## Синтез кристаллических фаз из жидкой фазы

### Методы синтеза из жидкой фазы:

	ИЗ РАСТВОРА	ИЗ РАСПЛАВА
	(Т <sub>крист</sub> ~ 20-100°С)	(Т <sub>крист</sub> > 100°С)
ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ		
- испарение одного из компонентов	+	+
- добавление компонента	+	
- сливание растворов компонентов	+	
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ		
- охлаждение	+	+
- нагревание	+	

Так как процесс кристаллизации в большинстве случаев лимитируется массопереносом, можно использовать фазовые диаграммы для выбора условий (квазиравновесные условия)

# Синтез из расплава (раствора в расплаве)

#### <u>Проблемы:</u>

- высокие температуры  $\Rightarrow$
- требования к материалам (аппаратуре)
- трудность проведения манипуляций
- не все методики применимы

#### Применение:

1) синтез конгруэнтно плавящихся соединений;

2) синтез кристаллических фаз с заданным отклонением от стехиометрии;

3) «низкотемпературный» синтез тугоплавких и разлагающихся при высоких температурах фаз;

4) получение кристаллов инконгруэнтно плавящихся соединений5) получение твердых веществ в стеклообразном состоянии

# Рост кристалла из расплава в однокомпонентной системе

#### ПРЕИМУЩЕСТВА

1) Рост кристаллов с довольно высокими скоростями, т.к. диффузия не лимитирует скорости кристаллизации.

2) Относительно высокая чистота, т.к. отсутствуют дополнительные компоненты.



# Метод Бриджмена-Стокбаргера

Граница кристалл-расплав перемещается перпендикулярно оси тигля за счет программируемого перемещения тигля в температурном градиенте печи



# Примеры кристаллов, выращенных по методу Бриджмена

Матернал	Фор- мула	Темпера- тура плавления, °С	Матернал тигля	Градиент	Скорость охлаждения (опускания тигля)	Атмосфера	Примечания
Бромнстое серебро	AgBr	434	Пирекс, кварц	10 °С/см и более	(1-5 мм/ч)	Cl <sub>2</sub> (промыв- ка HCl или HBr)	Указана степень ак- тивации и т. д. (кварц видимо, лучше пирек- са)
Аргон	Ar	-189,4	Стекло	5 °С/мм	(1мм/мин)	Ar	Поликристаллы диа- метром 4 мм
Золото	Au	960,5	Графит	~5°С/см	«Малая»	N <sub>2</sub>	Монокристаллы дли- ной до 8 мм
Медь	Си	1083,2	Графит	~12 °С/см	(От 5 до ~20 см/ч)	Вакуум	Кикучи-линии свиде- тельствуют о высоком совершенстве
Никель	Ni	1455	Рекристал- лизованная окись Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		(0,1—0,2мм/ч)	*	Без затравки (дру- гие варианты см. в [106], другие легко- плавкие вещества при- ведены в [107])
-Литий	Li	179	Сталь, не- ржавеющая сталь		2—30 °С/ч	Ar	
Флюорит	CaF <sub>2</sub>	1392	Ta, Fe или Ni	Не приведен	(10 мм/ч)	Вакуум	Специальная мето- дика удаления СаО

Недостаток:

невозможность выращивания кристаллов, значительно расширяющихся при кристаллизации, например, простых полупроводниковых кристаллов:  $\Delta V/V \sim 2-3\%$ .

## Метод Чохральского и аналогичные методы

Устраняет механическое влияние тигля на растущий кристалл. Широко применяется для выращивания полупроводниковых материалов. Возможность строгого контроля за условиями роста.



#### Контроль монокристалличности



Факторы, влияющие на кристаллизацию

### ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГРАДИЕНТ

СКОРОСТЬ ВЫТЯГИВАНИЯ (обычно от 10 мм/ч до 10-15 см/ч). Многокомпонентные системы: ~ 10 мкм/ч. Дендриты и дендритные ленты: ~ 1-10 см/мин

СКОРОСТЬ ВРАЩЕНИЯ (обычно от 1 до 100 оборотов/мин).

Для перемешивания и усреднения радиальной асимметрии теплового поля

# Потоки жидкости при перемешивании



# Распределение температуры при различных скоростях роста



## Кристаллы, полученные методом Чохральского и Киропулоса

Материал	Формула	Темпе- ратура плавле- ния, °С	Материал тигля	Скорость вытягивания	Направление роста	Атмосфе- ра	Примечание
-	1						
Германий	Ge	937			1.1.1	2 Carlos	См. текст
Кремний	Si	1412					» »
Цинк	Zn	419	Пирекс	1,2 см/мин	Различные	N <sub>2</sub>	Кристаллы 2,7 мм в диаметре, охлаждают- ся на воздухе
Арсенид галлия	GaAs	1240	Плавленый кварц		*	As	Избыточное давле- ние As
Хлорид калия	КСI	770	Рt или фарфор			Воздух	Метод Киропулоса; используется охлаж- даемая воздухом за- травка, погружаемая в расплав; выращивают- ся и другие щелочно- галоидные соединения
Вода	H <sub>2</sub> O	0	Стекло			»	Метод Киропулоса, диаметр 9 см, высота 6 см
Вольфрамат каль- ция	CaWO <sub>4</sub>	1535	Rh	0,5—2 см/ч	»	»	См. текст
Ниобат лития	LiNbO <sub>3</sub>	1260	Pt	0,5—2 см/ч	»	»	» »
Сапфир	$Al_2O_3$	2050	' Ir	0,5-2 см/ч	»	»	» »
Иттрий-алюми- ниевый гранат	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	~1900	Ir	0,5—2 см/ч	»	»	» »

#### Другие методы выращивания из расплава

ЗОННАЯ ПЛАВКА

Кристалл Лодочка Затравка ->Расплав AAA 444 -Нагреватель

#### БЕСТИГЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### Бесконтактный нагрев:

индукционный, электронно-лучевой, радиационный нагрев от нагревателей сопротивления, фокусирование источника лучистой энергии

#### 1. МЕТОД ПЛАВАЮЩЕЙ ЗОНЫ

 $\subset \mathcal{I}$ Кристалл Нагреватель Расплав Затравка

10

#### Кристаллы, полученные методами зонной плавки и плавающей зоны

Материал	Темпера- тура плавления, °С	Лодочка	Скорость движения зоны	Примечания
Германий	942	Плавленый кварц, покры- тый графитом	0,1—5 см/ч	
Германий	942	То же	∼0,1 см/ч	Отражате- ли и малая скорость ро- ста улучша- ют качество
Арсенид галлия	1240	Плавленый кварц или окись крем- ния, покры- тые пироли- тическим гра- фитом	1,25—5 см/ч	Плотность дислокаций ∼100 см <sup>-2</sup>
Вольфрам	3370	Медный ре- актор, охлаж- даемый во- дой, и плаваю- щая зона	0,2—4 см/мин	Электроду- говое и элек- тронно-луче- вое плавле- ние

1

#### Бестигельные методы

#### 2. Электронно-лучевое плавление



#### 3. Пламенное плавление (метод Вернейля)



#### Бестигельные методы

 Радиационный нагрев, плазменный нагрев, световой нагрев
 (модифицированные методы Вернейля)

# 5. Метод дифференциального вытягивания



# Энергия, обеспечивающая плавление Исходный материал

Затравка

Метод светового нагрева с дуговым источником света

## Некоторые кристаллы, выращенные методом Вернейля

#### и методом светового нагрева

Матернал	Формула	Темпера- тура плавления, °С	Примечания
Корунд, сапфир	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2040	В разных направле- ниях; луч-
Рубин	A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cr		ше всего под углом 60° к оси с Метод
Магний-алюминиевая шпинель	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2130	Вернейля То же
Муллит Шеелит Рутил	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 2SiO <sub>2</sub> CaWO <sub>4</sub> TiO <sub>2</sub>	1810 . 1530 1830	>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>
Окись циркония Окись иттрия Магнезиальная (несте-	$ZrO_2$ $Y_2O_3$ $MgFe_2O_4$	2700 2400 Выше 1200	» » » » Метол
хиометричная) шпи- нель Никелевый феррит	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Выше 1200	светового нагрева То же

#### Выращивание кристаллов из растворов в расплавах

1) Растворение исходных компонентов в подходящем растворителе (расплаве соли или металлическом флюсе).

2) Медленное охлаждение, как правило, спонтанная кристаллизация.

3) Удаление растворителя (флюса) декантацией или выщелачиванием растворителем, избирательно растворяющим флюс.

# Подбор расплава-растворителя (флюса)

### Требования:

 растворитель и растворённое вещество образуют простую эвтектическую систему (неограниченная растворимость в жидкой фазе, отсутствие соединений и твёрдых растворов);
 максимальная растворимость продукта (10-50%) протяженная линия ликвидуса, низкая Т эвтектики;
 Необходим заметный температурный коэффициент растворимости (~ 1 вес.%/10°);

4) минимальная растворимость в кристаллическом продукте;

- 5) отсутствие промежуточных соединений;
- 6) малая вязкость (<10 сантипуаз);
- 7) низкое давление насыщенного пара;
- 8) возможность селективной отмывки

## Дополнительные критерии выбора флюса

✓ «Подобное растворяется в подобном»: сходство в характере связей

 ✓Катионы растворителя и растворённого вещества совпадают или же их радиусы должны максимально различаться

✓Чем ближе значения Z/R катионов растворителя и вещества, тем выше растворимость (Z и R – окислительное число и радиус катиона)

✓Чем интенсивнее хим. взаимодействие между частицами растворителя и растворённого вещества тем выше растворимость

 ✓Катионы растворителя и растворённого вещества должны максимально различаться по поляризуемости и поляризующему действию («мягкие – жёсткие»).

#### НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ФЛЮСЫ:

PbO, PbF2, Bi2O3, KF, B2O3, Na2B4O7, Na3AIF6, хлориды, фториды, сульфаты, фосфаты карбонаты молибдаты, вольфраматы и ванадаты щелочных металлов

	При	меры испо	ользования растворителей
PbO	888	1310-800	MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> MeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub>
			MgSiO <sub>4</sub> PbTiO <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> CdNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> EuFcO <sub>3</sub>
$PbO-B_2O_3$	<600	1100-700	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PbTiO <sub>3</sub> LiFc <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Yb <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
PbF <sub>2</sub>	820	1290-800	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> FeBO <sub>3</sub> NiO MgO HfO <sub>2</sub> GdMn0 <sub>3</sub>
			$MeFe_2O_4 AI_2O_3 CoMn_2O_4$
PbO-PbF <sub>2</sub>	<700	1240-900	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Sm <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> LaAlO <sub>3</sub> MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
			$Sc_2O_3Yb_3Ga_5O_{12}$
PbO-PbF <sub>2</sub> -B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<600	1300-900	$Y_{3}Fe_{5}O_{12}, Y_{3}A1_{5}O_{12}$ . LaMn $O_{3}$ , FeBO <sub>3</sub> , PbAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	1260-950	$LaCrO_3 Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ , $MeFe_2O_4$
$Pb_3(PO_4)_a$	1020	1150-980	PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub> , MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , LaPO <sub>4</sub>
PbMoO <sub>4</sub>	1068	1200-1030	$MeFe_{2}O_{4} FeBO_{3} \alpha - Fe_{2}O_{3}, Be_{3}AI_{2}Si_{6}O_{18}$
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	820	1200-800	LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , BiTiO <sub>3</sub> , Bi <sub>12</sub> TiO <sub>20</sub>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<700	1100-650	MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeBO <sub>3</sub> , GaFeO <sub>3</sub> , GdA10 <sub>3</sub> , NiMnO <sub>4</sub>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub>		1300	$Cr_2O_3$ , ThO <sub>2</sub> , Bi <sub>3-2x</sub> Ca <sub>2x</sub> Fe <sub>5-x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>12</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LiF	842	1100-800	LiFePO <sub>4</sub> , BaF <sub>2</sub> , LiBaF <sub>3</sub> , LiFeO <sub>2</sub>
$Li_4V_2O_7$	575	1100-800	LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LiBO <sub>2</sub>	845	1100-800	aFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LiFeO <sub>2</sub> , LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>18</b>

Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	600	1000—550	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> TiO <sub>2</sub> Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> , Er <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , BeO
NaVO <sub>3</sub>	630	1100—600	$MeFe_{2}O_{4} YVO_{4} Na_{3}Sc_{2}V_{3}O_{12}$
NaF	995	1250—950	BaTiO <sub>3</sub> MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NaNbO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	698	1200—650	$Al_2O_3 SiO_2 \alpha$ - $Fe_2O_3 ZnCr_2O_4 Y_3Fe_5O_{12} NiWO_4 Na_xWO_3$
$Na_2W_2O_7$	730	1250—700	Ca(Sr,Ba)WO <sub>4</sub> , MnWO <sub>4</sub> MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> FeWO <sub>4</sub>
$Na_2B_4O_7$	741	1150-700	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BeO TiO <sub>2</sub> MgFeBO <sub>4</sub> YVO <sub>4</sub> , MeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	995	1250—950	$MeFe_2O_4 ThO_2 \alpha - Fe_2O_3$
Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	612	1100—550	$MeFe_2O_4 Sr_2MoO_4 ThSiO_4$
KF	856	1000—800	BaTiO <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , KNbO <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub> CuO CeAlO <sub>3</sub>
KPO <sub>3</sub>	790	1100—720	$MeFe_2O_4$ , $\alpha$ - $Fe_2O_3$
KBO <sub>2</sub>	950	1100—900	LaFeO <sub>3</sub> , CdTiO <sub>3</sub>
$K_2B_4O_7$	815	1000—750	$Cr_2O_3$ , $TiO_2$ , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	920	1150—800	$LaCr_3(BO_3)_4$ , TiO <sub>2</sub>
K <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	<550	1370—1100	$YA1_3(BO_3)_4 LaCr_3(BO_3)_4$
BaCl <sub>2</sub>	962	1250—900	BaTiO <sub>3</sub> BaWO <sub>4</sub> BaCoWO <sub>6</sub> BaPbO <sub>3</sub>
	0.1.0		

#### Рост кристаллов из растворов в расплаве

#### Иттрий-железистый гранат (ИЖГ) Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>





## Иттрий-железистый гранат (ИЖГ) Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

#### ВЫБОР ФЛЮСА:

- PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈12.6 недостатки: инконгруэнтное растворение, высокая вязкость раствора, летучесть PbO
   PbO+PbF<sub>2</sub>
- 3. BaO-0.6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

Конгруэнтное растворение!

#### 4. Оптимальный состав (добавки Са<sup>2+</sup> уменьшают число зародышей:

$$Y_2O_3 - 1694$$
 г  
 $Fe_2O_3 - 2397$  г  
CaO - 4 г  
PbO - 6021 г  
PbF\_2 - 4926 г  
B\_2O\_3 - 279 г

Иттрий-алюминиевый гранат, активированный неодимом Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd  $Y_2O_3 - 720$  г Al\_2O\_3 - 1220 г Nd\_2O\_3 - 253 г PbO - 3556 г PbF\_2 - 4346 г B\_2O\_3 - 279 г



#### Типичные кристаллы, выращенные из раствора в расплаве солей

Соединение	Формула	Растворитель	Метод	Условия	Примечания
Иттрий-же- лезистый гра- нат (ИЖГ)	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	РЪО	Медленное охлаждение	Установить равнове- сие при 1370 °С; охла- ждать со скоростью 1—5 °С/ч	Кристаллы размером до нескольких санти- метров; первым кри- сталлизуется магнето- плюмбит, Y можно за- менить другими ред- кими землями; см. разд. 3 и 4 о других методах
Титанат ба- рия	BaTiO₃	ΚF	Испарение и охлаж- дение	Установить равнове- сие при 1200 °С; охла- ждать со скоростью 20—40 °С/ч до ~850 °С, слить рас- плав; промыть H <sub>2</sub> O	Пересыщение ча- стично обусловлено ис- парением КГ; двойни- ки типа «бабочка»
Титанат ба- рия	BaTiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Вытягива- ние из расплава <sup>1</sup> )	ТіО <sub>2</sub> /ВаО > 1 в рас- плаве	Рост на затравках, наросший слой толщи- ной до нескольких см
Иттрий-алю- миниевый гра- нат (ИАГ)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	PbO—PbF2	Медленное охлаждение	Установить равнове- сие при 1150 °C; охла- ждать со скоростью 4—5 °C/ч до 750 °C	Кристаллы размером несколько см; см. гл. 5, разд. 4 о выращива- нии методом Чохраль- ского
Сапфир или окись галлия	$Al_2O_3$ $Ga_2O_3$	PbF <sub>2</sub>	То же	Установить равнове- сие при 1200 °C; охла- ждать до 900 °C со скоростью 3 °C/ч	Пластинки размером до 1 см; метод приме- ним для крайних чле- нов; приводит к обра-

# Новые сверхпроводники: ферропниктиды и феррохалькогениды

2006, Y. Kamihara *et al*, JACS 128, 10012, LaFePO, T<sub>c</sub>=5 K

2007, T. Watanabe *et al*, Inorg. Chem 46, 7719, LaNiPO,  $T_c=3$  K

2008, Y. Kamihara *et al*, JACS 130, 3297, **LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>**,T<sub>c</sub>=26 K

Группа проф.

H. Hosono, Tokio Institute of Technology

SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, T<sub>c</sub>=55 K La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeAsO, T<sub>c</sub>=25K SmFeAsO<sub>1-x</sub>, T<sub>c</sub>=55 K Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, T<sub>c</sub>=38 K Li<sub>x</sub>FeAs, T<sub>c</sub>=18 K Fe(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>0.82</sub>, T<sub>c</sub>=14 K Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FFeAs, T<sub>c</sub>=36 K FeSe<sub>0.82</sub>, Tc= 8 K (27 К при 1.48 GPa)



## Синтез сверхпроводников на основе FeAs в виде монокристаллов

LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>, T<sub>c</sub>=26-56 K (Ba,K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, T<sub>c</sub>=38 K

#### LiFeAs, T<sub>c</sub>=18 K







ZrCuSiAs, *P4/nmm*, a=4.0355 Å, c=8.7393 Å

ThCr2Si2, *I4/mmm*, a=3.9625, c=13.017

PbFCl, *P4/nmm*, a=3.7914, c=6.364 Å

Выращивание монокристаллов LnFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$ , x = 0.6-0.8 (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd)

Смесь прекурсора (LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>,) и флюса (NaCl/KCl) в мольном соотношении от 1:1 до 1:3 прессовывали в виде таблеток и нагревали до Т **1350-1450°C** в тигле из **BN** под давлением **30 кбар**. Монокристаллы отделяли от **NaCl/KCl** флюса промыванием водой.

**Изменяемые параметры:** температура отжига, давление, длительность отжига, скорость нагревания и охлаждения.

Монокристаллы в виде пластин с размерами 0.150-0.300 мм и температурой перехода Тс≈53 К. кристаллизацией из раствора в расплаве NaCl/KCl (30кбар, 1380 °C, 60-85 ч)



Проблемы: 1) С увеличением времени отжига содержание примесей, напр., FeAs, возрастает. 2) Высокая скорость нуклеации (зародышеобразования) препятствует образованию более крупных кристаллов правильной формы.

## Выращивание кристаллов 122 из жидкого олова



Sn – практически, единственный металл, заметно растворяющий Fe и не образующий прочных соединений.

## Выбор температуры декантации Sn-расплава





Схема печи для выращивания монокристаллов  $A_{1-x}K_xFe_2As_2$  (A=Ba, Sr) с использованием флюсов (как Sn, так и FeAs). Можно видеть, что крупные монокристаллы преимущественно растут на дне тигля.

## Микрофотографии монокристаллов $SrFe_2As_2$ и $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$



(a)  $SrFe_2As_2$  с полислоистой структурой, (б) отслоившийся монокристалл  $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_2As_2$ , (c) макроступени на (001) поверхности  $Ba_{0.72}K_{0.28}Fe_{2}As_{2}$  (d) то же с большим увеличением, (е) прерывание ступеней роста на поверхности SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, стрелки показывают блокирование ступеней роста частицами примеси Sn, (f) включения Sn, протяженные в плоскости (001) из кристалла SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Вставка - увеличенная часть этого же кристалла. Кристаллы были выращены из расплава в жидком олове

#### монокристаллы LiFeAs



Размеры: (0.3-2)× (0.3-2)×(0.01-0.08) мм3

Анализ 8 кристаллов: Fe/As = 1.08±0.03, Sn/As = 0.015±0.08 Выращивание монокристаллов 122 (AE<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, AE=Sr, Ba, A=K, Rb, Cs) методом "self flux"



Предполагаемый квазибинарный разрез BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-FeAs

# Выращивание монокристаллов 111 (AFeAs, A=Li, Na) методом self flux



Сечение фазовой диаграммы системы Li-Fe-As при 800°С. Черными кружками показаны однофазные области, закрашенными на половину – двухфазные, белыми – трехфазные: a) LiFeAs + Li<sub>3</sub>As+LiAs, b) LiFeAs + FeAs -+ LiAs, c) LiFeAs + FeAs + Fe<sub>2</sub>As, d) LiFeAs + Fe<sub>2</sub>As + Fe, e) LiFeAs + Li<sub>3</sub>As + Fe.

## Фазовая диаграмма системы Li-Fe-As при 800°C



35

# Монокристалл LiFeAs, полученный кристаллизацией из расплава Li:Fe:As=2:1:2 (метод self-flux)

