{10}O_{17}$	1000(1400)	5(3)	СГВК	1970	4	1750	Ar	4
$BaMgAl_{10}O_{17}$	1000(1400)	8(3)	Гранат-2М	1950	2	1700	Ar	8
$LaAl_{11}O_{18}$	1200(1700)	5(2)	СГВК	2050	4	1850	Ar	3
$LaMgAl_{11}O_{19}$	1300(1600)	8(4)	Гранат-2М	1920	6	1750	Ar	10
$La_{0,2}Nd_{0,8}MgAl_{11}O_{19}$	1300(1600)	10(6)	СГВК	1900	4	1750	Ar	3
$La_{2,2}Nd_{0,2}MnAl_{11}O_{19}$	1400(1600)	6(4)	Гранат-2М	1880	2	1700	Ar+H ₂	2
$La_2Ti_2O_7$	1100(1400)	4(6)	Гранат-2М	1850	4	1650	Ar	0,5
$Pb_2Ti_2O_7$	1000(1400)	6(6)	Гранат-2М	1830	2	1600	Ar	2
$Nd_2Ti_2O_7$	1100(1400)	4(4)	Гранат-2М	1700	4	1550	Ar+H ₂	3

Наличие высоких люминесцентных характеристик позволили создать имитатор радиоактивного заражения поверхности на основе экологически чистого $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, который играет роль "радиоактивного вещества". Предложено простое устройство для обучения персонала способам дезактивации. Предложение реализовано в Московском институте химического машиностроения. Схема лабораторного макета для регистрации люминесценции $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ на поверхности "загрязненных объектов" представлена на рис. I.

В четвертой главе рассмотрены условия получения монокристаллов гексаалюминатов редкоземельных металлов (ГАРЗ) состава: $LnAl_6O_{18}$ ($Ln = Y, La$), $LnMgAl_6O_{19}$ ($Ln = La, Nd, Ce$; $Mg = Mn, Mg$), активированных ионами Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} .

Условия твердофазного синтеза и выращивания активированных монокристаллов аналогичны приведенным в табл. I. Уточнены параметры кристаллических решеток $LaAl_6O_{18}$, $LaMgAl_6O_{19}$, $LaMnAl_6O_{19}$, $CeMgAl_6O_{19}$. Проведен кристаллохимический анализ структур полученных соединений. Подробно рассмотрены типы координационных полиэдров алюминия и РЗМ в полученных соединениях. Изучены ИК спектры зеркального отражения монокристаллов и ИК поглощения порошков ГАРЗ в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Проведено отнесение полос спектров по типам колебаний AlO_n и MnO_n (MgO_n). Отмечено существенное различие характера расщепления и наличие в спектрах поляризованных полос,

Изучены электронные спектры чистых и активированных монокристаллов ГАРЗ. Определены области оптической прозрачности и спектры поглощения активаторов. Проведена идентификация полос электронных спектров поглощения и люминесценции ионов Nd^{3+} , Tb^{3+} , Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} . Построена схема энергетических уровней иона Nd^{3+} в $LaMnAl_6O_{19}$. Спектрально-структурный анализ проведен с

использованием модели Дяда-Оффелта. Показано, что кристаллы $LnMeAl_{11}O_{19}$ ($Ln = Lu, Nd, Ce$; $Me = Mg, Mn$) имеют структуру магнетопломбита. По нашим данным структура $LaAl_{11}O_{19}$ также ближе к магнетопломбиту, о чем свидетельствует отношение параметров ячейки c/a , равное 3,96. Алюминий в гексаалюминатах редких земель имеет различную координацию по кислороду 4,5 и 6, образуя соответственно тетраэдр, тригональную бипирамиду и октаэдр. Ионный радиус Al^{3+} в указанных полиэдрах составляет 0,39; 0,48; 0,53 Å соответственно. Ионы переходных металлов, использованные в качестве активатора, имеют заметно больше ионные радиусы: Ti^{3+} - 0,67; V^{3+} - 0,64; Cr^{3+} - 0,62; Co^{2+} - 0,65 Å и предпочитают замещать Al^{3+} в октаэдрическом окружении, что установлено на основании спектроскопических исследований. Редкоземельные ионы имеют координацию 12, образуя гексагональный кубооктаэдр. Большое разнообразие полиэдров в алюминатах рассматриваемого типа позволяет использовать широкий круг активаторов. Опытно-промышленная технология получения активированных монокристаллов сложных алюминатов внедрена на ОЗЭМКИ.

В пятой главе рассмотрены возможности применения кристаллов титанатов и алюминатов РЭМ и ЦЭМ для высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).

Проведен сравнительный анализ возможности применения титанатов РЭМ в качестве ВТСП. При этом учитывалось существование безмедных (химически нестойких) керамических сверхпроводников Li_xTiO_y , имеющих структуру перовскита и $T_c = 13K$, а также $SrTiO_3$, широко используемого в качестве подложек для тонкопленочных ВТСП. Получены монокристаллы $La_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_{7-x}$, в том числе с разновалентным состоянием титана (Ti^{3+}, Ti^{4+}). Условия синтеза и роста приведены в табл. I.

Исследованы их кристаллографические, физико-химические,

спектроскопические и электрофизические свойства. Среди исследованных титанатов РЗМ ВТСП не обнаружено.

Методами РФА и электрофизических измерений определены перспективные классы кристаллов для химически стойких подложек ВТСП: $MAe_x O_{1,5x+1}$ ($M = Ca, Sr, Ba$), $LnMgAl_{11}O_{19}$ ($Ln = La, Nd, Ce$). Наилучшие результаты получены для алуминатов состава $SrAl_2O_4$, $SrAl_{12}O_{19}$ и $LaMgAl_{11}O_{19}$ (рис. 2). Показано отсутствие химического взаимодействия сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $SrAl_2O_4$, $SrAl_{12}O_{19}$ и слабое взаимодействие с $LaMgAl_{11}O_{19}$ при $900^\circ C$.

Параметры ичек указанных кристаллов хорошо согласуются с параметрами $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Значение вычисленных коэффициентов рассогласования не превышает 10% (табл. 2). При этом учитывалась возможность различных способов ориентации пленки относительно подложки: (100), (110) и др.

Среди титанатов также имеется ряд перспективных кристаллов для подложек ВТСП с малыми коэффициентами рассогласования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Методами рентгенофазового анализа подробно исследованы фазовые равновесия в системах: $CaCO_3 - Al_2O_3$ и $SrCO_3 - Al_2O_3$ в диапазоне температур $900-1600^\circ C$. Показано, что образование соединений $CaAl_{12}O_{19}$ идет через промежуточные фазы $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, а $SrAl_2O_4$ - через $Sr_3Al_2O_6$ и $SrAl_4O_7$. Установлены физико-химические условия проведения твердофазного синтеза для получения однофазных соединений сложных алуминатов стехиометрического состава.

2. Разработана методика получения монокристаллов алуминатов щелочноземельных и родкоземельных металлов оптического качества путем предварительного твердофазного синтеза соединений стехио-

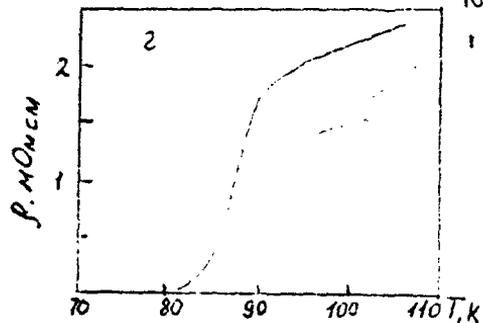
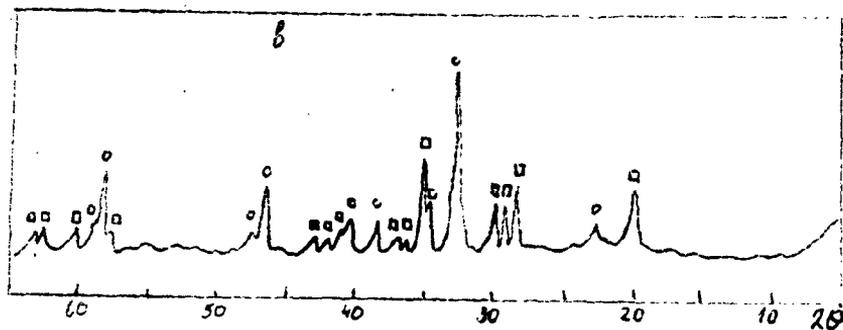
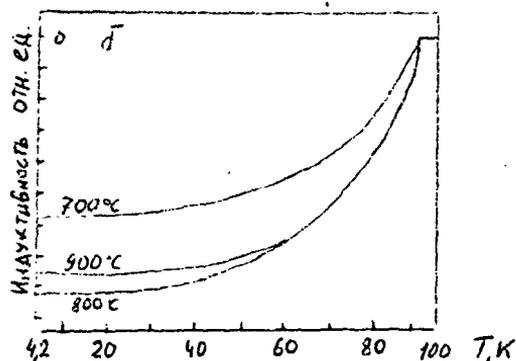
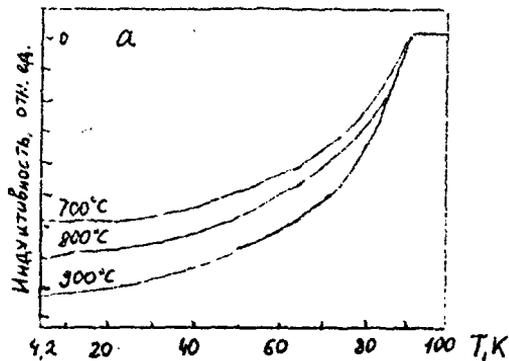


Рис.2. Температурная зависимость изменения индуктивности смесей ВТСП ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) и алюминатов $\text{S}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (а) и $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (б) при нагревании 30 мин. Дифрактограмма смеси $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{S}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (в) после нагревания 30 мин при 900°C : о - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; □ - $\text{S}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Зависимость электросопротивления пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложке монокристалла $\text{S}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ без защитного слоя (г)

Таблица 2

Кристаллографические характеристики подложек для ВТСП

№ пп	Химический состав монокристаллов	Кристаллическая структура			Коэффициент рассогласования		Примечание		
		Сингония	a, Å	b, Å	c, Å	c γ_{Ba, Ca, O_2} , %			
I.	$YBa_2Cu_3O_7$	орторомбич.	3,822	3,888	11,703		ВТСП		
2.	$SrTiO_3$	кубич.	3,905			a-a a-b	+2,2 +0,4	Известн. кристал. подложки для пленочных ВТСП	
3.	$\alpha-Al_2O_3$	ромбоэдр.	5,12			a-a $\sqrt{2}$ a-b $\sqrt{2}$	-5,3 -6,9		
4.	$YAlO_3$	ромбич.	5,180	5,330	7,375	a-a $\sqrt{2}$ b-b $\sqrt{2}$	-4,2 -3,1		
5.	$SrAl_2O_4$	моноклик.	10,57	17,72	9,44	a-2a $\sqrt{2}$ b-3b $\sqrt{2}$	-2,2 +7,4	Химич. стойкие кристаллич. подложки для ВТСП (наст. работа)	
6.	$SrAl_{12}O_{19}$	гексагон.	5,65		22,0	a-a $\sqrt{2}$ a-b $\sqrt{2}$	+4,5 +2,8		
7.	$CaAl_{12}O_{19}$	"	5,54		21,94	"	+2,5 +0,7		
8.	$BaMgAl_{10}O_{17}$	"	5,61		22,59	"	+3,8 +2,0		
9.	$LaMgAl_{11}O_{19}$	"	5,64		22,08	"	+4,3 +2,6		
10.	$SrLaAlO_4$	тетрагсн.	5,75		12,5	a-a a-b	-1,9 -3,5		Перспективные подложки на основе алюминатов и титанатов ВТСП
11.	$MgLa_3AlO_7$	"	3,841		20,41	a-a a-b	+0,5 -1,2		

метрического состава и выращиванием методом направленной кристаллизации в контролируемой атмосфере. Разработка внедрена на опытно-экспериментальном заводе МХИ Мосгорисполкома.

3. На основе разработанной методики на стандартных ростовых установках типа "Сапфир" впервые выращены объемные совершенные монокристаллы алюминатов РЗМ и ЦЗМ: $SrAl_2O_4$, $MAAl_2O_3$ ($M = Ca, Sr$), $MMgAl_2O_4$ ($M = Sr, Ba$), $LaMnAl_{11}O_{19}$, а также $LnAl_{11}O_{18}$ ($Ln = Y, La$), $LnMgAl_{11}O_{19}$ ($Ln = La, Ce$). Выращены монокристаллы, активированные переходными ($Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}$) и редкоземельными ($La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}$) металлами. Методами химического, ИК-спектроскопического, атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа установлено соответствие состава полученных монокристаллов стехиометрическому, а также концентрация примесных ионов. Показано, что РЗМ, в зависимости от типа координационного полиэдра ЦЗМ и РЗМ и атмосферы выращивания, могут входить в состав сложных алюминатов в различной степени окисления.

4. Изучены оптические, спектроскопические и люминесцентные характеристики монокристаллов $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $SrMgAl_2O_4$, $BaMgAl_2O_4$, $LaMgAl_{11}O_{19}$, $LaMnAl_{11}O_{19}$, а также кристаллов, активированных $La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{2+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}$. Определены перспективы использования их в качестве люминесцентных и лазерных материалов.

5. Проведен спектрально-люминесцентный анализ активированных кристаллов алюминатов ЦЗМ: $SrAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrMgAl_2O_4$, $BaMgAl_2O_4$ в зависимости от типа и симметрии координационных полиэдров активатора с использованием методов электронной и ИК-спектроскопии и люминесценции. Построена диаграмма энергетических уровней Eu^{2+} в алюминатах ЦЗМ, объяснившая особенности люминесцентных свойств активированных алюминатов раз-

личного типа. Создан макет люминесцентного экологически чистого индикатора радиосективного загрязнения для обучения персонала методам дезактивации.

6. На основании исследования характера химического взаимодействия кристаллов типа $SrAl_2O_4$, $SrAl_{12}O_{19}$, $CaAl_{12}O_{19}$ и $LaMgAl_{11}O_{19}$ с ВТСН при температуре 700-950 С методами РТА и измерения магнитной восприимчивости впервые синтезированы новый класс диэлектрических химически стойких подложек, обладающих малыми коэффициентами рассогласования кристаллографических параметров (по сравнению с ВТСН) и пригодных для создания эпитаксиальных пленочных ВТСН.

7. Выращены монокристаллы титанатов ГЗМ: $La_2Ti_2O_7$, $P_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$, являющиеся перспективными по своим структурным электрофизическим и кристаллохимическим характеристикам для использования в микроэлектронике и ВТСН.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Балин Д.В., Потемкин А.В., Кузнецов С.В., Кеворков А.М., Весталков А.В. Спектрально-люминесцентные свойства Eu^{3+} в алюминатах. Тез. докл. УИ Всесоюзного Феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Свердловск, 1985, т. I, с. 76
2. Кузнецов Н.Т., Красилов Ю.И., Кузнецов С.В., Балин Д.В., Мировиченко А.Ю. Системы $MO:Al_2O_3$. Структура и свойства соединений. Тез. докл. УИ Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу, Фрунзе, 4-6 окт. 1988 г., с. 106
3. Кузнецов С.В., Кузнецов В.Г., Красилов Ю.И., Крумина И.В., Мировиченко А.Ю. Структура и колебательные спектры монокристаллов сложных алюминатов. Тез. докл. XII Всесоюзного совещания "Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений". Минск, 20-22 сент., 1989 г., с. 68

4. Красилов Ю.И., Крумина И.В., Кузнецов Н.Т., Кузнецов С.В., Мирошниченко А.Ю. Получение монокристаллов гексаалюминатов редкоземельных металлов и их физико-химические свойства. Деп. в ВИНТИ СССР 14.05.90г., № 2583-В90
5. Бакин Д.В., Красилов Ю.И., Кузнецов Н.Т., Кузнецов С.В., Свиридов С.Д., Мирошниченко А.Ю. Получение и спектрально-люминесцентные свойства алюминатов щелочноземельных металлов, активированных двухвалентным европием. Деп. в ВИНТИ СССР 26.05.89 г., № 3495-В89
6. Кузнецов С.В., Кузнецов Н.Т., Красилов Ю.И., Мирошниченко А.Ю. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов алюминатов, активированные редкоземельными металлами различной степени окисления. Тез. докл. IX Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. г. Ленинград, 18-20 мая, 1990г., с.200
7. Кузнецов С.В., Кузнецов Н.Т., Красилов Ю.И., Захаров Н.А., Джуринский Б.Ф. Электронное строение редкоземельных титанатов с металлами в различной степени окисления. Тез. докл. IX Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Г. Ленинград, 18-20 мая 1990 г., с.201
8. Бакин Д.В., Кузнецов С.В., Кузнецов Н.Т., Красилов Ю.И., Крумина И.В., Мирошниченко А.Ю. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов алюминатов щелочноземельных металлов, активированных Eu^{2+} . Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1991, т.27, № 5, с. 1001-1005
9. Кузнецов С.В., Кузнецов Н.Т., Красилов Ю.И., Крумина И.В. Инфракрасные спектры монокристаллов алюминатов щелочноземельных металлов. Ж. Неорган. химии, 1991, т.36, вып. 2, с.451-455

10. Рационализаторское предложение «Применение кристаллофосфоров в качестве имитатора радиоактивных загрязнений поверхности техники для обучения студентов». Удостоверение на рац. предложение № 2—87 от 1 дек. 1987 г., выданное Московским институтом химического машиностроения.

11. Краснов Ю. И., Кузнецов Н. Т., Кузнецов С. В., Шукринов Ю. М., Ли Г. А., Грачева Н. В. Химически стойкие диэлектрические подложки на основе алюминатов для пленочных ВТСП. Ж. Физика низких температур. 1991, т. 41 (в печати).