

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ
И МЕТОДЫ ИХ
ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И
КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ



Министерство природных ресурсов РФ
Всероссийский научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Труды

Том XV

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ



Александров
1998

Редакционная коллегия:

Б. А. Дороговин (отв. редактор),
Е. В. Полянский (зам. отв. редактора),
Ю. А. Белякова (отв. секретарь),
А. Б. Дубовский, В. А. Лаптев, А. А. Марьин,
С. А. Смирнова, Ю. А. Шатнов,
П. П. Шванский, Е. Г. Яроцкая



УДК 548.5;534.22

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА, ВЫРАЩЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

И. М. Филиппов, Е. В. Кортунова, В. И. Лютин

Исследованы акустические и электрические свойства кристаллов ZnO, выращенных в гидротермальных условиях. Приведены результаты влияния на свойства цинкита температурных воздействий.

Монокристаллы окиси цинка обладают одновременно пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами. Высокий коэффициент электромеханической связи и отсутствие фазовых переходов до температур более 1000°C определяет область использования кристаллов в качестве активных нелинейных акустоэлектронных устройств, основанных на концентрационной нелинейности полупроводников, акустоэлектронных преобразователей, способных работать в условиях радиационного облучения и высоких температур.

Известны разные методы получения кристаллов ZnO: раствор-расплавный, газотранспортные реакции, гидротермальный и др. Нами разработана технология выращивания цинкита гидротермальным методом, считающимся наиболее перспективным для получения крупных партий однородных по свойствам кристаллов. Применяемая методика достаточно подробно описана в [1].

Исследование акустических и электрических свойств кристаллов цинкита

Особенностью монокристаллов окиси цинка является наличие полупроводниковых свойств, таких как высокая электронная проводимость, увеличение проводимости с температурой. В результате наблюдается аномальное поведение акустических свойств кристаллов, связанное с взаимодействием акустических волн с электронами проводимости, и этот эффект существенно зависит от концентрации электронов, их подвижности и направления дрейфа во внешнем электрическом поле [2—4].

Распространение пьезоактивных ультразвуковых волн через кристалл сопровождается возникновением электрической волны, распространяющейся со скоростью звука и увлекающей электроны (акустоэлектрический эффект), поэтому, распространяясь по кристаллу, волна постепенно затухает, отдавая свою энергию увлекаемым ею электронам. При приложении электрического поля возникает дрейф электронов. При скорости дрейфа, меньшей скорости звука, акустическая волна отдает энергию электронам и затухает, а при скорости дрейфа, большей скорости звука,

акустическая волна усиливается за счет энергии, получаемой от электронов, т. е. при некотором критическом значении напряженности внешнего поля поглощение меняет знак [4, 5]. Если вместо источника постоянного тока включить микроамперметр, то в момент распространения ультразвуковой волны через кристалл начинает проходить электрический ток, что свидетельствует о взаимодействии ультразвука с электронами проводимости. Этот эффект может быть использован для создания различных нелинейных устройств и акустоэлектронных усилителей гиперзвукового диапазона частот. Проводимые на настоящем этапе исследования были направлены на получение высокостабильных пьезоэлектрических кристаллов для работы в широком температурном диапазоне. Для этого необходим материал с максимально возможным удельным сопротивлением и воспроизводимыми характеристиками проводимости от температуры.

Кристаллы ZnO в исходном состоянии в зависимости от условий выращивания и пирамиды роста обладают разным удельным сопротивлением, лежащим в широком интервале, от 10^8 до 10^{10} Ом·см. При этом области отрицательного и положительного моноэдра отличаются по сопротивлению до 7 порядков.

Практически во всех исследованных кристаллах в исходном состоянии не обнаруживается пьезоэффекта, слабые пьезорезонансные свойства наблюдались лишь в пластинках кристалла, выращенного с добавками Co_2O_3 .

Исследования пьезорезонансных свойств проводились на пластинках X- и Z-срезов различной толщины. На этих же пластинках проводилась оценка сопротивления тераомметром Е6-13А и скоростей распространения объемных ультразвуковых волн (УЗВ) импульсным методом, позволяющим проводить измерения на образцах с малыми геометрическими размерами и обладающих большим затуханием. Более точные измерения скоростей распространения УЗВ проводились на образцах кубической формы с ориентацией в Z-, X- и Y-направлениях. Акустические свойства кристаллов исследовались на разных частотах до 30 МГц.

Скорости распространения УЗВ в X- (Y-) и Z-направлениях кристаллов точечной группы *6mm*, к которой относится ZnO, определяются следующим образом:

$$V_{lx} = (C_{11}/\rho)^{1/2},$$

$$V_{tx} = (C_{11}/\rho)^{1/2},$$

$$V_{tx_2} = [(C_{44} + e_{15}^2/\epsilon_{11})/\rho]^{1/2},$$

$$V_{lz} = [(C_{33} + e_{15}^2/\epsilon_{33})/\rho]^{1/2},$$

$$V_{tz_{1,2}} = (C_{44}/\rho)^{1/2},$$

где V_{lx} , V_{lz} — скорости продольных волн в X- и Z- направлениях; V_{tx} , V_{tz} — скорости поперечных волн в X- и Z- направлениях; C_{ij} — модули упругости; e_{ij} — пьезоэлектрические постоянные; ϵ_{ij} — диэлектрические проницаемости; ρ — плотность.

Таблица 1

**Значения скоростей УЗВ в кристаллах ZnO,
не подвергнутых высокотемпературной обработке**

Группа	№ обр.	V_{ix_1}	V_{ix_2}	V_{ix}	V_{iz}	V_{iz}	Пьезосвойства
I	1	2793.7	—	6079.7	2735.5	—	Нет
	2	2794.2	—	6080.6	2735.4	—	Нет
	3	2795.0	—	6082.7	2735.3	—	Нет
	4	2793.8	—	6079.7	2735.5	—	Нет
II	5*	2789.0	2816.0	6102.0	2739.0	6306.0	Да
III	6	2793.3	2735.4	6079.9	2736.7	6099.9	Нет
	7*	2794.0	2745.0	6092.0	2737.0	6118.0	Нет
[6]		2793.4	2735.3	6078.5	2735.2	6096.2	

* Экспрессные измерения импульсным методом на пластинках малой толщины X- и Z-срезов.

Результаты измерений скоростей УЗВ, представленные в табл. 1, показывают, что исследованные кристаллы можно разбить на три группы. В первой группе кристаллов наблюдается полное затухание пьезоактивных УЗВ и отсутствие пьезорезонансных свойств. Во второй группе значения скоростей соответствуют скоростям для пьезокристалла, наблюдаются слабые пьезорезонансные колебания и сильное затухание пьезоактивных УЗВ. В третьей группе наблюдаются все типы скоростей, но значения пьезоактивных волн определяются только модулями упругости (пьезоэлектрические поправки равны нулю), и отсутствуют пьезорезонансные свойства при слабом затухании всех УЗВ.

Малый разброс скоростей непьезоэлектрических типов волн свидетельствует о стабильности упругих свойств кристаллов ZnO независимо от условий выращивания, а основное отличие кристаллов связано с пьезоэлектрическими свойствами и проводимостью кристаллов в связи со взаимодействием акустических волн с электронами проводимости. Следует также отметить, что обнаруженные аномалии не связаны однозначно только с проводимостью кристаллов, для ряда образцов они наблюдаются при практически одинаковых сопротивлениях. Очевидно, это связано с типом проводимости, подвижностью электронов, частотой, на которой проводились измерения, и разным соотношением между характерными частотами релаксации и диффузии.

Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства кристаллов, выращенных в разных условиях

Высокотемпературный отжиг кристаллов позволяет повысить удельное сопротивление на 1—5 порядков, при этом повышается однородность материала. В кристаллах I группы резко уменьшается затухание пьезоактивных УЗВ, а для непьезоактивных типов волн наблюдается небольшое увеличение значений скоростей до 3 м/с. На основании проведенных исследований по высокотемпературному отжигу можно отметить следующие результаты. До температуры 300°C практически не происходит изменений в затухании и скоростях распространения УЗВ. Наиболее

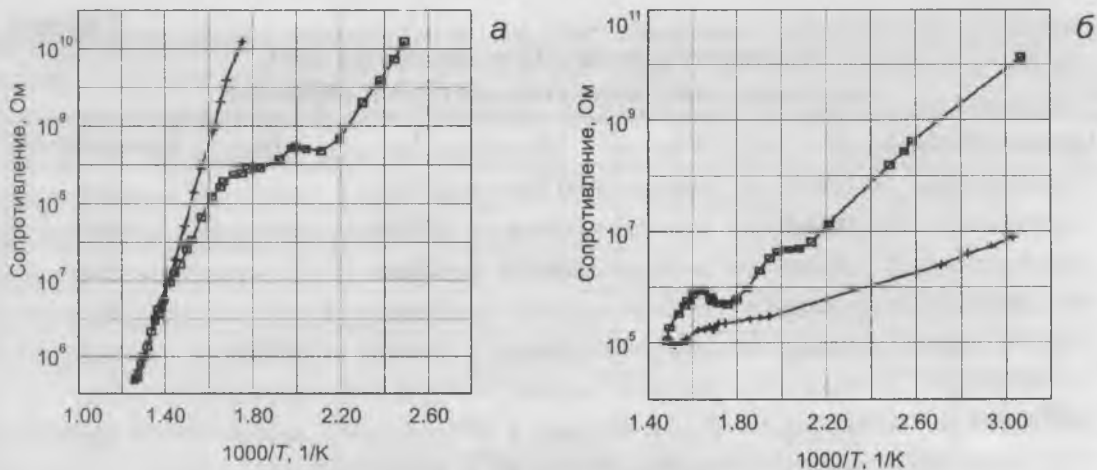


Рис. Температурная зависимость сопротивления в интервале 20—600°C при нагреве (\square) и охлаждении ($+$) двух пластинок, изготовленных из одного кристалла: с пластинками из ТБЛ (а) и без пластинок (б).

резкие изменения происходят при температурах от 350°C (температура кристаллизации) до 550°C. При дальнейшем отжиге выше 550°C происходят медленные изменения акустических свойств.

В кристаллах I группы происходит уменьшение затухания практически для всех типов волн, хотя наибольшие изменения обнаруживают пьезоактивные волны. В кристаллах II и III группы существенных изменений нет.

Максимальные изменения скоростей после отжига для кристаллов I группы составляют 3 м/с, и наблюдается сильное отличие значений скоростей V_{lz} (> 100 м/с). В кристаллах III группы тоже наблюдается более заметный разброс V_{lz} , максимальное изменение значения скорости этой волны составило 6.3 м/с. Такое большое изменение скорости дает возможность предположить, что ее значение может достигнуть теоретического максимального значения в пьезокристалле и при длительном температурном отжиге проявятся пьезорезонансные свойства. Учитывая, что в некоторых кристаллах первой группы после отжига не изменяется проводимость, а происходят резкие изменения пьезорезонансных свойств, можно сделать вывод о значительном повышении подвижности электронов при неизменности проводимости кристалла.

Если по акустическим параметрам получены довольно стабильные результаты в широком температурном диапазоне (до 500°C), по проводимости такой стабильности нет уже с температур около 280°C. При отжиге в диапазоне температур от 280 до 600°C под действием внешнего электрического поля происходят процессы, приводящие к увеличению сопротивления либо к увеличению подвижности электронов, т. е. к изменению времени релаксации проводимости и диффузии, в некоторых кристаллах в процессе отжига образовалась тонкая, более низкоомная, чем в самом кристалле, пленка.

Интересные результаты получены при отжиге пластинок ZnO в электрическом поле до 1000 В/мм, в частности с использованием пластинок тетрабората лития (ТБЛ) в качестве прокладок между электрода-

Таблица 2

Значения модулей упругости в кристаллах ZnO при 25°C, ($\times 10^{-10}$ Н/м²)

Наименование модуля	Экспериментальные результаты	Литература	
		[6]	[7]
C_{66}^E	4.408	4.36	4.429
C_{44}^D	4.519	4.61	—
C_{11}^E	20.87	20.7	20.097
C_{44}^E	4.222	4.048	4.247
C_{33}^D	22.28	22.1	—
C_{33}^E	20.99	20.95	21.09
$e_{15}^{2/E}$	0.297	0.13	—
$e_{33}^{2/E}$	1.29	1.15	—

ми. В ряде случаев удалось повысить сопротивление пластинки на 5 порядков относительно исходного, причем при температуре отжига менее 350°C. Характерные зависимости сопротивления от температуры приведены на рисунке, на котором представлены температурные зависимости двух пластинок из одного кристалла, измеренные в разных условиях. В первом случае измерения проводились с использованием тонких пластинок ТБЛ, помещаемых между электродами и кристаллом ZnO (напряженность поля 4100 В/см). В этом случае наблюдалось резкое увеличение сопротивления. Во втором случае наблюдалось резкое уменьшение сопротивления, вызываемое образованием тонкой низкоомной пленки.

При исследовании влияния отжига на свойства кристаллов ZnO обнаружено образование высокопроводящих пленок на поверхности высокоомных кристаллов. После отжига при температурах более 350°C обнаружено уменьшение сопротивления образцов на 2—4 порядка, однако это связано с увеличением поверхностной проводимости, о чем свидетельствует резкое увеличение сопротивления при тонкой подшлифовке образцов. Толщина образующейся пленки менее 2 мкм. Хороший результат получен после длительного отжига пластин при температуре 800°C. При измерении проводимости на таких пластинках наблюдаются стабильные результаты при многократном нагреве и охлаждении.

На основе измеренных значений скоростей УЗВ в основных направлениях кристалла рассчитаны значения модулей упругости C_{ij} . Результаты расчетов и литературные данные представлены в табл. 2. Значения модулей упругости хорошо согласуются с литературными данными, хотя имеются небольшие отличия, в частности наблюдается значительное отличие величины пьезоэлектрической добавки $C_{44}^D - C_{44}^E = e_{15}^{2/E}$, характеризующей коэффициент электромеханической связи k_{15} . Для некоторых исследованных нами кристаллов эта величина почти в два раза выше.

Проведенные исследования акустических свойств кристаллов ZnO свидетельствуют о хорошем качестве материала, его однородности в пределах одной пирамиды роста и стабильности акустических параметров между кристаллами разных циклов выращивания. Максимальный

разброс скоростей УЗВ менее 3 м/с (за исключением V_{l2}). Для использования в пьезоэлектрических устройствах наиболее пригоден материал положительного моноэдра.

Список литературы

1. *Кортунова Е. В., Лютин В. И.* Выращивание кристаллов цинкита // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 9.
2. *Баранский К. Н.* Физическая акустика. М.: МГУ, 1991. С. 105.
3. *Лямов В. Е.* Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. М.: МГУ, 1983. С. 165.
4. *Карлтон Х. Р., Крогер Х., Проховский Е. В.* Ультразвуковые эффекты в пьезоэлектрических полупроводниках // ТИИЭР. 1965. Т. 53. № 10. С. 1638.
5. *Мэй Е.* Усиление электрических сигналов дециметрового диапазона с помощью усилителя бегущей волны // ТИИЭР. 196. Т. 53. № 10. С. 1652.
6. *Токарев Е. Ф., Кобяков И. Б., Кузьмина И. П. и др.* Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства цинкита в интервале температур 4.2—800 К // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 4. С. 980.
7. *Bateman T. B.* Elastic Modul of Single-Crystal Zinc Oxide // Journal of Applied Physics. 1962. V. 33. № 11. P. 3309.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

СИНТЕЗ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

*Е. В. Дикк, Т. И. Зинковская, И. Б. Евсеева, П. П. Шванский,
В. Е. Хаджи, В. Г. Балакирев, В. С. Коваленко*

Приведены результаты исследований синтеза мелкокристаллического кварца из различных видов аморфного кремнезема, определены условия кристаллизации аморфного диоксида кремния со структурой типа «молекулярного сита».

Мелкокристаллический кварц, полученный путем гидротермальной переработки синтетической аморфной двуокиси кремния особой чистоты, является одним из источников кварцевого сырья для плавки высокопрозрачных кварцевых стекол специального назначения.

В связи с этим работы по синтезу и изучению мелкокристаллического кварца (МКК) проводились в МГУ, ИОНХ АН, ВНИИСИМС, ГОСНИИКС и на южноуральском заводе «Кристалл».

Еще в начале 60-х годов специалистами ВНИИСИМС было установлено, что в чистой воде при гидротермальном воздействии образуется кристобалит, а в щелочной среде (с небольшими добавками NaOH) процесс сдвигается в сторону образования МКК.

Поскольку ионы натрия отрицательно влияют на некоторые показатели качества кварцевых стекол, последующие разработки были направлены на поиск новых щелочных активаторов, в состав которых не входит ион щелочного металла.

Специалистами ИОНХ АН и МГУ было установлено, что перекристаллизация синтетической двуокиси кремния (СДК) в кварцевую крупку с преобладающим размером кристаллов от 0.1 до 0.4 мм эффективно происходит в ряде органических соединений, таких как гидрат-гидразин [1], гидроокись тетраметиламмония [2], смеси спиртов при умеренных (до 200 кгс/см²) давлениях. Рекомендовалось проводить предварительную обработку исходного материала рабочим раствором при нормальных условиях в течение нескольких суток.

Наиболее эффективным из этого ряда является гидрат-гидразин, но токсичность этого активатора не позволяет использовать его для обработки технологического процесса синтеза МКК в промышленном масштабе.

Сотрудниками ВНИИСИМС был разработан способ получения МКК [3], на основе которого была создана и опробована на ОЭЗ ВНИИСИМС технология синтеза кварцевой крупки с новым активатором.

Методика ВНИИСИМС не требует предварительной обработки аморфной двуокиси кремния в растворе активатора, поскольку в качестве активатора используется порошкообразный реактив, загружаемый непосредственно в контейнеры автоклава вместе с СДК. Кристаллизация проводится во флюидной фазе, состоящей из паров воды и активатора. Необходимое давление создается за счет подбора коэффициента заливки автоклава дистиллятом.

В процессе перехода аморфной двуокиси кремния в МКК реализуется принцип сохранения свободной энергии. Рост изометричных кристаллов кварцевой крупки, сформированных гранями $(10\bar{1}1)$ $(01\bar{1}1)$ и $(10\bar{1}0)$ продолжается до полного перехода сосуществующих метастабильных фаз аморфного кремнезема и α -кristобалита в α -кварц.

Используемая в качестве исходного материала синтетическая двуокись кремния представлена двумя разновидностями: СДК негранулированная квалификации ОСЧ 14-4, представляющая собой продукт, гранулометрический состав которого варьирует в широком интервале — от 100 мкм до 5 мм, с суммарным содержанием примесей $6 \cdot 10^{-3}$ вес. %; СДК нормализованная квалификации ОСЧ 14-4 с размером частиц до 10 мкм и суммарным содержанием примесей $2 \cdot 10^{-4}$ вес. %, рис. 1.

В связи с высокой стоимостью и ограниченным выпуском СДК Ангарским химкомбинатом сотрудниками ВНИИСИМС предпринимались попытки использования для кристаллизации кварцевой крупки кремнегеля из отходов производства удобрений (бифторида аммония) на ЧПО «Аммофос». В технологической цепочке кремнегель является побочным продуктом на стадии нейтрализации и гидролиза кремнефтористоводородной кислоты аммиачной водой. Состав данного вида сырья из материального баланса: SiO_2 — 60 %, NH_4F — 5.14 %, NH_3 — 1.86 %, H_2O — 33 %. Содержание фтора в представленных для синтеза партиях изменялось от 0.014 до 0.44 вес. %.

Аморфный кремнезем ЧПО «Аммофос» представляет собой белый аморфный порошок с насыпным весом 200—300 г/л и удельной поверхностью 40—50 м²/г. Фтор, присутствующий в СДК ЧПО «Аммофос», оказывает каталитическое действие на скорость перехода СДК в α -кварц и способствует получению мелкодисперсной кварцевой крупки с размером фракций 0.01—0.04 мм.

Продукты синтеза были загрязнены гидроокислами железа из-за коррозии автоклава парами фтора. Высокие температуры кристаллизации ($> 400^\circ\text{C}$) не позволяют использовать тефлоновые вкладыши [4, 5].

При использовании в качестве шихтового материала кристобалитизированного кремнезема, полученного при переработке кислых вулканических стекол и отожженного при $T = 1400^\circ\text{C}$, конечный продукт имеет тот же порядок по содержанию примесей, что и исходный материал — $n \cdot 10^{-2}$ %.

Определяющим критерием качества конечного продукта синтеза МКК является чистота исходной двуокиси кремния, поскольку для плавки кварцевых стекол содержание примесей щелочей, ОН-групп и металлов должно быть минимальным [6].

Эксперименты по синтезу α -кварца из аморфной двуокиси кремния были продолжены, поскольку в наше распоряжение поступил аморфный кремнезем марки NAM.

При гидротермальной переработке данного материала по существующей технологии конечным продуктом синтеза, по данным рентгенофазового анализа, является α -кristобалит.

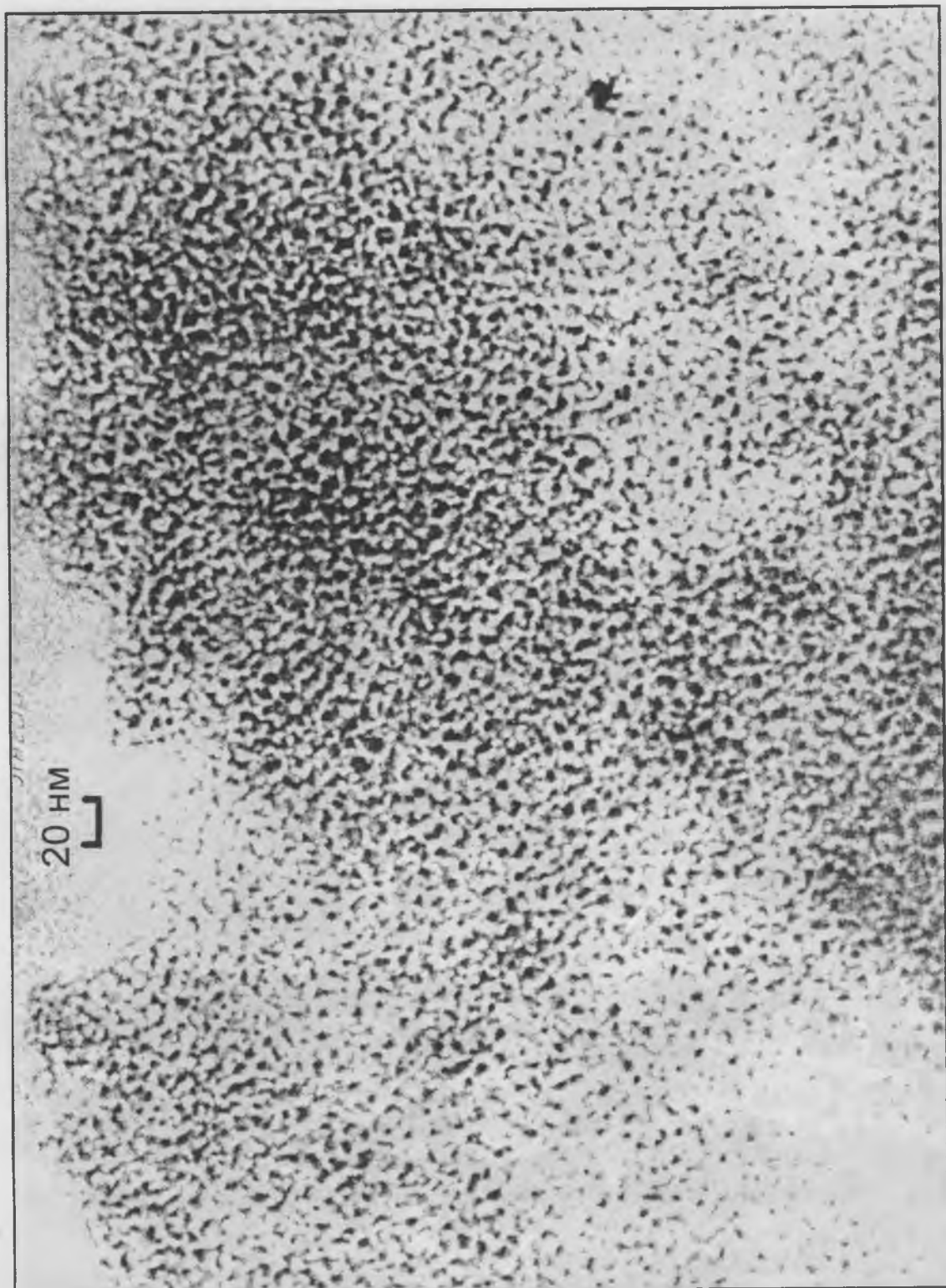


Рис. 1. Структура СДК нормализованной классификации ОСЧ 14-4. Ув. 500 000.

По физико-техническим свойствам НАМ и ангарская СДК существенно отличаются. Сравнительная характеристика представлена в таблице.

На основании данных электронной микроскопии установлено, что структура аморфного кремнезема НАМ представляет собой тип «молекулярного сита» и значительно отличается от структурных типов ранее

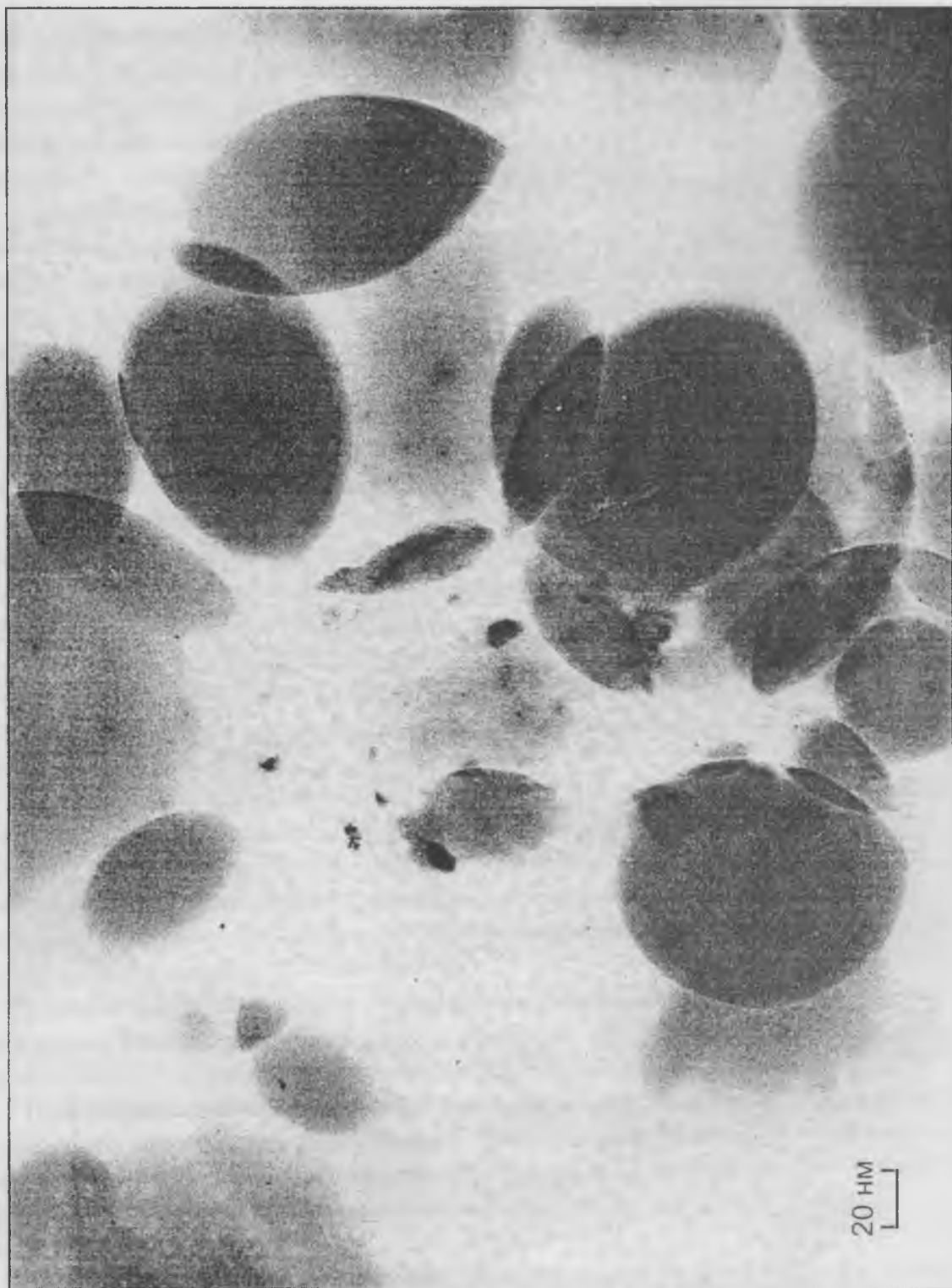


Рис. 2. Структура СДК классификации NAM. Ув. 500 000.

использовавшихся СДК (рис. 2). Поэтому потребовалось изменить гидротермальные условия синтеза. С этой целью были проведены исследования влияния температуры и давления на процесс перехода аморфного кремнезема в α -кварц. Установлено, что увеличение температуры кристаллизации до 450°C и давления до 700 атм в парафазной системе способствует повышению скорости фазового превращения аморфного кремнезема в α -кварц (рис. 3).

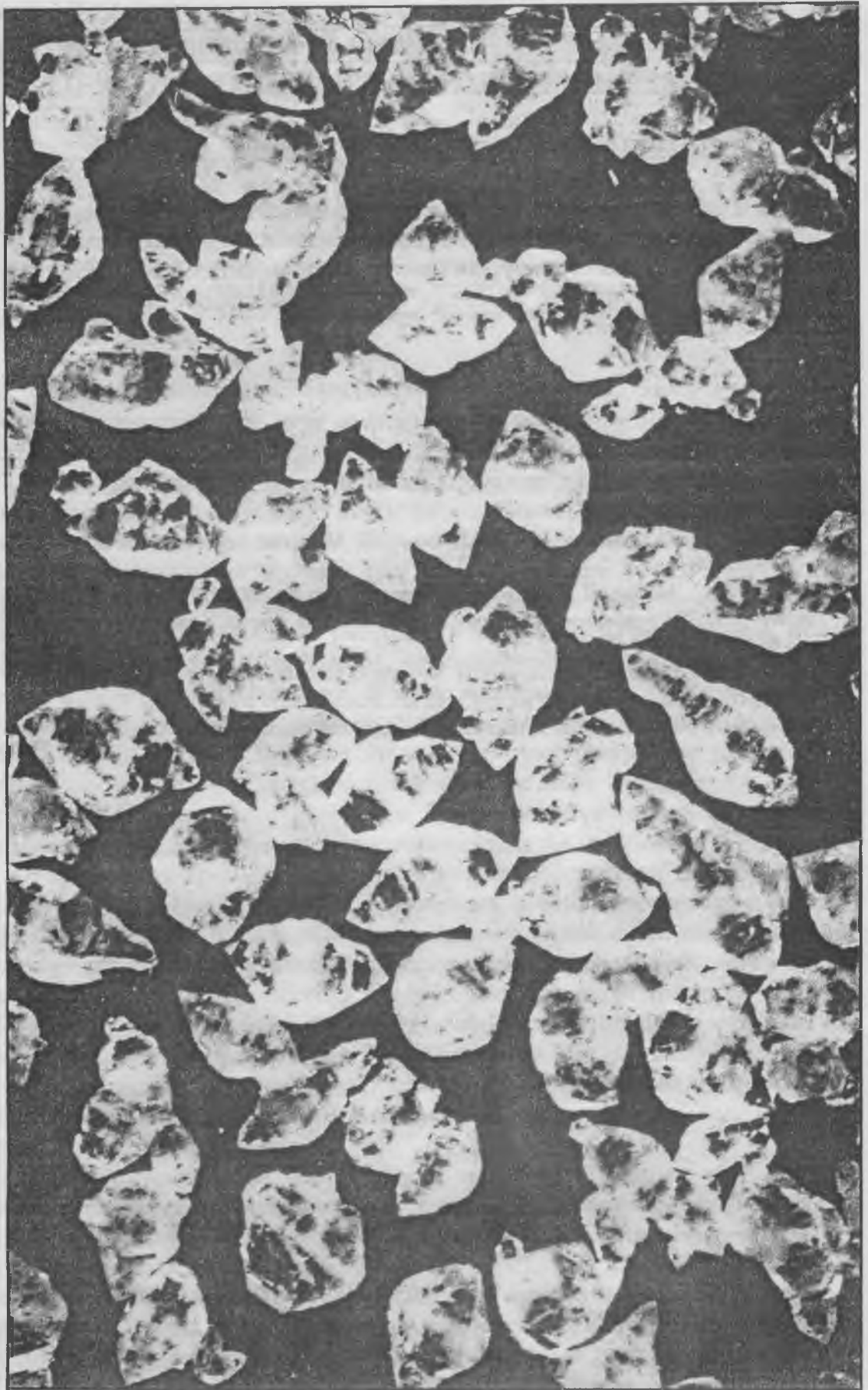


Рис. 3. Кристаллы α -кварца. Ув. 80.

Таблица

Наименование	НАМ	Ангарская СДК
Удельная площадь поверхности, м ² /г	до 200	5
Размер частиц, мкм	20	до 100
Насыпной вес, г/л	120	500—800

Таким образом, рассматривая фазовые переходы в цепочке аморфный кремнезем → кристобалит → кварц в гидротермальных условиях для различных видов СДК со структурой «молекулярного сита», можно сделать вывод, что процесс полного перехода требует увеличения энергии активации исследуемого ряда.

Список литературы

1. Данчевская М. Н., Лазарев В. Б., Панасюк Г. П. и др. Авторское свидетельство № 1175883. 1981 г.
2. Лазарев В. Б., Панасюк Г. П., Данчевская М. Н. и др. Авторское свидетельство № 1175881. 1981 г.
3. Мельников Е. П., Путилин Ю. М., Романов Л. М. и др. Авторское свидетельство № 304515. 1989 г.
4. Балицкий В. С., Махина И. Б. Авторское свидетельство № 489723. 1975 г.
5. Таикер Э. И., Шапошников А. А. Способ выращивания кварца. Авторское свидетельство № 491593. 1975 г.
6. Байков Ю. И., Жукова Л. А., Логинов А. Ф. и др. О влиянии структуры синтетического аморфного диоксида кремния на его кристаллизационную способность // В кн. «Исследования в области химии и технологии особо чистых веществ». М., 1979. С. 52—57.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ СТРУКТУРЫ ТАНТАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О. А. Иванова, Л. И. Казакова, В. С. Коваленко

Изучены условия образования двух полиморфных модификаций в структурном типе фергюсонита танталатов РЗЭ $RTaO_4$ ($R — Gd—Yb, Y$). Образцы для исследований получали путем спекания, сплавления, а также кристаллизации исходных компонентов в вакууме или на воздухе. Результаты исследований позволяют предсказать вероятность образования различных модификаций $RTaO_4$ в зависимости от термодинамических условий и среды в ростовой камере.

Танталаты редкоземельных элементов кристаллизуются в структурном типе фергюсонита двух полиморфных модификаций: М-тип с пространственной группой $P2/a$ и М'-тип — с пространственной группой $I2/a$ (двойной оксид). Для обеих модификаций характерна восьмерная координация ионов РЗЭ по типу куба с незначительным додекаэдрическим искажением и шестерная координация ионов тантала по типу скрученной тригональной призмы или полудодекаэдра (4+2), причем два расстояния Та—О в структуре М-типа сокращены по сравнению с М'-типом. Межплоскостные расстояния на дифрактограммах этих модификаций практически совпадают, но характер распределения интенсивностей существенно различен. В этих модификациях существенно различаются параметры b_0 элементарной ячейки: 11.063 Å для М-типа и 5.532 Å для М'-типа. Переход от одного структурного типа к другому в ряду лантаноидов происходит постепенно по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного элемента. Для танталатов середины ряда лантаноидов возможны обе модификации структуры фергюсонита.

В настоящее время получены танталаты практически всех элементов ряда лантаноидов и иттрия. Получают их в основном методом твердофазного синтеза. Причем параметры синтеза одних и тех же соединений у разных авторов существенно различаются, что свидетельствует о возможности проведения синтеза в некотором интервале температур [1, 2]. Известны также работы по получению танталатов РЗЭ методом совместного соосаждения из раствора в расплаве [3].

Целью наших исследований является изучение условий образования различных модификаций танталатов редкоземельных элементов $RTaO_4$ (где $R — Gd—Yb, Y$).

Для получения образцов $RTaO_4$ в качестве исходных компонентов использовались порошкообразные оксиды РЗЭ (марки «М») и тантала (ТаО—I). Смесь спекали в муфельной печи на воздухе в течение 10—24 ч при различных температурах (от 1200 до 1500°C). Смеси сплавляли на воздухе гарниссажным методом. Смеси компонентов также сплавляли в вакуумных печах типа СГВК. Монокристаллы $RTaO_4$ выращивали методами вертикальной и горизонтальной направленной кристаллизации. Кристаллизация проводилась спонтанно в молибденовых контейнерах в вакууме не хуже 10^{-3} Па со скоростями 3—12 мм/ч. Образцы монокрис-

таллов, спеков и сплавлений исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α -излучении.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты: различные типы танталатов реализуются в зависимости от температуры и среды в ростовой камере. В частности, при спекании на воздухе при температурах ниже 1400°C (ниже температуры полиморфного превращения) образовывался M' -фергюсонит RTaO_4 . При спекании при температуре 1500°C синтезировался M -тип фергюсонита. При спекании в вакууме полученный спек характеризовался M -типом фергюсонита RTaO_4 с микропримесью RTa_3O_9 (2—3 вес. %) При сплавлении компонентов в вакууме образец был мономинерален и представлен M' -типом RTaO_4 .

Соединения в системе редкоземельных оксидов и тантала тугоплавкие (температура плавления $\sim 2000^\circ\text{C}$). При разогревании смеси в вакууме и дальнейшей кристаллизации происходит возгонка оксида тантала и продуктов его диссоциации, что ведет к обеднению расплава оксидом тантала. Кристаллы выращивали в различных условиях: варьировались ширина расплавной зоны и режимы кристаллизации, скорости роста, способы приготовления шихты, сверхстехиометрические добавки Ta_2O_5 .

Во всех образцах, полученных в процессе кристаллизации в вакууме, наблюдалась общая закономерность: кристаллы представлены в основном фазой RTaO_4 , причем в начале кристаллизации в качестве примеси образуется фаза RTa_3O_9 , а в конце — RTaO_7 . Внешне кристаллы были трещиноватые, хрупкие, спайные, распадались на отдельные тонкие пластинки. Под микроскопом в проходящем свете пластинки были прозрачны, но имели включения и двойники. Образцы двух модификаций структуры природного фергюсонита — M - и M' -типов — получены при выращивании танталатов гадолиния, иттрия, и иттербия. При этом, как показали рентгеновские исследования, M -тип образуется в начальной части слитков из расплавов, обогащенных оксидом тантала, и сопровождается примесью RTa_3O_9 . А M' -тип фергюсонита образуется из расплавов, обогащенных редкоземельным элементом, сопровождается примесью RTaO_7 и был обнаружен в средней и конечной частях кристалла. Пластинки из монокристаллов со структурой M -типа более крупные, содержали меньшее количество включений и двойников.

Полученные данные свидетельствуют о возможности синтеза различных модификаций редкоземельных танталатов RTaO_4 со структурой фергюсонита в зависимости от термодинамических условий и среды в ростовой камере.

Список литературы

1. Сыч Л. Н., Голуб А. М. Ниобаты и танталаты трехвалентных элементов // Успех химии. 1977. Т. 16. С. 417—444.
2. Арсеньев П. А., Глушков В. В., Евдокимова А. А. и др. Соединения редкоземельных элементов (Химия редкоземельных элементов). М.: Наука, 1985. 261 с.
3. Рождественский С. А., Зуев М. Г., Фотиев А. А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 165 с.

4. Blasse G., Brill A. Luminescence Phenomena in Compounds with Fergusonite Structure // J. Luminescence. 1970. V. 3. P. 109—131.
5. Kazakova L. I., Dubovski A. B., Semenkovich G. V., Ivanova O. A. Luminescence of $YTaO_4$ single crystals // Radiation Measurements. 1995. V. 24. № 4. P. 359—360.
6. Дубовский А. Б., Иванова О. А., Казакова Л. И., Семенкович Г. В. Некоторые особенности люминесценции монокристаллов $GdTaO_4$ // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. № 4. С. 609—611.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТА ЛИТИЯ

С. Ю. Степанов, В. К. Кулифеев, Б. Л. Егоров

В работе исследован способ твердофазного синтеза моноалюмината лития (LiAlO_2) путем спекания смеси карбоната (Li_2CO_3) с гидроксидалюминатом лития ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), полученной в результате репульпационного смешивания в насыщенном растворе Li_2CO_3 . Методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии, ИК-спектрального анализа исследованы особенности протекания твердофазных химических реакций в процессе спекания Li_2CO_3 с гидроксидалюминатом в интервале 200—900°C.

Одним из важнейших соединений лития является его моноалюминат LiAlO_2 , который применяется в силикатной [1], электротехнической [2] и металлургической промышленности [3].

В работе [4] сообщается об использовании моноалюмината лития как эффективного и достаточно быстрого ($\tau_1 = 50$ нс) сцинтиллятора для изготовления термо- и химстойкого тканеэквивалентного детектора.

Другой важной областью применения моноалюмината лития может служить его использование наряду с такими материалами как цинкит, метагаллат лития, шпинель, карбид кремния в качестве альтернативной подложки вместо сапфира для эпитаксиального роста нитрида галлия [5], который применяется для изготовления свето- и лазерных диодов в синей и ультрафиолетовой части спектра. Как отмечается в [5], у чаще всего используемых подложек из сапфира очень большое несоответствие в размерах их элементарных ячеек с размерами ячейки нитрида галлия — 13,7 %. Моноалюминат лития обладает хорошим соответствием размеров элементарной ячейки соответствующим размерам ячейки нитрида галлия — 1,4 %. В этой связи актуально получение моноалюмината лития в виде монокристаллов, о росте которых методом Чохральского сообщается в работе [6].

Использование моноалюмината лития в вышеперечисленных областях требует изучения его структуры, физико-химических свойств, способов получения и разработки рациональной и экономичной технологии прежде всего твердофазного синтеза, так необходимого для последующего выращивания монокристаллов методом Чохральского.

В этой связи определенный интерес представляет система $\text{Li}_2\text{O}\text{—}\text{Al}_2\text{O}_3$. Наиболее полный вариант равновесной диаграммы состояния приведен на рис. 1 [7]. Высокая летучесть Li_2O ограничила исследования этой системы областью от чистого оксида алюминия до моноалюмината лития. Согласно диаграмме состояния, установлено образование двух соединений: моноалюмината лития — LiAlO_2 и пентаалюмината лития — LiAl_5O_8 .

В работе [8] отмечается, что LiAlO_2 кристаллизуется в двух модификациях: $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-LiAlO}_2$. α -фаза LiAlO_2 образуется при нагревании эквимольной смеси Li_2CO_3 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 600°C. Выше этой температуры начинается процесс полиморфного превращения $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Ромбоэдрическая ячейка $\alpha\text{-LiAlO}_2$ имеет параметры решетки $a = 2.801 \text{ \AA}$,

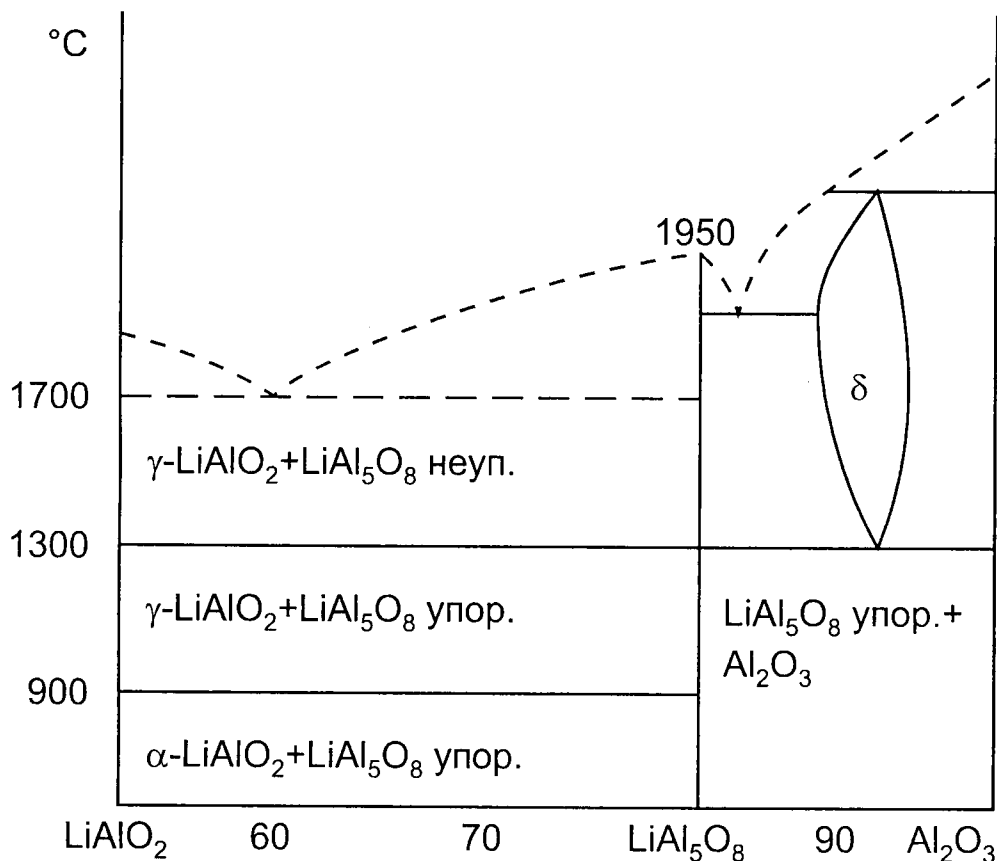


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [7]. Фаза $\delta\text{-LiAl}_{13}\text{O}_{20}$.

$c = 14.214 \text{ \AA}$. Плотность $\alpha\text{-LiAlO}_2$ составляет 3.401 г/см^3 . Тетрагональная ячейка $\gamma\text{-LiAlO}_2$ характеризуется параметрами решетки $a = 5.169 \text{ \AA}$, $c = 6.268 \text{ \AA}$. Плотность $\gamma\text{-LiAlO}_2$ составляет 2.615 г/см^3 .

При полиморфном превращении моноалюмината лития координационное число алюминия по отношению к кислороду меняется с 6 на 4 [9].

Кроме хорошо изученных α - и γ -модификаций моноалюмината лития существует β -модификация [10]. β -модификация может быть получена:

спеканием LiOH с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 500°C в течение 120 ч [10];

спеканием пероксида лития с нитридом алюминия при 550°C и давлении 220 МПа в течение 11 ч [11];

спеканием пероксида лития с оксидом алюминия при 370°C и давлении 1800 МПа в течение 10 ч [11].

При температуре 900°C происходит полиморфное превращение $\beta\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$ [10].

Согласно [11], $\beta\text{-LiAlO}_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 8.147 \text{ \AA}$, $b = 7.941 \text{ \AA}$, $c = 6.303 \text{ \AA}$; $\beta = 93.18^{\circ}$.

Температура плавления моноалюмината лития равна $1700 \pm 15^{\circ}\text{C}$ [12]. Пентаалюминат лития LiAl_5O_8 , плавящийся при 1950°C [12], образует октаэдрические кристаллы и относится к классу шпинелей. В [7] рассматриваются две возможные структуры пентаалюмината лития: $\text{Al}_8(\text{Li}_4\text{Al}_{12})\text{O}_{32}$ и $(\text{Li}_4\text{Al}_4)\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. В работе [13] отмечается, что LiAl_5O_8 су-

ществует в двух полиморфных модификациях: упорядоченной и неупорядоченной. Упорядоченная модификация LiAl_5O_8 кристаллизуется в простой кубической системе. Неупорядоченная модификация имеет кубическую гранецентрированную структуру типа шпинели.

Переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное происходит при $1290 \pm 5^\circ\text{C}$ и этот переход обратим [14].

В [12] описана высокоглиноземистая фаза δ , для которой приведена формула $\text{Li}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме LiAlO_2 и LiAl_5O_8 существует алюминат с соотношением $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ — пенталитиевый алюминат Li_5AlO_4 [15]. Согласно [15], Li_5AlO_4 существует в двух модификациях: α и β . Пентаалюминат Li_5AlO_4 может быть получен спеканием оксида лития с оксидом алюминия в интервале температур $750\text{—}800^\circ\text{C}$.

Наиболее распространенным и хорошо изученным является способ получения LiAlO_2 спеканием карбоната лития с оксидом алюминия [16]



В работах [17, 18] отмечается, что спекание при 600°C в течение 86—120 ч приводит к образованию $\alpha\text{-LiAlO}_2$. При температуре 730°C время спекания составляет 14—16 ч.

Кроме Li_2CO_3 в качестве исходного сырья для синтеза LiAlO_2 может быть использован гидроксид или нитрат лития. Вместо оксида алюминия может быть использован гидроксид [19].

В [20] установлено, что в результате взаимодействия гидродиалюмината лития с раствором едкого натрия при концентрации NaOH больше 300 г/л и температуре 90°C образуется кристаллический гидратированный моноалюминат лития состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой неизвестную ранее модификацию моноалюмината лития. Прокаливание $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $200\text{—}800^\circ\text{C}$ ведет к потере воды и образованию $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [21].

Известны способы синтеза моноалюмината лития в расплаве солей, когда предъявляются повышенные требования к его фазовому и гранулометрическому составу [19]. По способу [19] LiAlO_2 получают спеканием карбоната (гидроксида или нитрата) лития с оксидом (гидроксидом) алюминия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и калия с последующей отмывкой и сушкой. При использовании гидроксида лития при температуре ниже 750°C образуется β -фаза. Замена гидроксида на карбонат или нитрат лития приводит к образованию α -фазы. При температуре выше 725°C во всех случаях образуется γ -фаза.

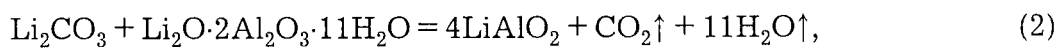
В [22] отмечается, что LiAlO_2 может быть получен спеканием карбоната лития с оксидом алюминия в расплаве карбонатов натрия и калия эвтектического состава. Время синтеза при 640°C составляет 72 ч.

Недостатком всех вышеперечисленных способов является значительное время синтеза и расход дорогостоящих и в значительной степени нетехнологичных реагентов. Кроме того, гидроксид лития является весьма агрессивным при высоких температурах соединением. Еще одним недостатком является то, что товарной формой гидроксида лития является моногидрат $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при нагревании плавится в своей гидратной влаге [23].

Нитрат лития не является товарным литиевым соединением, выпускается в виде реактивного продукта и не может служить исходным материалом для промышленного производства.

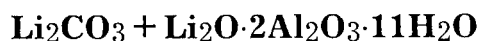
Наиболее эффективным из всех известных в настоящее время является способ синтеза LiAlO_2 путем спекания сухой смеси карбоната с гидроксидом алюминия $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (ГОДАЛ) при $700\text{--}900^\circ\text{C}$ [24]. Использование данного способа наряду с положительной стороной — снижением времени синтеза до 2 ч вместо 14—16 ч — выявило и его недостатки. Исходные порошки резко различаются по размерам частиц: Li_2CO_3 — $(1.2 \times 2.4) \div (1.6 \times 3.2) \cdot 10^4$ нм; ГОДАЛ — $(0.3 \times 0.06) \div (0.4 \times 0.02) \cdot 10^4$ нм. В связи с этим наблюдается значительное распыление мелкодисперсных частиц ГОДАЛ по всему объему перемешивающего устройства. Это создает трудности получения однородной смеси, приводит к механическим потерям, запыленности рабочего места, необходимости использования закрытой аппаратуры и мощной вентиляции. Требуется значительное время и большие энергозатраты на сам процесс смешивания. Синтезируемый моноалюминат лития имеет малую насыпную массу, что снижает производительность вакуумтермических установок при его алюминио-термическом восстановлении и вызывает определенные трудности при наплавлении шихты в иридиевый тигель для выращивания монокристаллов LiAlO_2 .

В настоящей работе исследован способ синтеза LiAlO_2 путем спекания смеси карбоната лития (Li_2CO_3) с ГОДАЛ по реакции:



полученной в результате репульсионного смешивания в насыщенном растворе Li_2CO_3 [25]. Репульсионное смешивание в насыщенном растворе по карбонату лития препятствует переходу из смеси в раствор твердого Li_2CO_3 , растворимость ГОДАЛ не превышает 0.005 г/л. Кроме того, в насыщенном растворе карбоната лития перемешивание происходит значительно интенсивнее, так как ввод жидкости в смесь способствует уменьшению силы электрического притяжения между частицами и, следовательно, лучшему распределению их в смеси. Под действием капиллярных сил в тонких щелях частиц создается повышенное давление, которое способствует разъединению соединенных в агрегаты частиц и приводит к доизмельчению компонентов. При смешивании исходных компонентов в насыщенном растворе подвижность частиц возрастает так, что в результате репульсионного смешивания исходных продуктов, их последующей фильтрации или упарки репульсионного раствора каждая частица ГОДАЛ покрывается пленкой карбоната лития, т. е. создается тесный контакт на границах, разделяющих частицы порошка. В этой связи резко увеличивается реакционная поверхность.

Методика приготовления репульсионной смеси



В качестве исходных материалов для приготовления репульсионной смеси использовали карбонат лития (Li_2CO_3) квалификации «ОСЧ» и

ГОДАЛ следующего состава: Li_2O — 6.943 %; Al_2O_3 — 47.445 %; H_2O — 45.612 %, что отвечает соединению $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10.95\text{H}_2\text{O}$. Расчет количества исходных порошков проводится в соответствии с уравнением реакции синтеза LiAlO_2 (2).

Репульпационное смешивание проводилось в насыщенном по карбонату лития растворе с использованием мешалки и стеклянного сосуда. Смешивание в насыщенном растворе проводилось при соотношении т:ж = 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5. Смешивание шихты при соотношении т:ж > 1:4 приводит к повышению вязкости пульпы и, вследствие этого, к ухудшению перемешивания. Уменьшение отношения т:ж ниже 1:4 приводит к перерасходу карбонатного раствора.

Результаты смешивания контролировали химическим анализом проб. Пробы обрабатывали водой. При этом Li_2CO_3 , имеющий растворимость 13.3 г/л, переходит в раствор, а ГОДАЛ остается в осадке. Последующим анализом раствора на литий и сушкой до постоянного веса ГОДАЛ и расчетом содержания в нем лития определялось соотношение фаз в отбираемых пробах из приготовленных смесей. В случае использования репульпационной технологии смешивания однородность шихты достигается за 0.5 ч, а при сухом смешивании за 5—6 ч.

Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы Паулика и др. типа ОД-102. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Материал тигля — платина. Чувствительность: ДТА — 1.5; ДТС — 1/15; ТС — 200 мг. Результаты анализа представлены на рис. 2.

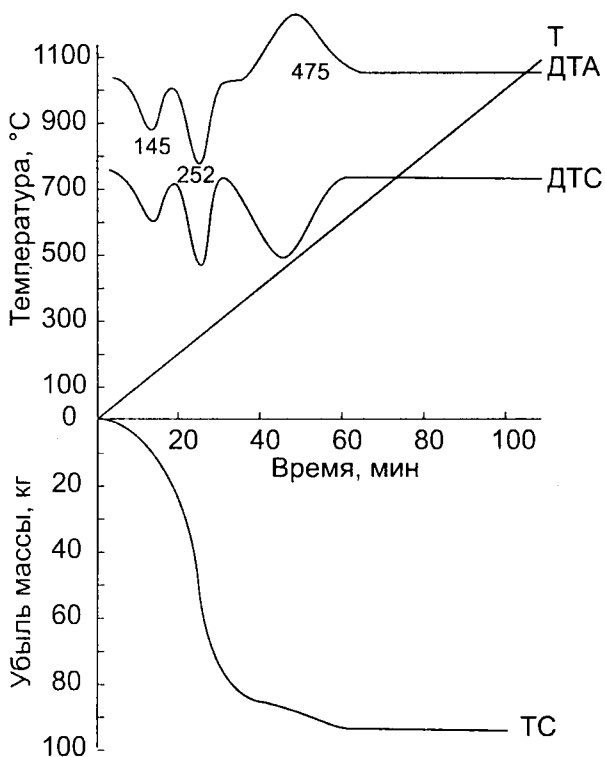


Рис. 2. Дериватограмма репульпационной смеси ($\text{ГОДАЛ} + \text{Li}_2\text{CO}_3$).

В процессе линейно программируемого нагрева исходной смеси происходит ряд последовательных твердофазных химических превращений, которые фиксируются на кривых дифференциально-термического анализа. В интервале температур 100—190°C фиксируется небольшой эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы образца, соответствующей потере трех молекул воды и частичному разрушению структуры ГОДАЛ. Второй эндотермический эффект в интервале температур 210—295°C сопровождается дальнейшей потерей массы образца и соответствует полному удале-

нию воды из структуры ГОДАЛ. Это хорошо согласуется с результатами дифференциально-термического анализа ГОДАЛ, выполненного в работе [30]. Далее, на дифференциально-термической кривой нагрева репульпационной смеси в интервале температур 310—635°C фиксируется один экзотермический эффект с максимумом при 475°C, сопровождающийся выделением CO_2 , что свидетельствует о протекании твердофазного химического взаимодействия Li_2CO_3 с обезвоженным ГОДАЛ (без смеси с ГОДАЛ карбонат лития как самостоятельная фаза начинает разрушаться при температуре 600°C (рис. 3)). Потеря CO_2 соответствует полному удалению углекислого газа из смеси.

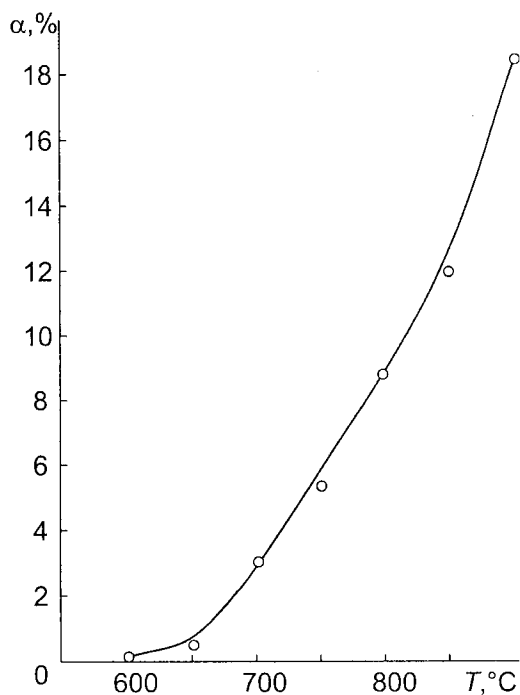


Рис. 3. Зависимость степени разложения (α) карбоната лития по CO_2 от температуры. Время выдержки при каждой температуре 2 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия карбоната с ГОДАЛ

Для рентгенофазового анализа осуществляли прокаливание репульпационной смеси ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) в шахтной печи сопротивления в интервале температур 500—900°C с шагом 100°C и отдельно при температуре 635°C. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 ч. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-55А. Съемку осуществляли на отфильтрованном медном излучении (Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 180^\circ$. Скорость вращения счетчика 1 град/мин. Результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 1. Наличие фаз определялось сравнением полученных рентгенограмм с данными картотеки ASTM [26] для карбоната, алюминатов лития, оксидов алюминия и лития. Чувствительность метода — 2 % новой фазы. Продукты синтеза при 500°C и 600°C содержат α -фазу LiAlO_2 и остаточное количество карбоната лития. Рентгенофазовый анализ продукта, полученного при 635°C, показывает наличие только α - LiAlO_2 . Дальнейшее повышение температуры синтеза сопровождается полиморфным превращением α - LiAlO_2 в γ - LiAlO_2 , которое полностью заканчивается при 700°C. О процессе полиморфного превращения можно судить по высоте характеристических пиков на рентгенограммах. В качестве дифракционных максимумов, по которым велось количественное определение фаз, были выбраны достаточно интенсивные пики: 2.00 для α - LiAlO_2 и 3.98 для γ - LiAlO_2 . Следует отметить, что β - LiAlO_2 , так же как и свободный оксид лития и свободный оксид алюминия, обнаружены не были.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ продуктов, синтезированных из репульпационной смеси
($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

500°C	635°C	700°C	750—900°C	$\alpha\text{-LiAlO}_2$	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	Li_2CO_3	LiAl_5O_8
4.72(60)	4.72(70)	—	—	4.72(70)	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	4.60(40)
4.18(50)	—	—	—	—	—	4.18(50)	—
—	—	3.98(100)	3.98(100)	—	3.98(100)	—	—
3.81(15)	—	—	—	—	—	3.81(15)	—
—	—	3.65(40)	3.65(40)	—	3.65(40)	—	—
—	—	—	—	—	—	—	3.55(60)
—	—	—	—	—	—	—	3.24(60)
—	—	3.15(50)	3.15(50)	—	3.15(50)	—	—
3.04(10)	—	—	—	—	—	3.04(20)	—
2.93(50)	—	—	—	—	—	2.93(95)	—
2.83(40)	—	—	—	—	—	2.83(100)	—
—	—	—	—	—	—	—	2.81(80)
—	—	2.67(90)	2.67(90)	—	2.67(90)	—	—
2.64(10)	—	—	—	—	—	2.64(30)	—
—	—	2.58(90)	2.58(90)	—	2.58(90)	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.51(40)
2.44(15)	—	—	—	—	—	2.44(45)	—
—	—	—	—	—	—	—	2.39(100)
2.386(30)	2.386(40)	—	—	2.386(40)	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.29(80)
—	—	2.16(30)	2.16(30)	—	2.16(30)	—	—
2.00(100)	2.00(100)	—	—	2.00(100)	—	—	—
1.87(10)	—	—	—	—	—	1.87(30)	—
—	—	1.86(60)	1.86(50)	—	1.86(50)	—	—
—	—	1.82(30)	1.82(30)	—	1.82(30)	—	—
—	—	1.81(30)	1.81(30)	—	1.81(30)	—	—
—	—	1.63(30)	1.63(30)	—	1.63(30)	—	—
—	—	1.58(30)	1.58(30)	—	1.58(30)	—	—
—	—	1.56(40)	1.56(40)	—	1.56(40)	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1.52(80)
—	—	1.50(80)	1.50(80)	—	1.50(80)	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1.47(60)
1.43(50)	1.43(60)	—	—	1.43(60)	—	—	—
1.39(50)	1.39(60)	—	—	1.39(60)	—	—	—
1.34(30)	1.34(40)	—	—	1.34(40)	—	—	—
—	—	1.33(50)	1.33(50)	—	1.33(50)	—	—
—	—	1.30(70)	1.30(70)	—	1.30(70)	—	—
—	—	1.28(50)	1.28(50)	—	1.28(50)	—	—
—	—	1.22(30)	1.22(30)	—	1.22(30)	—	—
—	—	1.21(70)	1.21(70)	—	1.21(70)	—	—
1.18(35)	1.18(35)	—	—	1.18(40)	—	—	—
1.14(50)	1.14(60)	—	—	1.14(60)	—	—	—

Исследования продуктов взаимодействия карбоната с ГОДАЛ методом оптической микроскопии

Для кристаллооптического анализа также осуществляли нагрев образцов репульпационной смеси ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) в интервале температур 100—900°C с шагом 100°C и отдельно при температуре 635°C. Из продуктов спекания готовились иммерсионные препараты для оптической микроскопии. Кристаллооптический анализ продуктов взаимодействия карбоната с ГОДАЛ проводили на микроскопе ПОЛАМ С-112. Микрофотографии иммерсионных препаратов продуктов взаимодействия репульпационной смеси Li_2CO_3 с $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 4. Под микроскопом исходная порошковая смесь карбоната и ГОДАЛ, полученная в результате репульпационного смешивания в насыщенном растворе Li_2CO_3 , представлена крупными кристаллами Li_2CO_3 , имеющими звездчатое строение и собранными в друзы, и тонкоагрегативными кристаллами ГОДАЛ. Показатели преломления: Li_2CO_3 — 1.567, ГОДАЛ — 1.55. В интервале температур 100—295°C, как было отмечено выше, происходит термическое разложение ГОДАЛ. Под микроскопом эти изменения проявляются в заметном увеличении показателя преломления ГОДАЛ и повышении рельефа его частиц (изучение под микроскопом продукта, полученного при 300°C). Полное удаление воды (изучение иммерсионного препарата продукта, полученного при 300°C) сопровождается разрушением кристаллического ГОДАЛ и разупорядоченностью в строении, что фиксируется под микроскопом с включенным анализатором по изотропизированному строению его частиц. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что продукты прокаливания ГОДАЛ в интервале температур 300—500°C рентгеноаморфны. Разупорядоченное состояние обезвоженного ГОДАЛ в условиях эксперимента повышает его реакционную способность. Поэтому при изучении под микроскопом иммерсионного препарата продукта, полученного при 400°C, отчетливо фиксируются начальные разрушения кристаллов LiAlO_2 . Частицы α -фазы LiAlO_2 образуются в результате метасоматического замещения кристаллов обезвоженного ГОДАЛ и на начальной стадии наследуют его формы и размеры. Разрушение кристаллов Li_2CO_3 сопровождается корродированием поверхности его частиц. Кристаллизация α -фазы моноалюмината лития заканчивается при 635°C, что подтверждается данными и рентгенофазового анализа. При изучении под микроскопом иммерсионного препарата, приготовленного из продукта, синтезированного при 635°C, фиксируется одна фаза. Был измерен показатель преломления продукта, который равен 1.693, что соответствует показателю преломления α - LiAlO_2 [17]. Дальнейшие твердофазные химические превращения при синтезе LiAlO_2 происходят в интервале 635—700°C и заканчиваются полиморфным превращением α - LiAlO_2 в γ - LiAlO_2 , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Продукт, синтезированный при 700°C, имеет показатель преломления 1.623, что соответствует показателю преломления γ -фазы LiAlO_2 [27]. Изучение под микроскопом в иммерсионных препаратах продуктов, полученных при 750, 850 и 900°C, позволило заключить, что формирование γ -фазы LiAlO_2 сопровождается

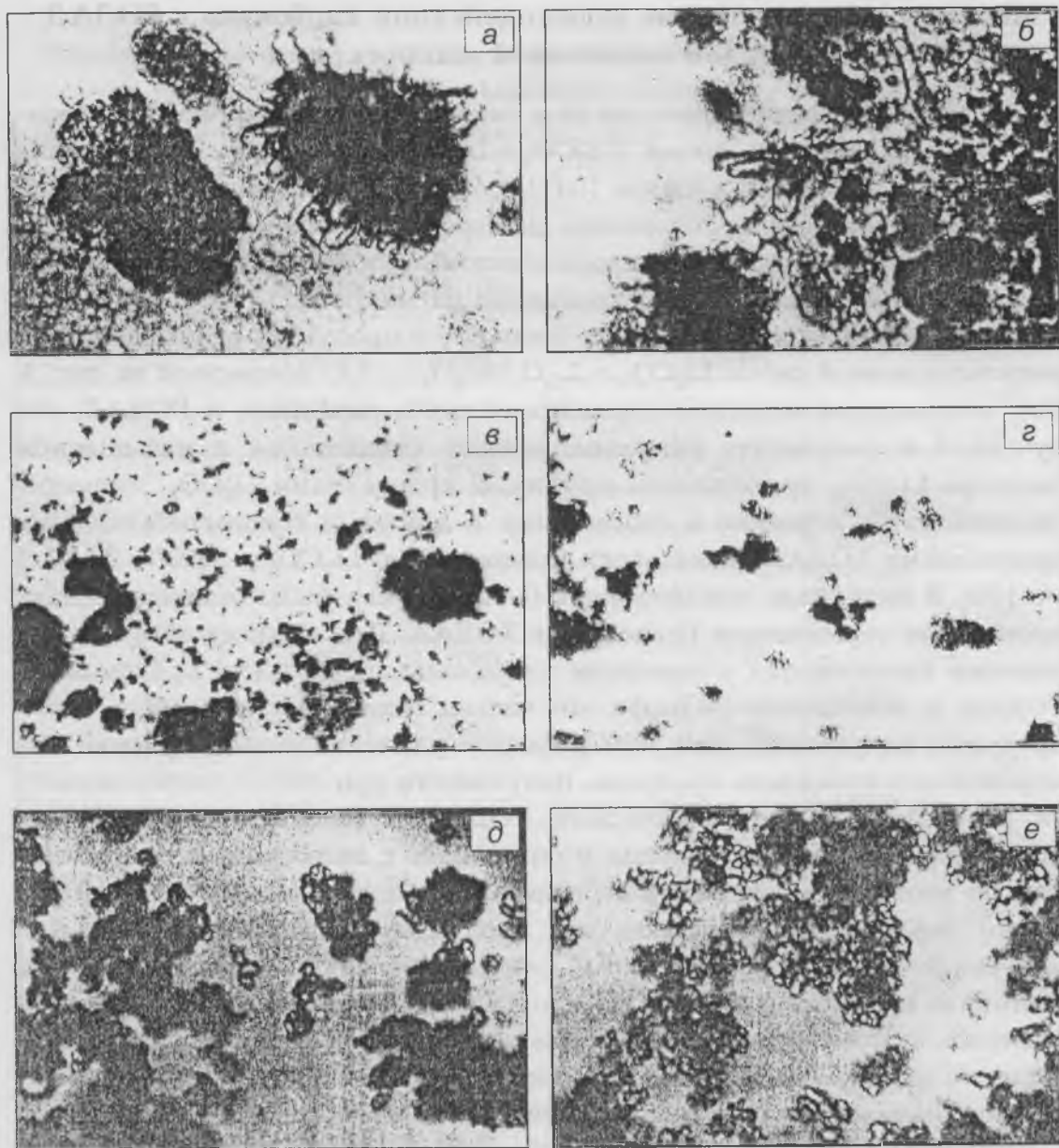


Рис. 4. Микрофотографии продуктов синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси ($\text{ГОДАЛ} + \text{Li}_2\text{CO}_3$).

a — исходная репульпационная смесь; *b* — 300°C; *в* — 635°C; *г* — 750°C; *д* — 850°C; *е* — 900°C.

собирающей кристаллизацией, приводящей к увеличению размеров ее частиц (рис. 4, *г*, *д*, *е*). Под микроскопом γ -фаза моноалюмината лития представлена изотермичными кристаллами округлой формы с низкими цветами интерференции.

ИК-спектроскопия продуктов синтеза из репульпационной смеси

Для ИК-спектроскопии репульпационную смесь ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) прокаливали при температурах 500, 550, 635, 700 и 900°C. Время спекания при каждой температуре 2 ч. Инфракрасные спектры продуктов синтеза записывали по методике [28] на ИК-спек-

трофотометре «Specord 75 JR» в диапазоне волновых чисел от 1600 до 400 см^{-1} (6.5—25 $\mu\text{м}$). Образцы для снятия ИК-спектров готовили следующим образом. Навеску исследуемого образца (1.5 мг) смешивали с бромидом калия «для ИК-спектров» (700 мг) в вибросмесителе в течение 1.0 мин. Приготовленную смесь помещали в вакуумируемую прессформу диаметром 20 мм и разравнивали слоем одинаковой толщины. После прессования в вакууме под давлением 50 МПа получали твердую прозрачную таблетку. Для откачки применяли масляный форвакуумный насос. Время откачки составляло 10 мин. Таблетку укрепляли в кювете и помещали в зону рабочего пучка прибора. В качестве эталона использовали таблетку из чистого бромида калия.

На рис. 5 представлены ИК-спектры продуктов синтеза.

Продукты синтеза при 500 и 550°C в области 1480—1410 см^{-1} и 1080—1010 см^{-1} имеют характерные для карбонатов полосы поглощения [29]. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что продукты синтеза при 500 и 550°C содержат остатки Li_2CO_3 .

Представляет интерес различие в спектрах поглощения продуктов, синтезированных при 635, 700, 900°C. Это различие объясняется полиморфным превращением $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$, сопровождающимся изменением кристаллической структуры моноалюмината лития.

Ромбоэдрическая ячейка $\alpha\text{-LiAlO}_2$ переходит в тетрагональную для $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При этом координационное число алюминия по отношению к кислороду меняется с 6 на 4 [9]. Анионный каркас $\alpha\text{-LiAlO}_2$, построенный из октаэдров AlO_6 , дает в спектре характерную полосу поглощения в области 700 см^{-1} , тогда как анионный каркас $\gamma\text{-LiAlO}_2$, построенный из тетраэдров AlO_4 , характеризуется полосой поглощения в области 800—900 см^{-1} . Это увеличение частоты колебаний связи Al-O в каркасе AlO_4 по сравнению с AlO_6 , очевидно, связано с уменьшением расстояния связи между алюминием и кислородом в тетраэдрах AlO_4 по сравнению с октаэдрами AlO_6 .

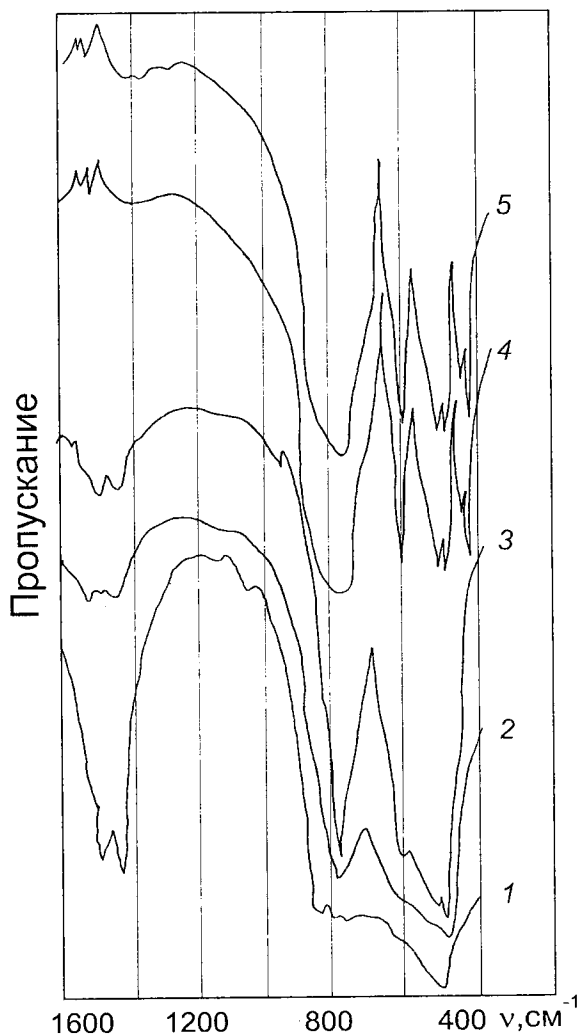


Рис. 5. ИК-спектры продуктов, синтезированных из репульационной смеси (ГОДАЛ+ Li_2CO_3).

1 — 500°C; 2 — 550°C; 3 — 635°C; 4 — 700°C; 5 — 900°C.

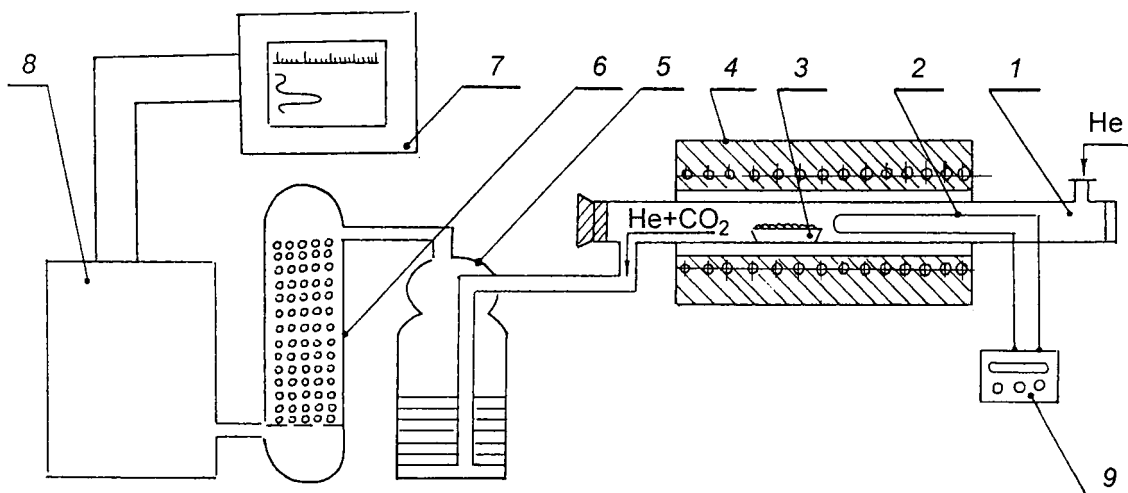


Рис. 6. Схема установки хроматографического анализа.

1 — кварцевый реактор; 2 — лодочка с шихтой; 3 — печь; 4 — термопара; 5, 6 — осушительные колонки; 7 — потенциометр КСП-4; 8 — хроматограф ЛХМ-8МД; 9 — регулятор температуры.

Кинетика твердофазного синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси

Реакция взаимодействия карбоната лития с обезвоженным в результате термического разложения ГОДАЛ сопровождается выделением одного газообразного продукта — диоксида углерода CO_2 . Поэтому о скорости протекания синтеза моноалюмината лития можно судить по изменению концентрации CO_2 в газовой фазе. Исследование кинетики синтеза моноалюмината лития проводили с использованием метода газовой хроматографии на установке, схема которой представлена на рис. 6. Анализ газовой фазы осуществляли на газовом хроматографе марки ЛХМ-8МД.

Через кварцевый реактор, внутри которого находится алуноводовая лодочка с шихтой (4 г), с определенной скоростью пропускали инертный газ-носитель — гелий.

Реактор нагревался в трубчатой печи сопротивления. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью регулятора Щ-4345 по показаниям хромель-алюминиевой термопары. После достижения в печи заданной температуры в реактор помещалась лодочка с шихтой, и начинался отсчет времени. Отбор пробы проводился через три минуты. Анализируемая газовая смесь после сушки исследовалась на содержание He и CO_2 . Анализу подвергалась строго контролируемая проба объемом 20 см^3 . Результаты хроматографического анализа в виде сигнала постоянного тока записывались на самописце.

В нашем случае на хроматографе регистрировались два пика, которые определяют концентрацию He и CO_2 в газовой фазе.

Поскольку площадь под кривой, соответствующей диоксиду углерода, пропорциональна концентрации CO_2 в газовой фазе в данный момент, можно считать, что:

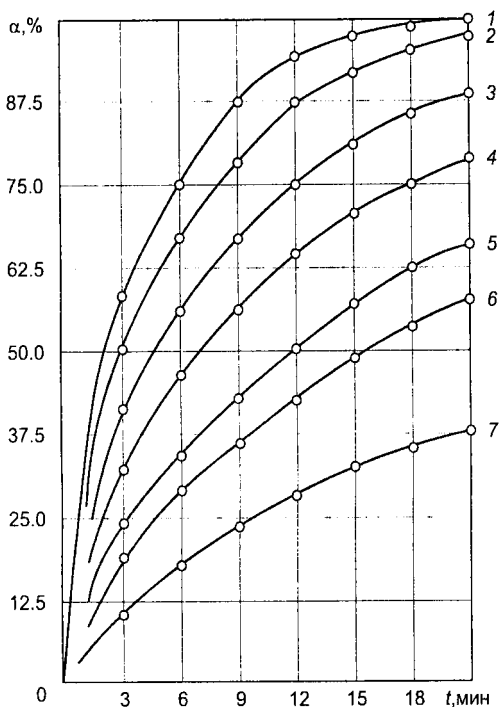


Рис. 7. Кинетика синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси (ГОДАЛ+Li₂CO₃), по данным хроматографического анализа.
1 — 850°C; 2 — 800°C; 3 — 750°C;
4 — 700°C; 5 — 650°C; 6 — 600°C; 7 — 550°C.

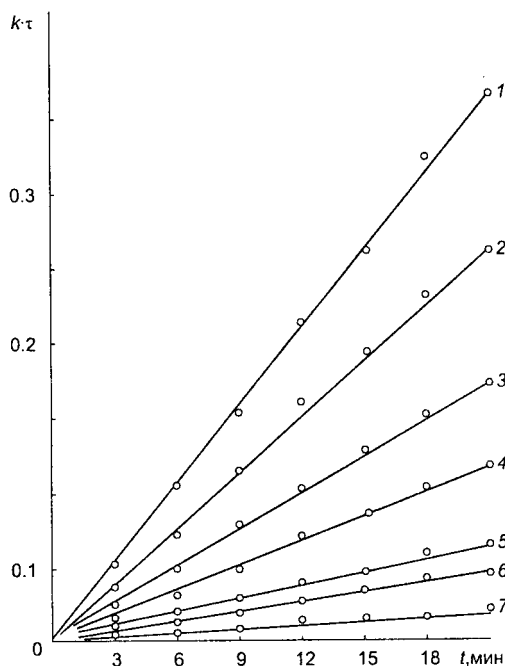


Рис. 8. Зависимость $k\tau$ от продолжительности в уравнении Гинстлинга-Брунштейна для процесса синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси.
1 — 850°C; 2 — 800°C; 3 — 750°C; 4 — 700°C;
5 — 650°C; 6 — 600°C; 7 — 550°C.

$$\frac{dS}{d\tau} \sim \frac{dx}{d\tau} \quad (3)$$

Кинетические кривые процесса синтеза моноалюмината лития, построенные по результатам хроматографического анализа, приведены на рис. 7.

Кривые синтеза LiAlO₂ удовлетворительно описываются уравнением Гинстлинга-Брунштейна [30, 31]:

$$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau, \quad (4)$$

где α — степень протекания реакции синтеза LiAlO₂; k — константа скорости реакции; τ — время.

Применимость последнего проверяли графическим методом [30], согласно которому уравнение (4) может быть представлено в виде линейного уравнения:

$$y = A + Bx, \quad (5)$$

где $y = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$; $x = \tau$; $k = B$,

$$B = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}; \quad (6)$$

A — свободный член,

$$A = \frac{\sum_{i=1}^m y_i - b \cdot \sum_{i=1}^m x_i}{m} \quad (7)$$

Обработку кинетических кривых проводили на ЭВМ с использованием линейного регрессионного анализа [32] по уравнению (4).

Результаты обработки экспериментальных кинетических кривых процесса синтеза моноалюмината лития представлены в табл. 2 и на рис. 8.

Используя зависимость:

$$\ln \frac{\tau(T_1, \alpha_i)}{\tau(T_2, \alpha_i)} = \ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = E/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

или

$$\Delta \ln \tau(\alpha_i) = (E/R) \Delta(1/T), \quad (8)$$

где τ — время достижения одинаковой степени превращений; k — константа скорости реакции при заданной температуре; E — кажущаяся энергия активации; R — универсальная газовая постоянная, можно посчитать кажущуюся энергию активации процесса синтеза моноалюмината лития.

Уравнение (7) — уравнение прямой в координатах $\ln \tau - 1/T$ (рис. 9), тангенс угла наклона которой равен E/R . Результаты расчетов представлены в табл. 3. Кажущаяся энергия активации, определенная из уравнения (7), для процесса синтеза моноалюмината лития из репульсионной смеси равна 76.2 кДж/моль, что указывает на прохождение реакции синтеза LiAlO_2 в диффузионной области.

Таблица 2

Обработка результатов хроматографического анализа по уравнению Гинстлинга–Броунштейна $y = 1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$

$x = \tau$	y						
	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C
3	0.0018	0.0041	0.0063	0.0118	0.0215	0.0334	0.0498
6	0.0041	0.0106	0.0156	0.0273	0.0450	0.0699	0.1044
9	0.0067	0.0166	0.0247	0.0460	0.0743	0.1119	0.1511
12	0.0101	0.0234	0.0376	0.0672	0.1044	0.1620	0.2187
15	0.0120	0.0334	0.0416	0.0854	0.1249	0.1940	0.2618
18	0.0153	0.0412	0.0608	0.1023	0.1526	0.2322	0.3329
21	0.0183	0.0416	0.0693	0.1153	0.1653	0.2516	0.3640
B	0.00035	0.00236	0.00364	0.00622	0.00867	0.01387	0.01863

Таблица 3

Результаты счета для определения кажущейся энергии активации процесса синтеза LiAlO_2

T, K	τ	$10^3/T$	$\ln \tau$
823	10.3	1.215	2.38
873	5.2	1.145	1.65
923	3.8	1.083	1.33
973	2.3	1.028	0.83
1023	1.4	0.977	0.33
1073	0.9	0.931	-0.10
1123	0.6	0.891	-0.52

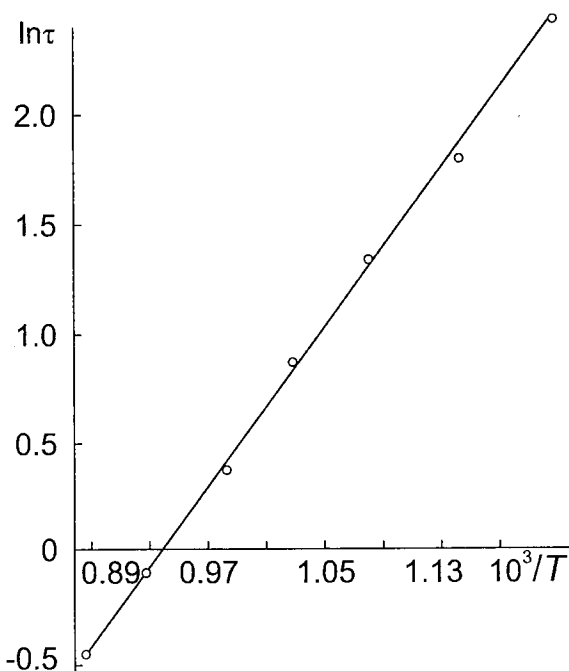


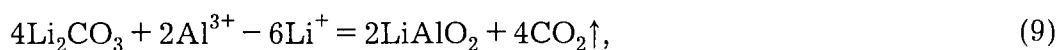
Рис. 9. К расчету энергии активации процесса синтеза LiAlO_2 .

Механизм твердофазного химического взаимодействия между Li_2CO_3 и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Исследования твердых продуктов химических реакций, полученных на различных стадиях прокаливании репульпационной смеси карбоната с ГОДАЛ с использованием данных дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, кристаллооптического анализа, изучение кинетики синтеза LiAlO_2 и анализ реакций в твердых смесях, описанных в [33, 34], позволили установить механизм твердофазного химического взаимодействия. При температуре выше 300°C обезвоженная фаза ГОДАЛ взаимодействует с молекулами карбоната лития, оказавшимися на его поверхности в результате репульпационного смешивания.

В результате этого на поверхности ГОДАЛ на самых ранних стадиях твердофазного химического взаимодействия происходит образование первичных хемосорбционных слоев, по составу соответствующих LiAlO_2 . Рост хемосорбционных слоев приводит к образованию метастабильной зоны, которая перерастает в кристаллическую фазу $\alpha\text{-LiAlO}_2$.

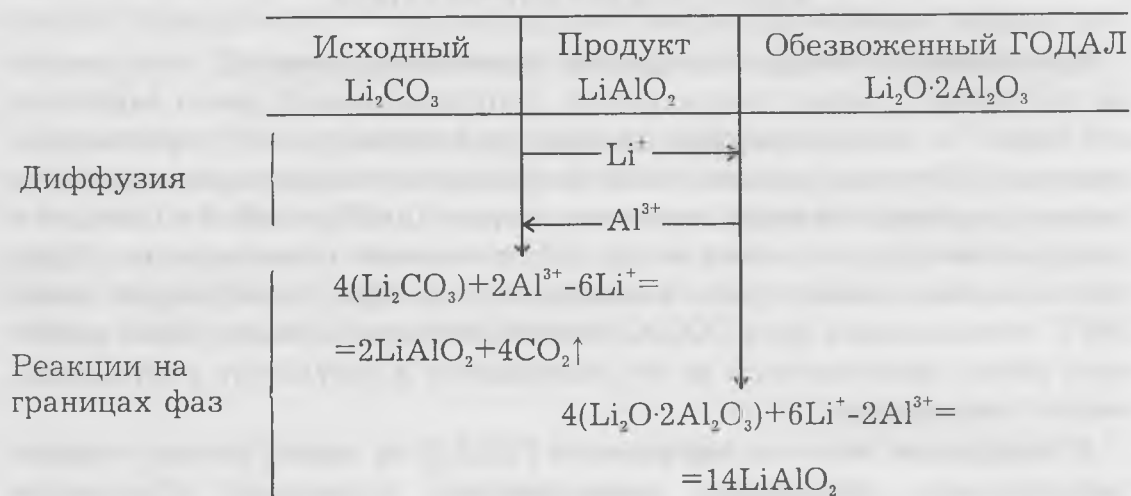
Таким образом, на местах соприкосновения частиц обезвоженного ГОДАЛ и Li_2CO_3 образуется фаза LiAlO_2 , т. е. создается последовательность слоев: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{LiAlO}_2 / \text{Li}_2\text{CO}_3$. Дальнейший рост моноалюмината лития происходит в результате твердофазных химических реакций, протекающих на границах фаз $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{LiAlO}_2$ и $\text{LiAlO}_2 / \text{Li}_2\text{CO}_3$:



что подтверждается опытными данными. Были поставлены опыты по прокаливанию спрессованных таблеток из Li_2CO_3 и обезвоженного ГОДАЛ, между которыми помещалась таблетка из LiAlO_2 . Спекание

проводили при 550°C в течение 60 ч. При изучении под микроскопом видно, что в результате спекания спрессованных таблеток происходит разрастание LiAlO_2 в обе стороны от поверхностей раздела фаз, что свидетельствует о протекании реакций на границах фаз. Согласно [34], можно предположить, что дальнейший рост α -фазы LiAlO_2 происходит путем диффузионной миграции ионов алюминия и лития в противоположных направлениях, в то время как ионы кислорода могли оставаться неподвижными. В пользу этого предположения говорит отношение размеров ионов: указанные катионы обладают значительно меньшими радиусами, чем ионы кислорода ($r_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.57 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$). Кроме того, направленная диффузия ионов алюминия и лития через продукт реакции обусловлена градиентом концентраций на границах фаз. Это подтверждается и данными по кинетике синтеза LiAlO_2 . Рассчитанное значение кажущейся энергии активации ($E = 76.2 \text{ кДж/моль}$) указывает на прохождение реакции твердофазного синтеза LiAlO_2 в диффузионной области.

Таким образом, твердофазное химическое взаимодействие между исходными карбонатом лития и обезвоженным ГОДАЛ осуществляется по схеме:



Физические и технологические свойства моноалюмината лития

При использовании моноалюмината лития в качестве исходного сырья для вакуумтермического получения лития и выращивания монокристаллов методом Чохральского большое значение имеют его физические и технологические свойства. Прежде всего это касается производительности вакуумтермических аппаратов, зависящей от плотности брикетов шихты ($\text{LiAlO}_2 + \text{Al}$) и наплавления шихты LiAlO_2 в иридиевый тигель для выращивания монокристаллов, что в значительной степени определяется плотностью моноалюмината лития. Плотность моноалюмината лития в свою очередь зависит как от температуры его синтеза, так и от времени спекания исходных продуктов ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ГОДАЛ}$).

Зависимость плотности моноалюмината лития от температуры синтеза объясняется изменением пикнометрической плотности в ряду

$\alpha\text{-LiAlO}_2$ —($\alpha\text{-LiAlO}_2 + \gamma\text{-LiAlO}_2$)— $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Определение пикнометрической плотности проводили в керосине, по методике [35]. Измеренная пикнометрическая плотность LiAlO_2 , синтезированного при разных температурах из репульпационной смеси ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ГОДАЛ}$), подтверждает данные рентгенофазового анализа о том, что при 635°C образуется $\alpha\text{-LiAlO}_2$. При этом пикнометрическая плотность $\alpha\text{-LiAlO}_2$ — 3.4 г/см^3 . Далее в интервале $635\text{—}700^\circ\text{C}$ происходит процесс полиморфного превращения $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$, что сопровождается уменьшением пикнометрической плотности до 2.61 г/см^3 для $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (рис. 10).

Зависимость плотности LiAlO_2 от времени спекания объясняется двумя факторами: полиморфным превращением $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$ при 700°C и выше, а также собирательной кристаллизацией частиц γ -фазы.

Для изучения процесса спекания репульпационной смеси ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ГОДАЛ}$) в печь сопротивления, разогретую до нужной температуры, устанавливали одновременно несколько алундовых тиглей с шихтой. Затем последовательно через определенные промежутки времени тигли вынимали и охлаждали. Продукты взаимодействия подвергали рентгенофазовому анализу. Рентгенофазовый анализ проводили по методике, описанной выше. Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 4—6.

В результате проведенного анализа установлено, что в первые 20—40 мин спекания репульпационной смеси во всем интервале температур $750\text{—}850^\circ\text{C}$ происходит как синтез $\alpha\text{-LiAlO}_2$, так и полиморфное превращение $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При дальнейшем увеличении времени синтеза интенсивность рентгенографических пиков α -фазы LiAlO_2 ослабевает, а γ -фазы LiAlO_2 увеличивается. С ростом температуры процесс синтеза $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и его полиморфное превращение в γ -фазу протекают с большой скоростью (табл. 4—6). При 850°C процесс синтеза $\alpha\text{-LiAlO}_2$ и его полное полиморфное превращение в $\gamma\text{-LiAlO}_2$ практически заканчиваются за 60 мин, после чего, как было установлено методом оптической микроскопии, начинается собирательная кристаллизация частиц γ -фазы LiAlO_2 в «гроздь» до размеров $(6.0\text{—}8.0)\cdot 10^4 \text{ нм}$ (рис. 4). Эффект собирательной кристаллизации способствует увеличению плотности брикетов шихты ($\text{LiAlO}_2 + \text{Al}$) при восстановлении γ -фазы LiAlO_2 , что приводит к повышению производительности вакуумтермических аппаратов.

По методике, описанной в [35], измеряли плотность утряски и насыпную плотность продуктов синтеза.

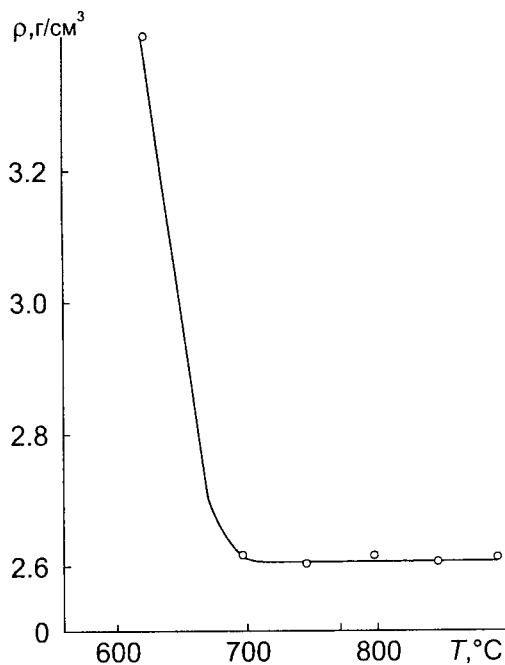


Рис. 10. Изменение пикнометрической плотности LiAlO_2 от температуры его синтеза.

Таблица 4

Рентгенофазовый анализ продуктов, синтезированных при 750°C

40 мин	80 мин	100 мин	α -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂
3.98(70)	3.98(100)	3.98(100)		3.98(100)
	3.65(10)	3.65(15)		3.65(40)
3.15(15)	3.15(25)	3.15(30)		3.15(50)
2.67(45)	2.67(75)	2.67(75)		2.67(95)
2.58(50)	2.58(85)	2.58(85)		2.58(90)
—	2.16(7.5)	2.16(10)		2.16(30)
2.00(90)	2.00(50)	2.00(20)	2.00(100)	
—	1.86(15)	1.86(50)		1.86(50)
—	1.63(7.5)	1.63(10)		1.63(30)
—	1.58(7.5)	1.58(10)		1.58(30)
1.565(15)	1.565(15)	1.565(20)		1.565(40)
1.508(15)	1.508(35)	1.508(40)		1.508(80)
1.43)	—	—	1.43(60)	
1.39(20)	1.39(5)		1.39(60)	
	1.339(10)	1.339(15)		1.339(50)
	1.303(15)	1.303(20)		1.303(70)

Таблица 5

Рентгенофазовый анализ продуктов, синтезированных при 800°C

20 мин	40 мин	60 мин	80 мин	α -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂	Li ₂ CO ₃
4.72(65)	4.72(70)	4.72(30)	—	4.72(70)		
4.18(30)	4.18(5)	—	—	—	—	4.18(95)
3.98(15)	3.98(80)	3.98(100)	3.98(100)	—	3.98(100)	—
—	—	3.65(10)	3.65(15)	—	3.65(40)	—
—	3.15(15)	3.15(25)	3.15(30)	—	3.15(50)	—
3.04(7.5)	—	—	—	—	—	3.04(20)
2.93(20)	2.93(5)	—	—	—	—	2.93(95)
2.83(15)	2.83(5)	—	—	—	—	2.83(100)
2.67(10)	2.67(50)	2.67(70)	2.67(85)	—	2.67(90)	—
2.58(15)	2.58(70)	2.58(80)	2.58(90)	—	2.58(90)	—
2.38(15)	2.38(15)	2.38(7.5)	—	2.38(40)	—	—
	2.16(5)	2.16(10)	2.16(15)	—	2.16(30)	—
2.00(100)	2.00(90)	2.00(30)	2.00(10)	2.00(100)		
	1.86(5)	1.86(15)	1.86(20)		1.86(50)	
	1.81(10)	1.81(10)			1.81(30)	
		1.63(10)	1.63(20)		1.63(30)	
			1.58(20)		1.58(30)	
		1.56(5)	1.56(30)		1.56(40)	
1.556(10)	1.556(15)	—	—	1.556(40)		
1.508(5)	1.508(30)	1.508(35)	1.508(70)	—	1.508(80)	
1.43(10)	1.43(15)	1.43(5)	—	1.43(60)		
1.39(10)	1.39(20)	1.39(5)	—	1.39(60)		
1.33(10)	1.33(20)	1.33(40)	1.33(50)	—	1.33(60)	
—	—	1.303(20)	1.303(20)	—	1.303(20)	
		1.286(30)	1.286(40)	—	1.286(50)	

Рентгенофазовый анализ продуктов, синтезированных при 850°C

15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	α -LiAlO ₂	γ -LiAlO ₂	Li ₂ CO ₃
4.72(65)	4.72(40)	4.72(20)	4.72(5)	4.72(70)		
4.18(20)	—	—	—	—	—	4.18(95)
3.98(40)	3.98(100)	3.98(100)	3.98(100)	—	3.98(100)	—
	3.65(15)	3.65(30)	3.65(45)	—	3.65(40)	—
3.15(10)	3.15(25)	3.15(40)	3.15(50)	—	3.15(50)	—
3.04(5)	3.04(3)	—	—	—	—	3.04(20)
2.93(15)	2.93(7.5)	—	—	—	—	2.93(95)
2.83(10)	2.83(9.5)	—	—	—	—	2.83(100)
2.67(40)	2.67(70)	2.67(80)	2.67(90)	—	2.67(90)	—
2.58(35)	2.58(85)	2.58(90)	2.58(90)	—	2.58(90)	—
2.386(15)	—	—	—	2.386(40)	—	—
—	2.16(10)	2.16(20)	2.16(30)	—	2.16(30)	—
2.00(85)	2.00(15)	2.00(10)	2.00(5)	2.00(100)	—	—
—	1.86(20)	1.86(35)	1.86(50)	—	1.86(50)	—
—	1.81(10)	1.81(20)	1.81(25)	—	1.81(30)	—
—	1.63(10)	1.63(20)	1.63(25)	—	1.63(25)	—
—	1.58(10)	1.58(15)	1.58(30)	—	1.58(30)	—
1.56(10)	1.56(15)	1.56(30)	1.56(40)	—	1.56(40)	—
1.556(5)	—	—	—	1.556(40)	—	—
1.50(10)	1.50(40)	1.50(60)	1.50(80)	—	1.50(80)	—
1.43(10)	—	—	—	1.43(60)	—	—
1.39(15)	1.39(5)	—	—	1.39(60)	—	—
1.34(5)	—	—	—	1.34(40)	—	—
1.303(5)	1.303(15)	1.303(50)	1.303(70)	—	1.303(70)	—
	1.28(10)	1.28(30)	1.28(45)		1.28(50)	
	1.21(10)	1.21(50)	1.21(60)		1.21(70)	—

Результаты представлены на рис. 11, 12. С повышением температуры синтеза оба показателя увеличиваются, хотя пикнометрическая плотность (рис. 10) после 700°C не изменяется. Исследование размеров частиц моноалюмината лития показало, что при увеличении температуры размер частиц увеличивается с $(0.8-1.2) \cdot 10^4$ нм при 700°C до $(2.0-2.4) \cdot 10^4$ нм при 900°C. При фазовом переходе происходит собирательная кристаллизация γ -фазы LiAlO₂ в «гроздь» (рис. 4, *z-e*) до размеров $(6.0-8.0) \cdot 10^4$ нм. Кроме того, в γ -фазе LiAlO₂ частицы меняют свою форму, переходя в изометричную округлую. На рис. 13 показаны сравнительные зависимости плотности брикетов шихты (LiAlO₂ + Al) и LiAlO₂, как самостоятельной фазы, от температуры синтеза моноалюмината лития. Таблетки получали на гидравлическом прессе при давлении прессования 300 МПа. Расчет количества порошка алюминия проводился в соответствии с реакцией восстановления моноалюмината лития:

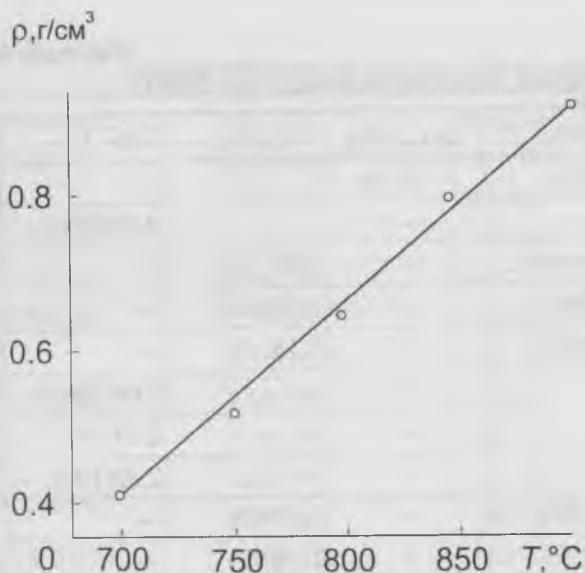


Рис. 11. Зависимость плотности утряски LiAlO_2 от температуры синтеза.

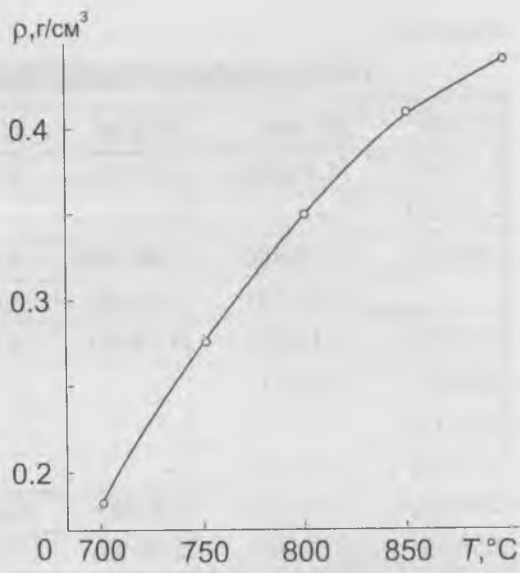
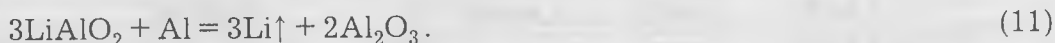


Рис. 12. Зависимость насыпной плотности LiAlO_2 от температуры синтеза.



Избыток алюминия во всех случаях составлял постоянную величину, необходимую для достижения определенной степени восстановления LiAlO_2 . При синтезе LiAlO_2 , как было отмечено выше, процесс полиморфного превращения $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$ заканчивается при 700°C , и при дальнейшем увеличении температуры начинается спекание частиц γ -фазы LiAlO_2 , сопровождающееся усадкой порошка. Поэтому с ростом температуры наблюдается увеличение плотности брикетов, представленных γ -фазой LiAlO_2 и $(\gamma\text{-LiAlO}_2 + \text{Al})$. На кривых 1 и 2 отчетливо просматриваются три участка. В области температур $700\text{--}750^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная усадка, что практически не сказывается на изменении плотности. В области температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ наблюдается значительная усадка порошка, сопровождающаяся резким увеличением плотности. Плотность брикетов возрастает с 1.73 до 1.90 г/см^3 для шихты из $(\gamma\text{-LiAlO}_2 + \text{Al})$ и с 1.61 до 1.75 г/см^3 для $\gamma\text{-LiAlO}_2$. При дальнейшем увеличении температуры до 900°C усадка приостанавливается, что, по-видимому, связано с уменьшением свободной энергии порошка [35].

Определенный интерес представляет изменение плотности брикетов $(\text{LiAlO}_2 + \text{Al})$ в зависимости от давления прессования (рис. 14). Все кривые процесса уплотнения порошковой смеси $(\text{LiAlO}_2 + \text{Al})$ показывают, что происходит наложение указанных в [35] стадий уплотнения, которые протекают практически одновременно. Деформация некоторых частей начинается уже при малых давлениях. В то же время движение отдельных частиц продолжается и при значительных нагрузках.

Для технологических целей важное значение будет иметь тот факт, что при минимальных значениях давления прессования $100\text{--}125$ МПа получается максимальная плотность упаковки порошковой смеси $(\gamma\text{-LiAlO}_2 + \text{Al})$, в которой LiAlO_2 синтезирован при 850°C .

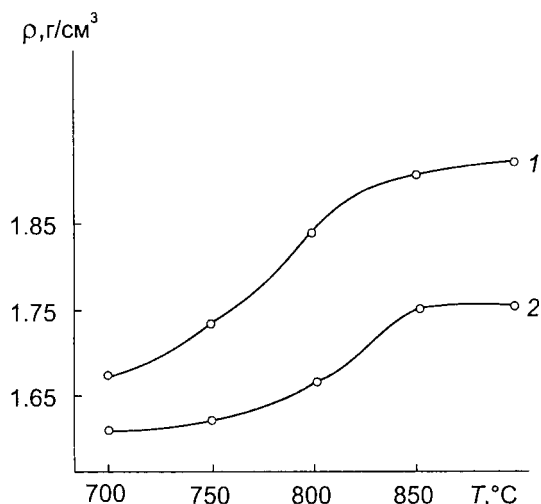


Рис. 13. Зависимость плотности брикетов от температуры синтеза LiAlO_2 . 1 — $(\text{LiAlO}_2+\text{Al})$; 2 — LiAlO_2 .

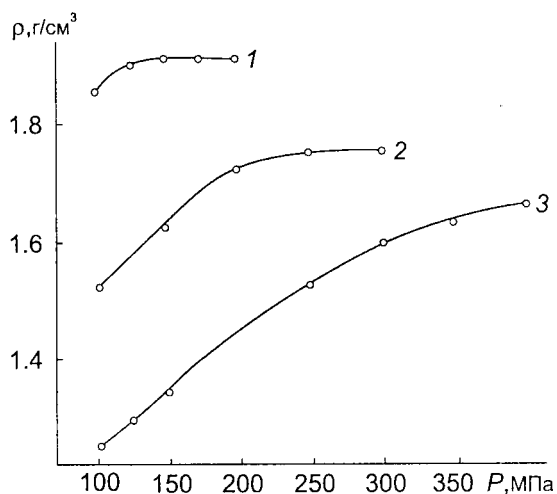


Рис. 14. Зависимость плотности брикетов $(\text{LiAlO}_2+\text{Al})$ от давления прессования. 1 — 850°C ; 2 — 750°C ; 3 — 600°C .

Выводы

1. В работе изучен процесс твердофазного синтеза LiAlO_2 путем спекания репульпационной смеси карбоната с ГОДАЛ.

2. Методами дифференциально-термического, рентгенофазового, кристаллооптического и ИК-спектрального анализов изучены особенности протекания твердофазных химических реакций в процессе спекания Li_2CO_3 с $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

3. Методом газовой хроматографии определены кинетические параметры процесса синтеза LiAlO_2 .

4. Предложен механизм твердофазного химического взаимодействия между карбонатом и ГОДАЛ, который сводится к следующему:

химическое взаимодействие между Li_2CO_3 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ протекает в результате диффузионно-метасоматического замещения частиц обезвоженного ГОДАЛ моноалюминатом лития;

твердофазное химическое взаимодействие сопровождается диффузионной миграцией реагирующих ионов через моноалюминат лития;

установлены твердофазные химические реакции, протекающие на границах фаз и направления диффузии реагирующих ионов.

5. Изучены физические и технологические свойства синтезируемого моноалюмината лития.

Список литературы

1. Масленникова Г. И., Фомина И. П., Соколова Э. А. Применение соединений лития в керамической промышленности // В кн. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1967. С. 125—132.
2. Sing R. N., Dusek J. T., Sim J. W. // Ceramic Bul. 1981. V. 60. № 6. P. 629.
3. Остроушко Ю. И., Кузнецов М. А., Самойлов В. А. Литий: производство, потребление, перспектива использования // Атомная техника за рубежом. 1984. № 6. С. 16—18.
4. Викторов Л. В., Кружанов А. В., Петров В. Л. и др. Неорганические сцинтилляционные материалы. Свердловск, 1990. ВИНТИ № 5433-B90. 82 С.

5. *Hellman E. S., Liliental-Weber Z. L., Buchanan D. N. E.* Epitaxial growth and orientation of GaN on (100) — LiAlO_2 // MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research. V. 2. Art 30. P. 1—11.
6. *Remeika J. P., Ballman A. A.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. P. 180—181.
7. *Топоров Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1969. 822 с.
8. *Marezio M., Remeika J. P.* High-pressure synthesis and crystal structure of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ // J. of Chem. Phys. 1966. V. 44. № 8. P. 89—91.
9. *Колесова В. А.* Спектроскопический критерий координации алюминия в анионных каркасах // Изв. АН СССР. О. Х. Н. 1962. № 11. С. 2082—2084.
10. *Albert K.* Atmospheric pressure synthesis for $\beta\text{-LiAlO}_2$ // Fisher Inorganic Chemistry. 1977. V. 16. № 4. P. 71—73.
11. *Chang C. H., Margrave J. Z.* High-pressure high-temperature synthesis. III. Direct synthesis of new high-pressure form of LiAlO_2 and LiGaO_2 and polymorphism in LiMO_2 compounds (M — B, Al) // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 8. P. 2020—2027.
12. *Lejvs A. M.* Formation despinelles nos stoechiometriques // Rev. Havtes Temperet. Refract. 1961. V. 1. № 1. P. 72—83.
13. *Strickler D. W., Roy R.* Studies in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 5. P. 225—230.
14. *Colongves R.* Les phenomenes d'order Idesorder eu chemic minerale // Ann. Chim. 1963. V. 8. P. 395—408.
15. *Stewner F., Hoppe R.* Zur Kristallstruktur Li_5AlO_4 // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1971. № 3. S. 305—309.
16. *Маслова Е. И., Лилеев И. С.* О взаимодействии между Li_2O , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 при температурах спекания // Изв. СО АН СССР. 1958. В. 1. С. 63—70.
17. *Семенов Н. Н., Меркулов А. Г., Фомин А. П.* О низкотемпературной модификации моноалюмината лития // Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1967. С. 100—109.
18. *Lechman H., Hesselbarth H.* Über eine neue modification des LiAlO_2 // Z. anorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 313. S. 117—120.
19. *Oredt R. H., Matthew J.* Molten salt synthesis of lithium meta-aluminate powder // Патент 4201760 США, МКИ С 22 И. Заявлено 03.04.1979. Оpubл. 06. 05. 1980; НКИ В 2С.—7 с., 3 л. ил.
20. *Лилеев И. С., Саченко-Сакун Л. К., Гусева И. В.* Взаимодействие гидроалюмината лития с растворами едкого натра // Журнал неорганической химии. 1968. Т. XIII. Вып. 2. С. 412—416.
21. *Колесова В. А., Саченко-Сакун Л. К., Гусева И. В.* Исследование гидратированного моноалюмината лития $\text{Li}_2\text{AlO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12. № 11. С. 3220—3222.
22. *Kinoshita K., Sim W., Askerman J. P.* Preparation and characterization of Li-aluminate // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. № 5. P. 45.
23. *Плющев В. Е., Степин Б. Л.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 408 с.
24. *Кулифеев В. К., Игнатъев О. С., Ватулин И. И. и др.* Способ получения моноалюмината лития // А. с. 1284169 СССР, МКИ С 22 В, СО 1 Г 7/04. № 3846774/22 02; Заявлено 22.01.85; Оpubл. 15.09.86, Бюл. № 6. 2 с.
25. *Кулифеев В. К., Степанов С. Ю., Егоров Б. Л. и др.* Способ получения моноалюмината лития А. с. № 1586062 по заявке 4651102/26 СССР, МКИ.
26. X-Ray Diffraction Data cards, Philadelphia Pa, 1979.
27. *Marezio M.* The crystal structure and anomalous dispersion of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ // Acta Cryst. 1965. V. 19. № 3. P. 396—399.
28. *Зинюк Р. Ф., Бальков А. Г., Гавриленко И. Б. и др.* ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л.: Химия, 1983. 160 с.

29. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 298 с.
30. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 474 с.
31. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
32. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: Пер. с англ. М.: Наука, 1970. 287 с.
33. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1963. 275 с.
34. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
35. Либенсон Г. А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1987. 208 с.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ПОЛУЧЕНИЕ 3D-НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ИХ СВОЙСТВ

С. М. Самойлович, А. А. Клещёв

В статье рассмотрены перспективы создания наноструктур на основе опаловых матриц, пригодных для использования в современной нанoeлектронике. Приведены результаты исследований ряда характерных физических эффектов полученных образцов. Обсуждаются некоторые особенности синтеза упорядоченных опаловидных структур для нанокompозитов в отличие от методики получения ювелирного благородного опала.

В развитии современных технологий можно выделить два основных направления — стремление к более высокой точности и миниатюризация. Это играет ключевую роль во многих областях, включая инженерную механику, оптику и электронику. Поэтому в настоящее время велик интерес к нанотехнологиям, которые занимаются производством материалов с размерами активных элементов в пределах от 0.1 до 100 нм. Так, физико-химические методы, основанные на принципах самоорганизации наноприборов, позволяют довести объемную плотность элементов в таких системах до $1 \cdot 10^{14}$ — $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ (что соответствует поперечным размерам элементов в десятки или сотни нм). Такие композиты, кроме всего прочего, работают при плотностях тока на 3—4 порядка ниже, чем в планарных системах [1, 2].

Интерес к физике ультрадисперсного состояния, особенно к свойствам периодических сверхрешеток из большого числа одинаковых элементов, каждый из которых может представлять и самостоятельный объект, связан как с развитием физических идей, так и с практикой самих микротехнологий. Кроме существующих методов получения одно- и двумерных периодических структур, до сих пор использовались такие матричные методы синтеза трехмерных ансамблей наночастиц, как заполнение теми или иными веществами структурных пустот в природных или искусственных кристаллических матрицах типа цеолитов и асбестов. В этом случае получают кластерные сверхрешетки с размером элементов до 10—15 Å и числом атомов (молекул) в кластере до 10—20, то есть фактически объекты атомарных масштабов, для которых обнаружен целый ряд характерных для них физических эффектов. Однако для целей микроэлектроники значительно больший интерес представляют 3D-решетки из наночастиц, каждая из которых содержит до 10^6 — 10^8 атомов и обладает индивидуальными свойствами, а весь ансамбль — особым энергетическим спектром. Поэтому за рубежом и в нашей стране активно изучаются такие наносистемы, как пористый аморфный кремний и различные углеродные материалы типа фуллеренсодержащих полимеров, а также нанокристаллов Si или SiC в различных фазах (SiO₂, Si и др.), нанокристаллические пленки GaAs, BN и AlN, алмазоподобные пленки, аморфные полупроводники и т. п.

Как известно, любые интегральные схемы являются фактически высокоорганизованными композитными структурами, поэтому в начале

технологических разработок наиболее подходящими материалами были сочтены монокристаллы. Однако со временем оказалось, что жесткий внутренний порядок кристалла вносит серьезные ограничения в технологические процессы. Естественной реакцией был переход к планарным технологиям, широкое использование пленочных структур и т. п. материалов, то есть фактический отказ от объемных (трехмерных) систем. И хотя за счет использования различных видов литографии и ускорительной техники удалось добиться выдающихся результатов по миниатюризации полупроводниковых элементов, в настоящем планарные технологии приблизились достаточно близко к своим физическим границам, а следовательно, неизбежен возврат к трехмерным полупроводниковым наносистемам (наноэлектроника).

В мировой литературе имеется огромное количество работ, посвященных изучению нанокристаллических пленок и нанокристаллического кремния, а именно исследованиям их наномасштабных свойств и квантоворазмерных эффектов. Отсутствие до самого последнего времени трехмерных сверхрешеток привело к тому, что фактически все работы в этой области относятся к достаточно тонким (по толщине) наноккомпозитам [3]. Создание трехмерных высокоупорядоченных (на уровне кристаллических структур) наносистем оказалось довольно трудным делом, поскольку имелся как бы разрыв между размерами структурных пустот, например, в цеолитах 10—15 Å, и пористыми системами различного типа, в которых размер пустот можно регулировать, но невозможно создать высокоупорядоченные системы.

Лишь в последние пять лет эта проблема начала находить свое решение. Оказалось, что природа создала такой материал, хотя совершенно для других целей — благородный опал. Благородные опалы представляют собой плотноупакованные (в основном, по кубическому закону) сферы кремнезема (очень близкие по диаметру), размеры которых в различных образцах могут варьироваться от 150 до 450 нм [4]. Регулярная упаковка глобул кремнезема образует трехмерную решетку с указанной периодичностью, которая может быть охарактеризована как 3D (трехмерная) оптическая сверхрешетка, а вся система в целом как «оптический» или «фононный» кристалл (дифракция в оптическом диапазоне). При указанных диаметрах сфер такие упаковки содержат структурные пустоты размерами 60—200 нм, которые могут быть частично или полностью заполнены полупроводниковыми, сверхпроводящими, магнитными материалами. Таким образом, в опаловидной структуре будет образовываться трехмерная сверхрешетка из частиц материала заполнения (размер таких кластеров может варьироваться от 10 до 180 нм). Именно таким способом впервые были получены действительно трехмерные наноккомпозиты с характерной наномасштабной структурой. Регулярная 3D-решетка наночастиц на основе структуры типа благородного опала, то есть плотнейших упаковок практически одинаковых шаров кремнезема, обладает особыми физическими свойствами, связанными как с наличием у частиц заполнения собственных электронных и фононных компонентов, взаимодействующих друг с другом, так и с квантово-размерными эф-

фактами, обусловленными масштабными факторами при трехмерной периодичности.

Поскольку природные опалы не содержат сколько-нибудь значительных областей с хорошей регулярной решеткой, а пустоты заполнены кремнеземом и молекулярной водой, основная трудность заключалась в разработке технологии получения синтетических опалов с регулируемыми размерами глобул кремнезема и структурных пустот, чьи высокоупорядоченные упаковки образовывали бы области с размерами, достаточными для проведения необходимых физико-технических исследований и макетирования. К началу 90-х годов был разработан способ получения ювелирных благородных опалов, по своим свойствам близких к природным [4, 5, 6]. Назначение благородного опала как ювелирного сырья отразилось как в способе получения, так и в его структурных особенностях, неприемлемых для технического опала (нанокомпозита) [6]. Поэтому, используя некоторые технологические приемы получения ювелирного опала, нами были предприняты попытки получения нанокомпозита на основе опаловой матрицы. Не обсуждая всю методику получения требуемого материала, отметим лишь некоторые принципиальные моменты, отличающие синтез ювелирного опала от технического.

На стадии синтеза монодисперсной суспензии основное внимание мы уделяли очистке исходных реактивов и, в первую очередь, тетраэтоксисилана (ТЭОС). Выпускаемый промышленностью ТЭОС квалификации ОСЧ с составом 99.9 % основного вещества не имеет постоянного соотношения полимерных форм кремнезема. Чистый мономер непригоден из-за малой скорости реакции гидролиза, а наличие трех и более полимерных форм приводит к немонадисперсности суспензии. Поэтому эфир в процессе подготовки подвергали глубокой очистке не только от посторонних примесей, но главное — создавали определенное соотношение полимеров в составе эфира. Именно этот момент важен для управляемой (в смысле скорости реакции, получения заданного размера частиц и их монодисперсности) реакции. Для очистки использовали как ранее известные [4, 7], так и модифицированные способы очистки ТЭОС. Надо отметить, что очистка разных партий ТЭОС требует индивидуального подхода и подбирается эмпирически в каждой серии опытов. Расход эфира на синтез технического опала увеличивается по сравнению с ювелирным иногда на порядок и более. Также заметим, что создание необходимого соотношения моно- и димеров кремнезема в ТЭОС достигается дозируемой полимеризацией мономеров, которые предварительно получают отделением фракций эфира при заданной температуре кипения (методом перегонки).

Контроль за размером частиц в суспензии осуществляли с помощью электронного микроскопа. Размер частиц в суспензии и в твердом нанокомпозите отличается на 15—25 % из-за усадки твердого материала во время последующих технологических операций. Следующее отличие в получении технического опала от ювелирного состоит в условиях осаждения монодисперсных частиц SiO_2 . Для ювелирного опала необходимы условия, при которых образуется доменная структура, создающая пятнистую игру цветов. Для технического опала это совершенно неприемле-

мо, ибо требуется совершенная упаковка шаров в большом объеме. Поэтому метод осаждения частиц путем центрифугирования исключается. Поэтому использовался метод седиментации при отсутствии вибраций, тепловых конвекций. Особого внимания требует подготовка подложки (степень шероховатости, плоскопараллельность, состав). Главное в технологии получения технического опала — это способ упрочнения упорядоченного опаловидного материала. Если в ювелирном опале основное упрочнение достигается пропиткой кремнезолями, склеивающими частицы и заполняющими межглобулярное пространство в опаловой матрице, то в техническом опале это совершенно исключено, ибо поровое пространство должно быть свободно, посторонние примеси недопустимы. Нами разработана многоступенчатая профильная обработка опаловидного осадка. При этом конкретный режим обработки зависит от многих факторов, в том числе от толщины осадка, размера частиц, назначения материала и т. д.

В ходе совместных работ с Санкт-Петербургским физико-техническим институтом (группы профессора В. Н. Богомолова и профессора С. Г. Романова) нами были проведены экспериментальные исследования по заполнению пустот в опаловидной матрице различными материалами, в том числе полупроводниковыми (GaAs, CdS, CdSe, HgSe), сверхпроводящими (In, Pb, ВТСП и др.), ферромагнитными (Fe, сплавы и т. п.), люминесцирующими (ZnS, ZnO, окислы и хлориды) с использованием таких методик как обработка под давлением при высоких температурах (до 800°C и давлении до 100 кбар), гидротермальная обработка в автоклавах (до 500°C и до 3 кбар по давлению), химическое осаждение и газотранспортные реакции, а также некоторые другие [7—10].

Приведем некоторые результаты, полученные в ходе этих исследований. В матрице опала была синтезирована трехмерная решетка кластеров GaAs (45—50 нм), измерения вольт-амперных характеристик которых показали, что получаемая система может рассматриваться как трехмерная наноструктура из элементов типа диодов Шотки (размеры которых порядка 100 нм) со встречным включением. Впервые были использованы такие материалы заполнения как HgSe и Te [13]. При заполнении сверхпроводящими металлами Pb, Bi, In, Sn и их сплавами были получены 3D-сверхрешетки Джозефсоновских переходов с характерным транспортным током вследствие зависимости плотности тока от параметра порядка. Фактически оказалось, что каждый фрагмент такой сверхрешетки кластер—сужение—кластер является отдельным физическим прибором, причем все эти приборы, объединенные в 3D-сверхрешетку, образуют единый ансамбль с очень высокой плотностью элементов [22]. Среды указанного типа обладают характерными нелинейными физическими свойствами, так как протекание электрического тока контролируется сужением, то есть каналами, соединяющими структурные пустоты, сопоставимыми с размерами длины волны когерентности. На рис. 1 представлены нелинейные CVC-характеристики опаловых матриц, заполненных GaAs, а также HgSe и Te [13].

В случае заполнения полупроводниками, энергетическая структура системы с учетом размерного квантования как бы модулирована, то есть

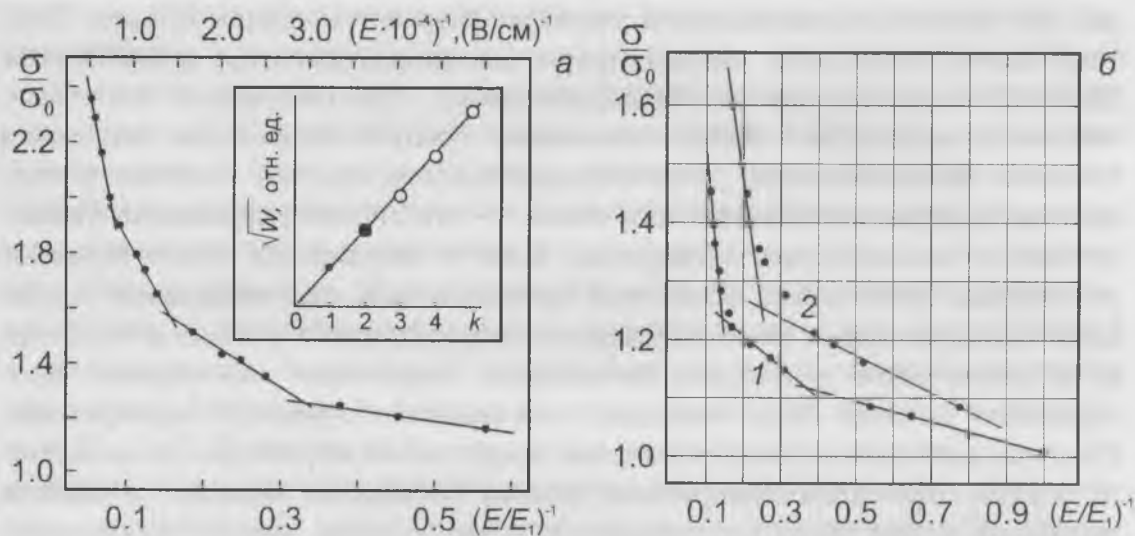


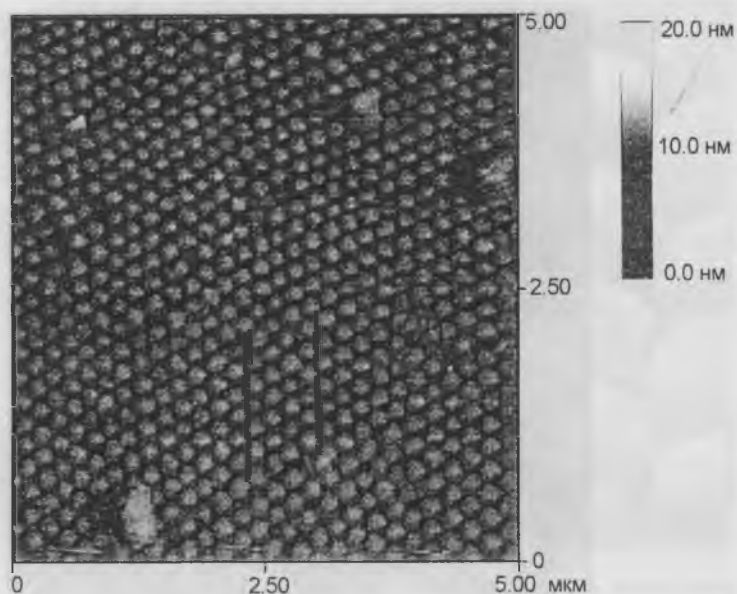
Рис. 1. Зависимость нелинейной проводимости в GaAs–кластерной опаловой решетке (а) и Te и HgSe–кластерных решетках (б) от обратного электрического поля $(E/E_1)^{-1}$. $\sqrt{W} = \sqrt{E_k e l W}$ на врезке (точки), $\sqrt{W_k}$ (кружки) — это энергия ИК–полос абсорбции в кварце, E_k — точка распада электрического поля, l — межкластерное расстояние, e — заряд электрона как функция коэффициента k . E_1 — первая точка распада. 1 — Te, 2 — HgSe.

образуется 3D–сверхрешетка квантовых ям с характерной модуляцией ширины запрещенной зоны. В тех случаях, когда глубина модуляции токоведущего канала достигает необходимой величины, то есть образуется определенный потенциальный рельеф, возникает наномасштабный материал с ансамблем взаимодействующих наноэлементов.

При заполнении структурных пустот опаловидных матриц такими полупроводниковыми материалами, как GaAs и CdS, были также получены кластерные сверхрешетки, описываемые как Зеебековские среды, которые могут быть перспективны в качестве термоионных энергетических конвертеров (преобразователей) с очень высокой плотностью элементов (до 10^{14} см^{-3}). Были получены измерения электрического сопротивления, термической проводимости и Зеебековские коэффициенты. Экспериментально полученный коэффициент Зеебека для кластерной решетки GaAs хорошо согласуется с вычисленным. Система обладает высокой термической энергией, низкой термической проводимостью и большим сопротивлением. Когда ширина перехода уменьшается, появляется туннельный ток и материал становится металлом (или полупроводником). Особенности их электрических характеристик показывают, что имеет место туннелирование между соседними кластерами в такой аморфной SiO_2 –среде [8, 14].

Рассмотрим подробнее нанокompозитные материалы, полученные на основе опаловых матриц, заполненных частицами CdS. Опаловые матрицы (с голубой иризацией) были синтезированы по разработанной нами методике, описанной выше. Затем в них методом химической реакции были внедрены частицы CdS. Заполненные и незаполненные опаловые матрицы были изучены на туннельном микроскопе AFM (atomic force microscope) и на сканирующем микроскопе высокого разрешения, а также обычными методами оптической спектроскопии в Институте ма-

Рис. 2. AFM–снимок пористой опаловой поверхности при постоянной высоте пучка на участке сканирования 5×5 нм.



териаловедческих исследований Токийского университета в ходе совместных работ [15]. Образцы подвергались исследованиям в первую очередь на AFM, так как этим методом можно достичь высоких результатов трехмерной топографии. Метод можно использовать при обычных условиях и проводить исследования без специальных обработок поверхности, таких как напыление металла, которое необходимо для исследований на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Результаты исследований на AFM хорошо дополняются СЭМ–снимками, а также измерениями оптическими методами (фотонные спектры испускания исследуемых опалов обсуждаются далее).

Образцы синтезированного опала были заполнены наночастицами CdS по методу химической реакции в два этапа [16]. На первом этапе образцы опала погружались в раствор CdSO_4 с ионами Cd^{2+} концентрации 0.1 М на 10 минут при комнатной температуре, затем вынимались и сушились. На следующем этапе образцы сульфизировались в растворе Na_2S с S^{2-} -ионами при концентрации 1 М в течение 3 минут при комнатной температуре. Образование CdS контролировалось визуально по появлению желтого цвета в образцах опала и изучением характеристик CdS в спектрах Рамана.

Измерение на AFM проводилось на наноскопе II (Digital Instruments Inc.) на воздухе при комнатной температуре. Использовалась стандартная подложка нитрида кремния толщиной 200 мкм с константой упругости 0.12 Н/м. СЭМ–исследования проводились на сканирующем микроскопе высокого разрешения (S-4100 L, Hitachi Co.). Так как образцы имели скудную проводимость, то их предварительно покрывали пленкой Pt (толщиной 2–3 нм) методом ионного напыления. Рамановский спектр образцов снимали на воздухе с длиной волны 488 нм Ar^{2+} -ионного лазера. Оптический спектр пропускания чистого опала был исследован на пластине, параллельной {111} кристаллической плоскости, используя микроспектрофотометр с размерами светового зонда ~ 50 мкм.

На рис. 3 представлен типичный снимок AFM при постоянной высоте приготовленного образца опала с поверхностью, параллельной плоскости

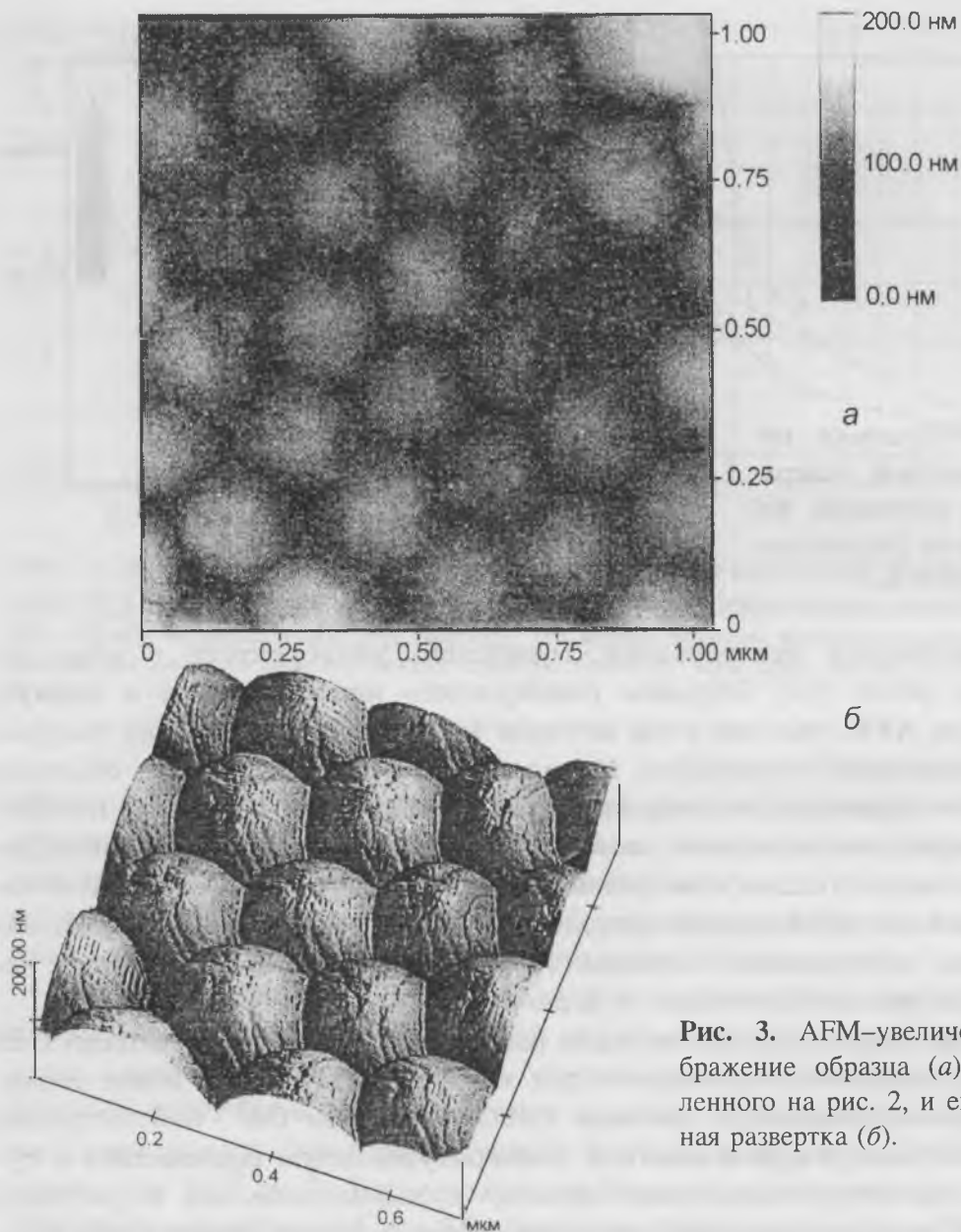


Рис. 3. AFM-увеличенное изображение образца (а), представленного на рис. 2, и его трехмерная развертка (б).

{111}. На снимке заметно некоторое упорядочение почти одноразмерных частиц кремнезема ~ 200 нм в диаметре с плотноупакованной структурой в поверхностном слое. Пустоты формируются или в тетраэдрической или в октаэдрической координации. Эти пустоты соединяются друг с другом в различной координации, зависящей от беспорядка в слоях. Существующая некоторая неупорядоченность связана с вакансиями и локальными упорядочениями, а также с двойникованием, ошибками наслоений и политипизмом [17, 18].

Рис. 3, а, б демонстрируют AFM-снимки при постоянной силе пучка того же образца и его трехмерную развертку соответственно. Снимки представляют более точное изображение отдельных сфер кремнезема. Видно, что сферы обладают неоднородной структурой. На рис. 4 представлена СЭМ-фотография под углом 40° незаполненного опала, покрытого Pt. На снимке просматривается, что сферы кремнезема состоят из SiO_2 — микрористаллов в диаметре 10—20 нм.

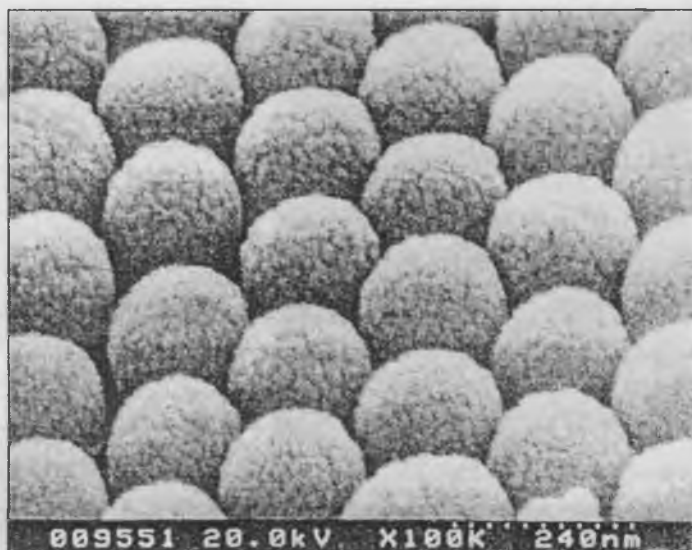


Рис. 4. SEM–снимок пористого опала под углом 40° .

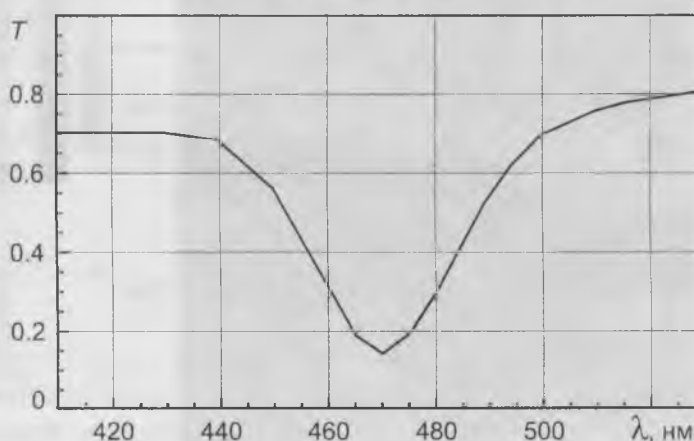


Рис. 5. Спектр оптического пропускания пластины пористого опала, погруженной в дистиллированную воду.

Спектры оптического пропускания образцов опала, погруженных в воду, представлены на рис. 5. Измерения были выполнены при световом луче, параллельном направлению $\langle 111 \rangle$ решетки опала. Наблюдаемый минимум пропускания зафиксирован при длине волны света $\lambda \sim 470$ нм (фотонная энергия 2.64 эВ). Эта особенность выявлена благодаря условию Брэгговской дифракции, сходному с хорошо известными рентгеновскими рефlekсами от атомных плоскостей в кристалле. Из уравнения Брэгга при угле $\theta = \pi / 2$ и индексе $\mu = 1.41$ (средний индекс между водой и fcc–кремнеземом) мы можем оценить расстояние между (111) плоскостями $d = l / (2\mu) \sim 167$ нм, диаметр сфер опала $a = \sqrt{3D} \sim 204$ нм. Это значение почти равно диаметру сфер кремнезема, полученных на АФМ и СЭМ. Используя данные фотонных спектров испускания, мы можем сказать, что испускание происходит при ~ 2.64 эВ для L–точки зоны Бриллюэна во взаимодействующем пространстве.

Синтез частиц в опаловых порах контролировался с использованием Рамановской резонансной спектроскопии. На рис. 6 представлен поляризованный спектр Рамана образца опала, заполненного CdS. Это измерение подтверждает присутствие микрокристаллов CdS в наших образцах. Рамановское излучение при 302 см^{-1} и 600 см^{-1} близко к LO–фононам основного объема CdS–кристаллов 305 см^{-1} [19] и ему соответствует. Частота 302 см^{-1} характерна для CdS, осажденного из смеси CdSO_4 и

I, усл. ед.

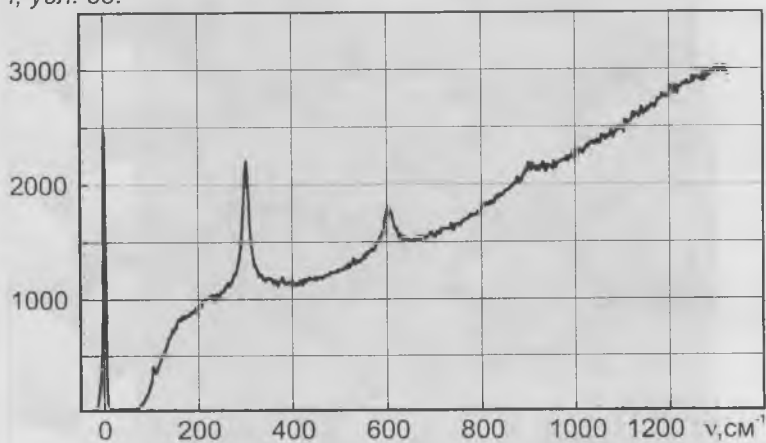


Рис. 6. Неполяризованный спектр Рамана опала, заполненного наночастицами CdS, измеренный при 488 нм линии Ag⁺ ионного лазера.

Интенсивность уменьшается ниже 180 см⁻¹ из-за фильтра 488 нм, используемого в наших измерениях.

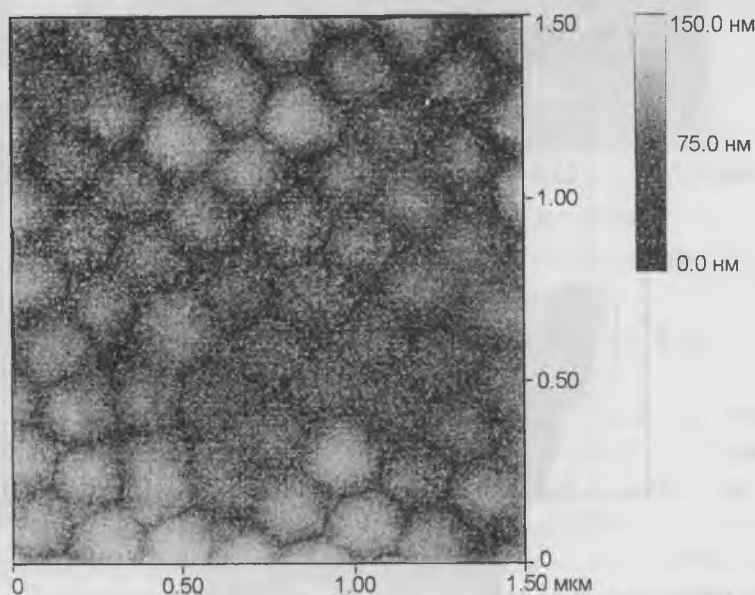


Рис. 7. AFM-снимок при постоянной силе пучка поверхности опала, заполненного CdS.

Площадь сканирования 1.5×1.5 нм.

Na₂S водного раствора. Небольшое красное изменение основной Рамановской группы от 305 см⁻¹ до 302 см⁻¹ может быть объяснено тем, что фононная поверхность представлена отдельными частицами CdS [20, 21]. Размерные эффекты включают структурные фазовые переходы в CdS и/или некоторые структурные напряжения могут также относиться к частоте 3 см⁻¹, обсуждаемой здесь.

На рис. 7 представлены AFM-снимки опаловой матрицы, заполненной CdS, при постоянной силе пучка. На рис. 7 приводятся результаты размерного анализа поверхностного слоя опаловой матрицы с CdS. Они показали, что самое большое расстояние от центра сферы до частицы CdS равно 14 нм, расстояние между центрами двух близлежащих соседних сфер равно 28 нм и 42 нм до центра. Близкие оценки дают результаты AFM, представленные на рис. 7 и 8. Также обнаружено, что частицы CdS заполняют не все пространство, образующееся между тремя сферами из-за небольшой концентрации CdS. Заполнение оценивается по рис. 9 менее 33 %. При методе химической реакции, использованном в данной работе, можно было ожидать низкую концентрацию частиц CdS, так как они обладают слабой диффузией, а сферы кремнезема — низкой смачиваемостью. Протекание химической реакции контролировалось

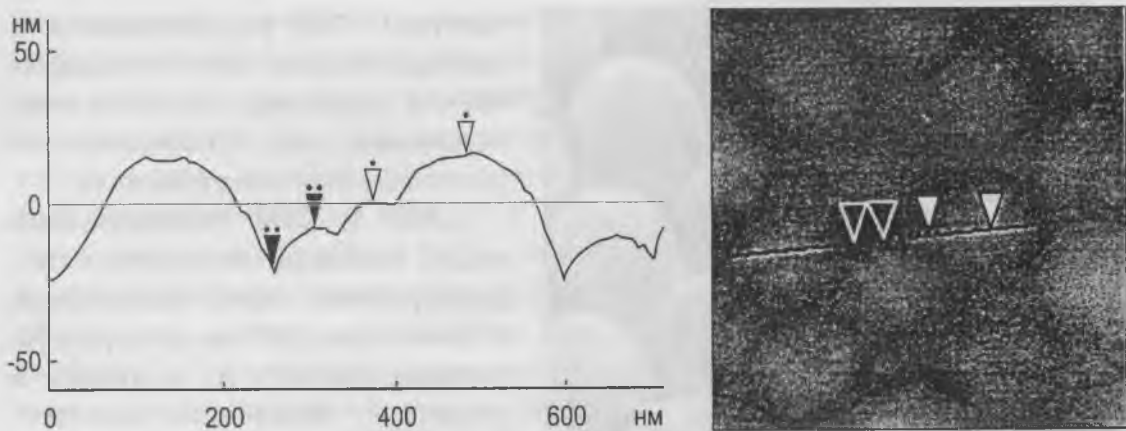


Рис. 8. Размерный анализ AFM-снимка, представленного на рис. 7.

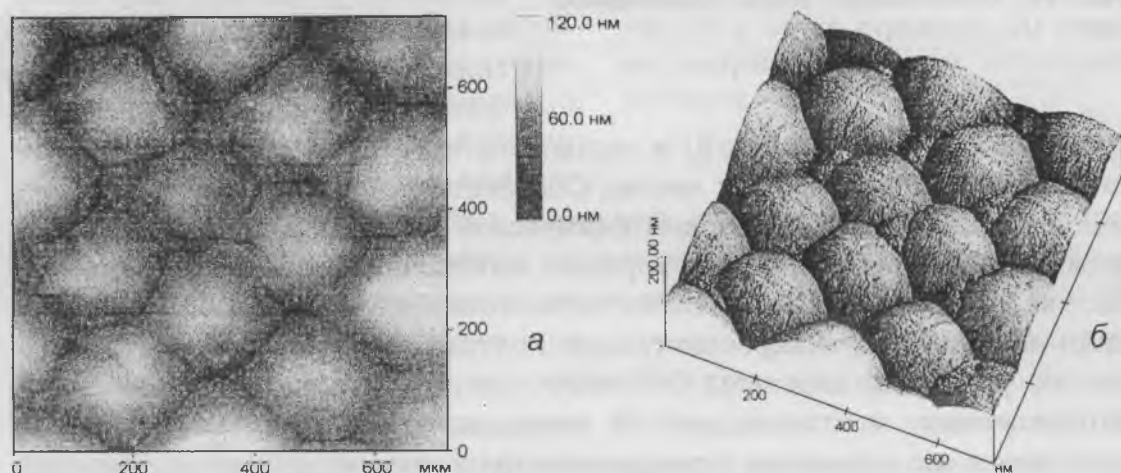


Рис. 9. AFM-снимок при постоянной силе пучка опала, заполненного CdS (а) и его трехмерная развертка (б).

таким образом, чтобы процесс шел медленно и постепенно для того, чтобы минимизировать возможное повреждение поверхности опала для AFM-исследований. Концентрацию можно увеличить, но образцы, исследованные при большей концентрации, например, 0.2 M Cd^{2+} и 2 M S^{2-} , показали, что большая часть поверхности покрыта излишними отложениями CdS, что препятствовало нашим детальным исследованиям. Рис. 9, а, б демонстрируют, соответственно, замечательный снимок на AFM и его трехмерную развертку, на которых концентрация частиц CdS выше, чем на остальных участках поверхности. Снимки демонстрируют упорядоченность в расположении частиц CdS, такую, что не все из них занимают соседние близлежащие позиции. Этот результат можно объяснить, если предположить, что частицы CdS не располагаются в тетраэдрических позициях, а занимают только октаэдрические позиции в плотной упаковке сфер. Это более выгодное расположение частиц CdS в пространстве, так как октаэдрические позиции имеют больший объем заполнения, чем тетраэдрические. При совершенной *hcp* (ABAB) упаковке чистого незаполненного опала, кластеры CdS располагаются в (C) позициях, концентрируясь в вертикальном направлении образца от нижнего к верхнему слою. Связанные частицы CdS могут быть использованы в качестве квантовых проводов. В совершенной *fcc* (ABCABC) упаковке

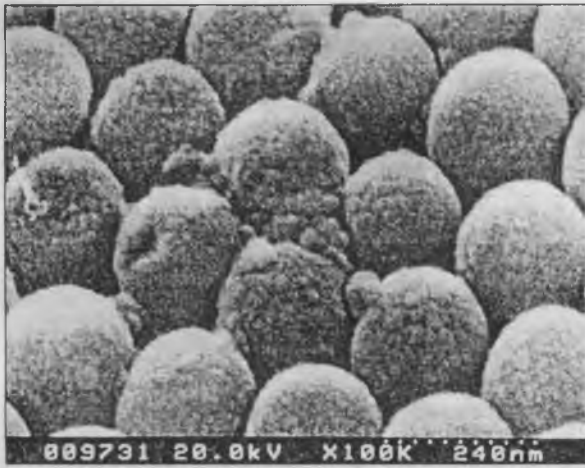


Рис. 10. СЭМ-снимок опала, заполненного CdS.

сняты при 470 нм (~ 2.64 эВ) в направлении $\langle 111 \rangle$ решетки опала. Ансамбли из монодисперсных частиц CdS синтезированы в поровых системах опаловой матрицы методом химической реакции. Наши AFM-исследования позволили получить хорошее изображение частиц CdS (размер частиц 5—20 нм), заполняющих поры. Наши спектры Рамана подтвердили наличие CdS-микросталлов. Результаты показывают, что близкие по размерам кластеры CdS могут располагаться в упорядоченных направлениях, что позволяет их использовать в качестве квантовых проводов и квантовых ям благодаря упорядоченному расположению глобул кремнезема. Этот тип твердых тел, заполненных наноразмерными полупроводниковыми частицами, может применяться для фотоэлектронных целей. Дальнейшее развитие этого направления связано: 1) с исследованиями упаковок решетки типа благородного опала и созданием более регулярных решеток полупроводниковых наночастиц и 2) с модификацией опаловых фотонных групп путем внедрения наночастиц со специальными индексами рефракции и формами в опаловые пустоты.

Отдельный интерес представляют оптические свойства опаловидных сверхрешеток, поскольку такие правильные упаковки, имеющие периодичность порядка длины волны света, являются как бы «фононными» кристаллами (то есть в отличие от обычных кристаллов, для дифракционных исследований которых используются электромагнитные волны рентгеновского диапазона, а для таких структур — волны оптического видимого диапазона с характерной для кристаллов электронной зонной структурой и соответствующими зависимостями полос от волновых векторов (номера и ориентации). В статье [14] показано, что синтетические благородные опалы являются перспективным новым материалом для создания упорядоченных 3D-суперрешеток полупроводниковых микросталлов. Пористые опаловые матрицы были заполнены различными II-VI полупроводниками (CdS, CdSe, HgSe и др.), используя газофазный синтез. Структурные параметры контролировались электронным микроскопом и малоугловым рентгеновским сканированием. Относительно узкая LO-линия наблюдалась в Рамановском спектре, что демонстриру-

частицы CdS располагаются в октаэдрических или тетраэдрических позициях, что можно использовать как упорядоченное расположение квантовых ям.

AFM- и СЭМ- исследования опала показали хорошую монодисперсность сфер кремнезема с диаметром 200 нм и хорошую упорядоченность их упаковки в решетку. Микросталлическая структура (размеры кристаллитов 10—20 нм) сфер кремнезема хорошо видна на СЭМ-снимках. Указанные спектры фотонного испускания были

ет хорошее качество кристаллов полупроводников. Оптические свойства системы определяются спектрами трансмиссии (рис. 11), на котором наблюдается хорошо регистрируемый минимум (2.62 эВ при $T = 2$ К), относящийся к абсорбции ребра. Минимум в длинноволновой области (2.1 эВ на рис. 11) не объясняется абсорбцией в материале полупроводников, а определяется отражением света 3D-сверхрешеткой, как видно на спектре отражения R на рис. 11.

Используя для заполнения структуры опала (при регулярных размерах частиц кремнезема) оптически активные материалы с различными показателями преломления или люминофоры, можно эффективно управлять особенностями строения фотонных полос с целью получения трехмерных нанокомпозитов с необычными, в частности, квантовооптическими характеристиками [11, 12]. Практический интерес к такого рода системам связан с возможностями получения в них спонтанной оптической эмиссии или же их использования для локализации и управления светом, то есть с возможностями применения таких оптически активных сред в лазерных гироскопах или в лазерных считывающих устройствах для компакт-дисков, используемых в компьютерной, аудио- и видеотехнике [11, 12].

Таким образом, синтез высококачественных 3D-сверхрешеток на основе опаловидных матриц, а также разработка технологических процессов получения наноструктур и нанокомпозитов с использованием этих матриц представляется очень перспективным направлением в создании материалов для современной электроники и оптики.

Список литературы

1. *Taniguchi N.* On the basic concept of nanotechnology // Proc Int. Conf. Eng. Tokyo. 1974. P. 18—23.
2. *Thomas E. L., Tu K.-N.* Research opportunities for Materials with Ultrafine Microstructures // Vol. NMAV-454. Washington, DC: Natl. Acad. Sci.
3. *Kwan M. C., Gleason K. K.* Using Zeolites as substrates for diamond thin film deposition // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 317. P. 523—528.
4. *Денискина Н. Д., Калинин Д. Р., Казанцева Л. К.* Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 1980.
5. *Самойлович Л. А., Марьин А. А., Самойлович М. И.* Способ получения синтетического благородного опала // Авторское свидетельство № 2051864.
6. *Самойлович С. М., Ивичева С. Н.* Коррозионная и термическая устойчивость синтетических и природных благородных опалов // Тезисы докладов II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995. С. 86—87.

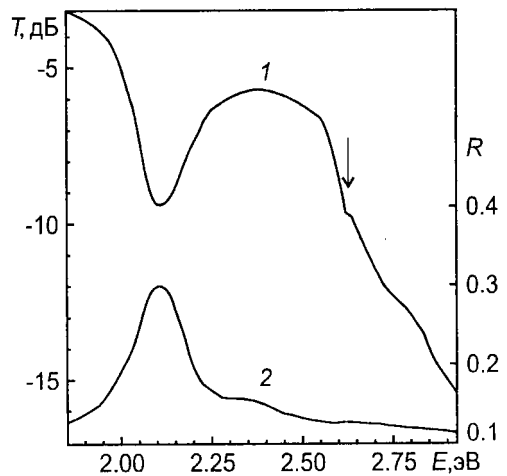


Рис. 11. Спектр оптического пропускания (T) и спектр отражения (R) опаловых матриц, заполненных полупроводниковыми материалами.

7. Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке ТЭОС раствором аммиака // ЖНХ. 1977. № 7. С. 1625—1627.
8. Bogomolov V. N., Kurdyukov D. A., Prokofiev A. V. et al. Cluster lattices and thermoionic energy conversion // J. of Phys. of Low-Dimensional Struct. 1994. 63—67.
9. Samoilovich L. A., Marfin A. A., Samoilovich S. M., Bogomolov V. N. Opals as a new dielectric and acoustic media and a gem material // Conference-contribution. XI Conf. of Cryst. Growth. Haque (Netherlands). 1995. P. 91—92.
10. Богомолов В. Н., Самойлович С. М. и др. Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезема (опалов) // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. Вып. 11. С. 3411—3418.
11. Богомолов В. Н., Курдюков Д. А., Самойлович С. М. и др. Эффект фотонной запрещенной зоны в оптическом диапазоне на твердотельных SiO₂ кластерных решетках — опалах // Ж. exper. и теор. физики (письма). 1996. Т. 63. Вып. 7.
12. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Samoilovich S. M. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores // Quantum conf. Paper. 11 Nuovo Cimento (Italy). 1995.
13. Bogomolov V. N., Ktitorov S. A., Samoilovich S. M. et al. Non-linear current voltage characteristic of the 3D-array of GaAs clusters in SiO₂ opal matrix // Abstracts of Invited Lectures and Cont. Papers. St.Peterburg, Int. Symposium. 1995.
14. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Samoilovich S. M. et al. Optical properties in superlattice formed by II-VI semiconductor microcrystals in opal matrix // Abstracts of Invited Lectures and Cont. Papers. St.Peterburg, Int. Symposium. 1995
15. Tsunekawa S., Barnakov Y. A., Samoilovich S. M. et al. Characterisation of precious opals: AFM and SEM observation // Microporous materials, 1997. 8. P. 277—282.
16. Bamakov, Petranovskii et al. // Stud. Sci, Catal, 1994. V. 84. P. 829.
17. Monroe E. L. et al. // Acta Crystal. A. 1969. V. 25. P. 578.
18. Sanders I. V. // Acta Cryst. A. 1968. V. 24. P. 427.
19. Scott J. F., Damen T. C. // Opt. Com. 1972. V. 5. P. 410
20. Ruppin, Engelmann // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 33. P. 149
21. Clippe P. et al. // Phys.Rev. 1976. V. 14. P. 1715.
22. Балакирев В. Г., Богомолов В. Н. и др. Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 3. С. 111—120.

*Московский государственный университет,
геологический факультет*

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ОРТОАЛЮМИНАТА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ti^{3+}

М. В. Коржик, М. Г. Лившиц, М. Л. Мейльман, С. А. Смирнова

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов ортоалюмината иттрия, активированных трехвалентными ионами титана. Показано, что при ламповой накачке в кристалле может быть получена эффективная генерация в коротковолновой части спектра.

Ионы Ti^{3+} являются одними из перспективных активаторов для получения перестраиваемого по частоте излучения в ближней ИК-области спектра [1]. Для расширения диапазона перестройки определен интерес представляет поиск новых матриц с повышенными по сравнению с Al_2O_3 значениями параметров силы кристаллического поля в позициях локализации ионов Ti^{3+} , что обеспечивает сдвиг максимума полосы свечения ионов титана в коротковолновую область. Такой матрицей является ортоалюминат иттрия, где ионы Ti^{3+} обладают полосой люминесценции с $\lambda \cong 610$ нм ($\Delta\nu_{1/2} \cong 2500$ см⁻¹). Однако генерация кристаллов $YAlO_3:Ti^{3+}$ при селективном лазерном возбуждении является малоэффективной [2], что обусловлено, главным образом, наличием перекрывающейся с полосой люминесценции (ПЛ) полосы поглощения (ПП), связанной со структурными дефектами матрицы.

В ряде случаев путем подбора стабилизирующих присадок при выращивании кристаллов удается избежать появления оптически активных структурных дефектов. Исследованы спектроскопические характеристики кристаллов, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации с концентрацией Ti в образцах в диапазоне 0.03—0.3 ат. %. Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались с помощью спектрометра СДЛ-2, абсорбционные спектры на спектрофотометре Shimadzu, кинетика люминесценции измерялась на модернизированном спектрофлуорометре PRA 3000.

В спектрах поглощения, помимо внутрицентровой ПП, связанной с переходом между расщепленными низкосимметричным кристаллическим полем компонентами термов ${}^2T_{2g}$ и 2E_g (рис. 1) обнаруживается интенсивная полоса, перекрывающаяся с длинноволновой стороны с системой ПП 440—495 нм, а с коротковолновой — с полосой фундаментального поглощения. Локализованная в УФ-области ПП имеет сложную структуру, и ее максимум лежит вблизи $\lambda = 226$ нм. Возбуждение во внутрицентровую ПП ($\lambda \cong 495$ нм), равно как и в ПП в УФ-области приводит к появлению ПЛ ионов Ti^{3+} . Это дает основание связать коротковолновую полосу также с переходами с участием ионов Ti^{3+} , причем наиболее вероятно это полоса обусловлена переходом с переносом заряда (ППЗ) $O^{2-} \rightarrow Ti^{3+}$. В пользу такого соотношения свидетельствует наличие у примесных ионов $3d^n$ -элементов, например Fe^{3+} [3], в кристаллах структурного типа граната ППЗ, также локализованных в УФ-части спектра. Кинетика затухания люминесценции (рис. 2, а) в исследованном

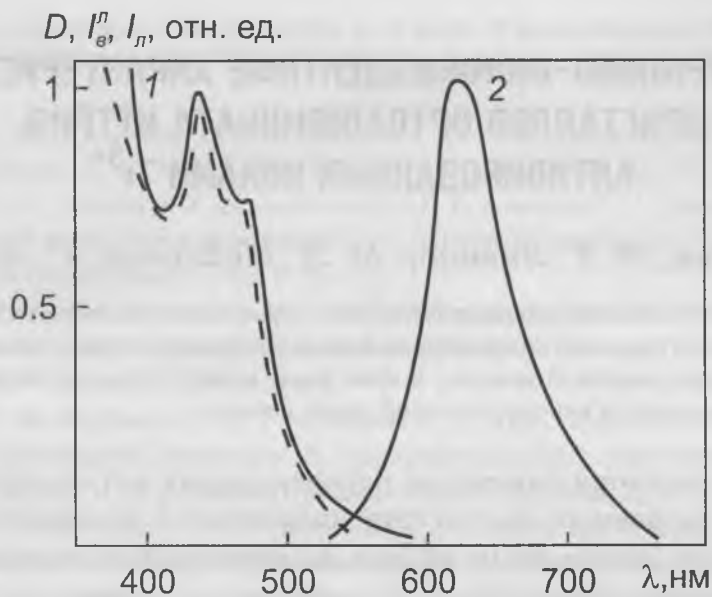


Рис. 1. Спектр поглощения D (1), люминесценции I_l (2) и спектр возбуждения люминесценции I_l^e (пунктир) монокристаллов $YAlO_3:Ti^{3+}$. $T = 300$ К.

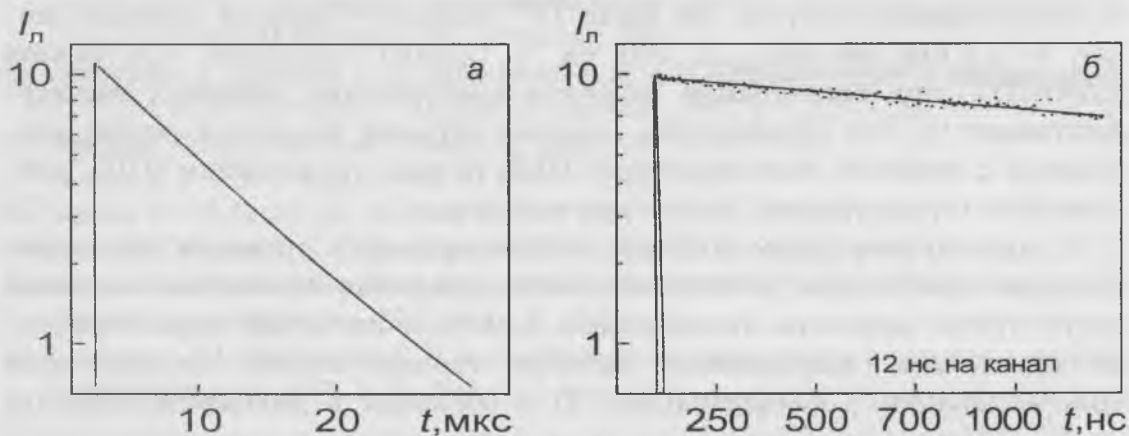


Рис. 2. Кинетика люминесценции кристаллов $YAlO_3:Ti^{3+}$.
 а — $\lambda_{\eta} = 610$ нм, $\lambda_{\theta} = 440$ нм; б — начальная стадия распада — $\lambda_{\eta} = 610$ нм, $\lambda_{\theta} = 313$ нм, 440 нм. $T = 300$ К.

диапазоне концентраций носит одноэкспоненциальный характер с $\tau = 11 \pm 0.2$ мкс, при возбуждении как в области перехода ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, так и ППЗ. При этом разгорание люминесценции (рис. 2, б) при возбуждении в обе полосы практически совпадает, что свидетельствует о быстром распаде возбужденного состояния кластера $[TiO_6]^*$, образованного примесным ионом и первой координационной сферой в состояние с возбужденным примесным ионом $[Ti^*O_6]$.

Полученные результаты позволяют надеяться, что более эффективная генерация в кристаллах $YAlO_3:Ti^{3+}$ может быть получена при ламповой накачке, причем наибольший вклад в инверсную населенность должно внести поглощение за счет ППЗ при накачке импульсными ксеноновыми лампами с временем разряда $t \sim 10$ мкс. Отметим, что эффективность использования ППЗ для аккумуляции кристаллом энергии при поглощении ее в УФ-области спектра уже нашла подтверждение

для кристаллов ИАГ:Nd,Fe [4]. Вместе с тем не исключена возможность интенсивного наведенного поглощения излучения ионов Ti^{3+} за счет спектрального перекрытия внутрицентрового перехода и интенсивного перехода с переносом заряда. Это может оказаться существенным препятствием для получения эффективной генерации и требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Каминский А. А., Аминов Л. К. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 272.
2. Kvapil J., Kvapil J. et al. // Czech. J. Phys. 1988. В38. Р. 237.
3. Коржик М. В., Лившиц М. Г., Зотов Н. И. и др. // ЖПС. 1988. Т. 48. С. 972.
4. Коржик М. В., Лившиц М. Г., Багдасаров Х. С. и др. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. С. 519.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ВЛИЯНИЕ ОСЕВОГО И РАДИАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Ga В МОНОКРИСТАЛЛЕ Ge, ВЫРАЩЕННОМ МЕТОДОМ ОТФ

В. Д. Голышев, М. А. Гоник, М. П. Марченко, И. В. Фрязинов,
В. Б. Цветовский

Исследуется влияние реальных тепловых условий на распределение примеси при росте кристаллов для слабой интенсивности течения расплава вблизи фронта кристаллизации. Выявлено, что распределение примеси чувствительно к интенсивности и структуре течения расплава.

1. Введение

Рост кристаллов в условиях слабых ламинарных течений расплава представляет интерес в связи с возможностью получить новое, более высокое качество управления процессом роста и в связи с исключением влияния турбулентности на процесс кристаллизации. Способ создания слабых течений на базе ОТФ-методов [1, 2] и близких к нему [3, 4] основан на подавлении естественной конвекции за счет геометрического и теплового управления: рост из тонкого слоя расплава (толщиной $h \approx 1$ см) при очень маленьких радиальных градиентах температуры (порядка 0.1—0.2 град/см). Тонкий слой расплава создается за счет перегородки, размещаемой параллельно межфазной границе на небольшом расстоянии от нее, это приводит к малым скоростям течения (на расстоянии около 0.5 см от фронта кристаллизации скорости порядка 10^{-2} — 10^{-4} см/с).

Ранее были проведены численные исследования влияния интенсивности и характера течения на перенос примеси при плоском фронте кристаллизации и постоянной величине h в геометрии метода ОТФ1а [5, 6] и метода погруженного нагревателя [7]. В [7] решалась стационарная, а в [5, 6] нестационарная задача. При этом твердая фаза не рассматривалась и задача Стефана не решалась. Эти расчеты показали качественное совпадение с экспериментальными данными, однако попыток получить количественное совпадение для этих условий выращивания до настоящего времени не предпринималось. В настоящей работе рассматривается влияние реальных тепловых условий на характер распределения примеси в выращиваемом методом ОТФ монокристалле германия, легированном галлием. Для исследования процессов тепло- и массопереноса и распределения концентрации примеси был использован комплекс программ КАРМА 1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампуле [8].

2. Описание методики экспериментальных исследований

Схема ОТФ-кристаллизатора, использованного для выращивания Ge методом ОТФ1а, приведена на рис. 1. Внутренний диаметр D тигля 68 мм, зазор δ между тиглем и кожухом ОТФ-нагревателя 0.5 мм. Пьедес-

тал, тигель и кожух ОТФ-нагревателя изготавливались из графита марки МПГ-7. Температурная зависимость теплопроводности этого графита известна с точностью 10%. ОТФ-кристаллизатор нагревался с помощью нагревателей ростовой установки (на рис. 1 не показаны) до температуры, несколько меньшей, чем температура плавления. Затем включался ОТФ-нагреватель и производилось плавление загрузки и частичное плавление затравки. После этого ОТФ-нагреватель закреплялся неподвижно относительно корпуса установки (на рис. 1 не показан), устанавливались необходимые осевой и радиальный градиенты температуры, а также необходимая толщина слоя расплава h между дном ОТФ-нагревателя и фронтом кристаллизации. Затем включалась протяжка тигля вниз с постоянной скоростью v . В результате этого расстояние d между дном ОТФ-нагревателя и дном заправки в процессе роста менялось по закону $d = d^0 + v(t - t^0)$, где t — время.

В процессе кристаллизации значения температур в точках $T_1 > T_2 > T_3$ поддерживались постоянными, а значение температуры в точке T_4 менялось в соответствии с выражением: $T_4 = T_4^0 - \text{grad}T_m \cdot v(t - t^0)$, где $\text{grad}T^m$ — градиент температуры в расплаве. Осевой удельный тепловой поток q на дне тигля определялся из выражения $q = \lambda(T_4 - T_6)/\Delta$, где λ — теплопроводность дна тигля; Δ — расстояние между термопарами T_4 и T_6 . Монокристаллы выращивались со скоростью 9 мм/ч в среде спектрально чистого аргона. В качестве заправки использовался диск диаметром 68 мм и высотой 10 мм, выращенный в ГИРЕДМЕТ методом Чохральского. Плотность дислокаций в заправке 10^4 см^{-1} . Кристаллы выращивались в направлении [111]. Показания термопар и значение величины d фиксировались в эксперименте с помощью компьютерной системы управления. Эти данные после предварительной обработки использовались как граничные условия при численном расчете. Предварительная обработка заключалась во введении поправок к измеренным значениям температуры. Эти поправки включали в себя поправку на отток тепла по термопарам, поправку на толщину стенки, на отклонение от стандартной градуировки. Последняя поправка определялась путем касания фронта кристаллизации дном ОТФ-нагревателя и фиксации отклонения значе-

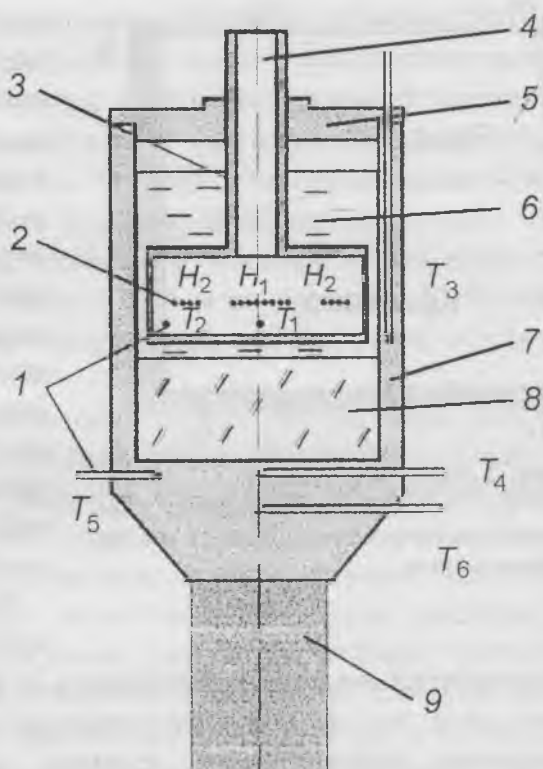


Рис. 1. Схема ОТФ-кристаллизатора.

1 — термопары; 2 — секции нагревателя; 3 — герметичный кожух; 4 — нагреватель; 5 — крышка; 6 — расплав; 7 — ОТФ-тигель; 8 — кристалл; 9 — подставка.



Рис. 2. Расчетная область.

T_1 — T_5 — точки задания температуры. Слева — ось, справа и снизу — стенка и дно графитового тигля.

ния температуры T_1 от величины температуры плавления. Поправка на толщину стенки определялась на основе знания величины удельного осевого теплового потока q .

Начальная концентрация Ga в зонах перед фронтом кристаллизации (C_1) и над ОТФ-нагревателем (C_2) устанавливалась разной в соответствии с выражением $C_1 \geq C_2$ ($C_{1\max} = C_2/k$, где k — равновесный коэффициент распределения). Это делалось путем размещения непосредственно над затравкой тонкой таблетки Ge с повышенной концентрацией примеси Ga.

Величина концентрации примеси в зоне расплава над ОТФ-нагревателем дополнительно контролировалась в конце процесса путем отрыва части расплава при резком выдергивании из расплава ОТФ-нагревателя и измерении концентрации примеси закристаллизовавшейся оторванной части. Продольное и поперечное распределение концентрации примеси в выросшем кристалле определялось с помощью измерения удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом.

3. Описание процедуры численного моделирования

Постановка задачи. На рис. 2 приведена схема рассчитываемой области с обозначенными местами расположения термодатчиков. Математическая задача, описывающая нестационарный процесс выращивания монокристаллов методом ОТФ1а состоит в следующем. В нижней зоне расплава под нагревателем рассматриваются уравнения Навье–Стокса для несжимаемой вязкой жидкости в приближении Буссинеска, уравнения конвективной теплопроводности и конвективной диффузии. В области, занятой кристаллом и стенками тигля, рассматривается уравнение теплопроводности. На внешней границе тигля, нагревателе и зазоре между нагревателем и стенкой тигля δ для температуры задается краевое условие первого рода — значения температуры, полученные из эксперимента с введенными поправками, на оси — условие симметрии, на искомой границе фазового перехода ставятся условия Стефана. Для скорости течения жидкости на твердых стенках рассматриваются условия не протекания и прилипания, на зазоре δ вертикальный компонент скорости задается из условия баланса массы. Для концентрации легирующей примеси (Ga) на оси рассматривается условие симметрии, на боковой поверхности ампулы и нагревателе — равенство нулю концентрационного потока, на фронте кристаллизации задается непрерывность (баланс) концентрационного потока и связь концентрации в твердой и жидкой фазах, определяемая коэффициентом равновесного распределения примеси. Предполагается, что в зоне расплава над нагревателем примесь

хорошо перемешана, и ее концентрация есть функция времени. Из баланса массы и указанного условия определялся концентрационный поток из верхней зоны внутрь зазора δ . В зазоре δ для концентрации рассматривалось одномерное уравнение конвективной диффузии со скоростью переноса, определяемой балансом массы (движением нагревателя (расплава) и рассчитываемым движением фронта фазового перехода). На нижней границе зазора δ и расплава ставились условия непрерывности концентрации примеси и потока. В начальный момент во всей области задавалась $T = T_0(z)$, T_0 — граничная температура. Начальная скорость движения расплава равна нулю.

Численные методы. Решение задачи осуществлялось методом конечных разностей с предварительным отображением областей расплава и кристалла в квадраты. В каждом квадрате вводились неравномерные, сгущающиеся к границам жидкой зоны сетки узлов. Для аппроксимации уравнений и краевых условий использовались консервативные, монотонные, безусловно устойчивые неявные разностные схемы на расширенных шаблонах с монотонизирующими схему регуляризаторами третьего порядка относительно шага пространственной сетки [9]. На каждом шаге по времени определялись функция тока, вихрь, температура и концентрация, затем вычислялась скорость перемещения фронта фазового перехода и его новое положение. Для решения систем алгебраических уравнений использовался прямой метод [10]. По связи концентраций в твердой и жидкой фазах определялась концентрация примеси в кристалле, которая запоминалась.

4. Обсуждение полученных результатов

Расчеты были выполнены для двух режимов кристаллизации: реального режима и модельного режима. Реальный режим выращивания соответствует радиальному градиенту температуры на ОТФ-нагревателе $\text{grad}T_r = 2$ К/см и осевому перепаду температуры (ΔT) на слое расплава 3°C . В модельном режиме $\text{grad}T_r = 0.75$ К/см, а $\Delta T = 8^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведена полученная расчетом зависимость структуры течения от тепловых условий вблизи фронта кристаллизации. В случае выпуклого в расплав фронта кристаллизации (рис. 3, а) возникает один вихрь. В случае вогнутого в расплав фронта кристаллизации формируется два вихря (рис. 3, б). Таким образом, видно, что при изменении формы фронта кристаллизации изменяется характер течения. При этом характер течения расплава также изменяется в процессе кристаллизации для случая модельного режима кристаллизации, что обусловлено как изменением толщины слоя, так и изменением формы фронта кристаллизации. Зависимость высоты расплава (h) от времени для этих двух случаев представлена на рис. 4. Соответствующий этим течениям характер поперечного распределения концентрации примеси в выросшем кристалле приведен на рис. 5. Видно, что характер функции $C(r)$ сильно зависит от характера течения. Вид функции $C(r)$ носит регулярный характер с подъемом концентрации к стенке тигля при выпуклом в расплав фронте кристаллизации (рис. 5, а). При вогнутом в расплав фронте

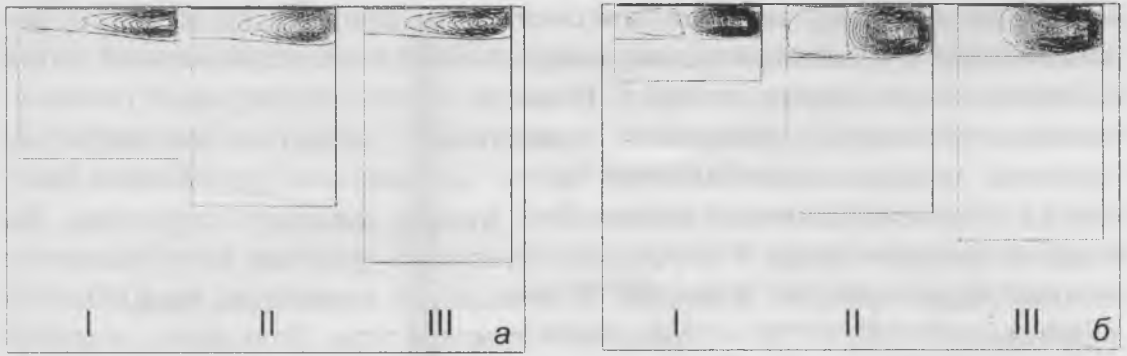


Рис. 3. Структура течения (изолинии функции тока) для реального (а) и модельного (б) режимов кристаллизации для разных моментов времени в процессе роста. I — начало, II — середина, III — конец выращивания.

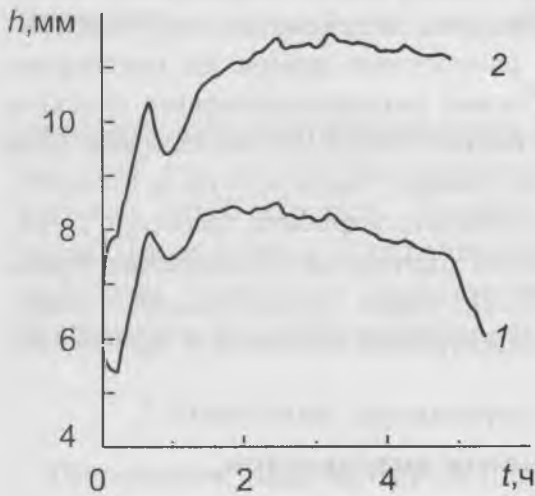


Рис. 4. Зависимость средней по сечению высоты слоя расплава (h) между фронтом кристаллизации и ОТФ-нагревателем от времени выращивания: 1 — реальный, 2 — модельный режимы кристаллизации.

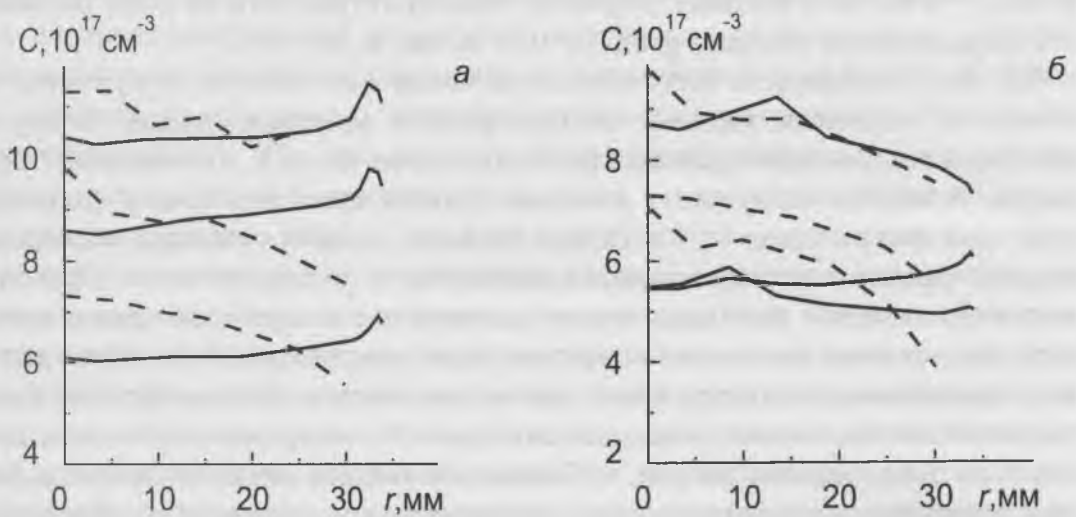


Рис. 5. Сравнение расчетного и экспериментально измеренного (кривые с абсциссой 30 мм и меньше) распределения концентрации C по радиусу в кристалле: реальный режим кристаллизации (а), значения $z = 19.5, 34.5, 44.5$ мм; модельный режим кристаллизации (б), значения $z = 14.5, 19.5, 34.5$ мм.

кристаллизации формируется два вихря, что приводит к появлению изломов функции $C(r)$ в местах соприкосновения вихрей. Таким образом, характер поперечного распределения примеси существенно зависит от характера температурного поля вблизи фазовой границы. Экспериментальные исследования поперечного распределения примеси были выполнены на трех независимых установках разными группами исследователей (различия в абсолютных значениях концентрации Ga не превышали 5—10 %) и не показали симметричного характера в распределении концентрации, что может объясняться как несимметрией теплового поля, так и трехмерностью течения из-за небольшого наклона кристаллизатора. Для сравнения с расчетом и получения осевой симметрии экспериментальные данные были усреднены как по группам измерений, так и по углу. Сравнение расчетных и усредненных экспериментальных данных по поперечному распределению примеси показывает, что средняя величина отклонения расчетных и экспериментальных данных по сечению не превышает 10 %, что сравнимо с экспериментальной точностью измерения концентрации. Однако также видно, что характер зависимости $C(r)$ для эксперимента и расчета не совпадает. Параметрические расчеты, выполненные для реального эксперимента путем вариации температур T_1, T_2, T_3 , в рамках систематической погрешности термодатчиков показали, что функция $C(r)$ существенно зависит от абсолютного значения и соотношения между этими температурами. При определенных соотношениях между температурами может быть получен тип зависимости $C(r)$, близкий к экспериментальному. При этом, однако, расчетный характер продольного распределения примеси $C(z)$ начинает сильно отличаться от полученного в эксперименте.

Аналитические оценки показали, что характер продольного распределения зависит от средней величины толщины слоя расплава h_{cp} и характера его изменения во времени $h_{cp}(t)$ (точнее, величины $1/h_{cp}(t)$). Так как приходится сравнивать решение осесимметричной задачи с экспериментальными данными, не обладающими осевой симметрией, целесообразно сравнивать средние по сечению значения концентрации. На рис. 6 сравниваются расчетные и экспериментальные данные зависимости продольного распределения примеси для реального ростового эксперимента для средней по сечению концентрации примеси и для концентрации примеси по оси кристалла. Из графиков видно хорошее совпадение расчета и эксперимента (разница составляет не более 5 %). Выполненные исследования показали, что при подгонке T_1, T_2, T_3 для получения вида

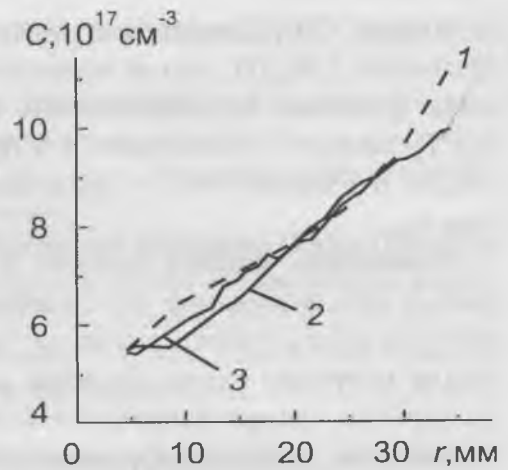


Рис. 6. Сравнение экспериментально измеренного (1) продольного распределения средней по сечению концентрации Ga в выросшем кристалле Ge с рассчитанным для реального (2) и модельного (3) режимов кристаллизации.

функции $C(r)$, близкого к экспериментальному, происходит изменение функции $1/h_{cp}(t)$, что и приводит к несовпадению с экспериментальным вида функции $C(z)$. Изменение зависимости $1/h_{cp}(t)$ при постоянных T_1 , T_2 , T_3 связано с изменением в процессе роста формы фронта кристаллизации и относительного изменения h при изменении начального значения h_0 .

Изменение формы фронта в процессе кристаллизации показано на рис. 3. Это изменение обусловлено изменением осевого градиента температуры вдоль стенки тигля из-за разницы теплопроводностей монокристалла и стенки тигля. По мере выращивания кристалла градиент температуры на стенке возрастает больше, чем в кристалле, что и приводит к появлению вогнутого фронта кристаллизации.

5. Заключение

Показано, что изменение формы фронта кристаллизации приводит к тому, что в процессе кристаллизации в реальном цикле менялся характер течения расплава. Соответственно изменению течения изменяется и распределение легирующей примеси вдоль радиуса на разной высоте. Таким образом, выявлено сильное влияние теплового поля на характер распределения примеси. Для того чтобы проверить качество теплового расчета проводилось сравнение экспериментально измеренного и рассчитанного осевого потока на дне тигля. Эти данные показали, что точность тепловых расчетов удовлетворительная (порядка 5 %). Это позволяет утверждать, что использованные для расчетов граничные условия по температуре соответствовали полученным в эксперименте, а значит несоответствие типа расчетной зависимости $C(r)$ экспериментальным данным обусловлено факторами иной природы (в частности, влиянием трехмерности процесса) и требуется дальнейшее изучение процесса.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ГИРЕДМЕТ О.М. Алимову и Л. В. Рябыкиной за изготовление затравок и помощь в проведении контрольных измерений удельного электросопротивления.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 96-01-00978 и проект № 97-03-32980), а также при финансовой поддержке Science and Technical Advisory Council (STAC) NASA/RSA, проект ТМ-4 и договора № 007 от 03.01.1997 с Международным центром полезных космических нагрузок.

Список литературы

1. Гольшев В. Д., Гоник М. А. Устройство для выращивания кристаллов // Патент Российской Федерации № 1800854 от 15. 02. 1990 г.
2. Golyshev V. D., Gonik M. A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with plane interface on exact determined thermal condition // Cryst. Prop. And Preparation. 1991. V. 36—38. P. 623—630. Trans. Tech. Publications, Switzerland.
3. Карпов Ю. М. // USSR AC СССР № 1248330 А, 1984.
4. Ostrogorsky A. G. // US Patent Application S. N. 397, 741, 1989.
5. Бурого Н. Г., Гольшев В. Д., Гоник М. А. и др. Характер вынужденной и естественной конвекции и его влияние на распределение примесей в кристалле при росте методом ОТФ1а // Труды III международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реаль-

- ная структура, применение» 20—24 октября, 1997, Александров, ВНИИСИМС. Т. 1. С. 239—259.
6. Бурого Н. Г., Гольшев В. Д., Гоник М. А. и др. Экспериментальное и математическое исследование распределения примеси при выращивании монокристаллов в условиях осевого теплового потока (ОТФ1а-метод). // Труды 2-ого международного симпозиума HT&CG'97, Обнинск, 1997 (будет опубликовано).
 7. Ostrogorsky A. G., Dragojlovic Z. Model of convection and Segregation During Growth by the submerged baffle method // Proc. of the microgravity science and applications session. Inter. Aerospace congress. Moscow, August 16—17, 1994, Moscow, 1995. P. 127—133.
 8. Марченко М. П., Фрязинов И. В. Комплекс программ КАРМА1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампулах // ЖВМ и МФ, 1997. Т. 37. № 8. С. 988—998.
 9. Мажорова О. С., Марченко М. П., Фрязинов И. В. Монотоннизирующие регуляризаторы и матричный метод решения уравнений Навье—Стокса для несжимаемой жидкости. // Матем. моделирование. 1994. Т. 6. № 12. С. 97—116.
 10. Eisenstate S. C., Sherman A. H. Subroutines for envelope solution of space linear systems // Res. Rept. 1974. V. 112. Dept. of Comput. Sci. Yale Univ.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

*Институт математического моделирования
Российской академии наук*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС: ИЗУМРУД—ФТОРСЛЮДА

В. П. Голенко

Проведено экспериментальное исследование системы изумруд—фторслюда при участии раствор—расплавных реакций. Установлены условия образования парагенетической ассоциации в зависимости от содержания в ВТР щелочных элементов, магния и фторидов.

Природные изумруды встречаются в контактных зонах слюдосодержащих метаморфизованных ультраосновных и основных пород [1]. Слюдиты представлены флогопитом и флогопит—тальковыми или флогопит—тремолитовыми ассоциациями.

Природный парагенезис изумруд—слюдит (флогопит) характеризуется повышенным содержанием в изумруде щелочных элементов (K, Na, Li), являющихся основными компонентами слюд. Кроме того, в изумрудах из месторождений слудитового типа отмечены примеси магния и железа, типичных элементов, составляющих флогопит $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Для изумрудоносных слудитов, образовавшихся в результате пегматитового процесса, характерно также присутствие флюорита CaF_2 .

Для решения проблемы синтеза изумруда изучались его химический состав, а также парагенетические ассоциации [2]. До настоящего времени такие исследования ограничивались лишь анализом минеральных ассоциаций ввиду сложности проведения экспериментальных исследований при высоких температурах в гидротермальных условиях.

С целью определения перспективы выращивания изумруда из высокотемпературных растворов (ВТР), приближающихся по химическому составу к природным системам, были рассмотрены аналогии между бериллом и фтористыми слюдами, как объектами кристаллосинтеза. Кристаллизация из ВТР имеет преимущества перед другими методами, так как позволяет технически просто осуществить процесс синтеза из сложных многокомпонентных систем.

Поскольку берилл (изумруд) плавится инконгруэнтно, были опробованы различные флюсы—растворители. В результате экспериментальных исследований был установлен конгруэнтный характер взаимодействия берилла с различными оксидами и галогенидами при высоких температурах. Высокотемпературный раствор берилла в системах с минерализаторами является сложным, состоящим из окси— и фторсиликатных комплексов. Кристаллизация таких растворов происходит по раствор—расплавной схеме с последовательным выделением минералов.

Подобным образом осуществляется синтез фтористых слюд типа фторфлогопита $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$. Природный парагенезис берилл—слюдит (флогопит) образован при участии гидротермальных реакций. Аналогичный парагенезис, экспериментально полученный из ВТР в результате раствор—расплавных реакций, должен быть представлен системой берилл—фторслюда.

Качественные различия между природной системой $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и искусственной $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{18}]\text{F}_2$ заключаются в паре $(\text{OH})^-$ — F^- . При таком сравнении следует учитывать, что рассматриваемые минеральные фазы являются конечными продуктами кристаллизации и не отражают первичный состав кристаллизационной среды.

Сравнительный анализ соотношений элементов в берилле и фторфлогопите обнаруживает некоторые закономерности: берилл (при делении индексов на два) $\text{Be}:\text{Al}:\text{Si}:\text{O} = 1.5:1:3:9$, фторфлогопит $\text{K}:\text{Al}:\text{Si}:\text{O} = 1:1:3:9$ ($+\text{MgF}_2 + \text{MgO} + \text{Mg}$). Фторслюда, как более сложный кристалл, отличается от берилла в паре Be — K и дополнительным содержанием магния и фтора. Система фторфлогопита содержит в своем составе все компоненты берилла, кроме бериллия. С другой стороны, берилл содержит значительную часть компонентов фторслюды, кроме калия, магния и фтора.

Таким образом, при экспериментальном исследовании системы изумруд—слюда возможны два направления работ. Первое направление предусматривает использование в качестве шихтовой основы слюдяных составов с добавлением бериллийсодержащих компонентов. Второе направление заключается в опытах с шихтой на основе природного берилла с добавками щелочных и щелочноземельных элементов в виде оксидов и галогенидов.

Техника эксперимента

В качестве шихтовых материалов использовались природное сырье и химические реактивы. На основе калиевого полевого шпата (КПШ) — KAlSi_3O_8 — составлялась шихта фторфлогопита: КПШ— MgO — MgF_2 . Другой слюдяной состав включал химреактивы: K_2CO_3 — Al_2O_3 — SiO_2 — MgO — MgF_2 . К фторфлогопитовым шихтам добавлялись бериллийсодержащие компоненты: природный берилл, фенакит или оксид бериллия в виде керамики. В качестве хромофора использовался оксид хрома.

Средняя проба природного берилла Малышевского месторождения (Урал) имеет следующий химсостав (мас. %): SiO_2 — 58.80, Al_2O_3 — 19.51, Fe_2O_3 — 0.69, CaO — 2.30, MgO — 0.74, BeO — 8.92, Na_2O — 1.05, K_2O — 0.60, F — 0.88, Cr_2O_3 — 0.08. На основе природного берилла использовались системы: природный берилл — $\text{Me}^{\text{I}}\text{X}$ — $\text{Me}^{\text{II}}\text{X}_2$ — Cr_2O_3 , где Me^{I} — Li , Na , K , Cs ; Me^{II} — Mg , Ca ; X — F , Cl . Флюсы-галогениды вводились в концентрациях, близких к эвтектическим соотношениям.

Компоненты шихты использовались в порошкообразном состоянии. Гигроскопичные вещества (MgCl_2) перед смешиванием просушивались.

Опыты проводились в электропечах сопротивления с нагревателями из молибденовой проволоки. В печах поддерживалась инертная газовая среда при температуре 900—1300°C. В качестве тиглей использовались трубчатые стальные контейнеры объемом от 0.5 до 10 дм³. Регистрацию температуры проводили термopарами типа ВР5/20, устанавливаемыми на наружных стенках тиглей.

Составы шихты на основе природного берилла

Компоненты	Экспериментальные составы, мас. %											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Берилл	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Магния фторид	30	30	29	29	30	30	30	30	30	30	30	24
Магния хлорид	—	9	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
Лития фторид	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—
Лития хлорид	—	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—
Натрия фторид	—	—	—	—	—	9	—	—	—	5	—	—
Натрия хлорид	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
Калия хлорид	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Калия гидрофторид	—	—	—	—	3	—	—	—	9	—	—	15
Лития карбонат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
Цезия карбонат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—
Кальция хлорид	9	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3	—
Хрома оксид	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Пирогенный синтез из ВТР проводили методом медленного охлаждения всего объема расплавленной шихты при спонтанном образовании центров кристаллизации.

Обсуждение результатов

Во всех случаях использования шихты из химических реактивов состава фторфлогопита с добавкой бериллийсодержащих компонентов (до 20 мас. %) при температурах выше ликвидуса была синтезирована фтористая слюда типа фторфлогопита. Выделений кристаллов берилла или изумруда обнаружено не было.

В системах с природным бериллом получены разные по значимости результаты. Установлено, что необходимыми условиями образования фазы слюды в бериллийсодержащих ВТР является присутствие магниевого компонента (в виде фтор- или хлоркомплексов), щелочных элементов и фтор-ионов. Слюда в виде эпигенетических выделений между агрегатами кристаллов изумруда образуется при кристаллизации составов с малым содержанием щелочей (составы № 1, 2, 5 в таблице).

Добавка щелочей в ВТР влияет по-разному:

введение лития (состав № 7, 9 % LiF; состав № 8, 9 % LiCl) подавляет как образование изумруда, так и выделение слюды; происходит резкое высаживание хрома. Причиной наблюдаемого эффекта является антагонизм между литиевыми минералами и изумрудом (по природным парагенезисам);

добавка калия увеличивает количество слюды, выход которой связан с температурой синтеза из ВТР и формой введения калия (состав № 3, 10 % KCl; состав № 9, 9 % KHF₂; состав № 12, 15 % KHF₂); добавка в виде фторида увеличивает ликвацию и уменьшает выход

слюды, избыток калия подавляет образование берилла и вызывает резкое осаждение хрома;

добавка цезия вместе с литием (состав № 11, 3 % Cs_2CO_3 + 3 % Li_2CO_3) вызывает выделение значительного количества слюды типа тайниолита с низкой температурой кристаллизации. Слюда хорошо раскристаллизована. Выделений берилла в слитке нет. Хром сосредоточен в донной части;

при добавке натрия (состав № 4, 10 % NaCl ; состав № 6, 9 % NaF) выделения фазы слюды не обнаружено. Ухудшается кристаллизация изумруда и резко увеличивается коррозия тигля.

Общей закономерностью в опытах с добавками щелочей в ВТР было подавление бериллообразования и резкое осаждение хрома.

Образование определенного вида фторслюды связано с типом щелочного катиона: калий образует фторфлогопитовый ряд; цезий и литий — тайниолитовый ряд.

Наибольшие по размеру кристаллы слюды получены из ВТР с малой вязкостью и низкой температурой солидуса. Высокотемпературные слюды образуются с участием газовой фазы. Экспериментальный парагенезис изумруд—слюда наблюдается в узком интервале содержаний щелочей, незначительно превышающих концентрацию примесных щелочных элементов в использованном природном берилле.

Список литературы

1. Чижик О. Е., Лекух З. В. О генезисе изумрудов в месторождениях слюдитового типа // В кн.: «Драгоценные и цветные камни». М.: Наука, 1980. С. 158—174.
2. Минералы. Т. 3. Вып. 2. М.: Наука, 1981. С. 83—110.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $PbWO_4$

*Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, А. А. Смирнов,
И. С. Быков*

Изучено влияние отжига в вакууме, инертной атмосфере и на воздухе на спектры поглощения и рентгенолюминесценции кристаллов $PbWO_4$. Установлено, что отжиг в условиях дефицита кислорода устраняет желтую окраску кристаллов и полосу поглощения 375—500 нм, снижает интенсивность рентгенолюминесценции и смещает ее максимум в коротковолновую область. Наиболее интенсивно изменения происходят при отжиге в интервале температур 750—800°C. Последующая термообработка на воздухе восстанавливает эти характеристики $PbWO_4$ до исходных. Процессы создания и распада центров окраски и зеленой люминесценции рассмотрены в связи с дестехиометризацией $PbWO_4$ примесью внедрения кислорода и его обменом между средой и кристаллом при отжиге в различных атмосферах.

В настоящее время уже не вызывает сомнений перспективность применения монокристаллов вольфрамата свинца $PbWO_4$ (PWO) как сцинтиллятора для высокоточной электромагнитной калориметрии частиц высоких энергий [1]. Интенсивными исследованиями PWO неоспоримо установлены многие его преимущества перед другими известными кристаллическими сцинтилляторами [2]. Вместе с тем ряд вопросов о влиянии технологических факторов получения и обработки кристаллов на их характеристики в должной степени не разработан, в частности, не конкретизированы связи окраски и люминесценции PWO с условиями его отжига.

Ранее нами было установлено [3], что при выращивании из расплава оксидов $PbO-WO_3$ кристаллов $PbWO_4$ изменение состава газовой среды от нейтральной до окислительной приводит к появлению и усилению желтой окраски кристаллов, интенсификации их рентгенолюминесценции и смещению ее максимума в длинноволновую область. Показана независимость выявленных тенденций от присутствия в шихтовых материалах примесей на уровне их паспортного качественного и количественного содержания в используемых оксидах ряда стандартных марок. Вместе с тем отмечено повышение яркости окраски и выхода эмиссии при замене в шихте оксида свинца орторомбической модификации (масикот) на тетрагональный PbO (глет), имеющий более высокую скорость окисления. В целом это позволило связать наблюдаемые изменения спектральных характеристик PWO с окислительными процессами в системе роста кристаллов. Учитывая различные степени окисления свинца и вольфрама, проявляемые ими в компонентах расплава (свинцом своей низшей +II, вольфрамом высшей +VI), было предложено рассматривать образование центров окраски обусловленным окислением в расплаве некоторой доли PbO до Pb_2O_3 и существованием в кристаллах части свинца в состоянии Pb^{3+} . Основанием тому служат известные факты присутствия Pb^{3+} в допированном свинцом шеелите $CaWO_4$, структурном ана-

логе PWO [4], и некоторых других кристаллах [5], а также наличия в ряде случаев у таких материалов, в частности бората $\text{YAl}_3[\text{BO}_3]_4:\text{Pb}^{3+}$, характерной желтой или оранжевой окраски, плотность которой растет с повышением интенсивности спектра ЭПР Pb^{3+} [5]. С целью дальнейшей детализации выявленных тенденций в настоящей работе изучены зависимости спектров поглощения и рентгенолюминесценции кристаллов PWO от температуры их отжига в вакууме, инертной и воздушной атмосферах.

Кристаллы для исследования выращивали методом Чохральского в воздушной атмосфере из стехиометрической шихты. Получены были с равномерной желтой окраской средней яркости, которые препарировали на цилиндрические образцы

диаметром и длиной по 14 мм. Торцы цилиндров полировали. Образцы отжигали при температурах 500—900°C в печи, вакуумированной до 0.1—0.3 Па, а также на воздухе и в аргоне при атмосферном давлении. Длительность отжига составляла 24 часа. Спектральные измерения проводили аналогично [3] при комнатной температуре для каждого образца до и после термообработки. Полученные спектры поглощения и рентгенолюминесценции PWO и относительные изменения их основных показателей в зависимости от температуры отжига приведены на рис. 1—3. При этом значения коэффициентов поглощения на рис. 1 представлены с учетом данных [6] для коэффициентов отражения PWO.

Спектры поглощения кристаллов, отожженных в вакууме при температурах до 700°C, практически идентичны исходным. В интервале $T = 750\text{—}800^\circ\text{C}$ наблюдается резкое снижение поглощения в характерной для окрашенных кристаллов PWO полосе 375—500 нм ($\lambda_{\text{max}} = 423$ нм). В спектрах образцов, отожженных при 800°C, указанная полоса, в зависимости от ее исходной интенсивности, проявляется очень слабо или отсутствует (рис. 1, спектры 1, 4 и 1*, 4*). Повышение температуры обра-

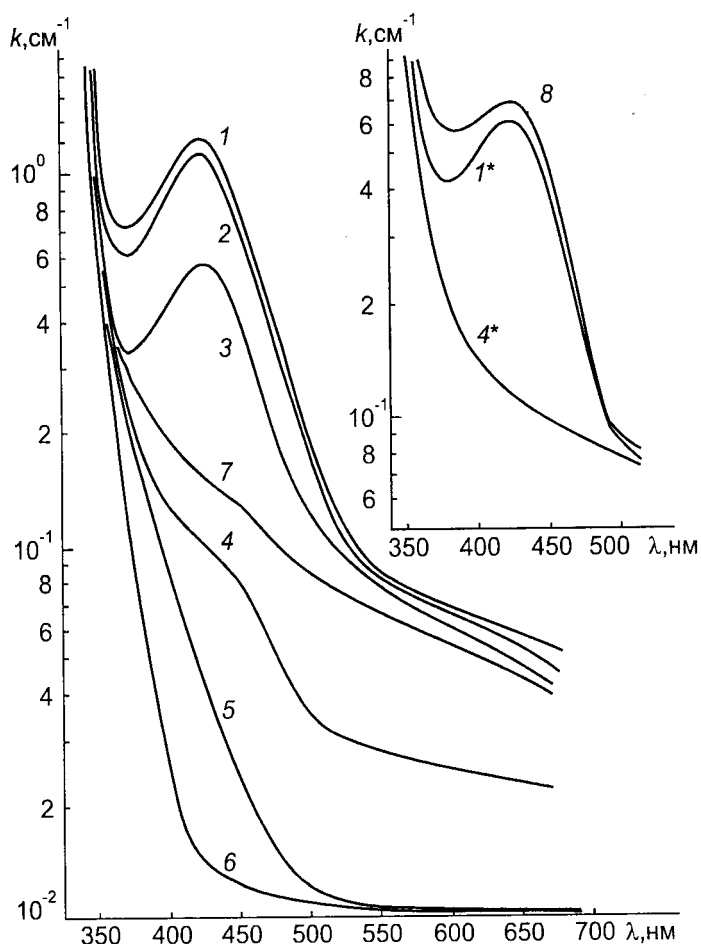


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов PWO до (1, 1*) и после отжига в вакууме при 500°C (2), 780°C (3), 800°C (4, 4*), 850°C (5), 900°C (6), в аргоне при 800°C (7), после реверсивного отжига на воздухе при 800°C (8).

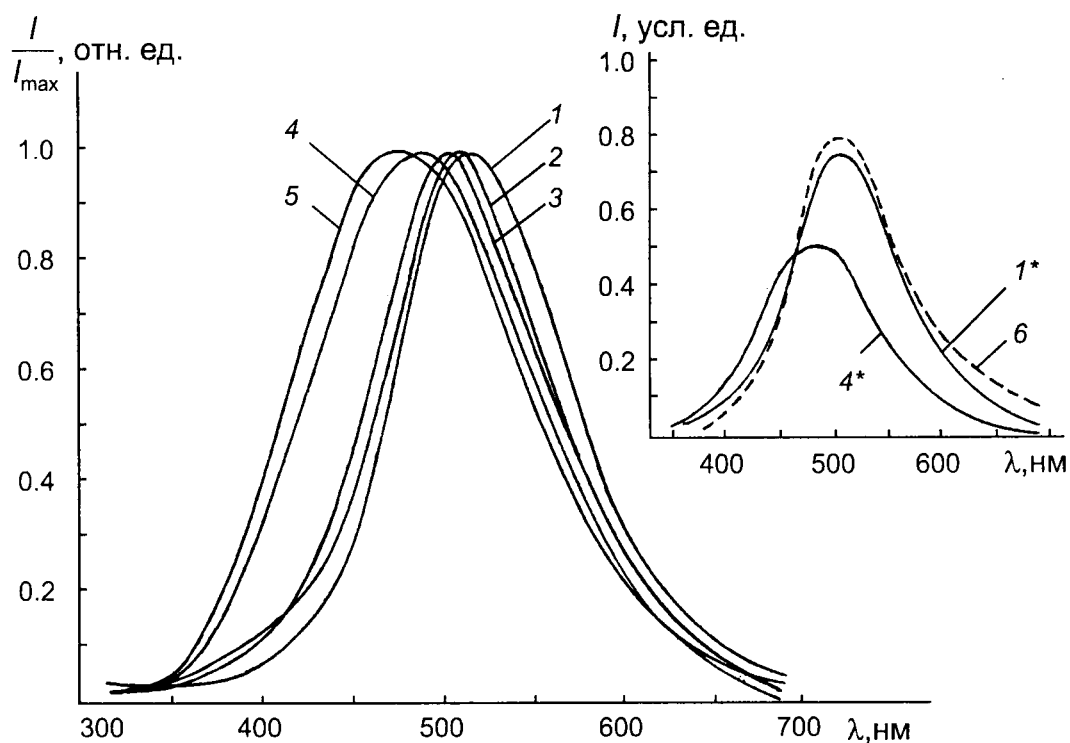


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов PWO до (1, 1*) и после отжига в вакууме при 670°C (2), 780°C (3), 800°C (4, 4*), 900°C (5), после реверсивного отжига на воздухе при 800°C (6). Возбуждение спектров Mo-K α .

ботки до $T \geq 850^\circ\text{C}$ приводит к полному устранению полосы 375—500 нм вне зависимости от ее начальной интенсивности. Соответственно этому до температур порядка 750°C изменений желтой окраски кристаллов визуально не наблюдается. Ее резкое ослабление происходит в диапазоне 750—800°C, и при $T = 800\text{—}850^\circ\text{C}$ кристаллы полностью обесцвечиваются. При этом снижение коэффициента поглощения в максимуме полосы составляет один—два порядка. Аналогичные изменения наблюдали и при термообработке PWO в аргоне, при 800°C окраска кристаллов устранялась. Вместе с тем вакуумный отжиг в интервале температур 800—850°C более массивных образцов (призмы 18×18×35 мм) не обеспечивал при длительности 24 ч полного и равномерного по объему кристаллов удаления окраски. Обесцвечивались лишь периферийные слои материала при сохранении желтой окраски в центральной области и плавном возрастании ее плотности в неширокой переходной зоне.

Последующая термообработка в воздушной атмосфере предварительно обесцвеченных кристаллов восстанавливает полосу поглощения 375—500 нм (рис. 1, спектры 1*, 4*, 8) и желтую окраску образцов. При всех температурах отжиг в вакууме, аргоне и на воздухе не смещает положение края поглощения PWO ($\lambda \approx 333$ нм).

До отжига кристаллы PWO имели максимум спектров рентгенолюминесценции при 511—513 нм. Изменения в спектрах при термообработке зафиксированы уже начиная с температур около 500°C. Наблюдается ослабление спектров, смещение их максимума из зеленой в голубую область и уширение контура спектральной кривой за счет ее коротковол-

новой ветви (рис. 2, 3). Наиболее интенсивно это происходит в интервале 750—800°C, т. е. при температурах обесцвечивания PWO. Таков же характер изменения спектров свечения и при отжиге кристаллов в аргоне. Образцы PWO, предварительно отожженные в вакууме или в аргоне при $T=800^\circ\text{C}$, а затем термообработанные при тех же температурах на воздухе, имеют спектр люминесценции, близкий к исходному (рис. 2, спектры 1*, 4*, 6).

Приведенные результаты и данные исследования [3] показывают, что создание и распад центров желтой окраски и части центров люминесценции PWO обусловлено окислительно-восстановительными условиями выращивания и термообработки кристаллов. При вакуумном или в инертной атмосфере отжиге PWO происходит разрушение центров окраски. Снижение интенсивности свечения в общем случае может быть следствием распада центров зеленой люминесценции и/или возрастания содержания центров ее тушения. Анализируя вторую возможность, отметим, что с учетом условий выращивания и отжига кристаллов, она наиболее вероятно могла бы реализовываться за счет увеличения внутрицентрового тушения на искаженных тетраэдрах WO_4 , т. е. повышения их содержания при отжиге. Это согласуется с представлениями о тушении люминесценции в шеелитоподобных вольфраматах [7, 8]. Диагностикой возрастания доли деформированных WO -тетраэдров служит интенсификация в ИК-спектрах характерной для вольфраматных групп полосы с максимумом около 780 см^{-1} [7]. В этой связи отсутствие существенных изменений данной полосы в ИК-спектрах отражения PWO после отжига (рис. 4) позволяет определить в качестве преимущественной причины снижения выхода люминесценции разрушение центров зеленого свечения. Из температурной зависимости (рис. 3, б) следует, что на сравнительно малоинтенсивный распад этих центров, протекающий во всей исследованной области температур обработки, налагается в интервале 750—800°C «лавинообразный». Как реакцию на дефицит кислорода в окружающей среде изменения состояния центров свечения в вольфрамсодержащих

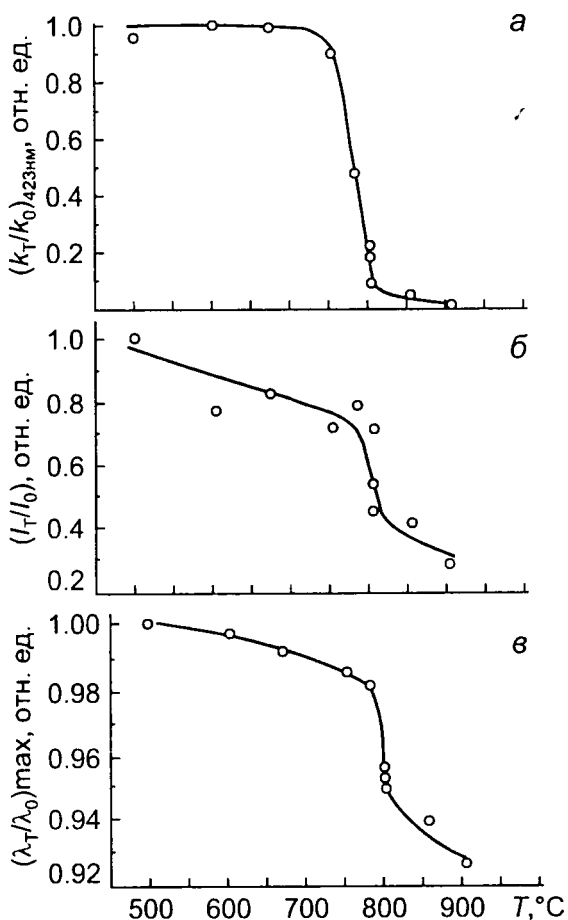


Рис. 3. Зависимости от температуры вакуумного отжига относительного коэффициента поглощения при $\lambda = 423\text{ нм}$ (а), интенсивности рентгенолюминесценции (б) и длины волны ее максимума (в) кристаллов PWO. Индексы «0» и «Т» соответствуют значениям величин до и после отжига.

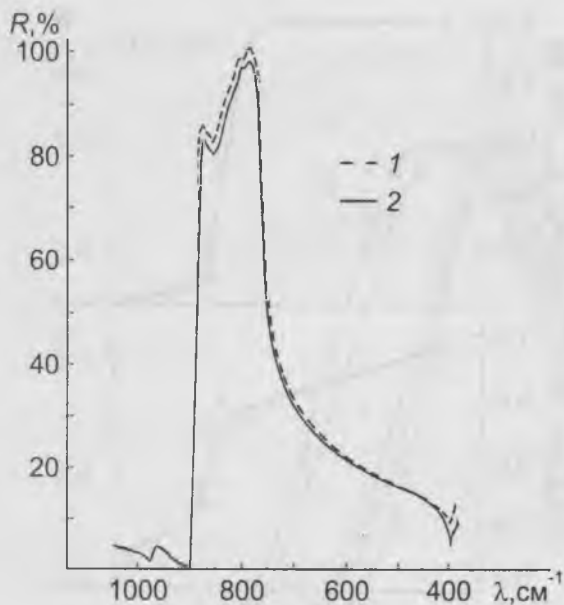
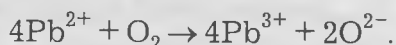


Рис. 4. ИК-спектры отражения кристаллов PWO в полосе $\lambda_{\max} = 780 \text{ см}^{-1}$ до (1) и после (2) отжига при 800°C .

средой поверхностных, затем в более глубоких слоях материала, что прослеживается по положению границы обесцвеченной и окрашенной зон. Восстановление исходных спектров поглощения и люминесценции при отжиге на воздухе предварительно обесцвеченных кристаллов свидетельствует, что указанный процесс обратим в зависимости от присутствия кислорода в окружающей атмосфере. Эти особенности дают основания рассматривать взаимосвязанные изменения состояния центров окраски и центров зеленой люминесценции PWO как следствие обмена кислородом между средой и кристаллом.

В работе [10] было показано, что окислительно-восстановительные взаимодействия в расплавах оксидов, в результате которых происходит изменение валентности катионов, обусловлены соответственно растворением-удалением из расплава кислорода. Согласно приводимому в [10] общему типу этой реакции, при выращивании PWO в воздушной атмосфере в расплаве имеет место процесс:



Растущий из такого расплава кристалл содержит часть свинца в степени окисления Pb^{3+} и дестехиометризован избыточным кислородом в виде примеси внедрения. В свою очередь, внедрение кислорода, обладающего ясно выраженными акцепторными свойствами, стабилизирует состояние Pb^{3+} в кристалле [11]. Соответствующая модель внедрения анионов O^{2-} в структуру шеелита была дана в работе [12] при исследованиях спектров ЭПР кристаллов CaWO_4 , активированных трехвалентными редкоземельными элементами. Согласно модели, анионы O^{2-} находятся в октаэдрических междоузлиях вблизи середины отрезков Pb-W. Образование по такой схеме центров окраски PWO при выращивании

шеелитах при отжиге в широком диапазоне температур связывают с частичным восстановлением вольфрама до W^{5+} [7, 9]. Однако об аномалиях, подобных выявленной для $T = 750\text{--}800^\circ\text{C}$, ранее не сообщалось. Синбатное в данном интервале снижение поглощения в полосе $375\text{--}500 \text{ нм}$ и интенсивности спектров люминесценции и близость значений оценок энергии активации этих изменений (соответственно $E_1 = 85.2 \pm 2.5 \text{ ккал/моль}$ и $E_2 = 83.3 \pm 6.4 \text{ ккал/моль}$) указывает, что распад центров окраски и центров люминесценции PWO при температурах отжига $750\text{--}800^\circ\text{C}$ происходит взаимосвязанно и является следствием единого процесса. Последний протекает первоначально в контактирующих со

кристаллов в окислительных условиях представляется наиболее реальным. Ее подтверждают данные исследования [3]. Вместе с тем корреляция яркости окраски (поглощение в полосе 375—500 нм) с интенсивностью и спектральным составом люминесценции PWO свидетельствует о существовании и центров зеленого свечения или их части как результате дестехиометризации кристаллов избыточным кислородом. Сопоставление сведений о центрах люминесценции шеелита, ответственным за его желто-зеленое свечение (550—560 нм) [8, 9], позволяет указать в качестве таких центров в PWO группы $[W^{6+}O_4]^{2-}$ взаимодействующие со «свободными» ионами O^{2-} . При вакуумном или в инертной атмосфере отжиге PWO происходит диффузия и удаление избыточного кислорода. Сравнение размеров ионов O^{2-} и пустот между координационными полиэдрами структуры показывает, что размеры последних достаточны для передвижения по ним ионов кислорода [13]. Это лишает катионы Pb^{3+} стабилизирующего фактора и способствует их восстановлению до степени окисления Pb^{2+} , что вызывает разрушение центров окраски и, параллельно, указанных центров люминесценции. Последующая термообработка на воздухе инициирует обратные процессы.

В заключение отметим, что эффект значительного снижения при отжиге в условиях дефицита кислорода поглощения PWO в полосе 375—500 нм, т. е. в области его эмиссии, представляет немалый практический интерес. Несмотря на несколько меньшую интенсивность рентгенолюминесценции бесцветных кристаллов PWO, их световыход при возбуждении γ -излучением выше [3], что позволяет рекомендовать вакуумную термообработку PWO как одну из операций технологии получения кристаллов этого сцинтиллятора.

Список литературы

1. *Lecoq P.* The lead tungstate calorimeter of the CMS experiment at LHC // Inorganic scintillators and their applications. Proc. Conf. Netherlands. 1995. P. 52—61.
2. *Korzhik M. V.* PbWO₄ scintillator. Current status of R&D // Inorganic scintillators and their applications. Proc. Conf. Netherlands. 1995. P. 241—248.
3. *Belov M. V., Devitsin E. G., Kozlov V. A. et al.* Characteristics of scintillating PbWO₄ crystals produced at different growing-conditions // Preprint FIAN. 1995. № 29. 26 p.
4. *Bozn G., Hofstaetter A., Sharmann A., Vitt B.* Anisotropic hyperfine interaction of Pb^{3+} ions in $^2S_{1/2}$ -state EPR // Phys. Stat. Sol. (B). 1974. V. 66. P. 305—308.
5. *Новожиллов А. И., Леонюк Н. И., Терехова В. М., Самойлович М. И.* ЭПР Pb^{3+} в синтетических кристаллах $YA_3[BO_3]_4$ // Журнал структурной химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 929—931.
6. *Vaccaro S., Barone L. M., Borgia B. et al.* Measurements of refractive index on PbWO₄ // Inorganic scintillators and their applications. Proc. Conf. Netherlands. 1995. P. 293—295.
7. *Синельников Б. М., Соколенко Е. В., Кудряшов А. А., Матнадзе В. О.* Механизмы тушения люминесценции шеелитов // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 748—751.
8. *Синельников Б. М., Соколенко Е. В., Звекос В. Ю.* Природа центров зеленой люминесценции в шеелите // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 9. С. 1139—1141.
9. *Кононов О. В.* Природа и структурные типы центров стационарной люминесценции шеелитов // Журнал прикладной спектроскопии. 1974. Т. 21. Вып. 4. С. 644—648.
10. *Новохатский И. А.* Газы в расплавах. М.: Металлургия, 1975. 216 с.

11. *Kröger F. A.* The Chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland publish. comp., 1964. 654 p.
12. *Абдулсабиров Р. Ю., Антипин А. А., Куркин И. Н. и др.* Компенсация избыточного заряда при активации шеелитов редкоземельными ионами // В кн. «Спектроскопия кристаллов». Л.: Наука, 1973. С. 177—180.
13. *Ткаченко Е. В.* Диффузионная подвижность катионов в реакциях твердофазового синтеза сложных оксидов со структурой шеелита // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 6. С. 1080—1084.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ВОЛЬФРАМАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

*А. Н. Бельский, А. Н. Васильев, И. А. Каменских,
В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, П. А. Ореханов,
И. Н. Шпиньков*

В настоящей работе на примере двух кристаллов со структурой шеелита, CaWO_4 и PbWO_4 , рассмотрены процессы переноса энергии электронных возбуждений к центрам люминесценции. Приведены экспериментальные спектры возбуждения собственной люминесценции, рассмотрены эффекты, связанные с влиянием примесей и плотностью возбуждающего излучения. Анализ экспериментальных результатов в рамках модели генетической рекомбинации позволил выявить механизм переноса энергии между двумя центрами люминесценции вольфрамата свинца и объяснить зависимость спектра люминесценции от плотности возбуждения и от температуры.

Введение

Основным параметром, определяющим выбор сцинтиллятора для большинства практических применений, является высокий квантовый выход сцинтилляций. Именно поэтому процессы переноса энергии вызывают значительный интерес, который отражен в большом числе публикаций. В последнее время большое внимание уделяется кристаллам со структурой шеелита, что, в частности, связано с использованием вольфрамата свинца для задач физики высоких энергий. Для данной задачи требование высокого квантового выхода люминесценции не является основным по причине высокой энергии регистрируемых частиц. На первый план выдвигаются требования радиационной стойкости и воспроизводимости свойств кристаллов.

Первым кристаллофосфором со структурой шеелита, свойства которого были подробно исследованы, был вольфракат кальция CaWO_4 , который уже более 100 лет используется для преобразования рентгеновского излучения в видимый свет. При изучении люминесценции этого вещества в работе [1] был установлен закон постоянства энергетического выхода люминесценции в рентгеновской области возбуждения (который означает, что квантовый выход или сцинтилляционный отклик линейно растет с энергией регистрируемых квантов или частиц). Однако, как можно видеть из рис. 1, выход люминесценции в ВУФ-области имеет достаточно сложную структуру.

Из рис. 1 следует, что энергетический выход люминесценции в рентгеновской области может быть аппроксимирован усредненным значением выхода в области вакуумного ультрафиолета. Этот вопрос рассматривался в работах [2—4]. Основные результаты, которые потребуются при обсуждении ниже, могут быть кратко изложены следующим образом:

При неупругом электрон-электронном рассеянии и при заполнении дырок остовных уровней за счет процесса Оже возникают дополнительные электронные возбуждения (ЭВ), энергия которых определяется процессом рассеяния, а энергетическое распределение во многом схоже с

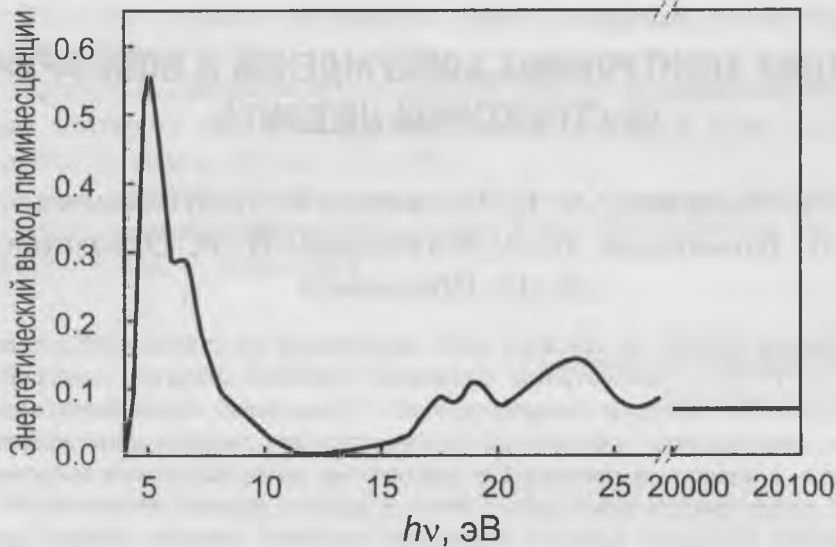


Рис. 1. Энергетический выход люминесценции CaWO_4 в области вакуумного ультрафиолета и в рентгеновской области энергий [1].

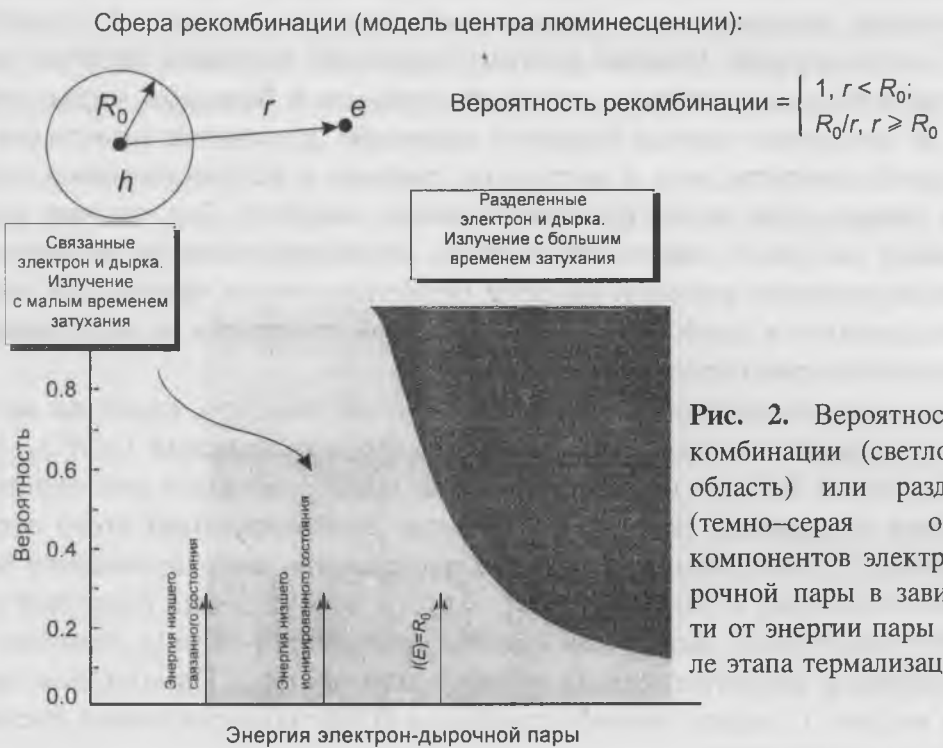


Рис. 2. Вероятность рекомбинации (светло-серая область) или разделения (темно-серая область) компонентов электрон-дырочной пары в зависимости от энергии пары в начале этапа термализации.

распределением ЭВ, возникающих в результате поглощения фотона с энергией, равной энергии рассеяния. Таким образом, исследование спектров возбуждения и кинетики в ВУФ-области позволяет реконструировать свойства сцинтиллятора при более высоких энергиях возбуждения, включая пространственное и энергетическое распределение вторичных ЭВ (что, вообще говоря, является достаточно сложной задачей).

После того как кинетическая энергия свободных электронов и дырок становится меньше ширины запрещенной зоны (неупругое $e-e$ рассеяние

далее невозможно), дальнейшая релаксация происходит за счет испускания фононов. На этой стадии передачи энергии формируется пространственное распределение ЭВ, т. е. эта стадия определяет расстояние между электроном и дыркой, возникшими в результате поглощения одного фотона или одного акта неупругого электрон-электронного рассеяния. Следует отметить, что для стандартных плотностей возбуждений можно считать, что фотоны поглощаются на больших (\sim десятков мкм) расстояниях друг от друга. Поэтому взаимодействием электронов и дырок, порожденных разными фотонами, можно пренебречь. В большинстве случаев люминесценция является результатом рекомбинации пространственно скоррелированных электронов и дырок (образование экситонов либо последовательный захват носителей на центры свечения). Вероятность такой рекомбинации будет уменьшаться с ростом расстояния между компонентами пары (рис. 2).

Приведенные выше утверждения относятся ко всем люминофорам. Специфические особенности процессов передачи энергии в вольфраматах обсуждаются ниже.

CaWO₄: квантовый выход люминесценции и электронная структура

Как уже было отмечено, процессы, перечисленные выше, могут быть проиллюстрированы на примере спектра возбуждения люминесценции CaWO₄ (рис. 3, б). В области энергий от 6 до 12 эВ поглощение фотона приводит к возникновению одной электрон-дырочной пары. При этом кинетическая энергия ее компонентов (и расстояние между ними) возрастает с энергией фотона, вызывая спад квантового выхода в этой области. Начиная с 12 эВ электроны, возбужденные из области вблизи потолка валентной зоны, имеют кинетическую энергию, достаточную для создания вторичной электрон-дырочной пары. При этом энергетическое (и пространственное) распределение вторичных пар будет близко к рас-

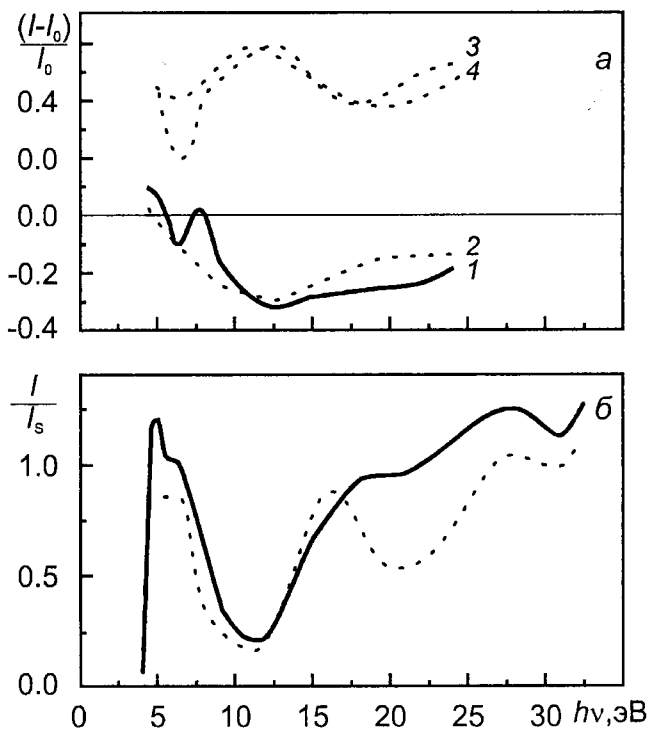


Рис. 3. Влияние примесей Pr (кривые 1 и 3) и Tb (2 и 4) на собственную люминесценцию CaWO₄ (а) и квантовый выход собственной люминесценции порошкообразного CaWO₄ при комнатной температуре (б).

Концентрация примесей (в г-атом/моль): 10^{-6} (1, 2), 10^{-2} (3, 4) [5]; сплошная линия — эксперимент; точки — компьютерное моделирование [3].

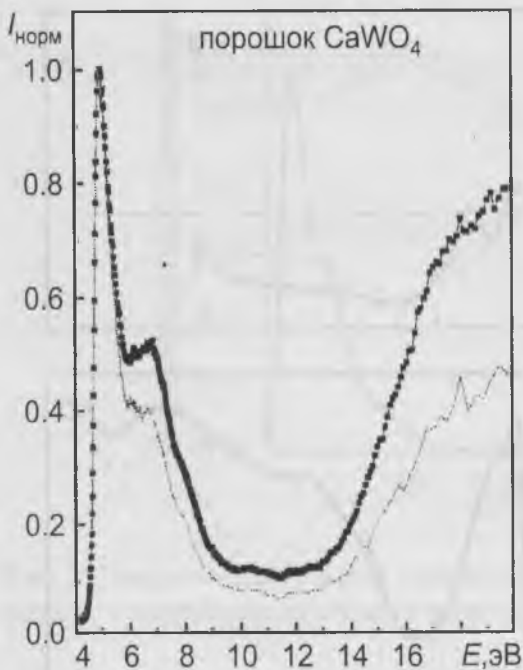


Рис. 4. Влияние плотности возбуждения на квантовый выход собственной люминесценции CaWO_4 при комнатной температуре.

Отношение плотностей возбуждения, соответствующих сплошной и точечной кривым ~ 0.1 [6].

ны и дырки будут когда-либо захвачены на центры рекомбинации. В этом случае квантовый выход будет определяться лишь средним числом пар, создаваемым в результате поглощения одного фотона. В кристалле с несколькими типами центров (излучательной и/или безызлучательной рекомбинации) квантовый выход будет зависеть от природы и концентрации не только выбранного типа центра (люминесценции), но и конкурирующих центров. На рис. 3, а приведены кривые, отражающие влияние примесей на собственную люминесценцию вольфрамата кальция в области фундаментального поглощения.

Подобный подход можно использовать и для анализа влияния плотности возбуждающего излучения на формирование спектра люминесценции. Чем выше плотность возбуждения, тем больше вероятность рекомбинации носителей, созданных разными фотонами на одном центре люминесценции. Рост вклада «стохастической рекомбинации» нескоррелированных электронов и дырок проиллюстрирован на рис. 4.

Вклад стохастического этапа рекомбинации пропорционален N^2 , где N — число носителей. Именно поэтому эффект становится более выраженным выше 12 эВ (порога размножения электронных возбуждений).

Спектр отражения CaWO_4 представлен на рис. 5. Особенности спектра были интерпретированы [7] как проявление молекулярных орбиталей комплекса WO_4^{2-} . Первый пик вблизи 6 эВ был ассоциирован с образованием молекулярного экситона. Валентная зона вольфрамата кальция образована состояниями комплекса WO_4^{2-} . Катионные состояния расположены в нижней части зоны проводимости и в области, существенно

пределению, наблюдаемому при энергии кванта вблизи 6 эВ. При этом квантовый выход начинает увеличиваться. Крутизна возрастания определяется шириной валентной зоны. При дальнейшем увеличении энергии возбуждающих квантов в спектре наблюдаются осцилляции, минимумы которых соответствуют высокой средней кинетической энергии компонентов пары (подобно случаю 12 эВ), а максимумы — низким значениям кинетической энергии. Эффективное усреднение за счет большого числа частиц приводит к сглаживанию квантового выхода в области более высоких энергий возбуждения и к постоянному энергетическому выходу люминесценции в рентгеновской области.

Отметим, что если в кристалле имеются центры рекомбинации только одного типа (гипотетический случай), все термализованные электро-

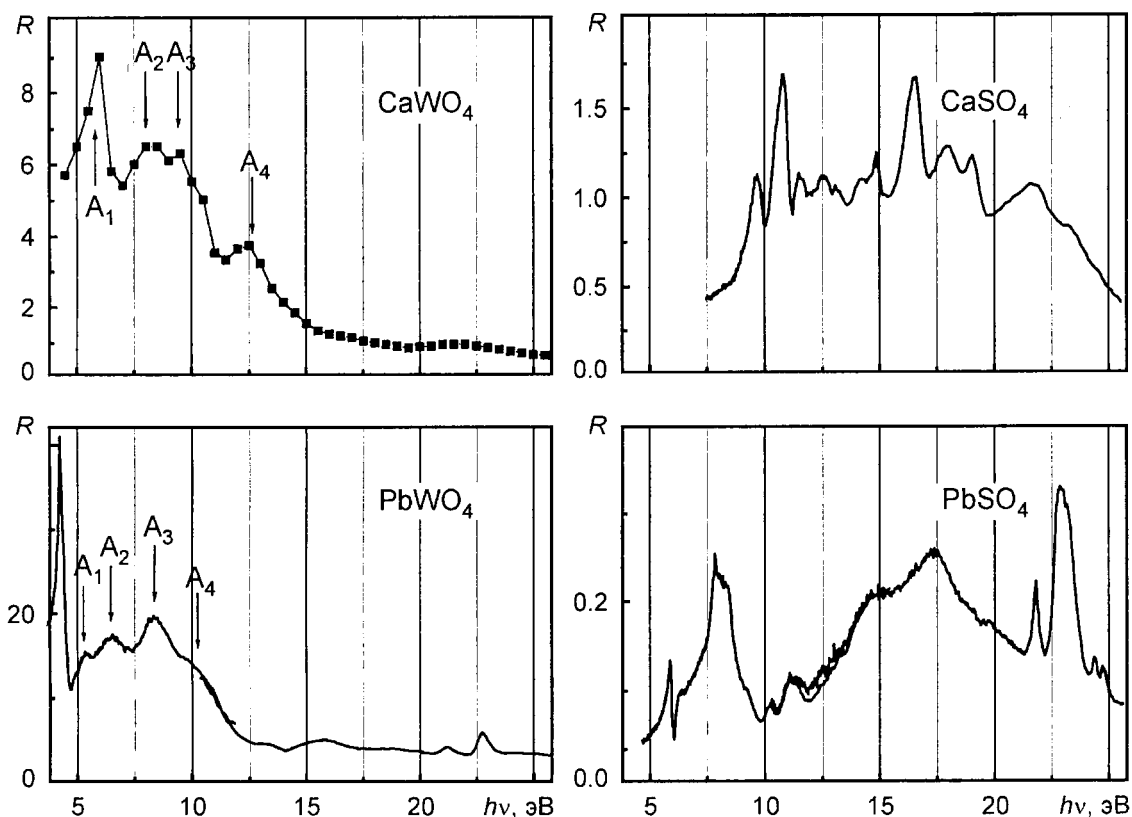


Рис. 5. Спектры отражения (R , абс. ед.) монокристаллов CaWO_4 [7], PbWO_4 [15, 16], CaSO_4 и PbSO_4 .

ниже валентной зоны. Поэтому большинство авторов сходится во мнении, что широкополосное собственное свечение вольфрамата кальция (максимум при 2.88 эВ), обусловлено молекулярными экситонами WO_4^{2-} .

При замене катиона Ca^{2+} на Pb^{2+} ситуация становится более сложной, поскольку состояния катиона участвуют в формировании обеих зон (и валентной, и проводимости). Именно эта сложность и объясняет большое число моделей люминесценции вольфрамата свинца.

PbWO_4 : отражение, квантовый выход люминесценции, электронная структура и центры люминесценции

В настоящее время наибольшее внимание уделяется свойствам PbWO_4 [8—13]. Наиболее привлекательным свойством люминесценции этого кристалла является короткое (несколько наносекунд) время затухания при комнатной температуре. В настоящее время большинство исследователей связывает эту люминесценцию с комплексным оксианионом WO_4^{2-} , однако некоторые экспериментальные данные указывают в пользу другой возможной модели. На рис. 5 приведены спектры отражения вольфрамовых солей кальция и свинца. Мы полагаем, что особенности спектра отражения PbWO_4 , отмеченные стрелками, отвечают особенностям спектра CaWO_4 , которые были интерпретированы в работе [7] как проявления молекулярных орбиталей комплексного аниона. Для случая вольфрамата свинца наблюдается сдвиг положения этих особенностей в длинноволновую область. Вместе с тем наиболее сильный пик отражения

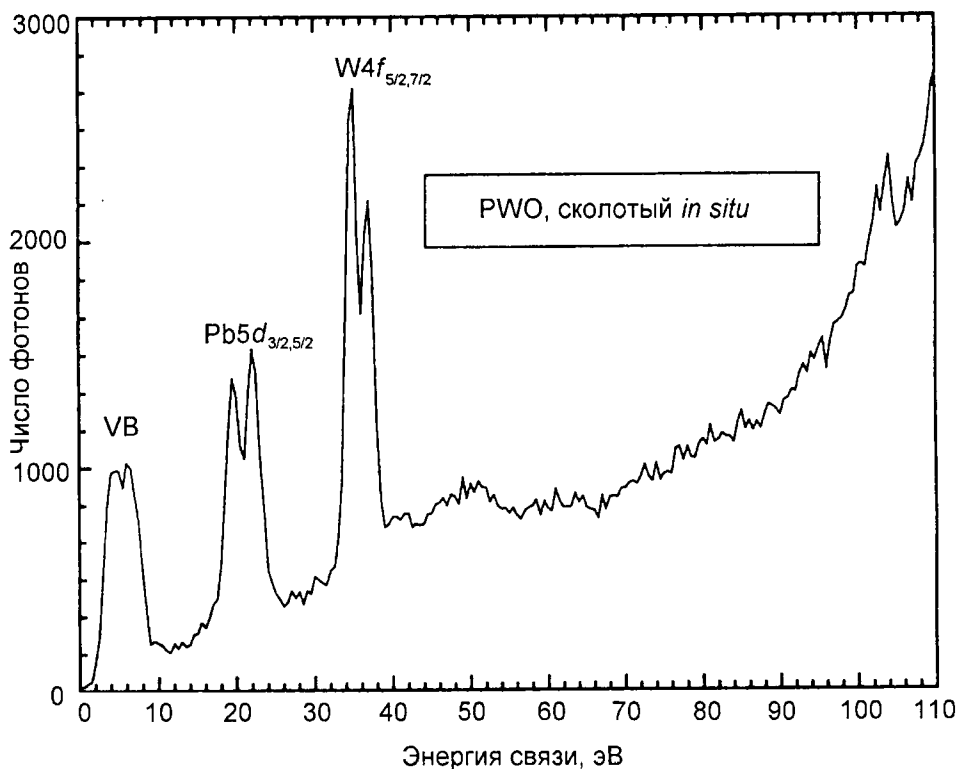


Рис. 6. Спектр фотоэлектронной эмиссии PbWO_4 , полученный при возбуждении 140 эВ при комнатной температуре [18].

Образец был сколот в условиях высокого вакуума непосредственно перед началом измерений.

PbWO_4 , обнаруженный при энергии 4.25 эВ [13, 16, 17], может быть связан с разрешенными $6s-6p$ переходами в ионах Pb^{2+} . При низких температурах этот пик разрешается в дублет, что является проявлением двулучепреломления вольфрамата свинца. Подобный пик на краю фундаментального поглощения наблюдался для ряда галоидов свинца и был интерпретирован [21] как проявление создания катионных экситонов.

Для сравнения на рис. 5 приведены спектры отражения сульфатов кальция и свинца. Кристаллическая структура этих соединений отлична от структуры шеелита, но в состав всех соединений, показанных на рис. 5, входят комплексные оксианионы. Можно заметить, что при замене катиона (Ca^{2+} на Pb^{2+}) наблюдается аналогичный эффект в обеих парах ($\text{CaWO}_4-\text{PbWO}_4$ и $\text{CaSO}_4-\text{PbSO}_4$):

1. Дополнительный пик отражения в области низких энергий, который возникает в соединениях (4.25 эВ для PbWO_4 и 6 эВ для PbSO_4);

2. Голубая полоса люминесценции с наносекундным затуханием, которая наблюдается при комнатной температуре в спектрах свечения PbWO_4 и PbSO_4 . При охлаждении образца интенсивность и время затухания этой полосы возрастают более чем на два порядка (результаты по PbSO_4 приведены в [19]).

Недавно были выполнены расчеты энергетической зонной структуры для ряда соединений со структурой шеелита [10]. Приведенные результаты показывают, что орбитали аниона доминируют в обеих зонах, формирующих энергетическую щель. Согласно расчету, $6s$ -состояния свинца локализованы в узкой подзоне, находящейся на 1 эВ ниже дна зоны

проводимости, тогда как $6p$ -состояния свинца распределены в области дна зоны проводимости. Авторы [10] отмечают, что идентификация плотностей состояний проводилась на основе анализа электронной плотности в областях, составляющих приблизительно 10—12 % объема кристалла. Данные расчета плотности состояний для валентной и остовных зон можно проверить с помощью фотоэмиссионной спектроскопии. Экспериментальные кривые плотности состояний для вольфрамата свинца, полученные при возбуждении 140 эВ, приведены на рис. 6. Безусловно, мы не можем ожидать большой силы осциллятора для переходов с $6s$ -состояний свинца в этой области энергий, однако каких-либо особенностей, расположенных вблизи дна валентной зоны обнаружено не было. Кроме того, спектроскопические данные свидетельствуют в пользу предположения, что именно $6s$ - и $6p$ -состояния свинца формируют запрещенную зону $PbWO_4$.

Спектры люминесценции кристаллов PWO нового поколения могут быть представлены в виде суперпозиции двух широких полос с максимумами при 420 нм и 500 нм. На рис. 7 и 8 представлены зависимости спектра люминесценции от плотности возбуждения и от температуры.

Для измеренного при температурах $300\text{ K} < T < 350\text{ K}$ спектра свечения вольфрамата свинца при возбуждении 100 эВ наблюдалось усиление длинноволновой полосы при увеличении плотности возбуждения на два порядка (от $\sim 10^{10}$ фотонов/(с·мм²) до $\sim 10^{12}$ фотонов/(с·мм²)). При снижении интенсивности первоначальная форма спектра восстанавливалась. На том же рисунке приведены спектры быстрой и медленной люмине-

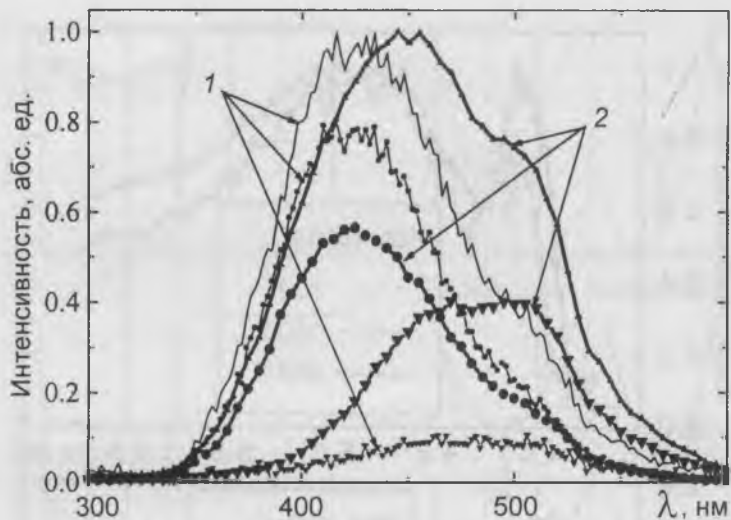


Рис. 7. Спектры люминесценции $PbWO_4$ при низкой (1) и высокой (2) плотности возбуждения [21].

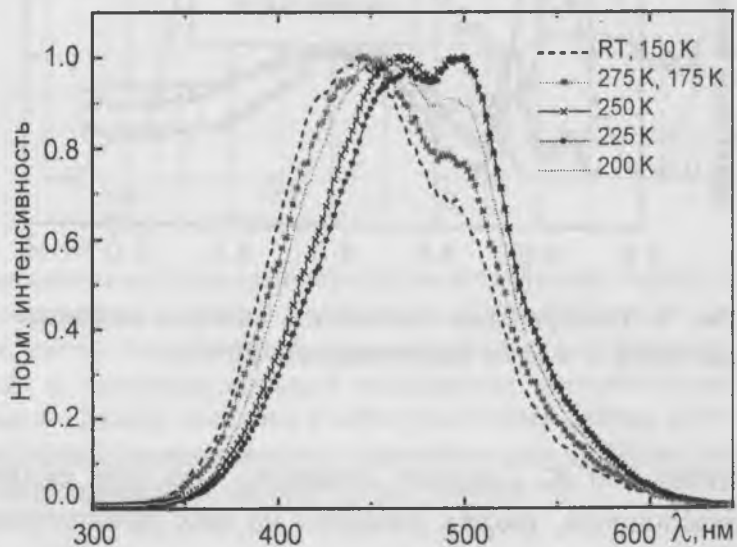


Рис. 8. Температурная зависимость свечения $PbWO_4$ при рентгеновском возбуждении [21].

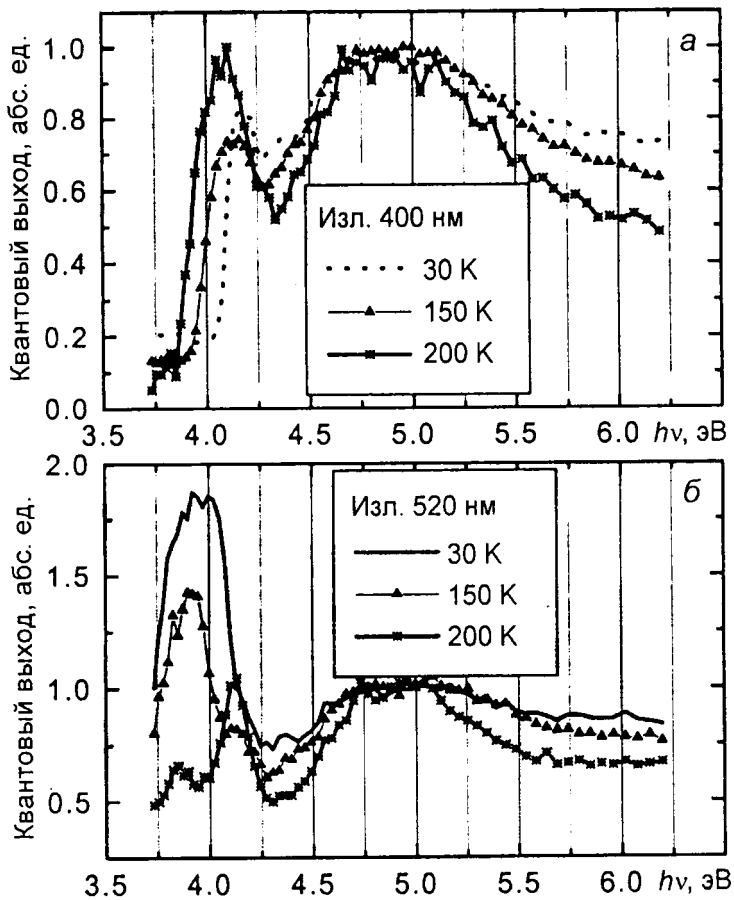


Рис. 9. Температурная зависимость спектров возбуждения синей и зеленой люминесценции PbWO_4 .

ниже 200 К. Следует отметить, что при разложении спектров на два компонента, форма каждого из них практически не изменялась (менялась лишь относительная интенсивность). Никаких изменений постоянной времени затухания голубой люминесценции обнаружено не было.

В первой части настоящей статьи обсуждалось влияние плотности возбуждения на люминесценцию CaWO_4 . Как было отмечено, плотность возбуждения влияет на стохастический этап переноса энергии к центрам люминесценции, т. е. когда происходит рекомбинация электронов и дырок, созданных разными фотонами. Различная плотностная зависимость, обнаруженная для синей и зеленой полос свечения PWO , показывает, что центры зеленой люминесценции более эффективно захватывают разделенные компоненты пар (время жизни этих центров в заряженном состоянии больше). В частности, это может быть свидетельством различия механизма передачи энергии к центрам голубой и зеленой люминесценции.

Хорошо известно, что спектр свечения PWO сильно зависит от температуры [14, 20, 22]. Однако температурная зависимость интенсивности компонентов различается: относительный вклад зеленой люминесценции возрастает с ростом температуры до $T = 225$ К, в результате чего спектр

сценции, измеренные с временными воротами шириной 4.5 нс, установленными непосредственно после возбуждающего импульса (быстрый компонент), и с воротами шириной 200 нс, установленными с задержкой 10 нс (медленный компонент). Все показанные спектры нормированы на интенсивность интегрального спектра люминесценции. Из спектра видно, что зеленый компонент свечения демонстрирует суперлинейную зависимость от плотности возбуждения, а синий компонент — сублинейную зависимость. Этот эффект гораздо менее выражен при температурах ниже комнатной и практически отсутствует

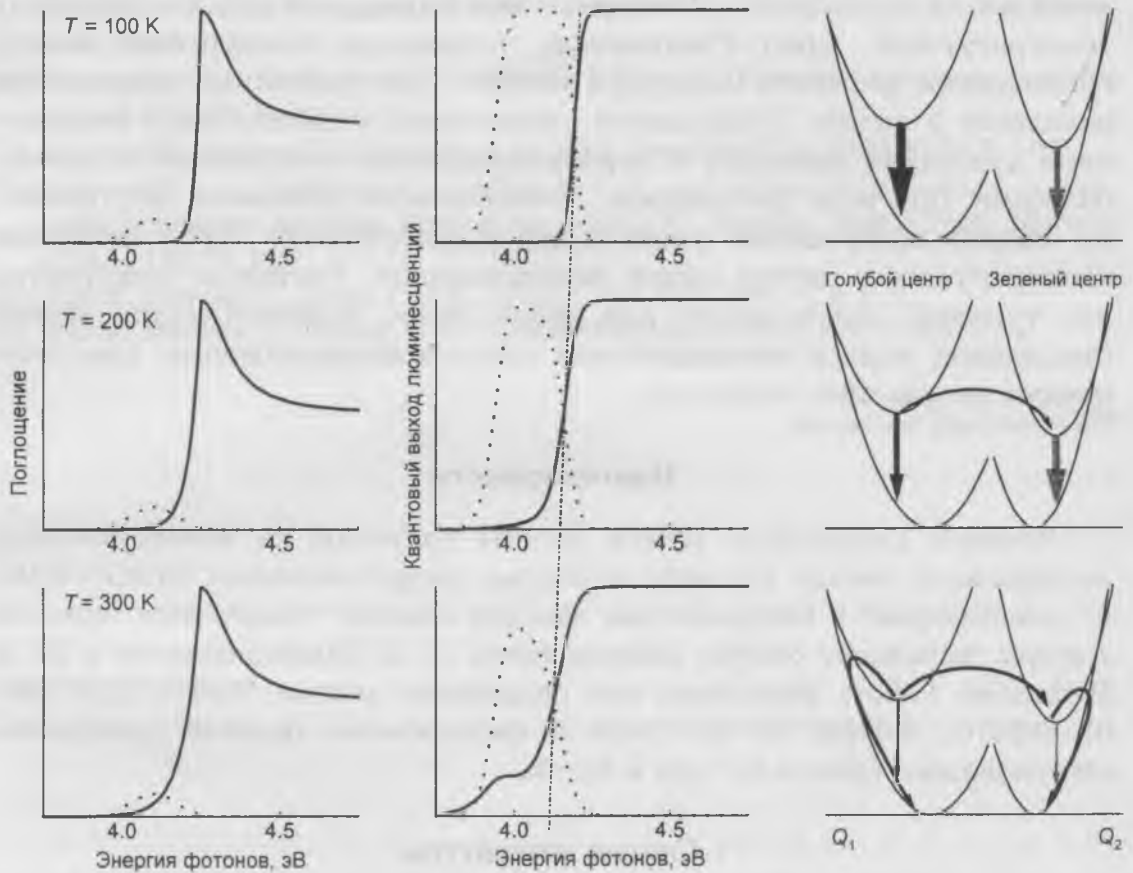


Рис. 10. Моделирование формирования спектра люминесценции вольфрамата свинца с учетом конкуренции между поглощением дефектов (пунктир) и фундаментальным поглощением (сплошная линия) с учетом температурной зависимости хвоста Урбаховского поглощения (левая колонка) и изменения спектров возбуждения люминесценции (центральная колонка). На правой колонке показаны конфигурационные кривые центров голубой (слева) и зеленой (справа) люминесценции и доминирующие процессы для низкой (сверху), промежуточной (в середине) и высокой (снизу) температур.

свечения становится похож на спектры ранних образцов с доминирующей зеленой люминесценцией.

Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению спектра в пользу синего компонента. Для того чтобы прояснить природу наблюдаемого эффекта, мы исследовали температурную зависимость спектров возбуждения люминесценции (рис. 9).

Было обнаружено, что положение первого экситонного пика в спектре возбуждения голубой люминесценции (4.2 эВ при 30 К) смещается в длинноволновую область. Температурная зависимость квантового выхода зеленой люминесценции более сложная: при температурах выше 200 К наблюдается пик при 4.2 эВ, который пропадает при понижении температуры. При этом возрастает интенсивность другого пика в длинноволновой области (4 эВ при 30 К). Наблюдаемые эффекты можно объяснить в предположении конкуренции двух типов центров: собственной (экситонной) и примесной или дефектной люминесценции. Модель процесса переноса энергии с учетом конкуренции показана на рис. 10. Максимум возбуждения голубой люминесценции попадает в область края фунда-

ментального поглощения. Положение максимума этой полосы повторяет температурный сдвиг Урбаховского поглощения. Конкуренция между поглощением дефектов (максимум которого при комнатной температуре находится в полосе Урбаховского поглощения) и собственным поглощением кристалла приводит к перераспределению интенсивности между полосами. При этом для зеленой люминесценции возможны два процесса: прямое возбуждение (ниже 4 эВ) и возбуждение через состояния конкурирующего центра синей люминесценции. Учитывая температурное тушение, наблюдаемое для обеих полос люминесценции, можно предложить модель взаимодействия центров люминесценции, представленную на рис. 10.

Благодарности

Основные результаты данной работы получены на монокристаллах вольфрамата свинца высокого качества, предоставленных ВНИИСИМС (г. Александров) и Богородицким заводом химико-технических изделий. Авторы выражают особую благодарность Б. И. Заднепровскому и В. А. Нефедову. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ-ДФГ 96-02-00207G, РФФИ 97-02-17414 и федеральной целевой программы «Интеграция», гранты 2.1-535 и 2.1-35.

Список литературы

1. *Gurvich A. M., Mikhailin V. V., Meleshkin B. N., Katomina R. V.* // Journal of Applied Spectroscopy (Soviet Physics). 1996. V. 23. P. 158—160.
2. *Vasil'ev A. N., Mikhailin V. V.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 1986. V. 50. P. 113.
3. *Belskiy A. N., Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V. et al.* // Physica Scripta. 1990. V. 41. P. 530—536.
4. *Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V., Shpinkov I. N., Vasil'ev A. N.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1989. V. A282. P. 599—606.
5. *Golovkova S. I., Gurvich A. M., Kravchenko A. I. et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 77. P. 375—380.
6. *Mikhailin V. V., Shpinkov I. N., Vasil'ev A. N. et al.* // HASYLAB 1997 Annual Report I. P. 250—251.
7. *Grasser R., Pitt E., Scharmann A., Zimmerer G.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 69. P. 359.
8. *Lecoq P., Dafinei I., Schneegans M. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1995. V. A365. P. 291.
9. *Murk V., Niki M., Mihokova E., Nitsch K.* // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 249.
10. *Zhang I., Holzwarth N. A. W., Williams R. T.* // Phys. Rev. B57. 1998. 12738.
11. *Belsky A. N., Mikhailin V. V., Vasil'ev A. N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 243. P. 552—558.
12. *Kobayashi M., Ishii M., Harada K. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1996. V. A373. P. 333.
13. *Belsky A. N., Klimov S. M., Mikhailin V. V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 277. P. 65—70.
14. *Loo W. van* // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 27. P. 565. V. 28. P. 227.
15. *Kamenskikh I. A., Kolobanov V. N., Mikhailin V. V. et al.* // HASYLAB 1997 Annual Report I. P. 252.
16. *Shpinkov I. N., Kamenskikh I. A., Kirm M. et al.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. V. 170 (to be published).

17. Kolobanov V., Becker J., Runne M. et al. // Proc. Int. Conf. SCINT-95, Delft (The Netherlands). 1996. P. 249.
18. Kamenskikh I. A., Kolobanov V. N., Mikhailin V. V. et al. // Daresbury Laboratory Scientific Reports 1996-97. P. 336-337.
19. Moses W.W., Derenzo S.E., Schlichta P.J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1992. V. 39. P. 1190.
20. Kamenskikh I. A., Kolobanov V. N., Mikhailin V. V. et al. // Proc. of Intern. Conf. On Inorganic Scintillators and their Applications SCINT-97. Shanghai Branch Press: Shanghai (China), 1997. P. 195.
21. Kink R., Avarmaa T., Kisand V. et al. // Phys. Cond. Matt. 1997. V. 9. P. 1.
22. Nikl M., Starkova P., Nitsch K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 300.

*Лаборатория синхротронного излучения,
физический факультет МГУ*

СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ И БЛОЧНЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ИДЕАЛЬНЫХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА, ФТОРФЛОГОПИТА И ЛАНГАСИТА

К. П. Семенов

В атомных структурах трех кристаллов выделены их строительные блоки, смоделированы блочные структуры и механизмы послойного роста основных граней.

До сих пор строительные блоки (СБ), образуемые ими поверхностные микроструктуры и конкретные механизмы послойного роста граней кристаллов были неизвестны. Лишь в работах [1, 2] впервые был найден универсальный алгоритм выделения в атомных структурах кристаллов их СБ, разработана методика моделирования блочных структур и определения механизмов роста всех граней кристаллов, а также оценки их относительных скоростей роста. Специалистам по синтезу кристаллов теоретическое моделирование блочных структур их основных граней может быть полезно для: 1) определения оптимальных срезов затравочных пластин; 2) выращивания кристаллов заданной форм; 3) улучшения качества и повышения скорости роста кристаллов (например, выращивания их во внешнем электрическом поле, повышающем вероятность посадки диполя-СБ на основные растущие грани в правильной ориентации). Знание микроструктур граней кристаллов необходимо и потому, что практически вся современная акустоэлектроника работает на поверхностных акустических волнах.

Нами были смоделированы блочные структуры 25 кристаллов всех сингоний и структурных типов. В данной статье мы ограничимся рассмотрением лишь трех из них.

Кальцит. СБ — молекулы-диполи $\text{Ca}^{2+}(\text{CO}_3)^{2-}$, располагающиеся на трех плоскостях (0001) в двух зеркально-симметричных относительно плоскости (1 $\bar{2}$ 10) ориентациях (рис. 1). Оси диполей всех СБ кристалла параллельны оси [1 $\bar{2}$ 12]. СБ одной плоскости (0001) связаны трансляциями \vec{x} , \vec{y} , \vec{u} , а разных плоскостей — комбинацией плоскости m и СБ-трансляциями $\vec{t} = (\vec{x} + \vec{u} + \vec{z})/3$. В блочной структуре кристалла каждый СБ связан десятью Ca^+O^- -связями с четырьмя СБ той же плоскости (0001) и с шестью СБ соседних плоскостей. Природные кристаллы кальцита, выросшие спонтанно из молекулярных кластеров, имеют стехиометричные (образуемые только ионами СБ) анионные O^- и катионные Ca^+ -грани, а грани, параллельные осям диполей СБ, нейтральны (рис. 1). Затравочные пластины искусственных кристаллов имеют нестехиометричные, окисленные катионные грани. На эти, ставшие анионными, грани молекулы СБ садятся в другой ориентации. Правильность атомной структуры при росте нестехиометричных граней не нарушается, но границы секторов роста их и стехиометричных граней являются границами двойников.

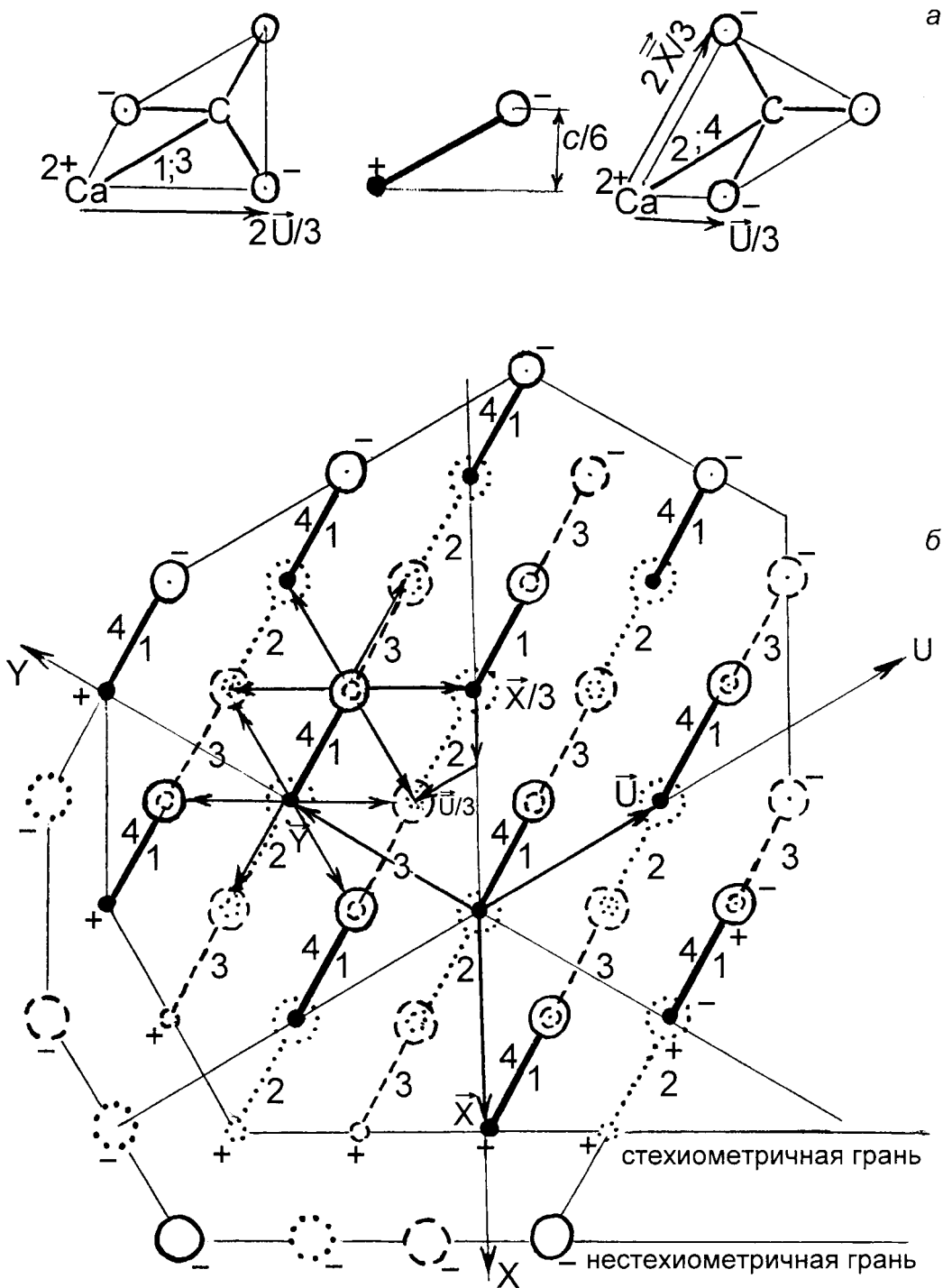


Рис. 1. Диполи СБ двух зеркально-симметричных ориентаций (а) и блочная структура (б) кристалла кальцита.

Цифры у центров диполей означают номера плоскостей (0001), которым принадлежат эти центры, а стрелки от одного из СБ — химические связи его с соседними СБ.

Грани одной простой формы кальцита имеют разные химические $\Phi_x^{отн}$, ориентационно-рельефные $\Phi_{ор}^{отн}$, зарядово-химические $\Phi_{zx}^{отн}$ и суммарные $\Phi_{\Sigma}^{отн}$ относительные факторы (табл. [2]), определяющие относительные скорости роста граней $V^{отн}$. Механизмы их роста также различаются. Так, две грани $(10\bar{1}0)$ имеют быстрый нормальный меха-

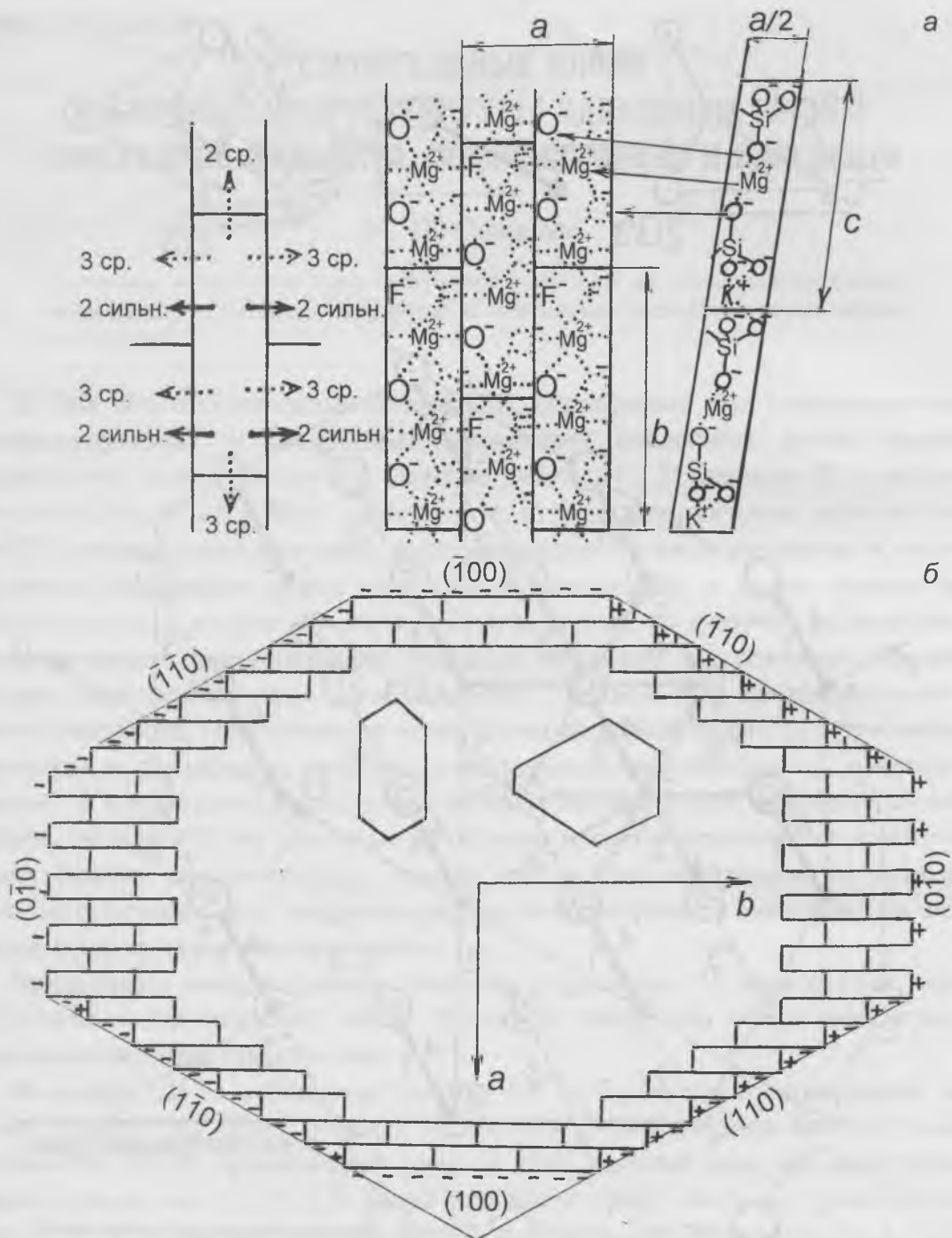


Рис. 2. Атомные структуры молекул СБ и сильные и средние связи СБ с соседними СБ в плоскости (001) (а) и блочные структуры граней (б) кристалла фторфлогопита. В центре рис. 2, б — формы типичных пластин синтезированных кристаллов.

низм, две — линейный (лента, имеющая ширину СБ), а две — двумерный (остров); две грани (20 $\bar{2}$ 1) имеют нормальный, а четыре остальных — линейный механизмы и т. д. Однако с уменьшением фактора $\Phi_{\Sigma}^{отн}$ фактор испарения граней $\Phi_u^{отн}$ растет (табл. [2]), так что скорости роста всех граней одной простой формы кальцита практически одинаковы. Изменение степени пересыщения раствора и температуры кристаллизации изменяет факторы $\Phi_u^{отн}$ граней разных простых форм в разной степени, что отражается на изменении их величин $V^{отн}$. Поэтому кристаллы

кальцита в природе отличаются потрясающим разнообразием габитусов — наблюдаются грани более 600 различных простых форм [3].

Фторфлогопит. СБ — молекула-диполь: $K^+(Mg_3AlSi_3O_7F_2)O_3^-$ вдоль оси c и $Mg_2^{2+}(KMgAlSi_3O_{10})F_2^{2-}$ вдоль оси b (рис. 2, а). В блочной структуре кристалла каждый СБ образует 8 сильных Si-O- и Al-O-связей, 16 средних Mg^+O^- и Mg^+F^- -связей и 6 слабых K^+O^- -связей. Наиболее сильно СБ связан со сторон bc с четырьмя соседними СБ, гораздо менее сильно — со сторон ac с двумя СБ и еще менее сильно — со сторон ab с четырьмя СБ (рис. 2, а). Поэтому при насыщении первым СБ слоя сильных связей насыщение ими слабых связей в определении механизма роста слоя можно практически не учитывать. Все СБ кристалла имеют одну ориентацию и связаны трансляциями \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и СБ-трансляциями $(\vec{a} + \vec{b}) / 2$.

Атомно гладкие грани анионного (001) и катионного (00 $\bar{1}$) моноэдров имеют очень малые химические факторы граней $\Phi_u^{omh} < 0.1$ и растут медленным двумерным механизмом:

$$({}^6K_1 + {}^3K_2 + 1) + ({}^3K_3 + 1 + {}^3K_4 + 1) + ({}^3K_5 + 2 + {}^3K_6 + 2) + \dots + {}^3K_n + (n-1)/2 + {}^3K_{n+1} + (n-1)/2,$$

где kK_n — стабильный n -ный кластер растущего острова слоя, содержащий k СБ. Скорости роста этих граней очень малы и они всегда присутствуют на габитусе кристалла.

Почти нейтральные (110), ($\bar{1}\bar{1}0$) и отрицательно заряженные (1 $\bar{1}0$), ($\bar{1}\bar{1}0$) грани ромбической призмы имеют ступенчатый рельеф (рис. 2, б), фактор $\Phi_x^{omh} = 0.55$ и растут линейным механизмом:

$$\dots + 1 + 1 + 1 + {}^2K_1 + 1 + 1 + \dots$$

Максимально заряженные анионная (0 $\bar{1}0$) и катионная (010) грани имеют к тому же очень шероховатый рельеф. Поэтому, несмотря на быстрый, почти нормальный механизм их роста ($\Phi_x^{omh} > 0.9$), скорость роста их и граней ромбической призмы сравнимы. Рассмотренные грани чаще всего образуют габитус высокотемпературного кристалла фторфлогопита (рис. 2, б).

Лангасит. СБ — молекула $La_3Ga_5SiO_{14}$ (рис. 3, а), образующая в блочной структуре кристалла 4 сильных, корот-

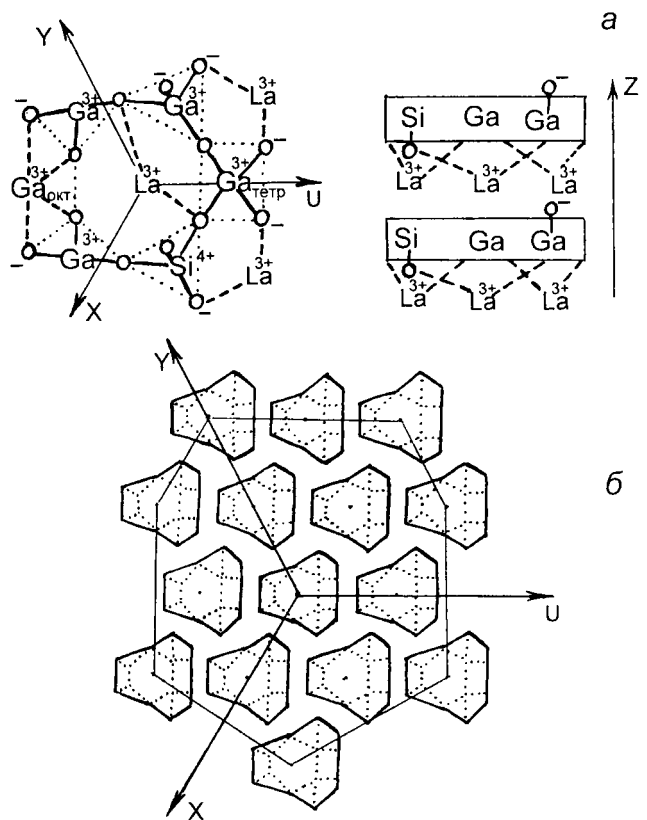


Рис. 3. Молекула СБ (а) и блочная структура (б) кристалла лангасита.

ких (1.86 Å) «тетраэдрических» Ga—O-связи с четырьмя и 4 средних (2.0 Å) «октаэдрических» Ga—O-связи с двумя СБ той же плоскости (0001) и 6 слабых, длинных (2.5 Å) La—O-связей с СБ соседних плоскостей. Все СБ кристалла имеют одну ориентацию и связаны трансляциями его атомной структуры.

Поскольку синтезируют лангасит из расплава при ~1470°C, фактор $\Phi_u^{отн}$ сильно влияет на относительные скорости роста его граней. Максимально заряженные блочно-гладкие грани положительного анионного (0001) и отрицательного катионного ($\bar{0}00\bar{1}$) моноэдров имеют минимальные факторы $\Phi_x^{отн}$ и $\Phi_u^{отн}$. При посадке на них первый СБ слоя насыщает только слабые La—O-связи. Эти грани растут очень медленным двумерным механизмом:



Минимальность испарения обеспечивает стабильность их роста.

Из шести граней гексагональной призмы ($\bar{1}100$) две, параллельные оси Ga_{окт}—Ga_{тетр} (рис. 3, а), отличаются блочным рельефом (гладкий) и фактором $\Phi_x^{отн}$ (первый СБ слоя насыщает 2 сильные связи) от четырех остальных (ступенчатый рельеф и первый СБ слоя насыщает 1 короткую и 2 средние связи). Механизм роста всех шести граней линейный, и скорости роста почти одинаковы.

Шесть граней гексагональной призмы ($\bar{2}110$) также делятся на две группы: две грани, ортогональные оси СБ (рис. 3, б), имеют более глубокие «борозды» ступенчатого рельефа (большой фактор $\Phi_{ор}^{отн}$ [2]), чем четыре остальные. При посадке на все шесть граней первый СБ слоя насыщает половину сильных и половину средних связей, т. е. быстрый механизм роста граней близок к нормальному. Но фактор испарения этих граней велик, что сильно уменьшает скорость их роста.

Грани ромбоэдров ($\bar{1}211$) и ($2\bar{1}11$) делятся на анионные (верхний пояс) и катионные (нижний пояс). Кроме того, две грани каждого ромбоэдра отличаются от четырех остальных степенью шероховатости пирамидального блочного рельефа. Основной фактор $\Phi_x^{отн}$ двенадцати граней ромбоэдров немного больше, чем граней ($\bar{2}110$), т. е. механизм роста еще ближе к самому быстрому — нормальному. Но и фактор испарения их также больше. Грани ромбоэдров ($\bar{1}101$) и ($10\bar{1}1$) делятся пополам на грани верхнего анионного и нижнего катионного поясов, а также на две и четыре грани по характеру блочного рельефа. Все они имеют линейный механизм роста. Фактор испарения их меньше, чем граней ($\bar{1}211$) и ($2\bar{1}11$). Грани (2201) и ($20\bar{2}1$) имеют более шероховатый ступенчатый блочный рельеф и чуть меньший заряд при том же механизме роста слоя, т. е. скорости их роста чуть меньше, чем граней ($\bar{1}101$) и ($10\bar{1}1$).

Неодинаковость микрошероховатостей блочных рельефов, зарядов и концентраций ненасыщенных химических связей граней одной простой геометрической формы, экспериментально обнаруженная для кристаллов цинкита и германозэвлитина [1, 2], наблюдается и для практически всех простых форм кристаллов кальцита и лангасита. Если в кальците она компенсируется фактором испарения, то в лангасите такая компенсация, возможно, не имеет места и тогда кристаллы, выращенные на за-

травках одного индекса, могут иметь заметные различия концентраций примесных и собственных дефектных центров.

Список литературы

1. Семенов К. П. Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 104—116.
2. Семенов К. П. Механизмы и относительные скорости роста идеальных граней кристаллов // Труды ВНИИСИМС. Т. XIV. 1997. С. 200—206.
3. Определитель кристаллов. Т. 1. 2-я половина. М.—Л.: ГОНТИ, 1939. 863 с.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА: ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПАРАМЕТРЫ, ПРИМЕНЕНИЕ

*М. Г. Бондаренко, В. А. Лаптев, С. А. Мартынов,
В. В. Мазулев, А. В. Помчалов, П. А. Аристов*

Приведены основные характеристики терморезисторов из полупроводниковых монокристаллов алмаза, обсуждаются области их эффективного использования.

Результаты технологических разработок в области синтеза монокристаллов полупроводникового алмаза, а также детальных исследований его свойств, полученные во ВНИИСИМС, позволили осуществить опытное производство алмазных терморезисторов типа ТРА-1 и ТРА-2 (ДИЛС 434121.001 ТУ).

Основные параметры и характеристики указанных терморезисторов приведены на рис. 1 и в табл. 1, 2.

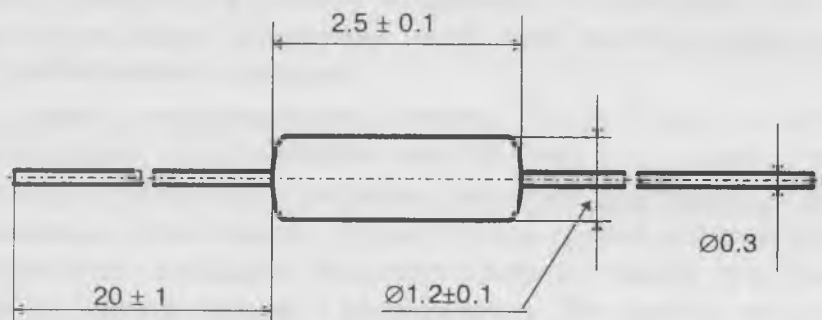


Рис. 1. Габаритные размеры терморезисторов ТРА-1 и ТРА-2 в стеклянном корпусе.

Таблица 1

Основные электрические характеристики

Наименование параметра	ТРА-1	ТРА-2
Номинальное сопротивление, Ом (R_n)	$50 \cdot 10^6$	$10^3 - 10^8$
Предельное отклонение от номинального сопротивления, %	$\pm 10, \pm 20$	
Температурный коэффициент сопротивления при 25°C , %/К	$-0.2 - -2.3$	$-0.5 - -6.0$
Постоянная В, К	$300 - 2500$	$600 - 6000$
Максимальная рассеиваемая мощность, Вт	0.5	
Диапазон рабочих температур, К	$80 - 600$	

Таблица 2

Устойчивость к внешним воздействующим факторам

Амплитуда ускорения синусоидальной вибрации в диапазоне $1 - 20\,000$ Гц, $\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$ (g)	200 (20)
Пиковое ускорение однократного механического удара, $\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$ (g)	2000 (200)
Пиковое ускорение многократного механического удара, $\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$ (g)	1500 (150)
Повышенное атмосферное давление, Па	297 200

Следует отметить, что функциональные и эксплуатационные возможности терморезисторов, как датчиков внешних воздействий среды, во многом определяются свойствами материалов, из которых изготавливаются их термочувствительные элементы (ТЧЭ). Так, поликристаллические металлооксидные полупроводниковые материалы не могут обеспечить работу приборов при температурах выше 300°C [1, 2], подвержены процессам старения и, следовательно, не отличаются долговременной стабильностью рабочих параметров.

Распространенные монокристаллические полупроводниковые материалы из-за сравнительно малой ширины запрещенной зоны (не более 2.5 эВ) также имеют существенные ограничения рабочих температур ($250\text{--}300^{\circ}\text{C}$) и требуют защиты своей поверхности от многих воздействий внешней среды, что связано обычно с потерей термочувствительности и увеличением тепловой инерционности.

Использование полупроводниковых монокристаллов алмаза в качестве ТЧЭ имеет существенные преимущества [2, 3], которые определяются следующими его уникальными свойствами:

- ширина запрещенной зоны 5.5 эВ;
- энергия активации основных примесных уровней 0.37 и 0.7 эВ;
- величина дебаевской температуры $> 2000\text{ K}$ (т. е. полное отсутствие диффузионных эффектов до температуры около 1000°C);
- исключительная стойкость к агрессивным средам и радиации;
- абсолютная твердость.

Типичные зависимости сопротивления от температуры и соответствующие вольт-амперные характеристики (ВАХ) для терморезисторов типа ТРА, изготовленных из кристаллов алмаза с различным уровнем легирования и степенью компенсации, приведены на рис. 2.

В общем случае с увеличением R_n наблюдается рост коэффициента α и, соответственно, постоянной B , а также повышение напряжения, уменьшение тока в максимуме S-образной ВАХ и увеличение крутизны падающего участка. Следует отметить также сравнительно широкие интервалы изменения токов и напряжений в максимумах ВАХ, что имеет значение для создания различных электронных устройств.

Таким образом, достигнутые величины основных электрических характеристик терморезисторов, приведенные в табл. 1, обеспечиваются условиями синтеза полупроводникового алмаза и позволяют эксплуатировать эти терморезисторы в интервале температур, по крайней мере от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$, а широкий набор значений R_n облегчает согласование с параметрами источников питания и вторичных цепей электронных схем.

Терморезисторы типа ТРА-1 и ТРА-2 были успешно испытаны в макетных образцах таких электронных устройств, как аналоговые и цифровые термометры с пределом измерения от -60 до 300°C (причем, эксплуатация при крайних значениях в течение 500 часов не приводила к заметному изменению градуировки); термокомпенсированные генераторы частоты; терморегуляторы с различной мощностью нагревателей;

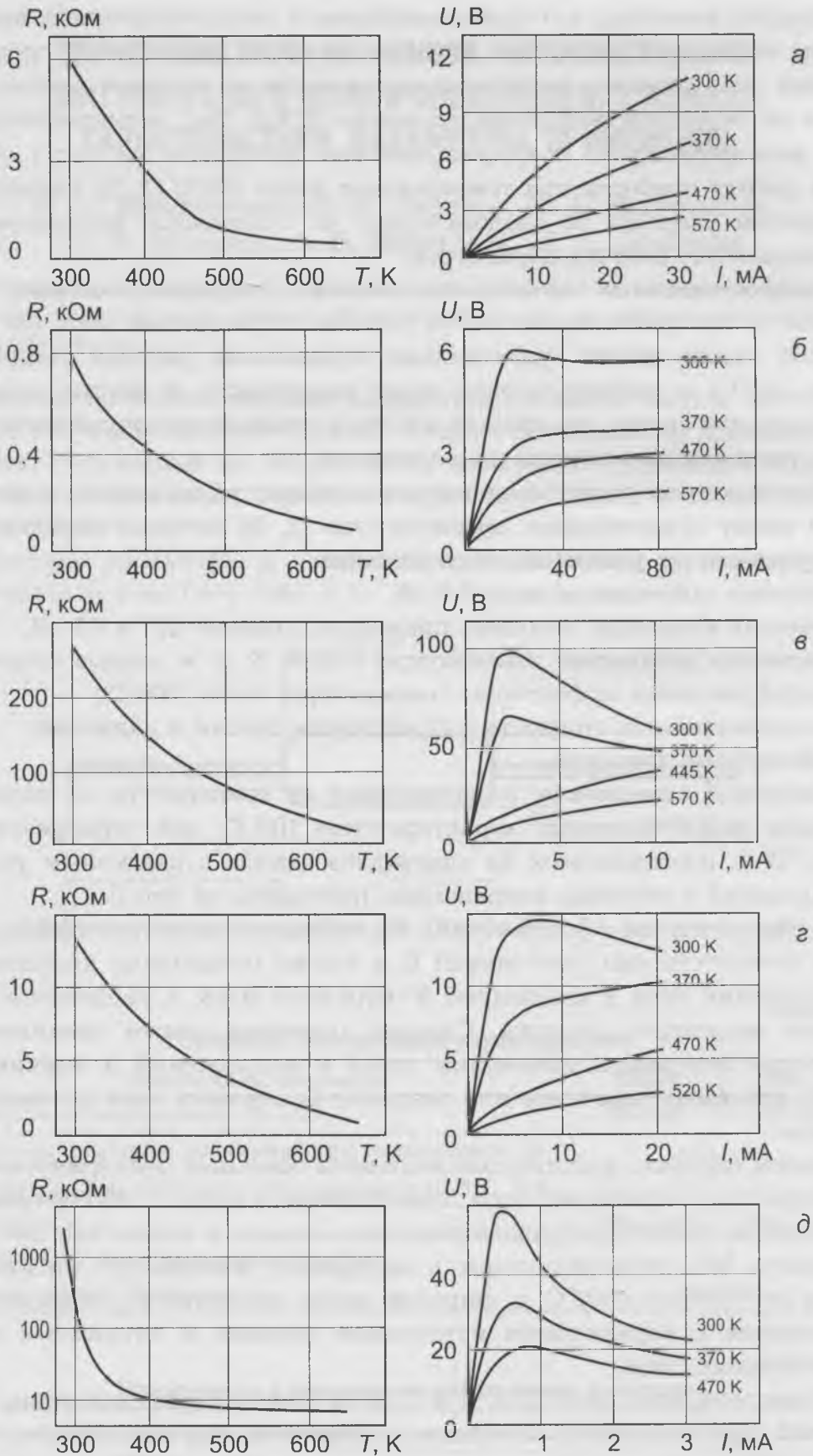


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления и соответствующие ВАХ алмазных терморезисторов ТРА-1, *p*-тип (*a*—*г*); ТРА-2, *n*-тип (*д*).

a — сильнолегированный сильнокомпенсированный; *б* — сильнолегированный слабокомпенсированный; *в* — слаболегированный сильнокомпенсированный; *г* — слаболегированный слабокомпенсированный.

расходомеры жидкости и газа термоанемометрического типа, сигнализаторы минимального уровня жидкостей и др.

В результате испытаний установлено также, что стеклянный корпус и массивные, по сравнению с алмазным кристаллом ($\sim 0.2\text{—}0.3$ мм), платиновые выводы (рис. 1) существенно ограничивают максимальную рабочую температуру ТРА (не более 400°C) и тепловую инерционность (не менее 1 с). При этом использование в качестве выводов медной проволоки диаметром 0.1 мм позволяет уменьшить постоянную времени примерно в 2 раза.

В настоящее время разрабатываются опытные конструкции алмазных терморезисторов в бескорпусном исполнении, в которых размер кристалла составляет 0.5—0.6 мм, а диаметр серебряных выводов 0.05—0.1 мм. Для таких терморезисторов максимальная рабочая температура повышается до 600°C и одновременно, по крайней мере на порядок, снижается тепловая инерционность.

Достигнутые характеристики позволили провести испытания таких терморезисторов в качестве датчиков [5] в струйном автогенераторном расходомере жидких или газообразных сред. В таком приборе в специальном канале обратной связи струйного элемента (где и размещается датчик) генерируются колебания скорости струи, частота которых пропорциональна объемному расходу. При этом установлено:

амплитуда полезного сигнала слабо изменяется во всем диапазоне измеряемых расходов;

отсутствуют паразитные сигналы, связанные с вибрацией или пульсацией потока, характерные для пьезодатчиков;

пропускаемая частота терморезистора имеет диапазон 10—800 Гц.

Из приведенных данных можно заключить, что бескорпусные конструкции алмазных терморезисторов пригодны для создания расходомеров — счетчиков жидкостей газов и пара с большим динамическим диапазоном измерения и сравнительно простым алгоритмом обработки сигнала.

Список литературы

1. Аксенов А. И., Нефедов А. В. Элементы схем бытовой радиоаппаратуры. Конденсаторы. Резисторы: Справочник. М.: Радио и связь, 1995. 272 с. (Массовая радиобиблиотека. Вып. 1203).
2. Хейванг В., Биркхольц У., Айнцигер Р. и др. Аморфные и поликристаллические полупроводники: пер. с нем. М.: Мир, 1987. 160 с.
3. Крячков В. А., Детчурев Ю. А., Лантев А. В. и др. Чувствительные элементы сенсоэлектроники на основе синтетического алмаза // В кн. «Алмаз в электронной технике». М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 74—91.
4. Лантев В. А., Крячков В. А., Мартынов С. А. и др. Резистивные термочувствительные элементы на основе монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1989. Вып. 3 (76). С. 18—20.

5. Трескунов С. Л., Аристов П. А., Барыкин Н. А. и др. Струйные автогенераторные расходомеры — новый тип измерителей расхода // Приборы и системы управления. 1990. № 11.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

НИИТЕПЛОПРИБОР

УДК 548.0:66.065.5

АПРИОРНЫЙ ВЫВОД АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

А. Л. Талис

Созданный аппарат обобщенной кристаллографии тетраэдрических и тетракоординированных структур позволил осуществить априорный вывод алмазоподобных структур, которые реализуются как фазы Si и Ge, кристаллы с линейными дефектами, максимально детерминированные некристаллические алмазоподобные структуры (МДНАС), наноматериалы, и т. п. Развиваемый подход определяет структурные предпосылки, необходимые для управляемого синтеза таких структур. Наиболее реальным объектом его применения представляются тонкие пленки, для которых (собранные по единому закону) МДНАС должны быть более перспективными по сравнению с получаемыми в настоящее время поликластерными «алмазными» пленками.

Введение

Управляемый синтез детерминированных некристаллических твердотельных структур невозможен без определения закона их строения. Классическая кристаллография ограничена принципом трансляционной инвариантности и трехмерным евклидовым пространством E^3 , поэтому адекватное описание таких структур возможно лишь в рамках локального подхода в n -мерном, $n \geq 3$, (не обязательно евклидовом) пространстве. Теорема локальности [1] позволяет утверждать, что в любой правильной системе точек можно выделить минимальный конечный кластер, однозначно определяющий ее; таким образом, дальний порядок является следствием ближнего. Для детерминированных некристаллических структур локальный подход означает наличие ограниченного набора (минимальных) порождающих кластеров (ПК), сборка которых обеспечивается локальными математическими правилами (ЛМП).

Разбиение на правильные тетраэдры, определяющее, в конечном счете, алмазоподобные структуры, возможно лишь в E^4 для трехмерной сферы S^3 . Регулярные полиэдры в E^4 — политопы — фактически определяются в рамках локального подхода. (Например, политоп $\{3,3,5\}$ — 600 тетраэдров, чьи 120 вершин размещены на S^3 , определяется ЛМП — «пять тетраэдров у каждого ребра».) Поэтому локальный подход для некристаллических тетраэдрических (силикаты, сплавы) и тетракоординированных (цеолито- и алмазоподобных) структур конкретизируется посредством теории политопов [2—7]. Политопный подход и другие [8—12] работы по созданию обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур оставили нерешенными ряд проблем, принципиальной из кото-

рых оставалось построение базисного аналитического аппарата, способного отобразить установленные закономерности на «абстрактно-математическом» уровне.

Данная работа посвящена построению этого аппарата и априорному выводу на его основе детеминированных алмазоподобных структур, которые реализуются в кристаллических фазах высокого давления, кристаллах с линейными дефектами, квазикристаллах, тонких пленках, наноматериалах [13—18]. Развиваемый подход позволяет объяснить и структурный механизм фазовых переходов в таких материалах.

1. Параллелоэдр структуры алмаза

Решетка D_3 эквивалентна ГЦК-решетке, поэтому дуальная к ней решетка D_3^* эквивалентна ОЦК-решетке и определяется как объединение четырех решеток D_3 (рис. 1, а):

$$D_3^* = \bigcup_{i=0}^3 [i]D_3, \quad D_3 = Fr_{00} = \{r_{0k} = t_k r_{00} | t_k \in F\}, \quad D_3^* = Ir_{00} = \{r_{0j} = \tau_j r_{00} | \tau_{00} \in I\}, \quad (1)$$

где $[0]D_3 = D_3$, r_{00} — стартовая точка решетки $[0]D_3$, $[i] = \{^i/4, ^i/4, ^i/4\}$ — вектор склейки решетки D_3 ; $[i]D_3$ — решетка D_3 , сдвинутая на $[i]$ по отношению к D_3 ; $F = \{(a+b)/2, (a+c)/2, (b+c)/2\}$ — подгруппа трансляций пространственной группы $Fm\bar{3}m$, отображающей D_3 на себя, $I = \{(a+b-c)/4, (b+c-a)/4, (a-b+c)/4\}$ — подгруппа трансляций группы $Im\bar{3}m$, отображающей D_3^* на себя [19].

Пусть $V_{i0} = [i]V_{00}$ — полиэдр Дирихле стартового узла $r_{i0} = [i]r_{00}$ решетки $[i]D_3$. По определению V_{00} является параллелоэдром [20], поэтому, согласно [19, 21]:

$$D_3^* = D_3 \bigcup_{i=1}^3 [i]D_3 = D_3 \bigcup FV_{00}, \quad \bigcup_{i=1}^3 [i]D_3 \supset V_{00} \not\subset D_3, \quad (2)$$

где $F \cdot V_{00} = \{V_{0k} = t_k V_{00} | t_k \in F\}$; V_{00} — ромбододекаэдр, вершины которого образуют: тетраэдр «носиком вверх», октаэдр и тетраэдр «носиком вниз», принадлежащие решеткам $[i]D_3$, $i = 1, 2, 3$ соответственно (рис. 1, в). В символике Шлефли [2] V_{00} может быть представлен в виде:

$$V_{00} = {}_1\{3,3\}_{00} \cup {}_2\{3,4\}_{00} \cup {}_3\{3,3\}_{00}, \quad (3)$$

где $\{3,3\}$, $\{3,4\}$ — символы Шлефли тетраэдра и октаэдра, левый индекс i указывает на принадлежность полиэдра решетке $[i]D_3$, правый определяет центр полиэдра в узле r_{00} решетки D_3 .

В объединении полиэдров Дирихле стартовых точек решеток $[i]D_3$, $i = 1, 2, 3$, обязательно содержится хотя бы одна точка из D_3 , поэтому

$$D_3^* = F \left(\bigcup_{i=1}^3 V_{i0} \right) \supset D_3. \quad (4)$$

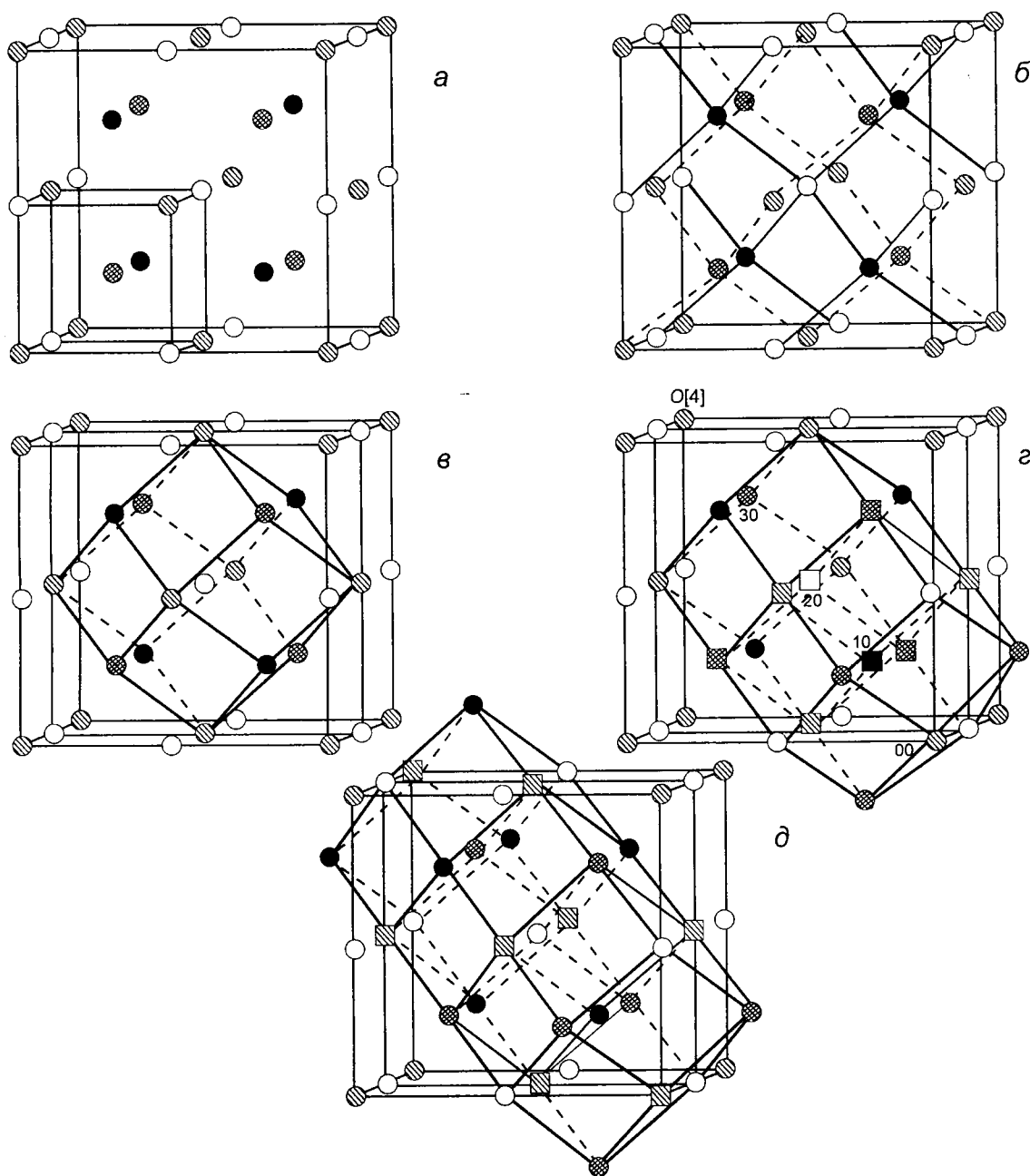


Рис. 1. Подструктуры ОЦК-решетки D_3^* , двойственной к ГЦК-решетке D_3 .

а) D_3^* как объединение четырех ГЦК-решеток D_3 , $[1]D_3$, $[2]D_3$ и $[3]D_3$, показанных белыми, черными, заштрихованными и клетчатыми шарами.

б) D_3^* как объединение двух структур алмаза: D_3^+ (белые и черные шары) и $[2]D_3^+$ (заштрихованные и клетчатые шары).

в) Ромбододекаэдр-полиэдр Дирихле узла решетки D_3 (белого шара). Вершины ромбододекаэдра образуют: тетраэдр носиком кверху (черные шары), октаэдр (заштрихованные шары) и тетраэдр носиком книзу (клетчатые шары), принадлежащие решеткам $[1]D_3$, $[2]D_3$ и $[3]D_3$.

г) Полиэдры Дирихле (ромбододекаэдры) решеток $[2]D_3$, $[3]D_3$ с центрами в белом и черном узлах. Вершины примитивного (тупого) ромбоэдра ОЦК-решетки, который является пересечением этих центрированных ромбододекаэдров показаны квадратами. Для точек на диагонали куба приведены их обозначения. Пересечение этих же ромбододекаэдров со структурой алмаза (заштрихованные и клетчатые шары) является параллелоэдром алмаза $P_{213}(D_3^+)$, в котором вершины внутреннего кресла показаны квадратами.

д) Полиэдры Дирихле (ромбододекаэдры) решеток $[1]D_3$, $[2]D_3$ и $[3]D_3$ с центрами в черном, белом и клетчатом узлах. Пересечениями этих ромбододекаэдров с D_3 (заштрихованные шары) являются: тетраэдр носиком книзу, октаэдр и тетраэдр носиком кверху, образующие примитивный ромбоэдр решетки D_3 , вершины которого отмечены квадратами.

В силу (1)—(4):

$$D_3^* \cap D_3 = F \left(\bigcup_{i=1}^3 V_{i0} \right) \cap D_3 = F \left(\bigcup_{i=1}^3 ([i]V_{00} \cap D_3) \right) = D_3, \quad (5)$$

где $V_{10} \cap D_3 = {}_0\{3,3\}_{10}$, $V_{20} \cap D_3 = {}_0\{3,4\}_{20}$, $V_{30} \cap D_3 = {}_0\{3,3\}_{30}$ — выпуклые части ромбододекаэдров $[i]V_{00}$. Центры $r_{i0} = [i]r_{00}$ этих полиэдров являются «стартовыми» точками решеток $[i]D_3$, $i = 1, 2, 3$, поэтому

$$\bigcup_{i=1}^3 ([i]V_{00} \cap D_3) = {}_0\{3,3\}_{10} \cup {}_0\{3,4\}_{20} \cup {}_0\{3,3\}_{30} = {}_0P_{20}(D_3) \quad (6)$$

представляет собой параллелепипед с центром в r_{20} (рис. 1, д) — примитивный ромбоэдр ГЦК-решетки [20]. Действительно, каждая решетка определяет параллеледрическое разбиение трехмерного евклидова пространства E^3 либо на полиэдры Дирихле, либо на примитивные параллелепипеды; следовательно, между этими параллеледрами должно существовать соотношение связи. Таким соотношением и является (6), устанавливающее связь между параллеледром Дирихле V_{00} и примитивным ромбоэдром ${}_0P_{20}(D_3)$. Равенство объемов этих параллелоидов, определяется возможностью трактовки ромбододекаэдра как октаэдра ${}_0\{3,4\}$, на каждую из 8 граней которого поставлена $1/4$ тетраэдра ${}_0\{3,3\}$. Иными словами, от определяемого ГЦК-решеткой разбиения E^3 на тетраэдры и октаэдры можно перейти к разбиению на ромбоэдры (6), а от него к разбиению на ромбододекаэдры:

$${}_0\{3,3\} \cup {}_0\{3,4\} \cup {}_0\{3,3\} = 8 (1/4 \cdot {}_0\{3,3\}) \cup {}_0\{3,4\} = V_{00}.$$

Самосклеяка $D_3^+ = D_3 \cup [1]D_3$ решетки D_3 образует структуру алмаза, являющуюся лишь упаковкой, но не решеткой [19], поэтому D_3^* можно рассматривать как объединение двух структур алмаза (рис. 1, б):

$$D_3^* = D_3 \cup [1]D_3 \cup [2]D_3 \cup [3]D_3 = D_3^+ \cup [2]D_3^+. \quad (7)$$

В (2) множество $D_3^* = \bigcup_{i=0}^3 [i]D_3$ разбивается на два неконгруэнтных подмножества — D_3 и $\bigcup_{i=1}^3 [i]D_3$, а в (7) — на два конгруэнтных, каждое из которых является самосклеякой D_3 . И V_{20} , и V_{30} осуществляют параллеледрическое разбиение E^3 : $E^3 = F \cdot V_{20} = F \cdot V_{30}$, поэтому в случае (7):

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{20} &= \bigcup_{n=0}^3 (\tilde{V}_{20} \cap t_n \tilde{V}_{30}) = \bigcup_{n=0}^3 \tilde{R}_{20,n} \\ \text{и} \quad \tilde{V}_{30} &= \bigcup_{n=0}^3 (\tilde{V}_{30} \cap \bar{t}_n \tilde{V}_{20}) = \bigcup_{n=0}^3 \tilde{R}_{30,n}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\tilde{V}_{20}, \tilde{V}_{30}$ — центрированные $V_{20}, V_{30}, t_0 = 0, \bar{t}_n = -t_n, t_n \in F,$
 $\tilde{R}_{20,0} = \tilde{R}_{30,0} = \tilde{V}_{20} \cap \tilde{V}_{30} = \tilde{R}_{2|3}$ — примитивный (тупой) ромбоэдр ОЦК-ре-
 шетки D_3^* с центром в точке r_{23} (находящейся посередине отрезка r_{20} и
 r_{30}), который осуществляет параллелоэдрическое разбиение E^3 :
 $E^3 = I \cdot \tilde{R}_{2|3}$. Группа $\bar{3}m$ точечной симметрии $R_{2|3}$ та же, что и у объедине-
 ния ромбододекаэдров $V_{20} \cup V_{30}$.

С учетом (7), (8) соотношения (4), (5) для D_3^+ примут вид:

$$D_3^* = D_3^+ \cup_{i=2}^3 [i]D_3 = F \cup_{i=2}^3 V_{i0} = F \left(\cup_{i=2}^3 \cup_{n=0}^3 \tilde{R}_{i0,n} \right), \quad (4')$$

$$D_3^+ = D_3^* \cap D_3^+ = F \left(\cup_{i=2}^3 (V_{i0} \cap D_3^+) \right) = \\ = F \left(\cup_{i=2}^3 \left(\cup_{n=0}^3 \tilde{R}_{i0,n} \cap D_3^+ \right) \right) = F \left(\cup_{i=2}^3 \cup_{n=0}^3 R_{i0,n} \right), \quad (5')$$

где $R_{i0,n} = \tilde{R}_{i0,n} \cap D_3^+ = V_{i0} \cap (-1)^i t_n V_{((-1)^i + i)0}$. В силу (8), вершины $\tilde{R}_{i0,n}$, ле-
 жащие на тройной оси, принадлежат $[2]D_3^+$, поэтому $R_{i0,n}$ — это триго-
 нальная антипризма, 6 вершин которой образуют гексацикл кресло (рис.
 1, з). Соотношения (5') позволяют определить параллелоэдр структуры
 алмаза (рис. 1, з) аналогично (6):

$$P_{2|3}(D_3^+) = \cup_{i=2}^3 [i]V_{00} \cap D_3^+ = \cup_{i=2}^3 \cup_{n=0}^3 R_{i0,n}, \quad (6')$$

как пересечение с D_3^+ объединения $V_{20} \cup V_{30}$, которое состоит из объеди-
 нения шести попарно параллельных тригональных антипризм вокруг
 центральной и сохраняет ее группу точечной симметрии $\bar{3}m$. Впервые
 этот 14-атомный кластер был выделен Н. А. Бульенковым [8].

Полиэдры, примыкающие друг к другу равными и параллельными (в
 отдельном полиэдре и всей их совокупности) гранями, Е. С. Федоров на-
 звал параллелоэдрами; при этом параллелоэдры с центром инверсии
 внутри были названы примитивными, а без него — вторичными. Прими-
 тивный параллелоэдр является простым, если он обладает лишь одной
 парой равных и параллельных граней; простые параллелоэдры могут
 быть и невыпуклыми [22, с. 320]. Невыпуклость (простого примитивного)
 параллелоэдра $P_{2|3}(D_3^+)$ удовлетворяет определению параллелоэдра и в
 силу асимморфности федоровской группы $Fd\bar{3}m$ алмаза, т. к. для асим-
 морфных систем «...параллелоэдры здесь являются в значительной мере
 неопределенными» [22, с. 328].

Структура алмаза D_3^+ — это самосклеяка двух D_3 ; поэтому представ-
 ляется удобным определить параллелоэдр алмаза $P_{2|3}(D_3^+)$ и как объеди-
 нение двух особых кластеров решеток D_3 и $[1]D_3$. Действительно, в силу
 (5'):

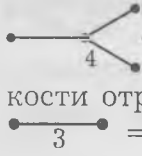
$$\begin{aligned}
P_{2|3}(D_3^+) &= (V_{20} \cup V_{30}) \cap D_3^+ = (V_{20} \cap D_3^+) \cup (V_{30} \cap D_3^+) = \\
&= ({}_0\{3,4\}_{20} \cup {}_1\{3,3\}_{20}) \cup ({}_0\{3,3\}_{30} \cup {}_1\{3,4\}_{30}) = \\
&= ({}_0\{3,4\}_{20} \cup {}_0\{3,3\}_{30}) \cup ({}_1\{3,3\}_{20} \cup {}_1\{3,4\}_{30}) = \\
&= {}_0[3^1, 4^3, 5^3]_{2|3} \cup {}_1[3^1, 4^3, 5^3]_{2|3},
\end{aligned} \tag{6''}$$

где ${}_i\{3,4\}_{(i+2)0} \cap {}_i\{3,3\}_{(i+2+(-1))0} = {}_i\{3\}$, ${}_i\{3,4\}_{(i+2)0} \cup {}_i\{3,3\}_{(i+2+(-1))0} = [3^1, 4^3, 5^3]$, $i = 0, 1$ — одношапочные октаэдры с общим центром в r_{23} ; символ в квадратных скобках означает, что в одношапочном октаэдре (тетраэдре, «поставленном» на октаэдр) в одной вершине сходятся три ребра, в трех — по четыре, и в трех — по пять. Одношапочные октаэдры ${}_i[3^1, 4^3, 5^3]$, $i = 0, 1$ — конгруэнтны, следовательно, как и решетки $[i]D_3$, они совмещаются центром инверсии \bar{I}_{23} , расположенным в r_{23} . Таким образом,

$$P_{2|3}(D_3^+) = P_{2|3}(D_3 \cup [1]D_3) = [3^1, 4^3, 5^3] \cup \bar{I}_{23}[3^1, 4^3, 5^3] = [2^6, 3^8]_{2|3}, \tag{9}$$

где $[3^1, 4^3, 5^3] \subset D_3$, $\bar{I}_{23}[3^1, 4^3, 5^3] \subset [1]D_3$.

В силу (9) $[3^1, 4^3, 5^3]$ должен быть особым кластером D_3 . Действительно, точки D_3 являются вершинами квазирегулярного разбиения E^3 на тетраэдры и октаэдры, которое обозначается $\{3,4\}$ в символике Шлефли. Федоровской группой $\{3,4\}$ является $Fm\bar{3}m$, которая является группой отражений (аффинной группой Вейля) с диаграммой Кокстера–Дынкина



Символ \bullet означает плоскость отражения, $\bullet \text{---} \frac{p}{\text{---}} \bullet$ — две плоскости отражения, пересекающиеся под углом π/p ; при этом $\bullet \text{---} \frac{2}{\text{---}} \bullet = \bullet \bullet$, $\bullet \text{---} \frac{3}{\text{---}} \bullet = \bullet \text{---} \bullet$ [2, 23]. Плоскости отражения, указанные на диаграмме, определяют фундаментальную область группы, поэтому возникает возможность определения орбит этой группы (или ее подгруппы) посредством конструкции Виттхофа. Для этого вершины диаграммы, являющиеся вершинами подобласти фундаментальной области, отмечаются кружочками, а стартовая точка орбиты является внутренней точкой этой подобласти. Метрические свойства регулируются выбором стартовой точки [2, 19]. Так, например:

$$\bullet \text{---} \bullet = \{3\}, \bullet \text{---} \bullet \text{---} \bullet = \{3,3\}, \bullet \text{---} \bullet \text{---} \frac{4}{\text{---}} \bullet = \{3,4\}, \bullet \text{---} \bullet \text{---} \frac{4}{\text{---}} \bullet = \{3,4\}, \tag{10}$$

т. е. плоскости отражения, порождающие $Fm\bar{3}m$, являются плоскостями отражения тетраэдра $\{3,4\}$ и (или) октаэдра $\{3,4\}$, имеющих общую треугольную грань $\{3\}$ и, следовательно, образующих $[3^1, 4^3, 5^3]$. Иными словами, если плоскости отражения порождают точечные группы октаэдра и тетраэдра, образующих одношапочный октаэдр, то эти плоскости порождают и федоровскую группу $Fm\bar{3}m$, отображающую решетку D_3 на себя. В этом смысле одношапочный октаэдр $[3^1, 4^3, 5^3]$ можно назвать порождающим полиэдром решетки D_3 .

Структура алмаза D_3^+ может быть определена и Θ -рядами [19]

$$\Theta_{10} = 1 + 4q^{3/4} + 12q^2 + 12q^{11/4} + \dots$$

$$\text{или } \Theta_{0[4]} = 1 + 4q^{3/4} + 12q^2 + 12q^{11/4} + \dots$$

с началом в узлах $r_{10} \in [1]D_3$ и $r_{0[4]} \in D_3$, $[4] = (1, 1, 1)$ решеток $[1]D_3$ и D_3 (рис. 1, 2). Подставив Θ -ряды вместо D_3^+ в (6'), получим:

$$\begin{aligned} P_{2|3}(D_3^+) &= (V_{20} \cap D_3^+) \cup (V_{30} \cap D_3^+) = (V_{20} \cap \Theta_{10}) \cup (V_{30} \cap \Theta_{0[4]}) = \\ &= (V_{20} \cap K_{10}) \cup (V_{30} \cap K_{0[4]}), \quad K_{10} \cap K_{0[4]} = 0, \end{aligned} \quad (6''')$$

где K_{10} , $K_{0[4]}$ — первые три члена соответствующих Θ -рядов, которые определяют вторые координационные сферы (точка, тетраэдр, кубооктаэдр) точек r_{10} и $r_{0[4]}$ в структуре алмаза (рис. 1, 2; 2, а).

Соотношение (6''') позволяет выделить в структуре алмаза непересекающиеся вторые координационные сферы, центры которых сдвинуты друг относительно друга на вектора $(3/4, 3/4, 3/4)$. Если каждую такую сферу считать точкой, то мы вновь получим структуру алмаза — (r, R) -систему [24], в которой $P_{2|3}(D_3^+)$ будет играть роль r (рис. 2, б). Ясно, что этот фрактальный процесс может быть продолжен.

2. Граф параллелоэдра алмаза как подграф карты {6,3}2,1

$[3^1, 4^3, 5^3]$ представляет собой условно выпуклый полиэдр Залгаллера [25] с 7 вершинами, 15 ребрами и 10 треугольными гранями. Как и для любого полиэдра в E^3 , для него справедлива теорема Эйлера:

$$\chi = V - E + F = 2 - 2p \quad \text{или} \quad 2 - k, \quad (11)$$

где χ — эйлерова характеристика поверхности S_p или N_k ; V , E и F — число вершин, ребер и граней; p — род ориентированной поверхности, k — неориентируемой (p — число «ручек» на сфере, k — число «проколов» на ней). При $p = 0$ поверхность S_0 — сфера, при $p = 1$ — сфера с ручкой или тор S_1 ; при $k = 1$ — проективная плоскость N_1 или лист Мебиуса и т. д. [26—28].

Согласно теореме 4.3 [27], если граф (все вершины которого имеют степень не менее 2) можно вносить в поверхность и $E = 3V - 3\chi$, то на этой поверхности существует такой полиэдр, что граф изоморфен реберному скелету этого полиэдра, все грани которого треугольники. Эта теорема позволяет нам заменять полиэдр соответствующим графом и наоборот.

Если в E^3 в триангулированном полиэдре с V вершинами каждая из вершин соединена с остальными без пересечения ребер, то этот полиэдр осуществляет так называемое треугольное вложение в поверхность рода p (или k). Возможность треугольного вложения зависит от величины V , а группа симметрии полиэдра, осуществляющего треугольное вложение, является максимально возможной для триангулированных полиэдров с V вершинами. Например, симплекс E^3 тетраэдр $\{3, 3\} = [3^4]$ с $V = 4$ осуществляет регулярное вложение на сфере; а для $V = 5$ треугольное вложение в 3-мерном случае не существует. (Это вложение реализуется в

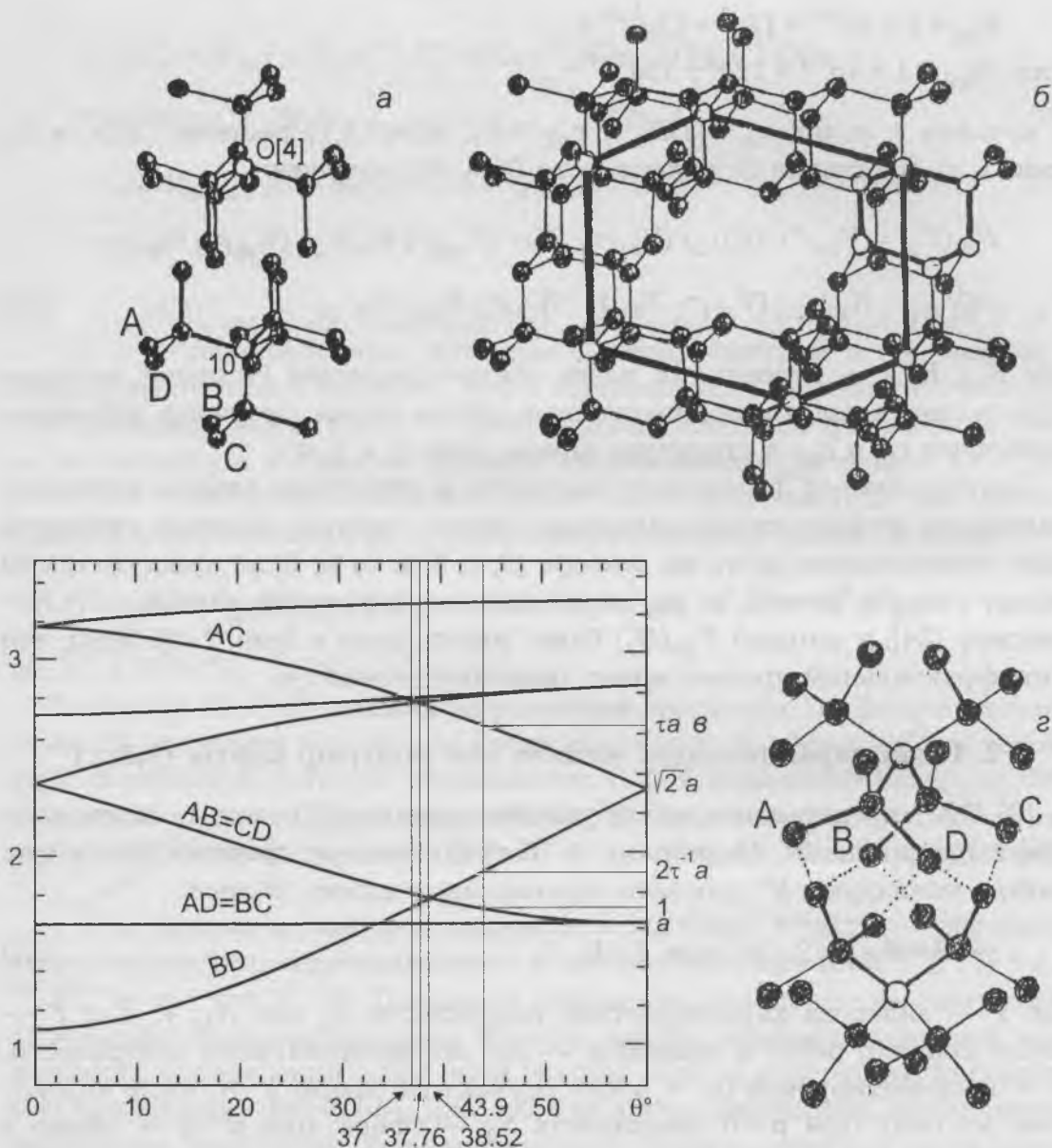


Рис. 2. Подструктуры из непересекающихся вторых координационных сфер алмаза и вращение в них троек вершин.

а) Две ближайшие вторые координационные сферы в структуре алмаза, не имеющие общих атомов. Центры сфер r_{10} и $r_{O[4]}$ — в незачерненных шарах, треугольники кубооктаэдров второй координационной сферы — соосны. 14 ближайших к общей тройной оси атомов этих сфер образуют параллелоэдр алмаза PK_D (рис. 4, *в*).

б) Подструктура алмаза из шести вторых координационных сфер (*а*) фрактальна по отношению к гексациклу — креслу. Центры сфер, отмеченные незачерненными шарами, образуют выделенное жирными линиями кресло, которое в три раза больше подобного ему кресла из незачерненных шаров. PK_D фрактален связи в этом кресле;

в) График изменения расстояний от вершины косого икосаэдра до остальных 11 вершин в зависимости от $\Theta = 60^\circ - \psi$ при синхронном вращении на ψ всех четырех троек атомов второй координационной сферы [6]. Вершины А, В, С, D показаны на рис. 2, *а, г*, на графике дополнительно выделен набор расстояний при $\Theta = 43.9^\circ$ (или $\psi = 16.1^\circ$), соответствующий особому косому икосаэдру — KI_K . При $\Theta = 38.52^\circ$ возникает «косо-прямой» икосаэдр (18 и 12 равных между собой ребер); при $\Theta = 37.76^\circ = (37 + 0.76)^\circ = (38.52 - 0.76)^\circ$ (или $\psi = 22.24^\circ$) косой икосаэдр наиболее близок к икосаэдру.

г) Синхронное вращение троек вершин на $\psi = 16.1^\circ$ в двух вторых координационных сферах алмаза приводит к образованию порождающего кластера винтовой дислокации в алмазе (PK_K) между ними. Центры сфер отмечены незачерненными шарами, PK_K расположен на их общей двойной оси; ребра, соединяющие его 14 вершин, показаны жирными и пунктирными линиями.

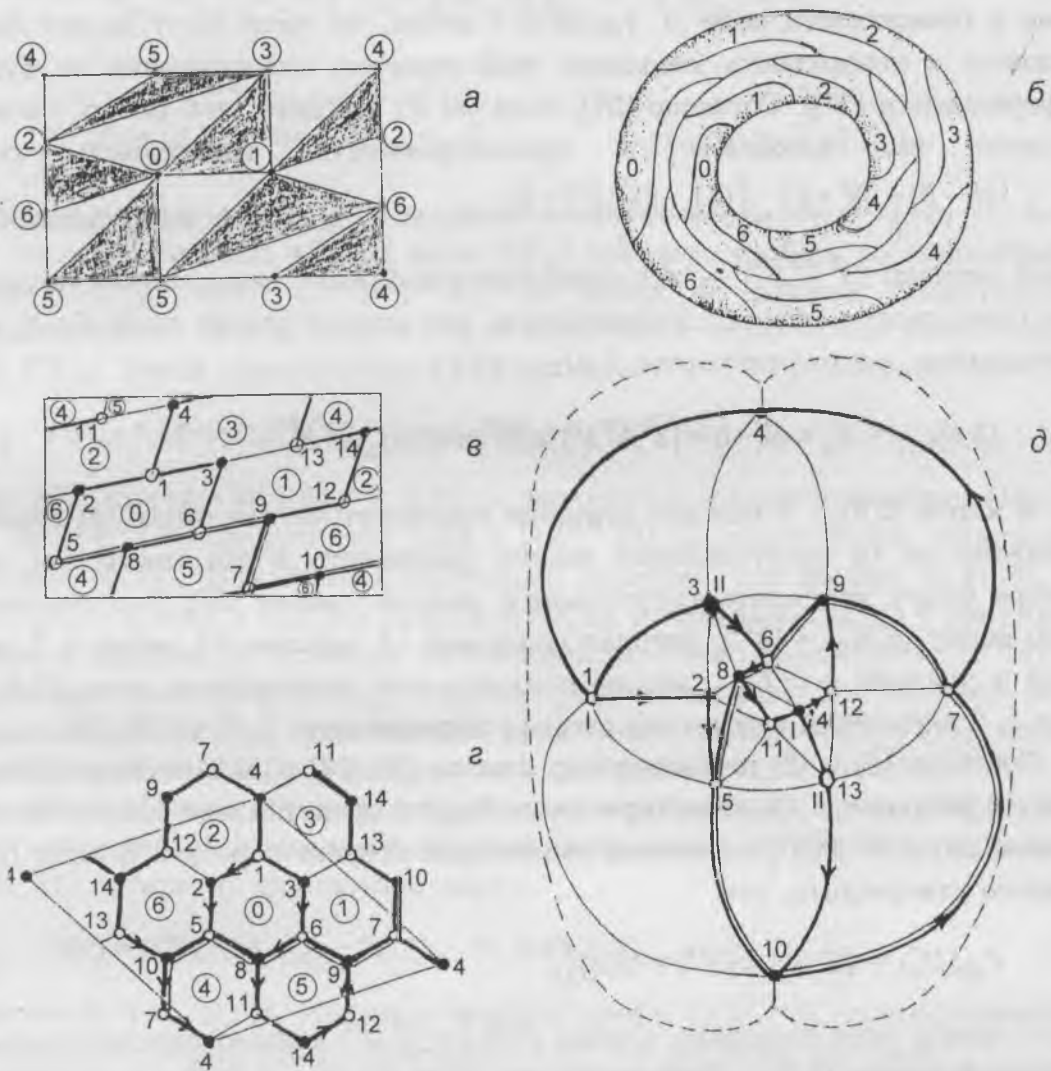


Рис. 3. Граф параллелоэдра алмаза как подграф карты $\{6,3\}_{2,1}$ на торе [27, 28].
 а) Двумерное представление карты $\{3,6\}_{2,1}$, каждая из 7 вершин которой соединена со всеми остальными. 14 треугольных граней карты допускают раскраску в два цвета; каждое ребро разделяет белый и черный треугольники.
 б) Карта $\{6,3\}_{2,1}$ на торе. Ее 7 граням и 14 вершинам соответствуют 7 вершин и 14 граней дуальной карты $\{3,6\}_{2,1}$.
 в), г) Двумерное представление карты $\{6,3\}_{2,1-3}$ и ее вложение в правильную мозаику $\{6,3\}$. Вершины раскрашены в цвета соответствующих граней дуальной карты $\{3,6\}_{2,1}$; три удаленных ребра 2-12, 3-13, 4-11 показаны тонкими линиями; единственный внутренний гексацикл 10-7-9-6-8-5 с тремя ребрами у каждой вершины — двойной линией. 14 вершин карты принадлежат четырём непересекающимся многоугольникам Петри (1-2-5, 3-6-8-11, 14-12-9 и 13-10-7-4), показанных стрелками.
 д) Стереографическая проекция 14-вершинной триангуляции сферы Z_{14} , на которой жирными линиями выделена карта $\{6,3\}_{2,1-3}$. Раскраска вершин, выделение внутреннего гексацикла и многоугольников Петри аналогично в), г). Тип (I или II) многоугольника Петри указывается у начала исходной стрелки.

4-мерном случае при расположении 5 вершин на «трехмерной сфере» S^3 ; эти вершины образуют 4-мерный симплекс $\{3,3,3\} = [4^5]$.

Следующее за $V = 4$ треугольное вложение возможно лишь при $V = 7$ и осуществляется оно на торе ($p = 1$) в виде карты $\{3,6\}_{2,1} = [6^7]$ с $F = 14$ треугольными гранями (рис. 3, а) [27]:

$$\chi = 7 - 21 + 14 = 2 - 2 \cdot 1 = 0. \tag{11'}$$

Если из графа K_V с V вершинами, осуществляющего треугольное вложение в поверхность рода p , удалить t ребер, то граф $K_V - t$ может быть вложен в поверхность меньшего рода (причем это вложение не будет треугольным [27]). Согласно [27], если из K_7 удалить $t = 6$ ребер, то возможно его вложение в ориентированную поверхность рода $p \geq \left\lfloor \frac{(E-6) - 3V + 6}{6} \right\rfloor = \left\lfloor \frac{(21-6) - 3 \cdot 7 + 6}{6} \right\rfloor = 0$, т. е. в сферу S_0 . Одношاپочный октаэдр $[3^1, 4^3, 5^3]$ — это триангулированный 7-вершинный полиэдр на поверхности сферы, следовательно, ему соответствует граф $K_7 - 6$, являющийся подграфом карты $\{3, 6\}_{2,1} = [6^7]$:

$$\{3, 6\}_{2,1} \cap S_0 = K_7 - 6 = [3^1, 4^3, 5^3] \subset [6^7] = \{3, 6\}_{2,1} = K_7. \quad (12)$$

В карте $\{3, 6\}_{2,1}$ к каждой вершине прилежит четное число (6) граней, поэтому ее 14 треугольников можно раскрасить в два цвета так, что ребра будут разделять треугольники разных цветов [28]. Это означает, что карту $\{6, 3\}_{2,1} = [3^{14}]$, которая содержит 14 вершин, 21 ребро и 7 граней и дуальна к $\{3, 6\}_{2,1}$, можно получить как объединение карт $\{3, 6\}_{2,1}$, $i = 1, 2$ элементом симметрии второго порядка (рис. 3, б, в) [27, 28].

Согласно (6) и (9) параллелоэдр алмаза [26, 38] обладает 14 вершинами, 18 ребрами, 6 гранями (креслами $R_{i0,n}$) и представляет собой объединение двух $[3^1, 4^3, 5^3]$ элементов симметрии второго порядка. В силу (12), можно утверждать, что

$$P_{23}(D_3^+) = [2^6, 3^8] \subset [3^{14}] = \{6, 3\}_{2,1}, \quad (13)$$

т. е. графу параллелоэдра алмаза $\Gamma(P_D) = [2^6, 3^8]$ должен соответствовать подграф карты $\{6, 3\}_{2,1}$. Действительно, если из карты $\{6, 3\}_{2,1}$ с 21 ребром удалить 3 ребра, которые попарно соединяют 6 вершин, то в этих вершинах будут сходиться по 2 ребра, в «оставшихся» 8 — по 3, и мы получим $\Gamma(P_D)$ с 18 ребрами, который уже будет укладываться на сферу:

$$\begin{aligned} \Gamma(P_D) &= \{6, 3\}_{2,1} - 3 = \{6, 3\}_{2,1} \cap S_0, \\ \chi(\Gamma(P_D)) &= V(P_D) - E(P_D) + F(P_D) = 14 - 18 + 6 = 2. \end{aligned} \quad (14)$$

Карты $\{3, 6\}_{2,1}$ и $\{6, 3\}_{2,1}$ являются подграфами графа K_{14} , осуществляющего вложение (не треугольное!) в поверхность S_{10} [27]. Вложением K_{14} в S_0 является триангулированный полиэдр с 14 вершинами, т. е. Франк-Касперовский полиэдр Z_{14} с q дисклинационными квадруплетами — Z^q_{14} . Дисклинационный квадруплет [29] эквивалентен переброске диагонали в четырехугольнике из двух треугольников и определяется как нетождественное произведение операций двумерного подразделения и двумерного укрупнения [27] в этом четырехугольнике. Итак, если Франк-Касперовский полиэдр $Z_{14} = Z^0_{14} = [5^{12}, 6^2]$, то Z_{14} с одним дисклинационным квадруплетом — это $Z^1_{14} = [4^2, 5^8, 6^4]$. Соотношения между всеми этими графами могут быть представлены в виде:

$$K_{14} \cap S_0 = Z^q 14 \supset Z^q 14 \cap {}_i\{3,6\}_{2,1} \subset {}_i\{3,6\}_{2,1} \cap S_0$$

$$\cup \qquad \qquad \qquad || \qquad (15)$$

$$[2^6, 3^8] = \{6,3\}_{2,1} - 3 = \{6,3\}_{2,1} \cap S_0, \qquad {}_i(K_7 - 6) = {}_i[3^1, 4^3, 5^3],$$

причем вершины $\{6,3\}_{2,1} - 3$ являются вершинами ${}_i(K_7 - 6)$, $i = 1, 2$.

Согласно теореме 4.3 [27], если $\Gamma(P_D)$ триангулировать до появления в нем $3 \cdot V(P_D) - 3\chi(\Gamma(P_D)) = 3 \cdot 14 - 3 \cdot 2 = 36$ ребер, то должна существовать триангуляция сферы, граф которой изоморфен этому триангулированному $\Gamma(P_D)$. Такой триангуляцией сферы является $Z^q 14$ и, следовательно,

$$\Gamma(P_D) + 18 \leftrightarrow \Gamma(Z^{q(D)} 14) \quad \text{или} \quad \Gamma(P_D) = \Gamma(Z^{q(D)} 14) - 18, \qquad (16)$$

где $\chi(Z^q 14) = 14 - 36 + 24 = 2$, $q(D)$ — значение q , удовлетворяющее (16).

Из (14), (16) следует, что если в $\Gamma(Z^{q(D)} 14)$ выделить ребра, принадлежащие $\{6,3\}_{2,1} - 3$ (например, жирными линиями, как на рис. 3, $\epsilon - \delta$), то 24 треугольника в $\Gamma(Z^q 14)$ разбиваются на 6 объединений по 4 треугольника в каждом. В терминах обобщенной (цветной) симметрии $\Gamma(Z^q 14)$ — порождающий граф, $\{6,3\}_{2,1} - 3$ — подграф симметрии. Две соседние вершины графа $\{6,3\}_{2,1}$ принадлежат различным графам $\{3,6\}_{2,1}$ (15), поэтому N_1 вершин $\{6,3\}_{2,1} - 3$ должны быть раскрашены одним цветом, а $14 - N_1$ — другим. Таким образом, элементарно подобный [27] графу $\Gamma(P_D)$ граф $\Gamma(P)$ определяется младшей группой двукратной двуцветной симметрии [30, 31] двукратно двуцветной карты:

$$\Gamma(P) = Z^q 14 / (\{6,3\}_{2,1} - 3), N_1, \quad N_1 \geq 14 - N_1, \qquad (17)$$

где $q = 0, 1, \dots, Q$; N_1 — число вершин графа $\{6,3\}_{2,1} - 3$, принадлежащих одному из графов $\{3,6\}_{2,1}$. При $q(D) = 1$, $N_1 = 7$ мы получим граф

$$\Gamma(P_D) = Z^1 14 / (\{6,3\}_{2,1} - 3), 7, \qquad (17')$$

изображенный на рис. 3, $\epsilon - \delta$. Наиболее удобной формой для графического отображения (17) являются диаграммы Шлегеля [26]. Пример диаграммы Шлегеля для куба приведен на рис. 4, a . В дальнейшем графы вида (17) мы будем изображать посредством этих диаграмм. Переход к диаграмме Шлегеля иллюстрируют рис. 3, z, δ и рис. 4, b .

3. Порождающие кластеры алмазоподобных структур

В рассматриваемых нами алмазоподобных структурах (АС) все направленные тетраэдрические связи состыкованы. Это означает, что АС может быть задана своим набором торсионных углов Θ , которые определяются углами поворотов четырех троек — атомов второй координационной сферы относительно связей центрального атома с атомами первой координационной сферы. (Например, для алмаза $\Theta = 60^\circ$, для лонсдейлита — $0^\circ, 60^\circ$).

Вершины кубооктаэдра можно непрерывно перевести (по поверхности сферы) в вершины икосаэдра [19]. В нашем случае эти 12 вершин разбиты на 4 тройки, жестко связанные с вершинами тетраэдра первой коорди-

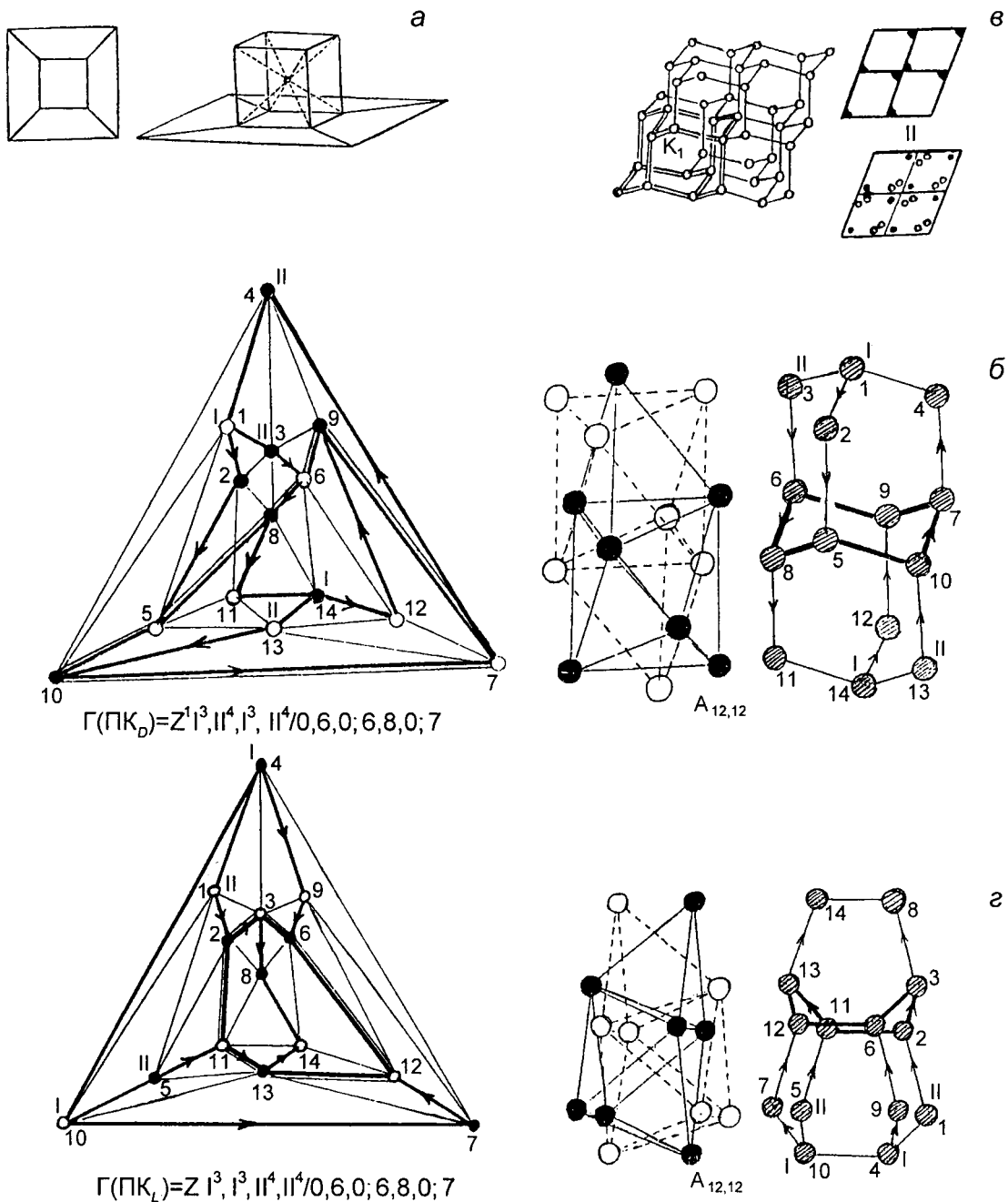


Рис. 4. Представления параллеледра алмаза и порождающего кластера лонсдейлита.

а) Диаграмма Шлегеля куба и восстановление по ней куба [26].

б) Представление стереографической проекции, рис. 3, д) в форме диаграммы Шлегеля параллеледра алмаза $P_{213}(D_3^+)$. Пересечение ребром 5–8 ребра 2–11 из Z14 — результат введения дисклинационного квадруплета, превращающего Z14 в Z^{14} . Каждый гексацикл в Z^{14} состоит из четырех треугольников; в гексацикле 4–1–2–5–10–7 четвертым является треугольник 4–10–7; треугольники 2–5–8 и 5–11–8 принадлежат Z^{14} , но не Z14. Под диаграммой — развернутый символ $P_{213}(D_3^+) = \Gamma(\text{ПК}_D)$. Два одношарочных октаэдра $[3^1, 4^3, 5^3]$ из белых и черных шаров, образуют ПК_D из заштрихованных шаров, для которого указано его обозначение по табл. 2.

в) Отображение структуры алмаза в решетку декорированных ромбов, узел которой соответствует $\langle 110 \rangle$ -цепочке алмаза. Тип (I или II) этой цепочки (в $\langle 110 \rangle$ -канале) определяется зачерненным или пустым углом ромба. $P_{213}(D_3^+)$ показан в $\langle 110 \rangle$ -канале K_1 двойными линиями. Замена зачерненных (незачерненных) углов ромбов черными (белыми) точками приводит к орбите точек группы обоженной симметрии Витке-Гарридо $P6mm/Pmm2$.

г) Диаграмма Шлегеля порождающего кластера лонсдейлита (ПК_L), развернутый символ $\Gamma(\text{ПК}_L)$, образование ПК_L из двух одношарочных октаэдров и его обозначение по табл. 2.

Вершины и многоугольники Петри ($\langle 110 \rangle$ -цепочки) в б), г) показаны также, как и на рис. 3, д). Внутренние гексациклы выделены жирными линиями.

национной сферы (рис. 2, а, з). Согласно (6'''), в алмазе существует подструктура из непересекающихся вторых координационных сфер, вращение в которых этих жестко связанных троек приводит к изменению Θ и, следовательно, к появлению отличных от алмаза АС. Среди этих значений Θ должны быть и особые, определяющие те несколько типов АС, к которым могут быть сведены (посредством деформаций) все остальные.

Для определения этих особых значений Θ мы будем следовать ходу рассуждений работы [6], в которой рассматривалось изменение расстояний от одной из вершин до одиннадцати остальных при синхронных поворотах всех четырех троек атомов (против часовой стрелки) на угол $\Psi = 60^\circ - \Theta$. Синхронное вращение всех троек обеспечивает сохранение подгруппы T , поэтому достаточно рассмотреть зависимость от Θ длин сторон и диагоналей лишь квадрата ABCD из исходного архимедова кубооктаэдра (рис. 2, а, з). Если сторону квадрата (длиной 2.52 Å) принять за $a = \sqrt{\tau + 2} / 2 = 0.951$ — отношение расстояния от центра до вершины икосаэдра к его ребру, то справедливы соотношения:

$$AB(\Theta) = CD(\Theta) \geq a = AD = BC, \quad BD(\Theta) \leq \sqrt{2} \cdot a \leq AC(\Theta), \quad (18)$$

равенство в которых достигается при $\Theta = 60^\circ$ (рис. 2, в). При $\Theta < 60^\circ$ тройки точек смещаются в вершины косого икосаэдра [24], 20 треугольных граней которого разбиваются на 3 класса:

$$Y_h = \bigcup_{i=1}^3 Tg_i C_{3v}, \quad T \cap C_{3v} = C_3, \quad n_i = |T| : |T \cap g_i C_{3v} g_i^{-1}|, \quad (19)$$

где n_1 — 4 правильных треугольника со стороной a , n_2 — 4 правильных треугольника со стороной $AB(\Theta)$, n_3 — 12 треугольников со сторонами: a , $AB(\Theta)$, $BD(\Theta)$ или a , $AB(\Theta)$, $AC(\Theta)$.

Если $AB(\Theta) = BD(\Theta)$ или $BD(\Theta) = a$, то в таком косом икосаэдре будут 12 равнобедренных треугольников и две четверки правильных, но не конгруэнтных треугольников. В прямом икосаэдре 8 правильных треугольников конгруэнтны [24]; таким образом, рассматриваемый косой икосаэдр логично назвать косо-прямой икосаэдр (КПИ).

При $\Theta_1 = 38.52^\circ$ $AB = BD = 1.085a \approx 1.032$ и КИ = КПИ; при $\Theta_2 \approx 37.0^\circ$ все 5 вторых расстояний (от вершины А) становятся приблизительно равными АС. При $\Theta_i = 37.76^\circ$ стартовая точка А попадает на плоскость симметрии группы икосаэдра Y_h и наиболее близка к направлению $[\tau, 0, 1]$ его оси C_5 . Значения Θ_1 и Θ_2 отличаются на ± 0.76 от Θ_i , поэтому (как и в [6]) будем считать, что при синхронном вращении четырех троек на угол Θ наиболее близким к икосаэдру (в котором все ребра равны 1, а вторые расстояния — τ) является КИ ($\Theta \approx 37.76^\circ$) = КИ_{*i*}.

Центрировка каждого пятого тетраэдра в каждом икосаэдре политопа {3,3,5} приводит к появлению 120 «добавочных» вершин, образующих вместе с {3,3,5} тетракоординированный политоп {240}:

$$\{240\} = \{3,3,5\} \cup \bigcup_{i=1}^5 \phi\{3,3,5\} = \{3,3,5\} \cup p^i \phi\{3,3,5\} = \{3,3,5\} \cup \{5,3,3\}, \quad (20)$$

где φ — преобразование, «сдвигающее» исходный $\{3,3,5\}$, p — элемент порядка 5, $p^5 = 1$; $\varphi, p^i \in O(4)$ — ортогональной группе в E^4 ; $\{5,3,3\} = \{3,3,5\}^*$ — политоп, дуальный $\{3,3,5\}$, возникающий при центрировке всех 600 тетраэдров $\{3,3,5\}$. Подгруппа T группы Y_h энантиоморфна, поэтому возможна правая или левая центрировка икосаэдра, а следовательно, и правая или левая структура $\{240\}$ [5,6,32,35]; мы будем рассматривать структуры лишь одной (правой) хиральности. Согласно [6], KI_i вкладывается в $\{240\}$ (рис. 5, а).

По конструкции Госсета для $\{3,3,5\}$:

$$\{3,3,5\} = \text{sn-}\{3,4,3\} \cup \{3,4,3\}^*, \quad (20')$$

где $\text{sn-}\{3,4,3\}$ — политоп, 96 вершин которого принадлежат либо 24 нецентрированным икосаэдрам, либо 24 пятеркам тетраэдров $[3^4,6^4] = Z8'$ (табл. 1); центры 24 икосаэдров из $\text{sn-}\{3,4,3\}$ образуют политоп $\{3,4,3\}^*$, дуальный $\{3,4,3\}$ [2, 42].

В $\{3,3,5\}$ каждое ребро является осью пентагональной бипирамиды (ПБП), а минимальным объединением ПБП, содержащим $Z8'$, является объединение двух ПБП, в котором $Z8'$ из $\text{sn-}\{3,4,3\}$ (расположенный на общей двойной оси между двумя икосаэдрами) дополняется двумя вершинами из $\{3,4,3\}^*$ (центрами этих икосаэдров). Это объединение двух ПБП или 9 тетраэдров $[4^6,7^4] = Z10'$ представляет собой орбиту ПБП группы 222: $Z10' = 222 \cdot \text{ПБП}$, где $222 \triangleleft 43m, \bar{4}3m$ — группа симметрии $Z8'$.

Подставив (20') в (20), получим

$$\{240\} = \{3,3,5\} \cup \varphi(\text{sn-}\{3,4,3\}) \cup \varphi\{3,4,3\}^* = \{216\} \cup \{3,4,3\}, \quad (20'')$$

где $\{216\}$ — это политоп $\{240\}$ без 24 вершин политопа $\{3,4,3\} = \varphi\{3,4,3\}^*$. Все вершины этого политопа принадлежат либо декорированным икосаэдрам (внутренним 17-атомникам вершинных фигур политопа $\{240\}$, рис. 5, а), либо 14-вершинникам $[3^4,5^4,6^2,8^4]$ — каждый из которых — это $Z10'$, дополненный четвертями тетраэдров на четырех гранях. Для АС тетраэдрически декорированному икосаэдру соответствует KI_i , поэтому мы будем обозначать его KI . Без двух осей ПБП $Z10'$ q -эквивалентен $Z10$ (табл. 1), а $[3^4,5^4,6^2,8^4]$ — $Z14$, поэтому:

$$Z^q14 = Z^q10 \cup Z4 = [3^4,5^4] \cup 222 \cdot (KI \cap Z^q14), \quad (21)$$

где $Z^q10 = [3^4,5^4] \subset \{3,3,5\}$, $Z4$ — четыре вершины из $\varphi(\text{sn-}\{3,4,3\})$. В силу (21), все 14 вершин Z^q14 принадлежат двум KI , между которыми (на общей двойной оси) он находится. Из (20)—(20'') следует, что

$$\{216\} \subset \{3,3,5\} \cup \bigcup_{i=1}^5 p^i \varphi(\text{sn-}\{3,4,3\}) = \{3,3,5\} \cup \{480\}, \quad (20''')$$

где $\{480\}$ возникает как объединение центров всех тетраэдров в 24 икосаэдрах из $\text{sn-}\{3,4,3\}$ или как объединение пяти 96-вершинных политопов $p^i \varphi(\text{sn-}\{3,4,3\})$. В Z^q10 можно выбрать 8 таких граней, что поставив на

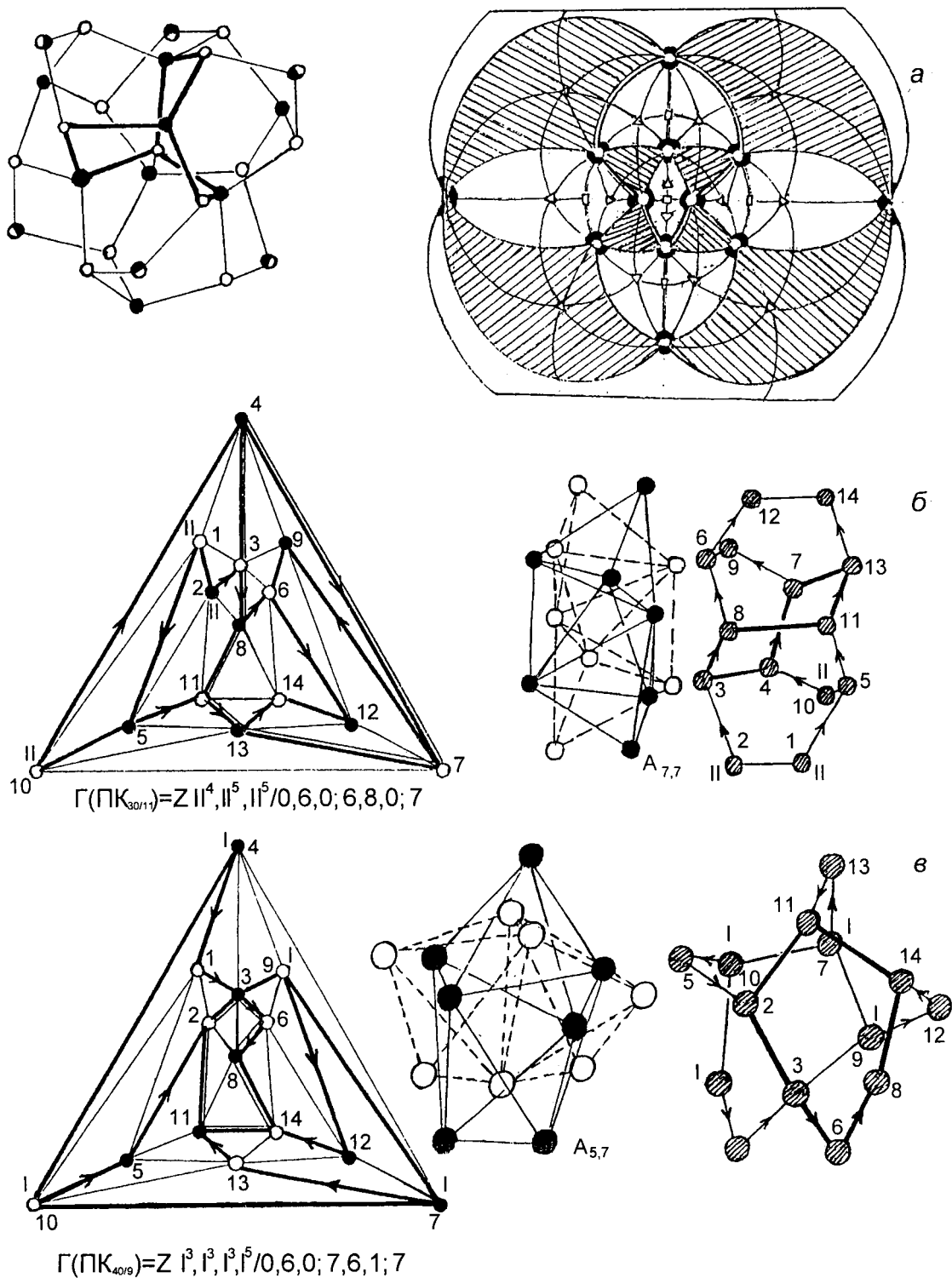
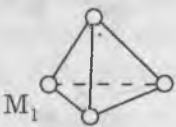
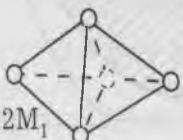


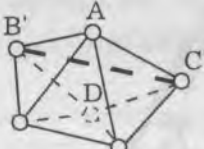
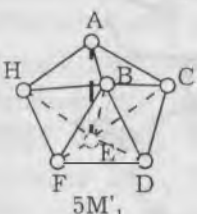
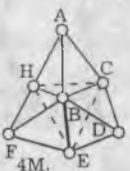
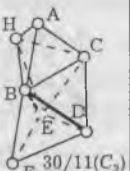
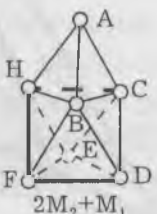
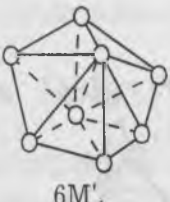
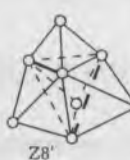
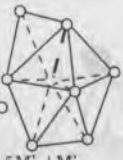
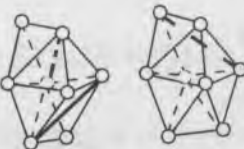
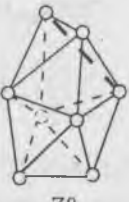

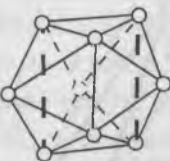

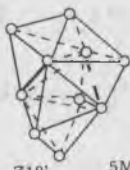

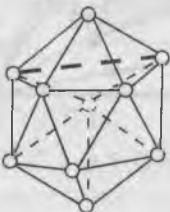
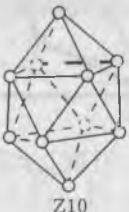


Рис. 5. Вершинная фигура политопа {240}, каналы {30/11}, {40/9} и их отображения. *а)* Вершинная фигура политопа {240}, образованная: тетраэдром (черные шары), икосаэдром (белые), октаэдром (черно-белые) и тетраэдром (черные). Внутренний 17-атомник возникает из второй координационной сферы алмаза при синхронном вращении троек атомов на $\psi = 22.24^\circ$. Ячейка политопа {240} выделена жирными линиями [5]. Политоп {240} отображается в разбиение стереографической проекции икосаэдра на декорированные полигоны, сборка которых определяется локальными математическими правилами сборки алмаза (ЛМП_D); $\langle 110 \rangle$ -цепочка отображается в выход пятерной оси. Каналу {30/11} соответствует заштрихованный треугольник, {40/9}—незаштрихованный четырехугольник. Вершинной фигуре {240} соответствуют два треугольника и два четырехугольника, ограниченные двойными линиями. *б), в)* Порождающие кластеры каналов {30/11} и {40/9} и их диаграммы Шлегеля. Обозначения те же, что и на рис. 4, б.

Порождающие кластеры тетраэдрических структур

Выпуклые объединения тетраэдров	Невыпуклые объединения тетраэдров	Выпуклые (неравногранные) полиэдры	Выпуклые полиэдры пустоты
			 M_1
 $2M_1$		 M_2	
	 $30/11(C_{2v})$	 $30/11(C_2)$	
 $5M'_1$	 $4M'_1$  $30/11(C_2)$		 $2M_2+M_1$
 $6M'_1$	 Z_8'  $5M'_1+M'_1$	 Z_8	 Z_8
	 $5M'_1+30/11(C_{2v})$	 Z_9	 Z_9
	 Z_{10}'  $5M'_1+30/11(C_2)+M'_1$	 Z_{10}	 Z_{10}

них по четверти тетраэдра, получим 18-вершинник LK, $LK = Z^q_{10} \cup Z_8$ (табл. 2). Вершины Z_8 принадлежат $\{480\}$, а вся поверхность LK оказывается разбитой на 8 гексациклов с ребрами длины $a\sqrt{6}/4$. При этом каждая вершина Z^q_{10} , находящаяся на оси ПБП, соединена с двумя вершинами Z_8 , которые не принадлежат KI.

Поверхность Z^q_{14} разбита на 6 гексациклов, но с ребрами двух длин (a и $a\sqrt{6}/4$), а все вершины принадлежат двум KI; при этом каждая из вершин Z^q_{10} , находящихся на осях ПБП, соединяется тремя ребрами

длины a с вершинами другого КИ. По определению $КІ = КИ(\Theta = 37.76^\circ)$, поэтому необходимость сохранения 6 гексациклов на поверхности Z^{q14} оставляет единственную возможность для равенства ребер в них: сближение КИ вдоль общей двойной оси и замену КИ неким особым $КИ(\Theta)$. Этот $КИ(\Theta)$ должен (как и в ЛК) обеспечивать связь (ребрами $a\sqrt{6}/4$) каждой из вершин Z^{q10} , находящихся на осях ПБП, с двумя вершинами другого $КИ(\Theta)$. Реализация этого условия возможна лишь при сохранении группы 222 объединения двух $КИ(\Theta)$ и трансформации Z^{q14} в объединение двух ПБП. Так как этому преобразованию соответствует гомоморфизм $\gamma: (\{3,3,5\} \cup \{480\}) \rightarrow \{216\}$, то Z^{q14} с ребрами только длины $a\sqrt{6}/4$ обозначим $Z^{q14}(\gamma)$ и определим следующим образом:

$$Z^{q14}(\gamma) = 222 \cdot (КИ(\Theta) \cap ПБП) = ПБП \cup ПБП, \quad (21'')$$

где в $КИ(\Theta)$ двенадцать тетраэдров 3-го класса из (19) попарно вкладываются в $Z^{q14}(\gamma)$. Соотношение (21'') реализуется при $\Theta \approx 43.9^\circ$, $AB(\Theta) = CD(\Theta) \approx 1$, $BD(\Theta) \approx 2\tau^{-1}a$, $AC(\Theta) \approx ta$ (рис. 2, в). В [8] ПК $Z^{q14}(\gamma)$ был введен посредством диспирации в алмазе и назван К-модулем, в [14] он представляет собой часть ядра винтовой дислокации в алмазе; мы будем обозначать его $ПК_K$.

Если O — центр $КИ(\Theta \approx 43.9^\circ) = КИ_K$, то A, O, C — три вершины «экваториального» пентагона $AOCEF$ пентагональной бипирамиды с полюсами B и D (расположенными на ее оси) и длинами ребер a и 1. Эта ПБП имеет общую двойную ось 2_Z с $КИ_K$, и ее (тетраэдрически) декорируют две точки E' и F' первой координационной сферы в $КИ_K$, связанные с точками E и F осью 2_X . Если мы подействуем этой осью 2_X на всю ПБП, то получим ПБП' ($A'O'C'E'F'B'D'$), вкладывающуюся в $КИ'_K$ с центром O' : $КИ'_K = 222 \cdot КИ_K$ (рис. 2, г; 6, а). Продолжая «размножение» ПБП аналогичным образом, мы получим стержень из $Z^{q14}(\gamma)$ с общей осью C_2 .

Тетракоординированность определяется объединением политопа $\{3,3,5\}$ с политопом $\cup p^i \phi \{3,3,5\}$, $i = 1, \dots, 5$ или его частью. Конструкция Госсета — это единственная возможность разбиения $\{3,3,5\}$ на непересекающиеся икосаэдры, поэтому для AC возможны лишь два особых «некристаллических» значения Θ (37.76° и 43.9°), соответствующие ее неприменению (политоп $\{240\}$) и применению (политоп $\{216\}$). Итак, мы определяем AC как объединение двух тетраэдрических структур (ТС), при котором Θ не должно значительно отклоняться от $0^\circ, 37.76^\circ, 43.9^\circ, 60^\circ$ и

$$ПКА = ПКТ_1 \cup ПКТ_2, \quad (22)$$

где ПКА — порождающий кластер AC , ПКТ — порождающий кластер $ТС$. В силу (15) каждая вершина ПКА является вершиной одного из двух ПКТ.

Цикл графа ПКА, который может быть стянут в точку на поверхности сферы, мы назовем наружным, а цикл для которого это невозможно — внутренним. Экспериментальные данные и разработанные модели [13—18, 36, 37] позволяют нам считать наиболее вероятными в качестве наружных циклов ПКА лишь пента-, гекса- и гептациклы. С учетом тет-

Система порождающих кластеров

			№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
№	I	II	III	$7M_1$ 10	Z_{10}' 10	Z_9' 9	Z_8' 8	$2M_3$ 7	$2M_2'+M_1$ 7	$2M_2'+M_1$ 7	$2M_2'$ 6	$2M_1$ 5
1	7	$M_1+3(2M_1)$	$7M_1$	D_3	D'							
2	10	$5M_1'+30/11(C_2)+M_1'$	Z_{10}'	D_3	Tr_{II}							
3	8	$5M_1'+30/11(C_2)z$	Z_9'		Tr_{II}^{-2}							
4	6	$5M_1'+M_1$	Z_8'				$40/9+2$ C_2					
5	5	$5M_1'$	$2M_3$					$+K'$ D_2		$40/9$		
6	4	$4M_1$	$2M_2'+M_1$						$\odot Pr'$ D_2			
7	4	$30/11(C_2)$	$2M_2'+M_1$					C_2		$30/11'$ C_2		
8	3	$30/11(C_2)z$	$2M_2'$								H° C_2	
9	2	$2M_1$	$2M_1$									$^{++}H-2$ C_2
10	1	(3,3)	M_1							C_2		
11	4		$2M_2$								C_2	
12	5		$2M_2+M_1$				C_2			C_2	C_2	
13	6		$6M_1'$									
14	6		Z_8		C_2							
15	8		Z_9				C_2					
16	10		Z_{10}									
17	2		M_2									
18	3		M_2+M_1									
19	5		$M_2+M_1+M_2$									
20	6		$M_1+2M_2+M_1$									

Таблица 2

тетракоординированных структур

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	IV	V
M_1 4	$2M_2$ 6	$2M_2+M_1$ 7	$6M_1$ 8	Z_8 8	Z_9 9	10 10	M_2 5	M_2+M_1 6	$M_2+M_1+M_2$ 8	$M_1+2M_2+M_1$ 8		
				LK							C_{3v}	$3^3, 4^3, 6^1, 7^3$
											C_{3v}	$4^3, 5^6, 6^1$
											C_{2v}	$4^4, 5^4, 6^1$
		$30/11^{dc}$			LB_R^{dpdp}						C_1	$3^1, 4^3, 5^3, 6^1$
											C_{5v}	$4^5, 5^2$
											C_{3v}	$3^3, 5^3, 6^1$
$40/9^{dc}$		A_2^R, L_3^R									C_2	$3^2, 4^2, 5^2, 6^1$
A_1^R	L_2^R	$40/9^{dp}$									C_{2v}	$3^2, 4^2, 5^2$
											D_{3h}	$3^2, 4^3$
$^{\circ}PB$ D_3 D_{3h}	$^{++}$ A_1										T_d	3^4
T_d	L_2 D_{3h}		$+BC8$ $R8II$	L_3							O_h	4^6
		$\odot A_2$ D_{3d} C_{2v}									C_{3v}	$3^1, 4^3, 5^3$
	D_{3d}										D_{6h}	$4^6, 6^2$
	C_{1v}			LB^{dp} C_2	LB^{dpdp}						D_{2d}	$4^4, 5^4$
				C_{1v}	$30/11^{dcdc}$ C_2						D_{3h}	$4^3, 5^6$
						A_2^{dcdc} C_2					D_4	$4^2, 5^8$
								$30/11^{dp}$	$30/11^{dp+2}$		C_{4v}	$3^2, 4^3$
							C_{1v}				C_{1v}	$3^2, 4^2, 5^2$
							C_{2v}				C_{2v}	$3^2, 4^2, 5^2, 6^2$
										L_3^{+2} C_{2v}	C_{2v}	$3^2, 4^1, 5^4, 6^1$

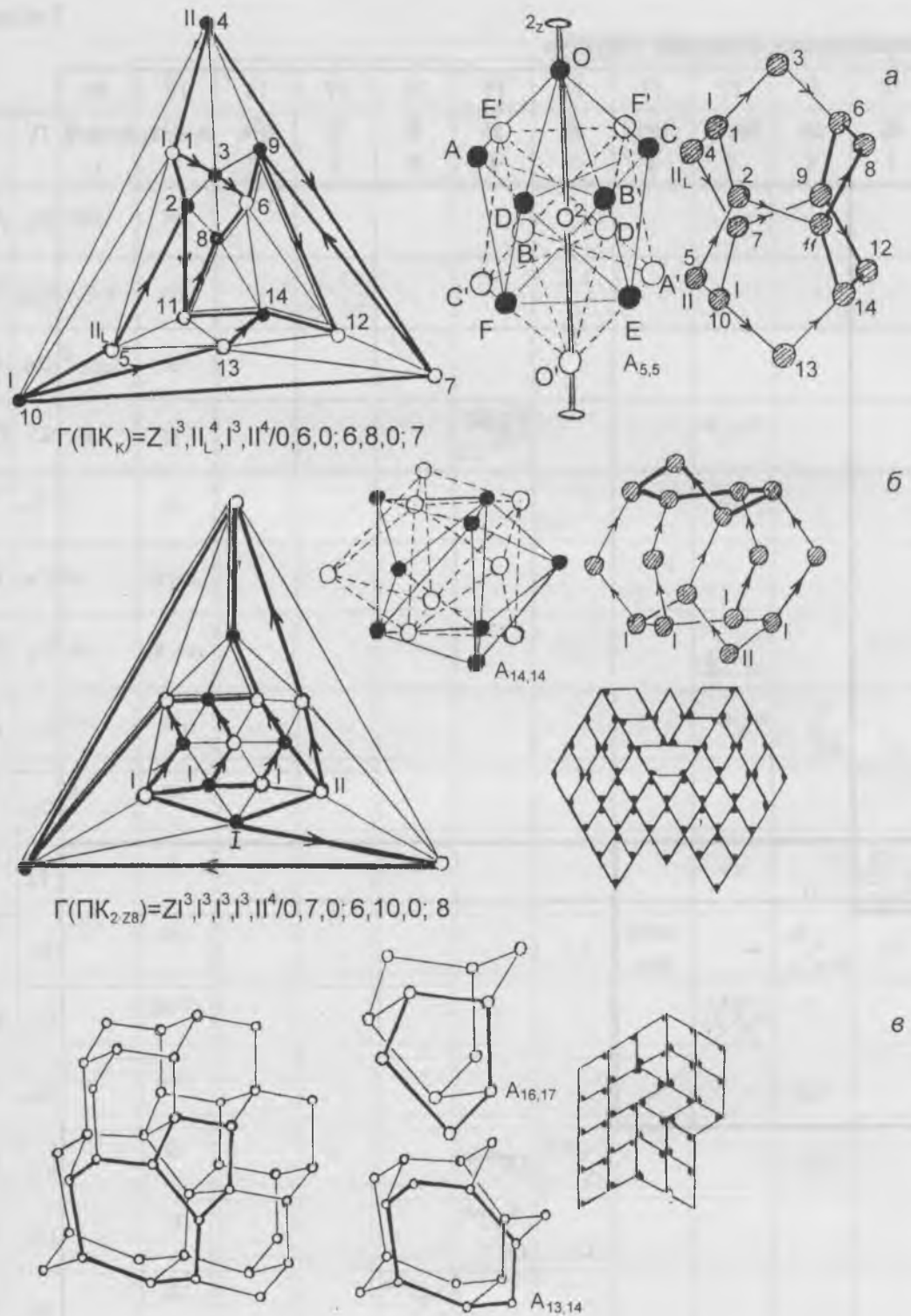


Рис. 6. Порождающие кластеры дислокаций [14] и других линейных дефектов в алмазе.
а) ПК винтовой дислокации вдоль $\langle 110 \rangle$ в алмазе и его диаграмма Шлегеля, получаемая из диаграммы Шлегеля для ПК_D заменой в четырехугольнике 5–11–8–2 диагонали 5–8 на 2–11; Π_L — левая $\langle 110 \rangle$ -цепочка. Остальные обозначения те же, что и на рис. 4, б.
б) ПК, являющийся объединением двух полиэдров Бернала Z8, и его диаграмма Шлегеля. Обозначения те же, что и на рис. 4, б, в. Соответствующий этому ПК декорированный пятиугольник задает разбиение E^2 по ЛМП_D, которое определяет вращение неалмазных каналов в алмазе.
в) Краевая дислокация с плоскостью скольжения (100) в алмазе, собираемая из ПК с поперечными пента и гептациклами, и соответствующее ей разбиение E^2 по ЛМП_D. Пента- и гептациклы выделены жирными линиями. Остальные обозначения те же, что и на рис. 4, в.

ракоординированности ПКА, это позволяет нам конкретизировать для его графа на сфере теорему Эйлера (11):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^2 N_i - 2 = \frac{1}{2} \sum_{f=3}^5 \lambda_f \cdot f, \\ \sum_{f=3}^5 \lambda_f (f+2) = \sum_{e=2}^4 eV_e, \end{cases} \quad (23)$$

где $\sum_{i=1}^2 N_i = V$, N_i — число вершин в ПКТ $_i$, $F = \sum_{f=3}^5 \lambda_f$, λ_f — число циклов с

$f+2$ вершинами, которые разбиваются на f треугольников, $E = \frac{1}{2} \sum_{e=2}^4 eV_e$,

V_e — число вершин, в которых сходятся e ребер. Согласно [12], допустимыми для ПКТ являются объединения тетраэдров, не содержащие вершин внутри объединения и более 6 тетраэдров у общего ребра. Это позволяет ограничиться лишь ПКТ из табл. 1 [12] с числом вершин N_i от 4 до 10, и, следовательно, ПКА с числом вершин от 8 до 20.

Детальное рассмотрение $\Gamma(P_D)$ в §2 позволяет нам в рамках того же формализма определить граф ПКА на сфере:

$$\Gamma(\text{ПКА}) = Z^q N / \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5; V_2, V_3, V_4; N_1, \quad (24)$$

где $ZN = Z^0 N$ — «стартовые» триангулированные полиэдры с $e \leq 6$: $Z4$ — тетраэдр, $Z5$ — объединение двух тетраэдров, $Z6$ — октаэдр, $Z7$ — пентагональная бипирамида, $Z8$ — $Z16$ — Берналовские и Франк-Касперовские полиэдры [7], табл. 1 [12].

Определение $\Gamma(\text{ПКА})$ (24) позволяет априори получить графы всех возможных ПКА на диаграммах Шлегеля. В качестве примера рассмотрим различные $\Gamma(\text{ПКА})$ с одинаковым числом вершин $N = 14$:

$$\begin{aligned} \Gamma(\text{ПК}_D) &= Z^{14}/0,6,0; 6,8,0; 7; & \Gamma(\text{ПК}_{\text{BC8}}) &= Z^{14}/0,6,0; 6,8,0; 8; \\ \Gamma(\text{ПК}_K) &= Z^{14}/0,6,0; 6,8,0; 7; & \Gamma(\text{ПК}_{40/9}) &= Z^{14}/0,6,0; 7,6,1; 7; \end{aligned} \quad (24')$$

$$\Gamma(\text{ПК}_{\text{alGe}}) = Z^{14}/1,4,1; 6,8,0; 8;$$

где ПК_D — параллелоэдр алмаза (рис. 4, б), ПК_K — ПК винтовой дислокации в алмазе (рис. 6, а) [8, 14], ПК_{alGe} — ПК аллотропного Ge (рис. 7, а) [17, 18], ПК_{BC8} — ПК объемно-центрированной фазы высокого давления в Si (рис. 7, б, в) [13], $\text{ПК}_{40/9}$ — ПК геликоида 40/9, определяемого осью 40/9 политопа {240} (рис. 5, в) [5]. Из (24') следует, что $\Gamma(\text{ПК}_K)$ отличается от $\Gamma(\text{ПК}_D)$ введением лишь одного дисклинационного квадруплета ($q = 1$) в порождающий граф $Z14$. Действительно, если в четырехугольнике 2-5-11-8 (рис. 4, б) в $\Gamma(\text{ПК}_D)$ мы заменим диагональ 5-8 на диагональ 2-11, то получим $\Gamma(\text{ПК}_K)$ (рис. 6, а).

Помимо ПКА первого типа, графы которых вкладываются в сферу S_0 , возможны и ПКА второго типа, графы которых вкладываются в неориентированную поверхность N_1 — сферу с одним «скрещенным колла-

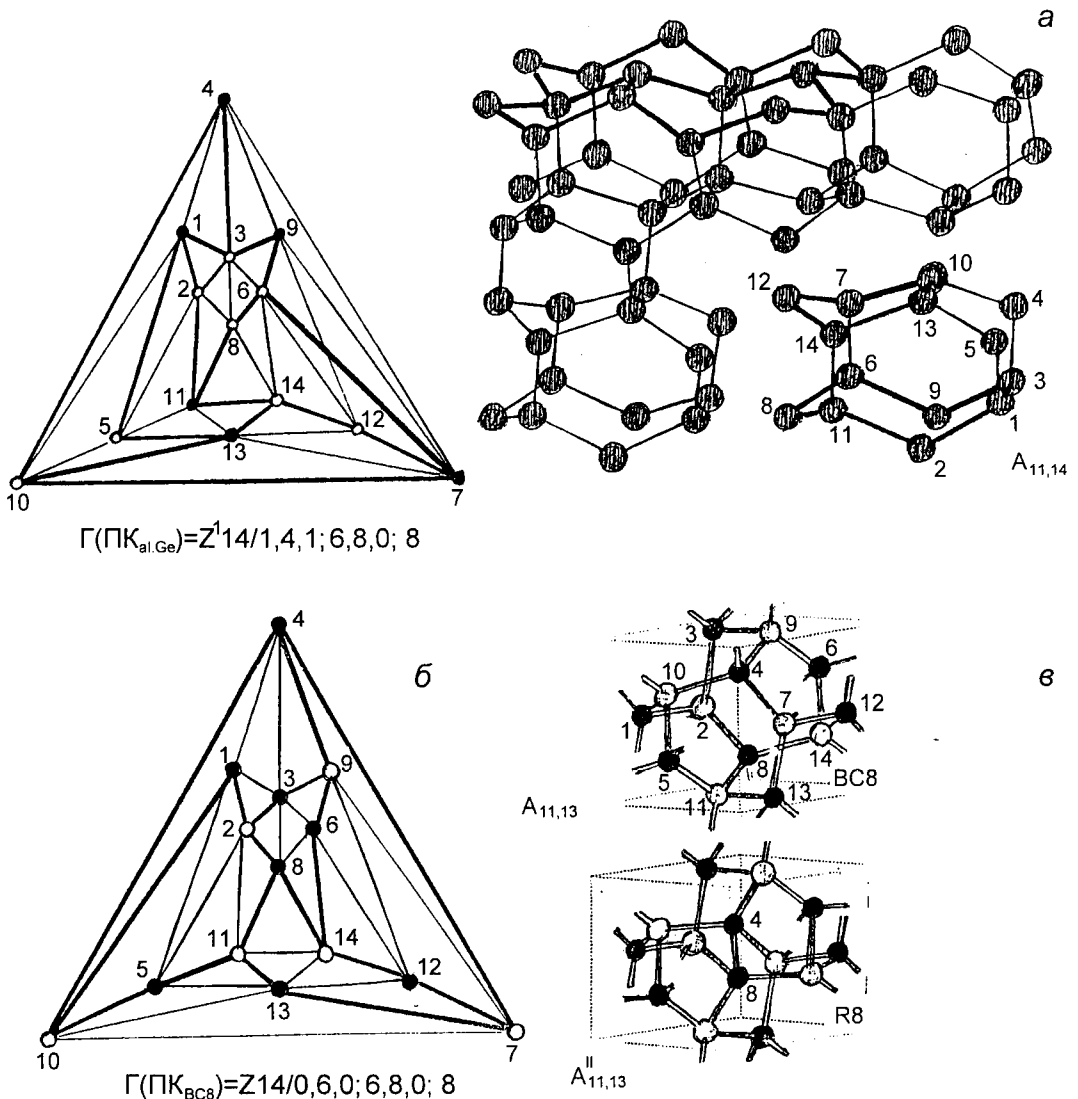


Рис. 7. Порождающие кластеры экспериментально обнаруженных алмазоподобных структур и их диаграммы Шлегеля.

а) Структура ромбического аллотропного Ge [17, 18], ее $\text{PK}_{\text{al.Ge}}$ и его диаграмма Шлегеля. Характерное для подобных структур перекрестное объединение пента и гептациклов выделено жирными линиями.

б) Диаграмма Шлегеля PK_{BC8} объемноцентрированной фазы высокого давления Si. При соединении вершин 4 и 8 внутренним ребром получаем диаграмму Шлегеля для PK_{R8} ромбоэдрической фазы высокого давления Si.

в) PK_{BC8} как объединение октаэдра (белые шары) с гексагональной бипирамидой (черные шары). Соединение вершин 4 и 8 бипирамиды внутренним ребром приводит к ее замене на объединение шести тетраэдров и трансформации PK_{BC8} в PK_{R8} [13]. Остальные обозначения те же, что и на рис. 4, б.

ком» или лист Мебиуса [27, 28]. Действительно, в алмазе решетка $[1]D_3$ делит вектор $(1,1,1)$ решетки D_3 лишь на две части: $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$. Если $(3/4, 3/4, 3/4)$ — это ось параллелоэдра алмаза $P_{2|3}(D_3^+)$, то вектор склейки $(1/4, 1/4, 1/4)$ является кратчайшим расстоянием в структуре алмаза. Это означает, что кластер алмаза с осью $(1/4, 1/4, 1/4)$ обладает «внутренним ребром» и, следовательно, его граф с Эйлеровой характеристикой $\chi = 1$ может быть вложен в N_1 . На диаграмме Шлегеля такого графа две вершины, соединяемые «внутренним ребром», необходимо отмечать особым образом. Примером подобного ПК является PK_{R8} (ромбоэдрической фазы высокого давления в Si), в кото-

рый трансформируется PK_{BC8} при соединении вершин 4 и 8 общим ребром [13]. В формализме (22) это означает, что $PK_{BC8} = [4^6] \cup [4^6, 6^2]$ трансформируется в $PK_{R8} = [4^6] \cup [4^6, 7^2]$, где $[4^6]$ — октаэдр, $[4^6, 6^2]$ — гексагональная бипирамида, $[4^6, 7^2]$ — объединение 6 тетраэдров вокруг общего ребра (рис. 7, б, в).

Элементарные операции (одно- и двумерное подразделения, укрупнения) не меняют Эйлеровой характеристики ПК, поэтому ПК, графы которых могут быть получены друг из друга системой дисклинационных квадруплетов, мы будем считать принадлежащими одному классу q -эквивалентности. Подобными примерами являются ФП: $PK_D \leftrightarrow PK_K \leftrightarrow PK_L$ (рис. 4, б, г; 6, а), $PK_D \leftrightarrow PK_{30/11}$ (рис. 5, б), причем $PK_{30/11}$ получен из PK_D посредством введения ряда дисклинационных квадруплетов [38]. Более общим примером трансформаций в пределах класса q -эквивалентности может служить трансформация стержня алмаза (вдоль направления $\langle 111 \rangle$) в стержень, возникающий при качении политопа $\{240\}$ вдоль оси b_1 . В стержне алмаза имеются ПК двух типов (вкладываемые в S_0 и N_1), каждый из которых трансформируется при этом в ПК того же типа (рис. 3, [11]).

Вышеизложенное позволяет сформулировать алгоритм вывода всех комбинаторно-различных ПКА с данным числом вершин N :

- 1) Строится диаграмма Шлегеля для ZN ;
- 2) Меняя значения λ_f , V_e и N_1 в пределах, установленных (23), получаем комбинаторно различные $\Gamma(\text{ПКА})$ (24);
- 3) Меняя в $\Gamma(\text{ПКА})$ ZN на $Z^q N$, $q = 1, 2, \dots, Q$, получаем q -эквивалентные, но комбинаторно различные $\Gamma(\text{ПКА})$;
- 4) Восстановленный по диаграмме Шлегеля ПКА должен быть представлен в форме (22), как объединение ПКТ из табл. 1;
- 5) Если в полученном ПКА первого типа возможно внутреннее ребро, соединяющее две вершины, то на его $\Gamma(\text{ПКА})$ эти вершины необходимо соединить и, в соответствии с 3), 4), получить ПКА второго типа.

Реализация этого алгоритма позволяет априори получить все комбинаторно различные ПКА.

В [12] выведенные ПКА были расположены в «квадрате Кэли» ПКА, в котором все ПКТ из табл. 1 (в определенном порядке) располагались горизонтально и вертикально, а соответствующий ПКА определялся пересечением i -ой строки и j -го столбца. Присоединение к этому «квадрату Кэли» дополнительной симметричной информации позволило получить табл. 2 [12]. В первой колонке табл. 2 указано число тетраэдров в ПКТ, во второй — символы объединения тетраэдров из политопа $\{3,3,5\}$, в третьей — запись ПКТ в символике Залгаллера [25], в четвертой — группа симметрии ПКТ, в пятой его символы Шлефли для сеток. Число вершин ПКТ указывается под его символом в горизонтальной строке ПКТ; в силу энантиоморфизма политопа $\{240\}$ в табл. 2 приведен лишь символ $PKA_{ij} = PKT_i \cup PKT_j$, а вместо символа PKA_{ji} указана точечная группа симметрии PKA_{ij} .

Табл. 2 позволяет классифицировать АС. Действительно, блок $1-10 \times 1-10$ определяет ПКА, «вкладываемые» в политоп $\{240\}$ (или «производные» от него по конструкции Госсета политопы); блок $10-13 \times 10-13$

определяет «чисто кристаллические» ПКА; блок $10-20 \times 10-20$ — кристаллические ПКА с линейными дефектами; $1-10 \times 10-20$ — блок, в котором находятся «скрученные» кристаллические или «выпрямленные» политопные ПКА. При нарастании отклонений от ПК алмаза отклонения от тетракоординированности увеличиваются, поэтому заселенность табл. 2 физически возможными ПК уменьшается по мере удаления от диагонали. (Физически возможным мы полагаем ПК с отклонениями от тетракоординированности, допустимыми в моделях типа [36, 37]). ПКА одного класса q -эквивалентности отмечены одинаковыми значками.

Для классификации ПКА принцип построения табл. 2 [12] остается неизменным, но символ ПКА необходимо дополнить недостающей до (24) информацией. Например, в табл. 2 [12] на пересечении 12-ой строки и 12-го столбца расположен ПК алмаза A_2 , который обладает точечной симметрией D_{3d} и является объединением двух 7-вершинных ПКГ $[3^1, 4^3, 5^3]$. Уже имеющаяся информация позволяет нам дополнить A_2 не до полного символа $A_2(Z^1 14/0,6,0; 6,8,0;7)_I$, а лишь до сокращенного — $A_2(0,6;6,8)_I^1$, в котором верхний индекс указывает величину q , а нижний — тип ПКА. Построение дополненной табл. 2, фактически, решает проблему априорного вывода комбинаторно-различных ПКА и их возможных трансформаций. (Так как полные символы большинства ПК приведены на рисунках, то приведенная в работе табл. 2 по сравнению с табл. 2 [38] дополнена лишь символами II-го типа для соответствующих кластеров.)

4. Априорный вывод алмазоподобных структур, совместимых с кристаллами

Мозаика $\{p,q\}$ может быть разбита на «зигзагообразные» орбиты плоскостей скользящего отражения — многоугольники Петри (МП), любые две, но не три последовательные стороны которых принадлежат одной грани мозаики [23]. Карта $\{6,3\}_{2,1}$ (как часть $\{6,3\}$) также может быть разбита на непересекающиеся конгруэнтные МП (рис. 3, z , d).

Подробно рассмотренный в §2 переход к графу $\{6,3\}_{2,1}-3$ обуславливает выделение лишь одного гексацикла $10-7-9-6-8-5-10$, в котором все вершины имеют по 3 связи. Это в свою очередь определяет разбиение графа параллелоэдра алмаза $\{6,3\}_{2,1}-3$ на непересекающиеся МП, содержащие вершины этого особого гексацикла. Параллелоэдр алмаза центросимметричен, поэтому множество МП должно быть разбито на два подмножества, в каждом из которых содержится по 3 вершины «внутреннего» гексацикла. Эти три вершины могут принадлежать лишь двум непересекающимся МП, из которых один содержит одну, а второй — две вершины «внутреннего» гексацикла. Таким образом, граф $\{6,3\}_{2,1}-3$ параллелоэдра алмаза может быть единственным образом разбит на четыре МП, два из которых (типа V_I) содержат по одной вершине внутреннего гексацикла, а два (типа V_{II}) — по две (рис. 3, z , d ; 4, б).

При уменьшении угла (от 120° до 109.48°) между сторонами МП мозаики $\{6,3\}$ он совпадает с $\langle 110 \rangle$ -цепочкой алмаза. Это означает, что параллелоэдр алмаза однозначно разбивается на объединение частей

$\langle 110 \rangle$ -цепочек и, следовательно, его трансляция на вектор $(a + c)/2$ ГЦК-решетки приведет к образованию $\langle 110 \rangle$ -канала K_1 из четырех $\langle 110 \rangle$ -цепочек: двух типа V_I и двух типа V_{II} . Группой симметрии K_1 является стержневая группа $pn\bar{m}m = \{(a + b)/2\} \{(a + b)/4|m\} \{0|m\} \{0|m\}$ — подгруппа пространственной группы $Fd\bar{3}m$ структуры алмаза. Относительно группы $Fd\bar{3}m$ все $\langle 110 \rangle$ -цепочки, конечно, эквивалентны, но они разбиваются на два класса неэквивалентности V_I и V_{II} (редукция по подгруппе $[40]$) относительно ее подгруппы $pn\bar{m}m$. Это и определяет различие в K_1 (только в K_1 , а не во всей структуре алмаза) групп точечной симметрии ($m\bar{m}2$ и m) цепочек V_I и V_{II} ; в цепочке V_I чередуются вершины с 2 и 4 связями, а в цепочке V_{II} все вершины имеют по 3 связи (рис. 4, б, в).

Трансляции ГЦК-решетки: $(a + c)/2$, $(b + c)/2$ и $(a + b)/2 + (b + c)/2$ совмещают в K_1 цепочку V_I с цепочками V_{II}, V_{II} и V_I ; поэтому структуру алмаза можно представить в виде двумерной гексагональной решетки $\langle 110 \rangle$ -каналов:

$$D_3^+ = D_3 \cup [1]D_3 = F \cdot P_{2/3}(D_3^+) = hK_1 = \{K_1 = t_i K_1 | t_i \in h\}, \quad (25)$$

где $F = \{(a + b)/2, (a + c)/2, (b + c)/2\} \triangleright h = \{(a + c)/2, (b + c)/2\}$. Каждая $\langle 110 \rangle$ -цепочка в этой решетке принадлежит четырем каналам, при этом ее тип в соседних каналах чередуется. В силу (25), отображение ψ $\langle 110 \rangle$ -цепочки в точку отображает K_1 в ромб с углами 60° и 120° , зачернение или незачернение которых символизирует тип V_I или V_{II} цепочки. Структура алмаза отображается при этом в решетку декорированных ромбов, сборка которой определяется ЛМП: каждая вершина принадлежит четырем ромбам с чередующимся зачернением углов при этой вершине (рис. 4, в). Итак, структура алмаза разбивается на каналы из параллелоэдров, которые отображаются в декорированные каналы, объединяемые по ЛМП алмаза (ЛМП_D).

Энантиоморфный (правый) политоп $\{240\}_R$ состоит из каналов $\{30/11\}_R$, каждый из которых в свою очередь состоит из трех цепочек, возникающих при закручивании вправо $\langle 110 \rangle$ -цепочки алмаза. Определяемая осью $30/11$ группа симметрии канала является подгруппой группы симметрии тетракоординированного политопа $\{240\}_R$, поэтому (в силу редукции по подгруппе) все вершины в этих цепочках имеют лишь по 3 связи (по отношению к $\{30/11\}_R$, а не по всему $\{240\}_R$). Это означает, что рассматриваемые цепочки относятся к типу II и их можно обозначить R_{II} . Аналогичные цепочки из левого политопа $\{240\}_L$ мы будем обозначать L_{II} . Политоп $\{240\}_R$ содержит и каналы $\{40/9\}_R$, состоящие из четырех цепочек R_I (рис. 5).

В графе $\Gamma(\text{ПК}_{30/11})$, как и в $\Gamma(\text{ПК}_D)$, можно выделить единственный внутренний гексацикл, все вершины которого трехкоординированы. Это означает существование единственного разбиения $\Gamma(\text{ПК}_{30/11})$ на три МП, каждый из которых содержит по две вершины из этого гексацикла (рис. 5, б).

Для «менее симметричных» ПК, чем ПК_D и $\text{ПК}_{30/11}$, разбиение $\Gamma(\text{ПКА})$ на непересекающиеся МП происходит более сложно и не всегда

возможно. Выделенными (или поперечным) в них являются пента- и гептациклы, а также гексациклы с максимальным числом трех- и четырехкоординированных вершин. <110>-цепочки I типа содержат нечетное, а II типа — четное число вершин поперечного цикла. Отображение $\psi R_{I,II}(L_{I,II})$ цепочек в точку приводит к отображению ПКА в декорированный полигон, все $n = 3, 4, 5$ вершин которого являются вершинами правильного гексагона; тип цепочки указан зачернением (не зачернением) угла в $60^\circ, 120^\circ$ и 180° , а энантиоморфизм цепочки — смещенными вправо (влево) дужками. Декорированные полигоны, соответствующие определенным ПКА из табл. 2, приведены в табл. 3. Необходимо отметить, что возможны цепочки и иных чем I, II типов, а также комбинирование R- и L-цепочек в одном ПКА [38, 39].

Если ограничиться цепочками типов I и II, то разбиение $\Gamma(\text{ПКА})$ на непересекающиеся МП может быть отображено в его символе (24):

$$\Gamma(\text{ПКА}) = Z^q N / \lambda_f, V_e, N_1 = Z^q \Gamma^n, \Pi^{n_i} / \lambda_f, V_e, N_1, \quad (26)$$

5

где $N = \sum_{i,j=1}^5 n_i + n_j, 0 \leq n_i, n_j \leq 5; n_i, n_j$ — число вершин в цепочке данного

типа, расположенной в порядке обхода внутреннего (поперечного) цикла. Например, для изображенных на рис. 4, б; 5, б, в ПК:

$$\Gamma(\text{ПК}_D) = Z^1 \Gamma^3, \Pi^4, \Gamma^3, \Pi^4 / 0,6,0; 6,8,0; 7,$$

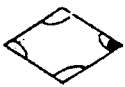














$$\Gamma(\text{ПК}_{30/11}) = Z \Pi^4, \Pi^5, \Pi^5 / 0,6,0; 6,8,0; 7,$$

$$\Gamma(\text{ПК}_{40/9}) = Z \Gamma^3, \Gamma^3, \Gamma^3, \Gamma^5 / 0,6,0; 7,6,1; 7$$

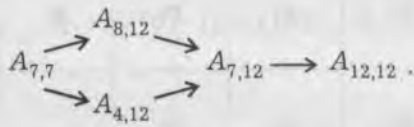
Все декорированные полигоны из табл. 3 вкладываются в правильный гексагон, поэтому их сборка по ЛМП_D сводится к определенному варианту расстановки черных и белых точек у вершин каждого треугольника мозаики {3,6}. Множество этих точек образует орбиту одной из младших групп W-симметрии $P6mm^{(W)}$, изоморфной группе симметрии $P6mm$ плоской гексагональной решетки. Алмазу соответствует группа $P6mm^{(W)}$ с наибольшей подгруппой симметрии — группа Виттке-Гарридо, определяемая символом $P6mm/P6m2$ [30, 31]. Для учета отмечаемой дужками в табл. 3 неэквивалентности цепочек V и R(L) группа W-симметрии $P6mm^{(W)}$ должна быть заменена группой двойной W-симметрии $P6mm^{(W1,W2)}$. Изоморфизм двумерных групп $P6mm$ и $P6mm^{(W1,W2)}$ означает, что структуры, собираемые по ЛМП_D из ПКА табл. 3, определяются в рамках расширенной федоровской симметрии, и, следовательно, «совместимы» с кристаллами. Двумерность же этих групп означает, что эта совместимость достигается лишь при сборке из линейных подструктур — каналов. Иными словами, априори определяемые ПКА табл. 3 позволяют по ЛМП_D собрать структуры (систем) линейных дефектов в кристаллах: дисклинаций, двойниковых границ, межзеренных границ и т. п. [7, 14, 11, 12].

Одной из таких структур является геликоид, обусловленный «вращением» канала $\{30/11\}_R$ в алмазную матрицу. Канал $\{30/11\}_R$ обладает (в силу вкладываемости в политоп {240}) положительной «кривизной», про-

Представление порождающих кластеров тетракоординированных структур
декорированными полигонами

№	Символ ПК	Символ в табл. 2	<110>-цепочки, входящие в ПК				Декорированные полигоны	
1	$^{dc}_{30/11}$	A4,12	R ₂	R ₂	R ₂	R ₁		
2	K	A5,5	R ₁	R ₂	R ₁	L ₂		
3	$^{40}_{/9}$	A5,7	R ₁	R ₁	R ₁	R ₁		
4	$^{dp}_{40/9}$	A5,8	R ₁	R ₁	R ₁	R ₂		
5	$^{30}_{/11}$	A7,7	R ₂	R ₂	R ₂			
6	$^{dc}_{40/9}$	A7,10	R ₁	R ₁	R ₁			
7	A ₃ ^R	A7,12	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂		
8	L ₃ ^R	A7,12	R ₁	R ₁	R ₂	R ₂		
9	L ₂	A11,11	V ₂	V ₂	V ₂			
10	A ₂	A12,12	V ₁	V ₂	V ₁	V ₂		
11	L ₃	A12,12	V ₁	V ₁	V ₂	V ₂		
12	LB ^{dp}	A13,13	R ₁	R ₁	R ₂	R ₁	R ₁	
13	LB ^{dppd}	A13,14	V ₁	V ₂	V ₁	V ₁	V ₂	
14	$^{dcdc}_{30/11}$	A14,14	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	
15	$^{dp}_{30/11}$	A16,17	V ₂	V ₁	V ₂			

являющейся в его напряженности; для алмазной же матрицы допустимы лишь небольшие и локальные напряжения, которые проявляются в замене части кристаллических алмазных каналов $\{A_2\}$ на «скрученные кристаллические» $\{A_2^R\}$ (табл. 2). Таким образом, между $\{30/11\}_R$ и $\{A_2^R\}$ должны быть каналы, менее напряженные, чем $\{30/11\}$ и более напряженные, чем $\{A_2^R\}$; таковыми являются $\{40/9^{dp}\}$ и $\{30/11^{dc}\}$, ПК которых $(A_{8,12})$ и $(A_{4,12})$ изображены на рис. 8, а, б. (Впервые модель канала 30/11, окруженного спиралью из чередующихся поперечных пента- и гептациклов с боковыми гексациклами, была построена Н. А. Бульенковым [9]). Эти каналы образуют первую корону канала $\{30/11\}_R$, вращение которой в алмазную матрицу приводит к возникновению в ней двойниковых прослоек, генерируемых ПК L_3^R или $(A_{7,12})$ — скрученным ПК $_L$ (рис. 4, з). Вращение $\{30/11\}_R$ в алмаз наглядно отображается табл. 2 как переход от «вкладываемых» в политоп $\{240\}$ АС к кристаллическим АС:

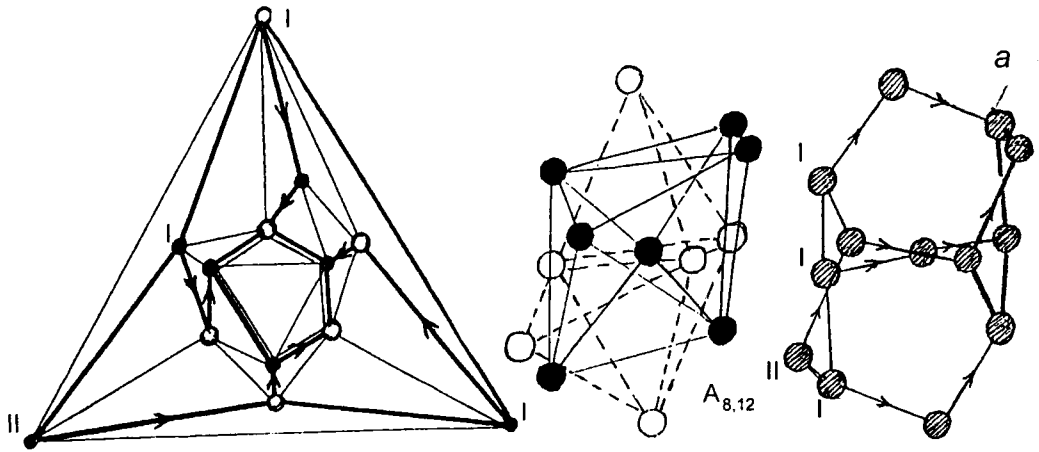


5. Априорный вывод максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структур (МДНАС)

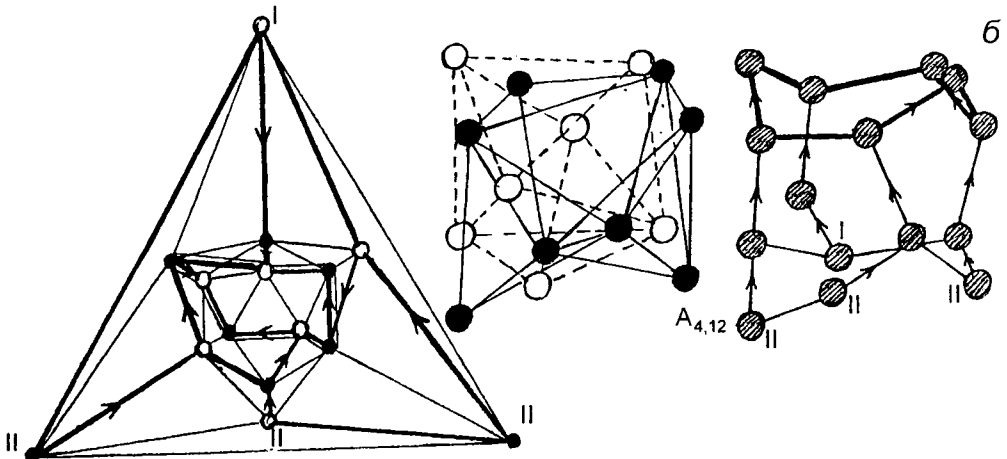
Наличие ЛМП $_D$ и на $S^2(\text{ЛМП}/S^2)$, и на E^2 (рис. 5, а; 9, а—в) для полигонов табл. 3 позволяет предположить существование ЛМП $_D/S^2/E^2$ (являющихся «модулированием» ЛМП $_D/S^2$ определенных ЛМП $_D$ на E^2), которые смогут обеспечить сборку МДНАС из ПКА, определяемых полигонами табл. 3.

Топологически устойчивыми в E^n являются дефекты размерности $n-3$ [39], таким образом, в политоп $\{240\}$ может быть закономерно введена система линейных дефектов [4, 5, 7, 29], превращающих его в политоп $\{240\}^d$. Если эти дефекты представляют собой отрицательные линейные дисклинации (дислокации) уменьшающие гауссову кривизну $\{240\}$, то отображаемый на S^2 политоп $\{240\}^d$ может быть аппроксимирован полиэдром, плоские грани которого разбиты на полигоны из табл. 3 в соответствии с ЛМП $_D/S^2$. При «качении» такого полиэдра его грани будут отпечатываться на E^2 , заполняя ее полигонами из табл. 3. Таким образом, в E^3 из линейных подструктур могут быть собраны МДНАС, которые определяются траекторией качения этого аппроксимирующего полиэдра по E^2 , что соответствует качению политопа $\{240\}^d$ по E^3 . Возможные траектории качения политопа в E^3 определяются его структурой; поэтому качение одного и того же политопа, например, по кристаллической решетке, ребрам трехмерного разбиения Пенроуза [33, 34, 41] и менее детерминированным системам траекторий приводит к образованию кристаллических фаз типа Франка–Каспера, икосаэдрических квазикристаллов и некристаллических структур разной степени детерминированности [5, 42].

Сформулируем алгоритм априорного вывода МДНАС:



$$\Gamma(\text{ПК}_{\text{al,Ge}}) = Z^{14/1,4,1;6,8,0;8}$$



$$\Gamma(\text{ПК}_{30/11}^{dc}) = Z^3 \Gamma^3, \Pi^4, \Pi^4, \Pi^4 / 0, 4, 2; 6, 8, 0; 8$$

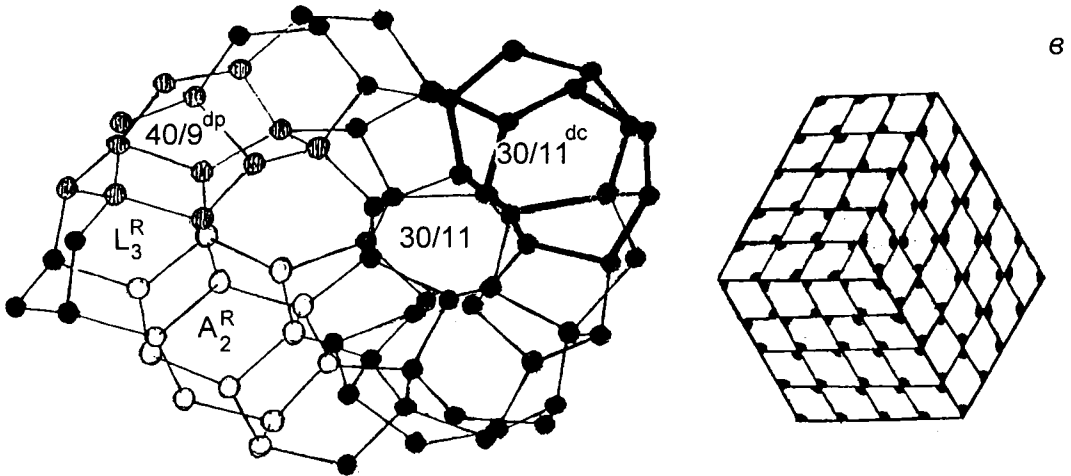


Рис. 8. Порождающие кластеры $40/9^{dp}$, $30/11^{dc}$ и геликоидальная подструктура в алмазе. *а), б)* Порождающие кластеры (ПК) каналов $\{40/9^{dp}\}$ и $\{30/11^{dc}\}$ с поперечными пента и гептациклами и их диаграммы Шлегеля. Обозначения те же, что и на рис. 4, б. *в)* Геликоидальная подструктура вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в алмазе и ее отображение в разбиение E^2 на декорированные полигоны по ЛМП_D. Белые шары принадлежат скрученному ПК_D; серые — ПК $_{40/9}^{dp}$; жирные линии выделяют ПК $_{30/11}^{dc}$. Канал $\{30/11\}$ генерирует три лонсейлитовые прослойки из скрученных ПК_L, по мере удаления от $\{30/11\}$ скрученные ПК_D и ПК_L приближаются к ПК_D и ПК_L (рис. 4).

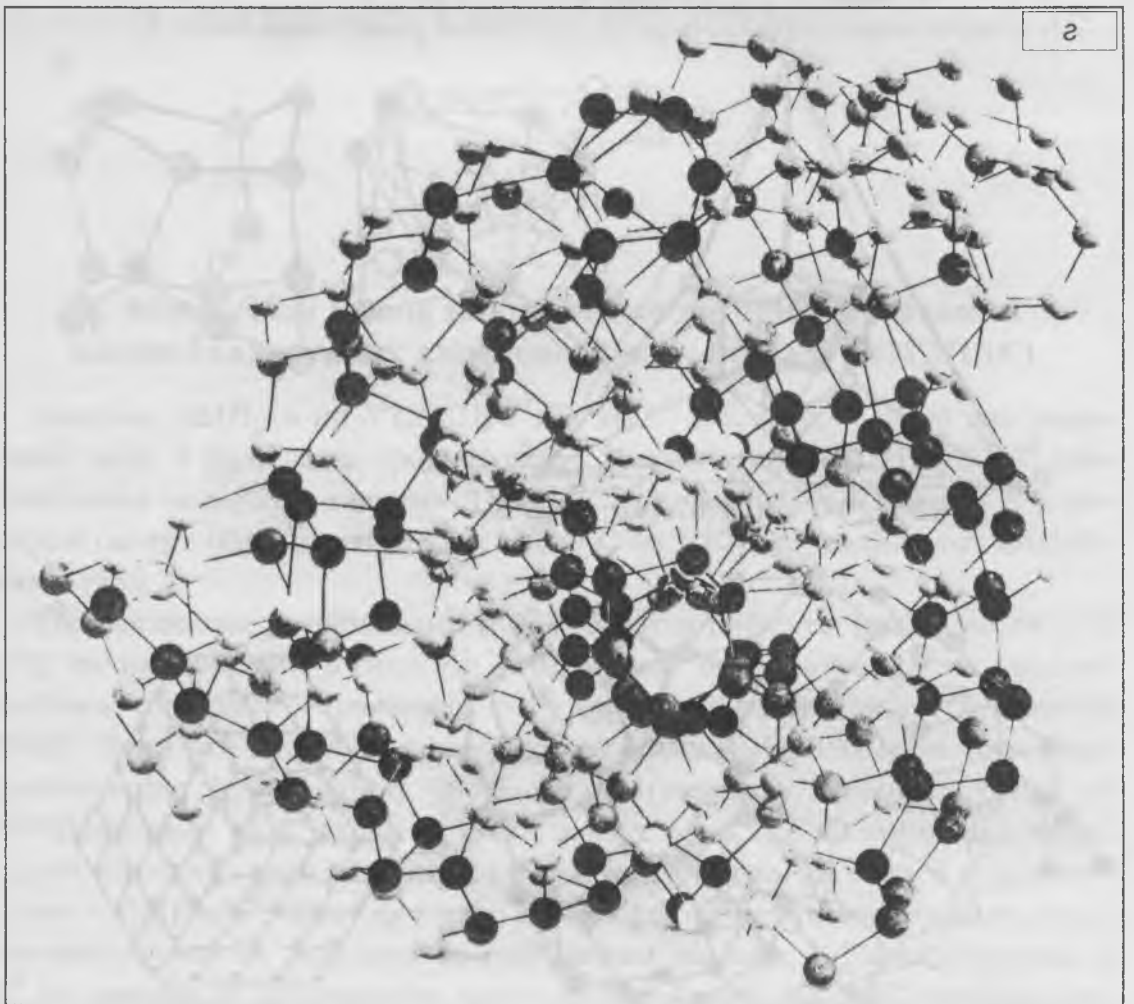
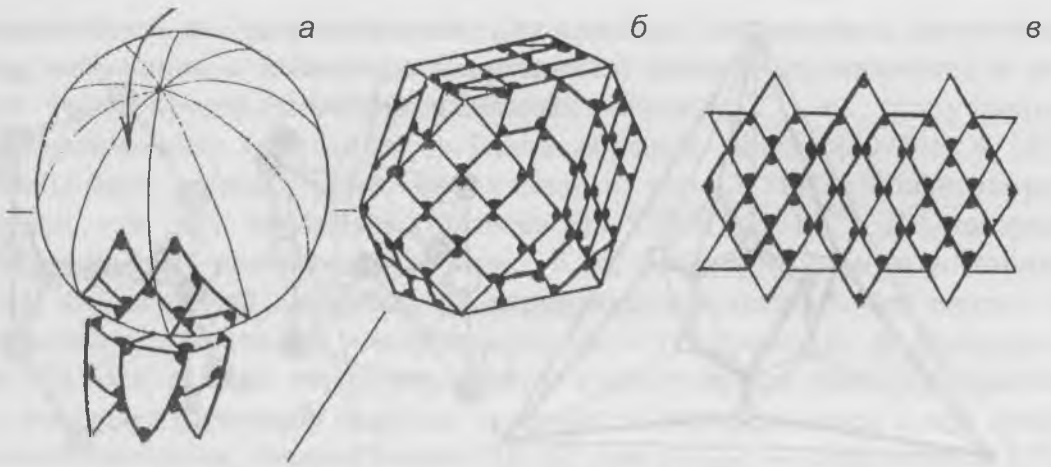


Рис. 9. МДНАС как результат качения политопа $\{240\}^d$.

а) Декорированные полигоны вблизи полюса сферы отпечатываются на плоскости при качении сферы. Определенные на сфере ЛМП_D, сохраняются в отпечатках на плоскости.

б) Собранная из декорированных полигонов по ЛМП_D поверхность кубооктаэдра, на которую отображен декорированный политоп $\{240\}^d$. Декорированные пятиугольники играют роль дефектов.

в) Качение кубооктаэдра *б)* по квадратным граням (с выпрямлением треугольных) определяет в E^2 полосу, собранную из декорированных полигонов по ЛМП_D.

з) МДНАС, возникающая при сопоставлении декорированным полигонам *в)* соответствующих каналов из $\langle 110 \rangle$ -цепочек. Скрученный алмазный канал $\{A_2^R\}$ расположен в центре объединения четырех первых корон каналов $\{30/11\}$. Каналы $\{30/11^{dc}\}$ и $\{40/9^{dp}\}$ с поперечными гепта- и пентациклами возникают лишь как промежутки между каналами $\{30/11\}$ и $\{A_2^R\}$.

1) В политоп $\{240\}$ вводится система линейных дефектов, которые преобразовывают его в $\{240\}^d$ с теми же ЛМП_D/ S^2 ;

2) Строится аппроксимирующий полиэдр и определяется траектория его качения по E^2 ;

3) E^2 заполняется полигонами из табл. 3, для каждого из которых восстанавливается генерируемый ПКА канал.

Так как в политоп $\{240\}$ могут быть введены лишь системы линейных дефектов, не нарушающих ЛМП_D/ S^2 , то существует лишь конечное (и весьма небольшое) число политопов $\{240\}^d$, качество которых по E^3 (в конечном счете) определяет все возможные МДНАС.

Введение отрицательных дисклинаций в политоп, осуществляемое посредством его декорирования (т. е. введения дополнительных вершин или $\langle 110 \rangle$ -цепочек), позволяет с допустимыми напряжениями отображать в E^3 подструктуры с большим числом вершин, чем в исходном политопе.

Например, усеченный икосаэдр (УИ) с 12 пентагональными и 20 гексагональными гранями (soccer ball, фуллерен C_{60}) можно рассматривать как отображение на S^2 куска сетки из гексагонов при введении в часть из них положительных дисклинаций; зацентрировав все гексагоны УИ мы получим объединение УИ с додекаэдром (УИД), 80 вершин которого уже могут быть вершинами разбиения на декорированные полигоны по ЛМП_D. В силу икосаэдрической симметрии УИД его отображение на E^3 затруднительно, разбиение E^3 на УИД невозможно. Это позволяет рассматривать УИД как структурный полиэдр (СП), отображение которого на E^2 производится при помощи аппроксимирующего полиэдра (АП). Этот АП должен иметь общую подгруппу с СП и обеспечивать разбиение (или упаковку по кристаллическому закону) E_3 ; в отличие от СП вся «кривизна» сосредоточивается у АП в вершинах, поэтому при таком отображении на E^2 в них возникают «дефекты» [3]. В нашем случае АП — это кубоктаэдр, однако ЛМП_D позволяет реализоваться в качестве вершин $СП \cup АП$ лишь четырем из его двенадцати вершин. Остальные 8 вершин реализуются в качестве центров полигонов, которые играют роль «дефектов». Итак, политопу $\{240\}^d$ соответствует декорированный кубоктаэдр, 84 вершины которого принадлежат 16 треугольникам, 8 четырехугольникам и 8 пятиугольникам (рис. 9, б). Если треугольник соответствует каналу $\{30/11\}$, а полигон-«дефект» пятиугольник каналу $\{A_{4,15}\}$ табл. 2 с поперечными гептациклами, то 7 четырехугольников соответствуют каналам $\{A_2^R\}$, а 1 — каналу $\{40/9\}$. Остальные полигоны соответствуют каналам, возникающим в промежутках между ними. Первая корона каждого треугольника состоит из 5 четырехугольников и 1 пятиугольника, а весь декорированный кубоктаэдр представляет собой их объединение. Итак, если политопу $\{240\}$ соответствует объединение каналов $\{30/11\}$, то $\{240\}^d$ — объединение первых корон $\{30/11\}$. Оно обладает меньшей «положительной кривизной», чем объединение $\{30/11\}$ и, следовательно, в E^3 может быть непосредственно «выпрямлена» большая, чем из $\{240\}$ подструктура.

Действительно, если из исходного $\{240\}$ мы могли выпрямлять в E^3 лишь объединение четырех каналов $\{30/11\}$ (8 цепочек), то из декориро-

ванного $\{240\}^d$ — объединение четырех первых корон этих каналов (36 цепочек). В зависимости от понятия допустимости напряжения, это означает, что в E^3 может быть непосредственно выпрямлена подструктура политопа $\{240\}^d/E^3$ из 250—400 тетракоординированных атомов, у которых длины связей и углы между ними незначительно отклоняются от алмазных. Эта подструктура — $\{240\}^d/E^3$ представляет собой подробно рассмотренную в [12] МДНАС. Первую корону канала $\{30/11\}$ ($A_{7,7}$) образуют каналы $\{40/9^{dp}\}$ ($A_{8,12}$) и $\{30/11^{dc}\}$ ($A_{4,12}$); в центре объединения четырех таких корон возникает «скрученный» алмазный канал $\{A_2^R\}$ ($A_{7,12}$). Этот канал отчетливо виден на фотографии модели $\{240\}^d/E^3$ (рис. 9, з), изготовленной из деревянных шариков с довольно жесткими металлическими связями. Компьютерное моделирование этой МДНАС [39, 43] позволяет утверждать, что отклонения от тетраэдричности и разброс длин связей находятся в пределах, допустимых для общепризнанных моделей АС типа [36, 37].

Если политоп $\{240\}^d$ в свою очередь декорировать по тем же принципам, что и $\{240\}$, то мы получим политоп $(\{240\}^d)^d$, из которого в E^3 можно будет непосредственно выпрямлять уже большую, чем из $\{240\}^d$ подструктуру и т. д., и т. п. Каждый шаг подобного итерационного «выпрямления» все более приближает выпрямленную подструктуру к совместимости с кристаллами, поэтому для получения детерминированной некристаллической структуры допустимо лишь ограниченное число шагов этой итерации, а распространение выпрямленных в E^3 подструктур должно достигаться иным методом — методом качения политопа [3, 5, 6].

Качению декорированного кубоктаэдра (рис. 9, б), при котором на плоскости отпечатываются его квадратные грани (рис. 9, в) соответствует качение политопа $\{240\}^d$ вдоль направления оси 8_1 политопа $\{240\}$. При этом на плоскости может быть получено и кристаллографическое разбиение; однако, в силу соответствия его вершинам цепочек из $\{240\}^d$, нельзя утверждать, что этому разбиению соответствует кристаллографическая АС—тетракоординированная фаза Франка—Каспера. Возможно, что будет реализована одна из некристаллических детерминированных АС. Для получения же «заведомо некристаллической» АС необходимо такое качение $\{240\}^d$, которое определит некристаллическое (иерархическое) разбиение E^2 .

При сохранении ЛМП_D декорирование полигонов в кубоктаэдре (рис. 9, б) может варьироваться. Это позволяет состыковать разбиение E^2 , полученное посредством качения $\{240\}^d$, с разбиением E^2 , определяющим АС, совместимые с кристаллами, и рассматривать их как различные реализации одного общего соотношения. Аналогичным примером является определяемый одной общей формулой переход от разбиения Пенроуза к разбиению Пенроуза с дефектами и к разбиению Пенроуза с прослойками кристалла [41].

При рассмотренном выше качении декорированного кубоктаэдра образуется стержень (рис. 9, з), который представляет собой «разомкнутый» тор (один из двух, аппроксимирующих S^3 в E^3). Этот стержень образует каналы $\{30/11\}$ и $\{A_2^R\}$ длиной 10—30 Å, создающие либо несораз-

мерную, либо квазикристаллическую фазу, которой на рис. 9, в соответствует полоска, ограниченная пятиугольниками. Посредством деформации некоторых связей или введением каналов иных типов эти стержни можно объединить в слой. Объединение этих слоев (толщиной 10—30 Å) по определенному закону позволит получить МДНАС, пределами упорядочения для которой будут тетракоординированные структуры: фазы Франка-Каспера, квазикристаллы, несоизмерные фазы.

6. Заключение

В наших предыдущих работах [12, 38] мы предполагали существование «абстрактно-математического» аппарата, структурной конкретизацией которого являлась бы создаваемая обобщенная кристаллография алмазоподобных структур. В данной работе объединение ряда конструкций алгебраической геометрии и топологии позволяет считать такой аппарат в основном созданным.

Выделенный в 1985 г. Н. А. Бульенковым модуль алмаза [8] оказался параллелоэдром алмаза, граф которого определяется экстремально-симметричной топологической конструкцией. Именно это является первопричиной уникальности структуры и свойств алмаза и позволяет нам, в конечном счете, осуществить априорный вывод алмазоподобных структур, которые реализуются как фазы Si и Ge, наноматериалы, линейные дефекты в кристаллах и т. п. [13—18]. Справедливость развиваемого подхода («сконцентрированного» в табл. 1—3) подтверждается и экспериментально наблюдаемыми в этих структурах фазовыми переходами.

В данной работе мы сознательно ограничились лишь минимумом актуальных математических аспектов и не рассматривали даже такие близкие задачи, как определение группы симметрии ПК в рамках теории политопов и цветных групп по модулю [23, 44]; определение всех ПК одного класса q -эквивалентности [38]; связь развиваемого аппарата с подходами [45, 46] и т. п. Не рассматривались в рамках созданного аппарата и такие твердотельные некристаллические структуры, как тетраэдрические (силикаты, стекла, сплавы [38, 43, 47]), фуллеритные, квазикристаллические [15] и т. п. Мы надеемся, что эти ограничения позволили в рамках единой теории обобщенной кристаллографии пройти нелегкий путь от абстрактных математических конструкций до их структурных реализаций, в том числе и обнаруженных экспериментально. Насколько нам известно, такая попытка реализуется впервые.

Созданный аппарат определяет структурные предпосылки, необходимые для управляемого синтеза детерминированных некристаллических тетраэдрических и тетракоординированных структур. Наиболее реальным объектом применения развиваемого подхода представляются тонкие пленки, в которых частичный или полный отказ от монокристалльности и наличие напряжений фактически программируется изначально, а их небольшая толщина значительно расширяет возможности согласования напряжений с упругими (и неупругими) характеристиками материала пленки. Поэтому можно утверждать, что для решения ряда задач (например, в микроэлектронике) более перспективными (по сравнению с по-

лучаемыми в настоящее время поликластерными алмазными пленками) будут МДНАС, сохраняющие достаточную преемственность физических свойств при уходе от кристаллической структуры. При этом вместо кристалла мы получим закономерное, но не кристаллическое, распределение линейных дефектов, приводящее к закономерной «осциляции» допустимых напряжений. Предварительные расчеты позволяют полагать, что пленка с подобной организацией структуры будет представлять собой однородный, алмазоподобный материал, который должен удовлетворять всем необходимым требованиям для создания слоистых наноэлектронных систем.

Автор выражает глубокую признательность Н. А. Бульенкову за многолетний постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Автор благодарен Л. И. Циноберу за многолетнюю постоянную помощь, сделавшую возможным само появление данной работы. Автор благодарит М. И. Самойловича за помощь и ценные замечания, а также В. А. Копчика, Л. Данцера, Н. П. Долбилина, С. С. Рышкова, В. С. Крапощина, В. А. Муханова за обсуждение различных аспектов работы. Автор благодарит М. И. Миронова, К. П. Семенова, А. О. Семенковича, Ю. П. Буглова и Ю. А. Белякову, Е. В. Полянского за большую помощь в оформлении рукописи и поддержку.

Список литературы

1. Делоне Б. Н., Долбилин Н. П., Штогрин М. И., Галиулин Р. В. Локальный критерий правильности системы точек // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 19—21.
2. Coxeter H. S. M. Regular Polytopes. Dower: New-York, 1973. 321 p.
3. Mosseri R., Sadoc J. F. Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors. A curved-space description // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 5. P. 467—483.
4. Mosseri R., Sadoc J. F. Hierarchical structure of defects in non-crystalline sphere packings // J. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. L827—L832.
5. Mosseri R., Vincenzo D. P. Di, Sadoc T. F., Brodsky M. H. Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3974—4000.
6. Yasushi Ysh. Propagating local positional order in tetrahedrally bonded systems // Techn. Rept. ISSP. 1987. A. № 50 01881. P. 1—38.
7. Nelson D. R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 10. P. 5515—5535.
8. Бульенков Н. А. Модель диспирационной алмазоподобной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 1392—1396.
9. Bul'enkov N. A., Cynober L. I. Dispiration—module simulation of sources of helicoidal crystal layers in diamond-like structures // 12-th European crystallographic meeting. Collected abstract. Moscow, 1989. V. 2. P. 45.
10. Бульенков Н. А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. 1991. Т. 36, № 2, С. 181—242.
11. Галис А. Л. Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // В кн.: «Труды II международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995, с. 117—144.
12. Галис А. Л. Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур // Труды ВНИИ-СИМС. 1997. Т. 14. С. 161—199.

13. *Crain J., Ackland G. J., Maclean J. R. et al.* Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 13043—13046.
14. *Хорнстра Дж.* Дислокации в решетке алмаза // В кн. «Дефекты в кристаллах полупроводников». М.: Мир, 1969. С. 15—37. Модели межзеренных границ в решетке алмаза // Там же. С. 72—99.
15. *Schmitz J., Peters J., Trebin. H.-R. Z.* An icosahedral quasicrystalline for amorphous semiconductor // *Phys. B.* 1996, V. 100, P. 57—62.
16. *Tolbert S. H., Herhold A. B., Brus L. E., Alivisatos A. P.* Pressure-Induced structural transformations in Si nanocrystals: surface and shape effects // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. № 23. P. 4384—4387.
17. *Chadi D. J.* New crystalline structures for Si and Ge // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 6485—6489.
18. *Gruttner A., Nesper R., Schnering H. G.* Neue metastabile Germanium-Modifikationen allo-Ge und 4H-Ge aus Li-Ge // *Angew. Chem.* 1982. Bd. 94. S. 933.
19. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1990. 791 с.
20. Современная кристаллография. Т. 1. М.: Наука, 1979. 383 с.
21. *Moody R.V., Patera J.* Voronoi and Delaunay cells of root lattices: classification of their faces and facets by Coxeter-Dynkin diagrams // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1992. V. 25. P. 5089—5134.
22. *Федоров Е. С.* Симметрия и структура кристаллов. М: АН СССР, 1949. 630 с.
23. *Коксетер Г. С. М., Мозер У. О.* Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М: Наука, 1980. 240 с.
24. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.
25. *Залгаллер В. А.* Выпуклые многогранники с правильными гранями. М.—Л.: Наука, 1966. 220 с.
26. *Гилберт Д., Кон-Фоссен С.* Наглядная геометрия. М.: Наука, 1981. С. 289.
27. *Рингель Г.* Теорема о раскраске карт. М.: Мир, 1977. 256 с.
28. *Коксетер Г. С. М.* Введение в геометрию. М: Наука, 1966. 648 с.
29. *Sadoc J. F., Rivier N.* Hierarchy and disorder in non-crystalline structures // *Phil. Mag. B.* 1987. V. 55. № 5. P. 537—573.
30. *Копчик В. А., Коцев И. Н.* К теории и классификации групп цветной симметрии. II. W-симметрия // Сообщения ОИЯИ. Р4-8068. Дубна, 1974. 17 с.
31. *Талис А. Л.* К теории цветной (сверхфедоровской) симметрии пространственно-модулированных кристаллов и модульных структур. Дис... канд. физ.-мат. наук.: МГУ, 1989. 212 с.
32. *Coxeter H.S.M.* // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1930. Ser. A. V. 229. P. 346.
33. *Danzer L.* Three-dimensional analogs of the planar Penrose tilings and quasicrystals // *Discrete Math.* 1989. V. 76. P. 1—7.
34. *Danzer L., Popadopoulos Z., Talis A.* Full equivalence between Socolar's tilings and the (A,B,C,K)-tilings leading to a rather natural decoration // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1993. V. 7. № 6—7. P. 1379—1386.
35. *Sadoc J. F., Mosseri R.* Icosahedral order, space and quasicrystals // In: «Aperiodicity and order». V. 3. Academic press, 1989. P. 163—189.
36. *Polk D. E.* Structural model for amorphous silicon and germanium // *J. NonCryst. Solids,* 1971. V. 5. P. 365—376.
37. *Connel G. A. N., Temkin R. J.* Modeling the structure of amorphous tetrahedrally coordinated semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1974. V. 9. № 12. P. 5323—5326.
38. *Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Семенов А. П., Талис А. Л.* // В кн. «Пленки алмаза и алмазоподобного углерода (получение, обработка и строение)». М.: МГУ, 1999 (в печати).

39. *Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Построение детерминированных некристаллических алмазоподобных структур в рамках обобщенной кристаллографии. // В кн. «Труды III международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т. 1. Александров, 1997. С. 430—445.
40. *Холл М.* Теория групп. М.: ИЛ, 1962. 468 с.
41. *Socolar J. E. S., Steinhardt P. J.* Quasicrystals II, Unit-cell configurations // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 617—647.
42. *Mosseri R., Sadoc J. P.* Polytopes and projection method: an approach to complex structures // *J. De Physique.* C-3. 1986. V. 47. P. 281—297.
43. *Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* // Труды Всероссийской конференции «Алмазы в технике и электронике». Москва, 1997. С. 91—106.
44. *Талис А. Л., Копцик В. А.* Веночные алгоритмы построения модульных кристаллических структур // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. В. 6. С. 1347—1353.
45. *Манжар В. В.* Твердые тела с ближним порядком в рамках локального подхода, основанного на математическом аппарате теории расслоенных пространств. Препринт № 9—93. Львов, 1993. 36 с.
46. *Самойлович М. И., Талис А. Л., Миронов М. И.* Топологические особенности некристаллических алмазоподобных структур // Труды Всероссийской конференции «Алмазы в технике и электронике». Москва, 1997. С. 107—113.
47. *Kruger M. B., Jeanloz R.* Memory glass: an amorphous material formed from $AlPO_4$ // *Science.* 1990. V. 249. P. 647—649.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ИЗМЕРЕНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСТУЩЕЙ ГРАНИ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, В. Б. Цветовский

Проведены испытания метода измерения переохлаждения, основанного на измерении интенсивности собственного теплового излучения межфазной поверхности оптическим пирометром через растущий кристалл. Показано, что предложенная схема измерений дает информацию о величине температуры межфазной границы расплав—кристалл. Получены экспериментальные данные о зависимости величины переохлаждения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ от скорости роста для направления [211]. Выявлена зависимость переохлаждения от числа перекристаллизаций исходной шихты.

1. Введение

Широкая гамма монокристаллов диэлектрических материалов растет из расплава с помощью гранного механизма роста [1—3]. Поскольку диэлектрические монокристаллы используются во многих передовых отраслях техники, очень важно понять природу явлений, влияющих на качество этих монокристаллов. По современным теоретическим представлениям несовершенства выросшего кристалла во многом определяются особенностями гранного механизма роста [4]. Однако природу явлений, происходящих в процессе фазового перехода расплав—кристалл при гранном механизме роста диэлектриков нельзя считать изученной до конца. До настоящего времени сложившиеся теоретические представления, а также описание процессов межфазной кинетики опираются на оценки кинетических констант, полученные из косвенных оценок, в том числе косвенных оценок величины переохлаждения грани, получаемых из данных по градиенту температуры и размерам грани. И это несмотря на то, что именно переохлаждение является движущей силой процесса роста кристалла.

Таким образом, даже для относительно развитых представлений существует разрыв между развитием теории и возможностью ее использования. Такое положение тормозит не только совершенствование технологических процессов роста кристаллов, но также и развитие самой теории. В связи с этим задача определения кинетических параметров гранной поверхности и прямого *in situ* определения влияния условий роста и концентрации примеси на величину переохлаждения грани становится чрезвычайно актуальной.

В работе [5] при росте кристаллов из растворов *in situ* оптическими методами измерялись скорости движения и высота ступеней, а также определялась зависимость пересыщения грани от скорости роста. Для роста кристаллов из расплава измерение переохлаждения *in situ* с помощью эффекта Зеебека было выполнено в работе [6]. При росте монокристаллов диэлектриков из расплава исследования *in situ* переохлаждения грани авторам не известны.

В настоящей работе описывается предлагаемый авторами подход к решению проблемы, основанный на измерении собственного излучения межфазной поверхности.

2. Описание метода измерений

Методика измерения *in situ* переохлаждения грани основана на том факте, что диэлектрики принципиально дают возможность получить данные о температуре межфазной поверхности. Так как монокристаллы диэлектриков, как правило, пропускают тепловое излучение, возможно измерение теплового излучения от межфазной поверхности через растущий кристалл. Такой подход возможен, если тепловое излучение межфазной поверхности существенно выше теплового излучения растущего монокристалла, и излучение межфазной поверхности не сильно поглощается растущим кристаллом. Такое требование накладывает особые требования на сочетания оптических свойств расплава и кристалла. Требуется, чтобы для участка спектра, в котором измеряется температура оптическим пирометром, расплав был бы не прозрачен для излучения, а кристалл, наоборот, прозрачен.

Наши исследования теплофизических свойств расплава и монокристалла ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) показали, что этот монокристалл отвечает сформулированным выше требованиям. Величина коэффициента поглощения монокристалла (κ_c) при температуре плавления в диапазоне 0.5—4.0 мкм составляет величину 0.03 см^{-1} , а величина коэффициента поглощения расплава $\kappa_m > 200 \text{ см}^{-1}$ [7].

В работе [3] показано, что при выращивании этого монокристалла модифицированным методом Чохральского реализуется гранный механизм роста. Наши оценки величины переохлаждения (ΔT) грани из данных [3] по соотношению $\Delta = \text{grad}T \cdot l$, где l — размер грани в направлении градиента температуры дали, для величины ΔT значение 3—4 К. Таким образом, учитывая, что для современных оптических пирометров чувствительность на уровне 1000°C составляет порядка 0.1°C , имеется возможность экспериментального *in situ* прямого определения распределения переохлаждения по растущей грани с достаточно высокой точностью.

Схема предлагаемого нами способа измерения переохлаждения для одномерного теплового потока в системе расплав—кристалл представлена на рис. 1. Регистрируемый датчиком теплового излучения сигнал складывается из собственного теплового излучения расплава (I_m) и излучения кристалла (I_c). Излучение расплава определяется слоем расплава, примыкающим к фронту кристаллизации толщиной $l_1 = 1/\kappa_m$. Так как $\kappa_m = 200 \text{ см}^{-1}$, то $l_1 < 0.01 \text{ см}$. Таким образом, только при больших градиентах в расплаве необходимо учитывать изменение температуры по слою расплава l_1 . Так, для градиента 10 град/см перепад температуры на слое расплава толщиной 0.01 см составит величину, меньшую 0.1 К. Это сопоставимо с точностью средств измерения и в первом приближении может не учитываться.

Поэтому в этом приближении можно считать, что излучение расплава определяется излучением межфазной поверхности $I_m = I_i$, где I_i — излучение межфазной поверхности. Величина I_i может быть найдена тогда из выражения $I_i = \epsilon_i \cdot \sigma \cdot T_i^4$, где ϵ_i — степень черноты межфазной поверхности; σ — постоянная Стефана-Больцмана; T_i — температура межфаз-



Рис. 1. Схема формирования теплового излучения в системе расплав—кристалл.

a — перед плавлением: $\varepsilon_{Pt} \sim 0.2$, $I_c < I_{Pt}$, $I_{sum}^a \sim I_{Pt}$;

б — после плавления: $\varepsilon_i \sim 1.0$, $I_m \sim I_i$, $I_c \ll I_i$, $I_{sum}^b \sim I_i$, $I_{sum}^b = (1-r)\sigma T_i^4$, $I_{sum}^a \ll I_{sum}^b$.

ной границы. Величина степени черноты излучения межфазной поверхности может быть определена из уравнения:

$$\varepsilon_i = 1 - R = 1 - \left(\frac{n_m - n_c}{n_m + n_c} \right)^2 = 1 - \left(\frac{\Delta n}{2n_c + \Delta n} \right)^2;$$

$$\varepsilon_i = 1 - \left(\frac{\Delta n/n_c}{2 + \Delta n/n_c} \right)^2,$$

где R — нормальный коэффициент отражения межфазной поверхности; n_m , n_c — показатели преломления расплава и кристалла соответственно; Δn — разница между показателями преломления кристалла и расплава. Эта формула выведена с учетом того, что показатель поглощения в рассматриваемом спектральном диапазоне и для расплава и для кристалла ВГО существенно меньше показателей преломления расплава и кристалла. При плавлении диэлектриков плотность уменьшается обычно на 5—10%. Поэтому в соответствии с рефрактометрической формулой показатель преломления расплава изменяется в таком же отношении. Полагая $\Delta n/n_c = 0.1$, получаем, что $\varepsilon_i = 0.998$, что приблизительно равно степени черноты абсолютно черного тела, т. е. $\varepsilon_i \approx 1$. И абсолютное значение интенсивности собственного излучения межфазной поверхности определяется выражением: $I_i = \sigma \cdot T_i^4$.

Величина энергии, излучаемой кристаллом, может быть оценена из выражения $I_c = \varepsilon_c \cdot \sigma \cdot T_c^4$, где ε_c — степень черноты кристалла, а T_c — средняя температура кристалла. В связи с малой величиной оптической толщины кристалла $\tau_c = \kappa_c \cdot H$, где H — высота кристалла, степень черно-

ты может быть оценена из выражения $\varepsilon_c = \tau_c$. Интенсивность покидающего кристалл собственного теплового излучения (I) складывается из двух компонентов: $I = (1 - r)[I_i \exp(-\kappa_c H) + I_c]$, где r — коэффициент отражения поверхности кристалла. Подставив вместо I_i и I_c их значения, а также имея в виду, что $\exp(-\kappa_c H) \approx 1 - \kappa_c H$, получим: $I = (1 - r)\sigma T_i^4$. Таким образом, интенсивность излучения, выходящего из кристалла, определяется только интенсивностью излучения межфазной поверхности, а сигнал пирометра (U) определяется температурой межфазной поверхности. Это позволяет зарегистрировать температуру межфазной поверхности оптическим пирометром через растущий кристалл.

Так как сигнал, регистрируемый приемником, определяется только температурой межфазной поверхности, то изменение величины сигнала, регистрируемое пирометром, при изменении скорости роста будет определяться только изменением величины температуры межфазной поверхности, т. е. переохлаждением растущей грани.

Методика измерения переохлаждения заключается в следующем. Регистрируется сигнал пирометра, соответствующий значению температуры межфазной поверхности в отсутствии роста кристалла, т. е. соответствующий температуре плавления, которая хорошо известна. Это значение сигнала U_m является репером. Реперному сигналу присваивается значение, равное температуре плавления. Затем начинается процесс роста с заданной скоростью и формирование переохлаждения на межфазной поверхности. Этот процесс приводит к падению уровня сигнала U_i по сравнению с реперным сигналом. Разница между этими двумя сигналами $\Delta U = U_m - U_i$ и является величиной переохлаждения ΔT , установившегося для выбранной скорости роста. Таким образом, реализуются относительные измерения величины переохлаждения.

3. Аппаратура для измерения переохлаждения

Установка для измерения переохлаждения создана на идеях, использованных в установке для бестигельного ОТФ-метода [8, 9]. На небольшом расстоянии от фронта кристаллизации размещается тепловыделяющая поверхность, которая обеспечивает горизонтальность и плоскую форму изотерм, а также малую толщину слоя расплава. Малая толщина слоя расплава и малая величина радиального температурного перепада обеспечивают малую интенсивность естественной конвекции. В процессе роста известны все граничные условия по температурам, что обеспечивает знание поля температуры в системе расплав—кристалл. Установка (рис. 2) состоит из следующих основных частей: устройства для размещения исследуемого кристаллического образца и расплава, теплового узла, обеспечивающего необходимое распределение температуры по оси и сечению устройства, узла вытягивания кристалла, оптической схемы и системы автоматизации.

Тепловой узел, обеспечивающий нагрев исследуемого вещества на воздухе до температуры 1100—1150°C, собран на подставке 3 в виде диска; изготовленного из алундовой плиты толщиной 30 мм. Нагрев осуществляется с помощью четырех нагревателей сопротивления Н2—Н5.

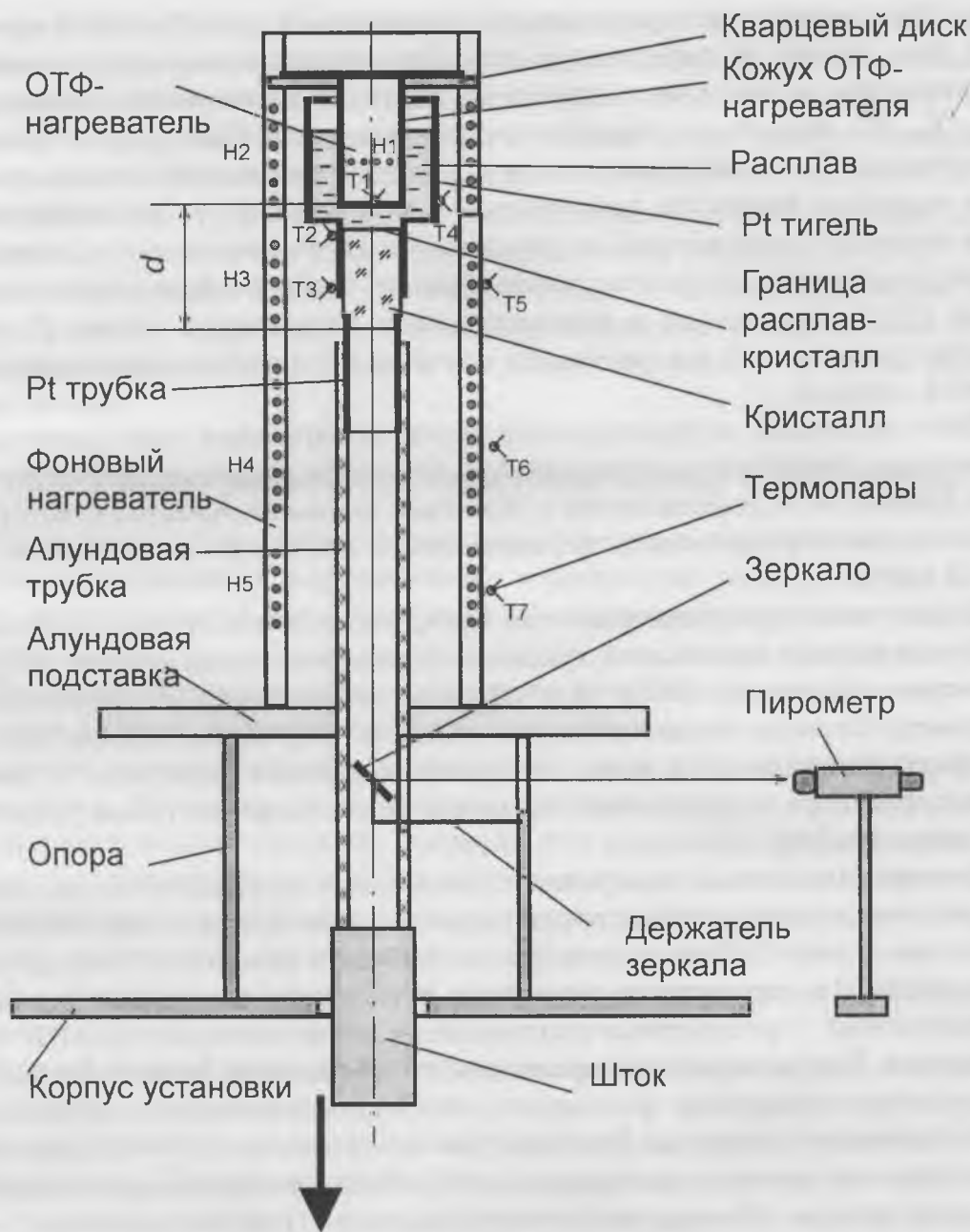


Рис. 2. Схема установки для измерения переохлаждения растущей грани ВГО.

Необходимое распределение температуры, в том числе при кристаллизации, обеспечивается с помощью автоматизированной системы, которая поддерживает температуру на датчиках 1—4 с точностью 0.1—0.2°C.

Устройство для размещения исследуемого образца и расплава представляет собой тигель и ОТФ-нагреватель, которые устанавливаются по оси печи. В верхней части тигля \varnothing 50 мм между его стенками и корпусом ОТФ-нагревателя размещается загрузка, которая плавится и служит подпиткой при кристаллизации. В нижней части тигля \varnothing 25 мм устанавливается монокристаллический образец ВГО цилиндрической формы с плоскопараллельными полированными торцами. Верхний торец образца упирается в плоское дно корпуса ОТФ-нагревателя. Нагреватель Н1 находится в нескольких миллиметрах от дна корпуса ОТФ-нагрева-

теля. Под нагревателем расположена термопара T_1 , спай которой приварен или прижат к поверхности дна. Для контроля за распределением температуры в расплаве и кристалле на тигле установлены термопары T_2 — T_4 . Все термопары платиново-родиевые марки ТПР-1378 \varnothing 0,5 мм. Термопары T_5 — T_7 используются в системе автоматизации для обеспечения заданного градиента температуры вдоль оси, а T_1 — для поддержания заданной температуры на поверхности ОТФ-нагревателя. Температура (расчетом) подбирается таким образом, чтобы слой расплава между дном ОТФ-нагревателя и монокристаллом составлял 1—3 мм. В этом случае граница расплав—кристалл почти на всем сечении кристалла является плоской.

Рост кристалла осуществляется путем вытягивания вниз растущего кристалла относительно неподвижного основного нагревателя. Вытягивание кристалла осуществляется с помощью шагового двигателя, который обеспечивает прецизионное перемещение в диапазоне скоростей от 0,4 до 10 мм/ч.

В дне тигля предусматривается отверстие для измерения величины переохлаждения межфазной границы. Оптическая схема состоит из оптического пирометра ЛОП-72 и зеркала, направляющего излучение в пирометр. Зеркало установлено под углом 45° внутри алундовой трубки на фиксированном расстоянии от границы расплав—кристалл с помощью держателя, закрепленного на опоре. Более подробно схема установки описана в [10].

Оптическая система измерения переохлаждения тарируется по излучению межфазной границы перед началом роста в отсутствие фазового перехода. В этом случае сигнал пропорционален известной температуре плавления. Для проведения тарировки в исходном положении верхний полированный торец образца упирается в плоское дно корпуса ОТФ-нагревателя. Так как кристалл прозрачен, то при нагреве ниже температуры плавления пирометр фиксирует собственное излучение поверхности дна платинового корпуса. Температура дна корпуса ОТФ-нагревателя одновременно измеряется термопарой T_1 . После расплавления загрузки и верхнего торца образца, контактировавшего с ОТФ-нагревателем, сигнал пирометра резко возрастает. Это происходит потому, что излучение от поверхности дна платинового нагревателя поглощается расплавом, и пирометр регистрирует собственное излучение поверхности раздела фаз. Так как степень черноты межфазной поверхности существенно выше степени черноты платины, то в момент плавления происходит скачкообразное изменение величины излучения, регистрируемого пирометром. Благодаря этому скачку производится точное установление соответствия сигнала пирометра (реперного сигнала) температуре плавления ВГО, равной 1050°C .

Юстировку оптической схемы проводят в два этапа. При комнатной температуре вместо тигля с образцом устанавливается лампа накаливания. Юстируется зеркало, и подбирается положение пирометра. Затем все устройство в сборке нагревают до температуры ниже температуры плавления образца ВГО, добиваясь при этом на нем необходимого градиента температуры (от 1 до $10^\circ\text{C}/\text{см}$). Контроль осуществляется по тер-

мопарам T_3 и T_4 . Так как кристалл прозрачен, то на пирометр попадает тепловое излучение с поверхности платинового корпуса ОТФ-нагревателя, температура которого одновременно измеряется термопарой T_1 . Пирометр подстраивают таким образом, чтобы в его фокусе оказалась центральная часть корпуса. Для контроля на поверхности корпуса делается метка. На эту метку визируется пирометр. В этом случае при плавлении (так как слой расплава устанавливается в пределах 1—3 мм) пирометр также оказывается сфокусированным на центральной части границы расплав—кристалл. Такой подход обеспечивает уменьшение влияния многократных отражений и сторонних излучений на регистрируемый сигнал.

4. Описание результатов испытания метода и аппаратуры

Цель этого этапа исследований заключается в определении условий точного измерения переохлаждения и определении роли факторов, которые могут привести к систематическим погрешностям результата измерения.

Наиболее важный вопрос — это проверка возможности фиксации реперного сигнала, который является сигналом, относительно которого измеряется переохлаждение, и привязки этого сигнала к температуре плавления. Методика этой проверки описана в предыдущем разделе. Экспериментальная проверка показала, что плавление верхней части образца, контактирующей с ОТФ-нагревателем, действительно фиксируется как резкое увеличение сигнала пирометра. Это увеличение соответствует увеличению фиксируемой температуры на 20°C . Величина этого скачка настолько велика, что не представляет трудностей фиксировать регистрируемый сигнал в качестве реперного сигнала.

Другой важной задачей является задача определения роли сторонних излучений, которые могут исказить результаты измерений. Роль сторонних излучений определяется схемой измерения и параметрами оптической системы. Для нашей схемы их роль уменьшается за счет того, что на приемник попадает только излучение, отраженное нижней поверхностью образца от относительно холодных элементов установки, а также диффузный компонент излучения, идущего от боковой поверхности образца и преломленный нижней поверхностью образца. Оценить роль этих излучений можно только экспериментально, так как не известна величина диффузного коэффициента отражения этих поверхностей для углов ведущих к попаданию излучения в канал пирометра. Здесь следует отметить, что важно не столько отсутствие сторонних излучений, сколько их изменение. Ведь если в процессе измерения сторонние излучения не изменяются в сравнении со случаем, когда фиксируется сигнал, соответствующий температуре плавления, то по предлагаемой схеме определения переохлаждения как разницы двух сигналов эта разница будет определяться только изменением температуры межфазной границы.

Методика исследования роли сторонних излучений состояла в сравнении сигнала пирометра с показаниями термопар на границе системы

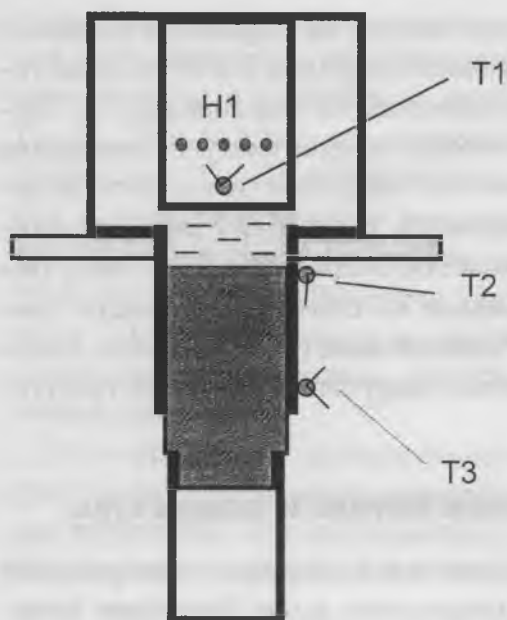


Рис. 3. Схема измерений, использованная для тестирования метода.

расплав—кристалл в точках T_1 , T_2 , T_3 (рис. 1) при трех различных режимах: плавление верхней части образца, охлаждение полностью закристаллизовавшегося образца и охлаждение образца после кристаллизации расплавленной части с введенной в расплав примесью SiO_2 . Первые два режима создавали нагревом и охлаждением образца в точках T_1 , T_2 , T_3 (рис. 3). Цилиндрический образец, верхний торец которого находился в контакте с ОТФ-нагревателем, нагревали так, чтобы образовался слой расплава толщиной 1 мм. Последний режим достигался опусканием образца вниз с постоянной скоростью и отрывом расплава от ОТФ-нагревателя. Отрыв расплава приводил к его быстрой кристаллизации. Наличие примеси

SiO_2 приводило к получению непрозрачного поликристаллического слоя. Так как образовавшийся поликристаллический слой непрозрачен, то измеренные пирометром данные представляют собой температуру на границе между монокристаллом и поликристаллом. Такой эксперимент позволяет сравнить изменение сигнала, показываемого пирометром с изменением показаний термодатчиков T_1 — T_3 в том случае, когда граница между фазами не является границей фазового перехода первого рода. Термопара T_2 (рис. 3) закреплялась на боковой поверхности платинового цилиндра на уровне межфазной границы кристалл—поликристалл. Термопара T_3 закреплялась ниже T_2 на 30 мм.

Зависимость сигнала пирометра U от времени, записанная в процессе плавления образца, а также после его полной кристаллизации в сравнении с изменением показаний термодатчиков в точках T_1 , T_2 , T_3 (рис. 3), представлена на рис. 4, а (U). Видно, что увеличение температуры по границам системы расплав—кристалл (область I) не приводит к увеличению сигнала. Такое поведение отражает тот факт, что в процессе плавления температура межфазной границы не изменяется.

При охлаждении полностью закристаллизовавшегося образца (рис. 4, а; область II) темп изменения сигнала пирометра U повторяет темп изменения показаний температуры в точке T_1 . Такая зависимость U обусловлена высокой прозрачностью закристаллизовавшегося образца. Образец не дает вклада в излучение, и пирометр фиксирует излучение только от платиновой поверхности кожуха ОТФ-нагревателя. Так как степень черноты платины мала, то абсолютная величина U существенно меньше значения, показываемого термопарой T_1 .

На рис. 4, б приведены данные по измерению температуры на границе раздела фаз (U), и в точках T_2 и T_3 при отрыве от ОТФ-нагревателя расплава, содержащего SiO_2 . Анализ динамики охлаждения образца по-

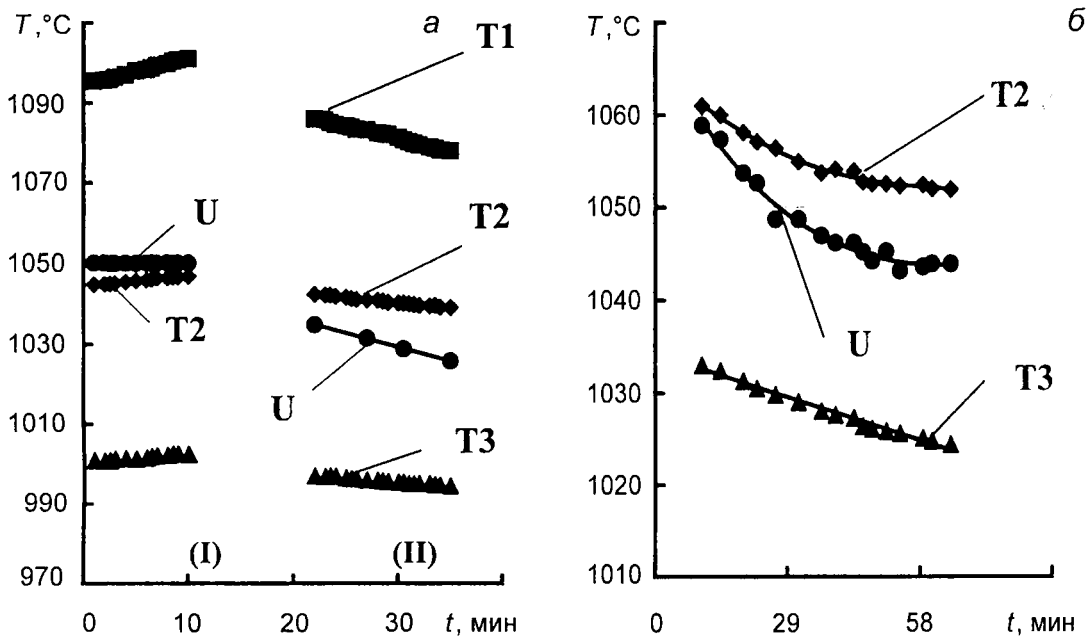


Рис. 4. Изменение температуры при нагреве (I) и охлаждении (II) образца фоновым нагревателем (а) и при охлаждении образца при его отрыве от ОТФ-нагревателя (б).

казывает, что на начальном этапе (на стадии переходного процесса) темп охлаждения центральной области (кривая U) выше, чем на периферии (T_2), что отражает процесс более интенсивного охлаждения центральной части межфазной границы за счет отвода тепла излучением. В установившемся режиме характер изменения температуры, измеряемой пирометром на границе раздела фаз между непрозрачным поликристаллическим слоем, содержащим SiO_2 , и монокристаллом ВГО (кривая T_i) соответствует изменению сигнала, показываемого термопарой в точке T_2 вблизи границы раздела фаз (рис. 3) и отличается от характера изменения температуры на удалении от фазовой границы (кривая T_3). Отличие абсолютной величины сигнала U от величины T_2 объясняется радиальным перепадом температуры, возникающим из-за большого переноса тепла излучением от межфазной границы.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что в пределах точности эксперимента сигнал, регистрируемый пирометром, фиксирует только излучение от межфазной границы.

5. Измерение зависимости переохлаждения от скорости роста

Зависимость сигнала пирометра U от времени, записанная в процессе кристаллизации ВГО с переменной скоростью вытягивания в сравнении с изменением показаний термопар в точках T_1 , T_2 , T_3 (рис. 2), представлена на рис. 5, а. В качестве объекта исследований выбран монокристалл ВГО, полученный во ВНИИСИМС традиционным методом Чохральского без предварительной кристаллизации шихты. Скорость вытягивания в нашем эксперименте менялась ступенчато: 2, 4, 6 и 8 мм/ч. На рис. 5, а приведены значения параметров, имеющие место в конце каждого периода с постоянной скоростью выращивания. На рис. 5, б показана зави-

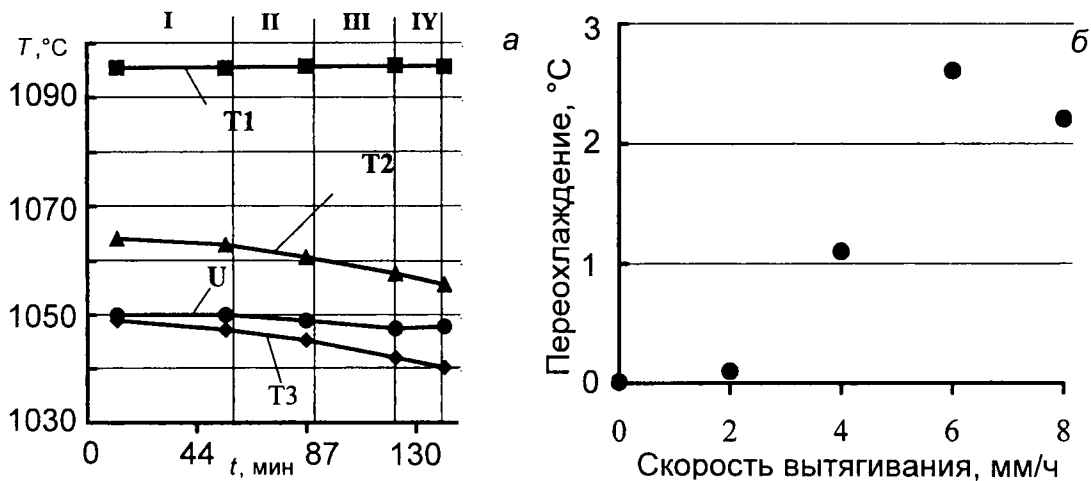


Рис. 5. Зависимость от времени сигнала пирометра U и температур в точках T_1 — T_3 (а) и переохлаждения ΔT (б) от скорости вытягивания.

Скорость вытягивания составляла 2, 4, 6 и 8 mm/ch соответственно в зонах I, II, III и IV.

симость переохлаждения ΔT от скорости вытягивания, построенная для значений параметров в эти же моменты времени. Скорость роста V рассчитывалась из данных по скорости вытягивания $v = \partial d / \partial t$, где d — суммарная высота кристалла и слоя расплава (рис. 2), и значениям температур в точках T_1 — T_4 в соответствии с уравнением: $V = \partial H / \partial t$, где H — высота выросшего кристалла. Высота кристалла H находилась из уравнения переноса тепла в одномерном приближении [8]:

$$\lambda_p \frac{T_{\text{гор}} - T_{\text{пл}}}{d - H} + \rho V J = \lambda_{\text{кр}} \frac{T_{\text{пл}} - T_{\text{хол}}}{H} + \varepsilon \sigma n^2 (T_{\text{пл}}^4 - T_{\text{хол}}^4),$$

где $T_{\text{гор}} = T_1$; $T_{\text{хол}}$ изменялось так же, как и T_3 ; λ_p и $\lambda_{\text{кр}}$ — теплопроводности расплава и кристалла; ρ — плотность; J — теплота кристаллизации; ε — приведенная степень черноты платины и границы расплав—кристалл; σ — постоянная Стефана-Больцмана; n — показатель преломления кристалла.

В отличие от [8], в приведенной выше формуле учитывается перенос тепла излучением от границы раздела фаз. Результаты расчетов приведены в таблице. Полученные результаты показывают, что, как и отмечалось в работе [11], для получения постоянной скорости роста монокристалла ВГО его нельзя вытягивать в постоянном градиенте температуры.

На рис. 6 представлена полученная нами зависимость переохлаждения от скорости роста в сравнении с данными, полученными методом охлаждения тонкого слоя расплава с заданным темпом [12]. Видно, что так же, как и для кристалла, выращенного при тройной перекристаллизации исходного сырья [12], переохлаждение нелинейно зависит от

Таблица
Расчет реальной скорости роста грани по данным о скорости вытягивания кристалла и теплофизическим свойствам кристалла и расплава ВГО [7]

Скорость вытягивания кристалла, mm/ch	Скорость роста грани, mm/ch
2	2.25
4	3.5
6	5.8
8	8.6

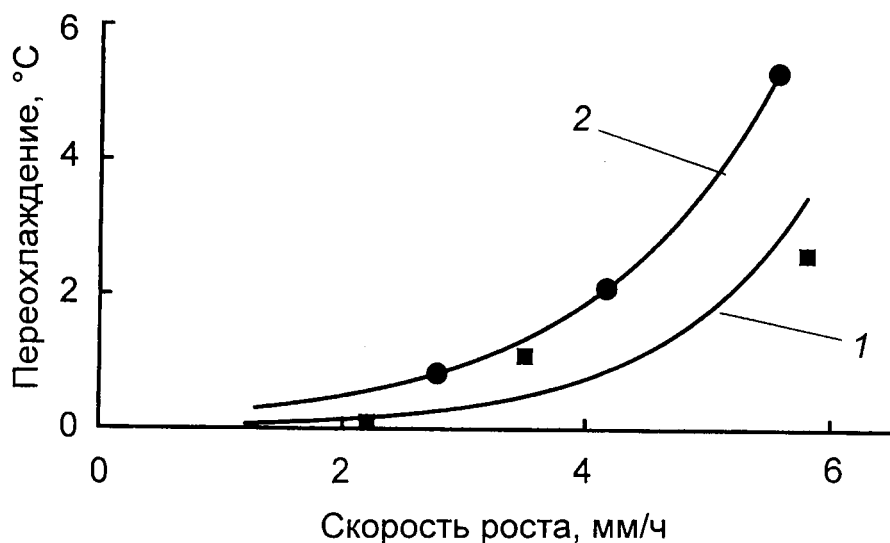


Рис. 6. Зависимость переохлаждения от скорости роста, найденная в настоящей работе (1), в сравнении с данными [12], полученными методом охлаждения тонкого слоя расплава с заданным темпом (2).

скорости роста. Однако для однократной перекристаллизации величина переохлаждения существенно меньше, чем при тройной перекристаллизации исходного материала, что объясняется повышенным содержанием примеси в этом случае.

6. Заключение

Полученные результаты говорят о том, что предложенный метод измерения, созданная установка и разработанная нами методика исследований позволяют провести исследования переохлаждения растущей по послойному механизму роста межфазной границы. Впервые при росте монокристалла из расплава получены прямые экспериментальные данные о величине переохлаждения межфазной поверхности и ее зависимости от скорости роста. Исследования показали, что в процессе роста имеет место существенное переохлаждение, которое нелинейно растет при возрастании скорости роста. Отмечается зависимость переохлаждения от примесного состава. Полученные данные позволяют утверждать, что предлагаемые метод и установка дадут возможность определить влияние условий роста, концентрации примеси и кристаллографического направления на величину переохлаждения грани.

Исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-03-32980).

Список литературы

1. Ковалева Н. С., Письменный В. А. Влияние эффекта гранного роста на вхождение ионов Yb в алюмоиттриевый гранат // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1997. Т. 13. С. 1811.
2. Bunkin A. Yu., Nishnrvitch M. B. Interaction of fluid flow under a rotating crystal with the growing surface // J. Crystal Growth. 1995. V. 156. P. 454—458.

3. Vasiliev V. Ya., Akhmetshin R. R., Borovlev B. N. et al. BGO crystals grown by a low thermal gradient Czochralski Technique // Nuclear Inst. and Methods. A. 1996. V. 379A. P. 533—535.
4. Чернов А. А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980.
5. Рашкович Л. Н., Мкртчян А. А., Чернов А. А. // Кристаллография. 1985. Т. 30, № 2. С. 380.
6. Sixov B., Rouzavd A., Favier J. J. // J. Crystal Growth. 1994. V. 137. P. 606—609.
7. Golyshev V. D., Gonik M. A. Apparatuses and methods of the thermophysical properties of semitransparent media // High Temp.—High Pres. 1994. V. 26. PP. 595—603.
8. Golyshev V. D., Gonik M. A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plain interface under exact determined thermal conditions // Cryst. Prop. Preparations. Trans. Tech. Publications. Switzerland. 1991. V. 36—38. 623—630.
9. Golyshev V. D., Gonik M. A. Terrestrial experimental researches of new methods features of large single-crystal growth // Proc. of the microgravity science and applications sessions. Inter. Aerospace congress. Moscow. 16—17.08.1994. P. 167—171.
10. Гольшев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б. Метод и установка для определения *in situ* переохлаждения межфазной границы при росте монокристаллов из расплава // Приборы и техника эксперимента. 1998. № 5. С. 153—157.
11. Golyshev V. D., Gonik M. A., Tsvetovsky V. B. et al. Effect of heat transfer feature in the melt-crystal system on $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystallization regime // 12th int. conf. on crystal growth. Abstracts. 26—31.07.1998. Jerusalem. P. 142.
12. Гольшев В. Д., Гоник М. А., Цветовский В. Б. и др. Испытание метода *in situ* измерения переохлаждения грани при выращивании монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Изв. РАН. Сер. Неорг. материалы. 1999. № 5 (в печати).

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТВЕРДОСТИ ВЕЩЕСТВ С ИХ СТРОЕНИЕМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В. А. Муханов

Установлена хорошая корреляционная зависимость между удельной свободной энергией Гиббса атомизации вещества и его экспериментально определяемыми характеристиками: твердостью, объемной сжимаемостью, коэффициентом линейного термического расширения.

Твердость — способность материала в условиях испытания оказывать сопротивление при контактных воздействиях упругому и пластическому деформированию или хрупкому разрушению. Мерой твердости служит количественная характеристика, получаемая в результате испытания [1].

Вопросам твердости минералов и созданию кристаллохимической теории твердости посвятил свою монографию «Твердость минералов» А. С. Поваренных [2]. Твердость минералов изодесмического типа рассчитывается по формуле

$$H_M = \alpha K \frac{W_K W_A}{d^2} \beta \gamma, \quad (1)$$

где H_M — твердость (по Моосу) изодесмических минералов, главным образом бинарного состава (AK); α — коэффициент пропорциональности, учитывающий силы отталкивания ($1 \leq \alpha \leq 13.6$); K — коэффициент прочности связей ($1 \leq K \leq 3$); W_K, W_A — эффективные валентности атомов; d — межатомные расстояния, в Å; β — коэффициент ослабления прочности связи за счет не участвующих в этой связи валентных электронов ($\beta \leq 1$); γ — коэффициент плотности упаковки, отражающий объемное влияние координационного числа электроположительного атома в структуре минерала ($0.65 \leq \gamma \leq 1.42$).

Согласно [2], твердость в абсолютной шкале H_{abc} (в кг/мм²) связана с твердостью по Моосу H_M , как $H_{abc} \approx 2.915 H_M^3$, причем твердость алмаза в исправленной шкале Мооса равна 15.1.

Твердость металлов по Моосу может быть определена [2] аналогично (1):

$$H_M = \alpha \frac{W^2}{d^2} \beta \gamma, \quad (2)$$

где W — координационное число атома металла.

Однако наблюдаются значительные расхождения между рассчитанными по (2) и экспериментальными значениями твердости для металлов. Частые расхождения расчетных и экспериментальных данных для минералов преодолеваются введением дополнительных коэффициентов в формулу (1) или дополнительных правил определения ранее введенных в формулу (1) многочисленных коэффициентов.

В работе [3] описана взаимосвязь между твердостью вещества H_{abc} (в Н/м² или ГПа) и энергией связи E в виде

$$H_{abc} \sim E^2. \quad (3)$$

Однако у этого правила есть очень много исключений.

Мы попытались установить более глубокую взаимосвязь между свойствами веществ.

Целью настоящей работы является попытка установления количественной взаимосвязи между твердостью, сжимаемостью, термическим расширением веществ и их некоторыми термодинамическими характеристиками.

Прежде всего рассмотрим взаимосвязь твердости и свойств материала.

Мы предположим, что твердость вещества — это удельная свободная энергия Гиббса атомизации, помноженная на два поправочных коэффициента, учитывающих пластичность вещества и полярность связей, и деленная на половину максимального координационного числа атомов вещества.

Формула определения твердости (H) для изодесмических [2] кристаллов (тех, в которых прочность связей между атомами одинакова или близка во всех направлениях) при комнатной температуре может быть записана так:

$$H = \frac{1.019 \cdot \Delta G_{am}}{V \cdot \frac{N}{2}} \cdot A \cdot B, \quad (4)$$

где H — твердость вещества (микротвердость), ГПа; 1.019 — поправочный коэффициент; ΔG_{am} — свободная энергия атомизации, кДж/моль; V — мольный (атомный) объем, м³; N — координационное число (в случае сложных соединений — максимальное координационное число); A — коэффициент относительной (по сравнению с алмазом) пластичности; B — коэффициент, учитывающий облегчение разрыва кристалла благодаря полярности связей. Как правило, в месте разлома кристаллов новые поверхности заряжены, и следовательно, увеличение полярности облегчает разрушение.

$$A = \left[\frac{2\Delta G_{am}}{V \cdot N \cdot 98.14} \right]^{0.00715} \left[\frac{V \cdot N \cdot 98.14}{2\Delta G_{am}} \right]^{1.935},$$

где 98.14 ГПа = $\frac{\Delta G_{am. алмаза}}{2V_{алмаза}}$; 0.00715 и 1.935 — подобранные коэффициенты.

Коэффициент A определили фактически как функцию от удельной энергии атомизации по трем базисным значениям экспериментальной твердости $H_{эксн}$ (алмаз, кремний, германий) в виде $x^{K(1/\alpha)^{\alpha}}$, где x равно отношению удельной энергии $\left(\frac{\Delta G_{am}}{2V}\right)$ кремния (или германия) к соответствующему значению алмаза (98.14 ГПа).

$$B = \left(\frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^2,$$

где α_1, α_2 — электроотрицательность элементов по Полингу, $\alpha_2 > \alpha_1$ [4]. Для простых веществ $B = 1$.

Для расчета коэффициента B в случае сложных катионов и анионов определяется средняя электроотрицательность атома в ионе, например в случае CaCO_3 электроотрицательность кальция по Полингу $\alpha_{\text{Ca}} = 1.00$, электроотрицательность кислорода $\alpha_{\text{O}} = 3.44$, углерода $\alpha_{\text{C}} = 2.55$, координационное число кальция 12, определяющими твердость являются связи $\text{Ca}-\text{O}$, но электроотрицательность кислорода снижена за счет углерода, поэтому необходимо найти среднюю атомную электроотрицательность иона CO_3^{2-} :

$$\alpha_{\text{CO}_3} = \frac{3 \cdot 3.44 + 2.55}{4} = 3.2175;$$

$$B = \left(\frac{2\alpha_{\text{Ca}}}{\alpha_{\text{CO}_3} + \alpha_{\text{Ca}}} \right)^2 = \left(\frac{2 \cdot 1}{3.2175 + 1} \right)^2 = 0.2249$$

(см. табл. 1).

В случае ортоклаза KAlSi_3O_8 , хотя координационное число калия и выше, чем у алюминия, но ионы калия как бы вкраплены в большую алюмосиликатную решетку и поэтому определяющими твердость здесь будут связи $\text{Al}-\text{O}$ (координационное число алюминия, как и у кремния, 4, но связь $\text{Al}-\text{O}$ более полярная). Электроотрицательность алюминия $\alpha_{\text{Al}} = 1.61$, средняя электроотрицательность иона $[\text{KSi}_3\text{O}_8]^{3-}$:

$$\alpha_{[\text{KSi}_3\text{O}_8]} = \frac{0.82 + 3 \cdot 1.90 + 8 \cdot 3.44}{12} = 2.837;$$

$$B = \left(\frac{2 \cdot 1.61}{2.837 + 1.61} \right)^2 = 0.5243.$$

Формула (4) дает хорошее соответствие для однородных изометричных (анизодесмических [2]) кристаллических тугоплавких веществ между расчетным значением твердости и экспериментальными значениями из [3]. Результаты представлены в табл. 1.

Зная атомные радиусы элементов, можно рассчитать твердость еще не полученных в макрообъеме атомных структур, например C_3N_4 (со структурой Si_3N_4), CO_2 (со структурой $\alpha\text{-SiO}_2$), BC_3 со структурой алмаза. По данным [5], плотность C_3N_4 2.595 г/см³, мольный объем 35.45 см³. Мольный объем CO_2 со структурой кварца равен, исходя из предположения, что $d(\text{C}-\text{O}) = 1.525 \text{ \AA}$, 19.22 см³. Мольный объем BC_3 со структурой алмаза (при средней длине $\text{C}-\text{C}$ и $\text{B}-\text{C}$ -связей 1.56 \AA) равен 14.09 см³ (см. табл. 1).

Некоторое различие расчетных и экспериментальных данных объясняется как некоторыми неточностями и различием методик определения, так и особенностями материалов: низкое значение эксперименталь-

Таблица 1

Расчетные и экспериментальные данные по микротвердости

Вещество	$-\Delta G_{\text{образ}},$ кДж [9,14,16]	$-\Delta G_{\text{ат}},$ кДж [4, 9, 14, 16]	$V_s,$ см ³	N	$\frac{2\Delta G_{\text{ат}}}{NV}$	A	α_D [4]	α_C [4]	$B = \left(\frac{2\alpha_C}{\alpha_C + \alpha_D} \right)^2$	$H,$ ГПа расчет по (4)	$H,$ ГПа эксперимент по Виккерсу [3]
Алмаз	0	671.257	3.42	4	98.14	1	2.55	2.55	1	100.00	100.00
Кремний	0	411.3	12.06	4	17.05	0.6895	1.90	1.90	1	12.00	12.00
Германий	0	335.9	13.64	4	12.313	0.4388	2.01	2.01	1	5.40	5.40
Серое олово	0	267.3	20.65	4	6.4734	0.0237	1.96	1.96	1	0.156	0.152 [15]
SiC	63.7	1146.257	12.45	4	46.03	0.9768	2.55	1.90	0.729	33.4	32
B ₄ C	62	2808.45	21.92	4	64.04	0.9975	2.55	2.04	0.7903	51.44	45.0
BN _{куб}	240.3	1214.66	7.112	4	85.35	0.9997	3.04	2.04	0.6448	56.06	60.0
TiC	250.7	1362.6	12.177	6	34.53	0.9452	2.55	1.54	0.567	18.86	21.6
Si ₃ N ₄	647.7	3693	40.78	4	45.40	0.9758	3.04	1.90	0.5917	26.71	30.0
BeO	588.0	1100.33	8.309	4	66.21	0.998	3.44	1.57	0.3927	26.44	13.0
TiN	294.4	1175.03	11.40	6	34.36	0.9444	3.04	1.54	0.4522	14.95	20.5
Al ₂ O ₃	1582.0	2848.593	25.47	6	36.879	0.9546	3.44	1.61	0.405	14.53	20.0
Кварц	856.7	1731.462	22.66	4	38.205	0.9590	3.44	1.90	0.5064	18.91	15.0
Козцит	856.7*	1731.462*	20.646	4	41.932	0.9690	3.44	1.90	0.5064	20.58	20.0
Стишовит	856.7*	1731.462*	14.103	6	40.92	0.9666	3.44	1.90	0.5064	20.03	20.8, 31—35 [6]**
WC	39.5	1517.857	12.475	6	40.558	0.9680	2.55	2.36	0.9241	36.97	21.6, 24[6]**
LiF	584.1	772.672	9.845	6	26.161	0.8851	3.98	0.98	0.1562	3.62	1.5
Фтортопаз Al ₂ SiO ₄ F ₂	2865.25	4898.694	51.541	6	31.681	0.9305	3.44(O) 1.90(Si)	1.61	0.4173	12.54	6.90—14.2 [14]
Ортоклаз KAlSi ₃ O ₈	3732.96	7166.0	109.7	4	16.484	0.6685	3.98(F) 0.82(K)	1.61	0.5242	5.88	4.90—8.0 [14]
Фторапатит Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	6430.2	10829.13	160.45	8	16.872	0.6839	2.19(P)	1.0	0.2225	2.62	3.60—5.36 [14]
Флюорит CaF ₂	1161.9	1430.02	24.553	8	14.56	0.5784	3.98	1.0	0.1613	1.373	1.63—1.89 [14]
Кальцит CaCO ₃	1128.8	2639.55	36.934	12	11.911	0.4096	3.44(O) 2.55(C)	1.0	0.2249	1.10	1.09—1.35 [14]
C ₃ N ₄	60*	3896.01	35.45	4	54.95	0.9873	3.04	2.55	0.8393	41.90	45—55 [6]**
BC ₃	62*	2594.57	14.09	4	92.071	0.9999	2.55	2.04	0.7903	74.4	—
CO ₂ (α-SiO ₂)	394.38*	1529.1	19.22	4	39.78	0.955	3.44	2.55	0.725	27.54	—

Примечания: ΔG — расчет для соединения C_mD_n; *оценка; **твердость по Кнупу.

ной твердости ВеО объясняется некоторой «пережатостью» ионов кислорода, а заниженное значение твердости для карбида вольфрама объясняется его заметной пластичностью. Для анизотропных (в частности слоистых) кристаллов твердость определяется энергией взаимодействия в наиболее «слабом» направлении.

Следует отметить, что твердость алмаза может быть увеличена примерно в $\sqrt{3}$ раз, до 170 ГПа, за счет увеличения трещиностойкости с помощью дефектов типа B_1 — азотные сегрегации размером 200—3000 Å, а также А-центров [7]. За счет дефектов может, по-видимому, повышаться твердость до $\sqrt{3}$ раз и у других хрупких тугоплавких веществ, особенно полученных при сверхвысоких давлениях твердофазовым превращением, а сверхтвердый фуллерит с твердостью до 150 ГПа, полученный В. Д. Бланком с сотрудниками [8], является, по-видимому, искаженной алмазной структурой, упрочненной дефектами и термически неустойчивой: сверхтвердый фуллерит разрушается при 700°C.

Формула (4) удовлетворительно описывает экспериментальные данные по твердости хрупких веществ с $H \geq 1$ ГПа, для более мягких или пластичных материалов используется другой подход.

Для металлов и сравнительно легкоплавких веществ твердость при 298 К может быть определена как

$$H = \frac{\int_{298\text{K}}^{T_m} C_p(T) dT}{NV}, \quad (5)$$

N — координационное число атома в металле; $\int_{298}^{T_m} C_p(T) dT$ — теплота, необходимая для нагрева одного моля вещества от температуры измерения

$T_0 = 298$ К до температуры плавления T_m ; C_p — мольная теплоемкость, значения $C_p(T)$ в виде ряда взяты из [9, 10].

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Совпадение расчетных и экспериментальных значений твердости вполне удовлетворительное, сравнительно небольшие расхождения объясняются, по-видимому, с одной стороны, некоторой неточностью расчета количества тепла, необходимого для нагрева вещества до температуры плавления, с другой стороны, использованием металлов с наклепом, дефектами и химическими изменениями поверхности, например, образованием на поверхности более твердых, чем сам металл, оксидов, нитридов, карбидов и т. д.

Кроме того, за счет термомеханической обработки твердость металлов может быть увеличена до 3.5 ($\sim 2\sqrt{3}$) раз, по данным [11—13].

Для металлов в непластичном состоянии твердость примерно вдвое больше, чем в пластичном [11—13], т. е. в формуле (5) необходимо делить на $(N/2)$ вместо N при расчете твердости металлов при температуре ниже точки перехода их в пластическое состояние.

Микротвердость металлов и галогенидов при 298 К

Металл	Коорд. число	$H_{расч}$, ГПа (5)	$H_{эксп}$, ГПа [3]
Золото	12	0.236	0.216
Алюминий	12	0.149	0.167
Серебро	12	0.236	0.251
Медь	12	0.319	0.343
Палладий	12	0.432	0.460
Платина	12	0.502	0.549
Железо	12	0.800	0.608
Никель	12	0.600	0.639
Ванадий	8	0.680	0.630
Тантал	8	0.869	0.873
Кобальт	12	0.680	1.043
Молибден	8	1.15	1.53
Титан	12	0.423	0.970
Бериллий	12	0.612	1.670
Вольфрам	8	1.883	3.430
Иридий	12	0.764	1.760
NaCl	6	0.275	0.195
LiF	6	0.775	1.500
Калий	8	0.004	0.004

$H_{эксп}$, возможно, завышено за счет содержания в поверхностном слое твердых оксидов и нитридов и дисперсного упрочнения. Кроме того, эти металлы непластичны при комнатной температуре, и в формуле (5) необходимо вместо N использовать $N/2$.

Расчетные значения твердости, приведенные в табл. 2, относятся к совершенно недеформированным мягким (отожженным) образцам (без следов наклепа).

С помощью вышеизложенных представлений можно оценить твердость сталей с содержанием углерода менее 1 вес. % (твердые растворы углерода в железе). Как известно, координационное число углерода в растворе железа 6; эффективная твердость углерода в железе будет по формуле (4): $H_{эфф} = 65$ ГПа, твердость железа 0.608 ГПа [3].

Возьмем сталь 70, в ней 0.7 вес. % углерода, в 100 г стали $0.7/3.51 = 0.2$ (см³) углерода с плотностью алмаза и $9.3/7.874 = 12.61$ (см³) железа; объемная доля углерода $0.2/12.81 = 0.01561$.

$$H_{общ} = X_{Fe} \bar{H}_{Fe} + X_C \bar{H}_C = 0.9838 \cdot 0.608 + 0.01561 \cdot 65 = 1.613 \text{ ГПа.}$$

После закалки сталей твердость обычно увеличивается в $\sqrt{3}$ [11—13].

$H_{зак} = H_{общ} \cdot \sqrt{3} = 2.79$ ГПа, а экспериментальное значение $H_{экс} = 2.69$ ГПа [12].

Таким образом, формулы (4) и (5) удовлетворительно связывают твердость веществ с их термодинамическими параметрами и позволяют проводить оценки твердости еще не полученных в макрообъеме материалов. С помощью формул (4) и (5) может быть хорошо описана и эксперимен-

тально определенная температурная зависимость твердости путем введения в эти формулы зависимостей $\Delta G_{am}(T)$ и $V(T)$.

Путем математической обработки экспериментальных данных из [12] была установлена хорошая корреляция между экспериментальной сжимаемостью вещества $b_{эксп} = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ и расчетной величиной $b_{расч} = \frac{V}{3\Delta G_{am}}$,

где V — объем 1 моля вещества; ΔG_{am} — свободная энергия атомизации веществ, для сложных веществ расчетную сжимаемость необходимо разделить на $f = \frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$ — степень ковалентной химической связи, где

α_1, α_2 — электроотрицательность элемента по Полингу.

Значительное отклонение расчетных значений от экспериментальных происходит в случае веществ с анизотропной решеткой (экспериментальное значение значительно больше расчетного). В случае легких щелочных, щелочно-земельных и ряда редкоземельных металлов экспериментальная сжимаемость больше расчетной из-за малого эффективного заряда ионов металла (см табл. 3).

Отклонения коэффициента $L = b_{эксп}/b_{расч}$ от 1 в сторону уменьшения для переходных металлов 5-го и 6-го периодов периодической системы обусловлено, по-видимому, повышенным отталкиванием ионов металлов из-за увеличенного эффективного заряда ядра. Этот эффект в более рыхлых решетках проявляется гораздо меньше: сравни металлы Vb группы объемноцентрированной кубической решеткой (координационное число 8) с другими переходными металлами, обладающими плотнейшей упаковкой. По-видимому, помимо зависимости сжимаемости от $V/(3\Delta G_{am})$ имеются и более глубокие взаимосвязи между сжимаемостью и номерами групп и периодов периодической системы, координационными числами металлов и типами кристаллических решеток.

В целом расчетные значения хорошо совпадают ($\pm 20\%$, а чаще $\pm 10\%$) с экспериментальными для большинства элементов в случае введения при расчете сжимаемости для элементов 5-го и 6-го периодов VIIб, VIIIб и Ib групп и p -элементов 6-го периода и их соединений поправочного коэффициента $g = 0.625$, учитывающего их повышенный эффективный заряд атома. Сжимаемости цинка, кадмия и особенно рути гораздо меньше расчетных значений, по-видимому, вследствие особенностей электронной конфигурации этих элементов $(n-1)dh^0s^2$.

Таким образом, сжимаемость многих веществ можно рассчитать по формуле:

$$b_{расч} = g \frac{V}{3\Delta G_{am} \cdot f} \quad (6)$$

При введении в формулу (6) зависимости $V(T)$ и $\Delta G_{am}(T)$ получается хорошее соответствие между $b_{расч}(T)$ и $b_{эксп}(T)$ [12].

Из многих экспериментально определяемых параметров широко используется в практике линейный коэффициент термического расширения α , который также определяется энергией связи в материале. В общем виде, по данным [12], можно записать

Объемные сжимаемости b разных веществ

Вещество	$\Delta G_{ат},$ кДж [4, 9]	$V_3,$ см ³	$b_{расч} = V/3\Delta G_{ат}$ $\cdot 10^{12},$ Па	$b_{экср} \cdot 10^{12},$ Па [4, 12]	$L = b_{экср}/b_{расч}$
Алмаз	671.257	3.42	1.7	1.8	1.059
Кремний	411	12.06	9.78	10.211	1.044
Германий	335.9	13.64	13.42	12.93	0.969
Олово	267.3	16.24	90.25	18.155	0.896
Алюминий	285.7	10.00	11.67	12.67	1.086
Кальций	144.3	25.86	59.74	54.757	0.917
Стронций	130.9	34.50	87.85	84.756	0.965
Барий	146	38.21	87.22	105.69	1.212
Литий	126.66	13.0	34.9	80.037	2.29
Натрий	76.67	23.68	102.95	162.4	1.577
Калий	60.59	45.36	249.55	297.13	1.191
Рубидий	53.06	55.79	350.48	369.76	1.055
Цезий	49.14	70.96	481.53	500.0	1.0384
Титан	425.1	10.55	8.272	9.158	0.903
Скандий	336.03	15.04	14.92	15.21	1.019
Цинк	95.15	9.17	32.12	16.271	0.507
Кадмий	77.41	13.0	55.99	21.14	0.378
Ртуть (-40°C)	35.0	13.581	155.14	37.0	0.286
Медь	298.58	7.09	7.976	6.621	0.8364
Серебро	245.65	10.27	13.94	9.031	0.648
Золото	326.63	10.19	10.41	6.01	0.577
Никель	384	6.59	5.72	5.5475	0.970
Палладий	339.7	8.85	3.68	5.34	0.615
Платина	520.5	9.10	5.83	3.59	0.616
Кобальт	380.3	6.62	5.80	6.02	1.038
Родий	510.8	8.29	5.41	3.67	0.678
Иридий	617.9	8.57	4.62	2.82	0.610
Железо	370.9	7.09	6.376	5.84	0.917
Рутений	595.8	8.14	4.554	3.11	0.683
Осмий	745.0	8.43	3.772	2.314	0.613
Ванадий	454.3	8.34	6.12	7.011	1.146
Ниобий	681.1	10.84	5.31	6.778	1.276
Тантал	739.3	10.87	4.9	4.953	1.011
Фосфор*	278.25	11.515	13.79	55.6	4.03
Мышьяк*	261.0	12.95	16.53	31.6	1.91
Сурьма	222.1	18.2	27.32	23.535	0.86
Висмут	168.2	21.44	42.49	32.286	0.76
Иод*	70.25	25.74	122.14	114.89	0.94
Карбид кремния $f = 0.854$	1146.257	12.45	424	4.26	1.005
$\text{BN}_{\text{куб}} f = 0.803$	1214.66	7.112	2.43	2.5	1.03
$\text{WC} f = 0.9615$	1527.857	12.475	2.85	1.58—1.73	0.554—0.607
SiO_2 (стишовит) $f = 0.712$	1731.462	14.103	3.815	3.33	0.873
$\text{BeO} f = 0.6267$	1100.33	8.309	4.02	4.13	1.027
$\text{Al}_2\text{O}_3 f = 0.6364$	2848.6	25.47	4.683	3.92	0.838
$\text{NaCl} f = 0.395$	566.351	26.993	22.33	42.73	1.914
$\text{LiF} f = 0.371$	772.67	9.815	10.75	15.491	1.441

* строение вещества анизотропно.

$$a_{расч} = \frac{C_p f}{Z \Delta G_{ат.}}, \quad (7)$$

где $\Delta G_{ат.}$ — свободная энергия атомизации вещества; C_p — удельная теплоемкость вещества, кДж/град·моль; $f = \frac{2\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$ (см. выше); $Z \geq 4$ для молекулярных кристаллов; $Z = 4-6$ для ионных кристаллов; $Z = 5-8$ для большинства металлов; $Z = 9-14$ для веществ с прочной ковалентной связью (см. табл. 4).

Следует отметить, что для любого материала при расчетном значении $Z_{расч}$ (например при 298 К) наблюдается очень хорошее соответствие (отклонения $\pm 1-2\%$) между расчетными и экспериментальными зависимостями $a_{расч}$ и $a_{эксн}(T)$.

Таблица 4
Экспериментальный температурный коэффициент линейного расширения

в сравнении с величиной $\frac{C_p f}{\Delta G_{ат.}}$

Вещество	C_p , Дж/(моль·град) [4, 12]	$\Delta G_{ат.}$, кДж [4, 9]	$\frac{C_p}{\Delta G_{ат.}} \cdot 10^6$, К ⁻¹	$a_{эксн} \cdot 10^6$, К ⁻¹ [4, 12]	$Z = \frac{C_p}{\Delta G_{ат.} a_{эксн}}$
Алмаз	6.113	671.257	9.107	1.05	8.673
BN _{куб} $f = 0.803$	15.97	1214.66	16.37	1.15	14.23
Кремний	20.00	411.3	48.626	4.2	11.57
Германий	23.347	335.3	69.63	5.57	12.5
Кальций	25.31	144.3	175.392	22.0	7.972
Калий	29.58	60.59	488.20	83	5.882
Титан	25.02	425.1	58.86	8.35	7.05
Медь	24.435	298.58	81.537	16.5	4.96
Золото	25.418	326.3	77.898	14.16	5.501
Никель	26.07	384.5	67.80	13.3	5.098
Кобальт	24.81	380.3	65.24	13.36	4.883
Железо	25.10	370.7	67.71	12.3	5.505
Марганец	26.32	238.5	110.36	22.0	5.02
Рений	25.48	724.6	35.16	6.63	5.30
Ванадий	24.89	454.43	54.77	8.3	6.60
Цинк	25.40	95.145	266.96	25.0	10.68
Ртуть	27.983	31.82	879.42	18.1	4.86
Фосфор	23.84	278.25	85.68	124.5	0.688
Сера	22.64	238.25	95.03	74.33	1.278
Селен	25.363	187.03	135.61	36.9	3.675
NaCl $f = 0.371$	49.71	566.31	236.60	39.6	5.975
LiF $f = 0.395$	42.1	772.67	137.94	33.7	4.093
Al ₂ O ₃ $f = 0.6364$	79.04	2848.593	43.6	7.8	5.59
SiC $f = 0.854$	26.86	1146.257	27.44	2.8	9.80
Si ₃ N ₄ $f = 0.769$	99.87	3693	35.17	2.7	13.02

В формулах (4), (6), (7) вместо свободной энергии Гиббса атомизации $\Delta G_{ам}$ можно использовать другие энергетические характеристики, например энергию атомизации $\Delta U_{ам}$ или энтальпию атомизации $\Delta H_{ам}$, или свободную энергию Гельмгольца атомизации $\Delta F_{ам}$, при этом расчетные значения изменятся не более чем на 5—10 %.

Таким образом, оказалось, что ряд свойств материалов (твердость, сжимаемость, термическое расширение) связан довольно простыми зависимостями с термодинамическими параметрами: свободной энергией атомизации вещества и теплоемкостью. Это может быть использовано в научной и практической работе.

Список литературы

1. Поляков В. П., Ножкина А. В., Чириков Н. В. Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: Металлургия, 1990. 327 с.
2. Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 304 с.
3. Синтетические сверхтвердые материалы. В 3-х тт. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. Киев: Наукова Думка, 1986. 280 с.
4. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
5. Chen Y., Guo L., Chen F., Wang E. G. Synthesis and characterization of C_3N_4 crystalline films on silicon // J. Phys. Condens. Matter. 1996. № 45. P. L 685—L 690.
6. Haines J., Leger J. M. The search for superhard materials: a new approach // Сверхтвердые материалы. 1998. № 2. С. 3—10.
7. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 221 с.
8. Blank V. D., Buga S. G., Serebryanaya N. R. et al. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from C_{60} by high pressure-high temperature treatment // Appl. Phys. A. 1997. V. 64. P. 247—250.
9. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1997. 370 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
11. Сорокин В. Г., Волосникова А. В., Вяткин С. А. и др. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
12. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1932 с.
13. Механические и технологические свойства металлов. М.: Металлургия, 1987. 208 с.
14. Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. М.: Металлургия, 1994. 318 с.
15. Химическая энциклопедия. В 5-ти тт. Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 639 с.
16. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л.: Недра, 1974. 184 с.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ

Ю. А. Детчнев, Б. И. Заднепровский

Разработана универсальная ячейка, позволяющая проводить без перестановок образца измерения электро- и фотопроводимости, термо-э.д.с., концентрации и подвижности носителей заряда в вакууме до 1.3 Па, на воздухе и в инертных газах при атмосферном и повышенном до $3 \cdot 10^5$ Па давлении, при температурах 100—770 К, на частотах до 1 МГц, в магнитных полях до $6 \cdot 10^5$ А/м и оптических воздействиях в диапазоне 200—1000 нм. Приведены результаты измерений в ячейке ряда характеристик синтетических алмазов.

В практике изучения электрофизических свойств материалов находят применение ячейки, позволяющие проводить измерения в различных газовых средах, широком интервале температур, в магнитных полях, при оптических воздействиях и др. [1, 2]. При комплексных исследованиях с использованием таких ячеек, специализированных на определенные физико-химические условия, возникает необходимость перестановок образца, в результате чего неконтролируемо изменяются контактные сопротивления между зондами и образцом, значения паразитных емкостей, термо-э.д.с. и т. д. Нестабильность указанных параметров и, следовательно, возникновение обусловленных ими погрешностей измерений определяет низкую сопоставимость результатов серии измерений в различных ячейках. Влияние этих факторов практически отсутствует в случае применения универсальных ячеек, обеспечивающих возможность измерений или последовательно в различных условиях, или при их комплексном воздействии на образец без перемещений последнего.

Во ВНИИСИМС была разработана и используется универсальная ячейка для изучения электро- и фотопроводимости, термо-э.д.с., концентрации и подвижности носителей заряда в кристаллических полупроводниковых материалах (рис. 1). Ячейка позволяет исследовать образцы на воздухе, в вакууме до 1.3 Па, в инертных газах, в том числе и при повышенном до $3 \cdot 10^5$ Па давлении, при температурах от 100 до 770 К, в интервале рабочих частот 0—1 МГц, в магнитных полях до $6 \cdot 10^5$ А/м и воздействии светового излучения в диапазоне 200—1000 нм. Размеры исследуемых образцов составляют 0.5—5.0 мм, пределы измеряемых электросопротивлений 10^{-1} — $5 \cdot 10^{12}$ Ом при сопротивлении изоляции электровводов не менее 10^{13} Ом во всем интервале рабочих температур.

Несущим элементом конструкции ячейки служит корпус 2 (рис. 1), по торцам которого располагаются на резьбе два съемных фланца 1, фиксирующих через уплотнительные вакуумные прокладки 10 окна 6 из монокристаллического кварца. В боковой поверхности корпуса находятся двенадцать каналов, в двух из которых диаметрально противоположно расположены держатели образца, через остальные введены десять электродов 4. На торцах электродов имеются винтовые зажимы для за-

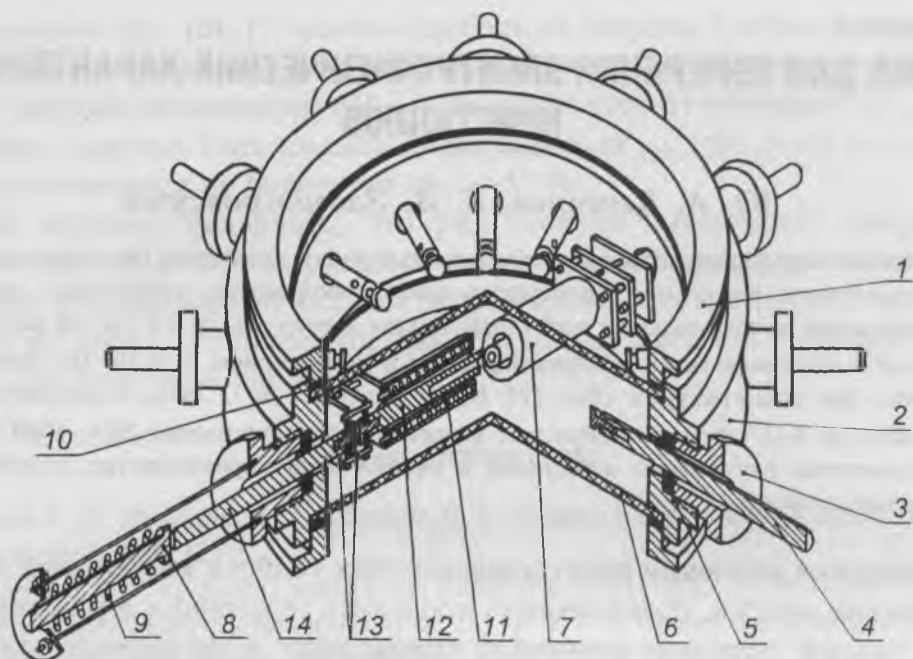


Рис. 1. Ячейка для измерения электрофизических характеристик кристаллов.

крепления вводов нагревателей, термоэлектродов датчиков температуры и т. п. Один из электродов выполнен полым, что позволяет производить через него откачку или подачу газа в ячейку.

Держатели и электроды закреплены в каналах с использованием втулок 3 и уплотнительных, электроизолирующих колец 5. Корпус ячейки, съемные фланцы, электроды, держатели образца и фиксирующие втулки изготовлены из немагнитных материалов (латунь, бронза), уплотнительные прокладки и кольца из фторопласта и вакуумной резины.

Держатели образца выполнены двухсекционными. Секции, располагаемые внутри ячейки, состоят из сердечников 12 из материала с высокой теплопроводностью (меди), на которых установлены автономные цилиндрические нагреватели сопротивления 11. Сердечники на встречных торцах имеют цилиндрические пазы, в которых размещаются контактирующие непосредственно с образцом прижимные или приваренные к нему зонды, выполненные из меди или серебра. Нагреватели изготавливали из нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм, изолировали обкладками из фторфлогопита толщиной 0,05—0,08 мм и дополнительно металлическими цилиндрическими экранами 7, предохраняющими рабочее пространство ячейки от попадания в него материала нагревателей. Для повышения помехоустойчивости измерительных цепей экраны заземляли. Мощность нагревателей составляла 25—30 Вт. Их работа в автономных режимах позволяла изменять в широких пределах перепад температур на образце либо поддерживать его постоянным. Температуру измеряли контрольными хромель-алюмелевыми термопарами с диаметром электродов 0,2 мм. Использовался вариант термопары без спая, ее электроды приваривались к сердечникам в непосредственной близости от образца. Сердечники с нагревателями с помощью системы установочных винтов и электро- и теплоизолирующих прокладок 13 из фторфлогопита толщиной 0,75—0,80 мм жестко крепили на штоки 14. Один из

штоков, аналогично электродам, неподвижно фиксировался в канале корпуса. Другой, снабженный толкателем 8 с цилиндрической пружиной 9, мог двигаться через резиновое уплотнительное кольцо. Такая конструкция позволила обеспечить в процессе нагрева стабильность усилия, прижимающего зонды к поверхности образца, и, тем самым, постоянство контактных сопротивлений.

Описанная ячейка была использована для систематического изучения влияния температуры на электропроводность, термо-э.д.с. и подвижность носителей заряда в кристаллах синтетического алмаза, не содержащих электрически активных примесей, а также легированных в процессе роста добавками бора в соответствии с рекомендациями [3]. Форма кристаллов была близка к кубической, их размеры составляли 0.6—0.8 мм. При исследовании характеристик каждого индивида ячейка с образцом последовательно коммутировалась с соответствующей измерительной аппаратурой, подвергалась откачке и вводилась между полюсами магнитов установки УЭМ-1. Температуру контролировали цифровым прибором Ф266. Управление и стабилизацию режимов работы нагревателей осуществляли двумя высокоточными регуляторами температуры ВРТ-3, обеспечивавшими поддержание температуры образца с точностью не хуже ± 0.05 К.

Электропроводность нелегированных алмазов измеряли на постоянном токе с использованием электрометра ИТН-6. Измерения низкоомных, борсодержащих кристаллов, обладающих p -типом проводимости, проводили на установке УМЕ-10А компенсационным методом на переменном токе частотой 100 Гц, что позволило исключить погрешности, связанные с паразитными термо-э.д.с. и снизить влияние переходных сопротивлений.

Термоэлектрические измерения проводили по методике, описанной в [4], с оценкой коэффициента термо-э.д.с. (α) согласно формуле:

$$\alpha = \frac{E \pm 2\alpha_k \Delta T_k}{T_2 - T_x - 2\Delta T_k} \pm \alpha_s,$$

где E — разность потенциалов между одноименными электродами контрольных термопар, установленных на сердечниках; T_2 и T_x — температуры горячего и холодного торцов образца; α_s — коэффициент термо-э.д.с. контактного слоя; α_k — среднее значение коэффициента термо-э.д.с. контрольной термопары в интервале температур T_2 — T_x ; ΔT_k — перепад температур в контактном слое «зонд—образец». Малая толщина контактного слоя и, соответственно, незначительный перепад температуры на нем позволяют при расчете пренебречь значением ΔT_k .

Подвижность носителей заряда (μ) определяли путем регистрации изменения электросопротивления кристаллов при воздействии на них магнитного поля с последующей оценкой согласно [5]:

$$\mu = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{R_H - R_0}{GR_0}},$$

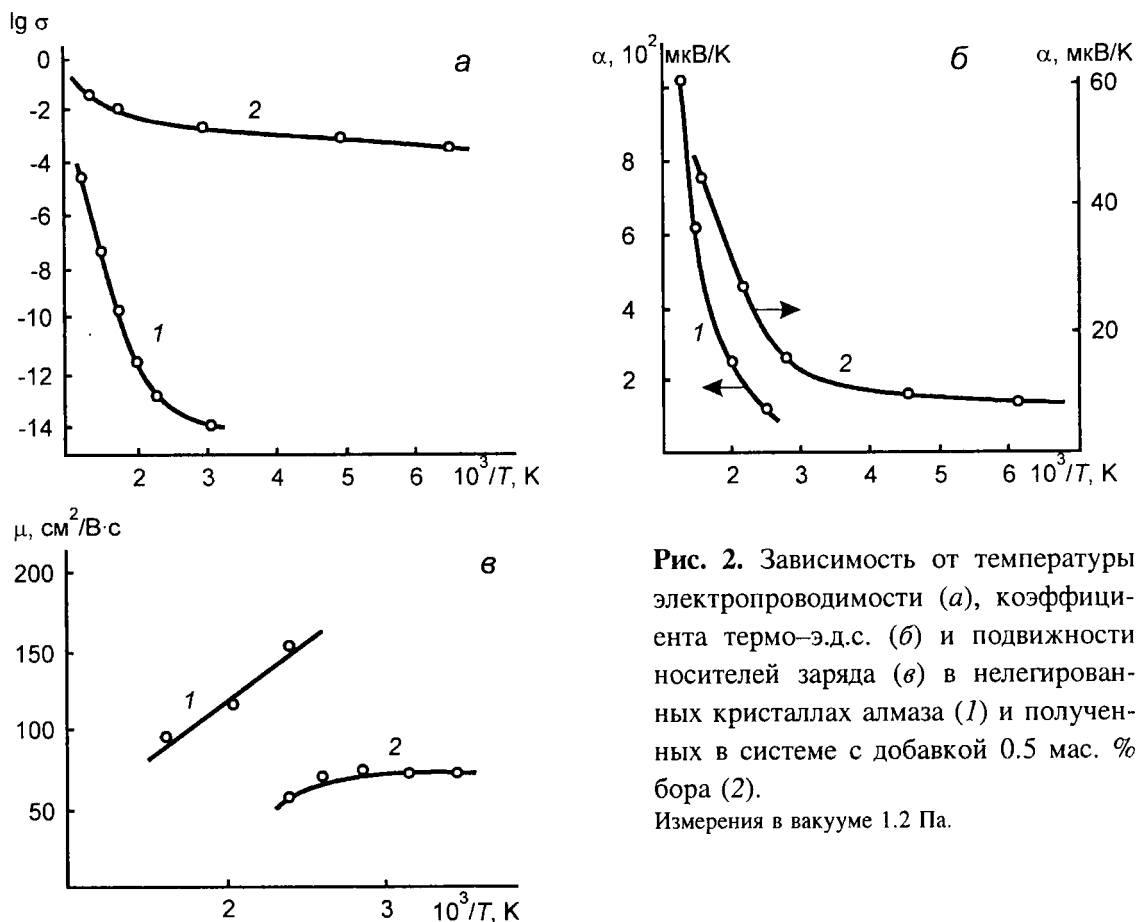


Рис. 2. Зависимость от температуры электропроводности (а), коэффициента термо-э.д.с. (б) и подвижности носителей заряда (в) в нелегированных кристаллах алмаза (1) и полученных в системе с добавкой 0.5 мас. % бора (2). Измерения в вакууме 1.2 Па.

где H — напряженность магнитного поля; R_0 и R_H — электросопротивление образца соответственно в отсутствие и при наличии магнитного поля; c — скорость света; G — коэффициент формы, равный для кристаллов, близких к кубическому габитусу, 0.5 [6]. Напряженность поля контролировали прибором ИМИ-3.

Результаты измерений в описанной ячейке на кристаллах алмаза, полученных в нелегированной системе роста и содержащей добавки 0.5 мас. % бора, представлены на рис. 2. Согласно оценкам, относительная случайная погрешность измерений электропроводности и коэффициента термо-э.д.с. для нелегированных кристаллов составляла 10 % и 13—16 %, для легированных бором 5 % и 10—12 %, соответственно. При определении подвижности носителей заряда в полупроводниковых алмазах погрешности не превышали 15 %.

Опыт работы с ячейкой показывает, что она достаточно проста в обращении, надежна и удобна в эксплуатации. Малые размеры ячейки позволяют размещать ее в рабочем пространстве ряда видов аппаратуры.

Список литературы

1. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967, 233 с.
2. Никогосян С. С., Арутюнян М. О., Малинский М. Ю. и др. Ячейка для измерения электрофизических параметров веществ при воздействии тепловой энергии // Заводская лаборатория. 1986. Т. 52. Вып. 12. С. 36—37.

3. Бутузов В. П., Лаптев В. А., Преснов В. А., Ротнер Ю. М. Получение и исследование синтетических полупроводниковых алмазов с различным типом проводимости // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 2. С. 328–330.
4. Глазов В. М., Охотин А. С., Боровикова Р. П., Пушкарский А. С. Термоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Атомиздат, 1969. 128 с.
5. Соколов Ю. Ф., Степанов Б. Г. Физические основы использования эффекта магнито-сопротивления для измерения подвижности и концентрации носителей тока // Микроэлектроника. Т. 3. Вып. 2, С. 142—153.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ОСНОВЫ АКСИМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

К. П. Семёнов

Рассмотрен смысл предельно общих аксиом и принципов устройства всех разноматериальных реальностей движущихся центров. Показано, каким образом четыре закона взаимодействий центров масс и зарядов, объединенных одной функцией зависимости силы от расстояния, формируют всю иерархию объектов микро- и мегамира физической реальности.

Первый шаг в направлении аксиоматизации науки, изложении ее основ простым, понятным, наглядным языком был сделан в работе [1]. В данной работе представления [1] во многом уточняются, дополняются. Физическая картина мира освобождается здесь от излишней детализации с тем, чтобы сделать ее доступной ученым всех естественнонаучных специальностей. Лишь раздел 4 об атомах и молекулах изложен более подробно в связи с новизной и практической важностью его материала.

1. Аксиомы и принципы мироустройства

Поиск единства в бесконечном многообразии объектов и явлений природы стимулирует поиск аксиоматического подхода, успешно реализованного в геометрии, связывающей абстрактную математику с конкретной физикой. Путь к аксиоматике естествознания лежит через установление первичного строительного элемента, кванта материи. Выдвигалось множество гипотез, наделяющих этот квант конкретными формой, размерами, массой: линейные бьюны [2] трехмерные кванты массы [3], фундаментоны в расслоенном пространстве — абстрактном изобретении «чистых» математиков [4], суперструны в 26-мерном пространстве [5] и т. д. Однако обеспечить бесконечное разнообразие форм и размеров материальных объектов могут лишь кванты, сами по себе не имеющие ни формы, ни размеров, ни массы, т. е. движущиеся точки — центры. Законы силовых взаимодействий центров масс, зарядов Ньютона и Кулона до сих пор являются незаменимыми инструментами описания явлений макромира. Статичные точки геометрии представляют умоглядные фотографии реальных движущихся центров. Фотографируя все центры во всеобъемлющей Реальности, мы получим бесконечномерное Пространство точек E^∞ , представляющее бесконечную иерархию n -мерных ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) пространств E^n нулевой кривизны. «Непостижимая эффективность математики», фиксирующей движущиеся центры в геометрии и оперирующей с их внутренними — 0 и внешними — 1 характеристиками в арифметике и с бесконечными множествами записанных ими чисел в алгебре [1], становится наконец понятной. Поскольку кроме движущихся центров в материальной Реальности ничего нет, ясно, что между центрами масс и зарядов физической реальности, движущимися в рамках умоглядного пространства E^3 вечного настоящего, движется бесконечное множество центров многомерных нефизических реальностей, непрерывно заполняя все E^3 в каждый момент времени. Это означает, что движения центров всех реальностей взаимосогласованы, скоорди-

нированы так, что любые два центра в каждый момент движения не имеют одинаковые координаты в рамках E^∞ . Следовательно существует механизм такой всеобъемлющей координации. И мы его обнаружили в свойствах внутренней неколичественной сущности (ВНС) центра — нуля математики

$$0 = \dots \oplus 0 \oplus 0 \oplus 0 \oplus \dots \quad (1)$$

$$0 = (+0) \oplus (-0), \quad (2)$$

$$0 = (+a) \oplus (-a) = (+\vec{a}) \oplus (-\vec{a}), \quad (3)$$

где \oplus — символ суммирования (\ominus — вычитания), а "+" и "-" — знаки полярности чисел, векторов, зарядов. Исключительная внешняя простота этих равенств скрывает бесконечно глубокое, предельно универсальное содержание. Равенство (1) обладает по меньшей мере тремя уникальными свойствами. Во-первых, поскольку каждая ВНС центра из бесконечного их множества равна, эквивалентна бесконечному множеству ВНС всех остальных центров, все движущиеся центры, различающиеся координатами в E^n и параметрами движений, на уровне их ВНС представляют нечто единое. Это свойство ВНС центров совпадает со свойствами Абсолюта — присутствовать в каждом кванте материи и объединять в Себе все эти кванты. Во-вторых, каждый 0 в (1) можно заменить бесконечным множеством нулей бесконечное множество раз. Таким образом, ВНС каждого центра в Реальности имеет в иерархическом подчинении ВНС бесконечного множества центров, движущихся относительно данного центра. Бесконечная иерархия пространств E^n отвечает бесконечной иерархии разномерных (с различными числами n степеней свободы движений), разноматериальных реальностей движущихся в рамках этих пространств центров, взаимопроникающих друг в друга. В-третьих, поскольку все количественные равенства, уравнения математики сводятся к равенствам типа (3), ясно, что ВНС каждого центра задает, согласно (1), бесконечное множество таких равенств. Если чисто функционально, информационно связать попарно все однотипные центры в каждой реальности одним уравнением-законом $0 = \dots$, то определяемые им движения этих центров будут тотально закономерными. При этом все количественные характеристики движущихся центров задаются в простейшей двоичной системе счисления 0, 1, т. е. характеристиками самих центров. Каждый центр, обладая бесконечной информационной емкостью (1), мгновенно суммирует результаты всех парных взаимодействий с однотипными центрами, располагая полной информацией обо всех их координатах и параметрах движения. Никаких частиц-переносчиков взаимодействий в природе не существует. Взаимосвязь всех центров осуществляется не на уровне самой реальности — внешнем, количественном проявлении свойства (1) бесконечной делимости центра, а на неколичественном уровне ВНС центров, где все они едины. Физики пока не в состоянии точно рассчитать движения во времени даже трех центров масс, а ВНС центра естественно оперирует с бесконечными множествами центров. Бесконечность во всех ее аспектах является неотъемле-

мым свойством ВНС центра и только ее. Между бесконечным и доступным человеческому разуму конечным лежит непреодолимая им пропасть.

Причиной движения центров является неколичественное свойство (2) полярной делимости ВНС центра. Каждый центр в Реальности непрерывно расщепляется на два противоположно движущихся, совпадающих в момент расщепления поляризованных центра. Полярно симметричные параметры их движений задаются количественным равенством (3). Согласно ему ВНС каждого центра является неограниченным источником движения энергии поляризованных центров. Все реальности движущихся центров поляризованы.

Итак, свойств (1)—(3) ВНС центров и их внутренних — 0 и внешних — 1 характеристик достаточно для реализации закономерных движений бесконечных множеств центров в бесконечной иерархии пространств E^n . Законы движений центров в каждой конкретной реальности человеческий разум может устанавливать, лишь экспериментально исследуя эти реальности и обобщая полученные данные. Избежать грубых ошибок в интерпретации этих данных (чем сильно грешит современное естествознание) поможет знание общих принципов мироустройства, самые важные из которых проявляются в предельно концентрированном виде в аксиоматике (1)—(3) естествознания.

Наиболее эвристически ценным является, на наш взгляд, **принцип простоты**, обеспечивающий максимальную эффективность решений природы минимумом средств. Конструкции растений, постройки насекомых, птиц, животных поражают простотой, эффективностью, экономностью. Им поэтому часто подражают в архитектуре и технике. Самые прекрасные, общезначимые творения человека всегда сочетают внешнюю простоту и внутреннюю глубину, универсальность. Архисложность, громоздкость, непредставимость современных теорий — верный признак их ошибочности.

Другой важнейший **принцип аналогии** известен с древнейших времен (как вверху, так и внизу). Он не всегда правильно применяется в науке. В геометрии, чтобы правильно обобщить свойства аналогичных наглядно представимых объектов на любые пространства E^n необходимо иметь закономерность изменения этих свойств с ростом мерности n объектов как минимум для трех значений $n = 1, 2, 3$. Проигнорировав сферу в E^1 — две точки, равноудаленные от центра 0, — проекцией сферы в E^4 сочли не шар [1], а систему тороидальных поверхностей [6]. Применимость свойства (1) для всех пространств точек E^n и реальностей движущихся центров в их рамках — причина универсальности принципа аналогии.

Принцип гармоничности взаимодействия бесконечных множеств частей единого Целого (разных реальностей, их объектов, строительных элементов этих объектов) — необходимое условие бесконечного развития, изменения, жизни Реальности движущихся центров по единой Программе. Когда каждый объект, субъект взаимодействует со всеми окружающими его объектами, субъектами, не мешая, а помогая их успешному развитию, следованию индивидуальной программе, мы имеем гармонично изменяющуюся систему.

Принцип иерархии проявляется в бесконечных иерархиях пространств E^n и шаров Вселенных физической реальности, где шар каждой Вселенной образуется закономерными движениями огромного (больше 10^{110}) числа шаров Вселенных в $\sim 10^{45}$ раз меньшего радиуса — квантов массы — и сам этот шар является квантом массы для Вселенной в $\sim 10^{45}$ раз большего радиуса. Все объекты каждой Вселенной построены на этом принципе (рис. 17 [1]). Бесконечная иерархия центров, движущихся относительно каждого физического центра, сообщает последнему свойство массы. Центр масс шара нашей Вселенной является центром 0 абсолютной системы отсчета в ее объеме. ВНС этого центра отождествляется нами с Творцом материальной Вселенной, реализующим гармоничное развитие всех ее объектов, субъектов. Одновременно этот центр является центром рядового кванта массы Вселенной большего радиуса.

Принцип периодичности изменения структур всех объектов и субъектов (пульсации, ритмы Земли, Солнца, Вселенной, дыхания, сердцебиения животных и человека) обусловлен необходимостью движения, развития при ограничении их объема. Колебания центров являются квантами движения. Иерархии колебаний (движения по окружности эллипсу, плоской и трехмерной фигурам Лиссажу, круговой спирали) центров масс и зарядов объектов реализуются в микро-, макро- и мегамире.

Принцип неповторимости структур однотипных объектов, субъектов обеспечивает, в качестве следствия принципа простоты, экономии средств, максимальную эффективность развития всех реальностей. Природа избегает буквального тиражирования, штамповки, предпочитая использование бесконечного множества вариаций одного мотива. Вы не найдете в ней двух абсолютно одинаковых кристаллов, растений, животных одного типа. Шары Вселенных — кванты одинаковой массы имеют разные радиусы, находятся на разных стадиях пульсации, их внутренние галактические структуры отличаются. Универсальная функция зависимости силы взаимодействия всех физических центров от расстояния между ними $\varphi(R_{12})$ (рис. 1) для шаров Вселенных разных радиусов не абсолютно подобна, что обеспечивает бесконечное количественное разнообразие эволюции их однотипных объектов. Законы взаимодействия центров $0 = \dots$ реальностей разных мерностей качественно отличаются, чем достигается бесконечное качественное многообразие жизни во всеобъемлющей Реальности.

Аксиомы (1)—(3) и шесть принципов мироустройства представляют научно-философский базис естествознания, позволяющий ориентироваться в каждой реальности и во взаимосвязи их в иерархиях разноматериальных тел сложно организованных субъектов. Пересмотрим с высоты этого базиса накопленный наукой свод ключевых экспериментальных данных и закономерностей физики.

2. Основные физические понятия и законы

Ареной, рамками однозначного задания ВНС каждого центра масс и заряда одинаковых уравнений-законов $0 = \dots$ силовых взаимодействий со

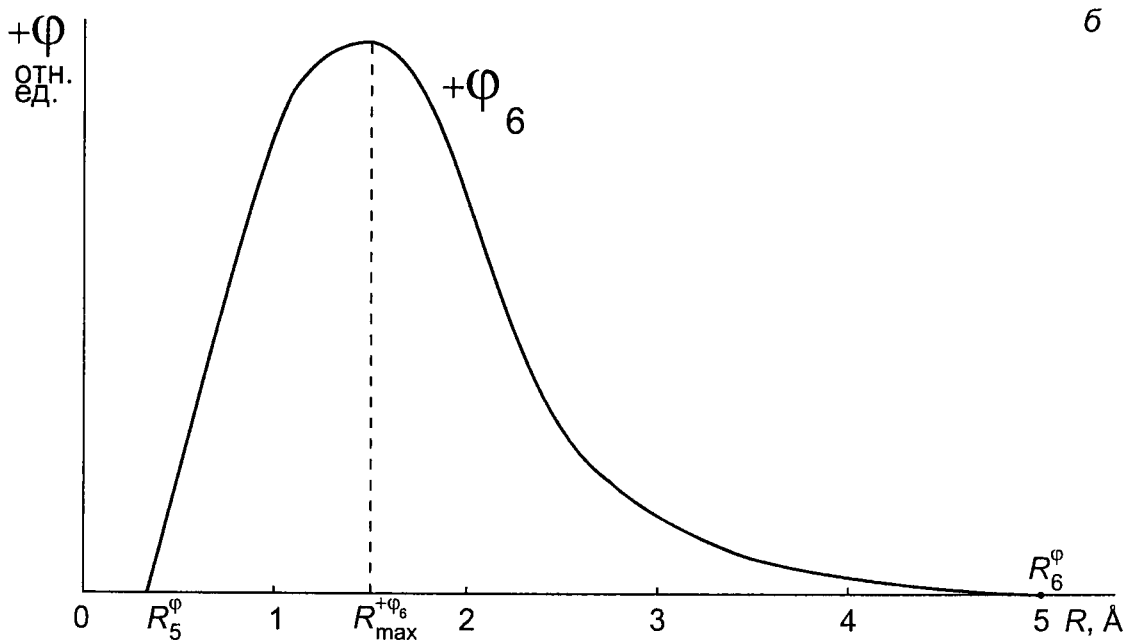
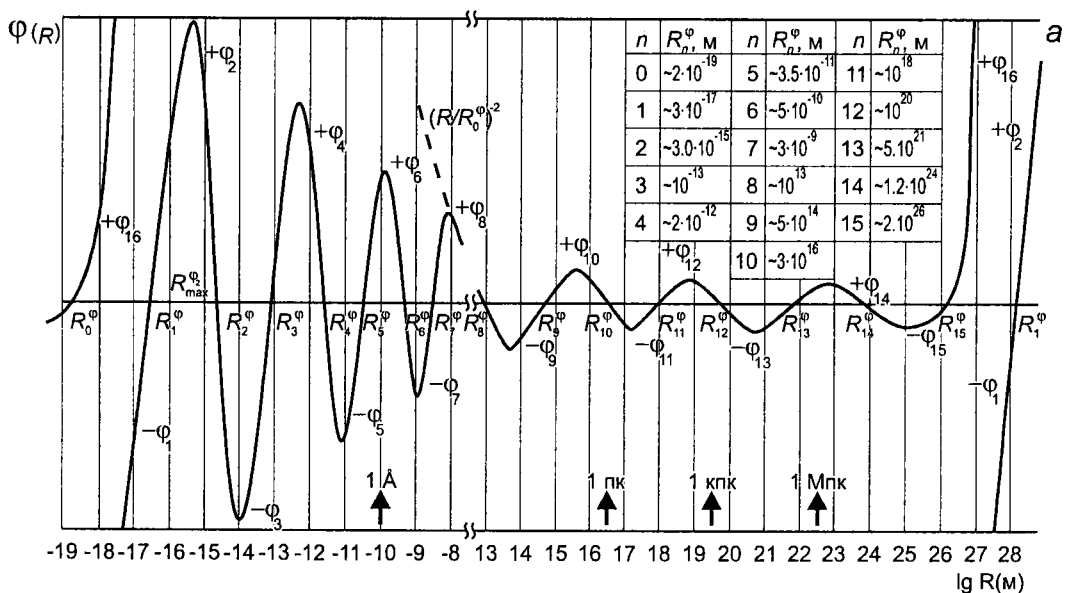


Рис. 1. Безразмерная знакопеременная периодическая функция $\varphi(R_{12})$ единого потенциала всех физических взаимодействий для одного периода расстояний R_{12} , реализуемых в нашей Вселенной, в логарифмическом масштабе расстояний (а) и в линейном (б) для максимума $+\varphi_6$.

Высоты максимумов $\pm\varphi_n$ в действительности уменьшаются с ростом n на порядки величины в микромире ($+\varphi_{2\max}/+\varphi_{6\max} \cong 2 \cdot 10^{10}$).

всеми однотипными центрами Вселенной является умозраительное геометрическое пространство точек E^3 нулевой кривизны. В рамках полей точек — псевдопространств ненулевой кривизны [1] однозначно задать один закон для всех центров невозможно. Поскольку E^3 пересекают в каждый момент времени бесконечные множества центров бесконечных множеств различных разноматериальных реальностей, это пространство не является, строго говоря, физическим, хотя только физические центры не выходят за его рамки.

В E^3 реализуется лишь физическая реальность вечного настоящего, от которой удаляются события прошлого во времени и события будущего в антивремени вдоль полярных полуосей $+t$ и $-t$, соответственно, ортогональных E^3 (рис. 1, [1]). Вся физическая реальность прошлого, настоящего и будущего реализуется в рамках пространства E^4 . Каждый центр масс, заряда расщепляется в E^4 на два полярно-симметрично движущихся, согласно (2), (3), с четырехмерными векторами скоростей $+\vec{V}_4$ и $-\vec{V}_4$ центра. Проекции этих скоростей на полуоси $+t$ и $-t$ постоянны и равны для всех центров $+\vec{V}_{+t}$ и $-\vec{V}_{-t}$, а на E^3 — и $+\vec{V}_3$ и $-\vec{V}_3$ непостоянны и неравны в общем случае для разных центров. Таким образом, одинаковые абсолютные движения всех поляризованных центров вдоль полуосей $+t$ и $-t$ в E^4 являются независимыми переменными $+t$ времени и $-t$ антивремени в законах $0 = \dots$ силовых взаимодействий этих центров, задающих относительные движения их со скоростями $+\vec{V}_3$ и $-\vec{V}_3$ в пространстве E^3 вечного настоящего $t = 0$. Траектория, мировая линия движений поляризованных центров во времени и в антивремени одна (рис. 1, [1]). Наши физические тела образуются движениями поляризованных центров во времени. Сугубо одностороннее восприятие смены событий не позволяет нам представить возможность двухстороннего движения их от прошлого в будущее и от будущего в прошлое так, что одинаковые события обоих полярно изменяющихся реальностей совпадают в каждый момент вечного настоящего $t = 0$. Представив каждую из этих реальностей как бесконечные ленты одного кинофильма, прокручиваемые с одинаковыми скоростями в противоположных направлениях через световой луч одного проектора (срез E^3 пространства E^4) во времени, мы не получим совпадения одинаковых кадров этих лент в каждый момент их движения. Возможность такого совпадения в двухсторонней физической реальности можно лишь понять, но не представить так же, как мы не в состоянии представить четыре взаимно ортогональные прямые. Реальность существования полярной реальности антивремени доказывают результаты опытов астронома Козырева, наблюдавшего два полярно-симметричных сигнала от каждой из ближайших к нам звезд — обычного светового из прошлого и необычного из будущего [1]. В тонкоматериальных телах экстрасенсы могут наблюдать в пространстве E^4 в любом его срезе E^3 при $t \neq 0$ события прошлого и будущего. Если ученые-экстрасенсы смогут в будущем измерить абсолютную скорость $+V_{+t}$, то физика станет безразмерной, все ее параметры будут числами, производными от характеристик движущихся центров 0, 1. Переход от существующей системы LTM (м, с, кг) с ее кошмаром размерностей параметров, к системе LT , в которой масса и заряд имеют одну размерность — $m^3 \cdot c^{-2}$ — лишь первый шаг к безразмерной физике.

Масса любого физического объекта равна сумме содержащихся в его структуре квантов массы m_k , равных массам электрона m_{e-} и позитрона m_{e+} . Масса не зависит от скорости движения объекта, если число квантов массы в нем не увеличивается. Все движущиеся со скоростями $V \ll c$ в среде вакуума объекты имеют массы покоя. Возрастание масс релятивистских частиц вызвано захватом ими электронов и позитронов, освобожденных из глубоких (1.022 МэВ) ловушек в частицах вакуума. Энер-

гия движения $E = m \cdot V^2/2$ не эквивалентна массе. Внутренняя энергия движения кванта массы в электроне равна не $m_{e^-} \cdot c^2$, а в $\sim 2 \cdot 10^{10}$ раз больше [1]. Никакого дефекта массы, растворения масс нуклонов ядер в энергии их связи нет.

Половина квантов массы Вселенной вращается со скоростью $\sim 1.3 \cdot 10^5$ с по левой, а половина по правой круговым с радиусом $R_{e^-} \cong 10^{-17}$ м спиральными траекториями, которые не деформируются при силовых взаимодействиях этих полярно-симметричных динамических структур квантов заряда — электрона и позитрона соответственно (рис. 3 [1]). Величины их равны $q_{e^-} = q_{e^+} \cong 2 \cdot 10^{21} \cdot m_{e^-}$ в системе LT . Все микрообъекты образуются взаимодействием квантов заряда — строительных кирпичей микромира.

Мгновенная функционально-информационная связь центров масс и центров зарядов во Вселенной реализуется в диапазоне возможных в ней расстояний между центрами $3 \cdot 10^{-18}$ м $< R < 3 \cdot 10^{26}$ м законами

$$0 = m_2 \cdot \ddot{\vec{R}}_2 \oplus \varphi(R_{12}) \cdot \begin{cases} G_m \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot (\vec{R}_{12}/R_{12}) & (4) \\ G_q \cdot (-q_1 \cdot q_2) \cdot (\vec{R}_{12}/R_{12}) & (5) \\ K_m \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \vec{R}_1 \times (\vec{R}_{12}/R_{12}) \times \vec{R}_2 & (6) \\ K_q \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \vec{R}_1 \times (\vec{R}_{12}/R_{12}) \times \vec{R}_2 & (7) \end{cases}$$

где G_m , G_q , K_m и K_q — константы, а безразмерная функция $\varphi(R)$ задает зависимость силы парных взаимодействий центров от расстояния между ними (рис. 1). Законы гравитации и электростатики (4), (5) обобщают законы Ньютона и Кулона, справедливые в диапазоне $3 \cdot 10^{-7}$ м $< R < 3 \cdot 10^{12}$ м, закон (7) электродинамики обобщает закон, сшитый из двух законов — для силы Лоренца и магнитного поля и справедливый в этом диапазоне, а закон (6) гравитации аналогичен закону (7) точно так же, как закон (4) аналогичен закону (5). Вид функции $\varphi(R)$ единого потенциала всех физических взаимодействий в макромире $+(R/R_0)^{-2}$ известен давно. Вид ее в микро- и мегамире мы установили в первом приближении, базируясь на всех известных фактах. Известно, что протоны в ядрах атомов сильно притягиваются на расстояниях порядка 10^{-14} м (сильные взаимодействия); рассеяние быстрых электронов на протонах на расстояниях порядка 10^{-17} м вызвано силами, значительно меньшими кулоновских (слабые взаимодействия); на расстояниях больших 10^{24} м от Солнца галактики ускоряются от него силами отталкивания масс и т. д. Все эти взаимодействия зарядов и масс обусловлены наличием отрицательных участков знакопеременной функции $\varphi(R)$ в микро- и мегамире. Все физические силы объединяет не сверхвысокая энергия, как ошибочно полагают ныне, а эта универсальная функция.

Современная физика в разной степени освоила лишь пять из шестнадцати участков потенциала $\varphi(R)$: $-\varphi_1$ и $-\varphi_3$ (слабые и сильные взаимодействия), правые склоны максимумов $+\varphi_6$ и $+\varphi_8$ (ионизация электрона атома водорода и макровзадействия) и $-\varphi_{15}$ (разбегание галактик),

ошибочно интерпретировав четыре из них. Расстояния R_n^φ , на которых $\varphi(R_n^\varphi) = 0$, разделяют две потенциальные ямы, ловушки для центров масс и зарядов разного знака (n — нечетные) и зарядов одного знака (n — четные) (рис. 1). Ловушечный характер потенциала $\varphi(R)$ для микро- и мегамира позволяет очень просто и универсально объяснять структуры всех микро- и мегаобъектов, формируемые этим потенциалом в уравнениях (4)—(7).

3. Вакуум, его волновые возбуждения, микрочастицы и ядра

Результат опыта Майкельсона и Морли, проведенного в конце 19-го века, убедил подавляющее большинство физиков в отсутствии материальной среды эфира-вакуума, не обнаружив движение Земли относительно нее. Овладевшие вскоре умами ученых теории относительности и квантовой механики исходили из отсутствия среды вакуума. Лишь столетие спустя после опытов Майкельсона и Морли С. Маринов впервые методологически правильно поставил опыт с двумя лазерами, одновременно излучающими встречные световые импульсы, и оценил скорость движения Земли 300—400 км/с относительно среды вакуума, а отнюдь не космического фона фотонов и нейтрино [7]. Естественно и просто объяснить все основные релятивистские, квантовые, космологические явления удастся на качественном уровне в предлагаемой нами модели структуры вакуума [1], уточненной в этой работе.

Частицы вакуума — диполи e^-e^+ в глубоких парных ловушках R_1^φ (рис. 3 [1]) стремятся захватиться относительно соседних частиц в очень мелкие ловушки для масс $R_3^\varphi \cong 3.3 \cdot 10^3 \cdot R_1^\varphi$. В устойчивом положении два таких диполя обращены друг к другу одноименными зарядами, взаимно растягиваясь. Все остальные их ориентации неустойчивы. Поскольку у каждого диполя e^-e^+ имеется четыре соседних диполя и до сферы с радиусом $R_{\max}^{\varphi 4} \cong 4 \cdot R_3^\varphi$ взаимодействие его массы и зарядов с массами и зарядами всех окружающих его диполей усиливается (рис. 1), полностью скомпенсировать силы всех его взаимодействий в этой сфере невозможно. Поэтому все частицы вакуума испытывают стационарные незатухающие колебания со средней кинетической энергией E_0 , сравнимой с энергией всех гравитационных и электрических диполь-дипольных связей каждой частицы вакуума в ловушках R_3^φ . В результате эти связи постоянно рвутся, и среда вакуума имеет жидкую (а не твердую стеклоподобную [1]) структуру, аналогичную структуре воды. При температуре вакуума 0 К эта сверхплотная (около $1.3 \cdot 10^9$ кг/м³) жидкость является сверхтекучей, т. е. все макро- и мегаобъекты, движущиеся в ней с нерелятивистскими скоростями, не встречают абсолютно никакого сопротивления. Лишь при релятивистских скоростях микрочастицы неупруго взаимодействуют с частицами вакуума на своем пути, растягивая их диполи, а если $E > 1$ МэВ, одеваясь в вакуумные «шубы» из освобожденных из ловушек R_1^φ электронов и позитронов.

В очень редких случаях нескомпенсированность всех взаимодействий частицы вакуума со всеми остальными частицами заметно больше средней. Возвращаясь из возбужденного состояния в основное с энергией

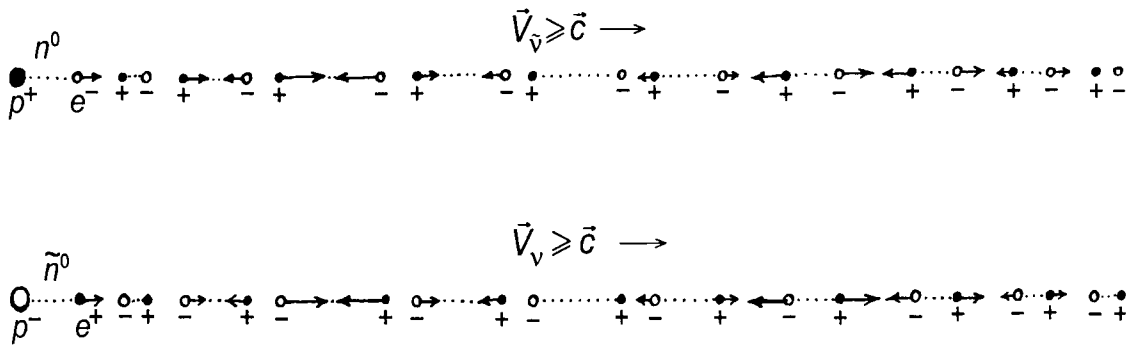


Рис. 2. Волновые импульсы продольного растяжения-сжатия диполей e^-e^+ частиц вакуума: антинейтрино $\tilde{\nu}$ (а) и нейтрино ν (б), сформированные максимумом $-\varphi_5$ при распадах нейтрона и антинейтрона соответственно.

$E_0 = h \cdot \nu_0$ она передает избыточную энергию на возбуждение в среде вакуума поперечного волнового импульса реликтового фотона. Максимально растянутые диполи e^-e^+ реликтовых фотонов (структура поперечного волнового импульса среды вакуума показана на рис. 6 [1]) поляризуют однородную, изотропную жидкую среду вакуума перед собой, сообщая ей свойство упругого твердого тела (аналог — жидкие кристаллы). В обычных атомно-молекулярных жидкостях поперечные волны не возбуждаются. Ныне реликтовое космическое излучение с температурой 2.7 К и плотностью энергии $2.5 \cdot 10^{-7}$ эВ/м³ [8] ошибочно связывается с результатом остывания некогда горячих фотонов, возникших в процессе мифического Большого взрыва Вселенной из точки.

Длины плоских фотонов и линейных нейтрино (продольных волновых импульсов растяжения-сжатия диполей e^-e^+ (рис. 2)) формируются положительными и отрицательными максимумами $\varphi(R)$ соответственно: $+\varphi_4$ для γ -квантов, возникающих при переходах ядерных электронов, $+\varphi_6$ для фотонов, излучаемых при переходах атомных электронов, $-\varphi_3$, $-\varphi_5$ и $-\varphi_7$ для нейтрино и антинейтрино, возбуждаемых при распадах нестабильных заряженных частиц и метастабильного нейтрона. Чем короче волновой импульс, тем больше переносимый им гамильтониан H — сумма кинетических энергий растягиваемых и сжимающихся диполей e^-e^+ и их потенциальных энергий.

Продольные волновые импульсы возбуждения среды вакуума, возникающие при распаде нейтрона n^0 (p^+ и e^- в ловушках R_3^{φ}) и антинейтрона \tilde{n}^0 (p^- и e^+ в тех же ловушках), отличаются тем, что у первого — антинейтрино — на переднем фронте растягиваются от протона электроны, а у второго — нейтрино — растягиваются от антипротона позитроны (рис. 2). Это различие фиксируют современные приборы. Его можно использовать для установления распределения в шаре Вселенной мегаобъектов из вещества (излучают антинейтрино) и антивещества (излучают нейтрино). Массы вещества и антивещества во Вселенной равны.

Электромагнитные волны представляют последовательность огромного числа расползающихся друг за другом фотонов, амплитуды максимально растянутых диполей которых модулированы синусоидой переменного тока (рис. 3).

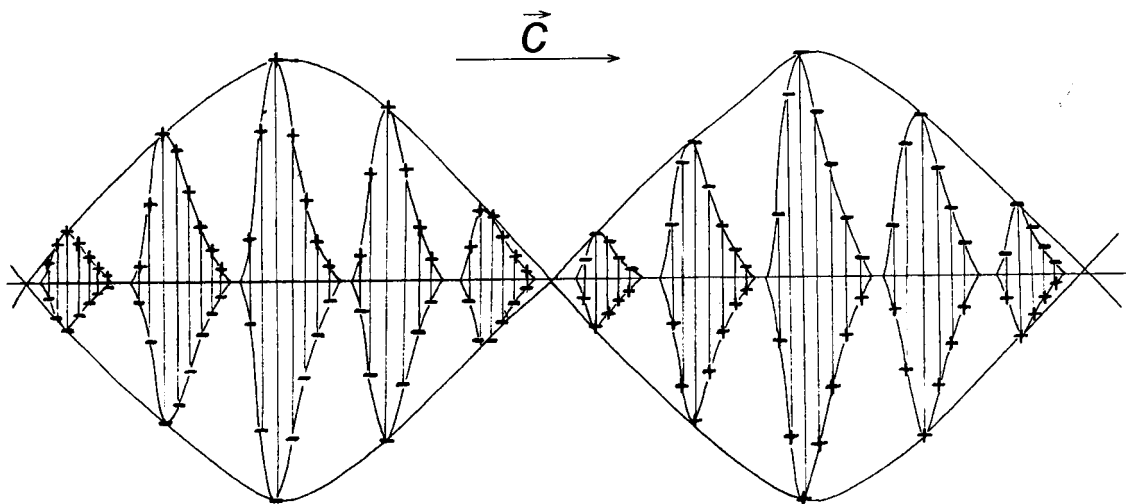


Рис. 3. Фотонная структура периода электромагнитной волны.

Знаки «+» и «-», соединенные вертикальными линиями, изображают растянутые диполи e^-e^+ частиц вакуума.

Все микрочастицы образуются из электронов и позитронов, освобожденных из ловушек R_1^0 частиц вакуума. Максимум $+φ_2$ формирует структуры двух сложных стабильных частиц — протона p^+ (система $e^+ \oplus 918(e^- \oplus e^+)$) и антипротона p^- ($e^- \oplus 918(e^+ \oplus e^-)$). Вокруг ядра протона — $e_{p^+}^+$ располагаются сферические слои: первый из четырех электронов в вершинах тетраэдра, второй из четырех позитронов над центрами граней этого тетраэдра, третий из электронов, четвертый из позитронов и т. д. Расстояния между соседними сферами разного знака заряда — порядка R_1^0 , т. е. число слоев электронов и позитронов — партонов структуры протона — составляет несколько десятков. Наличием множества почти точечных партонов Р. Фейнман гораздо лучше объяснял эксперименты по рассеянию электронов на протонах, чем общепринятая модель протона, состоящего всего из трех массивных кварков, до сих пор экспериментально не обнаруженных по очень простой причине — отсутствию их в природе. Фантастическая стабильность структуры протона объясняется тем, что отрыв электрона из внешнего слоя до расстояния $R_3^0 \cong 66.5 \cdot r_{p^+}$ требует преодоления барьеров притяжения: максимума $+φ_2$ ближайших позитронов соседнего слоя, максимума $-φ_3$ ближайших электронов того же слоя и максимума $+φ_4$ ионизированного протона p^{2+} . Электроны первого внутреннего слоя почти не взаимодействуют с ядром протона $e_{p^+}^+$, партоны слоя с радиусом $R_{\max}^{+φ_2} \cong 0.2 \cdot r_{p^+}$ — взаимодействуют максимально сильно, а электроны внешнего слоя притягиваются ядром. Компьютерное моделирование позволит максимально согласовать партоновую структуру протона со всеми накопленными экспериментальными данными о нем, очищенными от ложных теоретических трактовок. Протон рождается в паре с антипротоном при столкновении с массивным ядром атома γ -кванта с $H_\gamma \cong 1876$ МэВ.

Когда величина H_γ меньше настолько, что образования 2, 4, 6 и т. д. последних слоев партонов не происходит, возникают легкие нестабильные частицы с зарядами e^+ и e^- , в структурах которых взаимодействия

партонов не сбалансированы так, как это имеет место в протоне. Если же N_p , наоборот, больше настолько, что вокруг ядер e^+ и e^- образуются на 2, 4, 6 и т. д. больше слоев партонов, чем в протоне, то образуются тяжелые нестабильные заряженные частицы. Их внешние партоны либо не притягиваются, либо отталкиваются ядром. Захват этими легкими и тяжелыми нестабильными заряженными частицами квантов заряда противоположного знака в ловушках R_3^0 относительно центров их ядер ведет к образованию нестабильных нейтральных частиц. Частицы с несформированными полностью внешними сферическими слоями имеют ничтожно малое время жизни.

Стабильные протоны, ускоренные до субсветовых скоростей, одеваются в вакуумные «шубы» из чередующихся сферических слоев электронов и позитронов и становятся нестабильными системами. Постоянная аннигиляция, захват в ловушки R_1^0 пар e^- и e^+ их «шуб» возбуждает мощное γ -излучение перед ними.

При сближении центров двух протонов до расстояния $2 \cdot r_{p^+} \oplus R_{\max}^{+\varphi_2} \cong 1.1 \cdot R_2^0$ возникает сильное отталкивание максимально сблившихся электронов их внешних слоев максимумом $+\varphi_2$, а при удалении этих центров на расстояние $R_{\max}^{-\varphi_3} \cong 4 \cdot R_2^0$ — сильное притяжение протонов максимумом $-\varphi_3$. Наличие таких $p^+ - p^+$ -ловушек — причина образования протонных ядер. Если партоновая структура протона формируется положительным максимумом $+\varphi_2$ и потому состоит из чередующихся «+» и «-» слоев партонов, то структура протонного ядра формируется отрицательным максимумом $-\varphi_3$ и потому состоит из сферических слоев одного знака заряда. Большой положительный заряд этого ядра частично компенсируется (наполовину в легких ядрах и несколько более в тяжелых) захватом в ловушки R_3^0 относительно центра протонного ядра ядерных электронов. Почти вся масса ядра атома сконцентрирована в протонном ядре, радиус которого принимается современной физикой за радиус всего ядра атома [9]. Диаметр электронной оболочки ядра больше расстояния между соседними частицами вакуума. Поэтому колебания ядерных электронов квантованы, энергия и частота их кратны E_0 и ν_0 . Предложенный в табл. 1 [1] вариант квантования и распределения протонов и электронов по сферам в ядрах атомов далек от окончательного. В антиядрах антипротонное ядро окружено позитронной оболочкой. Ядро Y^{+n} и антиядро Y^{-n} образуют стабильный диполь. Сближение их внешних электронов и позитронов до расстояния $R_{\max}^{-\varphi_3}$ вызывает сильное отталкивание последних максимумом $-\varphi_3$, а удаление центров Y^{+n} и Y^{-n} на расстояние $R_{\max}^{+\varphi_4}$ — сильное притяжение их больших зарядов максимумом $+\varphi_4$. На базе этих ловушек образуются стабильные ядерно-антиядерные структуры белых карликов с плотностью около 10^9 кг/м³, широко распространенных во Вселенной.

4. Атомы и молекулы

Захват стабильными положительно заряженными ядрами электронов в ловушки R_3^0 ведет к образованию нейтральных атомов. Энергетику атомных электронов позволяет понять установленная нами квантово-пе-

риодическая закономерность роста энергий (потенциалов) их отрыва (ионизации) $I_{z \ominus k}$ с возрастанием полного числа z этих электронов

$$+\Delta_{z \ominus k} \text{ (эВ)} = (I_{z \ominus k \oplus 1} \ominus I_{z \ominus k}) \ominus (I_{z \ominus k} \ominus I_{z \ominus k \ominus 1}) \cong 2 \cdot I_1^H / S^2, \quad (8)$$

где k — число остающихся после ионизации электронов, $I_1^H = 13.6$ эВ — потенциал ионизации атома водорода, а $S = 1$ для $k = 0, 1$ и $+\Delta \cong 27.2$ эВ, $S = 2$ для $k = 3, \dots, 9$ и $+\Delta \cong 6.8$ эВ, $S = 3$ для $k = 10, \dots, 26$ и $+\Delta \cong 3.0$ эВ, $S = 4$ для $k \geq 27$ и $+\Delta \cong 1.7$ эВ. Эта эмпирически установленная закономерность выполняется с неплохой точностью для основной массы экспериментальных значений $I_{z \ominus k}$ (табл. 1). Из нее следует, что каждому значению ионизационного числа S в соответствии с законом (5) отвечает расположение отрываемых электронов на одной основной сфере вокруг ядра. С ростом S радиус этой сферы растет, а работа отрыва электронов с нее уменьшается.

Процесс отрыва атомных электронов происходит в два этапа. На первом этапе под воздействием налетающего на атом фотона или электрона отрывааемые электроны сближаются друг с другом до расстояний, меньших R_5^0 и, ускоряясь потенциалом $-\varphi_5$ захватываются в глубокие электрон-электронные ловушки $R_4^0 \cong 0.02$ Å. Как протоны образуют сферические комплексы в ядерном «мешке» максимума $-\varphi_3$, так и эти электроны захватываются в сферические комплексы в «мешке» максимума $-\varphi_5$. На втором этапе процесса ионизации сферический электронный комплекс $(z \ominus k) \cdot e^-$ диаметром менее 0.1 Å отрывается из ловушки R_5^0 для $S = 1$ и более мелких ловушек для $S = 2, 3, 4$ в момент его (колеблющегося в этих ловушках) максимального удаления от ядра. Согласно (5), величины $I_{z \ominus k}$ равны в первом приближении разности работы против сил притяжения отрываемого комплекса зарядом z ядра и работы сил отталкивания этого комплекса зарядами остающихся в атоме k электронов

$$I_{z \ominus k} \cong (I_1^H / S^2) \cdot z \cdot (z \ominus k) \ominus I_{z \ominus k}^{e^-} \cdot k \cdot (z \ominus k) \quad (9)$$

Мы подобрали (без помощи компьютера) эмпирические аппроксимации зависимости (9), обеспечивающие неплохое согласие с экспериментальными данными (табл. 1) до величин $(z \ominus k) = 12$

$$\begin{aligned} I_{z \ominus 1} &\cong (z \ominus 1) \cdot (13.62 \cdot z \ominus 3.34), \\ I_{z \ominus 2} &\cong (z \ominus 2) \cdot (3.45 \cdot z \ominus 4.60), \\ I_{z \ominus 3} &\cong (z \ominus 3) \cdot (3.40 \cdot z \ominus 4.29), \\ I_{z \ominus 4} &\cong (z \ominus 4) \cdot (3.48 \cdot z \ominus 8.58), \\ I_{z \ominus 5} &\cong (z \ominus 5) \cdot (3.46 \cdot z \ominus 9.45), \\ I_{z \ominus 6} &\cong (z \ominus 6) \cdot (3.38 \cdot z \ominus 9.40), \\ I_{z \ominus 7} &\cong (z \ominus 7) \cdot (3.50 \cdot z \ominus 13.9), \\ I_{z \ominus 8} &\cong (z \ominus 8) \cdot (3.42 \cdot z \ominus 13.65). \end{aligned} \quad (10)$$

Для $k = 0$, согласно (9), следует уже известная эмпирическая зависимость [3]

k	Потенциал ионизации $I_{z\ominus k}$, эВ										
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}	I_{11}
0	H 13.60	He +27.8 54.42	Li +27.3 122.45	Be +27.2 217.72	B +27.27 340.23	C +27.28 490.0	N +27.32 667.05	O +27.34 871.42	F +27.37 1103.13	Ne +27.42 1362.21	Na +27.47 1648.71
1	He 24.59	Li +27.3 75.64	Be +27.1 153.90	B +27.23 259.38	C +27.27 392.09	N +27.29 552.07	O +27.30 739.34	F +27.32 953.91	Ne +27.41 1195.8	Na +27.40 1465.1	Mg +27.50 1761.8
2	Li 5.39	Be +6.91 18.21	B +6.84 37.93	C +6.84 64.49	N +6.83 97.89	O +6.84 138.12	F +6.84 185.19	Ne +6.86 239.10	Na +6.86 299.87	Mg +6.87 367.5	Al +6.90 442.0
3	Be 9.32	B +6.90 25.155	C +6.85 47.89	N +6.95 77.47	O +6.73 113.90	F +6.85 157.164	Ne +6.80 207.28	Na +7.08 264.2	Mg +7.0 328.2	Al +6.4 399.2	Si +6.8 476.6
4	B 8.30	C +6.98 24.384	N +6.90 47.45	O +6.86 77.414	F +6.83 114.24	Ne +6.94 157.9	Na +6.9 208.5	Mg +6.8 266.0	Al +6.8 330.3	Si +7.1 401.4	P +7.1 479.5
5	C 11.26	N +6.99 29.60	O +6.87 54.936	F +6.80 87.14	Ne +6.94 126.2	Na +6.7 172.2	Mg +7.0 224.9	Al +6.8 284.60	Si +6.8 351.1	P +7.1 424.4	S +6.8 504.8
6	N 14.53	O +7.0 35.118	F +6.82 62.71	Ne +6.87 97.12	Na +6.82 138.40	Mg +6.96 186.5	Al +7.0 241.44	Si +6.54 303.5	P +6.4 372.1	S +7.2 447.1	Cl +6.8 529.3
7	O 13.62	F +7.14 34.97	Ne +6.97 63.46	Na +6.89 98.92	Mg +6.86 141.27	Al +6.81 190.48	Si +7.08 246.5	P +6.4 309.6	S +7.0 379.1	Cl +6.9 455.6	Ar +7.0 539.0
8	F 17.42	Ne +7.12 40.96	Na +6.99 71.62	Mg +6.91 109.27	Al +6.91 153.83	Si +6.83 205.3	P +6.3 263.6	S +7.3 328.2	Cl +6.7 400.1	Ar +7.4 478.7	K +6.5 564.7
9	Ne 21.57	Na +7.13 47.287	Mg +6.99 80.144	Al +6.93 119.99	Si +6.87 166.77	P +6.83 220.42	S +7.52 280.9	Cl +5.5 348.9	Ar +8.1 422.4	K +6.3 504	Ca +7.6 591.9
10	Na 5.14	Mg +3.52 15.035	Al +3.28 28.45	Si +3.19 45.14	P +3.14 65.026	S +3.13 88.05	Cl +3.11 114.20	Ar +3.1 143.46	K +3.1 175.82	Ca +3.1 211.28	Sc +3.1 249.84
11	Mg 7.646	Al +3.48 18.83	Si +3.29 33.493	P +3.305 51.444	S +3.04 72.7	Cl +3.02 97.0	Ar 3.06 124.32	K +3.22 154.7	Ca +3.2 188.3	Sc +3.1 225.1	Ti +3.1 265
12	Al 5.986	Si +3.50 16.346	P +3.25 30.203	S +3.39 47.305	Cl +2.72 67.8	Ar +3.18 91.01	K +3.0 117.6	Ca +3.2 147.2	Sc +3.12 180.0	Ti +3.6 215.92	V +3.04 255.44
13	Si 8.152	P +3.44 19.77	S +3.58 34.83	Cl +2.89 53.47	Ar +2.87 75.0	K +3.4 99.4	Ca +3.1 127.2	Sc +3.1 158.1	Ti +4.4 192.1	V +1.9 230.5	Cr +2.9 271
14	P 10.49	S +3.42 23.34	Cl +2.92 39.61	Ar +3.71 59.8	K +3.2 82.7	Ca +3.1 108.8	Sc +3.2 138.0	Ti +3.0 170.4	V +3.2 205.8	Cr +3.0 244.4	Mn +3.4 286
15	S 10.36	Cl +3.64 23.814	Ar +2.9 40.91	K +3.59 60.91	Ca +2.61 84.5	Sc +3.9 110.7	Ti +2.5 140.8	V +4.3 173.4	Cr +2.1 209.3	Mn +2.7 248.3	Fe +4.3 290
16	Cl 12.97	Ar +3.52 27.63	K +3.31 45.81	Ca +2.91 67.3	Sc +3.43 91.7	Ti +3.24 119.53	V +3.03 150.6	Cr +3.0 184.7	Mn +3.2 221.8	Fe +2.6 262.1	Co +4.1 305
17	Ar 15.76	K +3.42 31.63	Ca +3.3 50.913	Sc +3.23 73.49	Ti +3.0 99.30	V +3.3 128.1	Cr +2.2 160.2	Mn +5.2 194.5	Fe +1.5 234	Co +5 275	Ni +2 321
18	K 4.34	Ca +5.35 11.87	Sc +5.62 24.757	Ti +3.5 43.27	V +3.35 65.28	Cr +3.30 90.64	Mn +3.1 119.3	Fe +3.3 151.06	Co +3.0 186.1	Ni +3.4 224.1	Cu +3.1 265.5
19	Ca 6.113	Sc +8.0 12.80	Ti +4.53 27.49	V +3.67 46.71	Cr +3.61 69.5	Mn +4.38 95	Fe +3.2 124.88	Co +1.9 158	Ni +4 193	Cu +3 232	Zn +5 274
20	Sc 6.562	Ti +9.71 13.58	V +3.16 29.31	Cr +3.31 49.2	Mn +3.4 72.4	Fe +3.4 99	Co +3 129	Ni +4 162	Cu +2 199	Zn +7 238	Ga +0 284
21	Ti 6.82	V +8.50 14.66	Cr +3.86 31.0	Mn +3.6 51.2	Fe +3.2 75	Co +4 102	Ni +2 133	Cu +4 166	Zn +8 203	Ga -2 248	Ge +4 291
22	V 6.74	Cr +7.41 16.50	Mn +3.96 33.67	Fe +3.57 54.8	Co +3.8 79.5	Ni +3.5 108	Cu +4 139	Zn +5 174	Ga +1 214	Ge +4 255	As +2 300
23	Cr 6.766	Mn +6.13 15.64	Fe +5.65 30.65	Co +4.05 51.3	Ni +2.3 76	Cu +4 103	Zn +14 134	Ga -7 179	Ge +4 217	As +3 259	Se +3 304
24	Mn 7.434	Fe +8.56 16.188	Co +4.09 33.5	Ni +3.7 54.9	Cu +2.9 80	Zn +11 108	Ga -3 147	Ge +3 183	As +3 222	Se +4 264	Br +2 310
25	Fe 7.902	Co +8.03 17.084	Ni +4.89 35.3	Cu +3.5 57.4	Zn +8.4 83	Ga +0 117	Ge +2 151	As +4 187	Se +3 227	Br +3 270	Kr 316
26	Co 7.86	Ni +8.36 18.17	Cu +4.06 36.84	Zn +7.7 59.57	Ga -0.43 90	Ge +4 120	As +3 154	Se +4 191	Br +2 232	Kr 275	
27	Ni 7.637	Cu +6.78 20.293	Zn +5.07 39.72	Ga +4.8 64.2	Ge +5.2 93.5	As -7.2 128	Se +10.2 155.33	Br +0.6 192.8	Kr 230.9		
28	Cu 7.726	Zn +2.54 17.964	Ga +2.21 30.726	Ge +1.9 45.715	As +2.2 62.6	Se +2.2 81.7	Br +1.64 103	Kr 125.94			
29	Zn 9.394	Ga +2.57 20.515	Ge +2.21 34.2	As +2.0 50.1	Se +2.7 68	B +1.8 88.6	Kr 111				

Таблица 1

Потенциал ионизации $I_{z\Theta k}$, эВ											
I_{12}	I_{13}	I_{14}	I_{15}	I_{16}	I_{17}	I_{18}	I_{19}	I_{20}	I_{21}	I_{22}	I_{23}
Mg+27.55 1962.68	Al +27.48 2304.2	Si +27.67 2673.2	P +27.66 3069.87	S +27.77 3494.2	Cl +27.8 3946.3	Ar +28.0 4426.2	K +27.9 4934.1	Ca +28.1 5469.9	Sc +28.1 6033.8	Ti +28.3 6625.8	V +28.4 7246.1
Al +27.5 2086.8	Si +27.5 2437.7	P +27.8 2816.9	S +27.5 3223.9	Cl +27.8 3658.4	Ar +27.9 4120.7	K +27.8 4610.9	Ca +28.0 5128.9	Sc +28.2 5674.9	Ti +28.0 6249.1	V +28.5 6851.3	Cr +28 7482
Si +6.9 523.4	P +7.2 611.7	S +6.7 707.2	Cl +6.4 809.4	Ar +6.8 894.4	K +8.0 1033.4	Ca +7.4 1157	Sc +7 1288.0	Ti +7 1426	V +6 1571	Cr +7 1722	Mn +7 1880
P +6.6 560.8	S +7.4 651.6	Cl +6.8 749.8	Ar +7.4 854.8	K +7.4 967.2	Ca +7 1087	Sc +7 1213	Ti +7 1346	V +8 1486	Cr +6 1634	Mn +18 1788	Fe -13 1960
S +6.8 564.7	Cl +7.0 656.7	Ar +6.8 755.7	K +6.9 861.5	Ca +6.9 974	Sc +7.2 1094	Ti +7 1221	V +7 1355	Cr +7 1496	Mn +8 1644	Fe +6 1800	Co +7 1962
Cl +6.9 592.0	Ar +6.8 686.1	K +6.8 787.0	Ca +6.8 894.7	Sc +7.3 1009.2	Ti +7 1131	V +7 1260	Cr +7 1396	Mn +7 1539	Fe +6 1690	Co +9 1846	Ni -3 2011
Ar +7.3 618.3	K +7.7 714.6	Ca +6.9 817.6	Sc +6.8 927.5	Ti +7.1 1044.2	V +7 1168	Cr +7 1299	Mn +7 1437	Fe +7 1582	Co +7 1734	Ni -10 1894	Cu +22 2045
K +6.8 629.4	Ca +7.0 726.6	Sc +6.9 830.8	Ti +7.0 941.9	V +6.9 1060	Cr +7 1185	Mn +21 1317	Fe -20 1470	Co +20 1603	Ni +6 1756	Cu +6 1905	Zn +11 2070
Ca +7.0 657.2	Sc +6.9 756.7	Ti +6.5 863.1	V +8.1 976	Cr +26 1097	Mn -31 1244	Fe +10 1360	Co +36 1486	Ni -17 1648	Cu +15 1793	Zn +7 1953	Ga +7 2120
Sc +4.9 687.4	Ti +7.8 787.8	V +6.8 896.0	Cr +7 1011	Mn +7 1133	Fe +6 1262	Co +8 1397	Ni +7 1540	Cu +7 1690	Zn +6 1846	Ga +6 2010	Ge +7 2180
Ti +3.14 291.50	V +3.1 336.3	Cr +3.5 384.2	Mn +2.3 435.6	Fe +3.6 489.3	Co +3.1 546.6	Ni +3.6 607.0	Cu +2 671	Zn +4 737	Ga +3 807	Ge +4 880	As +2.3 957
V +3.8 308	Cr +1.4 354.8	Mn +5.8 403.0	Fe +1 457	Co +4.3 512.0	Ni +2.4 571.3	Cu 3.3 633	Zn +2 698	Ga +4 765	Ge +3 836	As +3 910	Se +4 987
Cr +3.04 298	Mn +2.8 343.6	Fe +3.6 392	Co +3 444	Ni +3 499	Cu +4 557	Zn -4 619	Ga +9 677	Ge +2 744	As +4 813	Se +2 886	Br +3 961
Mn +3.2 314.4	Fe +3.4 361	Co +3 411	Ni +3 464	Cu +3 520	Zn -1 579	Ga +6 637	Ge +4 701	As +2 769	Se +4 839	Br +2 913	Kr 989
Fe +3 331	Co +3 379	Ni +3 430	Cu +4 484	Zn -4 542	Ga +8 596	Ge +4 658	As +3 724	Se +2 793	Br +4 864	Kr 939	
Co +2 336	Ni +3 384	Cu +4 435	Zn +1 490	Ga +5 546	Ge +2 607	As +3 670	Se +4 736	Br +2 806	Kr 878		
Ni +2 352	Cu +4 401	Zn +3 454	Ga +2 510	Ge +4 568	As +3 630	Se +2 695	Br +4 762	Kr 833			
Cu +3 369	Zn +4 420	Ga +3 475	Ge +3 533	As +2 594	Se +4 657	Br +3 724	Kr 794				
Zn +3.5 310	Ga +3 358	Ge +2 409	As +4 462	Se +3 519	Br +3 579	Kr 642					
Ga +1 321	Ge +4 369	As +2 421	Se +4 475	Br +2 533	Kr 593						
Ge +3 330	As +3 379	Se +3 431	Br +4 486	Kr 545							
As +3 338	Se +3 388	Br +3 441	Kr 497								
Se +4 347	Br +2 398	K 451									
Br +3 352	K 403										
Kr 358											

Значения $+ \Delta_{z\Theta k}$ (8), определенные для экспериментальных значений потенциалов ионизации [8] (приведены в нижней части клетки таблицы) комплексов $z\Theta k$ электронов. Значения $I_{z\Theta k}$ в рамке — примеры уточнения нами величин этих потенциалов на основании квантово-периодической закономерности (8).

$$I_z (\text{эВ}) = I_1^H \cdot z^2,$$

ошибочно связываемая с потенциалом ионизации не всех z электронов атома, а лишь одного электрона в водородоподобных ионах Li^{++} , Be^{+++} и т. д.

Колебания величин $+\Delta$ от 6 до 8 эВ ($S=2$) и от 2 до 4 эВ ($S=3$) для потенциалов ионизации, измеренных с низкой точностью (1 эВ) (табл. 1), следует сгладить, согласно (8), значениями около 7 эВ и 3 эВ соответственно. Отдельные области значений $I_{z\ominus k}$, обведенные в табл. 1 жирными линиями, выпадают из зависимости (8), что говорит о существенном изменении задаваемого этой зависимостью распределения электронов на сферах для попадающих в эти области значений $I_{z\ominus k}$.

Эмпирический базис зависимости (8) (табл. 1) позволяет установить пространственное распределение электронов в атомных ловушках, где они колеблются под воздействием незатухающих колебаний частиц сверхплотной среды вакуума в общем случае в трех взаимно ортогональных направлениях: радиальном (асимметричные n -колебания с амплитудой удаления от ядра заметно большей амплитуды сближения с ним) и двух ортогональных ему (симметричные l - и m -колебания). Максимальные кинетические энергии этих колебаний квантованы

$$E_{\max}^n = m_e \cdot V_{\max}^2 / 2 = n \cdot h \cdot \nu_1 > E_{\max}^l = l \cdot h \cdot \nu_1 \geq E_{\max}^m = m \cdot h \cdot \nu_1,$$

где ν_1 — частота колебания электрона атома водорода в основном состоянии.

Последовательность заселения атомных ловушек на сферах ($n.l.m$) электронами определяется соблюдением одновременно трех условий:

1) энергетического — работа отрыва электрона из ловушки максимально возможна, а амплитуда максимального удаления от ядра и суммарный гамильтониан H^Σ всех его колебаний минимально возможны;

2) антирезонансного (вместо чисто формального принципа Паули) — с одинаковыми квантовыми числами n , l и m и значениями H^Σ могут колебаться в противофазе относительно поляризованной ими среды вакуума максимум два атомных электрона, чтобы исключить резонансную раскачку их квантованных колебаний этой средой;

3) взаимного отталкивания — центры n -колебаний соседних электронов на одной сфере располагаются на расстояниях, больших R_3^0 , вследствие взаимного отталкивания их потенциалом $+\phi_6$ (на сфере может находиться ограниченное число электронов, растущее с ростом ее радиуса).

Для линейно колеблющихся ($n.0.0$) электронов амплитуда $R_{y\partial}^{\max}$ и частота $n \cdot \nu_1$ колебаний растут с ростом числа n , а работа отрыва с момента максимального удаления колеблющегося электрона от ядра, наоборот, уменьшается. На работу отрыва ($n.l.m$) электронов их l - и m -колебания влияют слабо. Траектории иерархий n - и l -колебаний ($n.l.0$) электронов представляют асимметричные фигуры Лиссажу (табл. 2). Результирующая сила электромагнитного взаимодействия (7) ($n.l.0$) электронов за период более низкочастотного l -колебания равна нулю. В ($n.l.m$) состоянии электрон движется по плоской lm -орбите (симметричная фигура Лиссажу), а центр последней испытывает асимметричные n -колебания

Траектории иерархий n -, l - и m -взаимно ортогональных квантованных средой вакуума колебаний атомных электронов

$(n.l.m)$	Траектория электрона	$(n.l.m)$	Траектория электрона
(2.1.0) (4.2.0)		(4.1.0)	
(2.1.1) (4.2.2)		(4.1.1)	
(3.1.0)		(4.2.1)	
(3.1.1)		(4.3.0)	
(3.2.0)		(4.3.1)	
(3.2.1)		(4.3.2)	
(3.2.2)		(4.3.3)	

(табл. 2). При $l=m$ lm -орбитой движения электрона является окружность. Сдвиг фаз l - и m -колебаний $\varphi = +\pi/2$ дает вращение электрона по часовой стрелке (числа $+m$), а $\varphi = -\pi/2$ — против часовой стрелки (числа $-m$). Электромагниты расположенных с противоположных сторон от ядра $(n.l+m)$ и $(n.l-m)$ электронов притягивают друг друга, а двух $(n.l+m)$ или двух $(n.l-m)$ электронов — отталкивают. При $l \neq m$ сила

Геометрия расположения центров n -колебаний
атомных электронов на внешних сферах, определяющая валентности атомов

Атом	№ сферы	($n.l.m$) электроны на сфере	Конфигурации центров n -колебаний электронов	Валентности атомов
H ¹	1 ₀	(1.0.0)		1
He ²	1 ₀	2(1.0.0)		0
Li ³	1 ₀ 2 ₀	2(1.0.0) (2.0.0)	равнобедренный треугольник	1
Be ⁴	1 ₀ 2 ₀	2(1.0.0) 2(2.0.0)	ромб	2
B ⁵	1 ₀ 2 ₀	2(1.0.0) 2(2.0.0), (2.1.+1)	тригональная бипирамида	3
C ⁶	1 ₀ 2 ₀	2(1.0.0) 2(2.0.0), (2.1.+1), (2.1.-1)	тетрагональная бипирамида	4, 2
N ⁷	2 ₀	2(2.0.0), (2.1.+1), (2.1.-1), (2.1.0)	тригональная бипирамида	5, 3
O ⁸	2 ₀ 2 ₁	2(2.0.0), (2.1.-1), (2.1.0) 2(2.1.+1)	тетрагональная бипирамида	2
F ⁹	2 ₀ 2 ₁	2(2.0.0), (2.1.+1), (2.1.-1) (2.1.0)	октаэдр	1
Ne ¹⁰	2 ₀	2(2.0.0), 2(2.1.+1), 2(2.1.-1), 2(2.1.0)	куб	0
Na ¹¹	3 ₀	(3.0.0)		1
Mg ¹²	3 ₀	2(3.0.0)		2
Al ¹³	3 ₀	2(3.0.0), (3.1.+1)	равнобедренный треугольник	3
Si ¹⁴	3 ₀	2(3.0.0), (3.1.+1), (3.1.-1)	тетраэдр	4, 2
P ¹⁵	3 ₀	2(3.0.0), (3.1.+1), (3.1.-1), (3.1.0)	тригональная бипирамида	5, 3
S ¹⁶	3 ₀ 3 ₁	2(3.0.0), (3.1.-1), (3.1.0) 2(3.1.+1)	тетрагональная бипирамида	6, 4, 2
Cl ¹⁷	3 ₀	2(3.0.0), 2(3.1.+1), 2(3.1.-1), (3.1.0)	одношапочный октаэдр	1, 2, 3, 4, 5
Ar ¹⁸	3 ₀	2(3.0.0), 2(3.1.+1), 2(3.1.-1), 2(3.1.0)	куб	0
K ¹⁹	3 ₁	(4.0.0)		1
Ca ²⁰	3 ₁	2(4.0.0)		2
Sc ²¹	3 ₁	2(4.0.0), (3.2.+2)	равнобедренный треугольник	3
Ti ²²	3 ₁	2(4.0.0), (3.2.+2), (3.2.-2)	квадрат	4
V ²³	3 ₁	2(4.0.0), (3.2.+2), (3.2.-2), (3.2.+1)	тетрагональная пирамида	5
Cr ²⁴	3 ₁	(4.0.0), (3.2.+2), (3.2.-2), (3.2.+1), (3.2.-1), (3.2.0)	тетрагональная бипирамида	6, 3, 2, 4, 5
Mn ²⁵	3 ₁ 3 ₂	2(4.0.0), (3.2.+1), (3.2.-1), (3.2.-2) 2(3.2.+2)	тригональная бипирамида	2, 4, 6, 7
Fe ²⁶	3 ₁ 3 ₂	2(4.0.0), (3.2.+1), (3.2.-1), (3.2.0) 2(3.2.+2), (3.2.-2)	тригональная бипирамида равнобедренный треугольник	3, 2, 6
Co ²⁷	3 ₁ 3 ₂	2(3.2.+2), 2(3.2.-2), 2(4.0.0) (3.2.0), (3.2.+1), (3.2.-1)	октаэдр треугольник	2, 3
Ni ²⁸	3 ₁ 3 ₂	2(3.2.+2), 2(3.2.-2), 2(3.2.+1), 2(4.0.0) (3.2.-1), (3.2.0)	куб	2, 3
Cu ²⁹	3 ₁ 4 ₀	2(3.2.+2), 2(3.2.-2), 2(3.2.-1), 2(3.2.+1), 2(4.0.0) (3.2.0)	одношапочная пентагональная призма	1, 2
Zn ³⁰	4 ₀	2(3.2.0)		2
Ga ³¹	4 ₀	2(3.2.0), (4.1.+1)	равнобедренный треугольник	3
Ge ³²	4 ₀	2(3.2.0), (4.1.+1), (4.1.-1)	тетраэдр	4, 2
As ³³	4 ₀	2(3.2.0), (4.1.+1), (4.1.-1), (4.1.0)	тригональная бипирамида	5, 3, 2
Se ³⁴	4 ₀ 4 ₁	2(3.2.0), (4.1.-1), (4.1.0) 2(4.1.+1)	тетрагональная бипирамида	6, 4, 2
Br ³⁵	4 ₀ 4 ₁	2(3.2.0), 2(4.1.+1), 2(4.1.-1) (4.1.0)	тетрагональная бипирамида	1, 5
Kr ³⁶	4 ₀	2(3.2.0), 2(4.1.+1), 2(4.1.-1), 2(4.1.0)	куб	0

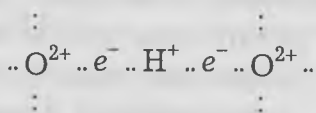
электромагнитного взаимодействия ($n.l.m$) электрона за период самого низкочастотного m -колебания равна нулю.

Три принципа заселения электронами энергетических сфер и квантово-периодическая зависимость (8) для основных сфер позволяют установить геометро-энергетическое распределение ($n.l.m$) электронов, объясняющее наблюдаемые в химии молекулярных соединений валентности атомов [10] (табл. 3). Помимо основных сфер S_0 , определяемых взаимодействием (5) электронов, их электромагнитные взаимодействия вызывают образование рядом с основными сферами неосновных S_1, S_2 .

Некоторые данные табл. 3 нуждаются в пояснениях. Плоская конфигурация расположения на сфере 2_0 валентных электронов атома С объясняет, почему нужны высокие давления и температуры для синтеза тетраэдрической структуры алмаза. Валентность 2 углерода дают два (2.0.0) электрона. Трехвалентные соединения азота образуют электроны (2.1.+1), (2.1.-1), (2.1.0) основания бипирамиды. Два колеблющихся в противофазе (2.1.+1) электрона атома О электромагнитно выталкивают друг друга на неосновную сферу 2_1 большего, чем основная сфера 2_0 , радиуса, вызывая уменьшение потенциала ионизации I_1 этого атома. В молекуле H_2O квадрат электронов на сфере 2_0 перестраивается в тетраэдр, поскольку валентные (2.1.+1) электроны становятся межсионными, располагаясь почти над центрами граней тетраэдра. В атоме Si реализуется тетраэдрическое, а не планарное, как в атоме С, распределение электронов на сфере 3_0 . Поэтому для кремния характерны тетраэдрические структуры. Валентность 2 атома S обеспечивают (3.1.+1) электроны, радиус сферы 3_1 которых чуть больше, чем основной сферы 3_0 . Неосновную валентность 3 атома Cr дают (3.2.+1), (3.2.-1) и (4.0.0) электроны, а валентность 2 — (4.0.0) и (3.2.0) электроны. В атоме Mn валентность 2 обеспечивают два (3.2.+2) электрона, валентность 4 — они и два (4.0.0) электрона, валентность 6 — четыре этих и (3.2.+1), (3.2.-1) электроны. Основную валентность 3 железа дают электроны сферы 3_2 , а валентность 2 — два (4.0.0) электрона сферы 3_1 . Валентность 2 атома Co вызывают (3.2.+1) и (3.2.-1) электроны, а валентность 3 — они и (3.2.0) электрон той же сферы 3_2 . Неосновную валентность 2 меди обеспечивают два (4.0.0) электрона сферы 3_1 .

Энергетика и геометрия распределения валентных электронов атомов определяют форму образуемых из них молекул. При сближении атомов эти слабосвязанные электроны захватываются в межатомных ловушках. Атомы, отдавшие в эти ловушки электроны, становятся положительно заряженными ионами. В общем случае межсионные электроны захватываются в глубокие электрон-электронные ловушки R_4^ϕ друг относительно друга, а сферические комплексы этих электронов колеблются в более мелких электрон-ионных ловушках, формируемых максимумом $+f_6$, (рис. 1, б). Широко распространенной является одноэлектронная (полуодинарная) $A^{n+} \dots e^- \dots B^{m+}$ связь. При типичной длине ее $\sim 2 \text{ \AA}$ центр межсионного колебания электрона расположен в $\sim 1 \text{ \AA}$ от центров колебаний ионов, т. е. в сфере действия левого склона максимума $+f_6$. Максимальное сближение электрона с одним из ионов на $R_{\max}^{cbl} \cong 0.5 \text{ \AA}$ вызывает уменьшение силы их притяжения (5) почти до нуля, тогда как сила при-

тяжения электрона вторым ионом увеличивается на расстоянии $1.5 \text{ \AA} \cong R_{\text{max}}^{\Phi_6}$ до максимальной. Электрон находится в межионной ловушке. Одноэлектронной и является водородная связь в структуре льда



Смещение центра колебаний электрона к иону O^{2+} вызвано намного большей амплитудой колебаний легкого иона H^+ и вдвое большим зарядом иона O^{2+} .

При образовании между ионами сферического комплекса fe^- , где $f = 2, 3, 4, 5, 6$ на базе ловушки R_4^{Φ} возникают двух- (одинарная), трех-, четырех- (двойная), пяти- и шестизлектронная (тройная) связи $A^{n+} \cdot \cdot fe^- \cdot \cdot B^{m+}$. Глубина электронно-ионной ловушки пропорциональна произведениям $f \cdot n$ и $f \cdot m$, согласно (5). С ростом массы комплекса fe^- уменьшается амплитуда его колебания между ионами и длина связи. Степень смещения комплекса к одному из ионов связи (степень ее ионности) зависит: от разницы зарядов ионов (ион с большим зарядом притягивает комплекс сильнее); от радиусов электронных остовов ионов (чем больше этот радиус, тем сильнее электроны остова отталкивают комплекс); от геометрии распределения вокруг ионов электронов их внешних сфер и комплексов fe^- соседних связей ионов, образующих данную связь. Если в свободных атомах электроны заселяют сферы равномерно, то после образования атомами связей в молекулах комплекс fe^- (при $f \geq 3$) сильно отталкивает потенциалом $+\Phi_6$ внешние наиболее слабо связанные с ядром электроны остова. В результате они смещаются за ядро от комплекса, сближаясь друг с другом до расстояний меньших R_5^{Φ} и захватываются в ловушках R_4^{Φ} . Остовные комплексы $2e^-$, $3e^-$ и $4e^-$ отталкивают межионный комплекс fe^- , удлиняя связь. Приведенные в табл. 4 электронно-ионные структуры двухатомных молекул качественно объясняют различия длин и работ разрыва их связей.

Существующие трактовки связей в трех- и более атомных молекулах [12] во многом ошибочны. Типичной ошибкой является представление о резонансных структурах. Например, в молекулах CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , NO_3^- , $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, XeO предполагается наличие двойных и одинарных связей, в гексагональных циклах N_3B_3 нитрида бора и боразола — чередование одинарных и двойных связей — $-\text{N}^+ = \text{B}^- - \text{N}^+ = \text{B}^-$. В действительности в этих молекулах реализуются: $\text{O}^{2+} \cdot \cdot 4e^- \cdot \cdot \text{C}^{4+}$; $\cdot \cdot \text{B}^{3+} \cdot \cdot 4e^- \cdot \cdot \text{O}^{2+}$; $\text{O}^+ \cdot \cdot 3e^- \cdot \cdot \text{N}^{5+}$; $\cdot \cdot \text{C}^{3+} \cdot \cdot 2e^- \cdot \cdot \text{N}^{3+} \cdot \cdot 3e^- \cdot \cdot \text{O}^{2+}$; $\text{Xe}^{2+} \cdot \cdot 3e^- \cdot \cdot \text{O}^{2+}$; $\cdot \cdot \text{N}^{5+} \cdot \cdot 3e^- \cdot \cdot \text{B}^{3+}$ связи соответственно.

В четырехугольнике B_2H_2 молекулы B_2H_6 тройки атомов В, Н, В ошибочно связаны электронной парой (трехцентророй орбиталью), тогда как все четыре связи в нем одноэлектронные $\cdot \cdot \text{B}^{3+} \cdot \cdot e^- \cdot \cdot \text{H}^+$, а четыре концевые связи — двухэлектронные $\cdot \cdot \text{B}^{3+} \cdot \cdot 2e^- \cdot \cdot \text{H}^+$. Аналогичная ситуация имеет место в ромбических группировках BeCl_2Be , BeC_2Be . На каждую из четырех связей Ве и двух связей Cl и С приходится по $0.5e^-$ из отдаваемых этими атомами электронов.

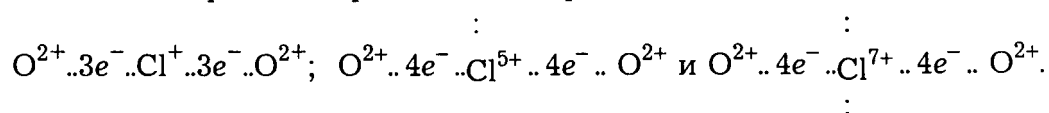
Электронно-ионные структуры двухатомных молекул

Молекула	Длина связи, Å	Энергия разрыва связи, эВ	Структура молекулы
H ₂	0.74	4.48	H ⁺ ...2e ⁻ ...H ⁺
H ₂ ⁺	1.05	2.65	H ⁺ ...e ⁻ ...H ⁺
He ₂ ⁺	1.08	2.37	..He ⁺ ...e ⁻ ...He ⁺ ..
Li ₂	2.67	1.05	..Li ⁺ ...2e ⁻ ...Li ⁺ ..
B ₂	1.59	3.02	..B ⁺ ...2e ⁻ ...B ⁺ ..
C ₂	1.24	6.21	..C ²⁺ ...4e ⁻ ...C ²⁺ ..
C ₂ ⁺	1.30	5.32	..C ²⁺ ...3e ⁻ ...C ²⁺ ..
C ₂ ⁻	1.27	8.48	..C ²⁺ ...5e ⁻ ...C ²⁺ ..
N ₂	1.10	9.76	..N ³⁺ ...6e ⁻ ...N ³⁺ ..
N ₂ ⁺	1.12	8.71	..N ³⁺ ...5e ⁻ ...N ³⁺ ..
N ₂ ⁻	1.19	7.93	..N ²⁺ ...5e ⁻ ...N ²⁺ ..
O ₂	1.21	5.12	..O ²⁺ ...4e ⁻ ...O ²⁺ ..
O ₂ ⁺	1.12	6.66	..O ³⁺ ...5e ⁻ ...O ³⁺ ..
O ₂ ⁻	1.35	4.09	..O ⁺ ...3e ⁻ ...O ⁺ ..
F ₂	1.41	1.60	..F ⁺ ...2e ⁻ ...F ⁺ ..
F ₂ ⁺	1.32	3.34	..F ²⁺ ...3e ⁻ ...F ²⁺ ..
Ne ₂ ⁺	1.75	1.30	..Ne ⁺ ...e ⁻ ...Ne ⁺ ..
Al ₂	2.47	1.55	..Al ⁺ ...2e ⁻ ...Al ⁺ ..
Si ₂	2.25	3.21	..Si ²⁺ ...4e ⁻ ...Si ²⁺ ..
P ₂	1.89	5.03	..P ³⁺ ...6e ⁻ ...P ³⁺ ..
P ₂ ⁺	1.99	4.99	..P ³⁺ ...5e ⁻ ...P ³⁺ ..

Длины и энергии связей взяты в [11]. Комплексы межионных электронов в электрон-электронных ловушках R_4^f обозначены fe^- ($f = 1, 2, \dots, 6$), а отдельные электроны и комплексы из 2, 3 электронов ионных остовов — $.., \dots, \dot{..}$.

В молекулах NO₂ и N₂O₄ реализуются не двойные [12], а трехэлектронные $..N^{3+}..3e^-..O^{2+}$ связи. Молекула Li₂O имеет не ионные или двойные [12], а $..Li^+..2e^-..O^{2+}..2e^-..Li^+$ связи.

Длины связей в угловой ClO₂, пирамидальной ClO₃ и тетраэдрической ClO₄ молекулах уменьшаются (1.56, 1.46 и 1.42 Å соответственно [12]), что объясняется ростом заряда иона хлора и комплекса fe^- в их структурах:



Помимо направленных связей в молекулах, содержащих кластеры из металлов, образуются ненаправленные связи. Так в молекуле $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ в центрах граней октаэдра Mo_6 захватываются одиночные электроны. Атомы С соседних плоских слоев графита связаны одноэлектронными ненаправленными связями. Один из четырех валентных электронов каждого атома С колеблется в центре «кресла» из шести ионов C^{4+} (3 верхнего и 3 нижнего слоев).

Дальний (10—15 Å) порядок, однородность твердых и жидких атомно-молекулярных структур формирует максимум $-\varphi_7$ (рис. 1). Ионы располагаются на сферах с радиусом $R_{\text{max}}^{-\varphi_7} \cong 15$ Å вокруг каждого иона структуры максимально однородно, чтобы их электрическое взаимодействие (5) с ионом в центре сферы было максимально скомпенсировано и в структуре отсутствовали внутренние напряжения. В гораздо менее плотных газах однородность их структур обеспечивает максимум $+\varphi_8$. Массы молекул располагаются однородно на сфере с радиусом $R_{\text{max}}^{+\varphi_8} \cong 100$ Å вокруг каждой молекулы, стремящейся захватиться в ловушку $R_7^{\varphi} \cong 30$ Å относительно ближайших молекул.

5. Макро- и мегамир Вселенной

Правый склон максимума $+\varphi_8$, занимающий огромный диапазон $10^{-8} < R < 10^{13}$ м (рис. 1), формирует из ядер, атомов и молекул твердые, жидкие и газообразные макрообъекты. Отсутствие в этом диапазоне ловушек R_n^{φ} позволяет формировать физические тела растений, животных и человека, а также планет и звезд, необходимых для их развития, по программам, заданным из тонкоматериальных реальностей. В микро- и мегамире эти ловушки и сами максимумы $\pm\varphi_n$ жестко задают структуры их объектов.

Если в микромире гравимагнитные (спиновые) взаимодействия очень быстро вращающихся в структурах электрона и позитрона квантов массы представляют слабые добавки к сильным взаимодействиям (5), (7) зарядов, то в макромире гравимагнитные взаимодействия (6) весьма ощутимы. Планеты и Солнце, вращающиеся вокруг собственных осей и вокруг центра масс Солнечной системы, представляют гравимагниты, аналогичные хорошо изученным электромагнитам. Измеренные электромагнитные поля Земли и Солнца очень слабы, что свидетельствует о малости их электрических зарядов.

Результаты опытов Н. Козырева с вращающимися на уравновешенных весах в противоположные стороны гироскопами [13] зависят от широты проведения опыта в гравимагнитном поле Земли (рис. 15 [1]). На полюсе гироскоп притягивается этим полем (вес его возрастает) при одном направлении вращения и отталкивается (вес его уменьшается) при другом. На экваторе оси гравимагнитов Земли и гироскопа ортогональны и последний одинаково давит на чашу весов в обоих случаях.

Такие гипотетические объекты, как черные дыры [14] являются плодом ошибочной экстраполяции ньютоновского потенциала $\varphi(R)$ на микромир. В действительности на расстояниях порядка $3 \cdot 10^{-18}$ м сила отталкивания сблизившихся квантов массы стремится к бесконечности.

Попытки построения, начиная с Канта и Лапласа, моделей образования Солнечной системы из пылевого протооблака, базирующиеся на действии одних только физических законов взаимодействия масс и зарядов, обречены на неудачу. Накапливается все больше свидетельств об очень сложно организованных наружных и внутренних структурах Земли и Солнца, говорящих в пользу гипотезы живой Вселенной [15—17]. Планеты и звезды, по-видимому, не просто физические тела, сформированные правым склоном максимума $+φ_8$ в законах (4)—(7), а имеют иерархии генетически связанных с этими телами тонкоматериальных тел, т. е. представляют по сути живые сущности несоизмеримых с человеческими масштабов протяженности, времени и сознания. Выходы плохой и хорошей биоэнергии на поверхности Земли знакомы людям с древности. Достаточно надежно установлен факт влияния на характер и способности людей планет в момент их рождения, хотя астрология не достигла пока критерия научности. Центр масс шара Вселенной — точка 0 ее абсолютной системы отсчета, связанной со средой вакуума, задает движения всех иерархически подчиненных ему центров в объеме Вселенной. Жидкая среда вакуума — гидросфера Вселенной однородна и изотропна лишь в ее центральной области — шаре с диаметром $R_{14}^φ ≅ 300$ Мпк, занимающим лишь около 10^{-6} от этого объема. За пределами этой области сверхплотная сверхтекучая вакуумная жидкость ускоряется потенциалом $-φ_{15}$ вместе с находящимися в ней галактиками всей массой вакуума, расположенной за радиусом $R_{14}^φ$ от нее. Вакуум в граничном сферическом слое Вселенной $R_{14}^φ/2 < R < R_{15}^φ/2$ становится неоднородным, не изотропным и менее плотным. Скорость его удаления вместе с галактиками от центра Вселенной (рядом с которым находится Солнечная система) на расстоянии около $R_{15}^φ/2$ от этого центра достигает нескольких C (величина красного смещения линий оптических спектров галактик Z достигает 6).

Ловушки для масс $R_9^φ$, $R_{11}^φ$, $R_{13}^φ$, и $R_{15}^φ$ и положительные максимумы $+φ_{10}$, $+φ_{12}$, $+φ_{14}$ являются базой формирования компактных мегаобъектов: систем 2-х, 3-х и т. д. звезд, шаровых скоплений звезд, центральных ядер гигантских галактик, самих галактик и их скоплений, шара Вселенной. Отрицательные максимумы вызывают отталкивание, разделение мегаобъектов, рассеивание звездных скоплений, раскручивание спиральных рукавов галактик, разбегание их от центра Вселенной. При расширении шара вакуумной жидкости за радиус $R_{15}^φ/2$ вступит в действие потенциал $+φ_{16}$, тормозящий это расширение. После его остановки шар Вселенной начнет ускоренно сжиматься до радиуса $~ R_{14}^φ/2$ (стадия аннигиляции, растворении всех мегаобъектов в среде вакуума), завершая период пульсации Вселенной. Согласно принципу неповторимости, образование из среды вакуума микро-, макро- и мегаобъектов на новом периоде пульсации происходит по новой программе, задаваемой по иерархической цепочке ВНС центра Вселенной.

Заключение

В течение нескольких веков наука развивалась стихийно — от накопления фактов к их обобщающим описаниям, не имея четкого научно-философского базиса, позволяющего объяснять все факты с единых позиций. Предлагаемый аксиоматический метод познания Реальности выходит далеко за рамки современного естествознания, ограниченного до недавнего времени рамками одной физической реальности. Лишь после доведения концептуальных физических представлений, развитых в этой и предшествующей [1] работах, до уровня конкретных теорий можно будет рассчитывать на признание данного метода достаточно широкими кругами научной общественности. Автор надеется, что в создании новой аксиоматической физики примут участие нетрадиционно мыслящие специалисты в различных областях этой науки.

Список литературы

1. Семенов К. П. Новая аксиоматическая концепция математики и физики // Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 416—480.
2. Бауров Ю. А. О структуре физического пространства и новом виде взаимодействия в природе // Сознание и физическая реальность. 1996. Т. 1. №4. С. 28—36.
3. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энцикл., 1984. 944 с.
4. Герловин И. Л. Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 432 с.
5. Семихатов А. Суперструны: на пути к теории всего // Наука и жизнь. 1997. № 2. С. 18—24.
6. Берже М. Геометрия. В 2-х томах. М.: Мир, 1984.
7. Барашенков В. Кто опроверг теорию относительности? // Знание — сила. 1993. № 7. С. 46—52.
8. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
9. Широков Ю. М., Юдин Н. П. Ядерная физика. М.: Наука, 1980. 728 с.
10. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
11. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. В 2-х частях. М.: Мир, 1984.
12. Гиллести Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
13. Барашенков В. Лучи из будущего // Знание — сила. 1992. № 4. С. 38—46.
14. Николсон И. Тяготение, черные дыры и Вселенная. М.: Мир, 1983. 240 с.
15. Семенов А. Солнце // Знание — сила. 1997. № 6. С. 55—57.
16. Шуваев Г. В. С Землей «запанибрата»... // Природа и человек (Свет). 1997. № 8. С. 36—37.
17. Астафьев Б. А. Теория единой живой Вселенной (законы, гипотезы). М.: Информационология, 1997. 148 с.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

УДК 679.8.056+549

ОСОБЕННОСТИ ПРЕЦИЗИОННОЙ РЕЗКИ КВАРЦА НА ШТРИПСОВЫХ СТАНКАХ

В. В. Мазулев, И. М. Филиппов

Исследованы причины неудовлетворительной плоскостности при штрипсовой резке кварца. Приведены рекомендации по выбору режимов прецизионной штрипсовой резки кварцевых пластин площадью 100—200 см² на станках СТ 297 и MBL-80.

Тенденцией развития радиоэлектроники на современном этапе обусловлен возрастающий спрос на полированные кварцевые пластины диаметром 76—150 мм, толщиной 0.4—1.0 мм, используемые в качестве подложек радиоэлектронных компонентов на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

Подложкам предъявляются высокие требования к геометрии рабочей поверхности, обусловленные спецификой технологии групповой фотолитографии: плоскостность — до 1.5 мкм/5 мм, параллельность и клин — до 20 мкм, точность ориентации относительно кристаллографических осей — до 6 минут.

Очевидно, что определяющей технологической операцией при серийном производстве пластин является резка кристалла кварца на пластины, так как от качества пластин, полученных после резки, зависит успех последующих технологических операций.

Достоинства и недостатки существующих методов резки достаточно подробно рассмотрены в [1] на примере резки кварцевых секций на тонкие пластины — заготовки для резонаторов площадью не более 2 см².

При разработке технологии штрипсовой резки кварцевых пластин с площадью более 30—50 см² на режимах резания, обычно применяемых при резке заготовок для резонаторов, наблюдалось существенное ухудшение параметров плоскостности, отклонения от ориентации, увеличилась клиновидность, снизилась скорость резки до 0.5 мм/ч. В результате брак, не поддающийся исправлению на последующих операциях шлифовки, составлял до 50 %. Износ штрипсовой ленты шириной 8 мм и толщиной 0.26 мм составлял до 7 мм, а в ряде случаев наблюдался ее обрыв в процессе резки.

Характерные горизонтальный и вертикальный профили пластин при штрипсовой резке кварцевого блока схематически изображены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, горизонтальный профиль характеризуется выпуклостью в центре пластины, что в первую очередь объясняется разнотолщинностью и неплоскостностью прокладок и штрипсовой ленты, а

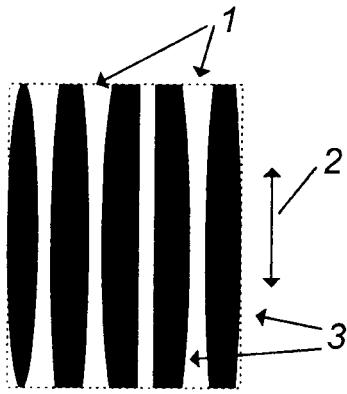


Рис. 1. Горизонтальный профиль пластин.

1 — пропилы; 2 — направление движения штрипсовой рамы; 3 — пластины.

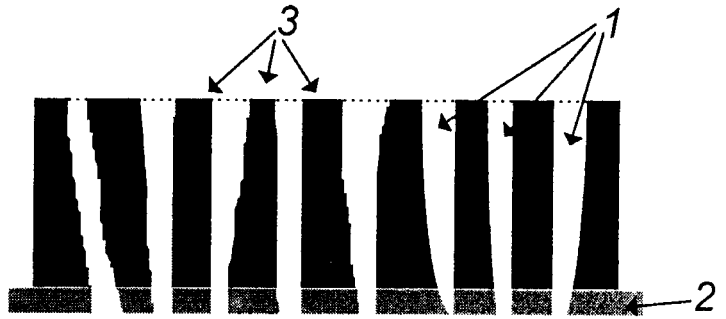


Рис. 2. Вертикальный профиль пластин.

1 — пропилы; 2 — стекло; 3 — пластины.

следовательно, непараллельностью установки штрипсовой ленты в раме. Суммарная ошибка при зарядке штрипсовой ленты в раму при установке 100 лент и разнотолщинности прокладок и лент $3\sigma_t = 5$ мкм теоретически может достигнуть величины 1.0 мм. На практике эта величина не превышает 0.3 мм, что соизмеримо с толщиной штрипсовой ленты, но объясняет получение выпуклого профиля пластин в горизонтальном направлении.

Для снижения «выпуклости» профиля пластин был применен технологический прием отбора и установки прокладок, заключающийся в следующем: перед установкой в раму прокладки с помощью оптиметра разбираются на несколько групп по возрастающей, в зависимости от отклонения по толщине, например, через 1 мкм; далее — при сборке рамы сначала устанавливаются прокладки из наиболее тонкой группы, затем из группы, отличающейся от первой на 1 мкм, и т. д. до последней группы с наибольшим положительным допуском толщины. Это позволило снизить разнотолщинность профиля пластин в горизонтальном направлении со 150 мкм до 5—12 мкм при длине реза 100—150 мм и с 500 мкм до 20—50 мкм при длине реза 200—240 мм.

Более сложная задача — получение прямолинейности реза в вертикальном направлении.

Как видно из рис. 2, здесь профили пластин имеют несколько дефектов.

Первый из них — клиновидность (или клин), которая составляет 70—100 мкм в вертикальном направлении при размере пластин 100 мм. Этот дефект нельзя считать критическим, так как в процессе первой операции двухсторонней шлифовки он устраняется.

Второй дефект — отклонение профиля реза (а следовательно, и пластины) от вертикали приводит к недопустимому отклонению ориентации пластины относительно кристаллографических осей.

И наконец, третий, самый нежелательный, дефект — профиль пластины имеет с одной стороны вогнутость, а с другой стороны выпуклость или ровную плоскость. Для исправления таких пластин на последующих операциях требуется существенное увеличение припуска толщины при

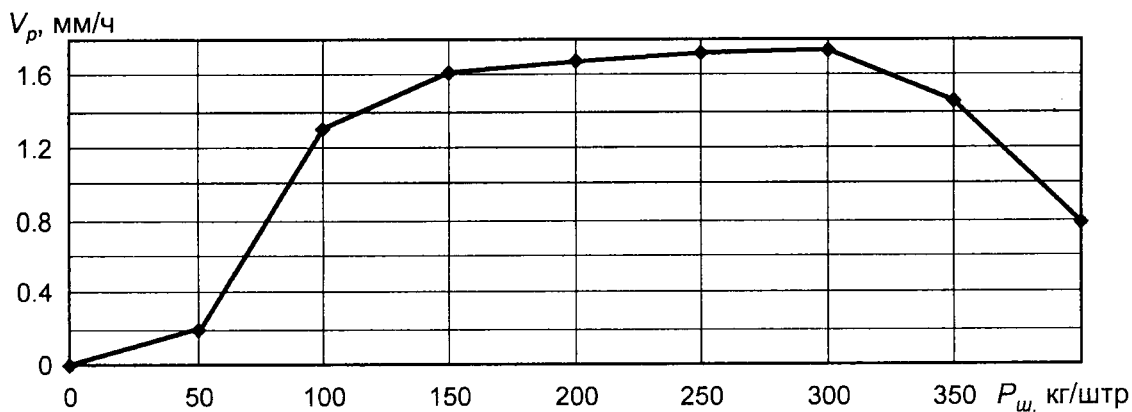


Рис. 3. Усредненная зависимость скорости резания V_p от давления, приведенного на одну штрипсовую ленту, $P_{ш}$

резке — на 0.4—0.8 мм, что приводит к увеличению расхода кварца на 30—50 %.

В [2] приведена формула скорости резания V_p и рекомендуемое давление 30—35 кг:

$$V_p = \alpha \beta V_n P,$$

где α и β — коэффициенты пропорциональности, зависящие от свойств обрабатываемого материала и абразивной суспензии; V_n — линейная скорость рамы со штрипсами; P — давление штрипсов на материал.

Если, исходя из формулы, принять α , β , $v_n = \text{const}$, то скорость резания будет находиться в прямой зависимости от давления штрипсов на материал.

В связи с этим у технологов возникает естественное стремление повысить скорость резания простым увеличением давления штрипсов на материал.

Однако на практике увеличение давления не всегда приводит к повышению скорости резания, более того, при определенных условиях, с увеличением давления скорость резания падает и приводит к повышенному износу штрипсовой ленты вплоть до ее обрыва.

На рис. 3 приведен график усредненной зависимости скорости резания от давления, приведенного на одну штрипсовую ленту. Эксперимент проведен при давлениях от 0 до 400 гс в пересчете на одну штрипсовую ленту (соответствует давлению 0—36 кг) на станках СТ 297 и MBL 80, микропорошок — ККЗ М28, размеры кварцевого блока: параллельно линии реза 105 мм, перпендикулярно линии реза — 102 мм.

Как видно из графика, резка начинается при давлении $P_{ш} = 50$ г/штр, до давления около 100 г/штр скорость резания увеличивается, затем до давления 300 г/штр скорость растет значительно медленнее и резко падает при увеличении давления свыше 350 г/штр.

На первом этапе до давления 50 г/штр скорость резания минимальна — объясняется это наличием трения в механике привода подачи стола. Максимальная скорость резания наблюдалась при давлениях 100—300 г/штр, при этом она мало зависела от давления. Резкое падение скорости при увеличении давления свыше 350 г/штр, на наш взгляд, связано с

X-X', град.

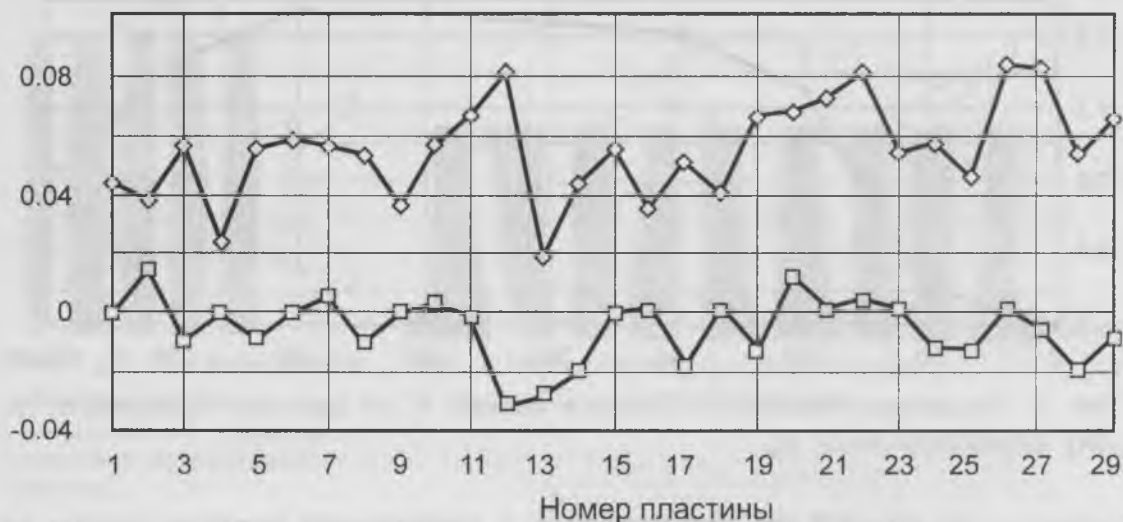


Рис. 4. Отклонение ориентации пластин относительно кристаллографической оси X после штрипсовой резки.

◇ — условная 1-я сторона пластины; □ — 2-я сторона пластины.

затруднением подачи абразивной суспензии в зону резки, равно как и с затруднением удаления шлама из зоны резки.

С учетом полученных результатов, по нашему мнению, для расчета параметров резки было бы правильнее оперировать удельным давлением на материал или, по крайней мере, давлением, приведенным на одну штрипсовую ленту при определенной неизменной длине реза.

Также следует учитывать, что начиная с давления 250—300 г/штр увеличивается износ штрипсовой ленты, и начинают возникать дефекты пластин, проиллюстрированные рис. 2.

Вероятно, оптимальным давлением для резки кварцевых заготовок на пластины при длине реза более 100 мм следует считать 100—200 г/штр, или 0.3—0.4 кг/см.

С указанным давлением штрипсов на материал проведен ряд циклов штрипсовой резки пластин с размерами: 105×100 мм, 110×82 мм. Для резки использовались: штрипсовые станки СТ 297 и MBL 80, суспензия, состоящая из абразива ККЗ зернистостью M28 и трансформаторного масла, прокладки толщиной 0.9 и 1.3 мм, штрипсовая лента сечением 0.26×8 мм.

Полученные результаты иллюстрируются на рис. 4, 5 на примере резки пластин с размерами 110×82 мм и использованием прокладок штрипсовой рамы толщиной 0.9 мм.

Отклонение от ориентации пластин после резки в зависимости от места расположения на столе станка, представленное на графике рис. 4, составило у 100 % пластин не более 4' или 0.08, а у 75 % — не более 3' или 0.05. Измерение отклонения ориентации пластин относительно кристаллографических осей производилось на рентгенгонометре типа АДР-5.

Разнотолщинность (клин) этих же пластин иллюстрируется графиком рис. 5. Нижняя кривая соответствует толщине «верха» пластины, верхняя кривая — толщине «низа» пластины по отношению к столу станка.

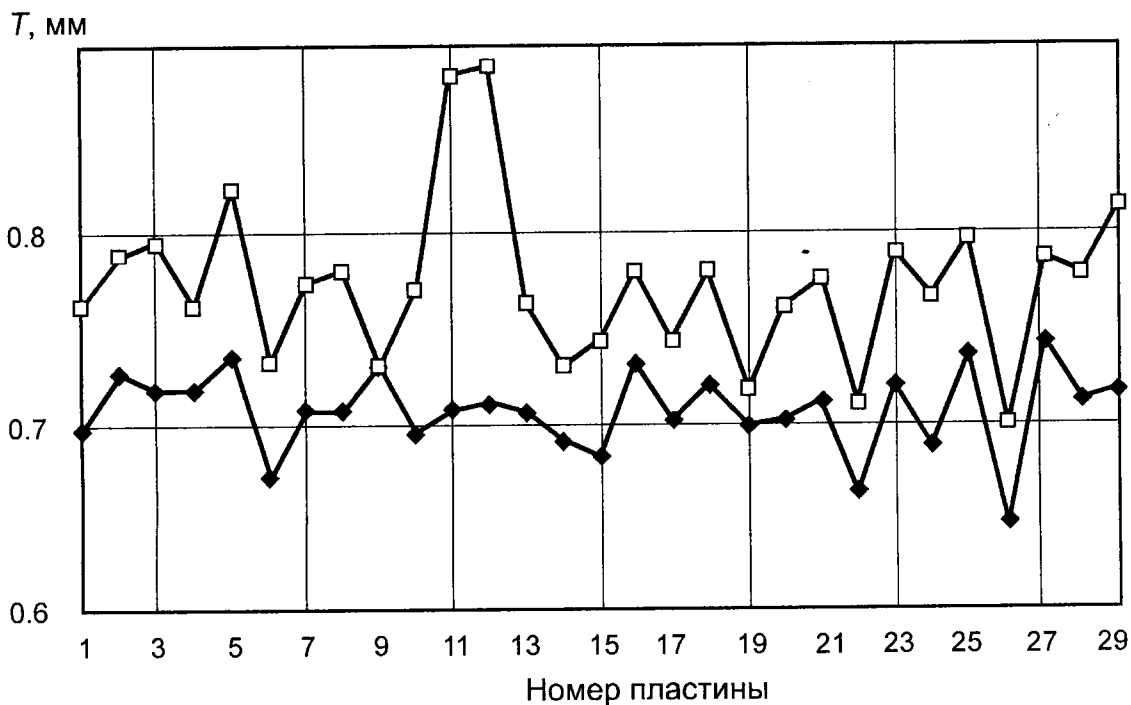


Рис. 5. Толщина пластин (T) после штрипсовой резки.

◆ — толщина пластины в начале реза, □ — в конце реза.

Как видно из рис. 5, величина вертикального клина у 90 % пластин не превышала 70 мкм, исключение составили две пластины — № 11 и № 12, где величина клина составила 180 мкм, что объясняется несколько большим износом штрипсовых лент в соответствующих пропилах. Отклонение от прямолинейности обеих поверхностей пластин в вертикальном направлении не превышало 20 мкм. Разброс по толщине, измеренный в центре пластин, составил ± 40 мкм.

Как упоминалось выше, клин величиной 70 мкм достаточно легко устранялся уже на первом после резки технологическом переходе — грубой двухсторонней шлифовке на станках с планетарным движением сепаратора. При этом отклонение от плоскостности не превышало 20 мкм по всей поверхности пластины.

Выводы

1. Установлено, что для прецизионной штрипсовой резки кварца на пластины площадью более 100 см^2 давление штрипсовых лент на материал должно быть рассчитано исходя из удельного давления 0.3—0.4 кг/см.

2. Показано, что увеличение удельного давления не приводит к пропорциональному увеличению скорости резания, напротив, может существенно ухудшить ориентацию и плоскостность пластин.

3. Показано, что штрипсовая резка при удельном давлении 0.3—0.4 кг/см и специальном отборе прокладок обеспечивает точность ориентации до $4'$ и прямолинейность поверхности до 20 мкм пластин площадью $100\text{—}200 \text{ см}^2$ и толщиной 0.7—1.0 мм.

4. Обеспечение перечисленных параметров пластин при штрипсовой резке позволяет сократить припуск на дальнейшую обработку и снизить расход материала на 50—30 %.

Список литературы

1. Мостяев В. А., Дюжиков В. И. Технология пьезо- и акустоэлектронных устройств. М.: Ягуар, 1993.
2. Лавров В. А., Саньков С. В. Эффективность штрипсовой резки кварца // Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и компоненты. 1989. Вып. 1 (74).

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

РЕКУПЕРАЦИЯ АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

В. А. Муханов, О. В. Репина, В. С. Коваленко

Описана методика выделения и повторного использования карбида кремния и карбида бора из содержащих мелкодисперсный кварц абразивно-масляных суспензий.

В промышленности широко применяется штрипсовая распиловка различных материалов, в частности кварца [1—3], с использованием абразивно-масляной суспензии из трансформаторного масла и карбида кремния или карбида бора.

После цикла распиловки получается отработанная густая взвесь в масле частиц абразива и мелкодисперсного кварца, при дальнейшем использовании которой значительно снижается скорость распиловки, несмотря на все еще значительное содержание крупных зерен абразива в этой суспензии. Это происходит из-за увеличения вязкости смеси с ростом содержания мелкодисперсного кварца и из-за снижения удельной концентрации абразива.

Цель настоящей работы заключалась в создании методики рекуперации работоспособного абразива и трансформаторного масла из отработанной абразивно-масляной взвеси.

Для решения этой задачи было использовано явление седиментации: скорость осаждения V шарообразных частиц вещества A плотностью ρ_A в жидкости B с вязкостью η_B и плотностью ρ_B

$$V \sim \frac{1}{\eta_B} \cdot \frac{\rho_A - \rho_B}{d_A^2},$$

где d_A — диаметр частиц вещества A . Гранулометрический состав микророшков определяли с помощью микроскопа «МЕТАМ» (см. табл. 1). Фазовый состав смесей оценивали полуколичественным рентгенофазовым анализом на дифрактометре «ДРОН-3».

Таблица 1

Гранулометрический состав исходных абразивов

Карбид кремния (-40 мкм)		Карбид бора (-30 мкм)	
Размер частиц, мкм	Доля частиц, %	Доля частиц, %	Доля частиц (без учета частиц размером менее 3 мкм), %
менее 3	4.5	75.0	
3—9	17.1	7.4	22.2
9—18	11.2	8.0	24.0
18—24	21	2.8	8.4
24—30	21.3	2.3	6.9
30—36	18.2	2.6	7.8
36—45	4.5		
> 45	1.2	1.9	5.7

В качестве объекта исследования использовали отработанную масляно-абразивную суспензию, содержащую 4.5 кг карбида кремния, 8 л (7.12 кг) трансформаторного масла и 2.2 кг мелкодисперсного кварца с размером частиц в основном менее 5 мкм. Часть карбида кремния истерлась в мелкий порошок, но основная масса SiC имела размер более 20 мкм.

Отработанную суспензию (~ 10.3 л) переливали при интенсивном перемешивании в цилиндрическую емкость объемом 13 л (отношение высоты к диаметру 1.6) и оставляли отстаиваться 5—7 суток при 20°C. В результате исходная масса суспензии расслоилась — образовались три достаточно четко отделенных друг от друга слоя: верхний (первый) слой представляет собой осветленное масло с незначительной примесью мелкодисперсного кварца, объем слоя — 4.5 л (толщина 11.8 см); второй слой представляет собой взвесь в масле мелкодисперсного кварца и истершегося карбида кремния и содержит 2 кг кварца, 1.5—1.7 кг SiC. Объем слоя 4 л (его толщина 10.5 см). Третий слой — это плотный осадок из 2.8 кг и 0.15 кг кварца, пропитанный маслом, толщина этого слоя 4.7 см, расчетная доля масла 0.86 л. Затем проводили сливание двух верхних отстоявшихся слоев: содержимое первого слоя (практически чистое масло) использовали далее при распиловке кварца.

Взвесь второго слоя сливали в специальную емкость, где после отстаивания в течение 30—60 суток отделялся верхний слой масла (до 35 % объема), которое использовалось в процессе распиловки, а плотный слой из мелкодисперсного кварца и карбида кремния направляли на утилизацию.

При использовании рекуперированного карбида кремния из нижнего слоя в распиловке кварца (заправка 4.5 кг рекуперированного SiC) длительность цикла увеличивается на 15—20 %, доля рекуперированного после распиловки карбида кремния падает до 40 %. Если же использовать рекуперированный и исходный SiC в соотношении 60:40, то продолжительность цикла распиловки кварца увеличивается не более чем на 5 %. Следует отметить, что качество обработки кварца не ухудшается.

Таким образом, использование описанной методики обеспечивает рекуперацию и возврат в производство 60 % карбида кремния и до 83 % трансформаторного масла.

Рекуперацию отработанной суспензии, содержащей в качестве абразива карбид бора, проводили по аналогичной схеме. Смесь содержала 7.12 кг масла, 9.3 кг кварца и 5.9 кг B₄C. Отстаивание смеси проводили 15—17 дней при 20°C. В емкости получили три отстоявшихся слоя, но с менее четкими границами. Из первых двух слоев удалось выделить около 5 л масла, а третий отстоявшийся слой (2.2 кг) представлял собой пропитанный маслом карбид бора, содержащий до 20—25 вес. % мелкодисперсного кварца, который в основном отделили отмучиванием в бензине.

В итоге получили 1.5 кг B₄C с содержанием кварца не более 5 вес. %. Рекуперированный карбид бора по гранулометрическому составу не хуже исходного (см. табл. 2) и может быть повторно использован при распиловке кварца.

Размер частиц рекуперированного карбида бора

Размер частиц, мкм	6—18	18—30	30—45	> 45 ,/
Доля зерен, %	48	37	12	3

Степень рекуперации карбида бора составила 25 %, а масла — не более 70—75 %.

Аналогично описанному выше процессу рекуперировали мелкие порошки карбида кремния 20/14 и 14/10 мкм, используемые при шлифовке кварца в водно-глицериновом растворе. При этом удалось рекуперировать до 30 % микропорошка 20/14 мкм и до 25 % микропорошка 10/14 мкм.

Таким образом, настоящая методика позволяет рекуперировать значительные доли абразивов, очистив их от основной массы мелкодисперсного кварца, и существенно снизить материальные затраты при распиловке и шлифовке кварца.

Полученные результаты являются основой для дальнейших технологических разработок по рекуперации различных абразивов и смазочно-охлаждающих жидкостей.

Список литературы

1. Мостяев В. А., Дюжигов В. И. Технология пьезо- и акустоэлектронных устройств. М.: Ягуар, 1993. 280 с.
2. Лавров Б. А., Саньков С. В. Эффективность штрипсовой резки кварца // Электронная техника. Сер 5. Радиодетали и компоненты. 1989. Вып. 1 (74). С. 69—74.
3. Мазулев В. В., Филиппов И. М. Особенности режимов прецизионной резки кварца с площадью поверхности реза 100—200 см² на штрипсовых станках // В кн.: «Современные пути развития технологий обработки деталей оптики и электроники». Киев: ИАН Украины ИСМ им. В. И. Бакуля, 1998. С. 63—66.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

КЛАССИФИКАЦИЯ НА ВИБРОСТОЛЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С ТОРЦЕВЫМИ НАГРЕВАТЕЛЯМИ-ЭЛЕКТРОВВОДАМИ

В. А. Муханов, Э. М. Длинных

Приведены конкретные данные по классификации кристаллов алмаза, полученных в разных режимах.

Получение кристаллов алмаза путем спонтанной кристаллизации проводилось в начальный период в камерах высокого давления (КВД) со значительными температурными градиентами: до 60—90 град/мм в аксиальном и до 15—30 град/мм в радиальном направлении. При этом получались алмазы с невысокой прочностью. Снижение температурных градиентов в КВД повышало прочность кристаллов алмаза [1].

Благодаря применению специальных торцевых нагревателей-электровводов удалось снизить температурные градиенты в реакционном объеме камеры высокого давления до 5—12 град/мм в радиальном и до 3—10 град/мм в аксиальном направлениях и увеличить выход и прочность кристаллов алмаза [2].

Целью настоящей работы было получение установочных данных по классификации на вибростолу получаемых во ВНИИСИМС кристаллов алмаза.

Характеристики изучавшихся партий алмазов марок АС20 и АС32—АС50 представлены на рис. 1.

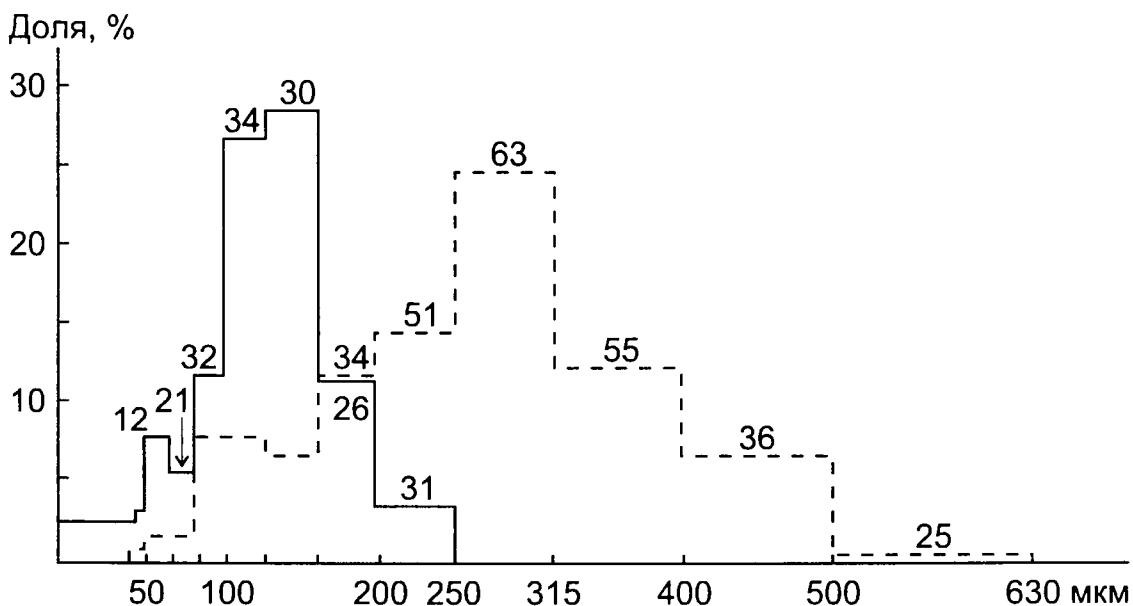


Рис. 1. Распределение по зернистостям и эффективные номера марок алмазов, полученных в двухминутном (—) и десятиминутном (---) циклах.

Двухминутный режим КВД УОС-20, полезный реакционный объем 1.0 см³, средний выход 1.78 карат со спека. Десятиминутный режим КВД УОС-23, полезный реакционный объем 0.8 см³, средний выход 1.25 карат со спека.

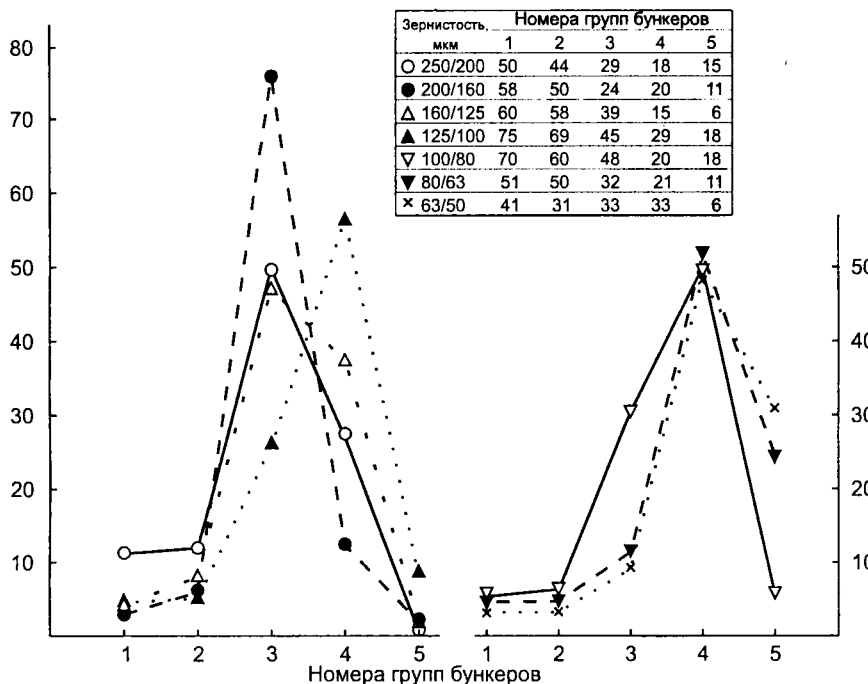


Рис. 2. Распределение по группам бункеров вибростоло и эффективные номера марок кристаллов алмаза, полученных в двухминутных циклах.



Рис. 3. Распределение по бункерам вибростоло и эффективные номера марок кристаллов алмаза, полученных в десятиминутных циклах.

Определение прочности на сжатие кристаллов алмаза проводили на установке рычажного типа с наковальнями из твердого сплава ВК6 по ГОСТ 9206-80.

Результаты классификации на вибростоле в наиболее оптимальных условиях представлены на рис. 2, 3.

Эффективные значения номеров марок алмаза определяли с помощью линейной интерполяции значений средней прочности кристаллов данной партии по таблице соответствия прочностей на сжатие и марок АС (по ГОСТ 9206-80, табл. 8).

Из анализа рис. 2, 3 следует, что из партий алмаза со средней маркой АС20 (двухминутный режим синтеза) можно выделить 10—20 вес. % ал-

**Распределение по зернистостям, группам и марки кристаллов алмаза,
полученных по усовершенствованной технологии в 40-минутных циклах**

Зернистость, мкм	Доля зернистости, %	Средняя марка (Н)	Группа вибростолы*	Доля от веса зернистости, %	Марка (Н)
1000/800	1	—	—	—	—
800/600	6	АС65 (149)	1 2 3	30—40 24—35 25—35	АС100, АС125 АС50, АС65 АС20, АС32
630/500	20	АС80 (157)	1 2 3	50—65 8—13 22—42	АС125, АС160 АС50 АС32
500/400	20	АС125 (198)	1 2 3	55—70 5—10 20—40	АС160 и выше АС80 АС32, АС50
400/315	10	АС100 (136)	1 2 3	42—58 14—26 16—44	АС160 АС80 АС32, АС50
315/250	8	АС100 (112)	1 2 3	42—56 20—30 14—38	АС160 АС65 АС32
250/200	6	АС80 (78)	1 2 3	32—45 10—15 40—58	АС160, АС125 АС50, АС65 АС20, АС32
—200	29	—	—	—	—

*Выход 4 карата со спека:

1 — бункеры 1—3; 2 — бункеры 4—6; 3 — бункеры 7—11.

мазов АС50—АС65. Из алмазов средней марки АС32—АС50 (десятиминутный режим) в ходе классификации на вибростоле получают в больших количествах (20—50 вес. %) алмазы высоких марок (АС65—АС125).

Особенно эффективно разделение на вибростоле алмазов, полученных по усовершенствованной технологии в КВД УОС-40 (исходный полезный реакционный объем 4.0 см³). Из некоторых зернистостей удается выделить до 30—70 вес. % кристаллов алмаза марок АС125—АС160 и выше (см. таблицу).

Полученные данные используются при составлении технологических документов.

Список литературы

1. *Самойлович М. И., Заднепровский Б. И.* Аппаратура для синтеза алмаза // В кн. «Синтез минералов». Том 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
2. *Муханов В. А., Санжарлинский Н. Г.* Оценка качества монокристаллов алмаза по новому критерию // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. 1977. С. 332—334.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

УДК 550.83

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ РАБОТ ВНИИСИМС

А. Я. Зюзин

За 40-летнюю историю геофизической службы ВНИИСИМС решен широкий круг задач, реализованных с помощью геофизических методов. Разработки внедрены в геологоразведочную практику на Украине, Памире, Алдане, Приполярном и Южном Урале, а также в Среднесибирской кальцитонной провинции.

Геофизическая служба в институте возникла в виде лаборатории в 1957 г. (руководитель В. С. Котик). В следующем году ее возглавил к. г.-м. н. С. Н. Кондрашёв, который расширил лабораторию до уровня отдела. В конце 60-х гг. отдел снова превращается в лабораторию. В 1977 г. в связи с уходом С. Н. Кондрашёва, бессменного формального и фактического лидера на протяжении почти 20 лет, она была ликвидирована. Около 10 лет геофизическая служба функционировала в виде группы, а затем — в качестве единственного представителя, автора настоящего краткого обзора.

В составе геофизической службы ВНИИСИМС в разные годы работали многие сотрудники. Наибольший научно-методический вклад внесли, по мнению автора, В. И. Оксман, Л. Л. Гульницкий, Ю. П. Буравлев, В. С. Кучинский, Е. А. Рыбалкин, Н. С. Евграфов, Э. М. Некрасов и С. П. Коробейникова. В МГРИ были защищены две кандидатские диссертации (А. Я. Зюзин, Э. М. Некрасов). Не удалось завершить одну докторскую (С. Н. Кондрашёв) и четыре кандидатские диссертации (В. И. Оксман, В. В. Кучинский, Е. А. Рыбалкин и С. П. Коробейникова). В коллективе геофизиков царила атмосфера деловой и личной дружбы.

В процессе научно-исследовательских работ были составлены фондовые отчеты по 17 геофизическим темам, результаты которых отражены в более чем 100 публикациях, преимущественно в центральной печати (в основном в Москве, а также в Ленинграде, Алма-Ате, Ташкенте, Казани, Свердловске, Новосибирске и Сыктывкаре). Около 75 % отчетов и публикаций приходится на долю С. Н. Кондрашёва и А. Я. Зюзина в качестве основных авторов, а 50 % научных статей и тезисов принадлежат последнему, проработавшему в институте почти 30 лет. В списке литературы к этой статье приведены лишь ключевые публикации [1—6].

В 1973 г. заслуги геофизической службы института были отмечены Государственной премией СССР (С. Н. Кондрашёв) за открытие пьезоэлектрического эффекта горных пород, разработку и внедрение в прак-

тику геологоразведочных работ пьезоэлектрического метода поисков и разведки месторождений полезных ископаемых. Исследования проводились в содружестве с другими научно-исследовательскими институтами: ИФЗ, ВИТР, ВостСибНИИГГиМС и ЦНИГРИ.

Геофизическая служба ВНИИСИМС существовала для выполнения задач производственных организаций, специализирующихся на пьезооптическом (горный хрусталь, исландский шпат, флюорит) и кварцевом (различные разновидности жильного кварца) сырье. Полевые работы производились преимущественно на Южном и Приполярном Урале, на Алдане, в Енисейско-Ленском междуречье и Центральном Казахстане. С одной стороны, эти работы носили автономный характер, с другой стороны, выполнялись совместно с производственниками. Это определялось состоянием финансирования, аппаратурной и материальной базы, а также глубиной поставленных задач и личными отношениями.

Как и положено в прикладной геофизической науке, специалисты ВНИИСИМС активно сотрудничали с геологами. Наиболее плодотворным оказалось совместное творчество с докторами геолого-минералогических наук Е. Я. Киевленко и Е. П. Мельниковым, а также с ведущими геологами отрасли: Г. Д. Аеровым, Ю. А. Ануфриевым, К. К. Атабаевым, В. И. Бурьяном, А. С. Гудковым, В. П. Дроздовым, Г. И. Крыловой, Н. С. Кухарем, А. Н. Лукашёвым, В. В. Менчинским и Ю. А. Шатновым. Один только перечень этих профессионалов свидетельствует об уровне геофизической службы института.

Сотрудничество с геологами базировалось на тезисе, что геофизические методы — неотъемлемая часть общего комплекса геологоразведочных работ. Применение геофизики, как показывает практика, позволяет повысить достоверность геологических построений и выводов, увеличить глубинность исследований, выделить новые перспективные площади, участки и отдельные продуктивные тела, удешевить поисковые и разведочно-эксплуатационные работы [2].

На протяжении сорокалетней истории геофизических исследований ВНИИСИМС научная проблематика отличалась многогранностью. В то же время можно выделить две главные проблемы.

1. Разработка рациональных геофизических комплексов при поисках, разведке и эксплуатации месторождений горного хрусталя, исландского шпата и, отчасти, флюорита [1, 2, 5].

2. Использование геофизических методов при изучении минерации пьезооптического и кварцевого сырья [4].

Вторая проблема сформировалась в недрах предыдущего направления, что подтверждается и соответствующими временными интервалами. Так, первая проблема решалась в период 1958—1982 гг., вторая — в течение 1974—1998 гг.

Разработка рациональных геофизических комплексов на оптическое сырье осуществлялась по инициативе С. Н. Кондрашёва и под его очень жестким научно-методическим руководством. Кроме С. Н. Кондрашёва, общими вопросами занимались Л. Л. Гульницкий, Ю. П. Буравлев и Е. А. Рыбалкин (горный хрусталь), а также В. И. Оксман и

А. Я. Зюзин (исландский шпат). В рамках этой проблемы были реализованы следующие частные задачи:

1. Применение пьезоэлектрического метода [5] в наземном, скважинном и шахтном вариантах для поисков кварцевых жил и пегматитовых образований в качестве прямого метода (С. Н. Кондрашёв, В. С. Кучинский).

2. Составление разномасштабных геофизических основ геолого-структурных карт на горный хрусталь (Ю. П. Буравлев) и исландский шпат (А. Я. Зюзин).

3. Использование традиционных геофизических методов при поисках и разведке оптических объектов: а) гамма- и электрокаротажа, инклинометрии (Е. А. Рыбалкин); б) радиоволнового просвечивания (Э. М. Некрасов); в) микромагнитной съемки (В. И. Оксман, Ю. П. Буравлев); г) микрогравirazведки (Н. С. Евграфов, Ю. П. Буравлев); д) магниторазведки (В. И. Оксман, Л. Л. Гульницкий, Ю. П. Буравлев, Е. А. Рыбалкин); е) электропрофилеирования и ВЭЗ (А. Я. Зюзин, Е. А. Рыбалкин, Л. Л. Гульницкий, В. И. Оксман).

4. Изучение физических свойств кварцевых и кальцитоносных жил и вмещающих их пород (В. И. Оксман и Ю. П. Буравлев — магнитные и плотностные, В. С. Кучинский — пьезоэлектрические, А. Я. Зюзин — электрические свойства).

5. Всесторонний анализ геофизических материалов сторонних организаций (А. Я. Зюзин, Ю. П. Буравлев).

6. Разработка поисково-оценочных геофизических критериев хрусталеносных и кальцитоносных объектов (все сотрудники, за исключением В. С. Кучинского).

7. Применение графического анализа, структуры геофизических полей (С. Н. Кондрашёв, А. Я. Зюзин, Ю. П. Буравлев, Е. А. Рыбалкин).

Основные результаты научных исследований этого направления следующие:

1. Определены возможности геофизических методов при поисках, разведке и эксплуатации месторождений пьезооптического сырья и рациональные комплексы этих методов, которые внедрены в практику геологоразведочных работ на Приполярном и Южном Урале, на Алдане и в Енисейско-Денском междуречье.

2. Разработан и внедрен в геологоразведочную практику на Украине, Памире, Алдане, Приполярном и Южном Урале пьезоэлектрический метод поисков и разведки кварцевых жил и пегматитовых образований в наземном, скважинном и шахтном вариантах, удостоенный в 1973 г. Государственной премии СССР.

3. Конкретизированы возможности применения ВЭЗ для изучения месторождений исландского шпата в условиях многолетней мерзлоты.

4. Составлено методическое руководство по применению геофизических методов при поисках, разведке и эксплуатации гидротермальных и пегматитовых месторождений горного хрусталя и исландского шпата, которое явилось главным итогом двадцатилетней деятельности геофизической службы ВНИИСИМС.

Наряду с достижениями были допущены определенные издержки, основные из которых следующие:

1. Переоценена роль пьезоэлектрического метода как прямого способа выявления кварцевых жил, так как последующей практикой было установлено, что он является лишь косвенным методом, т. е. подтверждаетность кварцевой природы пьезоэлектрических аномалий составляет около 50 %.

2. Преувеличено значение метода ВЭЗ при определении мощности туфов на месторождениях исландского шпата. Задача оказалась неоднозначной. На этих же месторождениях недоработана рациональная методика микровариантов геофизических методов при обнаружении кальцитоносных полостей, особенно в базальтах.

3. Не был поставлен на научную основу графический анализ структуры геофизических полей, что обусловило низкую повторяемость его результатов (около 20 %).

Использование геофизических методов при изучении минерации пьезооптического и кварцевого сырья проводилось по инициативе и под руководством автора. В рамках этой проблемы развивались следующие направления:

1. Выявление закономерностей размещения месторождений исландского шпата, горного хрусталя, различных разновидностей жильного кварца и флюорита на базе сопоставления карт минерализации и физических полей (в основном магнитных и гравитационных, иногда радиометрических и электрических). Путем анализа геофизических карт различных методов и разного масштаба были получены знания о закономерностях размещения перечисленных полезных ископаемых на различных глубинах (А. Я. Зюзин, Е. А. Рыбалкин, С. П. Коробейникова).

2. Формирование физико-геологических моделей месторождений горного хрусталя с расчетами на ЭВМ кривых электрических полей над рядом типов этих месторождений (например, штокверкового типа). При этом использовались геологические модели хрусталеносных месторождений, разработанные Ю. А. Шатновым (А. Я. Зюзин, С. П. Коробейникова).

3. Количественное прогнозирование хрусталеносных площадей (с помощью ЭВМ) с совершенствованием его геофизической основы (С. П. Коробейникова, А. Я. Зюзин в тесном сотрудничестве с Ю. А. Шатновым).

4. Привлечение геофизических материалов к геологическим исследованиям на особо чистое кварцевое сырье (А. Я. Зюзин совместно с Е. П. Мельниковым).

5. Использование магнитных и гравитационных карт масштабов 1:5 000 000, 1:2 500 000, 1:1 000 000 и 1:200 000 при составлении ресурсных карт оптического и кварцевого сырья (А. Я. Зюзин совместно с Ю. А. Шатновым).

Основные результаты научных геофизических исследований, выполненных под руководством и при непосредственном участии автора, следующие:

1. Произведена классификация кольцевых геофизических аномалий с разделением их на три типа: собственно кольцевой, гнездовой и гнездово-кольцевой. Эта классификация с постепенным расширением геогра-

фии кольцевых геофизических аномалий и с последовательным углублением их геологического смысла и роли при минерализации не только пьезооптического и кварцевого сырья, но и других полезных ископаемых была опубликована сначала в Новосибирске, затем в Лондоне [6], Ташкенте, Алма-Ате, Москве [3] и Сыктывкаре. Эта классификация имеет универсальный характер для всей территории континентальной части земного шара.

2. Установлено, что основные запасы исландского шпата России сосредоточены в Нижнетунгусском глубинном разломе в сочетании с полукольцевой зоной, сложенной эффузивными траппами резко повышенной мощности; что основные запасы кристаллического и жильного кварца России — в Уральском поясе (в приразломных зонах глубинных швов в сочетании с полукольцевыми структурами), образующем субмеридиональную ветвь громадной полукольцевой структуры, трассируемой цепью гравитационных и магнитных максимумов [4].

3. Высказано положение, что основное количество особо чистого кварца России концентрируется в западной приразломной части Главного Уральского глубинного шва, в трех его изгибах (Ляпинском, Кыштымском и Сакмарском), вызванных полукольцевыми структурами.

4. Выяснено, что комбинация глубинных разломов и кольцевых (полукольцевых) структур определяет размещение главных флюоритоносных районов России (Забайкалье, Дальний Восток), однако закономерности размещения высококачественного флюорита для плавки пока не найдены.

Основными недостатками реализации второй проблемы геофизических исследований института явились:

1. Излишняя увлеченность автора кольцевыми геофизическими аномалиями, приведшая к игнорированию роли других факторов контроля минерализации.

2. Неоправданная переоценка возможностей компьютерной техники, обусловившая развитие некоторых разработок по ложному руслу.

В заключение следует отметить, что в настоящем обзоре впервые проанализирован сорокалетний опыт геофизических исследований ВНИИСИМС, что позволяет более объективно подойти к возможности его практического использования.

Список литературы

1. Гудков А. С., Киевленко Е. Я., Кондрашёв С. Н. Основы поисков и разведки месторождений пьезооптических минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
2. Дроздов В. П., Зюзин А. Я., Рыбалкин Е. А. Геофизические исследования при поисках и разведке месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья // Разведка и охрана недр. 1981. № 12. С. 42—44.
3. Зюзин А. Я., Коробейникова С. П. Типы кольцевых геофизических аномалий в связи с прогнозированием полезных ископаемых // Сов. геология. 1988. № 5. С. 49—57.
4. Зюзин А. Я., Мельников Е. П. Урал — главная минерально-сырьевая база кварца России // Труды ВНИИСИМС. Т. XIV. 1997. С. 493—506.
5. Кондрашёв С. Н. Пьезоэлектрический метод разведки. М.: Недра, 1970.

6. Zjuzin A. J. Geophysical methods of studying paleovolcanic calderas in tuffs of the Siberian platform // Int. Geol. Rev. 1978. 20. № 4. London. P. 477—480.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ОСОБО ЧИСТЫЙ КВАРЦ РОССИИ

А. Я. Зюзин

Сформулированы региональные геофизические критерии для оценки кварценозных районов (мегазон) и месторождений особо чистого кварца. Установлено, что территория России, за исключением Центрально-Уральского поднятия, практически бесперспективна на особо чистый кварц.

Проблема особо чистого кварца возникла в конце 80-х гг. [1].

Начало использования геофизических методов при решении проблемы особо чистого кварца было положено в 1989 г. в совместной работе с Ю. А. Шатновым [2] в 1990—1992 гг. геофизические материалы (в том числе регионального характера) анализировались в рамках темы Е. П. Мельникова и др. «Оценка состояния и перспектив развития сырьевой базы СНГ на высококачественный кварц для плавки». С 1992 г. по 1997 г. исследования продолжались в творческом содружестве с геологами (Е. П. Мельниковым и др.) при решении задачи минерации кварца Урала и Приполярного Урала [3, 4, 5].

В последние годы автор углубленно работал с региональными геофизическими материалами в течение четырех этапов.

На первом этапе проводилась формальная обработка карт магнитного и гравитационного полей СССР масштабов 1:2 500 000 и 1:5 000 000. На геофизических картах автором оконтуривались линейные, кольцевые (полукольцевые), изометричные и блоковые магнитные и гравитационные аномалии на основе единых принципов. Все результаты интерпретации представлялись затем в масштабе 1:5 000 000.

На картах масштаба 1:5 000 000 соотношение количества магнитных линейных кольцевых изометричных и блоковых аномалий составило соответственно 17.0; 65.5; 6.1; 11.3 %, гравитационных — 25.3; 65.3; 6.3; 3.1 %. На картах масштаба 1:2 500 000 количество геофизических аномалий увеличивается в 5—7 раз, и соотношение, например, гравитационных аномалий равняется соответственно 14.7; 62.0; 7.0; 16.3 % (в абсолютном выражении количество гравитационных аномалий возросло с 95 до 716 шт., по сравнению с масштабом карты 1:5 000 000).

Из приведенных данных видно, что наибольшим распространением (62.0—65.6 % от общего количества аномалий) пользуются кольцевые аномалии [6], что противоречит концепции тектоники плит. С другой стороны, с позиции региональной геофизики тезис о блоковом строении какого-либо региона представляется надуманным.

А. Д. Щеглов [7] еще в 1987 г. писал: «...новый фактический материал о концентрических структурах и линеаментах земной коры является одним из важных аргументов против гипотезы тектоники плит. Существование этих структур опровергает представления о субдукции как о мантийном процессе: концентрические структуры и линеаменты «не ре-

агируют» на множественные тектонические коллизии, возникающие при становлении и расхождении плит».

В пределах СНГ на геофизических картах трассируются лишь две трансрегиональные надпорядковые геофизические кольцевые аномалии. Первая из них (Украино–Уральская) в виде полукольца 1900×3250 км (его ширина 55—400 км, максимальная в окончаниях крыльев) опоясывает Восточно–Европейскую платформу в виде непрерывного гравитационного максимума на карте масштаба 1:5 000 000 или четко выраженной полукольцевой цепочкой гравитационных максимумов, хорошо совпадающих с полукольцами магнитных максимумов на обеих картах магнитного поля (масштабов 1:5 000 000 и 1:2 500 000).

Вторая трансрегиональная кольцевая аномалия (Монголо–Охотская) в виде магнитной дуги совпадает с одноименным поясом 1500×4000 км (ширина дуги 75—375 км, максимальная в Забайкалье) и фрагментарно подчеркивается гравитационными зонами сравнительно повышенных градиентов шириной 10—75 км, что свидетельствует о меньшей глубинности Монголо–Охотского пояса, чем Украинско–Уральского.

На втором этапе работы, согласно разработанной таксономии [8], кварценозные районы (мегазоны) и месторождения, содержащие особо чистый кварц, сопоставлялись с фактическими и обработанными геофизическими картами масштаба 1:5 000 000, в результате чего были определены региональные геофизические критерии для оценки кварценозных районов (мегазон) и месторождений (основных проявлений) на особо чистый кварц:

1. Изгибы региональных линейных магнитных и гравитационных максимумов или зон сравнительно повышенных гравитационных градиентов, интерпретируемых в качестве глубинных разломов [3]. При этом следует отметить, что масштаб месторождений прямо пропорционален контрастности этих изгибов.

2. Полукольцевые гравитационные максимумы с диаметрами от 250 до 350 км, отождествляемые с докембрийскими полукольцевыми положительными структурами, контролирующими совместно с линейными глубинными разломами размещение объектов высококачественного кварцевого сырья. При этом месторождения гранулированного кварца находятся в пределах полукольцевых гравитационных максимумов, а объекты прозрачного и хрусталеносного кварца — внутри полукольцевых структур [9].

3. Полукольцевые магнитные минимумы с диаметрами 40—150 км, связанные с полукольцевыми положительными структурами верхнепротерозойского—верхнепалеозойского возраста, или участки мозаичного, преимущественно отрицательного, магнитного поля, находящегося в пределах полукольцевых гравитационных аномалий.

При положительной оценке какой-либо территории России на особо чистый кварц необходимо обязательное наличие всех трех сформулированных геофизических критериев.

На третьем этапе научных исследований производился повторный анализ карт физических полей и их интерпретационных вариантов с целью поиска и оконтуривания участков, содержащих сочетание пере-

численных выше геофизических критериев. Из 17 кварценосных регионов России такие участки были найдены лишь в трех — в Уральском кварцево-хрусталеносном поясе, в Байкальской и Карело-Кольской кварценосных провинциях. В их пределах положительную оценку получили шесть районов и мегазон: Кольский, Ладожский, Ляпинский и Прибайкальский районы, Уфалейско-Кыштымская и Сакмарская мегазоны. Половина этих площадей (Ляпинский район, Уфалейско-Кыштымская и Сакмарская мегазоны) находится в Уральском кварцево-хрусталеносном поясе [3, 4].

На четвертом этапе осуществлялась сравнительная оценка выделенных кварценосных районов и мегазон, содержащих особо чистый кварц. Совместное использование региональных геофизических критериев позволяет детализировать оценку кварценосных площадей до уровня конкретных объектов. Так в Кольском кварценосном районе ограниченное развитие имеет третий региональный геофизический критерий, поэтому его перспективы на особо чистый кварц определяются проявлением Вюнцпахк. Почти аналогичный случай имеет место в Ладожском кварценосном районе, в котором нечетко выражен первый региональный геофизический критерий. Интерес на особо чистый кварц может представлять лишь проявление Питкьяранта.

В Прибайкальском кварценосном районе очень слабо проявлен первый региональный геофизический критерий и очень четко — второй. Прибайкалье служит гравитационным двойником Среднего Урала [9]. Здесь известны мелкое Тыйское и несколько загадочное Чулбонское месторождения с особо чистым кварцем. Согласно М. Ф. Ярмаку (1994 г.), район имеет «сравнительно малые перспективы на все виды высококачественного плавочного сырья».

Львиная доля запасов и прогнозных ресурсов особо чистого кварца сосредоточена в Уральском кварцево-хрусталеносном поясе [4]. География, геология, геофизика и характер минерализации наглядно отражены на рисунках в двух статьях [3, 4], поэтому автор решил не повторяться, т. е. обойтись без иллюстраций

На раннем этапе реализации проблемы особо чистого кварца в пределах Урала было выделено 7 перспективных площадей: Северохарьбейская, Восточноляпинская, Восточноманьхамбовская, Уфалейская, Белорецкая, Сакмарская и Южноталдыкская [1]. Затем на основе применения комплексного геолого-геофизического подхода, были признаны перспективными Ляпинский район, Уфалейско-Кыштымская и Сакмарская мегазоны [3, 4]. Следует отметить, что только на этих трех площадях фиксируется наличие всех региональных геофизических критериев. Для остальных территорий характерно отсутствие первого геофизического критерия и дополнительно к нему одного из остальных двух критериев.

Сравнительная оценка площадей с особо чистым кварцем показывает, что приоритет принадлежит восточному склону Приполярного Урала или южной части Ляпинского района. М. Ф. Ярмаком (1994 г.) установлено, что наибольший удельный вес высококачественной части кварцевого сырья (76 % прозрачного жильного кварца и 55 % горного хрусталя России) характерен именно для этого региона. Отрицательным моментом яв-

ляется дороговизна кварцевой крупки из-за вертолетного способа ее доставки. Здесь, в южной части Ляпинского района отмечается наиболее резкий изгиб Главного Уральского разлома (соответственно и самого контрастного проявления первого геофизического критерия), приведший к смене субмеридионального простирания Уральского пояса на северо-восточное.

Вторым по контрастности изгиба Главного Уральского разлома (соответственно и контрастности выражения первого геофизического критерия) служит Уфалейско-Кыштымская кварценосная мегазона, содержащая особо чистый гранулированный кварц, запасы которого существенно истощены.

Плавным изгибом обладает Главный Уральский разлом в районе Сакмарской кварценосной мегазоны. Здесь известно среднее по запасам Новотроицкое месторождение прозрачного кварца, являющееся лидером по наибольшему выходу высоких сортов среди всех видов кварцевого сырья (25 %, по М. Ф. Ярмаку, 1994 г.). Крупных месторождений в Сакмарской мегазоне не ожидается [4]. В целом эта мегазона, судя по геофизическим картам масштабов 1:5 000 000, 1:2 500 000, 1:200 000 и 1:50 000, ограничено перспективна на особо чистый кварц.

Выводы

1. Территория России, за исключением Центрально-Уральского поднятия, практически бесперспективна на особо чистый кварц.

2. Запасы и прогнозны ресурсы высококачественного кварца (работы Е. П. Мельникова и М. Ф. Ярмака 1992 и 1994 гг.), согласно геофизическому аспекту проблемы, резко завышены, ввиду чего минерально-сырьевая база особо чистого кварца России не внушает оптимизма

3. Урал (его Центральное поднятие) — главнейшая кварцевая база России. Именно здесь целесообразно сконцентрировать дальнейшие прогнозно-поисковые, оценочные и разведочно-эксплуатационные работы на особо чистый кварц.

Основные результаты и выводы настоящей краткой статьи были доложены 30 октября 1996 г. на научно-практической конференции «Особо чистое кварцевое сырье. Проблемы сырьевых ресурсов и технологий его промышленного освоения», состоявшейся в Москве, в Министерстве природных ресурсов РФ 29—30 октября 1996 г.

Выход из создавшегося дефицита высококачественного кварцевого сырья автор видит не в наращивании его запасов и прогнозных ресурсов, а в совершенствовании технологии переработки кварцевой продукции.

Список литературы

1. *Страшненко Г. И., Мельников Е. П.* Метаморфогенные месторождения химически чистого кварца // *Разведка и охрана недр.* 1989. № 6. С. 11—12.
2. *Шатнов Ю. А., Зюзин А. Я.* Вопросы комплексирования методов при прогнозе и поиске хрусталеносных объектов // *Тезисы Всес. семинара «Повышение эффективности*

- научно-исследовательских и геологоразведочных работ по обеспечению промышленности дефицитным особо чистым кварцевым сырьем». М.: ВИЭМС. 1989. С. 13—14.
3. Мельников Е. П., Зюзин А. Я., Менчинский В. В., Мельникова Н. И. Минерогения кварца Урала // Разведка и охрана недр. 1992. № 9. С. 5—8.
 4. Зюзин А. Я., Мельников Е. П. Урал — главная минерально-сырьевая база кварца России // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. 1997. С. 493—500.
 5. Мельников Е. П., Зюзин А. Я. Кварценоность Приполярного Урала // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. 1997. С. 501—505.
 6. Зюзин А. Я., Коробейникова С. П. Типы кольцевых геофизических аномалий в связи с прогнозированием полезных ископаемых // Советская геология. 1988. № 5. С. 49—57.
 7. Щеглов А. Д. Основные проблемы современной металлогении (вопросы теории и практики). Л.: Недра, 1987.
 8. Зюзин А. Я., Мельников Е. П. Таксономия кварценозных объектов // Отечественная геология. 1995. № 7. С. 65—68.
 9. Зюзин А. Я. Закономерности размещения кварцево-хрусталеносной минерализации по данным региональных геофизических работ // Тезисы Всес. семинара «Повышение эффективности научно-исследовательских и геологоразведочных работ по обеспечению промышленности дефицитным особо чистым кварцевым сырьем». М.: ВИЭМС, 1989. С. 15—16.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И МЕТОДЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ЧАРОИТА

С. Н. Ивичева, Л. К. Яхонтова, Т. В. Соболева

В ходе минералогических исследований была уточнена последовательность чароитообразования. Установлена зависимость технологических и декоративных свойств чароита от его минерального состава и структурно-текстурных особенностей. Впервые поставлена проблема облагораживания некондиционного чароита и показаны пути ее решения, исходя из геммологических критериев качества камня.

Разработка методов повышения качества камнесамоцветного сырья приобретает особую актуальность, так как способствует комплексному его использованию с позиций ресурсосберегающих технологий, позволяющих повысить эффективность эксплуатации месторождений ювелирных и поделочных камней.

Однако исследования в области облагораживания самоцветов невозможны без всестороннего минералого-генетического изучения и последующей типизации природных разностей камня. Поэтому возможность улучшения декоративных качеств чароитита изучалась на основе анализа его минерального состава, стадийности метасоматического минералообразования с выявлением морфологического разнообразия чароитсодержащих пород, определения геммологических критериев качества и выделения кондиционных разностей.

Уникальное чароитовое месторождение «Сиреневый камень» открыто чуть более 20 лет назад. Оно расположено в бассейне р. Чара в пределах двух административных регионов — республики Саха и Иркутской области. Площадь находок чароита составляет около 10 км², но известны только единичные коренные обнажения, остальные находки — это элювиально-делювиальные образования, слагающие более 20 условно выделенных небольших участков (рис. 1), в настоящее время большей частью отработанных. Для коренных залежей месторождения характерны слепые линзовидные и веретенообразные тела длиной до десятков метров, а также многочисленные прожилки и вкрапленники. Глубина оруденения достигает 100 метров.

Месторождение чароита генетически связано с западной частью Маломурунского массива, который относится к типу ультракалиевых, известных в Алданской щелочной провинции. Оно приурочено к ореолу щелочных метасоматитов, развитых в его экзоконтактовых зонах, а в пределах этого поля — к полосе фенитов, образующихся в результате метасоматических превращений пород преимущественно сиенитовой группы.

Чароитсодержащие породы характеризуются крайней изменчивостью минерального состава, структурно-текстурных показателей и цветовых характеристик, определяющих качество сырья.

Главный минерал чароититов — чароит, содержание которого варьирует в широких пределах. К достоинствам чароита помимо его неповто-

римой окраски, сильного шелковистого отлива, высокой прочности и вязкости, следует отнести и прекрасную полируемость, сравнимую с полируемостью гранатов.

До настоящего времени структурно минерал не изучен. Отнести чароит к какой-то известной группе силикатов не представляется возможным. Исходя из химизма, внешнего сходства и близости физических и химических свойств, чароит сравнивался с редкими щелочно-кальциевыми силикатами: франкаменитом, мизеритом и тинакситом [1, 2, 3] и рассчитывался на их кремнекислородные мотивы. Однако проведенный анализ химических составов этих минералов показал, что чароит не может быть отождествлен с указанными силикатами, так как существенно отличается по содержанию главных компонентов и их соотношению. Пересчет 25 надежных химических анализов чароита привел к возможной кристаллохимической формуле $K_2NaCa_4[Si_{10}O_{25}](OH,F) \cdot 4H_2O$, которая наиболее близка к выводам [4], представленным формулой $(K,Na)_3(Ca,Ba,Mn)_4[Si_{10}O_{25}] \cdot (OH,F) \cdot 4H_2O$.

Однако в качестве ювелирно-поделочного сырья, согласно действующим ТУ, используется не минерал, а порода его содержащая — чароитит, в которой достаточно (до 70 %) включений других минералов, обуславливающих технологические и декоративные показатели камня. Содержание сопутствующих чароиту минералов испытывает значительные вариации, изменяясь от долей процента (акцессорные примеси) до десятков. По мере распространенности в чароитите минеральные примеси можно расположить в следующий ряд: микроклин, кварц, эгирин, тинаксит, пектолит, кальцит, рихтеритарфведсонит, франкаменит, федорит, токкоит, мизерит, апофиллит. Из акцессорных минералов особого внимания заслуживает стисиит, обладающий повышенной γ -активностью, включающей чароитит его содержащий из камнерезного производства.

Повышенное содержание примесных минералов в чароитите вызывает снижение цветового восприятия чароита, обладающего в мономинеральном виде высокодекоративными показателями. Так, примеси тинаксита обеспечивают медовые, токкоита — желтые, титанита — коричневые, эгирина — черные, пектолита и микроклина — зеленоватые, кальцита и апофиллита — белесые оттенки. При этом при одних и тех же содержаниях минералов в чароитовой породе лейкократовые примеси имеют более высокие декоративные показатели.

Технологические (прочностные) показатели чароитита также зависят от минерального состава, влияние которого определяется размерами, количеством сопутствующих минералов и их физическими свойствами. Происходит снижение прочности камня при увеличении размеров и количества минеральных примесей с хорошей спайностью или хрупких, таких как федорит, эгирин, тинаксит, кальцит, апофиллит.

На основании минералогического изучения чароитита и изготовления опытных вставок и пластин определены граничные параметры количества и размеров основных минералов спутников чароита для сертификации чароитового сырья (табл. 1).











Качество чароитита зависит также от морфологических особенностей чароита и сопутствующих минералов. Из многообразия предлагаемых в разные годы классификаций агрегатов чароита наиболее обоснованной и

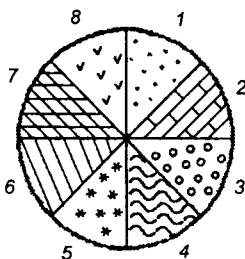
Минеральный состав чароитита и его сертификация

Сорт чароитита (содержание минералов–примесей, %)	Минералы–примеси и размеры их выделений, см
Высший (5)	Кварц 0.2—0.3; микроклин 0.2—0.3; тинаксит до 0.5; эгирин до 0.2; рихтерит–арфведсонит до 0.2
I (30)	Кварц ≤ 0.5 ; микроклин ≤ 0.5 ; тинаксит ≤ 2 ; эгирин ≤ 2 ; пектолит ≤ 2 ; рихтерит–арфведсонит ≤ 2 ; сульфиды, апофиллит; кальцит
II (70)	Кварц > 0.5 ; микроклин > 0.5 ; эгирин > 2 ; тинаксит > 2 ; мизерит ≥ 2 ; франкаменит ≥ 2 ; сульфиды 2; апофиллит; кальцит

Рис. 1. Распространенность структурно–текстурных типов чароитита на месторождении «Сиреневый камень».

Карта составлена Т. В. Соболевой, 1986. Масштаб 1:30 000.

-  Четвертичная система. Рыхлые отложения, нерасчлененные. Глыбы, валуны, щебень, галечники, пески, суглинки. Поздний протерозой.
-  Торгинская свита. Известняки, известковые доломиты с прослоями мергелей, алевролитов, кварцевых песчаников.
-  Сеньская свита. Песчаники кварцитовидные с прослоями гравелитов и конгломератов.
-  Кумакулахская свита. Песчаники полимиктовые, алевропесчаники, алевролиты, аргиллиты с прослоями мергелей, доломиты.
-  Алданский щелочной комплекс нижнемелового возраста (сиениты, сиенит–порфиры).
-  Ханинский комплекс позднего архея (гранито–гнейсы).
-  Фениты (аопесчаниковые и аопгнейсовые) и апощелочные метасоматиты.
-  Тектонические нарушения (разломы).
-  Участки проявления чароитовой минерализации.
-  Перспективные участки для обогащения некондиционного чароитового сырья.



Структурно–текстурные типы чароитита:

- 1 — массивный или скрытокристаллический;
 2 — паркетовидный;
 3 — очковый;
 4 — плитчатый;
 5 — розетковидный;
 6 — параллельно–шестоватый;
 7 — волокнистый;
 8 — мизерит–чароитовые породы.

полной представляется морфогенетическая типизация М. Д. Евдокимова [5], выделяющая последовательное образование скрытокристаллических, параллельно-волокнистых, волокнисто-облегающих, спутанно-волокнистых, розетковидных, радиально-лучистых, чешуйчато-волокнистых, плейчатых-волокнистых, сланцеватых и асбестовидных агрегатов чароита. Описанные автором черты морфологии, внутреннего сложения и механизмы роста (онтогенез) агрегатов чароита, представленные автором, убедительно доказывают гидротермально-метасоматическое образование чароита и чароитовых пород, поддерживаемое и другими исследователями месторождения (Булах, Лазебник, Рогова, Смирнов и др.), хотя существует и магматическая точка зрения на их образование (Воробьев, Владыкин, Алексеев).

Сложные процессы гидротермально-метасоматического формирования чароитовых пород влияют не только на морфологическое многообразие самого чароита, но и сопутствующих минералов а также характер их взаимоотношения.

Процесс изменения фенитов и цемента брекчий, к которым приурочены чароититы, включает прогрессивный и регрессивный этапы и ряд стадий минералообразования. Формирование чароитовых минеральных парагенезисов происходило на его регрессивной ветви, в условиях постепенно снижающихся температур, изменения щелочности среды и активности химических компонентов. Последовательность смены минеральных парагенезисов месторождения, предложенная ранее [6], была уточнена в настоящей работе на основании использования типоморфных признаков чароита и главных сопутствующих минералов (табл. 2). В результате были выделены дочароитовая, синчароитовая и постчароитовая стадии процесса, характеризующиеся отложением минералов исходных вмещающих пород (реликтовых), сингенетичных чароиту минералов и постчароитовых. Учитывая многообразие чароитовых морфологических разновидностей, были выделены три минеральные ассоциации собственно чароитовой стадии:

1 — первая эгирин-микроклиновая с образованием массивного, шестоватого и волокнисто-облегающего чароита;

2 — вторая эгирин-микроклиновая с выделением преимущественно волокнистых разновидностей чароита и редких силикатов щелочей и щелочно-земельных элементов;

3 — эгирин-карбонатная с преобладанием розетковидного, плейчатого и асбестовидного чароита, радиально-лучистого эгирина и тинаксита, токкоита, апофиллита и сульфидов.

С развитием метасоматического процесса прослеживается укрупнение агрегатов чароита и изменение их качества от скрытокристаллических до крупноволокнистых и плейчатых разновидностей, отражающееся и на технологических свойствах камня, которые заметно снижаются.

Для представления морфологического многообразия чароитовых пород наиболее удобна классификация структурно-текстурных типов чароитита А. А. Смирнова и Е. В. Бухтияровой, выделяющая массивный, волокнистый, параллельно-шестоватый, розетковидный, плейчатый, паркетовидный и очковый типы, которая допускает наличие и промежуточных

Последовательность парагенезисов месторождения «Сиреневый камень»

Этапы и стадии	Прогрессивный			Регрессивный		
	Дочароитовая	I ассоциация	II ассоциация	III ассоциация	Синчароитовая	Постчароитовая
Минералы		рихтерит-арфвдсонит				
Рихтерит						
Кальцит	молочно-белый					
Полевые шпаты	крупные зр. албита	мелкозерни. зсл.				единичные микроф. зерна
Эгирин	радиально-лучевые агрегаты	радиально-луч.				
Кварц	молочно-белый	водно-прозрачный				молочный
Пирротин						
Эвдиалит						
Волластонит						
Бенстонит						
Арфвдсонит						
Пектолит						
ЧАРОИТ		массивный, шест. ошковая	волокнистый	рад.-луч., сплош., асбестов.		
Франкаменит						
Тинаксит		сл. КР-лы	масс. зери. скоп-я	рад.-луч.		
Токкоит						
Мизерит						
Федорит						
Сульфиды						
Сам. металлы						
Алофиллит						
Стиссиит						
T-режим	> 400°C	~ 400°C	~ 300°C	< 250°C		

разностей со смешанными рисунками породы и охватывает все морфогенетическое многообразие собственно чароитовых агрегатов.

Исходя из взаимоотношений чароита и сопутствующих минералов было отмечено, что реликтовые минералы резко снижают технологические показатели чароитита. При неполном метасоматическом замещении стыки волокон чароита с индивидами и агрегатами других минералов непрочные и легко нарушаются при механической обработке камня, сингенетичные минералы могут как повышать, так и снижать монолитность образцов. Постчароитовые процессы кальцитизации и апофиллитизации разрыхляют чароитит, стисиит делает его непригодным для использования из-за повышенной радиоактивности, а сульфиды затрудняют процесс полировки.

Помимо влияния минеральных и морфологических особенностей чароитита на цветовые и технологические характеристики установлена различная коррозионная устойчивость камня, обусловленная эффективной пористостью породы.

Эффективная пористость представляет собой совокупность сообщающихся между собой пор и пустот, в пределах которых возможно движение жидкостей и газов при определенных температурах и давлениях.

Результаты исследования эффективной пористости различных морфологических типов чароитита представлены в табл. 3. Анализ этих данных позволяет заключить, что эффективная пористость разных структурно-текстурных типов камня различна. Больше пористостью обладают плитчатые и волокнистые разновидности, несколько меньшей — розетковидные и паркетовидные. Низкая эффективная пористость — у массивного скрытокристаллического чароитита. Намечается зависимость эффективной пористости от размеров индивидов и агрегатов в составе камня: чем они крупнее, тем выше пористость.

Таким образом, минералогическо-генетические особенности чароитита объясняют декоративное и технологическое разнообразие и обуславливают минералогические предпосылки к облагораживанию некондиционных и низкосортных разновидностей, обладающих низкими цветовыми характеристиками и прочностными свойствами, а также повышенной эффективной пористостью.

По данным балансового подсчета запасов чароитового сырья на 1997 год, сортовой камень на месторождении составляет порядка 30 % чароита-сырца, причем на 90 % представленного разновидностями второго сорта. Цветовая характеристика камня, согласно действующей и предложенным в разное время сертификациям, является определяющей. Поэтому улучшение колориметрических характеристик некондиционного материала явилось первостепенной задачей. Использовались разные методы улучшения цветковых показателей камня, один из которых — окрашивание химическими реагентами [4], которое зависит от сорбционных свойств камня, его пористости и трещиноватости. При этом роль выбранного красящего вещества сводится не только к простому пропитыванию, но и к осуществлению цветных химических реакций во внутривещном пространстве камня. В настоящих исследованиях изучалась возможность использования неорганических хромофоров и синтетических красящих

Эффективная пористость чароитита

Структурно-текстурный тип чароитита и его разность		Размер агрегатов, см	Минеральный состав, %	Эффективная пористость, %
Волокнистый	Спутанно-игольчатая	0.5	Чароит 85; кварц 8; эгирин 3; микроклин 3; кальцит	2.5
	Чешуйчато-волоконная	1.0	Чароит 95; эгирин 2; кальцит; апофиллит	3.5
Плойчатый	Гофрированная	1.0	Чароит 85; эгирин 5; микроклин; кальцит; апофиллит; пектолит	2.0
	Волнистая	2.0	Чароит 80; эгирин 5; микроклин 5; кальцит; апофиллит	3.5
Паркетовидный	Мелко-лейстовая	0.5	Чароит 70; микроклин 10; кварц 10; эгирин 5; пектолит 5	0.4
	Волокнисто-пластинчатая	1.0—1.5	Чароит 80; микроклин 10; эгирин 5; пектолит	0.8
Очковый	Мелко-очковая	0.5	Чароит 50; микроклин 20; кварц 5; пектолит 8; мизерит 8; кальцит	0.3
Розетковидный	Сферолитовая	0.5—2.5	Чароит 80; микроклин 10; эгирин 5; кальцит	1.5
Массивный	Скрыто-кристаллическая	до 0.01	Чароит 95; пектолит; кварц; эгирин	0.1
Параллельно-шестоватый	Сноповидная	1.0	Чароит 90; микроклин; тинаксит	0.9

веществ, среди которых были выделены активные, в результате применения которых удалось получить наилучшие результаты. Окраска оказалась близка к лучшим природным разностям. Разработанная методика окрашивания позволила добиться ее устойчивости, что было подтверждено коррозионными испытаниями и достаточной глубиной прокрашивания — от первых мм (для массивных разностей), до полного проникновения окраски (для волокнистых и плоччатых образцов).

Помимо субъективных методов оценки цветового восприятия камня в последнее время большое значение приобретают методы ее количественной интерпретации с помощью колориметрических исследований, занимающих особое место в геммологической сертификации текстурного самоцветного камня. Колориметрические параметры количественной оценки окраски основных промышленных типов чароитита известны [8]. Выделены поля цветности для распределения его по сортам. Наш же интерес сводился к определению характера изменения координат цветности облагороженных образцов и сопоставлению полученной окраски с таковой для лучших ювелирных разностей и к сравнению их спектров диффузного отражения.

На рис. 2 показаны смещения координат цветности окрашенных образцов из низкосортных полей окраски в цветовое поле Ц1, характери-

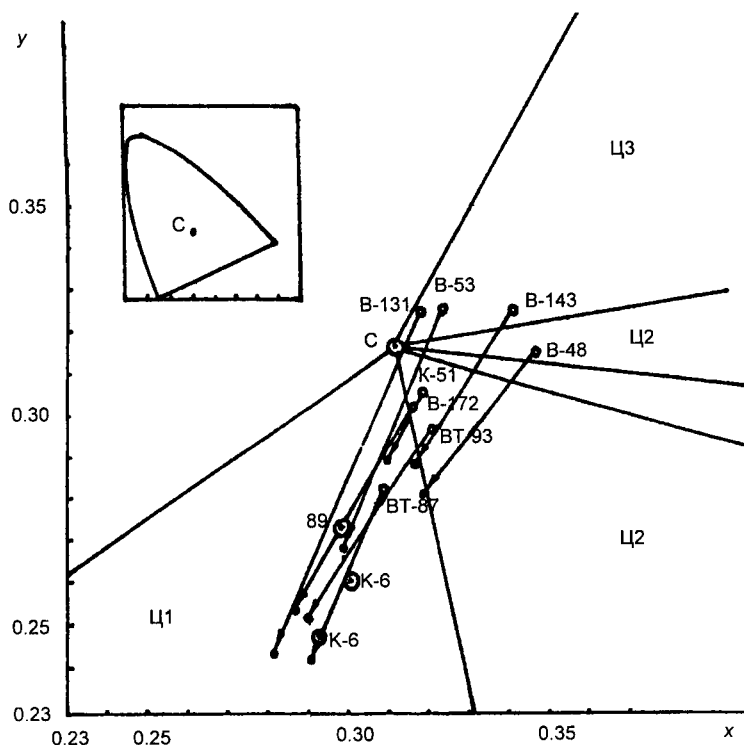


Рис. 2. Расположение точек цветности облагороженных чароитов на цветовых полях графика МКО, соответствующих типам окраски природных чароитов.

○ — эталонный образец;
 ◦ — исходный образец;
 · — облагороженный образец.

зующее лучшие цветовые показатели для чароитового сырья. Спектры диффузного отражения в видимой области (рис. 3) также характеризуют близость полученных результатов облагораживания с цветовыми характеристиками эталонных образцов, что позволяет сделать однозначный вывод о том, что разработанная методика улучшает сортность некондиционного камня по одному из важнейших критериев качества ювелирно-поделочного сырья — цвету.

Распространение на месторождении чароитового сырья с низкими технологическими показателями обусловило и поиск методов его упрочнения.

Низкими технологическими показателями, согласно результатам минералого-генетического изучения чароитита, чаще всего наделены плейчатые, крупноволокнистые и розетковидные разновидности. Помимо повышенной эффективной пористости они имеют и низкие значения микротвердости в мономинеральных чароитовых участках и предела прочности при разрушении. С целью устранения выделенных технологических недостатков чароитита этих структурно-текстурных разновидностей были разработаны методы упрочнения, основанные на использовании высоко- и низкоконцентрированных дисперсных систем, неорганических клеев в виде жидких стекол и золь кремневой кислоты, для которых характерны процессы отвердевания при одновременном проявлении адгезионных свойств.

Для более эффективного подбора цементирующих веществ учитывались исходные структурные параметры породы, особенности минерального состава и ее открытая пористость. В качестве укрепляющих растворов для чароитита использовались два типа неорганического клея: растворимые «жидкие» стекла и золи кремневой кислоты, полученные гид-

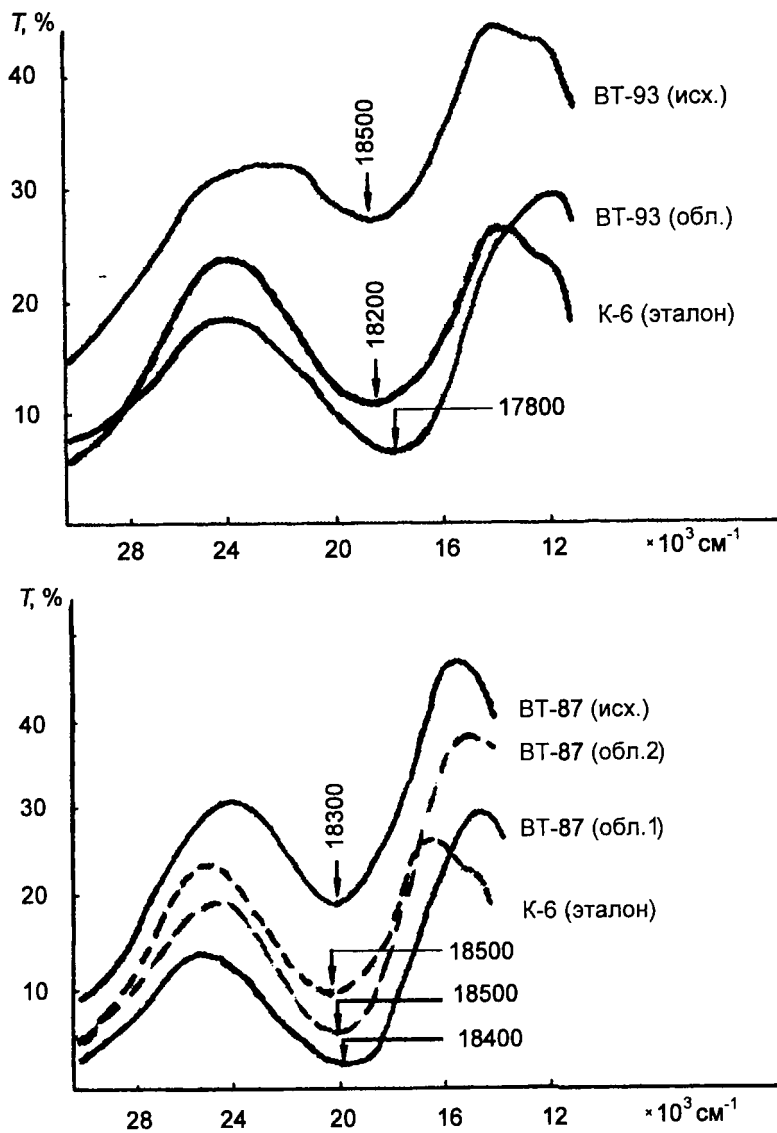


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исходных и облагороженных образцов.

ролизом тетраэтоксисилана. Схема упрочнения пористых образцов заключалась в последовательной, иногда неоднократной обработке камня кремнеорганической пропиткой с последующей термообработкой, а также возможным применением модификаторов и отвердителей [5].

Экспресс-метод по определению результатов упрочнения для полиминеральных образований подобрать трудно. С некоторыми допущениями фиксировалась микротвердость в мономинеральных чароитовых участках камня, изменение предела прочности породы при разрушении и эффективная пористость. В табл. 4 показан пример упрочнения различных морфологических типов чароитита, обработанных калиевым жидким стеклом с кремнеземистым модулем 3 и применением в качестве отвердителя насыщенного раствора CaCl_2 ($\rho = 1.4 \text{ г/см}^3$). Все обработанные морфологические различия показали положительный результат упрочнения.

Полученные данные позволили заключить, что применение калиевых жидких стекол и золь кремневой кислоты с использованием модифика-

Таблица 4

Влияние структурных особенностей чароитита на его прочностные характеристики
в одних и тех же условиях обработки

(калиевое жидкое стекло, модуль 3, отвердитель CaCl_2 $\rho = 1.4 \text{ г/см}^3$)

Структурно-текстуальный тип	Разновидность	Размер агрегатов, см	Сопутствующие минералы, %	Микротвердость, кгс/мм ² ; 100 гс		Эффективная пористость, %		Предел прочности на сжатие $\sigma_{сж}$, кгс/мм ²	
				И	О	И	О	И	О
Площчатый	Гофрированная	0.1—0.3	Кальцит 3; апофиллит 1	545	605	1.8	< 0.01	20.00	23.5
Площчатый	Волнистая	0.3	КПШ 1; оксиды железа 1; кальцит 1	380	465	2.0	< 0.01	7.0	9.0
Площчатый	Гофрированная	0.5—1.5	Пектолит 10; кальцит 5	340	425	3.5	0.7	9.5	11.0
Параллельно-шестоватый	Метельчатая	1.0—2.0	Пектолит 20; микроклин 5; кварц 3; эгирин 2; апофиллит 2	390	495	3.4	0.4	19.5	21.0
Волокнистый	Чешуйчатоволокнистая	0.5—1.0	Пектолит 10; кварц 5; эгирин 3; тинаксит 3; апофиллит 2	440	465	1.0	< 0.01	17.4	20.3
Розетковидный	Сферолитовая	0.5—1.5	Кварц 5; эгирин 3; тинаксит 3; микроклин 3	340	380	1.5	< 0.01	18.0	20.0

торов и отвердителей позволяет улучшить технологические качества некондиционного чароитита, что подтверждается увеличением микротвердости чароита, предела прочности обработанных образцов и снижением эффективной пористости.

Разработанные методики облагораживания были опробованы на представительных некондиционных разностях 16 основных промышленных участков месторождения. В результате было установлено, что применение методики изменения цветности (на примере 200 опытов) дает улучшение цветовых показателей у 95 % несортного камня, а предложенные способы упрочнения по результатам более 100 опытов повышают технологические свойства в 50 % случаев.

Позитивные результаты опробования приведенных способов облагораживания чароитита различных структурно-текстуальных типов с этих участков позволили проследить распространенность некондиционного сырья, способного к облагораживанию. Были выделены перспективные для облагораживания участки, среди которых оказались Старый, Северный, Приречный, Восточный, Магистральный и Огневой, где преобладают волокнистые, площадчатые, розетковидные морфологические разности чароита.

Несомненно, полученные результаты могут быть использованы для корректировки запасов месторождения с учетом возможного облагораживания. Однако для этого необходимы дополнительные геолого-разве-

дочные исследования по определению количественных запасов некондиционного сырья по каждому участку месторождения.

Список литературы

1. *Рогова В. П., Рогов Ю. Д., Дриц В. А., Кузнецова Н. Н.* Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень // ЗВМО. 1978. Ч. 107. Вып. 1. С. 94—100.
2. *Владыкин Н. В., Матвеева Л. Н., Богачева Н. П., Алексеев Ю. А.* Новые данные о чароите и чароитовых породах // В сб. «Минералогия и генезис цветных камней Восточной Сибири». Новосибирск: Наука, 1983. С. 41—56.
3. *Никшиова Л. В., Лазебник К. А., Лазебник Ю. Д.* О кристаллохимической формуле чароита // В кн. «Кристаллохимия — структурный типоморфизм минералов». Л., 1985. С. 100—104.
4. *Лазебник К. А., Заякина Н. В., Лазебник Ю. Д., Сукиев В. С.* Новые данные о чароите из метасоматических пород Мурунского массива // В кн. «Минералы эндогенных образований Якутии». Якутск, 1977. С. 123—135.
5. *Евдокимов М. Д., Булах А. Г., Борисов А. Б.* Морфогенетические типы чароита и их ювелирные качества // Мин. журн. 1985. Т. 7. № 5. С. 24—31.
6. *Борисов А. Б.* О времени и условиях образования чароитовых пород разной текстуры // ЗВМО. 1985. Ч. 114. Вып. 4. С. 455—463.
7. *Ивичева С. Н., Фомина О. Е., Семенкович Г. В.* О возможности облагораживания чароита // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров, 1995. С. 531—541.
8. *Индутный В. В., Таран М. Н., Игнатов С. Н. и др.* Геммологическое изучение цветовых и текстурных характеристик чароита месторождения «Сиреневый камень» // Препринт ИГ ФМ АН СССР. Киев, 1991. 45 с.
9. *Ивичева С. Н., Астафьева Н. В., Соболева Т. В. и др.* О возможности упрочнения сыпучих минеральных структур (на примере чароита, бирюзы, опала) // Труды III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров, 1997. С. 198—208.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

МИНЕРАЛОГО–ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЧИРЫНАЙСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ДЕМАНТОИДА

Л. Н. Шуляева, Н. Н. Пестриков

Представлены данные геохимических и структурных исследований Чирынайского проявления демантоида, целью которых было выявление возможных элементов–индикаторов демантоидообразования, определение направления миграции отдельных элементов в неизмененных породах и минерализованных зонах, выяснение места и времени образования демантоидной минерализации.

Зеленая разновидность андрадита — демантоид — сравнительно редкий минерал, в связи с чем многие вопросы его генезиса, условий локализации изучены пока недостаточно.

Открытые за последние годы проявления этого камня на Северо–Востоке значительно расширили географию его распространения. На этих проявлениях установлены основные петрохимические особенности формирования демантоидной минерализации, однако вопросы ее геохимической специализации практически не изучены. Отсутствуют какие–либо сведения об элементах–индикаторах демантоидообразования, которые могли бы оказать существенную помощь в практике поисково–оценочных работ на демантоид как отдельных ультрамафитовых массивов, так и перспективных минерализованных зон. В связи с этим и была предпринята попытка решить эти вопросы на одном из интереснейших проявлений демантоида на Северо–Востоке России — Чирынайском.

Проявление демантоида располагается в пределах Чирынайского ультрамафитового массива дунит–перидотитовой формации. Несмотря на небольшие размеры (~ 30 км²), Чирынайский массив характеризуется довольно сложным строением с присутствием самых различных по составу пород, что говорит о развитии многостадийных и значительных по масштабам различных постмагматических процессов, в том числе с образованием демантоида.

Среди ультрамафитов в массиве преобладают гарцбургиты, меньше развиты дуниты и лерцолиты. Широко распространены тела габбро и плагиогранитов, более молодых по возрасту, чем ультрамафиты. В краевых частях массива отмечаются многочисленные жилы пироксенитов.

Чирынайский массив сложен довольно слабо измененными ультрамафитами. Серпентинизация отмечается только в основании его, а также в виде отдельных зон вдоль разломов и серий сместителей внутри массива. Наиболее интенсивная серпентинизация развита в краевых частях Чирынайского массива, в зонах контакта с интрузиями габбро или плагиогранитов и вдоль тектонических нарушений, где даже отмечалась антигоритизация пород [1].

Демантоидная минерализация тяготеет к зонам серпентинитового меланжа и локализуется в виде прожилков в осветлённых крупнозернистых пироксенитах (энстатититах), где гранат обнаруживает неизменную парагенетическую связь с бесцветным игольчатым диопсидом.

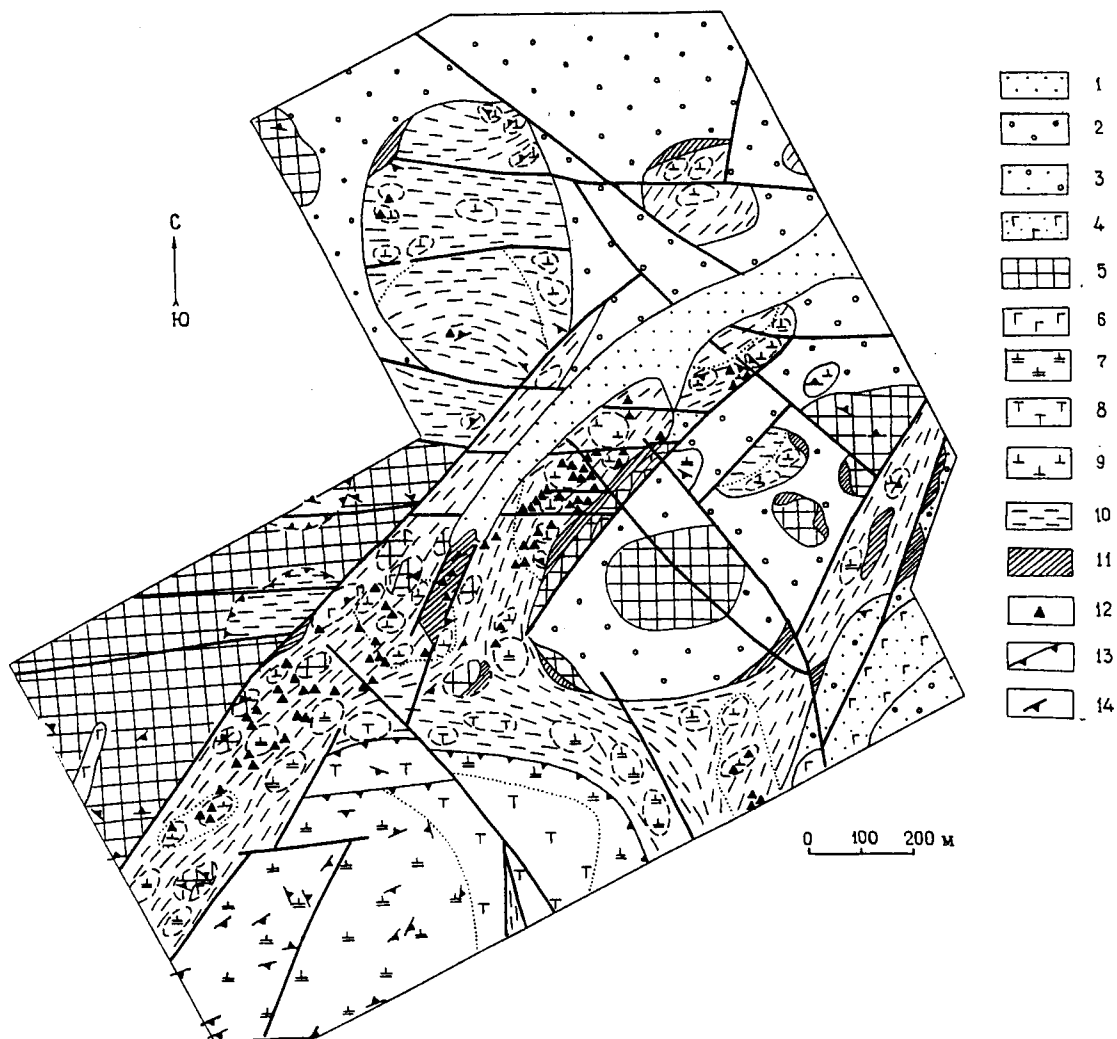


Рис. Схематическая геологическая карта Чирынайского проявления демантоида. (Составили Н. Н. Пестриков и Л. Н. Шуляева с использованием материалов ПО «Далькварцсамоцветы»).

1 — четвертичные отложения; 2 — средний эоцен. Аркозовые песчаники; 3 — средний эоцен. Кремнисто-известковистые песчаники, алевролиты; 4 — послесреднеэоценовое габбро (среднезернистое), габбро-диабазы; 5 — I_3-K_1 . Туфопесчаники, туфоалевролиты, туфы и лавы среднего и основного состава, линзы яшмовидов, алевролитов, песчаников; 6 — верхнемеловое габбро, габбро-пегматиты; 7 — перидотиты со шлирами дунитов; 8 — дуниты; 9 — пироксениты; 10 — рассланцованные серпентиниты (матрико); 11 — листовениты; 12 — диопсид-гранатовая минерализация; 13 — надвиги; 14 — полосчатость.

В пределах проявления на фоне общей лизардитизации и локальной антигоритизации наблюдаются хризотил-асбестовые и серпофитовые прожилки, пользующиеся большим распространением в демантоидсодержащих минерализованных зонах. По взаимоотношениям данных прожилков с диопсид-гранатовой минерализацией можно заключить, что последняя вызвана более поздними гидротермально-метасоматическими процессами и проявлена позже хризотил-асбеста и серпофита.

Основные структурные факторы контроля демантоидной минерализации отражены на схематической геологической карте Чирынайского проявления демантоида (рисунок).

Для всех типов структур локализации общим признаком является наличие «сбросовой» составляющей, характерной для «открытых» разры-

вов. Вероятно, «открытость» структуры в условиях покровно-чешуйчатых перемещений играет ведущую роль в структурном контроле демантоидной минерализации.

Целью геохимических исследований на этом проявлении было выявление возможных элементов-индикаторов демантоидообразования, определение направления миграции отдельных элементов в породах и минерализованных зонах, выяснение места и времени образования демантоидной минерализации в постмагматических процессах.

Для решения этой задачи были выполнены геохимические разрезы через зону серпентинитового меланжа с демантоидной минерализацией и через зону неизменных ультрамафитов, слагающих ядерную часть Чирынайского массива. Кроме того, были сделаны и детальные геохимические разрезы через минерализованные зонки с демантоидом.

Средние арифметические содержания весовых процентов элементов-примесей различных типов пород по Чирынайскому проявлению демантоида сведены в таблице.

По данным полуколичественного спектрального анализа можно сделать предварительные выводы о том, что в процессе серпентинизации дунитов и перидотитов на Чирынайском проявлении демантоида происходит частичный вынос Ni, Cr, Cu, Mn увеличение содержания Na, Ti и привнос В.

В пироксенитах зоны меланжа наблюдается привнос таких элементов-примесей как Ga и Ge, увеличение содержаний Cr, Na, K, V и отмечается низкое содержание Ni (0.07 %).

Для всех перидотитов массива характерно повышенное содержание Zn, Pb, Mo, Sn, Cr, Y, Sc, Zr и низкое Na и V относительно кларка.

Геохимической особенностью ультрамафитов Чирынайского массива является дефицит Na (0.02 %) по сравнению с кларком (0.57 %), и преобладание K над Na, тогда как в других гипербазитовых массивах существует обратная связь [2]. Накопление Na и K происходит в пироксенитах, причем существенно — калия. Что касается Li, то он отмечается только в пироксенитах (0.01 %), а содержание его в дунитах и перидотитах находится за порогом чувствительности анализа.

Пожалуй, из всех элементов-примесей особого внимания заслуживают В и Cr, их распределение и содержание в породах Чирынайского проявления демантоида.

По данным спектрального анализа, хром частично выносится в процессе серпентинизации, его содержание в серпентинитах составляет 0.17 % против 0.3 % в неизменных ультрамафитах. Вмещающие демантоидную минерализацию пироксениты характеризуются самым высоким содержанием хрома по отношению к другим породам массива, однако содержание этого элемента в игольчатом диопсиде и демантоиде на три порядка меньше, чем в пироксенитах.

Бор является характерным элементом кислых магм [2], хотя незначительные его содержания (0.0001 вес. % по Виноградову, 1962) присущи и ультраосновным породам. Однако при изучении распределения бора в ультрамафитах Чирынайского проявления демантоида установлено, что бор характерен только для серпентинизированных ультрамафитов и

Таблица

**Распределение элементов-примесей в ультрамафитах, минерализованных зонах
и породах рамы Чирьнайского проявления демантоида**

(средние арифметические содержания весовых процентов)

Элементы	Кларк элемента по А.П.Виноградову (1962) в ультрамафитах	Дуниты и перидотиты неизмененные, $n = 34$	Дуниты и перидотиты серпентинизированные, $n = 13$	Серпентиниты, $n = 21$	Пироксениты, $n = 19$	Минерализованная зона		Лиственииты, $n = 3$	Породы рамы, $n = 17$
						Диопсид игольчатый, $n = 2$	Демантоид, $n = 5$		
Халькофильные									
Cu	0.002	0.0015	0.0014	0.0009	0.001	0.0006	0.0009	0.0006	0.004
Zn	0.003	0.008	0.008	0.0066	0.009	0.002	—	0.005	0.008
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$0.07 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Ga	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	$14 \cdot 10^{-6}$	—	$0.5 \cdot 10^{-5}$
Сидерофильные									
Ni	0.2	0.2	0.2	0.16	0.07	0.0015	0.0004	0.11	0.006
Co	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.002	0.0002	0.02	0.002
Sn	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ge	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$6 \cdot 10^{-4}$
Mo	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$	—	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$
W	$1 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	$0.2 \cdot 10^{-3}$
Литофильные									
Cr	0.2	0.3	0.2	0.17	0.4	0.0006	0.0002	0.2	0.01
Mn	0.15	0.17	0.17	0.14	0.15	0.2	0.04	0.12	0.07
Ti	0.03	0.02	0.015	0.03	0.02	—	0.004	—	0.3
Y	—	0.001	0.001	0.0015	0.0013	—	—	0.001	0.001
Sc	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—	0.001
B	0.0001	—	0.002	0.003	0.002	0.001	—	0.002	0.002
Na	0.57	0.02	0.02	0.03	0.07	не опр.	не опр.	не опр.	3.5
K	0.03	0.03	0.03	0.03	0.10	не опр.	не опр.	не опр.	0.8
Li	$5 \cdot 10^{-5}$	0.01	0.01	0.01	0.01	не опр.	не опр.	не опр.	0.008
Zr	0.003	0.007	0.006	0.007	0.007	0.005	—	0.007	0.009
V	0.004	0.001	0.001	0.001	0.0045	—	—	—	0.01
Nb	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	0.0009
P	0.017	—	—	—	—	—	—	—	0.07

Примечание. Чувствительность анализов Mo и Ag — $n \cdot 10^{-5}$, для всех остальных элементов — $n \cdot 10^{-3}$. Определение Na, K, Li проводилось методом фотометрии пламени.

серпентинитов зоны меланжа (0.02—0.003 вес. %), и совершенно отсутствует в неизмененных дунитах и перидотитах центральной части массива. В диопсид—гранатовых прожилках бор обнаружен в игольчатом диопсиде, который, как указывалось выше, парагенетически связан с демантоидом.

На основании этих факторов и того, что бор характерен для кислых магм, можно предположить, что демантоидная минерализация на Чирынайском ультрамафитовом массиве генетически и во времени связана с метасоматическими процессами, вызванными активизацией гранитоидного магматизма в районе. На влияние кислого магматизма на ультрамафиты указывает также повышенное содержание в последних свинца и олова — типоморфных элементов гранитоидов.

В заключение надо отметить, что на Чирынайском проявлении демантоида при довольно больших запасах коллекционного сырья не обнаружено кристаллов ювелирного качества. Полупрозрачность кристаллов и недостаток в них хрома не позволяют отнести Чирынайский демантоид к разряду ювелирных. Чем вызвана непрозрачность демантоида и недостаток в нем хрома при повышенном содержании последнего во вмещающих пироксенитах, остается пока неясным. Возможно, что ювелирный гранат не характерен для данного генетического типа демантоидной минерализации.

Из всех рассмотренных элементов, только бор можно характеризовать как элемент—индикатор возможного нахождения демантоидной минерализации в зоне серпентинитового меланжа для данного генетического типа демантоидообразования на стадии крупномасштабного прогнозирования, но на вопрос о применении геохимических поисков при проведении детальных поисковых работ на демантоид на данном этапе исследований однозначно ответить пока нельзя. Решение этих задач является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Пинус Г. В., Белинский В. В. и др. Альпинотипные гипербазиты Анадырско—Корякской складчатой системы. Новосибирск: Наука, 1973.
2. Соловьёв С. П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л.: Наука, 1970. С. 311.

*Всероссийский
научно—исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮВЕЛИРНО-ПОДЕЛОЧНОГО ЖАДЕИТА ПРИБАЛХАШЬЯ И ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, И. А. Артемьева

Приводятся оригинальные материалы о геолого-структурном положении месторождений жадеитов Пусьёрка (Полярный Урал, Россия) и Итмуруды (Северное Прибалхашье, Казахстан). Рассмотрены особенности химизма и минерального состава вмещающих ультрамафитов, охарактеризованы природные и технологические типы жадеитового самоцвета.

Все известные жадеитоносные объекты, имеющие практическое значение, залегают исключительно в ультрамафитах дунит-перидотитовой формации, приуроченных к поясам глаукофан-сланцевого и эклогит-глаукофан-сланцевого метаморфизма. Самые крупные разрабатываемые месторождения жадеита находятся в Мьянме (Бирма). На территории СНГ по масштабам минерализации сопоставимо с бирманскими месторождение Итмуруды. В России известно несколько более мелких месторождений: Левокечпельское и Пусьёрка на Полярном Урале, Борусское в горах Западного Саяна (рис. 1).

Данная работа составлена на основе оригинальных материалов, полученных авторами в результате исследований, проведенных с целью всестороннего изучения жадеитоносных объектов СНГ.

Месторождение Итмуруды. Месторождение Итмуруды, находящееся в северном Прибалхашье, приурочено к одноименному офиолитовому поясу или зоне (Итмурудинской офиолитовой зоне), которая является составной частью Северо-Балхашского антиклинория и располагается на сочленении Казыкской и Итмурудинской антиклиналей. В свете современных представлений образование зоны связывается с формированием островодужных систем активных континентальных окраин. По степени сохранности разреза офиолиты отнесены к серпентинитовому меланжу [1, 7, 9], а по положению в структуре — это узкая шовная зона или сутура [4], протяженностью около 50 км при ширине от нескольких сот метров до 6 км.

Геолого-структурное положение зоны иллюстрируется схематической картой (рис. 2), из которой следует, что это сложно построенное покровно-складчатое образование. Офиолиты представлены в основном ультрамафитами дунит-перидотитового состава. Среди них встречаются пироксениты, габброиды и основные вулканы с линзами кремнистых пород. Характерно блоково-полосчатое переслаивание отложений Итмурудинской свиты с ультрамафитами, что объясняется неоднократными близгоризонтальными перемещениями пород офиолитового комплекса.

Северная пограничная часть офиолитовой зоны представляет собой полимиктовый меланж. Здесь в серпентинитовом будинированном и рассланцованном материале, выполняющем роль «цемента», наблюдаются в виде включений крупные блоки ультрамафитов, диабазовых порфири-тов, спилитов, кремнистых пород, яшм, гранитоидов, гранатовых горн-



Рис. 1. Карта размещения жадеитовых объектов России и Казахстана.
 * — месторождения и их номера (1 — Пусьёрка; 2 — Левый Кечпель; 3 — Борусское; 4 — Итмурунды).

блендитов, гранат-эпидот-мусковитовых и глаукофановых сланцев. Наличие в офиолитах высокобарических гранатовых метаморфитов и глаукофановых сланцев позволяет рассматривать северную пластину как основание меланжа.

Центральные и южные блоки ультрамафитов с фрагментами первичных структур, заключенные в серпентинитовую рассланцованную массу, трактуются как мономиктовый серпентинитовый меланж. Северная пластина от центральной отделена полосой основных вулканитов, присутствие которых наблюдается и в южной части офиолитовой зоны.

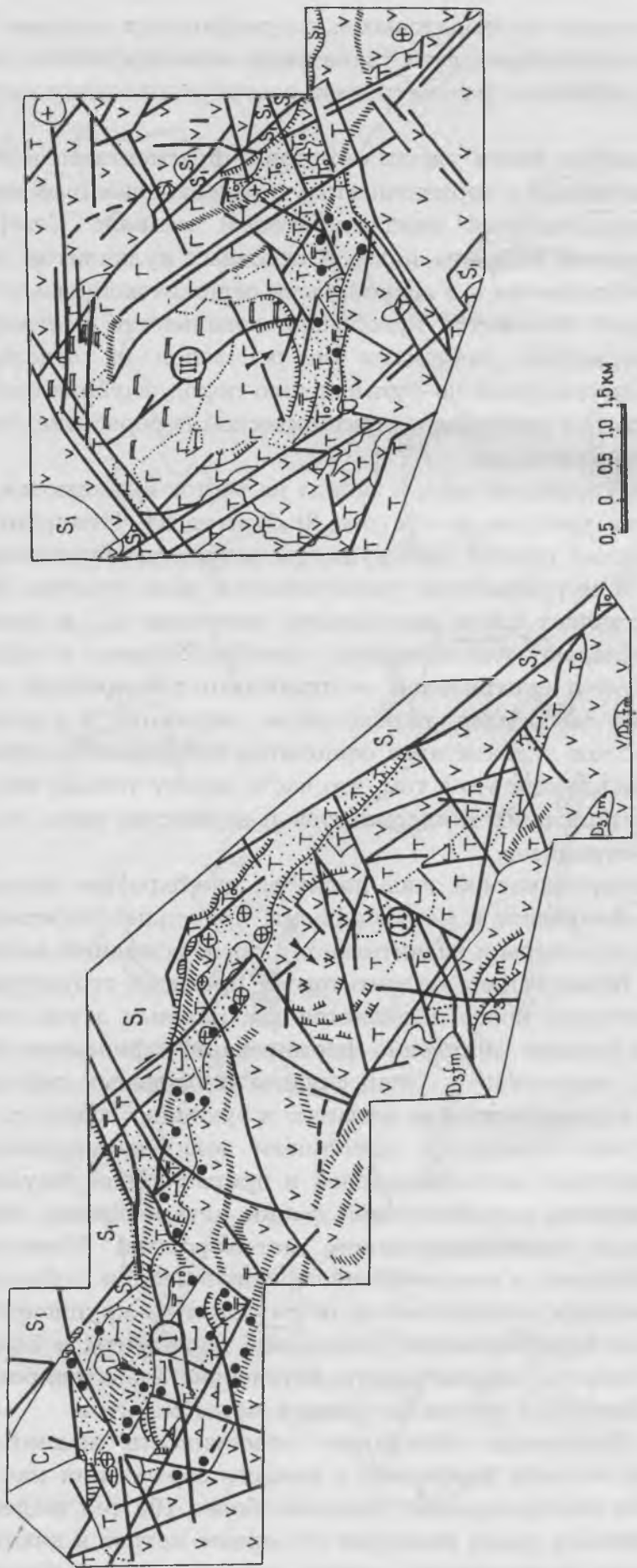
Помимо продольной отмечается поперечная зональность в строении комплекса. Трансформными разломами он расчленен на отдельные крупные блоки, различающиеся по соотношению пород, глубине залегания, характеру вскрытых интрузивов, тектонической переработке, наличию жадеитовой минерализации.

В пределах Итмурундинской зоны с запада на восток выделяются три разобщенных массива ультрамафитов (рис. 2): Кентерлау, Итмурунды и Архарсу. Кентерлауский сложен преимущественно апогарцбургитовыми серпентинитами, в Итмурундинском увеличивается доля дунитов. Массив Архарсу представляет собой расслоенную интрузию [2], в нижней части которой преобладают ультрамафиты, преобразованные в серпентинитовый меланж, а в центральной — полосчато-расслоенный комплекс, состоящий из габброидов, пироксенитов, верлитов. В строении жадеитоносных участков эндоконтакта офиолитов наблюдаются элементы зональности. Проявляется это в том, что часто между телами жадеитов или жадеитсодержащих метасоматитов и контактом зоны располагаются тела плагиогранитов.

Особенностью Итмурундинской зоны является многократное проявление тектонической активности и метаморфизма, приведшее к формированию меланжевой структуры и значительному преобразованию вещества, в том числе к образованию жадеитов. В процессе структурного становления офиолитового пояса выделяется два главных этапа: каледонский, с которым связано собственно формирование офиолитов и образование надвигов, герцинский — этап складчато-блоковых деформаций, формирования серпентинитового меланжа и будинаж-структур.

Породы офиолитового комплекса претерпели полиметаморфические изменения амфиболитовой, зеленосланцевой и приразломной глаукофановой фаций. Проявления амфиболитовой фации метаморфизма сохранились фрагментарно (гранатсодержащие метаморфиты). Изменения ультрамафитов проявились в повсеместной серпентинизации с образованием микроантигоритовых серпентинитов, по разломам — крупночешуйчатых антигоритовых серпентинитов. Диабазовые порфириды и базальты превращены в спилиты, плагиограниты интенсивно альбитизированы до образования альбититов и других натриевых метасоматитов.

Месторождение Итмурунды объединяет совокупность жадеитовых тел восточной части массива Кентерлау и южного обрамления массива Архарсу. В пределах месторождения выявлено более 100 тел жадеитов и альбит-жадеитовых пород размером от первых метров в диаметре до 40×30 м. Форма тел изометричная, плито-, жило- и будинообразная,



- | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

падение крутое до вертикального. Характерны будинаж и дробление с образованием многочисленных трещин, выполненных цеолитами, анальцимом, альбитом и другими минералами. В рельефе тела жадеититов представляют собой невысокие горки, в большинстве своем вытягивающиеся цепочкой, образуя мелкие гряды (зоны). Так, в массиве Кентерлау выделяют промышленную (Центральную), Восточную, Западную и Южную зоны. В массиве Архарсу жадеититы также вытягиваются в зону, разобщенные тела отмечаются реже. Протяженность зон от сотен метров до 2 км, ширина колеблется от 10 до 60 м. На глубину промышленная зона месторождения прослежена более чем на 100 м. Все жадеитовые тела залегают в зонах милонитизации антигоритовых серпентинитов, сочетающихся с жесткими блоками ультрамафитов. Очевидно, линейные зоны служили рудоподводящей и рудоконтролирующей средой, а жесткие блоки могли быть литологическим и структурным экраном. Жадеититы и жадеит-альбитовые тела оконтуриваются зоной рыхлого материала серпентин-актинолит-хлорит-гидрофлогопитового состава с глыбами и будинами серпентинитов-милонитов и актинолититов. Гидрофлогопит-актинолитовая и актинолитовая метасоматические оторочки вокруг жадеитовых тел сохраняются фрагментарно. Мощность рыхлого материала варьирует от первых десятков сантиметров до 5—10 м в промышленной зоне. В околорудных серпентинитах отмечаются новообразованные минералы: щелочные амфиболы, акцессорный жадеит, гидрогранат [1]. Сами жадеититы будинированы, участками раздроблены до мелкой щебенки. Именно в местах интенсивного дробления встречаются мелкие обломки, будинки с высокосортными зелеными разностями жадеита.

Промышленная зона месторождения представляет собой крупное дайкообразное тело (длина — 350 м, мощность до 50 м), которое многократными тектоническими подвижками подроблено на отдельные гигантские будины (величиной до 30×50 м). К востоку жадеититы выклиниваются, а западная часть зоны срезается разломом.

Известно [1], что обнаружение рыхлого материала серпентин-хлорит-флогопит-актинолитового состава при наличии прочих геологических признаков, считается благоприятным фактором при поисках жадеита. Однако рыхлый материал в жадеитоносных массивах встречается и в условно неминерализованных разломах (без видимой минерализации).

Рис. 2. Геолого-структурная схематическая карта Итмурундинской офиолитовой жадеитоносной зоны.

1 — (а) ультрамафиты нерасчлененные; (б) дуниты, аподунитовые серпентиниты; (с) перидотиты нерасчлененные, апоперидотитовые серпентиниты; 2 — (а) габбро; (б) пироксениты нерасчлененные, апопироксенитовые серпентиниты; 3 — (а) серпентиниты нерасчлененные, (б) микроантигоритовые, (с) перекристаллизованные, антигоритовые; 4 — полимиктовый меланж; 5 — спилиты, диабазовые порфириты, кремнистые породы (итмурундинская свита, O_2); 6 — нерасчлененные вулканогенно-осадочные отложения пород (S_1-C_1); 7 — (а) плагиограниты, (б) альбитовые тела, дайки и жилы; 8 — жадеититы; 9 — листвениты; 10 — реликты силифицированной коры выветривания по ультрамафитам; 11 — зоны тектонитов, милонитов и интенсивной трещиноватости; 12 — разрывные нарушения; 13 — надвиги: (а) фронтальные зоны крупных пластин, чешуй, (б) предполагаемые; 14 — сброс горизонтального смещения; 15 — направление крупномасштабного сдвига; 16 — геологические границы: (а) достоверные, (б) отдшифрированные, (с) фациальные; 17 — массивы ультрамафитов: (I) Кентерлау, (II) Итмурунды, (III) Архарсу.

Таблица 1

Минеральный состав рыхлого материала (по данным рентгенофазового анализа)

Минерал	Содержание: вес. %*		
	Участки жадеитовой минерализации		Неминерализованные разломы, $n = 3$
	Несортовой, $n = 7$	Ювелирно-поделочный, $n = 6$	
Сепиолит	$\frac{40}{0-90}$	$\frac{25}{0-85}$	$\frac{60}{0-95}$
Щелочной амфибол (рихтерит, Na-актинолит, Na-тремолит)	$\frac{18}{0-85}$	$\frac{9}{0-45}$	не содержится
Актинолит	$\frac{13}{0-95}$	$\frac{5}{0-10}$	$\frac{10}{0-25}$
Вермикулит	до 1—2 в единичных пробах	$\frac{22}{0-80}$	не содержится
Нонтронит (монтмориллонит)	до 3—5 в единичных пробах	не содержится	не содержится
Хлорит	не содержится	$\frac{8}{0-45}$	не содержится
Антигорит	$\frac{15}{0-100}$	$\frac{28}{0-90}$	$\frac{5}{0-7}$
Альбит	—	—	$\frac{17}{0-50}$
Гипс	—	—	40—50 в пробе
Анальцим	$\frac{12}{0-90}$	—	—
Натролит	$\frac{2}{0-15}$	—	—
Хлормеланит	—	до 15—20 в пробе	—
Омфацит	—	до 10 в пробе	—

*В числителе — среднее содержание минерала, в знаменателе — пределы колебаний содержания, n — число анализов.

Особенности минерального состава глинистого материала из участков с разной степенью жадеитоносности отражены в табл. 1, из которой видно, что в рыхлом выполнении неминерализованных разломов отсутствуют щелочные амфиболы, вермикулит и нонтронит, характерные для глиноподобных пород с жадеитовой минерализацией. Кроме того, характерным является появление альбита в рыхлом материале неминерализованных разломов, анальцима, цеолитов в участках с серым жадеитом, хлор-меланита и омфацита — с ювелирно-поделочным.

Из табл. 2 видно, что «глины» из условно неминерализованных разломов характеризуются максимальным содержанием CaO, Fe₂O₃, FeO и минимальным — SiO₂, K₂O. В рыхлом материале из участков с несортовым жадеитом наблюдается максимальное содержание Na₂O, минимальное — CaO, Fe₂O₃ и FeO, а в участках с ювелирным сырьем — максимальное количество CaO, K₂O Cr₂O₃ и из элементов-примесей — Rb, Cs.

Химический состав околорудного глинистого материала

Элементы	Участки жадеитовой минерализации		Неминерализованные участки, $n = 2$
	жадеит несортовой, $n = 5$	ювелирно-поделочный, $n = 5$	
SiO ₂	47.13	41.68	39.95
TiO ₂	0.04	0.08	0.27
Al ₂ O ₃	9.04	10.61	10.41
Cr ₂ O ₃	0.15	0.21	0.09
Fe ₂ O ₃	2.96	3.24	3.01
FeO	0.85	0.95	1.70
MnO	0.05	0.06	0.06
CaO	3.79	3.20	6.76
MgO	18.73	21.85	16.30
Na ₂ O	5.07	2.88	4.73
K ₂ O	0.88	1.32	0.47
P ₂ O ₅	< 0.01	< 0.01	0.125
H ₂ O	4.94	4.25	3.85
nnn	6.18	8.03	10.96
S	< 0.10	< 0.10	0.84
Σ	99.71	99.93	99.50
CO ₂	0.44	0.71	1.76
F	0.03	< 0.02	0.04
Rb (10^{-3})	2.16	3.80	1.10
Cs (10^{-3})	1.15	1.50	< 0.50

В целом анализ химизма и минерального состава метасоматитов месторождения свидетельствует о смене существенно натриевых минералообразующих растворов натрий-кальциевыми на заключительных стадиях минералообразования.

Жадеит как самоцвет характеризуется разнообразием декоративных свойств. В отличие от большинства ювелирных камней он представляет собой породу, состоящую из пироксенов жадеитового ряда, которые, обладая широкой гаммой окрасок (от белой и светло-серой до зеленой различных оттенков), в сочетании дают богатый набор текстурных рисунков.

На месторождении Итмурунды проведено всестороннее минералогическое и петрографическое и геммологическое изучение жадеитовых пород, результаты которого явились основой для их типизации [5]. В настоящее время достаточно четко выделяется девять природотехнологических типов (табл. 3), каждый из которых на визуальном уровне отличается окраской и текстурным рисунком. При более глубоком исследовании обнаруживаются различия в минеральном составе, морфологии породообразующих минералов, структуре пород, их химизме и механизме образования.

Характеристика природно-технологических типов жадеитов месторождения Итмурунды

Цвет	Минеральный состав, %	Содержание главных породообразующих окислов, вес. %	Микроструктура, микротекстура	Прозвучиваемость, Т (%)	Плотность, г/см ³	Сортность сырья
Облачный						
Серый, темно-серый, иногда с зеленоватым оттенком	Жадеит > 90, Омфациит до 5, Альбит 1—5, Амфибол 3—4, Примесь анальцима, пренита, флогопита	SiO ₂ 58.04, Al ₂ O ₃ 22.42, MgO 1.20, CaO 1.97, Fe ₂ O ₃ 0.65, FeO 0.39, Na ₂ O 12.72	Структура гранобластовая, текстура однородная, катакlastическая	Непрозрачный, полупрозрачивающий, Т-52	3.34	Несортовой, поделочный
Мраморовидный						
Серый, иногда с зеленоватым оттенком или серозелеными разводами и прожилками	Жадеит 70—95 Омфациит 5—30 Анальцим 7—30 Примесь: пренит, флогопит, альбит, цеолиты, сфен	SiO ₂ 57.66, Al ₂ O ₃ 22.68, MgO 1.41, CaO 1.56, Fe ₂ O ₃ 0.72, FeO 0.48, Na ₂ O 12.50	Структура гранобластовая, немагнотранобластовая; текстура катакlastическая	Непрозрачный, Т-35	3.13	Несортовой, условно поделочный
Прожилково-пятнистый						
Серый со широкими пятнами травяно- и яблочного-зеленого	Жадеит 25—40 и 85—95, Омфациит 5—10 и 50, Омфациитовый хлормеланит 4—7 и 30—65, Анальцим 5, Примесь альбита	SiO ₂ 57.48, Al ₂ O ₃ 22.61, MgO 1.83, CaO 2.07, Fe ₂ O ₃ 0.74, FeO 0.71, Na ₂ O 12.36	Структура гранобластовая с участками лейстовидной; текстура однородная	Прозвучивает иногда до глубины 5 мм, Т-41	3.24	Поделочный с участками ювелирно-поделочного
Брекчиевидно-пятнистый						
Светло-серый с зелеными пятнами различных оттенков	Жадеит 25—50, Омфациит 5—35, Хлормеланит 45—50, Омфациитовый хлормеланит 30, Примесь анальцима, пренита, цеолитов	SiO ₂ 57.31, Al ₂ O ₃ 19.32, MgO 3.74, CaO 5.43, Fe ₂ O ₃ 0.87, FeO 0.79, Na ₂ O 11.26	Структура порфирибластовая с листоватой основной массой; текстура пятнистая	Непрозрачный, просвечивает в тонких сколах, Т-43	3.20	Ювелирно-поделочный
Рябичковый						
Окраска пятнистая: в белом поле округлые пятна зеленого цвета различных оттенков	Жадеит 50—65, Омфациит 20—45, Хлормеланит до 45, Альбит до 5, Анальцим 7—10	SiO ₂ 57.25, Al ₂ O ₃ 18.84, MgO 3.49, CaO 5.54, Fe ₂ O ₃ 1.27, FeO 0.94, Na ₂ O 11.02	Структура метельчатая, лейстовидная, снеповидная с участками гранобластовой; текстура однородная, концентрически зональная	Непрозрачен	3.22	Ювелирно-поделочный

Таблица 3. Окончание

Цвет	Минеральный состав, %	Содержание главных породообразующих окислов, вес. %	Микроструктура, микротекстура	Прозвучиваемость, Т (%)	Плотность, г/см ³	Сортность сырья
Пейзажный						
В сложных сочетаниях серый и зеленый различной насыщенности и оттенков	Омфацитовый хлормеланит 15—50, Хлормеланит 45—95, Омфацит 40—80, Жадеит 10—30, Хлормеланитовый жадеит до 30, Анальцит 7—20, Примесь альбита, хромшпиннели, флогопита, сульфидов	SiO ₂ 55.06, Al ₂ O ₃ 16.53, MgO 5.60, CaO 7.64, Fe ₂ O ₃ 1.36, FeO 1.17, Na ₂ O 9.99	Структура метельчатая, лейстовидная, лучистая с участками гранобластовой; текстура неоднородная, линзовидно-вкрапленная	Непрозрачный, просвечивает до глубины 3 мм, Т-42	3.21	Ювелирно-поделочный
	Однородный					
Зеленый различных оттенков и густоты	Омфацит 30—65, 90—97, Омфацитовый хлормеланит 80—95, Хлормеланит 90—99, Альбит до 20—25, Жадеит 2—3, Анальцит 5—10, Примесь флогопита, сфена, рудного минерала	SiO ₂ 55.57, Al ₂ O ₃ 12.61, MgO 7.39, CaO 11.46, Fe ₂ O ₃ 1.71, FeO 1.38, Na ₂ O 8.07	Структура гранобластовая, споловидная, метельчато-лучистая; текстура однородная, полосчатая	Непрозрачный Т-23	3.15	Несортовой, условно поделочный
	Сетчато-брекчиевидный					
Тускло-зеленый или бледный зеленовато-серый с тонкой вкрапленностью и прожилками белого, серого, сочно-зеленого цвета	Омфацитовый жадеит до 90, Омфацит 30—65, 90—97, Омфацитовый хлормеланит до 10, Альбит 5—8, Примесь анальцима, пренита, цеолитов, сульфидов	SiO ₂ 55.48, Al ₂ O ₃ 12.38, MgO 7.78, CaO 11.65, Fe ₂ O ₃ 1.91, FeO 1.50, Na ₂ O 7.57	Структура гетерогранобластовая, лепидогранобластовая, споловидная, метельчато-лучистая; текстура катакlastическая	Непрозрачный Т-29	3.15	Поделочный
	Ювелирный					
Нежный светлоселеный с участками травяно-зеленого	Хлормеланитовый жадеит 77, Омфацит 23	SiO ₂ 55.20, Al ₂ O ₃ 20.62, MgO 5.22, CaO 4.83, Fe ₂ O ₃ 0.83, FeO 0.54, Na ₂ O 9.96	Структура порфиробластовая; текстура однородная	Прозвучивает на глубину более 5 мм Т-60	3.35	Ювелирный

Основные различия выделенных типов жадеититов заключаются в следующем.

Облачный тип объединяет породы с однородной серой окраской, состоящие из мономинерального жадеита, непрозрачные, но просвечивающие в тонких сколах. Ювелирной ценности они не имеют за исключением редкой полупросвечивающей разновидности голубоватосерого цвета, которая может использоваться в качестве высокосортного сырья наряду с традиционным зеленым камнем.

Мраморовидный тип обладает однородной светло- или зеленовато-серой окраской, на фоне которой иногда заметна сеть волосовидных прожилков. В его составе, помимо жадеита, появляются омфациит и анальцит. Он непрозрачен и как сортовой камень не используется.

Породы **прожилково-пятнистого типа** обладают большим разнообразием окрасок и текстур. На фоне массы серого жадеита развиваются мелкие шлировидные выделения различных оттенков зеленого цвета. Породы просвечивают в тонких сколах, редко до глубины 5 мм. В минеральном составе к жадеиту и омфацииту добавляется омфацитовый хлормеланит. Этот тип жадеититов используется как поделочное, реже — ювелирно-поделочное сырье.

Рябчиковый тип пород обладает характерным однородным мелкопятнистым рисунком. В минеральном составе к омфацииту и жадеиту добавляется хлормеланит при заметной примеси анальцита и альбита. Обычно жадеитит данного типа непрозрачен, но благодаря своеобразному текстурному рисунку находит применение как ювелирно-поделочный камень.

Наиболее пестрый минеральный состав, особое разнообразие структур и окрасок и, как следствие, — бесконечное количество текстурных рисунков — присуще жадеититам **пейзажного типа**. В их составе участвуют все пироксены ряда омфациит—хлормеланит—жадеит. Как правило, породы непрозрачны, но часто зеленые участки просвечивают в тонких сколах, а в отдельных случаях по прозрачности и цвету приближаются к ювелирным. Эта разновидность широко используется как ювелирно-поделочное сырье.

Постоянством минерального состава, структуры и окраски обладают жадеититы **однородного (сливного) типа**. В большинстве своем они на 90—95 % состоят из омфациита, реже — хлормеланита. Окраска монотонная в темных серо-зеленых тонах. Декоративность пород данного типа низкая, в основном это несортовой камень, главное достоинство которого — однородность окраски. Ценность камня резко возрастает, если он окрашен в травяно-зеленый цвет.

Сетчато-брекчиевидный тип по макро- и микрохарактеристикам близок к однородному, отличаясь от последнего наличием следов катаклаза в виде сети мелких залеченных трещинок. Эта разновидность жадеититов практически непрозрачна, окрашена в неяркие темно-зеленые тона, поэтому представляет интерес только как поделочное сырье.

В отличие от других, **ювелирный жадеитит** не дает самостоятельных выделений, встречаясь в виде линз, вкраплений, прожилков среди образований пейзажного и брекчиевидно-пятнистого типа. Он полупрозрачен

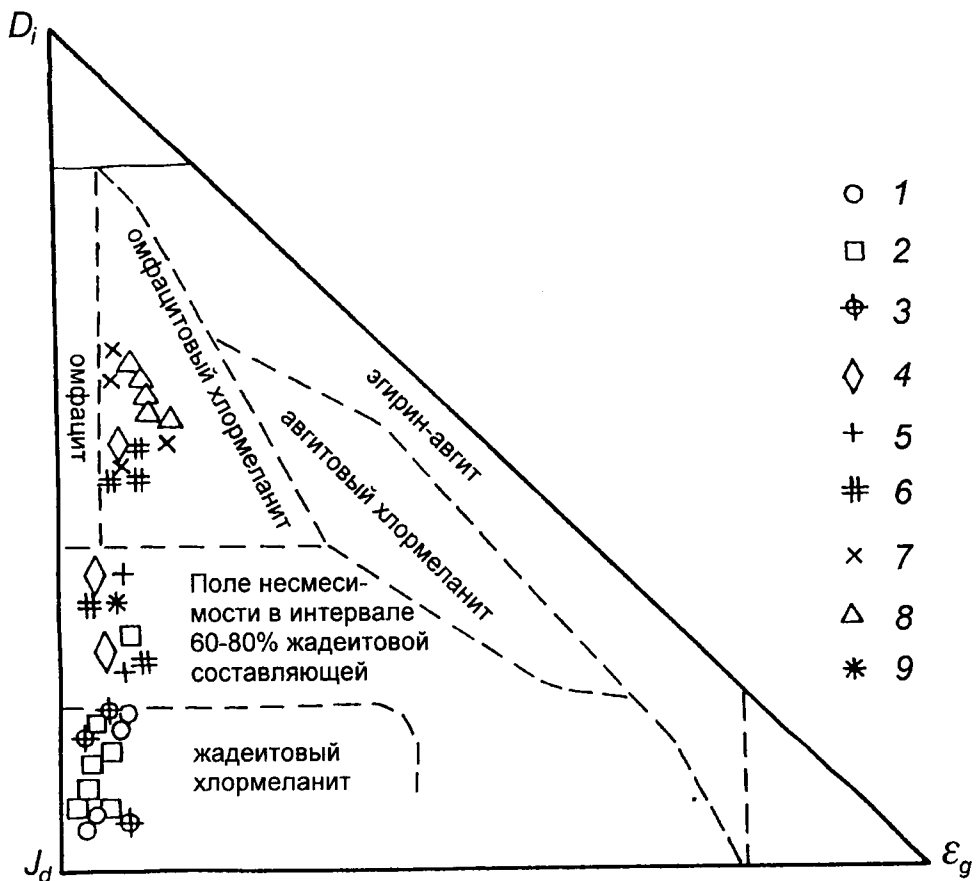
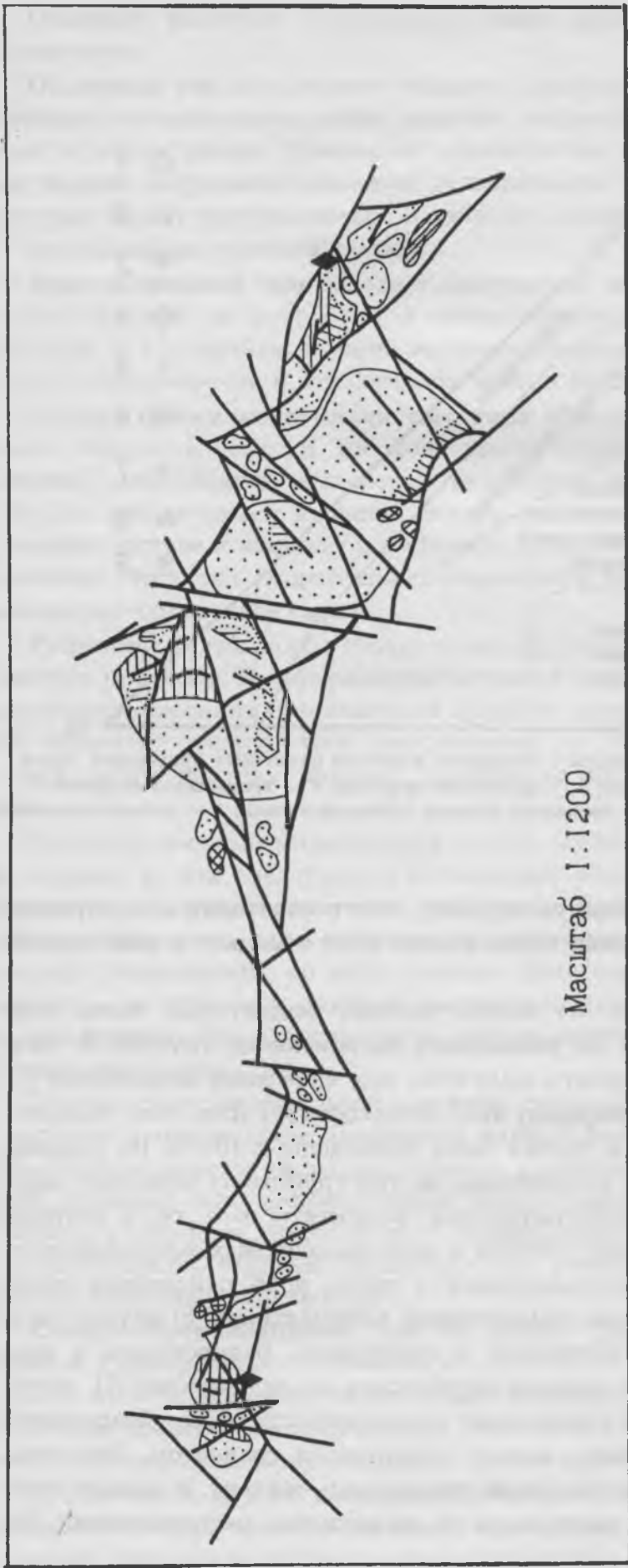


Рис. 3. Диаграмма Н. Л. Добрецова с составами жадеитов различных природных типов. 1 — облачный; 2 — мраморовидный; 3 — прожилково-пятнистый; 4 — брекчиевидно-пятнистый; 5 — рябчиковый; 6 — пейзажный; 7 — однородный (сливовой, мелковкрапленный); 8 — сетчато-брекчиевидный; 9 — ювелирный.

или просвечивает на большую глубину, что в сочетании с однородной окраской красивых зеленых тонов ставит этот самоцвет в ряд ценнейших ювелирных камней.

Сопоставление данных по микростроению жадеитовых пород подтверждает корректность их разделения на описанные группы. В частности, интересные результаты получены при нанесении химических составов жадеититов на диаграмму Н. Л. Добрецова [6]. Для этого содержания CaO , Na_2O и Fe_2O_3 в пробах были приведены к 100 %. На графике (рис. 3) точки отчетливо разделились на три группы: 1) облачный, мраморовидный и прожилково-пятнистый жадеититы т. е. те, в которых преобладает серый жадеит, попали в поле жадеитовых хлормеланитов; 2) облачный, сетчато-брекчиевидный и часть проб пейзажного легли компактной группой в поле омфациитового хлормеланита; 3) другая часть пейзажного, вместе с рябчиковым и ювелирным, разместилась в поле несмеси. Однако по данным зарубежных исследователей [7], достоверность существования такого поля ставит под сомнение обнаружение пироксена, промежуточного между эгирином и жадеитом. Вероятно, имеется непрерывный изоморфный ряд эгирин—жадеит, в пользу которого свидетельствуют и материалы по жадеититам месторождения Итмурунды.



Масштаб 1:1200

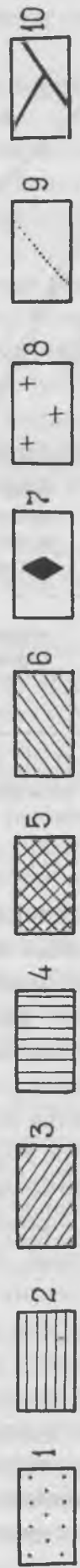


Рис. 4. Схема распределения природно-технологических типов жадеитов на промышленной зоне месторождения Итмурунды.

Природные типы жадеитов: 1 — мраморовидный; 2 — прожилково-пятнистый; 3 — сетчато-брекчиевидный; 4 — сетчато-брекчиевидный; 5 — брекчиевидно-пятнистый; 6 — рябчиковый; 7 — ювспирный; 8 — Альбиты; 9 — Границы зон развития различных природных типов жадеитов; 10 — Разломы.

С целью выявления закономерностей пространственного распределения природно-технологических типов жадеитов на центральном участке месторождения проведено детальное минералогическое картирование. В качестве элементов картирования выбраны морфология выделений минерала, цвет, однородность окраски, просвечиваемость, зернистость, масштабы развития зеленых разновидностей, т. е. те признаки, которые были применены при типизации жадеитовых пород. Анализ карты (рис. 4) позволяет установить целый ряд особенностей в строении промышленной зоны. Так, фоновой разновидностью на месторождении является мраморовидный жадеитит, полностью слагающий мелкие тела и иногда — до 80—90 % объема крупных. Породами прожилково-пятнистого и сетчато-брекчиевидного типов в отдельных случаях сложено до 30—40 % поверхности крупных тел. В резко подчиненном количестве встречаются брекчиевидно-пятнистый (15—20 %), пейзажный (5—10 %), рябчиковый (3—5 %). Облачный, однородный и ювелирный образуют редкие мелкие выделения.

Прожилково-пятнистый и сетчато-брекчиевидный типы слагают крупные зоны сложной формы и, как правило, являются вмещающими для более ценных в декоративном отношении типов: рябчикового, пейзажного и брекчиевидно-пятнистого. Пейзажный тяготеет к периферии тел, образуя в ряде случаев подобие контактной оторочки. Даже при нахождении внутри тел он иногда занимает положение, конформное по отношению к контакту. Так же, как правило периферийное, но не контактное, положение в объеме тел занимают линейно вытянутые зоны брекчиевидно-пятнистых пород. Рябчиковая разновидность отмечена только вблизи контакта или совместно с мраморовидной слагает небольшие (до 4 м в диаметре) обособленные жадеитовые тела. Ювелирный тип появляется чаще всего в мелких телах, на выклинивании крупных или вблизи разломов, секущих крупные жадеитовые блоки, т. е. в наиболее благоприятных для процессов метасоматоза условиях.

Обращает на себя внимание то, что наибольшее количество разнотипных жадеитов наблюдается в восточных частях крупных будин. Одновременно здесь отмечается несколько более высокая кривизна контактной поверхности. Именно с восточной стороны крупных тел чаще всего происходит накопление мелких жадеитовых будин. Вероятно, все это объясняется направлением движения меланжируемых масс на заключительной стадии формирования меланжа. Видимо, отжатие жестких блоков меланжа происходило в западном направлении. При этом фронтальная (западная) часть движущихся относительно серпентинитовой массы блоков испытывала избыточное по отношению к тыльной (восточной) стороне давление. Западная поверхность блоков приобретала более простую обтекаемую форму, восточная же находилась в тени давления и, следовательно, была более проницаема, что выразилось в интенсивной метасоматической проработке, в результате которой именно здесь наиболее полно проявилось многообразие жадеитовой минерализации.

Разделение жадеитов на природно-технологические типы самым непосредственным образом связано с вопросами качества и разбраковки жадеитового сырья. Понятие качества включает пять основных характе-

ристик: цвет, тон, прозрачность, текстуру, размер однородных участков. В настоящее время не существует общепринятой системы оценки качества жадеита, особенно его ювелирных разновидностей. На внешнем рынке чаще всего выделяются следующие три сорта: 1) *империа* — зеленая ювелирная разновидность; 2) *коммершиал* — ювелирно-поделочный, 3) *утилити* — поделочный жадеит. На месторождении есть сырье всех указанных сортов. При этом достаточно четкие различия декоративных свойств разнотипных жадеитов позволяют сопоставить результаты типизации со шкалой сортности и дать рекомендации по выбору рациональных путей утилизации камня.

К сорту *империа* относится ювелирный тип жадеита, изумрудного или травяно-зеленого цвета. К сорту *коммершиал* могут быть отнесены некоторые разновидности прожилково-пятнистого, брекчиевидно-пятнистого и пейзажного типов, содержащие прожилки и пятна полупрозрачного изумрудно-, травяно- или нежно-яблочно-зеленого цвета. Несколько особое положение занимает жадеитит рябчикового типа. По текстурному рисунку и богатству оттенков зеленого цвета его можно отнести к сорту *коммершиал*, в то время как отсутствие прозрачности делает это проблематичным. Видимо, в тех довольно редких случаях, когда в зеленой части рябчиковый жадеитит обладает просвечиваемостью, он представлен сортом *коммершиал*, во всех остальных случаях — *утилити*.

Облачный, однородный, мраморовидный и сетчато-брекчиевидный жадеититы по международной классификации являются несортными, хотя в однородном встречаются участки с равномерной светлой травяно-зеленой окраской, которые могут быть отнесены к сорту *утилити*.

Если использовать критерии качества, принятые в нашей стране, то ювелирный тип жадеита на месторождении представлен классами А и Б. При этом, в соответствии с отечественной классификацией, помимо указанных для сорта *империа*, допускаются при условии прозрачности более бледные тона. Прожилково-пятнистый, брекчиевидно-пятнистый, рябчиковый и пейзажный должны быть отнесены к ювелирно-поделочному сорту. Облачный, мраморовидный, однородный и сетчато-брекчиевидный частично попадают в сорт поделочного жадеита.

Все названные природно-технологические типы могут и должны быть использованы в ювелирном и камнерезном деле. В отношении ювелирного камня это, конечно, является бесспорным, и существует богатый опыт работы с ним. Декоративные качества прожилково-пятнистого, брекчиевидно-пятнистого, рябчикового и пейзажного типов дают широчайшие возможности для их использования. Известно, что лучшие качества жадеита проявляются в кабошонных изделиях, и эти разновидности могут служить сырьем для изготовления всевозможных вставок в кольца, серьги, броши, для производства бус. Богатая рисунчатость во многих случаях удачно раскрывается на плоских поверхностях, поэтому такие жадеититы хороши в крупных изделиях: шкатулках, столешницах, каменной мозаике.

Не стоит отказываться от использования таких несортных по международной классификации жадеититов как облачный, мраморовидный,

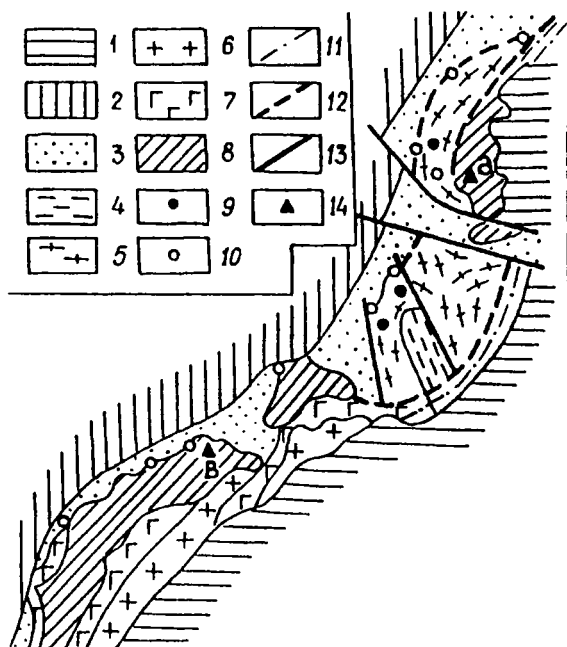


Рис. 5. Схематическая структурно-геологическая карта Полярно-Уральского жадеитоносного района (по материалам Ю. Е. МолдавANCEVA, В. Ф. Морковкиной, Л. Л. Подсосовой и др.).

1 — зеленокаменные эффузивно-осадочные породы силура и девона; 2 — филлитовидные и зеленокаменные породы органской свиты ордовика; 3 — мусковитовые и зеленые сланцы няровейской серии; 4 — кристаллические сланцы париквасьшорской свиты; 5 — гнейсы и амфиболиты ханмейхойской свиты; 6 — гранитоиды; 7 — пироксениты, габбро, апогаббровые амфиболиты; 8 — гипербазиты; 9 — эклогиты; 10 — глаукофановые сланцы; 11 — главный Уральский глубинный разлом и сопряженная с ним зона расланцевания; 12 — зона сочленения зеленосланцевого и гнейсоамфиболитового комплексов; 13 — тектонические нарушения; 14 — месторождения жадеита; (а) Пусьёрка, (б) Левый Кечпель.

однородный и сетчато-брекчиевидный. Первые два вида камня, особенно облачный, часто просвечивают в тонких сколах. Опытные образцы бус из таких жадеитов обладают очевидными эстетическими достоинствами и доказывают пригодность камня для использования в камнерезном деле, в том числе в изготовлении ваз, подставок, мелких фигурок. Однородный и сетчато-брекчиевидный жадеиты, обладающие наименьшей декоративностью, можно применять в качестве сырья для производства облицовочной плитки.

Месторождение Пусьёрка. Месторождение жадеита Пусьёрка приурочено к западному эндоконтакту ультрамафитового массива Сyum-Кеу, расположенного на Полярном Урале. Массив входит в состав Войкаро-Сыньинского офиолитового пояса Полярно-Уральского жадеитоносного района, занимая его северную часть. В пределах Войкаро-Сыньинского офиолитового пояса расположено два месторождения жадеитов (Левокечпельское и Пусьёрка), а также несколько проявлений, в том числе и в массиве Рай-Из. Из них к наиболее значимым в практическом плане относится месторождение Пусьёрка, которое по своему геологическому строению и качеству сырья, является аналогом месторождения Итмурунды, уступая на данном уровне изученности последнему по масштабам минерализации. Сам массив Сyum-Кеу по простиранию прослеживается на 60—70 км, при ширине от 5 до 20 км. По данным Л. Н. Добрецова и др. [8], мощность ультрамафитовой пластины составляет 1—1,5 км.

Согласно современным представлениям, офиолиты Полярно-Уральского жадеитоносного района, в том числе и массива Сyum-Кеу, являются полого падающей на восток алохтонной пластиной, надвинутой на породы няровейской свиты. Структурно-геологическое строение рассматриваемого жадеитоносного района отображено на рис. 5. На западе офиолиты Сyum-Кеу контактируют с амфиболитами, перемежающимися с пачками слюдисто-графит-кварцевых и гранатсодержащих гней-

сов. В экзоконтактовой зоне массива развиты глаукофановые сланцы и эклогиты.

Разрез офиолитовой ассоциации северной части Войкаро-Сыньинского поля в районе массива Сыум-Кеу является наиболее полным. Здесь с запада на восток выделяются следующие комплексы: меланократового основания, дунит-гарцбургитовый, дунит-верлит-клинопироксенитовый, габбровый, а также вулканиты верхов ассоциации. Взаимоотношения между различными комплексами осложнены тектоническими нарушениями, сопровождающимися зонами интенсивной трещиноватости и рассланцевания.

Подошва ультрамафитовой пластины Сыум-Кеу представляет собой мономиктовый меланж, выходы которого прослеживаются в западной части массива. Мощность меланжа составляет около 70 м, строение его аналогично таковому в Итмурундинской офиолитовой зоне. Обломочный материал в меланже представлен различными по величине глыбами (0.5—5 м и более) серпентинизированных перидотитов и серпентинитов-милонитов, реже актинолититов. Последним присущи более мелкие размеры (0.2—0.7 м). Цементирующий материал (матрица) в меланже представлен рассланцованными до тонколистоватых антигоритовыми серпентинитами, иногда с ясно проявленной плоччатостью.

Массив, в отличие от ультрамафитов Итмурундинской зоны, менее серпентинизирован. В его составе преобладают в разной степени измененные дуниты, перидотиты, которые к востоку сменяются породами полосчатого (дунит-пироксенитового) и далее гнейсо-габбро-норитового комплексов.

В районе месторождения выявлены следующие разности пород: перидотиты, главным образом гарцбургиты с высоким содержанием оливина (70—90 %), дуниты, ортопироксениты и клинопироксениты. К редко встречающимся разностям следует отнести вебстериты. Породы серпентинизированы слабо, только в минерализованных зонах и в разломах отмечаются мономинеральные серпентиниты.

Дуниты, мелко-среднезернистые, в разной степени серпентинизированные, распространены незначительно, встречаясь в виде небольших линз и полос среди гарцбургитов. В них повышено содержание хромшпинелида. Первичная структура пород обычно панидиоморфнозернистая, наложенная-петельчатая, решетчатая. Из вторичных минералов следует отметить лизардит, магнетит, реже карбонат, хлорит и брусит. Лизардит в минерализованных зонах перекристаллизовывается в бесцветный микроантигорит волокнистого габитуса, магнетит группируется в полосы, хлорит, как правило, концентрируется вокруг магнетитизированной хромшпинели.

Перидотиты в районе месторождения распространены довольно широко. Среди них преобладают крупно- и среднезернистые гарцбургиты, реже встречаются лерцолиты и верлиты. Жадеитоносная полоса сложена перидотитами в разной степени серпентинизированными. Они состоят из оливина и ортопироксена, реже отмечаются клинопироксены. Среди акцессорных минералов обычна хромшпинель, количество которой варьирует от единичных зерен до 3—7 %. Из вторичных минералов наибо-

лее распространены лизардит, бастит, магнетит, в минерализованных зонах — антигорит, амфиболы (куммингтонит, тремолит), хлорит, брусит, карбонат, реже гранат. Структура пород гипидиоморфнозернистая, в серпентинизированных разностях — наложенная петельчатая. Вторичный лизардит, офит, хлорит, магнетит аналогичны описанным в дунитах.

Пироксениты представлены орто-клинопироксенитами и вебстеритами. Они образуют маломощные прожилки (несколько сантиметров) и жилы (2—3 м) в перидотитах. Пироксениты сложены клино- и ортопироксеном, в меньшей степени оливином. Типична бурая шпинель.

Из вторичных процессов характерны куммингтонитизация и последующая серпентинизация пироксенов. В процессе серпентинизации хромшпинель магнетитизируется, появляется хлорит. В прожилках наблюдаются магнетит и карбонат. Структура пород панидиоморфнозернистая.

Серпентиниты встречаются в минерализованных зонах и разломах. Мощность их зависит от интенсивности и характера тектонических деформаций, а также интенсивности процессов метасоматоза. В жадеитоносной полосе на контакте с альбит-жадеитовыми, жадеитовыми телами появляются чешуйчатые серпентиниты и черные серпентиниты-милониты. По составу это микроантигоритовые и антигоритовые породы.

Антигоритовые мелко- и среднечешуйчатые серпентиниты характеризуются развитием в них наложенных минералов: моноклинного пироксена (диопсида или жадеита); хлорита, реже щелочных амфиболов, флогопита, граната, карбонатов. Перечисленные минералы отмечаются и в микроантигоритовых серпентинитах, но в заметно меньших количествах.

Характерной особенностью серпентинитов, окаймляющих жадеитоносную зону, является визуально заметное присутствие магнетита (3—12 %). Среди других минералов следует отметить гематит, сфен. Эти породы отличает повышенная трещиноватость, брекчированность, на отдельных участках сланцеватость и плейчатость.

Детальное петрографическое изучение пород выявило преобладание в районе месторождения перидотитов и меньшую распространенность дунитов и пироксенитов. Петрохимические их особенности иллюстрируются табл. 4. Из нее следует, что дуниты и перидотиты Сыум-Кеуского массива отличаются от таковых по Дэли меньшим содержанием окиси магния и, соответственно, более высоким суммарным количеством железа. Сравнение «рудовмещающих» перидотитов рассматриваемого района с аналогичными породами жадеитоносных массивов Западного Саяна (Борусский) и Казахстана (Кентерлауский-Итмурундинский), принадлежащих одному формационному ряду, выявляет, несмотря на близость их петрохимических параметров, преобладание в первых содержания Fe_2O_3 , CaO, Na_2O и Cr_2O_3 [1]. При этом по количеству Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MgO перидотиты Сыум-Кеу значительно отличаются от перидотитов Борусского массива, но близки к таковым Кентерлауского интрузива. Кроме того, отличительной особенностью пород Сыум-Кеуского массива является низкая степень серпентинизации (29 %), в то время как этот показатель для перидотитов Кентерлау достигает 52 %.

Средний химический состав ультрамафитов

Окис- лы	Породы по Дэли		Сыум-Кеуский массив					
	Дунит	Перидотит	Дунит	Перидотит	Пироксенит	Серпентиниты		
						микро-антigorит	в экзоконтакте жад. тел	минолиты
SiO ₂	40.49	40.65	40.13	40.84	39.95	40.12	40.59	47.32
TiO ₂	0.20	0.11	0.12	0.13	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10
Al ₂ O ₃	0.86	1.25	1.13	1.33	0.40	0.76	0.71	2.94
Cr ₂ O ₃	—	—	1.25	0.52	0.51	0.45	0.86	0.35
Fe ₂ O ₃	2.84	2.53	6.13	3.87	4.25	5.41	5.03	3.54
FeO	5.54	6.15	3.93	4.99	6.13	4.13	4.32	4.13
MgO	46.32	42.36	36.29	37.60	37.71	37.30	37.49	27.70
CaO	0.70	1.29	0.40	1.90	0.12	0.74	0.47	4.29
Na ₂ O	0.10	0.29	0.31	0.30	0.10	0.40	0.30	1.66
K ₂ O	0.04	0.13	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.16
nnn	2.88	5.06	9.84	8.04	10.05	9.77	9.84	7.28

Подводя итог, о составе пород месторождения можно сказать следующее:

1. Вмещающие ультрамафиты представлены преимущественно гарцбургитами с высоким (70—90 %) содержанием оливина.
2. Степень серпентинизации пород массива гораздо ниже, чем на эталонном месторождении жадеита Итмуруды.
3. Околорудные серпентиниты характеризуются антигоритовым составом и высоким содержанием магнетита (3—12 %).
4. В экзоконтактах жадеититов с высокосортными пироксенами встречаются будины черных серпентинитов-милонитов.
5. Отдельные тела жадеититов с высокосортным сырьем залегают в апопироксенитовых породах.

Жадеитовая минерализация сосредоточена в юго-западной широкой части массива Сыум-Кеу и прослеживается в субмеридиональном направлении на расстояние до 15 км. По данным Е. В. Кузнецова и др. [9], жадеитоносная полоса расположена в единой геолого-структурной зоне и приурочена к фронтальной части надвига. Всего в ее пределах известно 140 жадеитовых, альбит-жадеитовых и плагиоклаз-амфибол-жадеитовых развалов и жил. На месторождении выделено четыре участка, два из которых — Перевальный и Склоновый, расположенные в центральной части и имеющие общую протяженность около 2 км, — представляют практический интерес.

Установлена зональность минерализованной зоны, проявленная в распределении сложных по составу дайково-жильных образований: в центральной части преобладают жадеитсодержащие метасоматиты и жадеититы, а на восточном и западном флангах — метасоматиты альбитового, амфибол-альбитового и альбит-амфиболового состава. Характерно, что в западном эндоконтакте массива и внутри жадеитоносной зоны встречаются глыбы и полукатанные обломки амфиболитов с гранатом, грани-

тогнейсов и кварцевых пород. Последние по внутреннему строению аналогичны «льдиному» кварцу месторождения Итмурунды. Размеры жадеитовых тел варьируют от первых метров до 30 м в длину при мощности 1—2 до 7 м.

В строении жадеитоносных зон принимают участие различные по величине будины жадеитового, альбит-жадеитового и серпентинитового составов, окруженные рыхлой глиноподобной породой амфибол-хлорит-флогопитового состава мощностью 20—30 см, реже до 1 м. В экзоконтакте тел развиты чешуйчатые антигоритовые серпентиниты, мощностью до первых метров, которые через 5—10 м сменяются сравнительно свежими ультрамафитами. На одной из жил с ювелирно-поделочным жадеитом околорудные породы представлены пироксенитами. Жилы жадеититов имеют крутое падение и раздроблены многочисленными трещинами.

На месторождении визуально по цвету, зернистости, рисунчатости выделяется множество разновидностей жадеитовых пород. В основу их типизации положены признаки, использованные при изучении жадеититов других месторождений России (Левый Кечпель, Брусское) и Казахстана (Итмурунды): цвет, тон, однородность окраски, минеральный состав, структурно-текстурный рисунок, просвечиваемость и другие.

В результате на месторождении Пусьёрка на данном этапе изученности выделено семь природных типов жадеититов, основные характеристики которых иллюстрируются табл. 5.

Во всех типах жадеититов встречаются такие акцессорные минералы, как хромшпинель, циркон, апатит, сфен, ортит. Наиболее ярко окрашенный зеленый пироксен концентрируется вокруг хромшпинели. Среди вторичных минералов следует отметить скаполит, анальцит, цеолиты, альбит, кальцит.

В процессе геммологического изучения была выявлена зависимость декоративных свойств и, как следствие, сортности жадеитового сырья, главным образом, от минерального состава, морфологии породообразующих пироксенов и их агрегатного состояния. Как видно из табл. 5 несортные серые разных оттенков жадеититы (однородный, брекчиевидный) являются практически мономинеральными жадеитовыми породами. В составе поделочных (мраморовидный, слаборисунчатый, прожилково-пятнистый) наряду с преобладающим жадеитом появляется омфацит. Порода приобретает неоднородно-пятнистую текстуру, появляются слабо просвечивающие участки.

Ювелирно-поделочный (пейзажный) жадеитит выделяется своим контрастным рисунком, образованным прожилковыми, дендритовидными, почковидными, линзовидно-полосчатыми выделениями ярко-травяно-зеленого хлормеланита на светло-сером жадеитовом фоне. Это мелко-скрытозернистые породы непрозрачные или просвечивающие до глубины 3—4 мм.

Ювелирный жадеит представляет собой сочно-травяно-зеленый с изумрудным оттенком просвечивающий самоцвет, сложенный хлормеланитом и омфацитом. Он встречается в виде корочек, прожилок, линз

Природные типы жадеитов месторождения Пусьёрка

Цвет	Минеральный состав, %	Содержание главных породообразующих окислов, вес. %	Микроструктура, микротекстура	Прозвучиваемость	Плотность, г/см ³	Сортность сырья
Однородный						
Светло-серый, зеленовато-серый, серый с участками белого	Жадеит —95—97, Омфациитовый хлормеланит 2—3, Натролит 1, Микропримесь альбита	Al ₂ O ₃ 20.90, MgO 2.75, CaO 2.92, Na ₂ O 10.68, Cr ₂ O ₃ 0.003	Средне-мелкогранобластовая; текстура однородная с микротрещиноватостью	Непрозрачный	3.24	Несортовой
Брекчиевидный						
Светло-серый с нитевидноветвящимися прожилками тускло-зеленовато-серого	Жадеит 80—85 Анальцит 10—12 Альбит 5—7	Al ₂ O ₃ 23.05, MgO 2.48, CaO 1.90, Na ₂ O 11.29, Cr ₂ O ₃ 0.003	Катакlastическая, немагнотранобластовая; текстура брекчиевидная	Непрозрачный	3.32	Несортовой
Мраморовидный						
Светло-серый до белого, серый с пятнами линзовидными прожилками темно-серого	Жадеит 97—100 Альбит и хлормеланитовый омфациит 2—3	Al ₂ O ₃ 22.76, MgO 1.50, CaO 1.50, Na ₂ O 11.03, Cr ₂ O ₃ 0.003	Мелко-крупно-гранобластовая; текстура слабовыраженная полоччатая, мозаично-блоковая	Прозвучивает в тонких сколах	3.30	Поделочный
Слаборисунчатый						
Светло-серый с прожилками, пятнами травяно-зеленого и темно-серого	Жадеит 65—85 Хлормеланитовый омфациит 5—25 Натролит 0—15	Al ₂ O ₃ 20.96, MgO 2.54, CaO 3.32, Na ₂ O 10.69, Cr ₂ O ₃ 0.007	Гетерогранобластовая; текстура пятнисто-прожилковая, катакlastизированная	Непрозрачный	3.04—3.23	Поделочный
Прожилково-пятнистый						
Зеленовато-серый с прожилками до 1 мм яблочно- и темно-зеленого и тонкими ветвящимися темно-серого	Жадеит 90, Хлормеланитовый омфациит 5—7, Натролит 1—2	Al ₂ O ₃ 21.28, MgO 3.29, CaO 3.76, Na ₂ O 10.32, Cr ₂ O ₃ 0.005	Среднегранобластовая в сочетании с лейстовидной; текстура неоднородная, пятнистая	Слабо просвечивает в тонких сколах	2.96	Поделочный
Пейзажный						

Таблица 5. Окончание

Цвет	Минеральный состав, %	Содержание главных породообразующих окислов, вес. %	Микроструктура, микротекстура	Прозрачиваемость	Плотность, г/см ³	Сортность сырья
Пейзажный						
Серый с линзами, прожилками и почковидными выделениями сочно-зеленого цвета	Хлормеланит (хлормеланитовый жадеит) 60—98, Хлормеланитовый омфацил или омфацитовый хлормеланит 30—35, Анальцит, натролит, альбит 1—3	Al ₂ O ₃ 16.03, MgO 7.46, CaO 6.62, Na ₂ O 9.26, Cr ₂ O ₃ 0.21	Метельчато-лучистая в сочетании с гранобластовой, текстура линзовидно-полосчатая, полосчато-прожилковая	Прозрачивает до глубины 4 м	3.28	Ювелирно-поделочный с мелкими вкраплениями ювелирного
Ювелирный						
Яблочно-сочно-травяно- и изумрудно-зеленый	Хлормеланит 45—50 Хлормеланитовый омфацил 40—45	Al ₂ O ₃ 16.87 MgO 7.80 CaO 6.96 Na ₂ O 9.27 Cr ₂ O ₃ 0.22	Лейстовидная, тонкогранобластовая; текстура слабовыраженная рисунчатая	Прозрачивает до глубины 5 мм	3.34	Ювелирный

преимущественно среди пейзажных и прожилково-пятнистых жадеититов.

Основная часть объема жадеитовых тел приходится на несортной жадеитит серого цвета (98 %). Количество сортовой разновидности ограничено и составляет первые проценты от всей массы жадеитовых тел.

Природные типы жадеититов месторождения Пусьёрка по цветовой гамме и текстурному рисунку вполне сопоставимы с таковыми на других месторождениях России и Казахстана. Отличительной же их особенностью является преобладание в окраске зеленых разновидностей чистого сочно-зеленого цвета, незначительное развитие тускло-зеленых тонов, что объясняется гораздо меньшим количеством омфациита в составе пород.

Выделенные природные разновидности четко различаются и по химическому составу. Наиболее контрастны отличия между серыми несортными и ювелирными разновидностями. Так, в серых отмечаются максимальные содержания Al_2O_3 , Na_2O и минимальные Fe_2O_3 , MgO , CaO , в ювелирных же наблюдаются обратные соотношения, кроме того, обращает на себя внимание высокое содержание Fe_2O_3 и Cr_2O_3 . Прожилково-пятнистый и пейзажный жадеититы приближаются по соотношению основных окислов к ювелирному, а слаборисунчатый — к серым несортным жадеититам.

Сравнение микроэлементного состава ювелирно-поделочных пироксенов разных месторождений показывает присутствие в жадеитах Пусьёрки Pb , Ga , Sc , Sr , Nb , P , Y , отсутствующих в жадеитсодержащих пироксенах Итмуруды. К специфическим особенностям месторождения Пусьёрка следует также отнести и повышенное содержание калия в жадеититах.

Из анализа материалов по геологическому строению жадеитоносных районов Полярного Урала и Северного Прибалхашья (структурное положение, состав пород, характер серпентинизации, направленность метаморфизма и метасоматоза) можно сделать заключение о сходном развитии офиолитов этих районов. Имеющиеся различия в степени меланжирования, серпентинизации, масштабах жадеитоносности объясняются интенсивностью проявленных процессов тектогенеза и связанных с ним метаморфических и метасоматических преобразований вещества офиолитовых поясов. Некоторые отличия в составе ультрамафитов и жадеититов рассмотренных месторождений обусловлены специфическими особенностями развития магматизма Полярно-Уральского и Северо-Балхашского регионов.

Работы по типизации пород, проведенные на различных жадеитоносных объектах бывшего СССР, также позволили, несмотря на типоморфные различия, связанные с индивидуальными особенностями месторождений, выстроить общий геммологический ряд разноокрашенных жадеититов и объединить их многообразии (более 40 разновидностей) в четыре крупные группы: 1) серые различных оттенков; 2) пестроокрашенные; 3) сочно-зеленые (яблочно-, травяно-, изумрудно-зеленые); 4) тускло-темно-зеленые, иногда с синим оттенком. Обнаружилось сходство свойств сырья месторождений Итмуруды и полярноуральских объектов

(особенно месторождения Пусьёрка) по цветовой гамме, текстурному рисунку, структуре, составу минералов–примесей. Это позволило легко адаптировать технологию облагораживания несортного камня, разработанную во ВНИИСИМС для казахстанских жадеититов, к аналогичному сырью объектов Полярного Урала.

Список литературы

1. Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В. Жадеит. М.: Недра, 1992, 144 с.
2. Якобчук А. С. Тектоническая позиция и полезные ископаемые офиолитов (на примере Центрального Казахстана). М.: Обзор ВИЭМС, 1991, 58 с.
3. Kovalenko I., Aerov G., Bagrova Z. Geological and Structural conditions localizing ornamental stone occurrences in the ophiolites of the Itmurunda zone, Kazakhstan // Proc. 29th Int. Geol. Congr. Part D. 1994. P. 255—262.
4. Ермолов П. В., Степанец В. Г., Сеитов Н. Офиолиты Казахстана. Караганда, 1990. 66 с.
5. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Коваленко В. С. Геммология жадеититов // Разведка и охрана недр. 1995. № 3.
6. Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. О пироксенах эклогитовой фации жадеитовых пород и глаукофановых сланцах // В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. 2. Новосибирск, 1964.
7. Iwasaki M. Clinopyroxene intermediate between jadeite and aegirine from Siberidani, Tokushima Prefecture, Japan // J. Geol. Soc. Japan. 1960. 66. № 777. P. 334—340.
8. Добрецов Н. Л., Казак А. П. и др. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). Новосибирск.: Наука, 1977, 221 с.
9. Кузнецов Е. В., Кузнецова Н. А., Цюцкий С. С. Особенности жадеитовой минерализации месторождения Пусьёрка (Полярный Урал) // Изв. вузов. Геол. и разв. 1986. №8. С. 22—28.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ДЕКОРАТИВНО-КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛЕКЦИОННЫХ МИНЕРАЛОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧАРОИТА «СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ»

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов

Определена промышленная значимость коллекционных редких и породообразующих минералов месторождения чароита «Сиреневый камень». Предложена «формула ценности» по декоративно-качественным показателям.

За последние годы заметно повысился интерес к коллекционным минералам как за рубежом, так и в России. Наиболее популярный вид коллекционного сырья — декоративные минералы. К ним относятся хорошо образованные кристаллы, друзы, жеоды, эффектные минеральные агрегаты. Они могут служить музейными экспонатами, использоваться для украшения интерьеров и являться предметом индивидуального коллекционирования. Декоративные коллекционные минералы, как и другие полезные ископаемые имеют большое экономическое значение и на внешнем рынке пользуются повышенным спросом.

В России декоративные коллекционные образцы рассматриваются как самостоятельное полезное ископаемое, подлежащее выявлению, оценке природных ресурсов, организованной эксплуатации и охране в недрах [1].

Как отмечалось ранее [2, 3], Маломурунский щелочной сиенитовый массив и, в частности, месторождение чароита «Сиреневый камень» являются крупнейшим потенциальным поставщиком разнообразных высокодекоративных редких и рядовых породообразующих коллекционных минералов.

Минеральные ассоциации, связанные с Маломурунским массивом, являются уникальными по видовому и количественному составу. В магматических и постмагматических породах массива установлено до 200 минеральных видов. В процессе геологоразведочных и тематических работ на месторождении до последнего времени открываются новые минеральные виды или устанавливаются минералы, ранее здесь не известные, как рядовые так и редкие.

Ранее авторами достаточно полно описаны декоративные свойства и распространенность основных видов коллекционных минералов, составлено несколько эталонных коллекций для ведущих музеев России.

При определении возможности промышленного использования коллекционных минералов они разделены нами на три группы:

минералы с большими прогнозными запасами (чароит, тинаксит, франкаменит, федорит, токкоит, мизерит, пектолит, эгирин);

минералы с ограниченными запасами, но в перспективе для них возможны находки новых крупных проявлений (калиевый батисит, лоренценит, лабунцовит, агреллит);

минералы с ограниченным распространением, для которых возможности открытия новых точек проявления не ясны (клиногумит, дава-

нит, юкспорит, одинцовит, таусонит, мозандрит, фресноит, дэлит, розенбушит и др.).

Ранее работа по определению промышленной значимости коллекционных минералов была проделана лишь для редких минералов из группы титаносиликатов [4].

В качестве коллекционного сырья используются как отдельные кристаллы и их сростки, так и полиминеральные кристаллические агрегаты, в которых те или иные минералы вкраплены в породы различного состава. Коллекционный материал в постмагматических породах месторождения в основном представлен вторым типом. Вмещающими породами месторождения являются чароититы, чароитсодержащие метасоматиты, фениты, апощелочные метасоматиты. Часто в минеральном парагенезисе присутствует не один, а два или три коллекционных минерала, что значительно повышает их ценность. Таковыми могут быть минеральные ассоциации с участков Новый, Подснежник, Восточный, Магистральный, Грозовой, Якутский.

Для сравнительной характеристики декоративных показателей минералов была проведена их типизация по ряду качественных показателей, что в итоге позволило ранжировать их по ценности коллекционного сырья.

Основными показателями при их сравнении являются редкость минерального вида и декоративность — окраска, наличие специальных оптических эффектов, формы и размеры выделения кристаллов либо их агрегатов. Оптические эффекты, называемые в описательной минералогии и геммологии шелковистым и перламутровым (серебристым) отливом, встречаются у многих минералов. Их наличие, а также степень проявленности наряду с другими свойствами значительно повышают декоративные качества камней и их коммерческую стоимость.

Инструментальные исследования отлива в чароите установили, что его интенсивность достигает 20—30 % [5], в то время как для перламутра и жемчуга не превышает 10—20 %. Полученные результаты позволили также уточнить терминологические различия в традиционных минералогических определениях — «шелковистый» и «перламутровый» отлив (или блеск). «Шелковистый отлив» более целесообразно употреблять, когда отмечается «бегущая» световая полоска, а на нефелометрической кривой отражения имеется хорошо различимый максимум. «Перламутровый блеск» характеризуется изотропной и относительно гладкой индикатрисой рассеивания и обуславливает латеральный (по поверхности) пятнистый отлив.

В качестве дополнительных признаков можно учитывать наличие в образце более одного коллекционного минерала и декоративность вмещающей породы.

Для каждого параметра качественных показателей проведена разбивка на три или четыре группы, в которых их значимость является наибольшей в первой и снижается к последней. Для оценки номинальной значимости всех параметров и их подгрупп нами используется балльная шкала, которая рассчитана в достаточной степени субъективно и основывается на данных, складывающихся в торговых сделках на отечест-

**Декоративно–качественные показатели
для ранжирования коллекционных минералов**

Под-группа	Группа и характеристика признаков, индекс	Балльная оценка
I. Редкость минерального вида (У)		
1	Уникальный, 1—2 находки минерала в мире	10
2	Очень редкий, 3—5 находок минерала в мире	8
3	Редкий, встречается редко	5
4	Рядовой, породообразующие минералы, широко распространенные в породах массива различного состава	1
II. Декоративные показатели (Д)		
А. Цвет (Ц)		
1	Интенсивно–насыщенные («чистые») окраски (сиреневые, фиолетовые, медово–желтые, коричневые, зеленые, оранжевые, голубые и др.)	5
2	Средне–насыщенные хроматические смешанные окраски (перечисленные в подгруппе I) с серо–черными оттенками. Ахроматические черные и белые окраски	3
3	Слабо–насыщенные и ненасыщенные цвета (перечисленные выше) с блеклыми, бурыми, серыми и другими оттенками. Ахроматические темно–, средне–, слабо–серые и бело–серые окраски	1
Б. Шелковистый и перламутровый (серебристый) отлив (С)		
1	Очень сильный и сильный (интенсивность от 15 до 30 %). Шестоватые и пластинчатые агрегаты	5
2	Умеренный (от 5 до 15 %). Волокнистые (длина волокон от 3 до 10 и более мм) и розетковидные агрегаты	3
3	Слабый (менее 5 %). Тонкоигольчатые и волокнистые (менее 3 мм) агрегаты	1
4	Отсутствует	0
В. Формы выделения (Ф)		
1	Радиально–лучистые агрегаты, сферолиты и их сегменты, метельчатые и сноповидные образования	5
2	Агрегаты пластинчатых кристаллов с пакетовидной упаковкой. Единичные идиоморфные кристаллы игольчатого и призматического габитуса и их агрегаты	3
3	Единичные плохо образованные призматические, таблитчатые, клиновидные кристаллы и их агрегаты, ксеноморфные округлые выделения, сплошные зернистые, или скрытокристаллические массы	1
III. Размеры кристаллов и их агрегатов (Р), см (по максимальному направлению)		
1	Не менее 10	5
2	Не менее 5	4
3	Не менее 3	3
4	Не менее 1	2
5	Не менее 0.5	1

венных и зарубежных рынках коллекционного сырья с учетом эстетических особенностей образцов, а также исходя из требований к коллекционному материалу.

В табл. 1 подробно описаны признаки декоративных показателей. В соответствии с предлагаемой балльной шкалой номинальной значимости качественных показателей ранжировано 14 коллекционных минералов, наиболее распространенных в породах массива и образующих промышленные скопления (табл. 2), для всех этих минералов значимость качественных показателей меняется в достаточно широких пределах по участкам размещения чароитовой минерализации. Поэтому при расчетах декоративно-качественной значимости тех или иных коллекционных минералов нами использовались усредненные показатели (табл. 2).

Таблица 2

Декоративная ценность основных коллекционных минералов месторождения «Сиреневый камень»

Минерал	Усредненные параметры качества, балл				Сумма баллов
	Редкость (У)	Цвет (Ц)	Форма выделения (Ф)	Размер (Р)	
Чароит	10	5	5	5	25 + 5*
Тинаксит	10	5	5	5	25
Токкоит	10	3	5	5	23
Франкаменит	10	5	3	5	23
Федорит	10	3	4	5	22
Калиевый батисит	8	5	3	2	18
Агреллит	8	3	3	2	16
Стисиит	8	3	3	1	15
Лоренценит	5	3	5	1	14
Мизерит	5	3	3	1	12
Клиногумит	1	5	5	1	12
Лабунцовит	5	5	1	1	12
Пектолит	1	3	3	4	11
Эгирин	1	3	5	4	13

*Для чароита в формулу вводится отлив (максимальное значение 5 баллов по табл. 1).

Используя предложенную балльную систему, можно легко установить в первом приближении ценность или декоративную значимость любого коллекционного образца. В качестве примера можно дать характеристику двух образцов тинаксита, отобранных на разных участках месторождения. Результаты оценки удобнее выражать в виде «формулы ценности». Образец ВК-175₃ с участка Восточный. Тинаксит образует медово-желтые радиально-лучистые агрегаты и единичные длиннопризматические кристаллы. Размер агрегатов от 2 до 3 см. Размер образца 8 × 4,5 × 1,5 см. Вмещающей породой является гофрированный чароитит. В ассоциации с тинакситом находятся чароит, эгирин, кварц, пектолит. «Формула ценности» этого образца будет представлена в следующем виде:

Сравнительная характеристика некоторых коллекционных образцов по декоративности

№ обр., минерал (участок м-ния)	Редкость (У)		Цвет (Ц)		Отлив (С)		Форма выделения		Размер, см (Р)		Сумма баллов
	подгруппа	балл	подгруппа	балл	подгруппа	балл	подгруппа	балл	подгруппа	балл	
В-13, чароит (уч. Огневой)	1. Уникальный, 1 находка в мире	10	2. Белый	3	1. Сильный	5	1. Сферолиты	5	2. Не менее 5	4	27
ВК-90а6, чароит (уч. Приречный)	—	10	1. Фиолетовый, интенсивно насыщенный	5	1. Очень сильный	5	2. Пластинчатые кристаллы	3	1. Не менее 10	5	28
ВК-1714, фелдорит (уч. Подснежник)	1. Уникальный, 2 находки в мире	10	2. Белый	3			Агрегаты пластинах кристаллов с пакетной упаковкой.	3	3. Не менее 3	3	19
ВК-2004, фелдорит	—	10	—	3			—	3	4. Не менее 1	2	18
К-342, эгирин (уч. Приречный)	4. Рядовой, широко распространенный	1	2. Черный	3			1. Сферолиты, радиально-лучистые агрегаты	5	4. Не менее 1	2	11
ВК-1581, эгирин (уч. Якутский)	—	1	—	3			—	5	3. Не менее 3	3	12

$$10У + 5Ц + 5Ф + 2Р = 22 \text{ балла.}$$

Образец В-196₆ с участка Грозовой. Тинаксит образует медово-желтые метельчатые и радиально-лучистые агрегата, состоящие из тонкойгольчатых индивидов. Размер агрегатов от 1.5 до 6 см. Размер образца — 7 × 6 × 2.5 см. Вмещающие породы представлены спутанно-волокнуистам чароититом с обломками эгиринитов. В ассоциации с тинакситом находятся чароит, рихтерит-арфведсонит, эгирин, стисиит, микроклин. «Формула ценности» этого образца будет представлена в следующем виде:

$$10У + 5Ц + 5Ф + 4Р = 24 \text{ балла.}$$

Присутствие в данном образце второго редкого коллекционного минерала — стисиита — повышает его ценность, но в формуле это пока не отражено.

В качестве других примеров по оценке декоративно-качественных показателей коллекционных минералов в табл. 3 приводится краткая характеристика образцов чароита, федорита и эгирина.

При оценке качества коллекционного сырья наряду с балльной шкалой может быть использована стоимостная, указывающая на значимость признака посредством его прямой цены по результатам торговых сделок.

Коммерческая ценность коллекционного сырья может корректироваться введением дополнительной информации, включающей в себя декоративные, экономические и гигиенические характеристики:

показатели, учитывающие наличие в одном образце нескольких коллекционных минералов;

показатели встречаемости на месторождении определенного вида коллекционного сырья (запасы);

показатель декоративности и размеров вмещающей породы (в образце);

показатель радиоактивности;

показатели, указывающие на выход готовой продукции из данного объема сырья;

показатели конъюнктуры коллекционного материала на внутреннем и внешнем рынках.

Список литературы

1. Киевленко Е. Я., Чупров В. И., Драмшева Е. Е. Декоративные коллекционные минералы. М.: Недра, 1987. 223 с.
2. Конев А. А., Воробьев Е. И., Малышенок Ю. В. Мурунский щелочной массив — один из уникальных минералогических объектов // Тез. докл. к VII съезду ВМО. Л.: Наука, 1987. С. 219—220.
3. Соболева Т. В., Смирнов А. А., Мамаева Е. И. Уникальные минералы Маломурунского массива щелочных сиенитов — потенциальный источник коллекционного сырья // Тр. II межд. конф. «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров. 1995. С. 542—550.
4. Соболева Т. В., Смирнов А. А. Редкие минералы группы титаносиликатов из метасоматитов Маломурунского щелочного массива // Тр. III Межд. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров. 1997. Т. 2. С. 522—525.

5. Бухтиярова Е. В., Смирнов А. А., Индутный В. В., Таран М. Н. Природа шелковистого и перламутрового отливов чароита // Минер. журн. 1992. Т. 14. № 2. С. 95—99.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

К ГЕНЕЗИСУ БИРЮЗОНОСНОЙ ТОЛЩИ ТЕХУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АРМЕНИЯ)

Т. В. Соболева

Определены закономерности пространственного размещения бирюзы в пределах Техутского месторождения (Армения). Описаны минералы-спутники в бирюзоносной толще. Предложена генетическая схема Техутского месторождения, включающая два этапа в его формировании — гидротермальный и гипергенный.

Техутское месторождение бирюзы локализуется гипсометрически выше Центрального участка одноименного медно-молибденового месторождения, которое входит в состав Алавердского рудного района Сомхето-Карабахской структурно-формационной зоны Малого Кавказа. Оно приурочено к юго-восточному эндоконтакту Шнох-Кохбского многофазного гранитоидного массива с вулканогенно-осадочными образованиями средней юры (байос-бат). Массив гранитоидов сложен образованиями двух фаз: кварцевыми диоритами и гранодиоритами, которые секутся небольшими штокообразными телами розовых гранитов. Преобладающими породами массива являются кварцевые диориты. Возраст пород этого интрузива согласно геологическим и радиологическим данным датируется ранним неокомом [1].

В приповерхностной зоне руды медно-молибденового месторождения подверглись интенсивному гипергенному изменению, в результате которого сформировалась мощная зона пород коры выветривания. Она образует плащеобразное тело в плане размером 600×600 м и мощностью от 80 до 100 м, на севере возрастающей до 170 м [2]. По преобладающим минеральным ассоциациям сверху вниз в ней выделяется три горизонта: железисто-гидроксидный, каолинитовый и гидрослюдяной (рис. 1).

Железисто-гидроксидный горизонт располагается в самых верхних частях разреза и образует в современном эрозионном срезе небольшие участки мощностью и протяженностью в первые метры. Породы этого горизонта развиты вдоль тектонических разрывов и развиваются до глубины 10—30 м. Состав исходных пород, подвергшихся выветриванию, определить практически невозможно, так как они интенсивно пронизаны гидроксидами и оксидами железа (гетит, гидрогетит, гематит, ярозит, псиломелан), ассоциирующимися с мелкозернистым кварцем. В соответствии с составом породы окрашены в бурые, красновато-бурые и охристо-желтые тона, текстура их полосчатая за счет чередования участков существенно гематитового и кварцевого состава с примесью каолинита и гидрослюды. В породах этого горизонта неравномерно распределена реликтовая бирюза преимущественно зеленой, темно-зеленой и буровато-зеленой окраски. Для нее характерен вкрапленный тип выделений (рис. 2). У вкрапленников бирюзы в обохренных и разрыхленных породах отчетливо выражена изрезанность краевых участков. Здесь же отмечаются выделения типа «бирюзовая матка». Возрастание охр в породах вызывает увеличение яркости зеленоватой окраски самоцвета.



Рис. 1. Вертикальный разрез коры выветривания Техутского месторождения. (Масштаб 1:500).

Каолиновый горизонт располагается под железисто-гидроксидным и отвечает в разрезе глубине от 5 до 25 м (рис. 1). Переход от верхнего горизонта постепенный, мощность его непостоянна. В центральной части месторождения она колеблется от первых метров и до 30—35 м (в среднем около 10—15 м), в восточной части достигает 60—80 м).

Каолиновый горизонт сложен рыхлыми или плотными разностями пород кварц-гидрослюдисто-каолинового, кварц-каолинового, каолинит-кварцевого и каолинит-гидрослюдисто-кварцевого состава. Эти породы распространены на всей площади месторождения, но в разных соотношениях: кварц-гидрослюдисто-каолиновые и кварц-каолиновые разности картированы на Центральном, Западном и Южном участках месторождения, а каолинит-кварцевые и каолинит-гидрослюдисто-кварцевые в восточной части площади.

Переходы между ними постепенные, формы тел разнообразны — изометричные, линзовидные, неправильные, размеры колеблются от долей метра до первых метров. В центральной части месторождения породы разбиты многочисленными трещинами. По вмещающим породам и бирюзе в связи с этой трещиноватостью фиксируются зеркала скольжения, что свидетельствует в пользу постбирюзового происхождения трещин. Расстояние между трещинами, имеющими разнообразную ориентировку, колеблется от нескольких сантиметров до первых метров. В целом весь каолиновый горизонт представляет гигантскую зону дробления, состоящую из отдельных блоков, смещенных относительно друг друга.

Первичные структуры пород этого горизонта практически не сохранились. Новообразованные структуры типа «сотовой» и «бобовидной» образуются за счет цементации и замещения каолинитом кварца, опала, опаловидного кварца.

Главным минералом этого горизонта является каолинит. Иногда он представлен хорошо образованными кристаллами правильной шестиугольной формы с четкими контурами. Но чаще отмечаются удлиненные кристаллики с несколькими четко выраженными гранями. Встречаются также индивиды плохо окристаллизованного каолинита изометрично-пластинчатой формы.

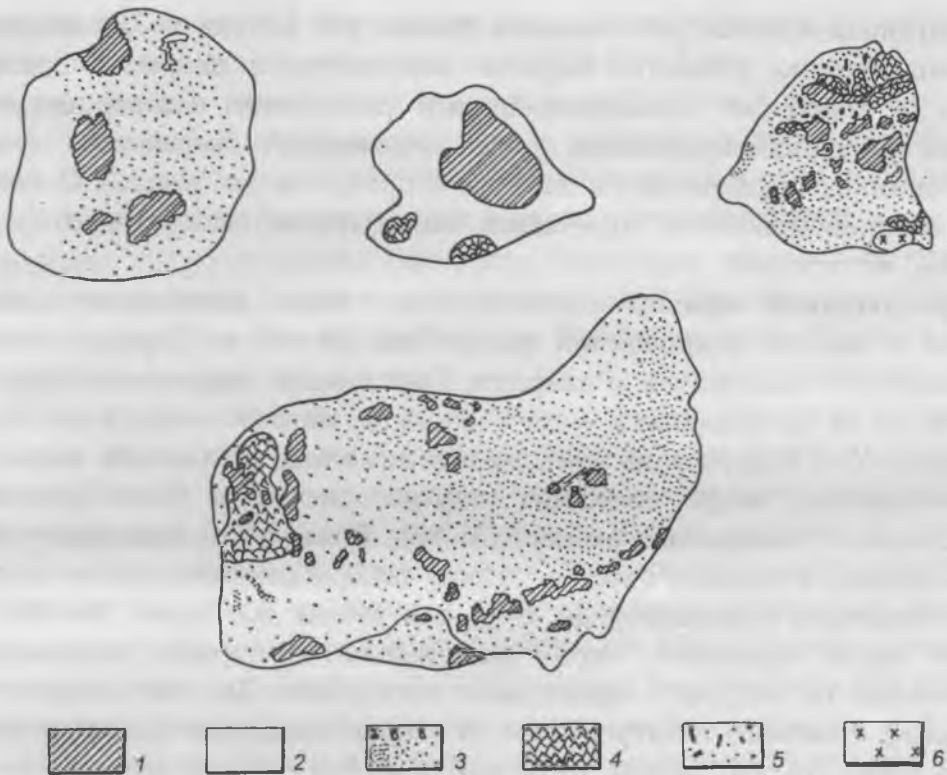


Рис. 2. Вкрапленный тип выделений бирюзы (зарисовка штуфов, масштаб 1:2): 1 — бирюза; 2 — вмещающая порода; 3 — ожелезнение: а — сильное, б — среднее, в — слабое; 4 — кварц; 5 — пирит; 6 — гидромусковит.

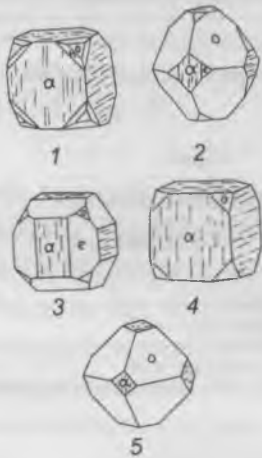


Рис. 3. Кристаллографические формы пирита в породах бирюзонной толщи: а (100); о (111); е (210); н (211).

Другим распространенным минералом является пирит. В. Б. Сейранян [3] выделяет четыре его генерации, связанные с медно-молибденовым оруденением и одну — в бирюзонной толще. По нашим данным, пирит в каолинитовом горизонте образуется в две стадии: добирюзовый пирит в ассоциации с молочнo-белым кварцем и синбирюзовый из кварц-бирюзового парагенезиса. Пирит встречается в виде кристаллов кубического, пентагондодекаэдрического и сложного габитуса, реже в виде зерен неправильной формы и скелетных кристаллов (рис. 3). В кристаллах сложного габитуса преобладающими формами являются (100) и (210). В нем часто выявляются мельчайшие включения индигово-синего ковеллина размером 0.03—0.04 мм в форме гексагональных таблитчатых кристаллов.

Для каолинитового горизонта характерна обильная вкрапленность и прожилки бирюзы, распределенной неравномерно. Мощность зон с бирюзовой минерализацией составляет от 1—2 до 35 м. В существенно каолинитовых породах бирюзовые вкрапленники (желваки) имеют практически не изрезанные контуры. Это объясняется окислитель-

но-восстановительным потенциалом среды: рН близка к 7, либо значительно меньше. Качество бирюзы изменяется в широких пределах. Наряду с твердыми яркоокрашенными разностями можно встретить бледные аллофанизированные — с пониженной твердостью. Размер вкрапленников бирюзы от 0.5 до 4 см в поперечнике (рис. 2). С поверхности желваки покрыты корочками, скорлупками глинистого (каолинистого) материала.

Гидрослюдяной горизонт располагается в низах разреза коры выветривания и обычно вскрывается на глубине 20—60 м. Породы сложены гидрослюдой с каолинитом и кварцем. Содержание гидрослюды варьирует от 50 до 70 %, каолинита — от 5 до 15 %, кварца — от 10 до 30 %. В зависимости от содержания этих минералов можно выделить каолинит-гидрослюдистые, кварц-каолинит-гидрослюдистые и более редкие — гидрослюдисто-кварцевые разности пород. В них постоянно присутствуют сульфиды, в первую очередь пирит, содержание которого в верхней части горизонта составляет до 1 %, а в низах достигает 15—20 %. В нижней части горизонта пирит распределен в породе равномерно и практически не затронут процессами окисления. Для него характерны кристаллы сложного габитуса (рис. 3) с преобладанием граней октаэдра и куба (табл. 1). На гранях куба наблюдается тонкая комбинационная штриховка, размер кристаллов — 0.1—0.3 см. Почти всегда у индивидов пирита ребра округлые, что указывает на процесс интенсивного растворения.

Таблица 1

Кристаллографическая характеристика пирита* из бирюзоносной толщи

№ проб	Глубина залегания, м	Формула морфологической значимости граней кристаллов	Преобладающая кристаллографическая форма
Каолининовый горизонт			
289	15		зерна
576	20	(100) > (210)	куб-пентагондодекаэдр
587	20	(100) > (210)	куб-пентагондодекаэдр
Гидрослюдяной горизонт			
338	28	(111) > (100) > (211)	октаэдр-куб
168	36	(111) > (100) > (211)	октаэдр-куб

*n-тип проводимости.

Главным породообразующим минералом является гидромусковит, который диагностирован рентгеновским методом. Его характеристическими отражениями являются 0.696 (100); 0.259 (100); 0.239 (80); 0.199 (100); 0.165 (50) нм. В иммерсионном препарате видны белые непрозрачные листочки, которые лишь в тонких чешуйках полупрозрачны. Почти всегда они интенсивно перемяты. Показатель преломления (n_g) изменяется от 1.590 до 1.597, (-) 2 У $40 \pm 5^\circ$. Некоторые листочки слюды окрашены в бледно-желтоватые тона, что обусловлено развитием по спайности кристаллов ярозита. Ярозит образует таблитчатые гексагональные кристаллы размером 0.02—0.005 мм; $n_o = 1.820$, $n_e = 1.715$.

В кварце из пород гидрослюдяного горизонта наблюдаются следы растворения и регенерации. Зерна кварца имеют извилистые, зазубренные

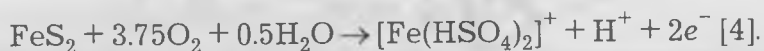
очертания. Кроме того в результате перекристаллизации формируются идиоморфные мелкие кристаллики длиной 0.2—0.3 мм.

Кроме пирита в низах этого горизонта встречаются халькозин и молибденит. Последний наблюдается в виде единичных зерен размером до 0.1 мм и их агрегатов, беспорядочно расположенных в породе. Халькозин образует тонкозернистые скопления и часто замещает пирит.

В породах гидрослюдяного горизонта бирюзовая минерализация приурочена к отдельным зонам мощностью от 2 до 8 м. Распределение бирюзы в породах этих зон неравномерное. Наиболее часто бирюза образует мелкие ветвящиеся прожилки с раздувами и пережимами (рис. 4), относительно прямолинейные — встречаются редко. Бирюзовые и кварц-бирюзовые прожилки имеют в среднем мощность не более 0.3 см, в раздувах до 2.5—3.5 см, протяженность — первые десятки сантиметров и редко — первые метры; они, как правило, имеют различную ориентировку и не выдержаны по простиранию. В прожилках часто отмечается чередование бирюзы с кварцевым либо каолинит-слюдистым материалом. В местах пережимов совместно с бирюзой могут появляться мелкозернистые ярозит и гидромусковит. Прожилки бирюзы нередко развиваются в массе раздробленного и катаклазированного кварца. Угловатые зерна кварца могут быть сцементированы чешуйками слюды. На восточном фланге месторождения почти вся бирюза хорошего качества — плотная, яркой голубой окраски. Обычно в ней отмечаются включения сульфидов, в основном пирита.

По своему химическому составу (табл. 2) породы из различных горизонтов коры выветривания близки между собой. Лишь в железисто-гидроксидном горизонте содержание железа намного выше (Fe_2O_3 общ. — 11.63—14.50 мас. %), соответственно содержание Al_2O_3 понижается до 10.50 мас. %.

Бирюза присутствует в породах всех горизонтов коры выветривания, но распределение и содержание кондиционной бирюзы весьма неравномерно. Наиболее качественная бирюза встречена в породах гидрослюдяного горизонта на восточном фланге месторождения и приурочена в основном к кварц-бирюзовым прожилкам (рис. 5). От интенсивных гипергенных изменений она сохранилась благодаря кварцевым «рубашкам», защитившим ее от весьма агрессивных растворов, образованных при окислении пирита:



Наблюдения показали, что значительная часть бирюзы была подвержена растворению, о чем свидетельствуют замещения пирита ярозитом и гидроксидами железа. Об интенсивности разрушения бирюзы свидетельствуют и образования по пириту гипергенных сульфидов меди (халькозин, ковеллин), наблюдаемые близ подошвы бирюзоносной толщи и связанные с воздействием на пирит формирующихся при разложении бирюзы медьсульфидных комплексов.

В тектонически нарушенных зонах месторождения от исходных кварц-пирит-бирюзовых ассоциаций сохранились квадратные ячейки полного выщелачивания пирита, кристаллический кварц, желвачки би-

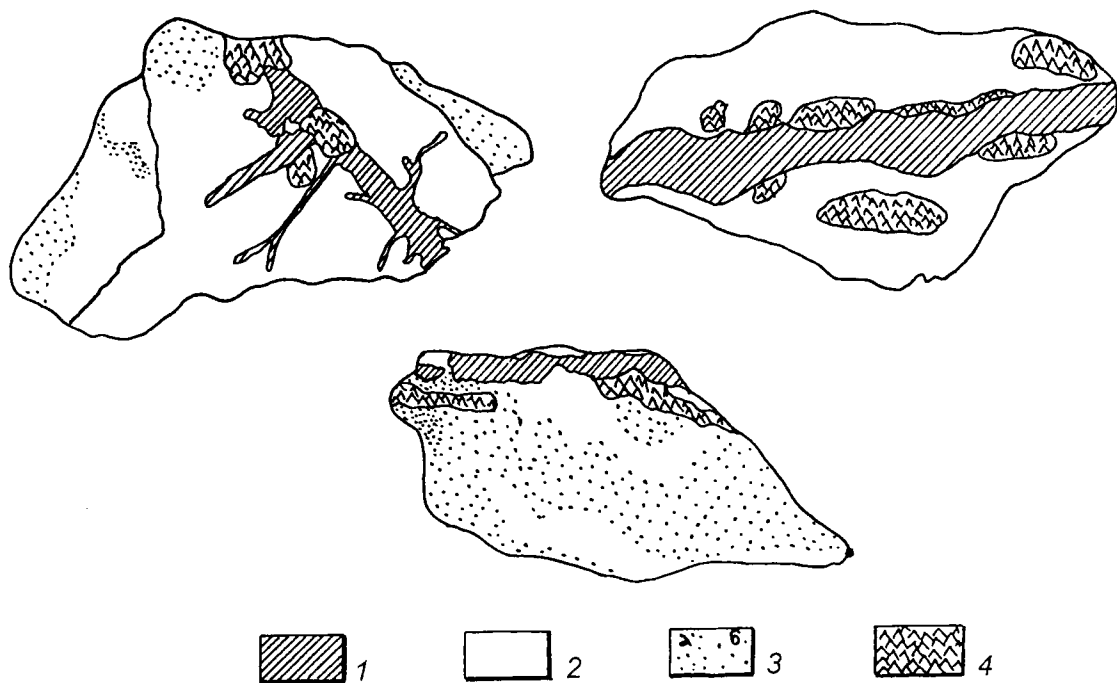


Рис. 4. Прожилковый тип выделений бирюзы (зарисовка штуфов, натуральная величина): 1 — бирюза; 2 — вмещающая порода; 3 — ожелезнение: а — сильное; б — слабое; 4 — кварц.

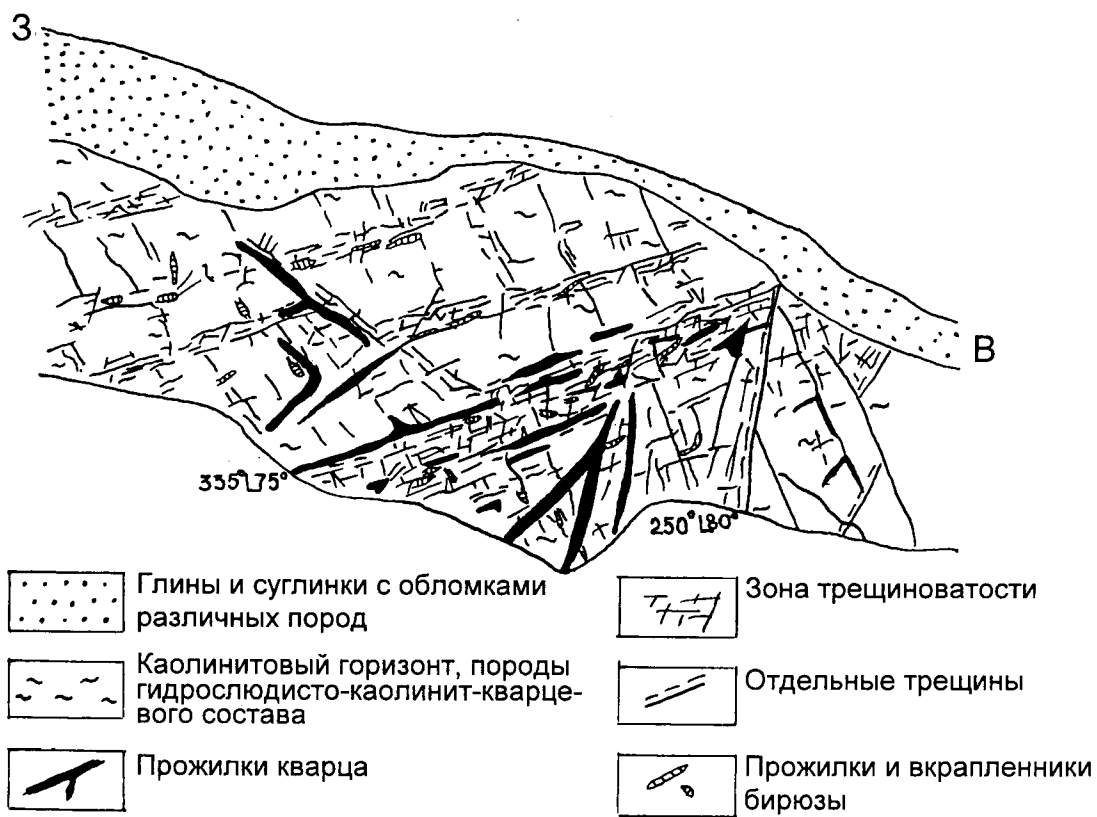


Рис. 5. Фрагмент строения бирюзоносной толщи в восточной части месторождения (масштаб 1:50).

Таблица 2

Химический состав пород бирюзоносной толщи Техутского месторождения

№ проб	Оксиды, мас. %														
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CuO	ZnO	SO ₃	nnn	Сумма
Железисто-гидроксидный горизонт															
1кж	63.30	0.51	10.50	14.50*		**	***	1.72	0.91	0.64	0.16	0.03	0.65	6.75	99.67
148	61.52	0.44	16.60	10.80	0.83	0.82	0.80	1.40	1.22	0.15	0.15	0.03	0.15	5.24	100.15
Каолинитовый горизонт															
К	65.20	0.97	16.50	1.78	0.24	1.77	3.63	2.97	0.74	0.10	0.12	0.15	0.85	5.00	100.02
350	63.00	0.21	23.00	0.24	0.16	0.54	1.53	1.48	4.20	0.10	0.15	0.03	0.15	6.00	100.79
333к	41.75	0.22	20.76	3.60	1.63	0.70	1.66	1.43	0.84	9.92	4.10	0.03	1.16	11.70	99.50
Гидрослюдяной горизонт															
3к	60.00	0.55	19.76	4.57*		0.14	**	1.31	6.00	0.62	0.16	0.03	0.17	6.85	100.16
1 к	69.20	1.67	13.73	3.22	0.25	0.68	**	2.18	1.16	0.78	0.16	0.03	0.15	6.50	99.81
334	65.20	0.09	11.86	3.53	2.84	***	**	0.91	0.83	2.56	1.09	0.03	0.86	9.95	100.05

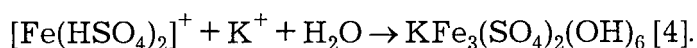
Аналитик Овинникова В. Н.

*Содержание железа общее.

**Не опр.

***Не обн.

рюзы, а также пленки и корочки гидрогетита и ярозита. Последние являются продуктами гидролизных превращений комплексных сернокислых катионов железа в соответствии с гидролизной реакцией:



Иную генетическую историю прошла вкрапленная бирюза, образование которой на гидротермальном этапе было связано с замещением фосфатом высокоглиноземистого кварц-полевошпатового вещества этих пород. Вкрапленная бирюза, «запечатанная» во вмещающих породах, оказалась значительно переработанной медленно текущими процессами образования коры выветривания. Произошла перекристаллизация фосфата.

Таким образом, на основании изучения бирюзы и ее минеральных парагенетических ассоциаций в коре выветривания, формирование Техутского месторождения бирюзы представляется в виде сложного процесса, разделенного на два этапа (рис. 6).

Первый этап — гидротермальный с кварц-пирит-бирюзовой стадией. Поскольку пирит обнаруживается в виде включений в кварце и бирюзе, очевидно, он выделялся на первых стадиях минералообразования. В ассоциации с бирюзой для пирита характерны сложные формы с преобладанием граней куб-пентагондодэкаэдра и октаэдр-куба (табл. 1). Бирюза, кварц и пирит представляют единую ассоциацию пирит-кварц-бирюзовых прожилков, а также вкрапленников, расположенных вдоль тектонически ослабленных зон. Этот парагенезис свидетельствует о формировании бирюзы в умеренно окислительной обстановке.

Второй этап — гипергенный. В условиях корообразования и окисления сульфидов происходит переработка первозданной бирюзы, переот-

Этапы	Гидротермальный	Гипергенный
	Кварц-пирит-бирюзовая	(корообразование и окисление)
Стадия		
Минерал		
	полупрозрачный	прозрачный (переотложенный)
Кварц		
Пирит		
Бирюза		
Гидромусковит		
Каолинит		
Галлуазит		
Опал		
Аллофан-гизингит		
Халькозин		
Ковеллин		
Ярозит		
Гидроксиды Fe, Mn		
T, °C	100–300	<< 100
pH	~7	<< 7 (переменная)

Рис. 6. Парагенетическая схема Техутского месторождения бирюзы.

ложение кварца и появление целого ряда типичных минералов кор выветривания — гидромусковита, каолинита, галлуазита, опала, аллофан-гизингерита (рис. 6). В процессе окисления по пириту образуются ковеллин и халькозин. Образование ярозита происходит в условиях кислых вод и высокого окислительного потенциала среды. Присутствие пирита, а также отсутствие карбонатов — условие для образования ярозита [5]. Завершается процесс окисления образованием оксидов и гидроксидов железа и марганца. Преимущественным распространением здесь пользуются гетит-гидрогетит, гематит и псиломелан. Гидроксиды железа образуются по ярозиту, замещая его.

Список литературы

1. Багдасарян Г. П. О возрастном расчленении интрузивов Северной Армении в свете радиологических данных и геологических представлений // В кн.: «Абсолютное дати-

- рование тектономагматических циклов и этапов оруденения по данным 1964 г.». М.: Наука, 1966. С. 10—26.
2. Гуревич Г. С., Харциева Е. Н., Драшнев В. А. Закономерности размещения бирюзовой минерализации на Техутском месторождении (Армения) и методика разведочных работ // В сб.: «Прогнозирование, поиски и оценка качества месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья» (тез. докл.). М.: ВИЭМС, 1985. С. 77—78.
 3. Сейранян В. Б., Саркисян С. Ш. Новый тип медно–молибденового оруденения в Сомхето–Карабахской зоне (Малый Кавказ) // Сов. геология. 1977. № 8. С. 77—87.
 4. Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Нестерович Л. Г. Механизм окисления пирита // Геология рудных месторождений. 1979. XXI. № 2. С. 63—68.
 5. Яхонтова Л. К., Грудев А. П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд. МГУ, 1978. 229 с.

*Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

ПЕРВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНОГО ОПАЛА В РОССИИ

*Е. М. Сучкова, Е. П. Мельников, Т. А. Миранович,
В. Г. Балакирев*

Приморское месторождение благородных опалов относится к эндогенному типу; вмещающие породы — андезиты. Приводится геологическое описание и результаты геммологических исследований.

Благородный опал широко известен как ювелирный драгоценный камень. Название происходит от древнесанскритского «упала» — драгоценный камень. Достоверные сведения об использовании благородного опала (БО) относятся к эпохе Древнего Рима, к началу нашей эры. БО высоко ценился в Древнем Риме, поступал он, предположительно, из карпатских месторождений (позднее эти опалы называли венгерскими), хотя происхождение названия указывает на то, что он мог поступать также из Индии. Поэтическое описание красоты БО, сделанное Плинием, многократно цитировалось в современной литературе.

По химическому составу БО аналогичен обыкновенному опалу и представляет собой твердый гидрогель кремнезема, аморфный или в незначительной степени раскристаллизованный, с переменным содержанием воды (от 4—5 до 10—15 %). В качестве примесей, как правило, присутствуют оксиды железа и алюминия (до 6—7 %), а также — кальций, натрий, калий, магний и другие элементы в зависимости от состава вмещающих пород.

Чарующая красота БО заключается в том, что на фоне основной, обычно однотонной, окраски камня наблюдаются вспышки и переливы различных тонов спектра, образующие узор (рисунок) из разноцветных пятен различных очертаний, меняющих цвет и форму при повороте камня под лучом света. Это явление, представляющее собой оптический эффект, обусловленный особенностями структуры БО, называется опалесценцией или игрой цвета (play of colour). По современной геммологической классификации, принятой в России (Киевленко, 1974), БО относится к ювелирным (драгоценным) камням 2-го—3-го порядка.

Известны два промышленно-генетических типа месторождений БО: экзогенные — осадочные, в площадных корах выветривания и эндогенные — в эффузивах, продукт низкотемпературной гидротермальной поствулканической деятельности [1]. Главный поставщик БО на мировой рынок — Австралия (90—95 % мировой добычи), обладающая крупнейшими в мире месторождениями, большинство из которых экзогенные. Эндогенные месторождения БО расположены в Мексике, Бразилии, США, Гондурасе, Индонезии, Чехии. На мировом рынке известны БО из Мексики и Бразилии, в меньшей степени — из Индонезии. В отечественной литературе информация о БО представлена, в основном, по зарубежным источникам [1, 2]. Краткие сведения о находках БО на Украине, в Казахстане, в Забайкалье и на Чукотке приведены А. Е. Ферсманом. Месторождение БО Радужное, открытое в Приморском крае в середине 80-х годов, первый промышленный объект БО в России. Оно расположе-

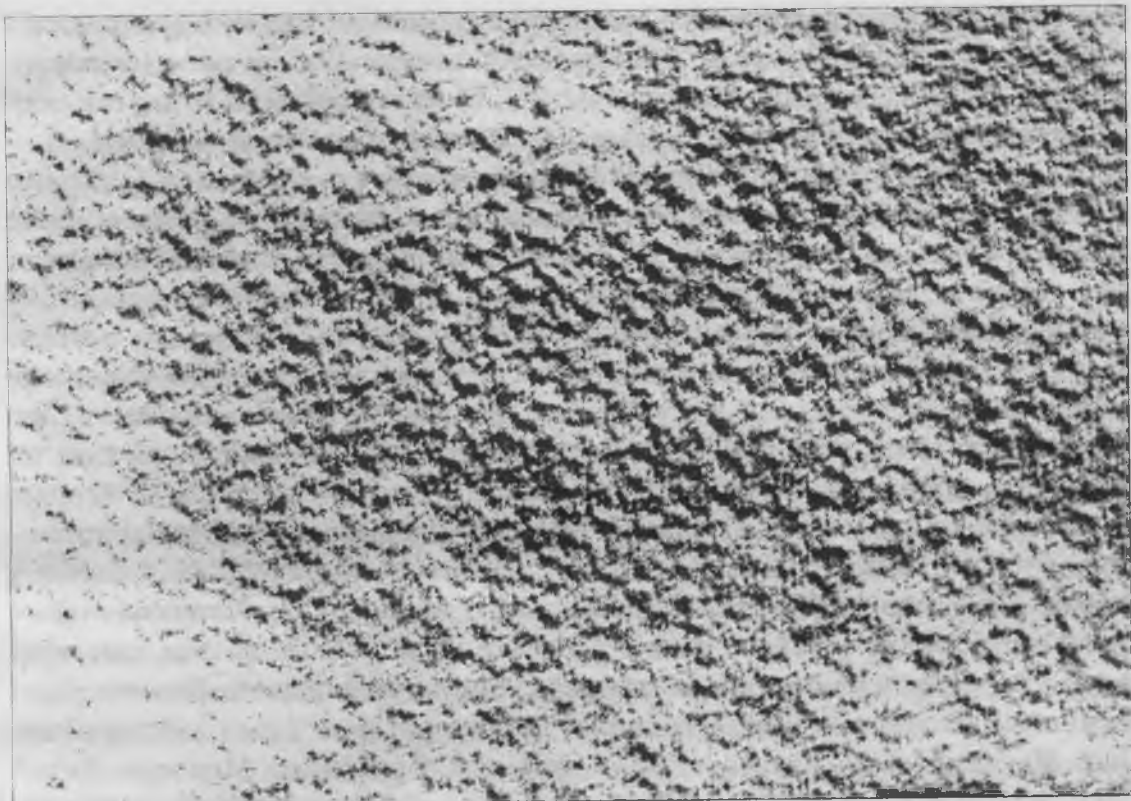


Рис. Реплика со скола благородного опала.

Поверхность протравлена 10%-ной плавиковой кислотой в течение 30 с. Ув. 20 000.

но в Пожарском районе Приморского края, в западной части горной системы Сихотэ-Алинь, в верховьях реки Алчан и занимает площадь около 3 км². Месторождение относится к эндогенному типу, по геологическим условиям близко месторождениям Чехии, в Карпатах [1]. Данного типа месторождения были опрогнозированы А. Е. Ферсманом с указанием регионов их поисков: Сибирь, Чукотка, Камчатка. Геологическими предпосылками для поисков поствулканических месторождений БО являются области развития мезокайнозойской эффузивной деятельности с широко представленными эффузивами различной основности и их туфами. На месторождении Радужное опаловая минерализация приурочена к центральной части вулканотектонической структуры, сложенной верхнемеловыми эффузивами среднего состава. Зоны опаловой минерализации протягиваются вдоль экзоконтактов экструзии пироксен-плагиоклазовых андезитов полосами шириной 200—400 м. Самые высокие концентрации БО наблюдаются на участках развития трещиноватости и крупноглыбовой отдельности в андезитах и агломератовых туфах. Вмещающие породы на участках развития опаловой минерализации интенсивно аргиллизированы. Тип опаловой минерализации — гнездово-вкрапленный, БО в ассоциации с обыкновенным опалом образует во вмещающих породах вкрапления, желваки, прожилки, с раздувами мощностью до 3—5 см, гнезда и миндалины размером от 2×3×5 см до 5×10×20 см. В рыхлой глинистой массе, выполняющей полость гнезд, БО и обыкновенный опал находятся в виде желваков или неправильной формы обломков размером до 5—10 мм и более. В мировой коммерческой практике

БО (помимо размера) принято классифицировать по трем факторам, являющимся одновременно и критериями оценки: 1) основная (фоновая) окраска камня, 2) степень прозрачности, 3) интенсивность и другие особенности опалесценции (он и является главным критерием оценки).

По основной (фоновой) окраске выделяют черные и белые БО. Черные БО обычно ценятся дороже (2-й порядок), поскольку на темном фоне опалесценция выглядит ярче. На самом деле, к так называемым черным БО принято относить темноокрашенные камни (с темным фоном) — темно-бурые, темно-коричневые, темно-серые, темно-зеленые, темно-синие. Камни, имеющие действительно черный фон, встречаются очень редко и ценятся очень дорого. Первые черные БО были найдены в Австралии на месторождении Лайтнинг Ридж, в настоящее время они на рынок практически не поступают. Известны также на рынке черные «яванские опалы» из Индонезии. Белыми опалами считаются светлоокрашенные камни: молочно-белые, кремовые, желтоватые, светло-серые. По степени прозрачности различают непрозрачные, просвечивающие и прозрачные опалы. Темно- и светлоокрашенные камни, как правило, непрозрачны или в разной степени просвечивают. Водяно-прозрачные бесцветные камни типичны для гидротермальных месторождений. На мировой рынок поступают, главным образом, из Мексики. Такой опал называют также «стеклянным», «кристаллическим». Игра всех цветов радуги, возникающая в глубине камня при вращении, оправдывает его древнее ацтекское название «камень, изменяющий свою окраску при вращении». Прозрачный опал называют еще «водяной опал». Между светлоокрашенными и прозрачными опалами существуют постепенные переходы. Так, выделяют «студенистый» опал, просвечивающий, мутно-белесый. Особняком стоит огненный опал, лучшие и наиболее характерные образцы его поступают из Мексики. Это прозрачный или хорошо просвечивающий камень, фоновая окраска от густо-оранжево-желтых до вишнево-красных тонов.

Теперь рассмотрим подробнее главный критерий оценки: особенности опалесценции. При оценке опалесценции учитываются: интенсивность, полнота гаммы спектральных тонов, площадь поверхности, охваченная игрой цвета, глубина ее проявления (идет ли игра из глубины камня или наблюдается только в поверхностном слое). И, наконец, большое значение имеют особенности рисунка (узора) опалесценции, который зависит от размера, формы и расположения цветowych пятен. Степень интенсивности проявления опалесценции в БО может быть от очень яркой до едва различимой. В 1989 г. Дж. Синкенкес предложил такое правило определения интенсивности: «если игра цветов ясно видна с расстояния 60—90 см при обычном свете, то опал имеет отличное качество». Известны опалы, проявляющие опалесценцию только при ярком свете, другие играют в тени [3]. Очень редко встречаются камни, у которых игра цветов видна даже в темноте. Такие опалы называются «камни для вечеров» и особенно эффектны при искусственном освещении [3]. Картины, создаваемые эффектом цветовой игры, разнообразны и фантастичны. Разновидностей БО, выделяемых по особенностям узоров, создаваемых опалесценцией, можно насчитать, по меньшей мере, около двадцати [2].

Приводим несколько наиболее известных разновидностей, обычно перечисляемых в коммерческих каталогах и прайс-листах зарубежных фирм.

Арлекин — так называют БО с игрой цветов в виде разноцветных пятен, приблизительно прямоугольной формы, расположенных в шахматном порядке, картина, создаваемая ими напоминает костюм персонажа средневековой итальянской комедии «Арлекино». Личмен, известный коллекционер и знаток БО, автор книги «Opal Book» характеризует «арлекин» как «благородный опал с мелкими цветовыми пятнами прямоугольных очертаний и бриллиантовой цветовой игрой». Эта разновидность подразделяется на несколько подразновидностей, различающихся по форме цветковых пятен, характеру их проявления и преобладающему тону опалесценции [2].

Пинфайэ (пинпойнт) — БО с точечными, очень яркими (бриллиантовыми) вспышками игры цветов.

Флэйм-опал — опалесценция в виде узких красных полос, подобных языкам пламени.

Кристаллический (водяной) — водяно-прозрачный, бесцветный или слабо окрашенный БО с радужной опалесценцией.

Считается, что в камне высшего качества должны присутствовать все тона спектра с преобладанием красного и небольшой долей пурпурно-фиолетового [3]. Крупный рисунок ценится больше, но из этого правила могут быть исключения. Например, в Австралии опал «пинфайэ» ценится дешевле, чем камни с крупнопятнистым рисунком. В индонезийских же опалах цветковые точки, распределенные по всей глубине камня, создают великолепный узор, подобный струям дождя, особенно эффектный на черном фоне камня. Такие опалы из Индонезии называют «ночной фейерверк».

Следует еще упомянуть разновидность «контра-люс», в которой игра цветов видна не в отраженном свете, а на просвет.

В прозрачных или слегка замутненных камнях, типичных для эндогенных месторождений, нередко наблюдаются различные минеральные включения: гётита, халцедона, роговой обманки. Фантастические пейзажи, создаваемые ими в прозрачном камне, превращают его в уникальное произведение природы. Такие камни имеют спрос у коллекционеров и любителей [4].

Заканчивая рассмотрение критериев оценки качества БО, следует отметить, что он поддается стандартизации труднее, чем какой-либо другой камень. Геммологи утверждают, что оценивать БО чрезвычайно тяжело: даже при большом опыте очень влияет субъективность впечатления.

Разновидности БО, выделенные на месторождении Радужное, соответствуют общепринятой классификации. Наиболее широко распространены (55 % от общей добычи) светлоокрашенные опалы: от непрозрачных, белых до замутненных просвечивающих. Окраска их часто неравномерная, с бурыми, серыми, желтоватыми пятнами. Вторая по распространенности разновидность (37 %) представлена бесцветными прозрачными камнями, иногда слегка окрашенными гидрооксидами железа в ян-

тарно-желтые тона. Такие опалы характерны, для мексиканских и бразильских месторождений [4]. Темноокрашенные опалы, составляющие менее 10 % от общей добычи, имеют неравномерную коричнево-бурую фоновую окраску до почти черной. Они непрозрачны или слабо просвечивают в краях. Темная окраска, как показали исследования, обусловлена наличием тонко распыленного углеродистого вещества, а также примесями железа, титана, марганца. Для желваковых выделений дальневосточных опалов характерна зонально-концентрическая фоновая окраска. На границе с вмещающей породой наблюдается бесцветная прозрачная зона шириной 1—2 мм, к центру камень мутнеет до непрозрачного белого или светло-серого, часто с темно-бурым «ядром» в центральной части желвака. В прозрачных или слегка замутненных камнях нередко наблюдаются минеральные включения: темно-бурые «ветки» дендритов оксидов марганца, «снежные хлопья» (сферолитовые агрегаты микрокристаллов кристобалит-тридимитовой фазы). В небольшом количестве встречаются на месторождении красновато-желтые и оранжевые опалы, просвечивающие до почти прозрачных, весьма сходные по внешнему облику с огненным мексиканским опалом, но не обладающие разноцветной опалесценцией. В отдельную разновидность выделены опалы с резко выраженной гигроскопичностью, непрозрачные, белые, светло-серые, с яркой опалесценцией. Опущенные в воду, такие камни становятся прозрачными, причем влагонасыщение составляет 10—20 % от веса камня. Интенсивность опалесценции при этом не уменьшается, но игра цветов меняется: становится нежной, мерцающей. При высыхании потеря воды происходит за 20—30 минут. Подобные гигроскопичные опалы описаны в литературе как отдельная разновидность «гидрофан», но отмечается, что опалесценцию они приобретают только будучи насыщены водой [5]. Интересно, что гидрофан месторождения Радужное при низкой твердости (3—3.5) имеет наименьшую хрупкость по сравнению с другими разновидностями. Все описанные выше разновидности БО на месторождении Радужное проявляют опалесценцию в отраженном свете. Но встречаются также прозрачные или слегка замутненные камни, в которых опалесценция проявляется только в проходящем свете, «на просвет». Такая разновидность БО, называемая «контра-люс», характерна для месторождений в вулканогенных породах, к которым относится и Радужное. Их обрабатывают в виде высоких кабошонов, чтобы лучше была видна игра цветов. На месторождении Радужное среди этой разновидности есть бесцветные прозрачные, белесые, просвечивающие с голубым оттенком, иногда с зеленой или коричнево-бурой фоновой окраской. В бесцветных опалесценция наблюдается в виде точечных разноцветных пятен типа «пинфайэ», в зеленых и бурых опалесценция одноцветная — в виде красного блика. При изучении опалесценции дальневосточных БО были проанализированы ее особенности на 110 образцах. По интенсивности опалесценция была разделена на три группы: сильная — хорошо видна при рассеянном белом дневном свете, средняя — хорошо видна при освещении электрической лампой накаливания мощностью 100 ватт, слабая — плохо видна при аналогичных условиях электрического освещения. Из 110 образцов 98 (89 %) проявляли опалесценцию в отражен-

ном свете, остальные — в проходящем, т. е., отнесены были к разновидности «контра-люс». Из 98 образцов 20 обладали сильной опалесценцией, остальные — средней и слабой. Опалы «контра-люс» обладали средней и слабой игрой цветов. Опалесценция большинства образцов (свыше 70 %) проявлялась преимущественно в красных и зеленых тонах с примесью голубого и желтого, остальные образцы имели зелено-голубую опалесценцию с примесью фиолетового. В большинстве образцов рисунков игры цветов представлял собой скопления разноцветных точечных пятен, но наблюдались и более крупные удлинённые, лентовидные пятна. На Радужном встречаются опалы и с одноцветной игрой: хорошо просвечивающие, с бледной зеленовато-желтой фоновой окраской, с опалесценцией в виде золотистого «солнечного зайчика», возникающего в глубине камня при солнечном освещении. В некоторых прозрачных опалах игра цветов проявляется как голубое вуалевидное облачко. Можно предположить, что такие камни соответствуют мексиканскому опалу «ллувизнандо», в котором опалесценция «похожа на солнечные блики в воде» [4].

Серьезной проблемой для БО была и остается склонность некоторых из них к растрескиванию и потере опалесценции, что объясняется усадкой кремнезема в связи с постепенной дегидратацией. Поэтому при оценке БО учитывается и его стабильность — склонность к растрескиванию и потере игры цветов. Распространено мнение, что опалы эндогенные менее стабильны, чем осадочные. Анализ литературы показал однако, что растрескиванию и потере опалесценции могут быть подвержены БО как эндогенные, так и экзогенные. Более того, различную стабильность могут иметь опалы с одного месторождения и даже из одного гнезда или жеоды [3, 6]. Опалы из третичных базальтов вблизи Спрингшуэ, а также из третичных вулканитов восточного Квинсленда (Австралия) через некоторое время на воздухе покрываются трещинками. Известно, что БО с некоторых мексиканских и австралийских месторождений со временем становятся непрозрачными, хрупкими, теряют опалесценцию [3]. Мексиканские опалы из вулканических пород по качеству считаются одними из лучших, особенно ценятся опалы из кварцевых порфиров [4]. Нам встретилась только одна работа, в которой была сделана попытка систематизированного исследования стабильности разновидностей БО на Орегонском месторождении США, где жеоды с БО находятся в измененных липаритах [6].

Информация о стабильности БО, приводимая в литературе, скудна, отрывочна, противоречива и не позволяет получить достаточно полное представление об этом явлении. Скорее всего, это объясняется коммерческими соображениями.

Для составления геммологической характеристики БО месторождения Радужное был проведен комплекс исследований, результаты которых опубликованы [7]. Остановимся на некоторых главных особенностях БО Радужного. Средняя микротвердость опалов колеблется от 355 до 425 кгс/мм² (4—5), что несколько ниже справочных данных; плотность 1.9—2.03 г/см³ соответствует таковой для БО эндогенных месторождений. Гидрофан имеет микротвердость 134 кгс/мм² (3—3.5), плотность 1.88

г/см³. БО месторождения Радужное на 95 % состоит из кремнезема с примесями алюминия, железа, титана, магния, марганца, натрия, калия, кальция. Содержание воды, по данным термического анализа, варьирует от 2.56 до 10.65 %. При нагревании опалы теряют воду постепенно, что свидетельствует о преобладании закрытых пор, неоднородных по размеру. Установлено, что опалы с интенсивной опалесценцией содержат минимальное количество воды. По данным дифрактометрии, изученные опалы принадлежат к группе КТ-опалов с преобладанием кристобалитовой фазы, т. е. представляют собой не аморфный гель кремнезема (А-опалы), а в незначительной степени раскристаллизованный, именно такие опалы типичны для эндогенных месторождений. На электронномикроскопических снимках реплик со сколов БО с интенсивной опалесценцией наблюдается упорядоченное расположение в виде рядов (слоев) сферических частиц кремнезема диаметром 0.3—0.4 мкм (рисунок), создающих в пространстве подобие дифракционной решетки, которая и является причиной оптического эффекта опалесценции [2]. На просвечивающих снимках суспензии БО со средней и слабой опалесценцией в рентгеноаморфной массе кремнезема наблюдаются удлиненнопризматические микрокристаллики кристобалита, свидетельствующие о том, что в опалах со слабой опалесценцией рекристаллизация кремнезема выражена более интенсивно. Сопоставление месторождения Радужного по геологическим условиям, составу вмещающих пород, геммологической характеристике БО с эндогенными зарубежными месторождениями [1, 4, 6] позволяет прийти к заключению, что ближе всего оно сопоставимо с известными с древности карпатскими месторождениями в Чехии Либанка и Симонка, где опалы залегают в андезитах с прослоями туфов, а также с мексиканским месторождением Керетаро в лавовых толщах андезитов, липаритов, трахитов. Разновидности БО Радужного по геммологической характеристике соответствуют наиболее широко распространенным разновидностям БО известных зарубежных эндогенных месторождений.

Список литературы

1. Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П. Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982.
2. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы природные и синтетические. Новосибирск: Наука, 1987
3. Harder H. Qualitäten und Schönheitskriterien bei Edelopalen // Der Aufschluss. 1983. № 3. S. 121—133.
4. Gübelin E. Les Opales mexicanes // Rev. Gemmol. A. F. G. 1986. № 88. P. 3—6.
5. Nassau K. Opal Treatments // Lapidary Journal. 1989. June. P. 44—51.
6. Smith K. L. Opal from Opal Butte Oregon // Gems and Gemmology. 1988. Winters. P. 229—236.
7. Сучкова Е. М., Мельников Е. П., Зотова Т. К. и др. Геммологические особенности благородных опалов Дальнего Востока // Разведка и охрана недр. 1992. № 9. С. 2—5.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

К ВОПРОСУ ПЕРЕОЦЕНКИ ЗАПАСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПЛАВКИ

М. Ф. Ярмак, А. В. Турашева

Показываются сложности геолого-экономической оценки запасов кварцевых месторождений в сложившихся экономических условиях. Даются рекомендации по совершенствованию методики работ, позволяющие более объективно подойти к оценке состояния минерально-сырьевой базы полезных ископаемых.

Одним из основных направлений деятельности Министерства природных ресурсов на ближайшую перспективу является дальнейшее совершенствование структуры минерально-сырьевой базы России, формирование Государственного кадастра месторождений и проявлений полезных ископаемых и создание базы данных для системы лицензионных паспортов. В связи с этим коллегия Роскомнедра в протоколе № 4 от 6 марта 1996 года поручила соответствующим подразделениям Комитета обеспечить выполнение в 1996—1997 годах геолого-экономической оценки (переоценки) основных объектов твердых полезных ископаемых. Необходимость проведения такой работы, в первую очередь, продиктована изменением экономической обстановки в России в связи с распадом СССР, а, следовательно, и разрывом установившихся в течение многих лет связей между добывающими сырье предприятиями и его потребителями, и начавшимся переходом экономики страны к условиям рыночных отношений.

В соответствии с Программой, утвержденной Роскомнедра РФ, по методике, разработанной ВНИИ экономики минерального сырья и недропользования (ВИЭМС), авторами в 1997 году проведена переоценка запасов резервных месторождений кварцевого сырья, используемого для плавки прозрачного кварцевого стекла. Исходными материалами для переоценки служили данные ТЭО проектов кондиций и отчеты о результатах различных стадий разведки месторождений.

За многие десятилетия в бывшем СССР была создана надежная сырьевая база кварцевого сырья, обеспечивающая производство кварцевых труб более чем на 100 лет, оптическое стекловарение на 200 лет, синтез монокристаллов кварца — 150 лет. Некоторый дефицит имел место только в кварце для получения изделий, используемых в полупроводниковом производстве.

С момента составления исходных материалов (ТЭО, отчетов) прошло достаточно времени, изменились экономические отношения в производственной сфере, выросли цены на материалы, услуги и др. Для перевода стоимостных показателей прошлых лет к настоящему времени методикой ВИЭМС рекомендованы индексы-дефляторы. Для промышленности, добывающей кварцевое сырье, суммарное значение индекса для капитальных вложений составило более 5000, для эксплуатационных затрат около 4500.

Помимо этого, в структуру эксплуатационных затрат введены налоги, отчисления и платежи. Учтены также налоги и при расчете прибыли.

Проблема налогообложения в настоящее время приобретает особое значение при геолого-экономической оценке (переоценке) месторождений. В результате учета налогов эксплуатационные затраты возрастают на 30—35 %, величина прибыли уменьшается в 1.5—2 раза.

Кроме того, как отмечалось выше, индексация капитальных вложений существенно увеличила затраты на организацию горнообогатительных предприятий. В этих условиях на месторождениях с малыми запасами капитальные вложения часто не окупаются в течение срока эксплуатации.

Цены на товарную продукцию (кварцевые концентраты) в отрасли остаются договорными. В большинстве случаев их уровень определяется экономическим состоянием потребителя, который не всегда имеет возможность оплатить действительную стоимость продукта. По этой причине в отрасли на рассматриваемый период времени сложившийся уровень цен довольно низкий. В среднем цены на кварцевые концентраты выросли примерно в 1000 раз, в то время как себестоимость их получения увеличилась в 4000 раз. Такое положение, естественно, отразилось на результатах переоценки минерально-сырьевой базы.

Проведенная переоценка запасов жильного кварца для плавки резервных месторождений в сложившихся экономических условиях показала весьма неприглядную картину. Дисконтированный доход при освоении большинства месторождений отрицателен, не говоря уже о чистой дисконтированной прибыли. Балансовые запасы большинства месторождений перестали быть активными.

Подобная ситуация ожидается и при переоценке эксплуатируемых месторождений. Формально происходит серьезное ухудшение состояния минерально-сырьевой базы отраслей промышленности, потребляющих кварцевые концентраты. Можно сказать, что отрасль осталась без активных запасов сырья. Создалась абсурдная ситуация, которая на самом деле искажает действительное положение с кварцем для плавки в стране.

Одна из причин создавшегося положения — несоответствие цен на товарную продукцию затратам на ее производство, их сравнительно низкий уровень особенно при наличии налогового пресса.

Анализ качественных параметров кварцевых концентратов из сырья отечественных месторождений показал, что высокие их сорта — I сорт прозрачного кварца, месторождений Приполярного Урала, сорта КПП и КПХЧ Среднего и Южного Урала — по количеству элементов и минеральных примесей не имеют серьезных различий с кварцевой продукцией сорта Iota Standard фирмы Inimin или крупкой III сорта кварца Мадагаскара. В то же время цены на указанные кварцевые концентраты резко отличаются. Если на продукцию Inimin средняя цена составляет 2.3 долл./кг, на кварц Мадагаскара — 1.2 долл./кг, то договорная цена за крупку из прозрачного или гранулированного кварца отечественных месторождений держится на уровне 0.5 долл./кг.

Для объективной оценки запасов кварцевых месторождений, авторы предлагают определить условия, при которых освоение месторождений даст положительный эффект. Эти условия определяются следующими параметрами: минимальным необходимым уровнем оптовой цены на продукцию и максимально допустимыми капитальными вложениями на организацию производства.

Полученное значение минимальной отпускной цены сравнивается с действующими мировыми ценами на концентрат соответствующего качества. Если уровень необходимой цены выше мирового значения, то рассматривается вариант определения допустимых капитальных вложений при мировом уровне цены, соответствующей качеству кварца рассматриваемого месторождения.

Цена и капитальные вложения определяются по формулам:

$$C_{\text{мин}} = \frac{\left[\left(\text{ДД} + K_{\text{Г}} \frac{(1+E)^{t_c-1}}{(1+E)^{t_c \cdot E}} \right) \cdot \frac{(1+E)^{t_3-1}}{(1+E)^{T \cdot E}} \right] + Z_{\text{Г}} - A_0}{A_{\text{Г}}},$$

$$K = \left[\left(D_{\text{Г}}^1 \frac{(1+E)^{t_3-1}}{(1+E)^{T \cdot E}} - \text{ДД} \right) \cdot \frac{(1+E)^{t_c-1}}{(1+E)^{t_c \cdot E}} \right] \cdot t_c,$$

при учете налогов

$$C_{\text{мин}} = \frac{\left[\left(\text{ЧДП} + K_{\text{Г}} \frac{(1+E)^{t_c-1}}{(1+E)^{t_c \cdot E}} \right) \cdot \frac{(1+E)^{t_3-1}}{(1+E)^{T \cdot E}} \right] + (Z_{\text{Г}} + H_3) - A_0}{A_{\text{Г}}},$$

$$K_{\text{д}} = \left[\left(\Pi_{\text{ч}}^1 \frac{(1+E)^{t_3-1}}{(1+E)^{T \cdot E}} - \text{ЧДП} \right) \cdot \frac{(1+E)^{t_c-1}}{(1+E)^{t_c \cdot E}} \right] \cdot t_c,$$

где $C_{\text{мин}}$ — минимальная необходимая цена на кварцевый концентрат; $D_{\text{Г}}^1$ — годовой доход с учетом амортизационных отчислений; ДД — минимальный дисконтированный доход от эксплуатации месторождения (принят равным 1 млрд. руб.); E — норма дисконтирования (0.05); t_3 — срок эксплуатации месторождения, лет; t_c — срок строительства предприятия, лет; T — срок существования предприятия ($T = t_c + t_3$), лет; $K_{\text{Г}}$ — годовые капитальные вложения; $K_{\text{д}}$ — допустимая величина капитальных вложений; $\Pi_{\text{ч}}^1$ — чистая годовая прибыль с учетом амортизации; $Z_{\text{Г}}$ — годовые эксплуатационные затраты; A_0 — амортизационные отчисления; $A_{\text{Г}}$ — годовой объем выпуска товарной продукции; H_3 — налоги и отчисления, входящие в эксплуатационные затраты; ЧДП — минимальное значение чистой дисконтированной прибыли за весь срок эксплуатации месторождения.

$$D_{\text{Г}}^1 = D_{\text{Г}} + A_0,$$

где $D_{\text{Г}}$ — годовой доход.

$$D_{\text{Г}} = C_{\text{Г}} - Z_{\text{Г}},$$

где C_r — годовая стоимость товарной продукции при цене соответствующей качеству товарной продукции (мировой уровень).

$$\Pi_q^1 = \Pi_q + A_o,$$

$$\Pi_q = \Pi_r - H_n$$

где Π_q — чистая годовая прибыль; Π_r — годовая прибыль; H_n — налоги на прибыль.

$$\Pi_r = C_r - (Z_r + H_3).$$

Полученный при переоценке уровень необходимой (минимальной) цены в зависимости от горно-технических условий месторождений колеблется в пределах 4500—9000 руб/кг (до деноминации рубля) или 0.75—1.5 доллара. В этом случае технико-экономические показатели освоения запасов кварцевого сырья для плавки будут положительными, большинство из них является рентабельными и остается в категории балансовых.

Проведенная переоценка запасов резервных месторождений кварцевого сырья показала следующее:

1. Результаты переоценки резервных месторождений жильного кварца для плавки при сложившихся экономических отношениях между производителем и потребителем продукции не отражают реального состояния минерально-сырьевой базы кварцевого сырья.

Большинство месторождений с балансовыми запасами в новых экономических условиях не может обрабатываться с положительным эффектом.

Создавшееся положение связано с несоответствием пропорций изменения цен на продукцию росту затрат и введению налоговых обложений.

2. Для получения объективных показателей значимости запасов месторождений необходимо пользоваться ценами на кварцевую продукцию, обеспечивающими нулевую или минимальную рентабельность эксплуатации объекта (минимальный необходимый уровень цены).

3. Полученные расчетом значения капитальных вложений при аналогичных производственных мощностях должны контролироваться пределами средней величины для месторождений рассматриваемого региона.

4. В случае малых запасов сырья и невозможности возврата капитальных вложений в течение срока эксплуатации месторождения предлагается пользоваться предельно допустимым их уровнем для рассматриваемого месторождения.

*Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья*

СОДЕРЖАНИЕ

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

<i>И. М. Филиппов, Е. В. Кортюнова, В. И. Лютин</i> Исследование свойств монокристаллов цинкита, выращенных в гидротермальных условиях.....	3
<i>Е. В. Дикк, Т. И. Зинковская, И. Б. Евсеева, П. П. Шванский, В. Е. Хаджи, В. Г. Балакирев, В. С. Коваленко</i> Синтез мелкокристаллического кварца из различных видов аморфного кремнезема.....	9
<i>О. А. Иванова, Л. И. Казакова, В. С. Коваленко</i> Изучение условий образования различных модификаций структуры танталатов редкоземельных элементов.....	15
<i>С. Ю. Степанов, В. К. Кулифеев, Б. Л. Егоров</i> Твердофазный синтез моноалюмината лития.....	18
<i>С. М. Самойлович, А. А. Клещёв</i> Получение 3D-наноструктур на основе опаловых матриц и исследование некоторых их свойств.....	40
<i>М. В. Коржик, М. Г. Лившиц, М. Л. Мейльман, С. А. Смирнова</i> Спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов ортоалюмината иттрия, активированных ионами Ti^{3+}	53
<i>В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, М. П. Марченко, И. В. Фрязинов, В. Б. Цветовский</i> Влияние осевого и радиального градиента температуры на распределение Ga в монокристалле Ge, выращенном методом ОТФ.....	56
<i>В. П. Голенко</i> Экспериментальный парагенезис: изумруд—фторслюда.....	64
<i>Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, А. А. Смирнов, И. С. Быков</i> Влияние термообработки на спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов $PbWO_4$	68
<i>А. Н. Бельский, А. Н. Васильев, И. А. Каменских, В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, П. А. Ореханов, И. Н. Шпиньков</i> Релаксация электронных возбуждений в вольфраматах со структурой шеелита.....	75
<i>К. П. Семенов</i> Строительные блоки и блочные микроструктуры идеальных граней кристаллов кальцита, фторфлогопита и лангасита.....	86
<i>М. Г. Бондаренко, В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. В. Мазулев, А. В. Помчалов, П. А. Аристов</i> Терморезисторы на основе монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза: характеристики, параметры, применение.....	92
МЕТОДИКА, ТЕХНИКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	
<i>А. Л. Талис</i> Априорный вывод алмазоподобных структур в рамках обобщенной кристаллографии.....	97

В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, В. Б. Цветовский
Измерение переохлаждения растущей грани $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 133

В. А. Муханов
✓ Взаимосвязь твердости веществ с их строением и термодинамическими характеристиками 145

Ю. А. Детчурев, Б. И. Заднепровский
Ячейка для измерения электрофизических характеристик кристаллов 155

К. П. Семёнов
Основы аксиоматической физики 160

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

В. В. Мазулев, И. М. Филиппов
Особенности прецизионной резки кварца на штрипсовых станках 183

✓ *В. А. Муханов, О. В. Репина, В. С. Коваленко*
Рекуперация абразивных порошков и трансформаторного масла 189

✓ *В. А. Муханов, Э. М. Длинных*
Классификация на вибростолу кристаллов алмаза, полученных в камере высокого давления с торцевыми нагревателями-электровводами 192

ПРИРОДНОЕ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОЕ И КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

А. Я. Зюзин
Основные направления и результаты геофизических работ ВНИИСИМС 195

А. Я. Зюзин
Региональные геофизические критерии и особо чистый кварц России 201

С. Н. Ивичева, Л. К. Яхонтова, Т. В. Соболева
Минералогические предпосылки и методы облагораживания чароита 206

Л. Н. Шуляева, Н. Н. Пестриков
Минералого-геохимические особенности и условия формирования Чирынайского проявления демантоид 218

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, И. А. Артемьева
Геологическая характеристика месторождений ювелирно-поделочного жадеита Прибалхашья и Приполярного Урала 223

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов
Сравнительная декоративно-качественная характеристика коллекционных минералов месторождения чароита «Сиреневый камень» 246

Т. В. Соболева
К генезису бирюзоносной толщи Техутского месторождения (Армения) 253

Е. М. Сучкова, Е. П. Мельников, Т. А. Миранович, В. Г. Балакирев
Первое месторождение благородного опала в России 262

М. Ф. Ярмук, А. В. Турашева
К вопросу переоценки запасов месторождений кварцевого сырья для плавки 269

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аристов П. А.	92	Лютин В. И.	3
Артемяева И. А.	223	Мазулев В. В.	92, 183
Балакирев В. Г.	9, 262	Мартынов С. А.	92
Бельский А. Н.	75	Марченко М. П.	56
Бондаренко М. Г.	92	Мейльман М. Л.	53
Быков И. С.	68	Мельников Е. П.	262
Васильев А. Н.	75	Миранович Т. А.	262
Голенко В. П.	64	Михайлин В. В.	75
Гольшев В. Д.	56, 133	Муханов В. А.	145, 189
Гоник М. А.	56, 133	Нефедов В. А.	68
Детчуев Ю. А.	155	Ореханов П. А.	75
Дикк Е. В.	9	Пестриков Н. Н.	218
Длинных Э. М.	192	Помчалов А. В.	92
Евсеева И. Б.	9	Репина О. В.	189
Егоров Б. Л.	18	Самойлович С. М.	40
Заднепровский Б. И.	68, 155	Семёнов К. П.	86, 160
Зинковская Т. И.	9	Смирнова С. А.	53
Зюзин А. Я.	195, 201	Смирнов А. А.	68, 246
Иванова О. А.	15	Соболева Т. В.	206, 246, 253
Ивичева С. Н.	206	Степанов С. Ю.	18
Казакова Л. И.	15	Сучкова Е. М.	262
Каменских И. А.	75	Талис А. Л.	97
Клещёв А. А.	40	Турашева А. В.	269
Коваленко И. В.	223	Филиппов И. М.	3, 183
Коваленко В. С.	9, 15, 189, 192	Фрязинов И. В.	56
Колобанов В. Н.	75	Хаджи В. Е.	9
Коржик М. В.	53	Шванский П. П.	9
Кортунова Е. В.	3	Шпиньков И. Н.	75
Костелова Т. Г.	223	Шуляева Л. Н.	218
Кулифеев В. К.	18	Цветовский В. Б.	56, 133
Лаптев В. А.	92	Ярмак М. Ф.	269
Лившиц М. Г.	53	Яхонтова Л. К.	206

Научное издание

Труды ВНИИСИМС. Том XV

**Синтез минералов и методы их исследования.
Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья**

Набор и оригинал-макет А. Семенкович
Сдано в набор 2.10.1998,
Подписано к печати 30.12.1998.
Гарнитура журнальная. Печать офсетная.
Тираж 200 экз. Заказ 132

Отпечатано в типографии
Патриаршего издательско-полиграфического центра
г. Сергиев Посад
Тел./факс 721-26-45

