

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ
 $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$

© 2009 г. Л. А. Пьянкова, Ю. О. Пунин, В. Д. Франке, А. Г. Штукенберг, А. С. Бахвалов*

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: lyuba_pyan@mail.ru

* ЗАО “Научные Приборы”, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 07.02.2008 г.

Рассматривается связь влияния примеси на рост и морфологию кристаллов с внутренними напряжениями и аномальным двупреломлением, появляющимися при захвате примеси растущим кристаллом. Экспериментально изучены модельная система $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ и образующиеся в ней гетероструктурные кристаллы $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$. Обнаружено, что до 6.63 мас. %, примеси Mn^{2+} интенсивно захватывается растущими кристаллами NH_4Cl при коэффициенте захвата примеси лишь немногим меньше единицы. Воздействие примеси марганца стабилизирует полногранный рост кристаллов NH_4Cl ромбо-додекаэдрического габитуса в водных растворах, и кубического габитуса – в водно-формамидных растворах. Захват примеси марганца кристаллами хлористого аммония вызывает в них высокие внутренние напряжения (до 4 ГПа), проявляющиеся в виде аномального двупреломления и приводящие к расщеплению, двойникованию и растрескиванию кристаллов NH_4Cl .

PACS: 61.72.-y +61.72.sd

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы NH_4Cl интересны появлением пьезооптических свойств вблизи точки фазового перехода (245 К) [1] и электропроводностью галогенидов аммония при давлениях до 50 ГПа [2]. Допирование кристаллов NH_4Cl двухвалентными металлами и способы вхождения этих примесей в структуру хлорида аммония являются предметом интенсивных исследований [3–6]. При этом обнаружено, что при высоких концентрациях примесей в растворах их захват кристаллами NH_4Cl происходит по способу двумерного (аномально-го) изоморфизма [7–9].

Согласно ранее проведенным работам, двумерно-изоморфный захват примеси двухвалентной меди кристаллами хлористого аммония вызывает в них аномальное двупреломление и высокие внутренние напряжения [8, 9]. Если для систем с истинным изоморфизмом закономерности образования оптических аномалий в кристаллах изучены достаточно хорошо [10], то для систем с двумерно-изоморфными примесями эти закономерности пока выяснены совершенно недостаточно.

Целью данной работы стало исследование влияния примеси двухвалентного марганца на рост, морфологию и оптические свойства кристаллов NH_4Cl . Изучалась кристаллизация $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ из водных и водно-формамидных растворов для сопоставления с ранее изученной

системой $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$, а также для оценки поведения примеси в разных средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы NH_4Cl выращивались в присутствии примеси MnCl_2 из водных и водно-формамидных растворов в чашках Петри методом снижения температуры в диапазоне переохлаждений 2–10°C. Концентрация примеси MnCl_2 в растворе варьировалась в интервале 0–69.97 г на 100 г растворителя. Массовое отношение вода–формамид в водно-формамидных смесях составило $\text{H}_2\text{O}:\text{CONH}_3 = 1:1$.

Концентрация марганца в кристаллах NH_4Cl определялась методом рентгено-флуоресцентного спектрального анализа (РФС) на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе РЕАН-404 (производство ЗАО “Научные приборы”) (Rh-излучение, программа обработки ЕХАСТ, толщина насыщенного слоя более 5 мм, размер частиц менее 10 мкм).

Параметры элементарной ячейки и фазовый состав кристаллов определялись методом порошковой дифрактометрии на настольном дифрактометре Дифрей (ЗАО “Научные приборы”) (позиционно-чувствительный детектор ИКД, Cu-острофокусная трубка БСВ-30, угловой диапазон 2θ 20°–70°, программный комплекс Дифракт) и на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-анод, графитовый монохроматор, $U = 35$ кВ, $I = 20$ мА, реги-

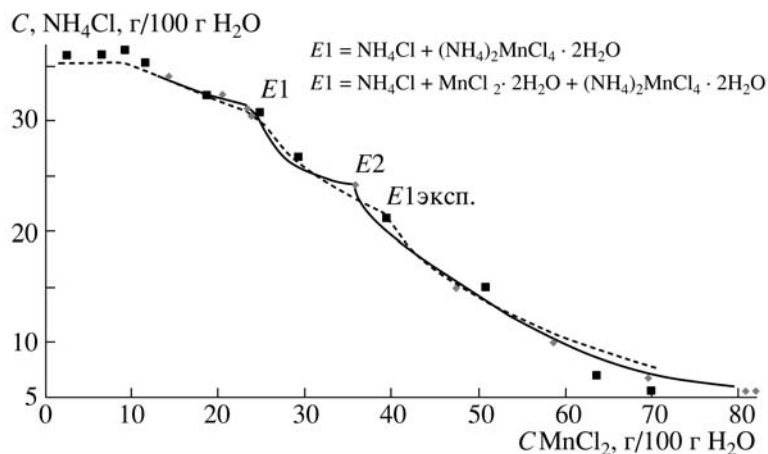


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Обозначения: кружки – данные [12], квадраты – экспериментальные данные.

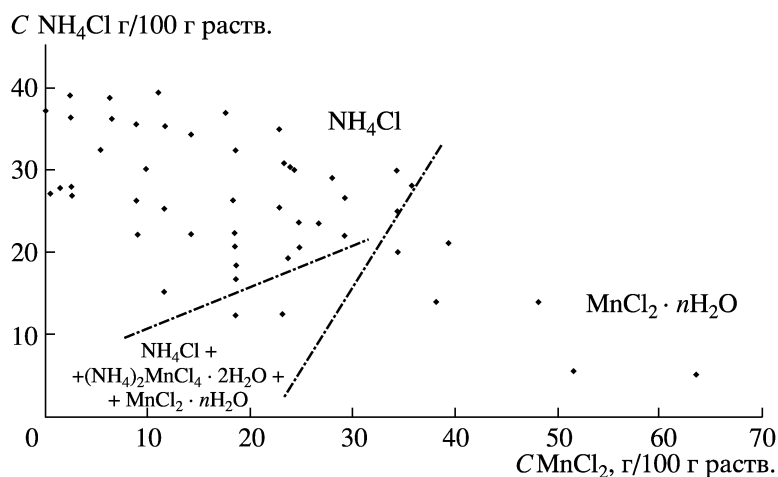


Рис. 2. Поля кристаллизации в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$.

страция производилась самописцем при непрерывном режиме съемки, программный комплекс PDWin).

Оптические исследования полученных кристаллов проводились на поляризационном микроскопе, с использованием двухкоординатного микрометрического столика, двупреломление определялось методом компенсации по известной методике [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазообразование в исследуемой системе. На рис. 1 показаны литературные [12] и экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ для температуры насыщения 25°C . Как видно из графика, экспериментальные данные отличаются от литературных – точка пер-

вой эвтонике E1 существенно сдвинута в сторону больших содержаний хлорида марганца.

Если для тройной системы в литературе имеются некоторые данные о растворимости, то для четверной системы со смешанным растворителем “вода–формамид” данные отсутствуют.

На рис. 2 показаны поля кристаллизации в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ при комнатной температуре (20°C). Для максимального пересыщения отсутствует поле кристаллизации двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выявлена точка двойной эвтонике нашатырь–хлорид марганца. С уменьшением пересыщения появляется поле совместной кристаллизации трех фаз – NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (?), ограниченное на графике пунктирными линиями.

Рентгенографически установлено, что образующийся в данной четверной системе хлорид мар-

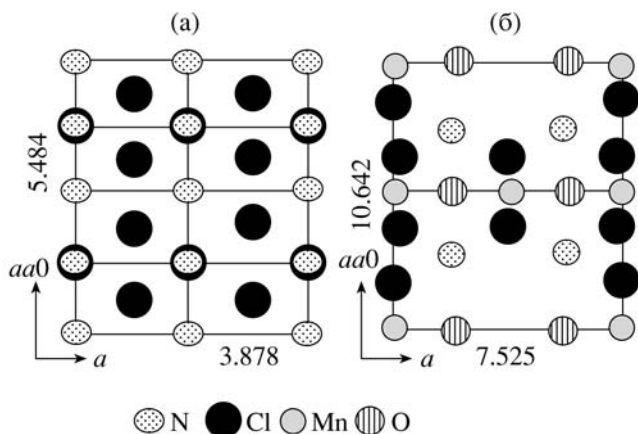


Рис. 3. Двумерное структурное подобие фаз NH_4Cl (110) (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (110) (б).

ганца по набору рефлексов близок к двухводному, но отличается и от двух-, и от четырехводного кристаллогидратов. Поскольку он не идентифицируется ни в одной базе данных, мы предполагаем, что имеет место кристаллизация водного хлорида марганца с составом, отличным от приводимых в справочниках.

Растворимость NH_4Cl в водно-формаимидной системе понижена относительно водной системы в среднем на 5.26 мас. %.

Морфология кристаллов NH_4Cl в присутствии MnCl_2 и CONH_3 . Известно, что теоретическая форма кристаллов NH_4Cl – ромбододекаэдр [13], но из чистых водных растворов эти кристаллы растут в виде сильно разветвленных скелетов с направлением ветвей [100]. В отличие от примеси меди, которая приводит лишь к частичному подавлению скелетообразования [7], введение в систему примеси марганца полностью устраняет скелетный рост. Уже при такой небольшой концентрации примеси MnCl_2 в солевой массе водного раствора как 2.88 мас. % $\text{Mn}/(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MnCl}_2)$, стабилизируется полногранный рост кристаллов NH_4Cl ромбо-додэкаэдрического габитуса. Между кристаллическими структурами NH_4Cl ($Pm\bar{3}m$) и $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($I4/mmm$) наблюдается хорошее соответствие в плоскости срастания (110) (рис. 3), что, по-видимому, обуславливает эпитаксиальную адсорбцию двойной соли на гранях ромбододекаэдра NH_4Cl и торможение роста этих граней.

Воздействие формамида, как известно [8], стабилизирует полногранный рост кристаллов NH_4Cl кубического габитуса. Кристаллы NH_4Cl , выращенные из водно-формаимидных растворов с примесью марганца, также имеют кубический габитус. Таким образом, в четверной системе адсорбционное действие формамида превалирует, а

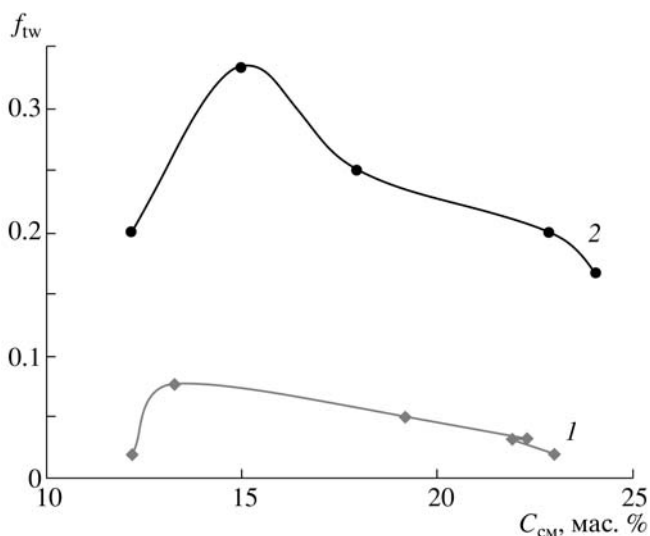


Рис. 4. Доля двойников (f_{tw}) в кристаллизате в зависимости от концентрации примеси Mn^{2+} в солевой массе раствора C_{cm} в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$: пересыщение по NH_4Cl $\Delta C_1 < \Delta C_2$; 1 – система с низким пересыщением NH_4Cl , 2 – с более высоким.

Mn^{2+} , скорее всего, адсорбируется на поверхности, на которой уже адсорбирован формаимид.

Двойники. При определенной пороговой концентрации примеси Mn^{2+} в водно-формаимидном растворе ($>12\%$ Mn^{2+} в солевой массе) наряду с монокристаллами образуются двойники NH_4Cl по (111), по форме похожие на шпинелевые. Размеры двойников сопоставимы с размерами монокристаллов, а их процентное содержание проходит через максимум вблизи пороговой концентрации, несколько уменьшаясь с дальнейшим увеличением концентрации примеси MnCl_2 в растворе. С увеличением пересыщения раствора доля двойников возрастает на порядок (рис. 4). Для водной системы (как и для исследованной ранее системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CONH}_3$ [2]) двойники NH_4Cl не наблюдались.

Захват примеси марганца кристаллами NH_4Cl .

Не являясь истинно изоморфной, примесь Mn^{2+} тем не менее интенсивно захватывается растущими кристаллами NH_4Cl . Количественный анализ содержания примеси Mn^{2+} в кристаллах методом РФСА (рис. 5) показал монотонное увеличение концентрации примеси в кристалле ($C_{кр}$) (до 6.63 мас. %) с ростом ее концентрации в солевой массе водного раствора ($C_{см}$) до 20.67 мас. % $\text{Mn}/(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MnCl}_2)$. Отсутствие формамида ограничивает захват примеси Mn^{2+} кристаллами до 3 мас. %, вследствие кристаллизации другой фазы (двойной соли) при дальнейшем увеличении содержания Mn^{2+} в растворе. В водно-формаимидной

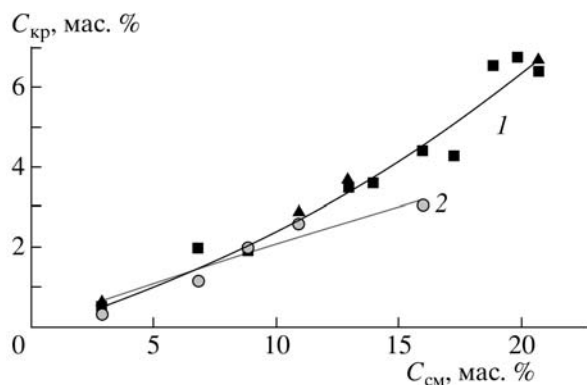


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов марганца Mn^{2+} в кристаллах $C_{кр}$ от содержания Mn^{2+} в солевой массе раствора $C_{см}$: 1 – водно-формамидная система (квадраты), 2 – водная система (кружки).

системе при повышенных содержаниях примеси Mn^{2+} ее захват кристаллами NH_4Cl происходит более активно, чем в водной системе. Коэффициент захвата примеси кристаллом $K = C_{кр}/C_{см}$ в водной системе практически постоянен и равен 0.25, а в водно-формамидной системе с увеличением концентрации примеси в солевой массе раствора K постепенно возрастает от 0.25 до 0.35.

Хотя значения коэффициента захвата марганца кристаллами NH_4Cl и меньше единицы, они, конечно, слишком велики для неизоморфной примеси, равно как и абсолютные содержания марганца в кристаллах, достигающие почти 7 мас. %. Это указывает на образование аномально-смешанных кристаллов [10] в изучаемой системе, т.е. на наличие двумерного изоморфизма и синтаксии [8, 9]. В пользу этого свидетельствует и двумерное подобие образующихся в системе фаз, а также наблюдающаяся тенденция к падению захвата примеси с увеличением переохлаждения, а следовательно, и скорости роста, что характерно для адсорбционного механизма сокристаллизации. Однако рентгеновские исследования методом монокристаллической дифрактометрии (дифрактометр Дифрей, Co (Cu) – анод, капиллярная оптика, позиционно-чувствительный детектор, θ – 2θ сканирование с пошаговым вращением вокруг нормали к плоскости образца) пока не обнаружили ориентированного вхождения примесных фаз в кристаллы хлорида аммония на микроуровне, как это имеет место для системы NH_4Cl – $CuCl_2$ – H_2O – $CONH_3$ [8].

Оптические аномалии и внутренние напряжения в допированных кристаллах $NH_4Cl:Mn^{2+}$. Вхождение Mn^{2+} в кристаллы NH_4Cl приводит к возникновению в них сильного аномального двупреломления, распределение которого подчиняется зонально-секториальному строению кристаллов.

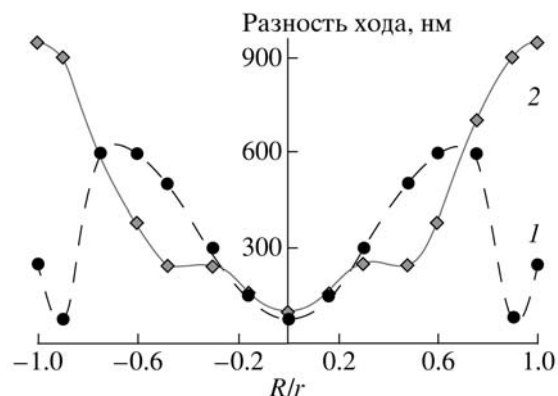


Рис. 6. Два типа распределения разности хода в кристаллах $NH_4Cl:Mn^{2+}$: 1 – кристаллы, выращенные при низких концентрациях примеси марганца (до 12.93% Mn^{2+} в солевой массе), 2 – при более высоких концентрациях примеси (эпюры построены по осевому направлению через центр кристалла).

Аномальное двупреломление может быть объяснено либо упругими деформациями, возникающими за счет искажения метрики решетки NH_4Cl при когерентном срастании ориентированной примеси с основным кристаллом, либо за счет собственного высокого двупреломления ориентированных вростков. Поскольку собственное двупреломление двойной соли меньше наблюдаемого, а кристаллы $NH_4Cl:Mn^{2+}$ обладают высокой концентрацией автодеформационных дефектов, то аномальное двупреломление в кристаллах NH_4Cl , скорее всего, связано именно с упругими деформациями. Выявлены две схемы распределения двупреломления по кристаллу (рис. 6). Кристаллы, выращенные из водно-формамидных растворов с концентрацией примеси до 12.93% Mn^{2+} в солевой массе, отличаются от кристаллов, выращенных с большей концентрацией примеси марганца, наличием нейтральной зоны по краю кристалла (рис. 6), причем это наблюдается для водной и водно-формамидной системы и для разных пересыщений. Нейтральная зона возникает за счет смены знака напряжения в краевой части кристалла, от растяжения к сжатию, причем положение плоскости оптических осей изменяется на 90° .

Изучено распределение двупреломления Δl по кристаллу путем поточечного его определения по квадратной сетке (до 200 точек на кристалл). По этим данным в каждой точке рассчитывались значения разности квазиглавных напряжений (равной максимальным скалывающим напряжениям в исследуемом сечении) по формуле

$$\sigma(1) - \sigma(2) = 2\tau_{\max} = 2\Delta n/n_0^3(\pi_{11} - \pi_{12}), \quad (1)$$

где $n_0 = 1.639$ – показатель преломления NH_4Cl , а π_{11} и π_{12} – компоненты тензора пьезооптических

коэффициентов [13]. Пьезооптические коэффициенты получали пересчетом компонентов тензора упругооптических коэффициентов p_{ij} : $\pi_{ij} = p_{ik}s_{kj}$, $i, j, k = 1, 2, \dots, 6$, где $\hat{s} = \hat{c}^{-1}$, \hat{c} и \hat{s} – тензоры упругой жесткости и упругой податливости соответственно. Для NH_4Cl $c_{11} = 38.1$ ГПа, $c_{12} = 9.37$ ГПа, $c_{44} = 8.63$ ГПа, $p_{11} = 14.49 \times 10^{-2}$, $p_{12} = 23.97 \times 10^{-2}$, $p_{44} = 2.47 \times 10^{-2}$ [13]. Таким образом, рассчитанная разность $\pi_{11} - \pi_{12}$ составила 3.3×10^{-12} . Далее строились карты распределения скальвающих напряжений по сечению (100) кристаллов. Изолинии скальвающих напряжений для кристаллов, выращенных при разных содержаниях примеси марганца в водно-формамидном и водном растворах, показаны на рис. 7 и 8 соответственно.

Кристаллы, выращенные при одинаковой концентрации примеси, но из разных растворителей, имеют близкие значения максимальных напряжений. По средним значениям для водно-формамидных кристаллов напряжения несколько выше. Близость значений сохраняется с увеличением концентрации примеси в обеих системах.

При возрастании концентрации Mn^{2+} в водной системе до 10.87 мас. % напряжения увеличиваются до 0.8 ГПа. При увеличении содержания Mn^{2+} в водно-формамидной системе до 24.03 мас. % дву-преломление возрастает в среднем до 0.035, что соответствует напряжению 2 ГПа (рис. 9). Появление в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ аномального дву-преломления и высоких внутренних напряжений свидетельствует о возможном неоднородном вхождении аномально-изоморфной примеси Mn^{2+} в кристаллы.

Развитие высоких внутренних напряжений приводит к растрескиванию кристаллов NH_4Cl , при превышении ими некоторого размера. Обнаружено, что с увеличением концентрации примеси Mn^{2+} размеры бездефектных кристаллов (без трещин) монотонно уменьшаются вслед за возрастанием внутренних напряжений (рис. 10). При этом размеры бездефектных кристаллов увеличиваются при переходе от водной к водно-формамидной системе, и для последней растут с увеличением пересыщения. Влияние концентрации примеси Mn^{2+} на уровень внутренних напряжений наиболее отчетливо проявлено именно для бездефектных кристаллов NH_4Cl , поскольку растрескивание кристаллов частично снимает напряжения в них (рис. 10).

Оценен предел прочности кристаллов на растяжение по известному соотношению: $\sigma_{\text{раст}} = 0.001E$, где $E \approx c_{11}$ – модуль Юнга [10]. Отсюда $\sigma_{\text{раст}} = 40$ МПа. Это на два порядка меньше наблюдаемого предела прочности, но, учитывая грубость приведенной оценки, соответствие неплохое.

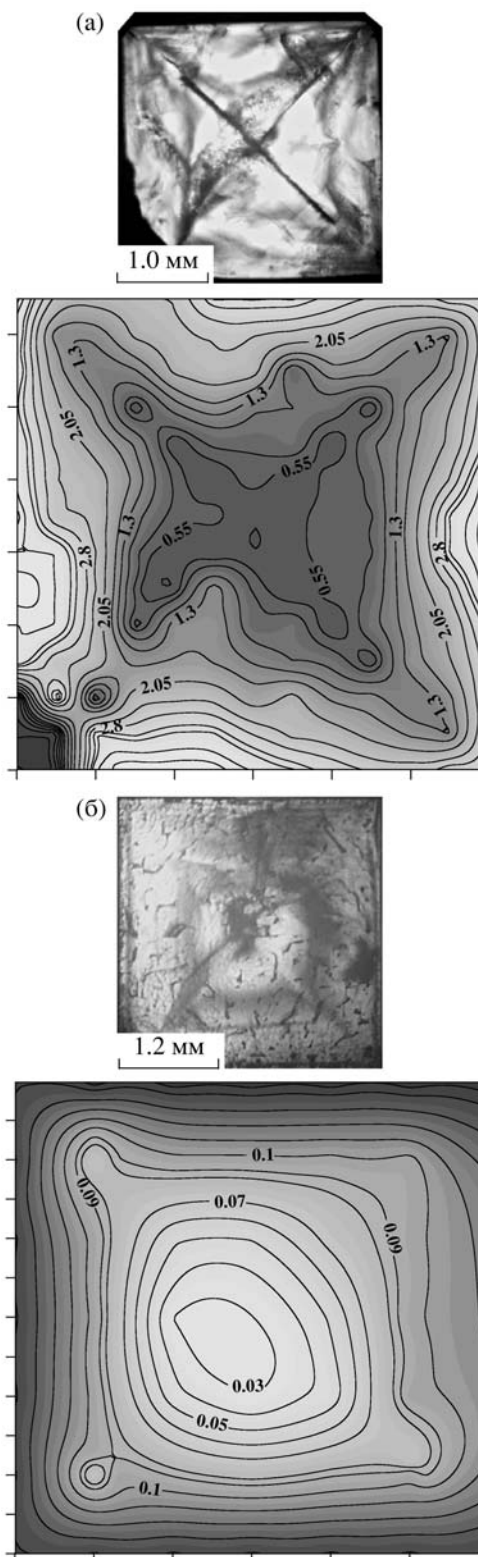


Рис. 7. Распределение напряжений в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, выращенных из водно-формамидного раствора: а – $C_{\text{Mn}} = 17.23\%$ Mn, 182 точки на кристалл $1.33 \times 1.35 \times 1.2$ мм ($\sigma_{\text{max}} = 3.79$ ГПа, $\sigma_{\text{min}} = 0.40$ ГПа, $\sigma_{\text{ср}} = 1.93$ ГПа); б – $C_{\text{Mn}} = 2.881\%$ Mn, 60 точек на кристалл $3.97 \times 4.0 \times 2.04$ мм ($\sigma_{\text{max}} = 0.15$ ГПа, $\sigma_{\text{min}} = 0.03$ ГПа, $\sigma_{\text{ср}} = 0.10$ ГПа) (цифры на изолиниях обозначают величины напряжений в ГПа).

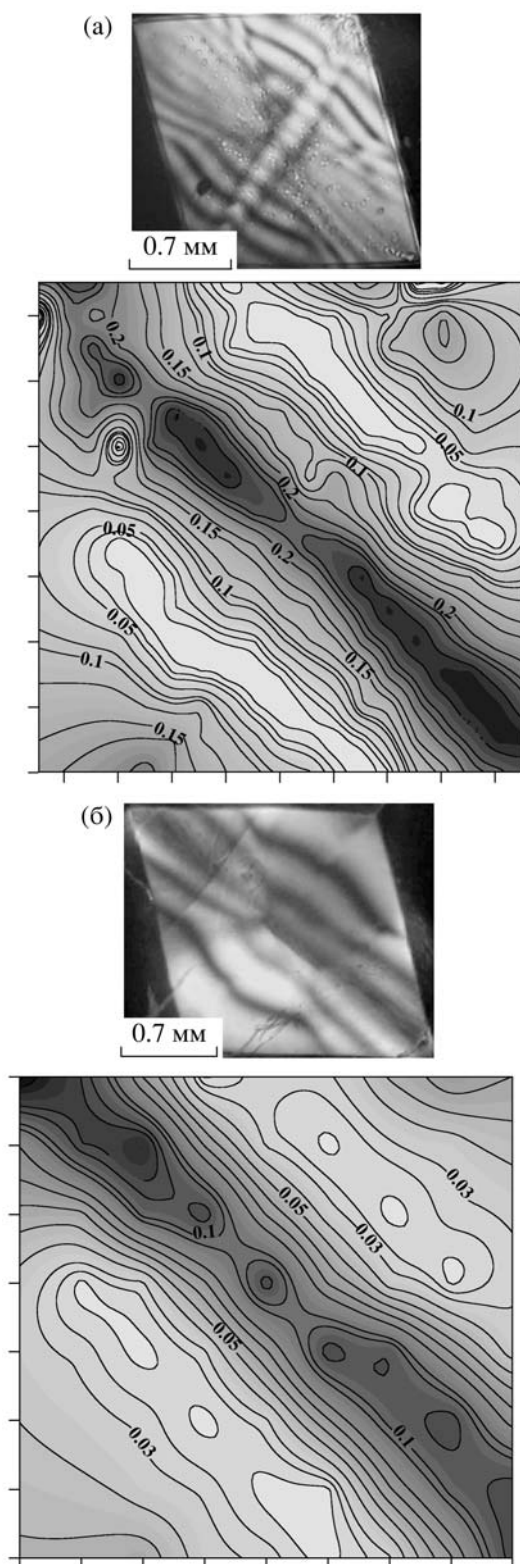


Рис. 8. Распределение напряжений в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, выращенных из водного раствора: а – $C_{\text{CM}} = 8.79\% \text{ Mn}$, 260 точек на кристалл $2.36 \times 2.21 \times 2.30 \text{ мм}$ ($\sigma_{\text{max}} = 0.27 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{min}} = 0.02 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{cp}} = 0.14 \text{ ГПа}$), б – $C_{\text{CM}} = 2.881\%$, 76 точек на кристалл $2.97 \times 2.43 \times 2.64 \text{ мм}$ ($\sigma_{\text{max}} = 0.14 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{min}} = 0.02 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{cp}} = 0.06 \text{ ГПа}$).

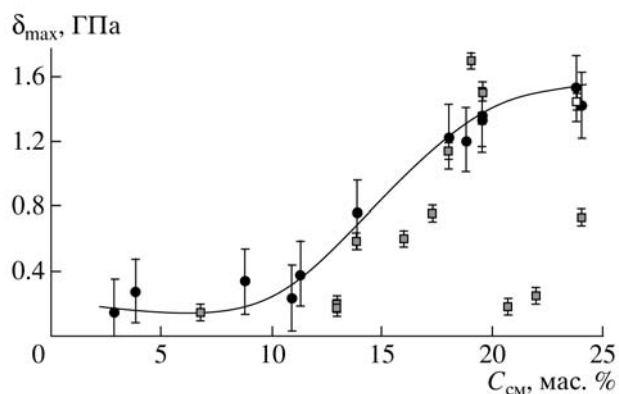


Рис. 9. Зависимость максимальных напряжений в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ без трещин (кружки) и с трещинами (квадраты) от концентрации примеси Mn^{2+} для водно-формамидной системы.

Помимо трещин хрупкого разрушения, захват Mn^{2+} кристаллами NH_4Cl приводит к пластическим автодеформациям – расщеплению, а также к интенсивному двойникованию по шпинелевому закону, о котором говорилось выше.

Порошковая дифрактометрия с целью определения метрики решетки допированных кристаллов NH_4Cl использовалась для кристаллов, выращенных из растворов с широким диапазоном содержания Mn^{2+} в солевой массе. Установлено, что параметр a элементарной ячейки NH_4Cl возрастает на 0.006 \AA с увеличением концентрации примеси Mn^{2+} в солевой массе раствора до 15.92 мас. \% (рис. 11), что свидетельствует о деформации решетки NH_4Cl примесью марганца.

Монокристаллическая дифрактометрия $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ (отражение от грани (100)) не выявила дополнительных пиков на рентгенограмме. Это может быть связано с отсутствием неориентированных ростков, недостаточной концентрацией ориентированных ростков, или не вполне параллельным срастанием ориентированных ростков и матричного кристалла. Таким образом, пока нельзя с определенностью утверждать, что примесь Mn^{2+} образует в кристаллах NH_4Cl синтаксические ростки самостоятельной фазы. Однако это не противоречит возможности двумерно-изоморфного (на уровне элементарной ячейки) ориентированного вхождения соединений марганца в структуру NH_4Cl .

Представляет интерес сравнить полученные результаты с предыдущими исследованиями вхождения примеси Cu^{2+} в кристаллы NH_4Cl [8, 9]. Согласно этим работам, захват кристаллами NH_4Cl примеси двухвалентной меди происходит по способу двумерного изоморфизма и синтаксии с образованием гетерофазных кристаллов. Как видно из таблицы, поведение примеси Mn^{2+} су-

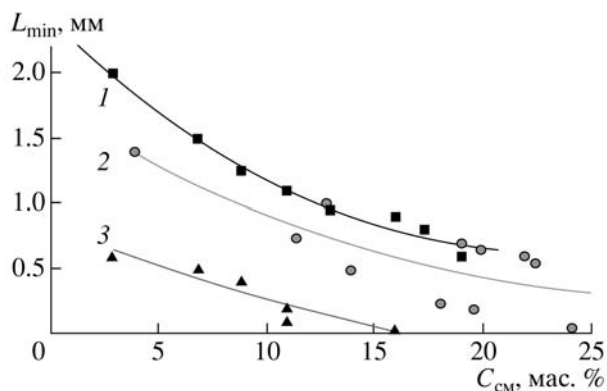


Рис. 10. Зависимость размера бездефектных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ от концентрации примеси Mn^{2+} (1 и 2 – водно-формамидные системы, $\Delta C_1 > \Delta C_2$; 3 – водная система).

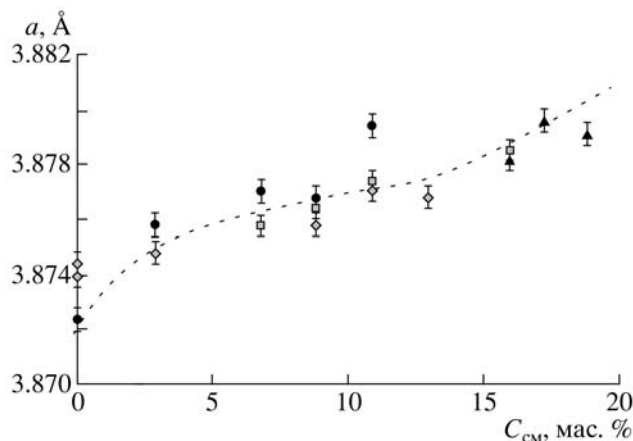


Рис. 11. Изменение параметра ячейки NH_4Cl с увеличением концентрации примеси Mn^{2+} в растворе (ромбы, квадраты и треугольники – разные способы приготовления образца, водно-формамидная система; кружки – водная система).

щественно отличается от примеси Cu^{2+} . Главное отличие заключается в значительно более высоких внутренних напряжениях и более интенсивных автодеформациях в кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ по сравнению с кристаллами $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Cu}^{2+}$ при сопоставимом количестве захваченной примеси.

Полученные данные не противоречат предположению об адсорбционном механизме захвата примеси Mn^{2+} кристаллами NH_4Cl , однако не дают четких доказательств наличия синтаксии в данной системе. Для выяснения этого вопроса требуются дополнительные исследования.

ВЫВОДЫ

Воздействие примеси марганца стабилизирует полногранный рост кристаллов NH_4Cl ромбо-додекаэдрического габитуса в водных растворах. Введение формамида в систему преобразует габитус кристаллов в кубический, что свидетельствует о более интенсивной адсорбции формамида на кристаллах NH_4Cl .

Не являясь истинно изоморфной, примесь Mn^{2+} тем не менее интенсивно захватывается растущими кристаллами NH_4Cl (до 6.63 мас. %) с коэффициентом захвата до 0.35. Такое большое значение коэффициента захвата примеси и высокое

Сравнительная характеристика объектов исследования для водно-формамидных систем

Изменяющийся параметр	$\text{NH}_4\text{Cl} : \text{Cu}^{2+}$ [2]	$\text{NH}_4\text{Cl} : \text{Mn}^{2+}$
Понижение растворимости*, %	23.9	19.3
Смещение точки эвтоники**, %	50	10
Относительные скорости кристаллизации	$V_{\text{Cu}}/V_{\text{Mn}} = 1/2$	
Максимальное содержание примеси в кристалле, мас. %	7	6.63
Коэффициент вхождения примеси, K	$K > 1, C_{\text{cm}} = 0-2.6 \text{ мас. \%}$ $K < 1, C_{\text{cm}} = 2.6-7 \text{ мас. \%}$	$K < 0.25, C_{\text{cm}} = 2.9-15.9 \text{ мас. \%}$ $K \approx 0.35, C_{\text{cm}} = 16-20.7 \text{ мас. \%}$
Изменение п.э.я.***, Å	+0.008	+0.006
Пики другой фазы (монокристалльная съемка)	$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	не обнаружено
Напряжения, ГПа	до 0.006	до 4
Автодеформационные дефекты	аномальное двупреломление, блочность	аномальное двупреломление, трещины, двойникование, расщепление

* Относительно системы без примесей.
 ** Относительно водной системы.
 *** Относительно чистого NH_4Cl , при добавлении в систему примеси меди и марганца до 9 и 23 мас. % соответственно.

содержание неструктурной примеси в кристалле характерно для двумерно-изоморфного адсорбционного механизма захвата.

Захват примеси двухвалентного марганца кристаллами хлористого аммония вызывает в них аномальное двупреломление (до 0.035) и высокие внутренние напряжения, что свидетельствует о возможном неоднородном вхождении примеси Mn^{2+} в кристаллы.

Развитие высоких внутренних напряжений (до 4 ГПа) приводит к двойникованию, расщеплению и растрескиванию кристаллов NH_4Cl , т.е. к высокой интенсивности автодеформаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohler E., Pitka R. // Solid State Communications. V. 14. Is. 8. 1974. P. 791.
2. Тихомирова Г.В. // Автореферат. Электропроводность галогенидов аммония и фуллерена при высоких давлениях. Дис. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2005. С. 22.
3. Rambabu B., Ramasastry C., Chowdari B.V.R. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1984. V. 1. № 2–3. P. 462.
4. Gibb T.C., Greenwood N.N., Sastry M.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 1896.
5. Mauro E. Di, Mara Domiciano S. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. № 11. P. 1849.
6. Misra S.K., Andronenko S.I., Rinaldi G. et al. // J. Magnetic Resonance. 2003. V. 160. № 2. P. 131.
7. Steinike U. // Kristallung. Technik. 1971. В. 6. № 1. S. 7.
8. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Платонова Н.В. // Вестн. СПбГУ. 2003. Т. 7. № 2. С. 16.
9. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 365.
10. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О. // Оптические аномалии в кристаллах. Санкт-Петербург: Наука, 2004. С. 280.
11. Татарский В.Н. // Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. Москва: Недра, 1965. С. 306.
12. Справочник по растворимости. Москва: АН СССР. Т. 3. Кн. 2. 1962. 379 с.
13. Narasimhamurty T.S. // Acta Cryst. 1954. V. 14. P. 1176.