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 XIV

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ

АЛЕКСАНДРОВ

1997

Редакционная коллегия:

Б. А. Дороговин (отв. редактор),
Е. В. Полянский (зам. отв. редактора),
С. В. Колодиева, В. А. Лаптев, В. И. Лютин,
Н. Г. Санжарлинский, С. А. Смирнова, Ю. А. Шатнов, Е. Г. Яроцкая,
Ю. А. Белякова (отв. секретарь).

ОТ РЕДАКЦИИ

Этим томом ВНИИСИМС продолжает выпуск трудов своих сотрудников. В силу различных объективных и субъективных обстоятельств выпуск Трудов ВНИИСИМС, как самостоятельного печатного издания, был прекращен в 1970 г., когда вышел последний, XIII том.

В промежуток 1970—96 гг. результаты работ института публиковались в виде монографий, статей в разных изданиях, материалах конференций, конгрессов и т. п., а также в отдельных заказных выпусках журнала "Разведка и охрана недр".

В 1996 году было решено возобновить ежегодное издание Трудов ВНИИСИМС, поскольку, с нашей точки зрения, это наиболее оперативная форма доведения достижений института до заинтересованного читателя.

В очередном XIV томе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований коллектива ВНИИСИМС в области выращивания кристаллов, изучения их свойств, практического применения, аппаратурного оформления процессов синтеза, а также материалы по геологии, минералогии и ресурсам пьезооптического и камнесамоцветного природного минерального сырья.

Сборник состоит из трех разделов.

В первом разделе рассматриваются вопросы выращивания кристаллов различными методами: гидротермальным (кварц, кальцит, "сильные" пьезоэлектрики берлинит и цинкит, фторид бария, ортогерманат висмута), расплавным (германат висмута, редкоземельные танталаты, тетраборат лития), при сверхвысоких давлениях (алмаз, нитрид бора) и т.д. Сюда же включены работы по изучению свойств, реальной структуры выращенных кристаллов, показаны возможности их практического применения. Определенный интерес представляют нетрадиционные работы по кристаллофизике, в которых интерпретируются структуры тетраэдрических и тетракоординированных материалов в рамках модульного подхода.

Раздел второй посвящен технике и методике эксперимента. В этих статьях отражены практические вопросы подготовки различных материалов для ростовых и исследовательских экспериментов, обсуждается влияние методов внешних воздействий на ма-

териал с целью модификации его свойств, приводятся новые конструкторские разработки ростовой аппаратуры.

В третьем разделе затронуты некоторые проблемы минерально–сырьевой базы пьезооптического и камнесамоцветного сырья России. Основное внимание в этом разделе уделено месторождениям кварца в разных его проявлениях и цветным камням ультрамафитов.

Материалы сборника предназначены для широкого круга исследователей геологического и минералого–петрографического профилей и, особенно, для специалистов в области синтеза и исследования кристаллических материалов для опто–, пьезо–, радиоэлектроники и ювелирной промышленности. Некоторые проблемы могут представлять интерес и для специалистов смежных научных отраслей.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

И. Б. Евсеева, В. Е. Хаджи

СИНТЕЗ СТЕРЖНЕВЫХ КРИСТАЛЛОВ ПЬЕЗОКВАРЦА

Экспериментальные исследования по разработке и совершенствованию техпроцессов синтеза пьезокварца в предшествующий реформам период времени были направлены преимущественно на получение высокодобротных кристаллов кварца. Только такие кристаллы могли выдержать конкуренцию с природным пьезокварцем, длительное время использовавшимся при разработке прецизионных и высокочастотных пьезоэлементов. Перекристаллизация проводилась при относительно низких температурных перепадах, что снижало энергозатраты и позволяло эффективно эксплуатировать крупногабаритное автоклавное оборудование с отношением длины внутренней полости к диаметру порядка 8—10. Это было обусловлено главным образом техническими требованиями к кварцевому сырью, которое использовалось, в основном, в оборонно–космической технике.

В результате конверсии и переориентации промышленности на массовый выпуск современной бытовой техники резко возрос спрос на пьезоизделия из кварца среднего уровня качества по величине добротности (Q–фактора). Производство таких кристаллов на зарубежных заводах по синтезу пьезокварца (в США, Японии, Южной Корее и других странах) осуществляется в автоклавах с удлинением 20—22, что облегчает создание повышенных температурных перепадов. Синтетический кварц за рубежом выращивается исключительно на формованных пластинчатых и Y– стержневых затравках, что обеспечивает высокую объемную производительность автоклавного оборудования.

Для освоения зарубежного рынка во ВНИИСИМС проводятся работы по синтезу Y– стержневых кристаллов пьезокварца (СКП), кристаллов для часовых резонаторов, малодислокационного кварца и формованного затравочного кристаллосырья. Кристаллы среднего уровня качества можно выращивать со скоростями 0.23—0.25 мм/сутки на сторону по грани (0001), используя растворы гидроокиси и карбоната натрия. Таким образом, для увеличения производительности автоклавного оборудования необходимо было определить параметры синтеза пьезокварца при повышенных температурных перепадах. Эти эксперименты проводились на лабораторных (V = 24 л) и промышленных автоклавах для получения СКП стандартизированных размеров, имеющих удлинение вдоль механической Y– оси, которые используются для массового выпуска резонаторных устройств на современных высокопроизводительных линиях разделки кристаллов. Перекристаллизация проводилась из 4%–ного раствора NaOH. Примене-

ние 3%–ного раствора NaOH приводит к уменьшению скорости роста грани +X, что препятствует получению СКП требуемых размеров в сечении ZX. Кристаллизация из 5%–ных растворов NaOH не проводилась из–за потенциальной опасности коррозионного воздействия раствора на аппаратуру и увеличения выделений силикатных осадков в условиях перекристаллизации кварца при относительно низких степенях заполнения автоклава раствором. Выращивание из 7%–ного раствора Na_2CO_3 осуществлялось с целью определения условий выращивания СКП в промышленном автоклавном оборудовании при рабочем давлении порядка 70 МПа.

В процессе отработки оптимальных термобарических параметров синтеза СКП основное внимание в начальной стадии работ уделялось подбору темпов изменения температурного перепада во времени ($dT = f(L)$, рис. 1) для получения кристаллов, однородных по Q–фактору в пирамидах роста Z–граней. Наряду с этим уточнялись температуры кристаллизации для двух диапазонов рабочих давлений: 110—130 МПа (паспортные значения предельно допустимых давлений автоклавов серии СВД) и 80—100 МПа. Опыты при пониженных давлениях проводились для оценки возможности кристаллизации СКП в автоклавах серии СБА объемом 2500 и 4000 литров.

Все без исключения лабораторные эксперименты выполнялись при максимальной завеске, определяемой для сосудов СВД емкостью затравочного контейнера, разработанного на основе конструктивных элементов японских затравочных контейнеров (две стержневые затравки на 1 литр объема автоклава). В затравочных контейнерах лабораторных автоклавов применялись фрагменты конструктивных элементов кристаллодержателей промышленного типа, что обеспечивало надежную фиксацию затравок и выросших кристаллов. На рис. 2 представлен фрагмент рамки с Y– стержневыми кристаллами.

Оценка результатов лабораторных экспериментов осуществлялась на основании структурно–морфологического изучения СКП и определения добротности в различных областях наросшего слоя пирамиды <C> методом ИК–спектроскопии с пересчетом значений на величину Q–фактора при частоте 5 МГц.

Как отмечалось, для стабилизации скорости роста и получения Y– стержневых кристаллов, однородных по Q–фактору, необходимо было установить темпы увеличения температурного перепада на разных стадиях кристаллизации. Исходная ростовая поверхность затравки в 7—8 раз меньше поверхности кристалла, поэтому разращивание Y– стержневых затравок при стабильном температурном перепаде неизбежно приводит к снижению скорости роста и резкому увеличению Q–фактора в наружных зонах роста кристаллов. Пропорциональное увеличение температурного перепада не дает необходимой стабилизации скорости роста из–за достаточно сложной зависимости во времени факторов, определяемых развитием активно растущих (Z, +X, +S) и пассивных (–X) граней, а также динамикой изменения площадей поверхностей растущей и растворяющейся фаз кремнезема в автоклаве. Теоретически осуществить количественную оценку этой зависимости весьма сложно. Во всех опытах по кристаллизации СКП были получены кристаллы с Q–фактором 1.8—3.0 млн. на 5 МГц. Средние значения скорости роста граней (0001) составили 0.35—0.45 мм/сутки на обе стороны от затравки, при относительной скорости роста граней X/Z = 0.60. В отдельных опытах скорость достигала 0.50—0.55 мм/сутки. По существу, результаты экспериментов на 24–литровых автоклавах приближаются к показателям производительности промышленного автоклавного оборудования ряда зарубежных производителей пьезокварца, где используются автоклавы с большим удлинением, на рабочие давления порядка 180 МПа.

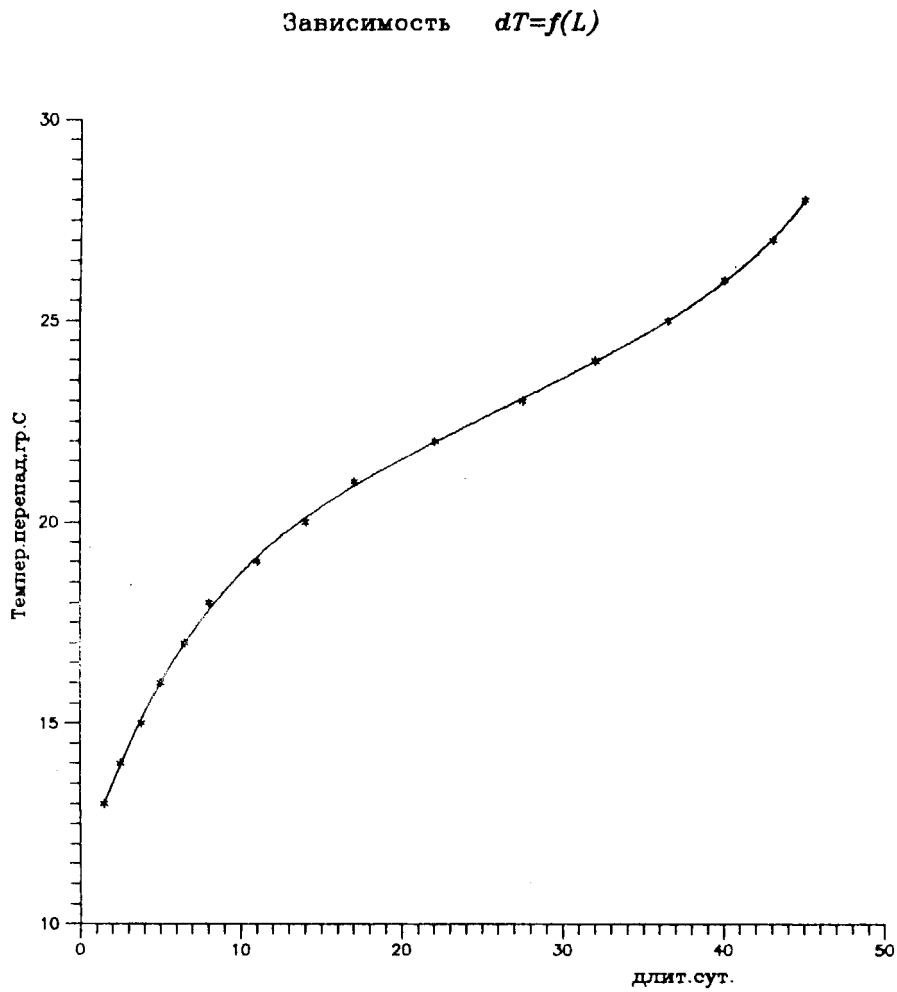


Рис. 1. Зависимость температурного перепада от времени кристаллизации — $dT = f(L)$.

В нашем случае предельно допустимое давление составляло 150 МПа. Кристаллизация при давлениях 80—100 МПа из раствора NaOH со скоростью роста Z-граней порядка 0.40 мм/сутки приводит к уменьшению относительной скорости роста граней X/Z до величины 0.30, что не позволяет достигнуть регламентированных заказчиком размеров стержневых кристаллов в сечении ZX (рис. 3). Имеется принципиальная возможность получения СКП требуемых размеров при пониженных давлениях, но при

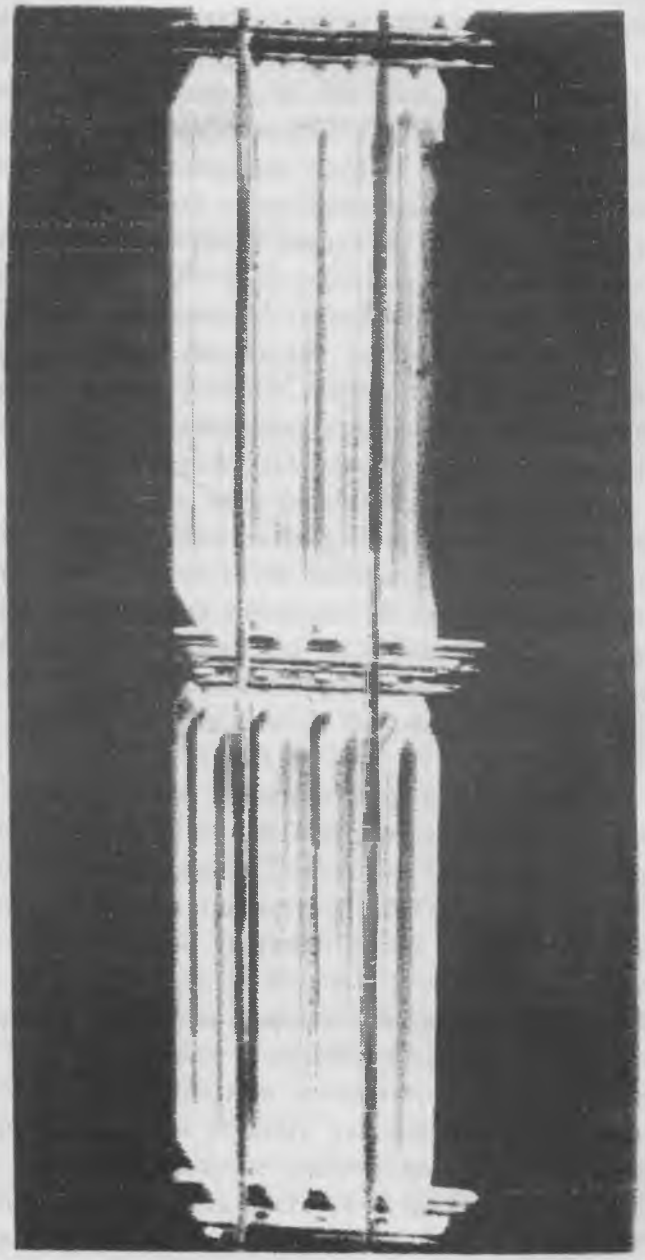


Рис. 2. Фрагмент рамки с Y– стержневыми кристаллами, выращенными в автоклаве емкостью 24 л.

этом необходимо вести перекристаллизацию со скоростью порядка 0.22 мм/сутки по граням Z.

Эффективность технологических решений по стабилизации скорости роста СКП оценивалась также в каждом случае по наличию в кристаллах градиентов концентрации примесного Al и неструктурной примеси в секторах роста <+X> и <–X>. В каче-

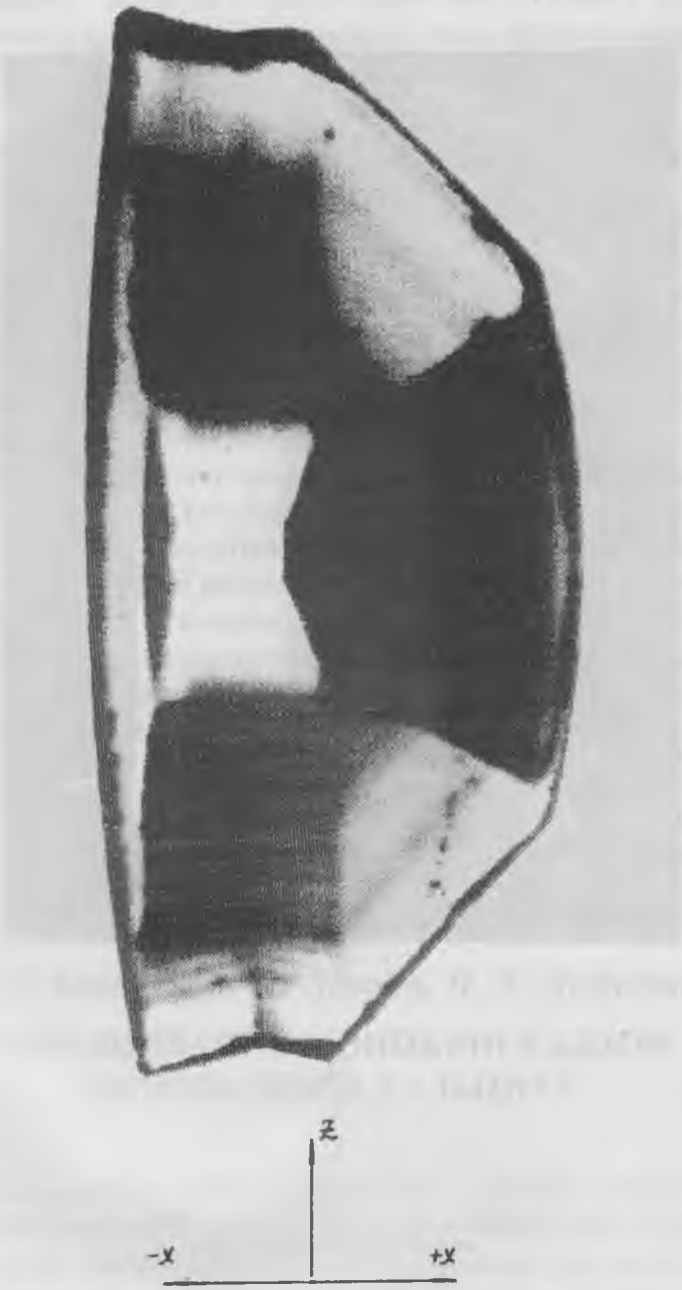


Рис. 3. Распределение структурной примеси Al в СКП, выращенном при P = 80—100 МПа, увел. 6.

стве примера можно сослаться на рис. 4, где изображена отожженная пластина из стержневого кристалла, ориентированная параллельно плоскости ZX. В секторе <–X> отчетливо прослеживается изменение концентрации неструктурной примеси на протяжении кристаллизационного цикла, идентичное характеру изменения скорости роста. Аналогичные картины характерны и для особенностей в распределении примесного

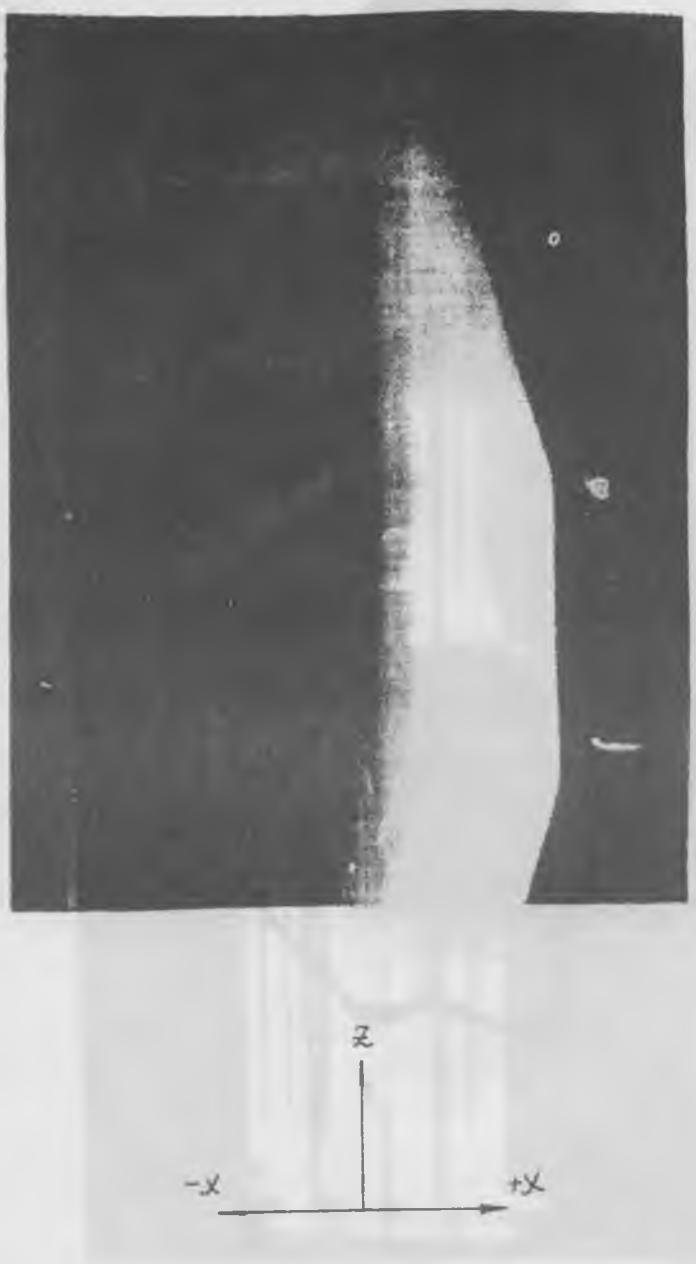


Рис. 4. Распределение неструктурной примеси в объёме СКП, выявленное высокотемпературным отжигом, увел. 17.

Al. В целом можно констатировать, что кристаллы, выращенные во ВНИИСИМС, по однородности распределения примесей превосходят зарубежные аналоги. Распределение структурной и неструктурной примеси в объеме кристаллов исследовалось методами гамма– и термодекорирования на полированных образцах Y– среза толщиной 3—10 мм. Интегральная доза гамма–облучения равнялась $5 \cdot 10^6$ Р. Высокотемпера-

турный отжиг не выявил неструктурную примесь в пирамидах роста <C>, <S>, <+X>. Молочно–белая окраска, связанная с присутствием неструктурной примеси, наблюдается в объеме пирамиды <–X> лишь на начальном этапе формирования кристаллов.

При искажении плоского фронта роста Z–грани (рис. 3) при малых относительных скоростях роста (X/Z = 0.30) происходит интенсивный захват структурного Al в Z–секторе, образованном уже не плоскостью (0001), а гранями положительной и отрицательной дипирамид. При этом выявляются серии контрастных зональных неоднородностей преимущественно в Z–секторах, в то время как в пирамидах <+X> и <+S> нет столь значительных градиентов интенсивности в распределении окраски.

Распределение дислокаций в объеме пирамиды <C>, по данным рентгеновской топографии, неравномерное: разброс плотности дислокаций от периферийных участков до участков, расположенных под Z–гранями затравки, достигает от 10 до 200 шт./см^2. В пирамиде <C> ростовые дислокации в основном наследуются из затравки, в некоторых случаях берут начало от поверхности. Отдельные пучки дислокаций возникают при зарастании твердых включений вследствие некогерентного срастания тангенциальных фронтов роста. Плотность каналов травления в бифториде аммония равна соответственно 150 шт./см^2. Экспериментально было показано, что для уменьшения плотности дислокаций целесообразно использовать для затравок XY– кристаллы.

В результате проведенных экспериментально–технологических исследований разработан и проходит стадии промышленного освоения техпроцесс выращивания Y–стержневых кристаллов пьезокварца, соответствующих требованиям потребителей на внутреннем и зарубежных рынках.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. Л. Бородин, В. И. Лютин, И. В. Нефедова

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИТА

Монокристаллы исландского шпата (прозрачного кальцита, $CaCO_3$) благодаря уникальным физическим свойствам: высокому двулучепреломлению, прозрачности в широкой области спектра, устойчивости в условиях повышенной влажности и температуры — являются прекрасным материалом для изготовления поляризационных призм, лучеразводящих элементов, лазерных затворов и других деталей оптических систем.

Этот минерал хрупок, при резких перепадах температуры растрескивается, поэтому добыча и обработка кристаллов — очень сложная процедура, что и определяет его высокую стоимость. Кроме того, все природные кристаллы имеют различные дефекты (окраску, включения, трещины), что затрудняет их использование в оптике. Именно поэтому проблема искусственного получения больших партий кристаллов с идентичными свойствами имеет такое большое практическое значение.

Из литературы известно о выращивании оптического кальцита раствор–расплавным методом [6], однако наиболее эффективен метод гидротермального синтеза. Этим методом кальцит получали в СССР — Икорникова Н. Ю. [1], в США — Кинлох Д. Р. и др. [8], во Франции — Жене Ф. и др. [7], в Японии — Хирано Синьити и др. [5], но

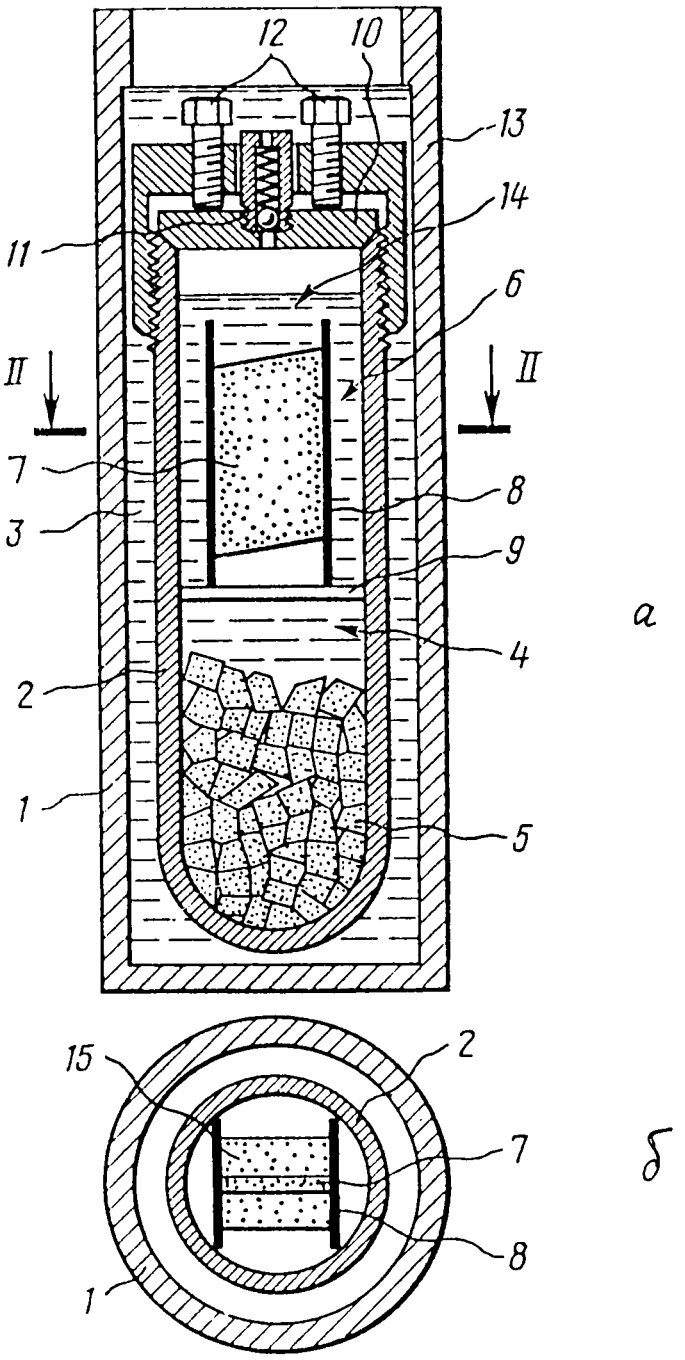


Рис. 1. Общий вид установки для выращивания монокристаллов оптического кальцита (*а*), сечение вдоль II—II установки (*б*).

1 — автоклав, 2 — сосуд-вкладыш, 3 — вода, 4 — зона растворения, 5 — шихта, 6 — зона роста, 7 — затравочная пластина, 8 — экраны-кристаллодержатели, 9 — диафрагма, 10 — крышка, 11 — клапан, 12 — болты, 13 — автоклав, 14 — раствор галогенида аммония, 15 — наросший слой.

разработать технологию и произвести в промышленных масштабах кристаллы удалось только во ВНИИСИМС.

В процессе создания технологии синтеза оптического кальцита потребовалось решить следующие основные задачи:

1) разработать надежную аппаратуру и методику гидротермального синтеза кальцита в агрессивных по отношению к стальным автоклавам растворителях;

2) изучить морфологию и кинетику роста кристаллов;

3) исследовать реальную структуру и оптические свойства кальцита.

Аппаратура и методика

Поскольку для выращивания кальцита применяются высокоагрессивные растворители (водные растворы NH_4Cl и NH_4Br), необходима защита внутренней поверхности автоклавов от коррозии. В первых экспериментах для этих целей применялись платина и фторопласт, однако создать автоклавное оборудование для промышленного производства на основе этих материалов не удалось как из–за низких прочностных свойств, так и из–за высокой стоимости платины.

Проведенные в условиях синтеза исследования коррозионной устойчивости различных материалов позволили выбрать в качестве конструкционного материала титановый сплав, из которого были изготовлены вкладыши плавающего типа различной емкости (от 0.5 до 500 л, рис. 1).

В растворах галогенидов аммония кальцит имеет положительный коэффициент растворимости, поэтому при его выращивании применен метод температурного перепада. Шихта в виде обломков природного исландского шпата или синтетического кальцита, остающихся после разделки кристаллов, помещалась в нижней части рабочего объема вкладыша (зоне растворения), а затравочные пластины располагались в верхней (зоне кристаллизации). Зоны растворения и кристаллизации разделялись диафрагмой, что позволяло обеспечивать в них однородность тепловых полей, при этом температура в нижней части автоклава была на 2—10°С выше, в результате чего поддерживалась тепловая конвекция во вкладыше.

Затравки изготавливались преимущественно из природных кристаллов исландского шпата, но в некоторых специальных опытах использовался и синтетический кальцит. Ориентация затравок контролировалась рентгениометром.

Исследования по кристаллизации кальцита проводились в интервале температур 240—340°С, давлений — 20—100 МПа, длительности опытов — от 20 до 250 суток.

Морфология и кинетика

В настоящее время оптический кальцит в промышленных условиях выращивается на затравках, вырезанных параллельно спайному ромбоэдру [3]. На кристаллах кальцита, выросших в растворе хлористого аммония, присутствуют грани спайного $(10\bar{1}1)$ и острого $(02\bar{2}1)$ ромбоэдров, которые образуют визуально однородные пирамиды нарастания (рис. 2). На затравках других ориентаций возникает многоглавый рост, а также образуются коробчатые формы (рис. 3). При использовании в качестве растворителя бромистого аммония на кристаллах кроме ромбоэдрических граней присутствуют грани гексагональной призмы $(11\bar{2}0)$.

Значения скоростей роста граней, образующих визуально однородные пирамиды нарастания, в зависимости от условий синтеза изменяются в следующих пределах:

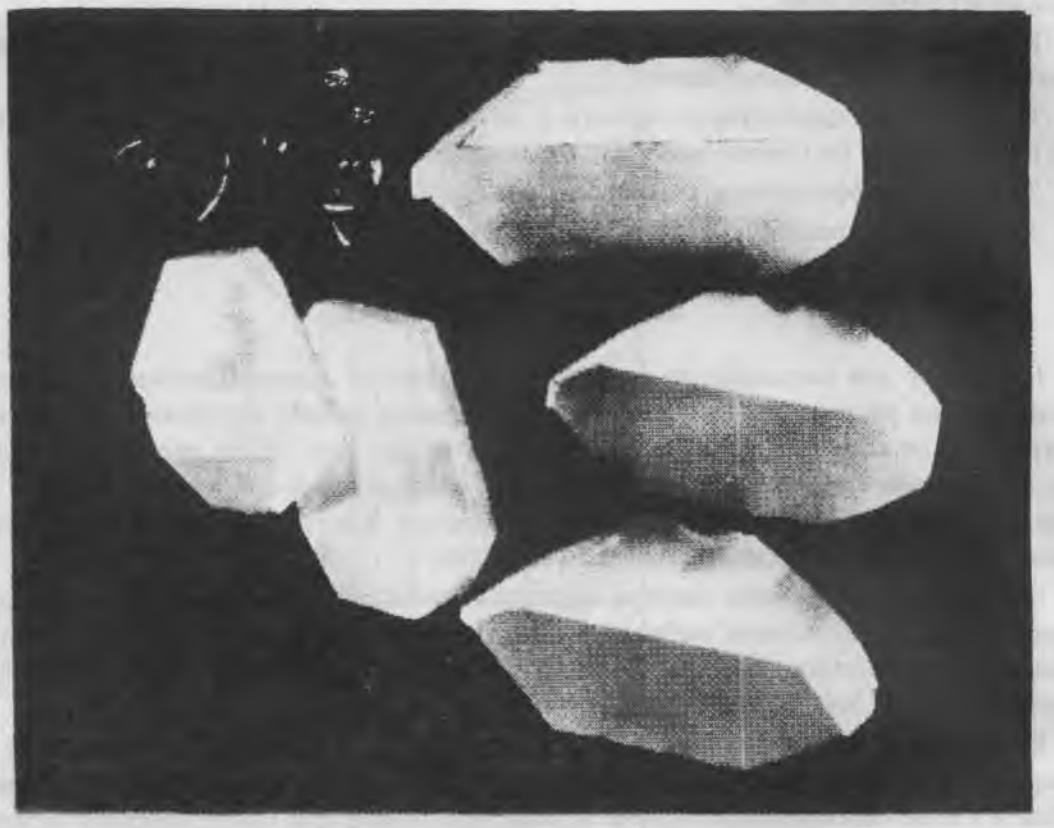


Рис. 2. Кондиционные кристаллы синтетического кальцита.

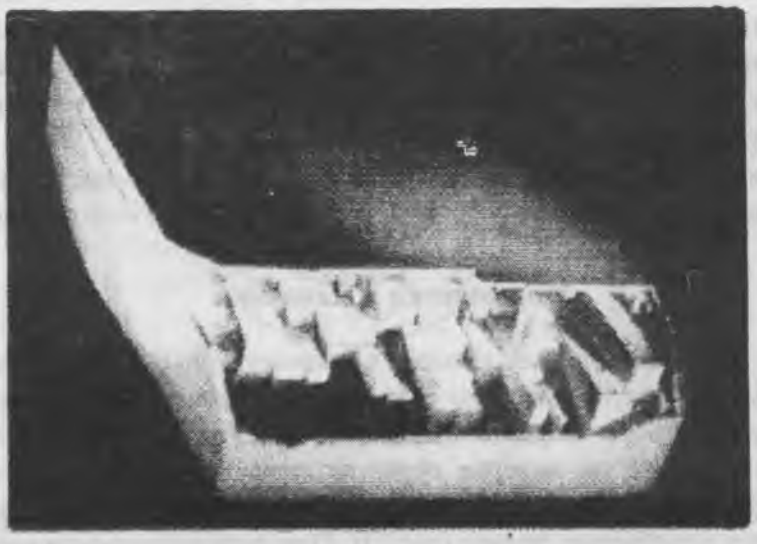


Рис. 3. Коробчатые формы синтетического кальцита, × 1.5.

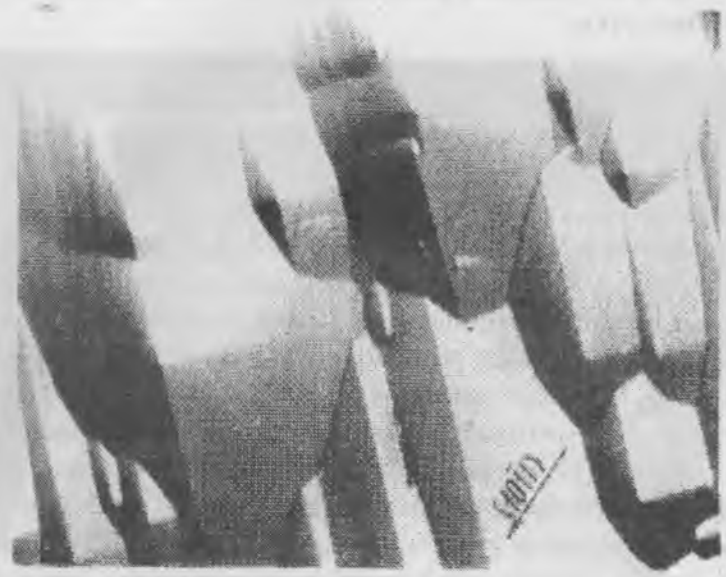


Рис. 4. Вициальный рельеф грани (10$\bar{1}$1), × 25.

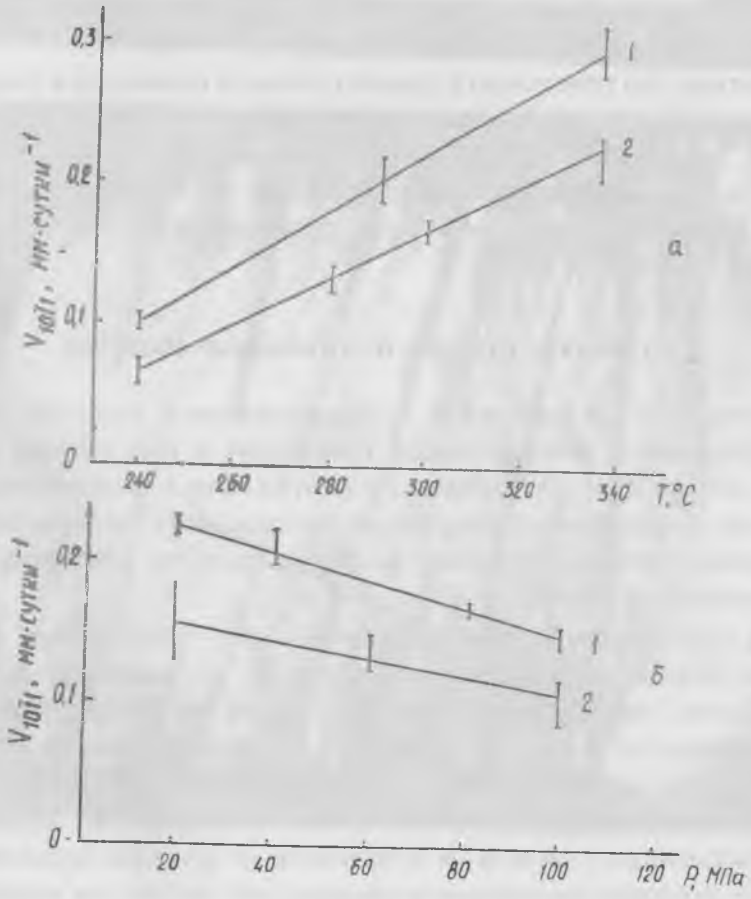


Рис. 5. Зависимость скорости роста грани (10$\bar{1}$1) от температуры (*а*) и давления (*б*) в растворах NH_4Cl (1) и NH_4Br (2).

призмы — от 0.01 до 0.25; спайного ромбоэдра — от 0.02 до 0.20; острого ромбоэдра — от 0.01 до 0.05 мм/сутки.

Грани острого ромбоэдра имеют зеркальную поверхность и являются гранями торможения. Поверхность спайного ромбоэдра покрыта вициналями в виде округлых холмиков или тетрагональных пирамид (рис. 4), на склонах которых наблюдаются слои роста.

Исходя из данных по растворимости кальцита в растворах хлористого и бромистого аммония, следовало ожидать экспоненциальной зависимости скорости роста кристаллов от температуры. В действительности эти зависимости линейны, что, по–видимому, связано с усилением спонтанного зародышеобразования при повышении температуры синтеза, которое и снижает скорость роста кальцита на затравках (рис. 5).

Экспериментальное изучение зависимости растворимости от давления показало, что при его увеличении уменьшается температурный коэффициент растворимости. Как следствие, скорость роста кальцита в изученном интервале термобарических параметров связана с коэффициентом заполнения обратной зависимостью.

Большое внимание, особенно в последнее время, уделяется созданию методики выращивания оптического кальцита на затравках, параллельных призме и пинакоиду, поскольку при изготовлении оптических призм современных конструкций из спайных ромбоэдров большое количество дорогостоящего сырья идет в отходы. В случае выращивания призматических и пинакоидальных кристаллов конфигурация моноблоков обеспечивает наиболее экономичную разделку кристаллосырья.

Следует отметить, что поверхности граней призмы и пинакоида в большей степени, чем поверхность спайного ромбоэдра, подвержена влиянию условий кристаллизации. Например, при увеличении пересыщения и длительности периода роста на гранях призмы возрастает крутизна вициналных холмиков (рис. 6). Кроме того, эти кристаллы более склонны к двойникованию и потере морфологической устойчивости в заключительной стадии роста.

Реальная структура и оптические свойства

Реальная структура (секториальное и дислокационное строение) синтетических кристаллов исследовалась избирательным травлением и при помощи рентгеновской топографии по методу Ланга. Установлено, что травление и рентгеновская топография дают однозначное представление о характере распределения дислокаций (рис. 7). Все дислокации преимущественно образуются в процессе роста, плотность их в кристаллах кальцита невысока и меняется от 10 до 10^4 $см^{-2}$.

В пирамидах роста спайного ромбоэдра дислокации прямолинейны и нормальны к растущей грани (отклонение не превышает 10—15°) и в основном относятся к краевому типу. Области, прилегающие к границам пирамид роста спайного ромбоэдра, практически свободны от дислокаций (рис. 8). Это связано с тем, что количество дислокаций, образованных в наросшем слое, мало по сравнению с возникшими на границе затравка—наросший слой и унаследованными от затравки. Скорости роста бездислокационных участков не отличаются от других в пределах одной пирамиды роста, т. е. ростовые дислокации в кальците, так же как и в кварце, не оказывают влияния на скорость роста быстрорастущих граней.

На границах пирамид роста не происходит зарождения дислокаций, кроме случая образования "четковидных" пирамид роста граней призмы. Образование дислокаций в кристаллах, для выращивания которых использовались затравки синтетического без-

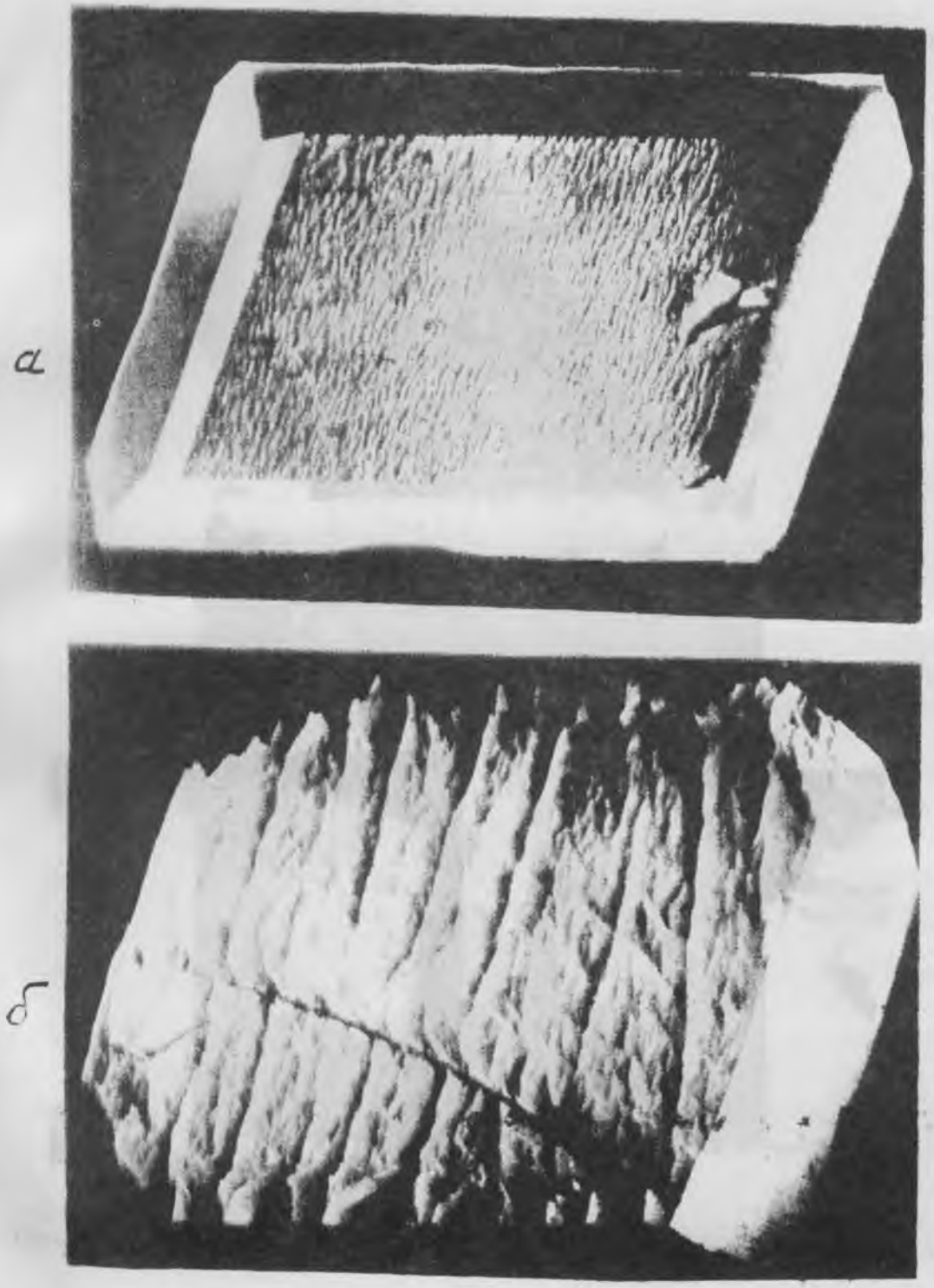


Рис. 6. Рельеф поверхности граней $(11\bar{2}0)$, выросших в идентичных условиях в течение 20 суток (*а*) и 110 суток (*б*), × 2.

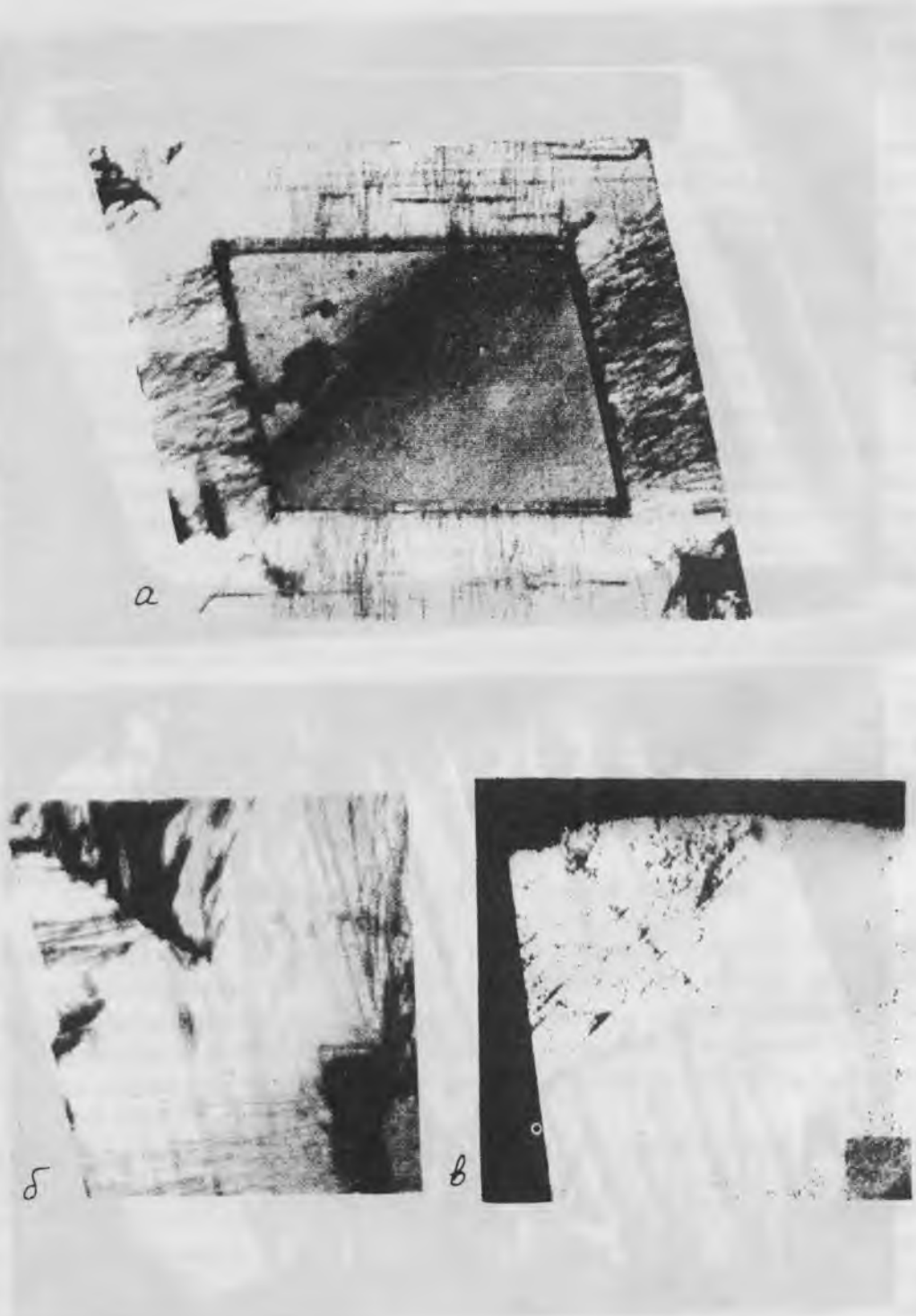


Рис. 7. Рентгенограмма (*а, б*) и поверхность травления спайного скола (*в*) кристалла кальцита; общий вид (*а*), × 4; левый верхний участок кристалла (*б, в*), × 10.

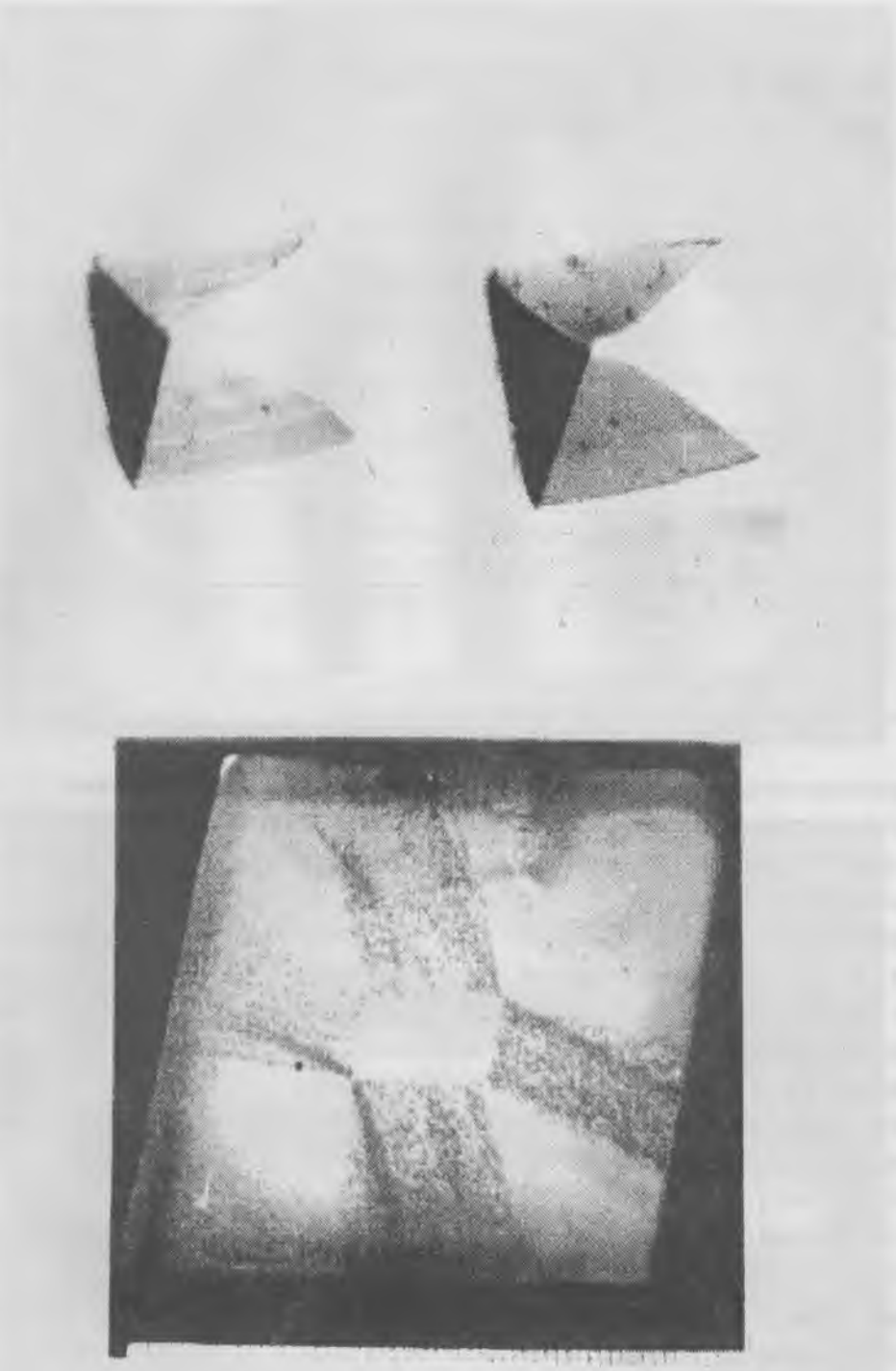


Рис. 8. Картина травления плоскости спайности синтетического кальцита.

дислокационного кальцита, аналогично описанным выше, когда рост проводился на природных кристаллах. Так как основное количество дислокаций возникает на границе затравка—наросший слой, наиболее вероятными причинами этого являются некогерентное срастание тонких слоев двумерных зародышей, либо обрастание твердых включений.

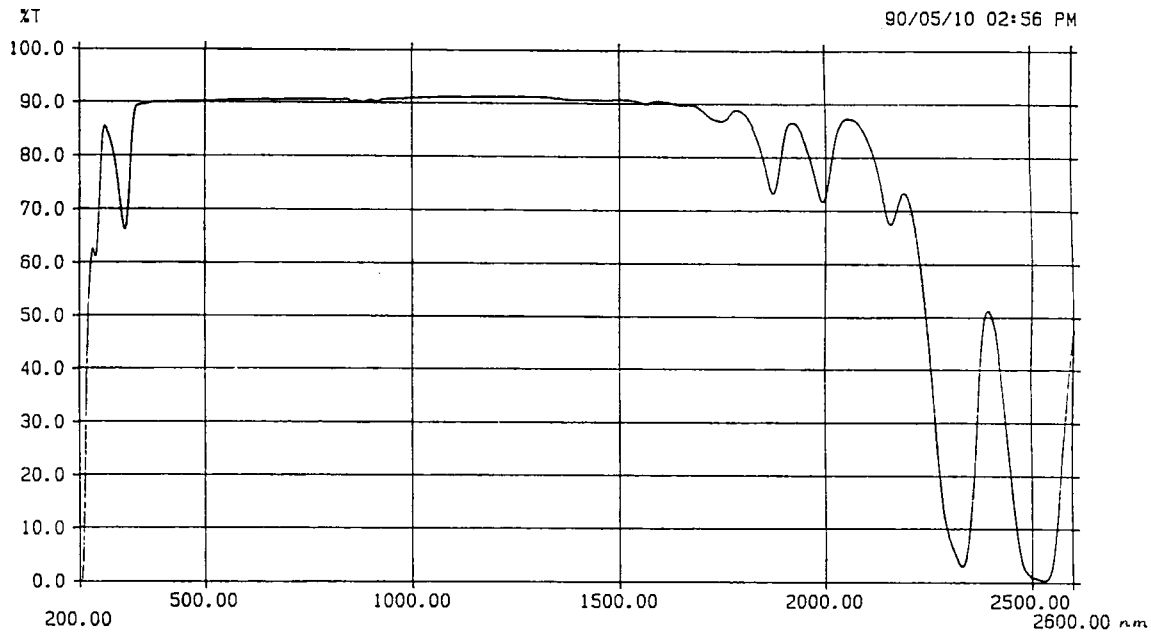


Рис. 9. Спектр пропускания синтетического кальцита.

Обработка поверхности затравок (шлифовка, полировка, травление) не влияет на характер ростовых дислокаций, поскольку растворение затравок в автоклаве при вводе в режим от 0.3 до 1 мм на сторону достаточно для удаления нарушенного поверхностного слоя.

Синтетический кальцит бесцветен. Его типичные спектры пропускания (рис. 9) в общих чертах подобны спектрам наиболее прозрачных кристаллов исландского шпата, однако синтетические кристаллы более прозрачны в ультрафиолетовой области спектра, хотя там выделяются два небольших пика поглощения — 240 и 310 нм, приписываемые электронным центрам карбонат–иона.

Значения показателей преломления N_o и N_e синтетического кальцита близки к значениям исландского шпата, но данные свойства у синтетических кристаллов более стабильны, чем у природных.

У кристаллов, выращенных параллельно граням призмы, искажения волнового фронта в направлении, перпендикулярном слоям, ничтожно малы, а неоднородности по показателю преломления составляют в заготовке толщиной 7 мм не более 3×10^{-6}, что хорошо видно из прямых линий интерферограмм в "*o*" и "*e*"–лучах (рис. 10).

Изучение спектров фотолюминесценции выращенных кристаллов кальцита показало наличие в них полос излучения с максимумами 345, 370, 630 нм, отмечаемых в спектрах природного исландского шпата [2, 4]. Было установлено, что красное излучение обусловлено ионами Mn^{2+}, изоморфно замещающими Ca^{2+}. Изучение образцов из центральной и периферийной частей кристаллов показало, что интенсивность люминесценции в области 345 нм не зависит от их положения, напротив, интенсивности люминесценции в красной области спектра в центре и в периферийной части наросшего слоя существенно отличаются. Очевидно, это связано с различным распределением в наросшем слое ионов Mn^{2+}, источником которых является шихта.

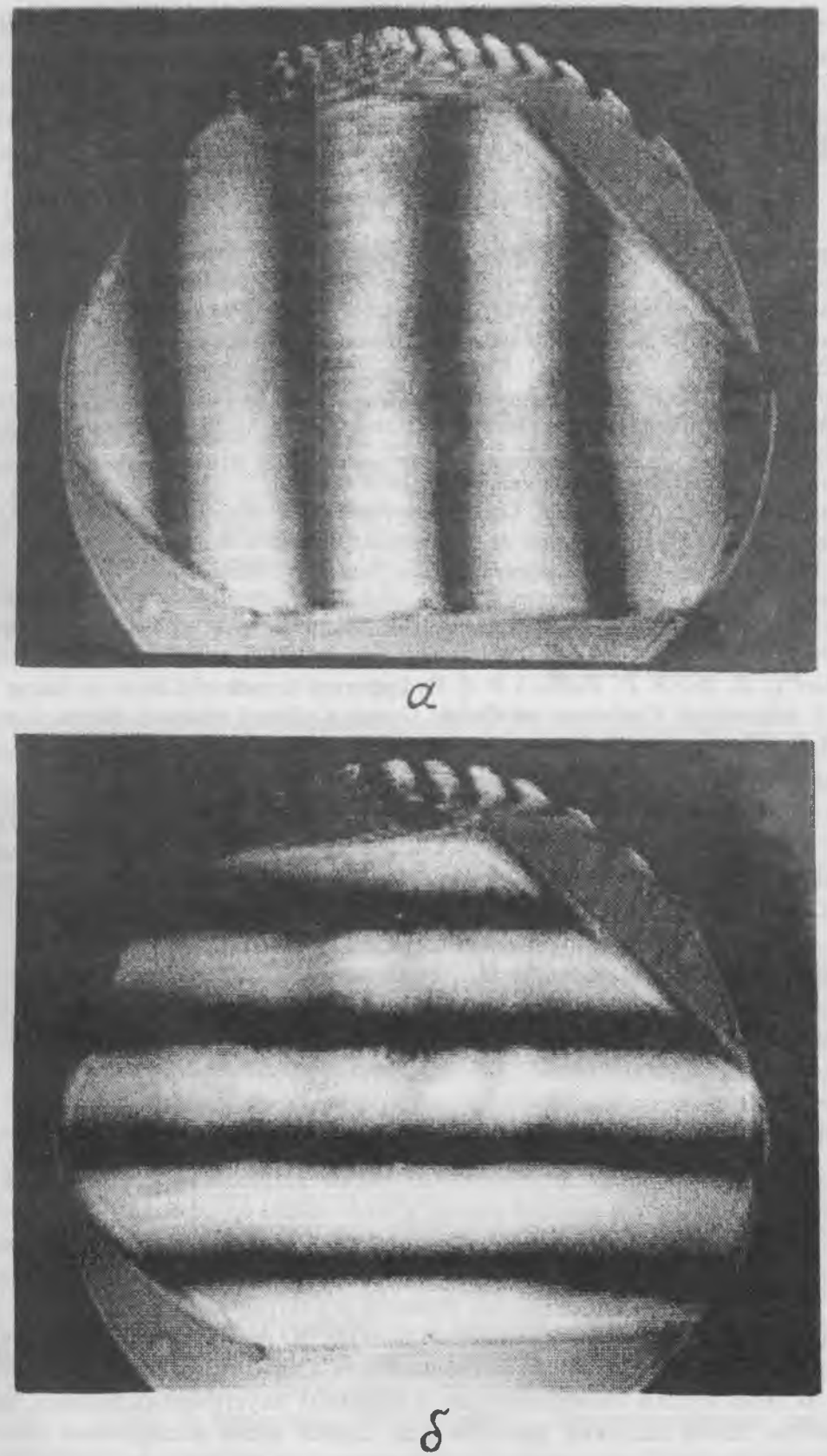


Рис. 10. Интерферограмма волнового фронта пластинки синтетического кальцита в "*е*"–луче (*а*), "*о*"–луче (*б*).

Синтетические кристаллы оптического кальцита, выращенные во ВНИИСИМС, применялись при изготовлении поляризационных призм для ртутных газовых анализаторов, в оптических устройствах лазеров, в качестве элементов интерференционно–поляризационных фильтров для астрономических приборов и в других оптических устройствах и получили высокую оценку потребителей.

Список литературы

1. *Икорникова Н. Ю.* Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М.: Наука, 1986.
2. *Касьяненко Е. В., Матвеева О. П., Сухаржевский С. М., Шевцов С. Г.* Особенности механизма возбуждения фотолюминесценции марганца в исландском шпате // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52, № 1. С. 40.
3. *Лютин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В. Е.* Выращивание монокристаллов оптического кальцита в гидротермальных условиях // VI Международная конференция по росту кристаллов. М., 1980. Т. 4.
4. *Таращан А. И.* Люминесценция минералов. 1978. С. 188.
5. *Синьити Х., Акира Т., Хироси К.* Способ изготовления монокристалла карбоната кальция.
6. *Brissot J. J.* Procidi de fabrication de monocristaux optificiels de calcite // Pat. USA № 3, 663, 180 assignor to U. S. Philips Corporation. New York, № 4, filed Oct. 22, 1970.
7. *Gener F., Bracard M. C., Lemaitre R., Aumont R.* Recristallisation hydrothermale de la calcite dans des solutions d'halogenures d'ammonium // High Temp. High Pressures. 1974. № 6. P. 657.
8. *Kinloch D. R., Belt R. F., Puttbach R. C.* Hydrothermal Growth of Calcite in Large Autoclaves // International Conference on Crystal Growth Collected Abstracts March. Tokio, Japan, 1974. P. 689.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. И. Лютин, А. И. Мотчаный, П. П. Шванский

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА

1. Состояние проблемы

В последние годы среди перспективных пьезоэлектриков особое внимание привлекают к себе структурные аналоги кварца и в том числе ортофосфат алюминия (берлинит). Объясняется это близостью кристаллических структур и физических свойств с кварцем. Более высокое, чем у кварца, значение коэффициента электромеханической связи, прозрачность в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра, устойчивость к воздействию повышенной влажности, температуры и давления, делают берлинит ценным материалом для использования в качестве рабочего элемента в приборах на ПАВ и ОАВ (поверхностных и объемных акустических волнах), таких как резонаторы, линии задержки, фильтры и др. Долгое время исследования свойств берлинита сдерживались ограниченной распространенностью его в природе и трудностями в получении достаточно крупных синтетических монокристаллов $AlPO_4$, свободных от дефектов.

Первые находки природных кристаллов берлинита были сделаны на железорудном месторождении Вестано (Швеция) в 1868 году [6]. Минерал был описан с приведением формулы $2Al_2O_3 \times 2P_2O_5 \times H_2O$ или $AlPO_4 \times \frac{1}{4} H_2O$. Минералогические образования были представлены сплошными стекловатыми, радиально-волокнистыми массами от светло-серого до бледно-розового цвета. Соответствие синтетического соединения $AlPO_4$ природному минералу берлиниту было подтверждено рентгенографическими исследованиями [21].

Твердость берлинита — 6.5, удельный вес — 2.64 г/см^3, спайности нет, излом — раковистый. Химический состав практически не отличается от теоретического (Al — 22.1%, P — 25.4%, O — 52.5%). В 1935 году была расшифрована кристаллическая структура берлинита [13], что позволило установить ее подобие структуре тригонального кварца (α–SiO_2). Берлинит, как и кварц, относится к тригонально-трапециэдрическому классу. Пространственная группа симметрии — $P3_121$. Изоструктурность $AlPO_4$ и SiO_2 обусловлена, по-видимому, близостью ионных радиусов алюминия, фосфора и кремния. При этом сохраняется суммарный заряд (Al^{3+}, P^{5+} и $2Si^{4+}$). Элементарная ячейка $AlPO_4$ (a = 4.93 Å, $c = 2 \times 5.47$ Å) подобна ячейке кварца с удвоенной осью <c>.

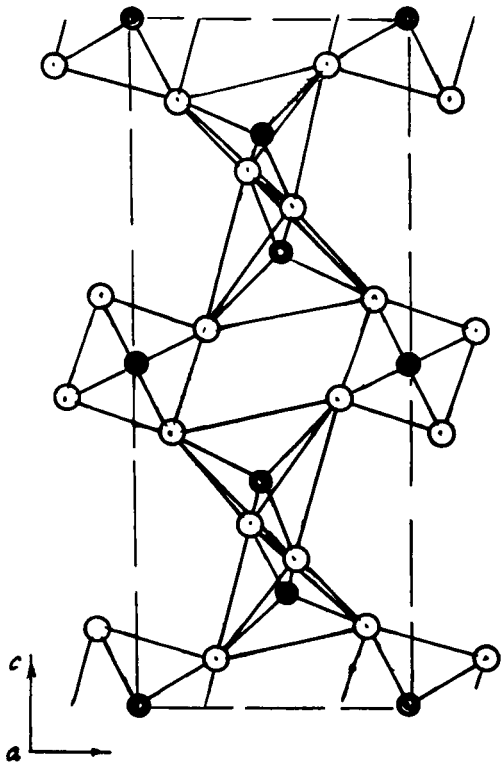


Рис. 1. Проекция структуры берлинита на плоскость, перпендикулярную оси a.

Структуру берлинита можно рассматривать как кварцевую, в которой Si-тетраэдры заменены Al- и P-тетраэдрами [22]. Проекция структуры берлинита на плоскость, перпендиклярную оси <a>, приведена на рис. 1. Beck W. R. [5] и Winkhaus B. [25] доказали существование всех изоструктурных модификаций $AlPO_4$ и SiO_2. Были найдены не только аналоги кварца, тридимита и кристобалита, но и α, β-модификации этих форм. При температуре 584°C α-$AlPO_4$ превращается в β-$AlPO_4$, изотипичную β-SiO_2. Характерно, что температура фазовых переходов берлинита несколько ниже, чем у SiO_2. Вызвано это более слабыми анионно-катионными связями у берлинита.

Изоструктурность берлинита и кварца объясняет совпадение внешней морфологии α-$AlPO_4$ и α-SiO_2. Наиболее распространенными простыми формами на кристаллах берлинита, выращенных в гидротермальных условиях, являются грани положительного $(10\bar{1}1)$ и отрицательного $(01\bar{1}1)$ ромбоэдров, в меньшей степени — грани тригональных призм $(10\bar{1}0)$ и $(01\bar{1}0)$. Реже встречаются грани тупого ромбоэдра $(10\bar{1}2)$, тригональной дипирамиды $(11\bar{2}1)$, положительного трапецоэдра $(51\bar{6}1)$, ромбоэдров $(10\bar{1}3)$, $(12\bar{3}1)$, $(30\bar{3}1)$, $(50\bar{5}2)$ и пинакоида (0001). Габитус идеализированного кристалла представлен на рис. 2.

2. Гидротермальное выращивание берлинита. Литературный обзор

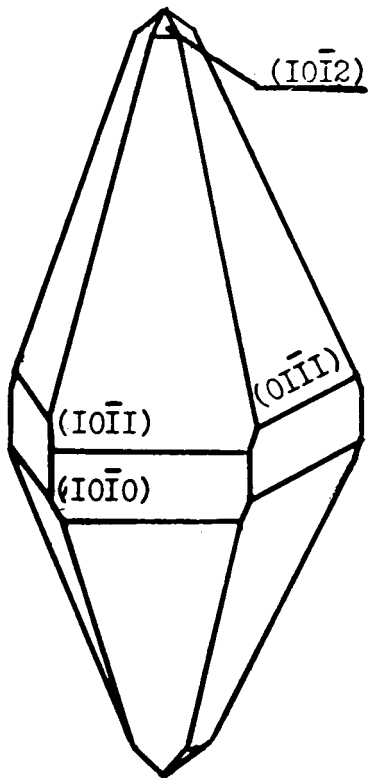


Рис. 2. Габитус идеализированного кристалла $AlPO_4$.

По аналогии с кварцем практически единственным методом получения крупных кристаллов берлинита из–за низкой температурной стабильности является гидротермальный. Отсутствие природного затравочного и шихтового материала, высокая агрессивность применяемых гидротермальных растворов, смена температурного коэффициента в области 370—450°С с отрицательного на положительный являются основными трудностями при выращивании.

Все известные способы получения берлинита можно разделить на три модификации:

1) кристаллизация из насыщенных растворов при постоянном подъеме температуры;

2) перекристаллизация в области обратной (ретроградной) растворимости;

3) перекристаллизация в области прямой растворимости.

Первое упоминание о синтезировании ортофосфата алюминия было сделано в 1884 году [23]. В 1935 году были получены спонтанные кристаллы $AlPO_4$ [13]. Использовались концентрированные растворы алюмината натрия и ортофосфорной кислоты. Синтез проводился при температуре 250°С. В начале 50–х годов опубликованы результаты [12] цикла работ по выращиванию берлинита в растворах ортофосфорной кислоты. Были найдены концентрации растворителя и температурные режимы роста $AlPO_4$ на затравку в условиях постоянного температурного градиента. Кристаллизация проводилась при температуре 300—315°С и давлении паров 84—100 атм. Полученные кристаллы разращивались методом температурного перепада при температуре около 350°С и давлении примерно 200 атм. Таким путем были получены хорошо сформированные кристаллы длиной до 30 и толщиной 8 мм.

В 1954 году Stanley [24] были выращены кристаллы берлинита в гидротермальных условиях методом подъема температуры. Для выращивания применялись насыщенные растворы алюмината натрия в ортофосфорной кислоте (6.1М H_3PO_4). Был определен интервал стабильности $AlPO_4$ в пределах от 132 до 315°С (ниже 132°С образуются гидраты). Через каждые двое суток рост прерывался для пополнения раствора. Весь период роста длился 50 суток. Был получен кристалл весом 80 г.

Позднее были описаны [7, 9—11, 14—18] разнообразные по техническим приемам способы гидротермального получения берлинита при обратном температурном перепаде. Эти работы позволили уточнить фазовые равновесия и растворимость $AlPO_4$ в кислых средах. Авторами [17] были изучены P–V–T зависимости водных растворов H_3PO_4, а также установлено, что при температуре 150—500°С температурный коэффициент растворимости берлинита в этих растворах при постоянном коэффициенте

заполнения $\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_{\%f}$ отрицателен. Давление в исследуемых системах при температурах 150—500°C было существенно ниже, чем для чистой воды (рис. 3). На рис. 4 приведены экспериментальные P–V–T зависимости для 7.58 M H_3PO_4.

Несколько иные результаты по растворимости приведены в работе [19]. При хорошем совпадении данных в области температур до 350°C отмечается смена знака температурного коэффициента растворимости при 350—370°C. Авторы работы [20], подтвердившие эти данные, считают седловидный вид кривой растворимости наложением двух кривых (рис. 5). Кривая *I* — это результат разложения легкорастворимых гидрокомплексов, находящихся в растворе. Она асимптотически сближается с осью температуры по мере повышения T. Кривая *II* отражает совместное плавление берлинита и ортофосфорной кислоты. Способ выращивания берлинита, разработанный Штернбергом, в высокотемпературной области позволяет получать кристаллы с низким содержанием аквакомплексов. К недостаткам способа следует отнести появление ростовых двойников и усложнение аппаратуры синтеза.

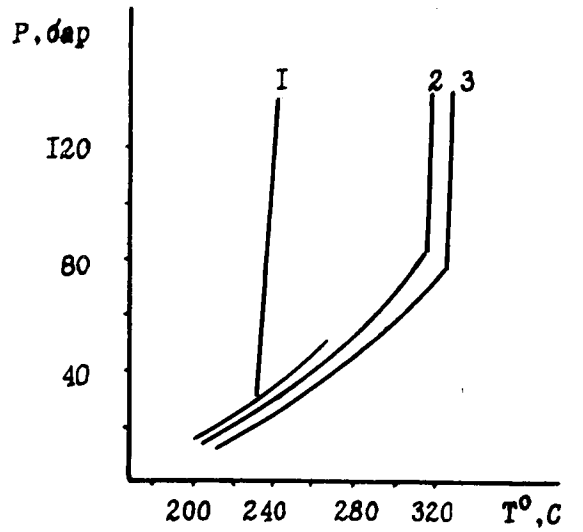


Рис. 3. Зависимость давления от температуры при постоянном коэффициенте заполнения (f = 0.82) для систем H_2O (*1*), 7.58 M H_3PO_4 (*2*), 7.58 M H_3PO_4 + $AlPO_4$(*3*).

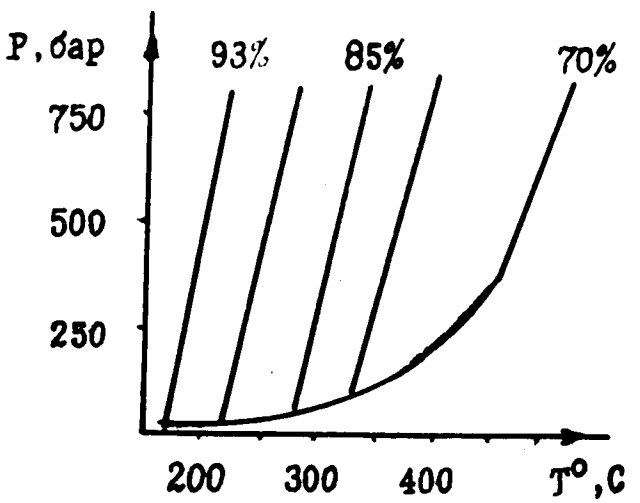


Рис. 4. Зависимость давления от температуры при разных коэффициентах заполнения (f = 0.7—0.93) для 7.58 M H_3PO_4 + $AlPO_4$.

В последние годы велся интенсивный поиск новых растворителей для выращивания $AlPO_4$. Kolb и др. [16] изучали растворимость берлинита в HCl, CH_3COOH, NaCl, NH_4F, NaOH. Burrapp и др. [8] провели исследования по растворимости $AlPO_4$ в таких растворителях как NH_4Cl, HCOOH, NaF и KF.

Наиболее обнадеживающие результаты по получению "сухих" монокристаллов берлинита приведены в [2]. В качестве растворителя успешно использовалась H_2SO_4 концентрацией 6 M и 9 M. Рентгеновская топография показала, что качество кристаллов сравнимо с лучшими образцами синтетического кварца.

3. Экспериментальные исследования по выращиванию берлинита

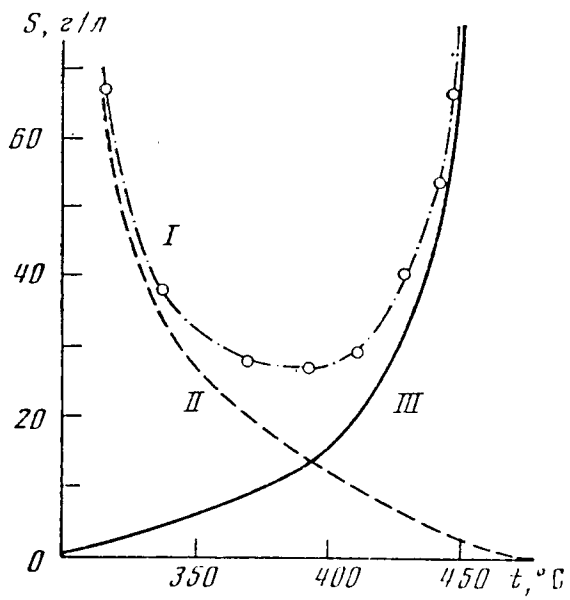


Рис. 5. Седловидная кривая растворимости берлинита в H_3PO_4.

Опыты по синтезу ортофосфата алюминия во ВНИИСИМС были начаты в 1979 году. Поскольку процесс осуществлялся из высокоагрессивных растворов, эксперименты проводились в автоклавах, оснащенных коррозионнозащитными контактными вкладышами [1]. Большая часть опытов по изучению P–V–T зависимостей и синтезу берлинита проводилась во фторопластовых вкладышах емкостью 0.3—1.0 л (рис. 6). Автоклавы уплотнялись при помощи нажимных болтов по медному кольцу. Герметично закрытые автоклавы помещали в трех– и пятикамерные электропечи. Нагрев автоклавов осуществлялся двумя независимыми нагревателями, обеспечивающими необходимый температурный градиент для перекристаллизации и синтеза. Контроль температуры в автоклаве осуществлялся хромель–копелевыми термопарами, спаи которых помещали в каналы в донной части и крышке автоклавов. Погрешность регулирования составляла ±3°С, по температурному перепаду ±2°С.

Исследования зависимостей между температурой, давлением, плотностью и составом раствора проводились методом постоянного объема в диапазоне концентраций 4.0—8.6М H_3PO_4, температурном интервале 100—300°С и давлении до 30 МПа. Коэффициент заполнения автоклавов варьировали от 0.8 до 0.95. Полученные P–V–T диаграммы (рис. 7) хорошо согласуются с приведенными в [17]. Была проведена серия опытов по изучению растворимости берлинита в растворах ортофосфорной кислоты с концентрацией 4.0—8.7 М в диапазоне температур 150—300°С и коэффициентом заполнения автоклава 0.9. Выдержки автоклавов в изотермических условиях в течение трех суток было достаточно для установления термодинамического равновесия в системе $H_3PO_4 + H_2O + AlPO_4$, после чего автоклав извлекался из печи и охлаждался в течение 10—15 минут до комнатной температуры. Растворимость берлинита определялась по потере веса шихты. Установлено, что для всего рассматриваемого интервала концентраций и температур характерна ретроградная зависимость растворимости берлинита от температуры (рис. 8).

Полученные данные позволили целенаправленно вести исследования по синтезу и перекристаллизации берлинита. Прежде всего была решена задача получения спонтанных кристаллов, пригодных для использования в качестве затравок. Размеры их должны быть не менее 4—6 мм, поскольку более мелкие кристаллы трудно сохранить в опытах по из разращиванию. При этом использовалась методика, предложенная в [24]. Лучшие результаты были достигнуты при использовании раствора 8.68 М H_3PO_4, насыщенной $AlPO_4 \times 3H_2O$ (1.1 М/л) при коэффициенте заполнения 0.9. Около 40%

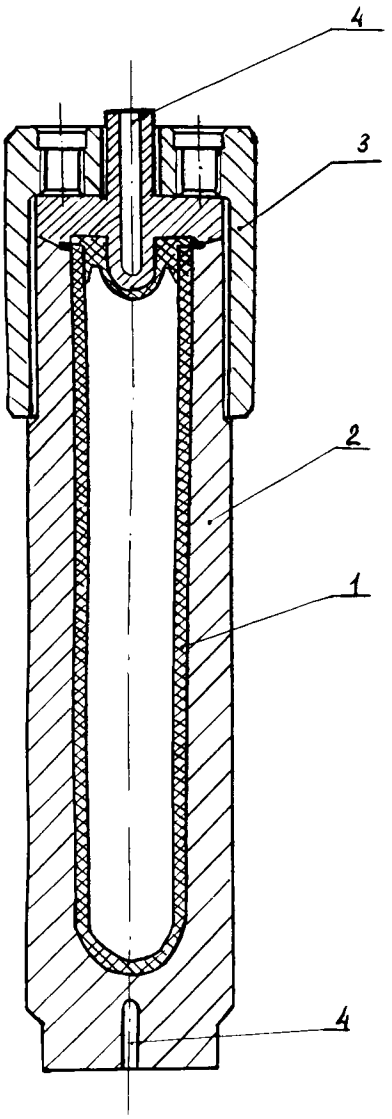


Рис. 6. Автоклав с тефлоновым вкладышем:
1 — вкладыш, *2* — корпус, *3* — крышка, *4* — каналы для термопар.

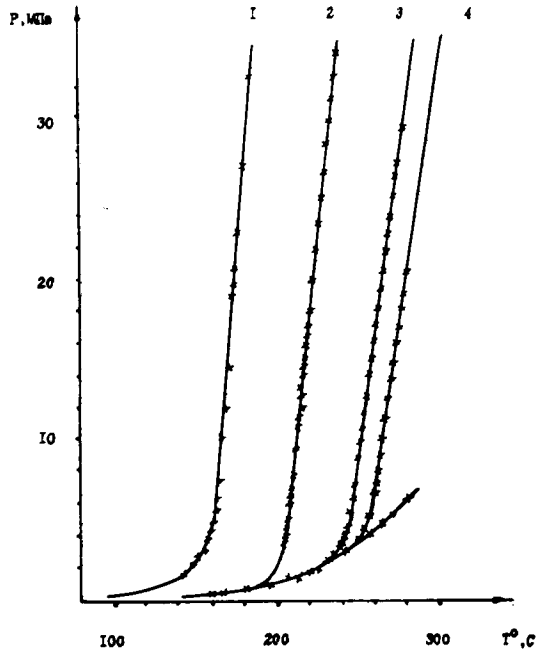


Рис. 7. Экспериментальная P–V–T диаграмма водных растворов H_3PO_4:
1 — 4.0 М; *2, 3, 4* — 8.7 М.

синтезированных кристаллов имели размеры более 2 мм. Некоторые из них достигали 4—8 мм и применялись в последующих опытах в качестве затравок.

Методом последовательного разращивания в серии из 9—12 опытов были получены кристаллы берлинита весом около 100 г, размером по оси <*c*> 80—90 мм. Сформированы они медленно растущими гранями положительного $(10\bar{1}1)$ и отрицательного $(01\bar{1}1)$ ромбоэдров и гранями призмы $(10\bar{1}0)$. Средние скорости роста для ромбоэдров — 0.01—0.11, а для призмы — 0.3 мм/сутки. Установлено, что вырастить бездефектные кристаллы подобным методом невозможно. Например, на пластинках, вырезанных перпендикулярно оси <*c*>, отчетливо видны зоны микроскопических включений в виде концентрических шестиугольников, вызванных перерывами в процессе роста. Тем не менее таким путем были получены затравки, которые позволили провести исследования по перекристаллизации берлинита. Именно этод метод позволяет существенно снизить количество ростовых дефектов в кристаллах, поскольку рост осуществляется при постоянных термобарических параметрах.

С учетом ретроградной растворимости при перекристаллизации берлинита затравочные кристаллы помещались в нижней части автоклава (зоне роста), а шихта — в верхней (зоне растворения). Температурный перепад между зонами создавался с по-

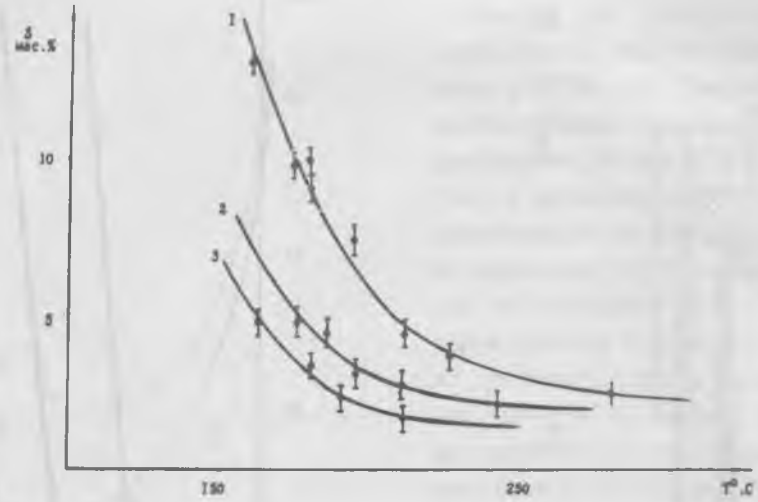


Рис. 8. Растворимость берлинита в растворах ортофосфорной кислоты в зависимости от концентрации: *1* — 8.7 М, *2* — 6.1 М, *3* — 4.0 М.

мощью диафрагмы (фторопластового диска с кольцевым зазором 6—10% от площади внутреннего сечения вкладыша), установленной в центральной части автоклава.

Выращивание проводилось при температуре 140—240°С, концентрация H_3PO_4 менялась от 4 до 8.7 М. Температурный перепад варьировали в интервале 30—50°С, коэффициент заполнения 0.8—0.95. В качестве затравок использовали пластины, вырезанные параллельно $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ и (0001) толщиной 1.0—2.5 мм. Затравочные пластины перед опытом шлифовали и полировали для выявления двойников. Поскольку известно, что при гидротермальном синтезе кварца пирамиды роста быстрорастущих граней не двойникуются, были отработаны условия получения берлинита на базисных затравках. В результате удалось получить [3] визуально прозрачные кристаллы псевдопризматического габитуса с усеченными вершинами и толщиной наросшего слоя 10 мм.

Несмотря на явный прогресс результатов по выращиванию берлинита в растворах ортофосфорной кислоты, не удалось получить кристаллы с низким содержанием аквакомплексов, серьезно ухудшающих электрофизические характеристики и ограничивающих области применения кристаллов.

Как уже отмечалось выше, возможны два варианта уменьшения содержания воды в кристаллах берлинита: выращивание при высоких температурах в области прямой растворимости ($T > 350$°С) и в области ретроградной растворимости ($T < 350$°С) в других растворителях. Первый вариант требует применения в качестве коррозионно–защитных материалов драгоценных металлов (Pt, Au), что делает практически невозможным промышленное получение кристаллов из–за их высокой стоимости, поэтому основное внимание нами уделялось выращиванию берлинита в растворах серной кислоты при низких температурах.

Были изучены особенности роста в растворах серной кислоты концентрацией 4—9 М при температуре 160—280°С и перепаде температур 4—15°С. Рост в основном проводили [2] на базисных и призматических затравках. Выращены визуально прозрачные кристаллы псевдопирамидального габитуса с усеченными вершинами с толщиной наросшего слоя до 15 мм. Основными формами на них являются пинакоид

(0001), положительный $(10\bar{1}1)$ и отрицательный $(01\bar{1}1)$ ромбоэдры, гексагональная призма $(10\bar{1}0)$ и тупые ромбоэдры $(10\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}3)$. Морфологические исследования кристаллов, выращенных в H_2SO_4, выявили следующие соотношения скоростей:

$$V_{(11\bar{2}0)} > V_{(0001)} > V_{(01\bar{1}1)} > V_{(10\bar{1}0)}$$

Так, при T = 240°C, ΔT = 10°C и концентрации H_2SO_4 6 М скорости имеют значения: $V_{(11\bar{2}0)}$ = 0.18—0.30, $V_{(0001)}$ = 0.07—0.10, $V_{(01\bar{1}1)}$ = 0.03—0.04 и $V_{(10\bar{1}0)}$ = 0.02—0.03 мм/сутки.

Характерно, что наросший слой в пирамиде роста <X> визуально прозрачен без "вуалей". В пирамиде роста пинакоида наросший слой меняется от полупрозрачного (почти "молочного") при концентрациях H_2SO_4 4—5 М до прозрачного при 9 М. Обращает на себя внимание, что в этих кристаллах почти отсутствуют трещины в наросшем слое.

Исследования выращенных в растворах серной кислоты кристаллов выявили достаточно обнадеживающие физические характеристики. В первую очередь это относится к коэффициенту электромеханической связи, который заметно выше. Очевидно, такое изменение свойств связано, прежде всего, со значительно меньшим содержанием гидроксильных групп в наросшем слое.

Дефекты в кристаллах берлинита

Основными дефектами кристаллов берлинита являются двойники, проколы, "вуали", трещины, дислокации. Их наличие и количество зависит от условий выращивания. Так, при синтезе на ромбоэдрических затравках в растворах ортофосфорной кислоты методом постоянного повышения температуры кристаллы сильно двойникуются, в то время как на пинакоидальных затравках двойников не обнаружено. Двойники в берлините повторяют набор двойников кварца: по бразильскому, дофинейскому и по закону Лейдольта. Дофинейские (электрические) почти всегда относятся к двойникам прорастания, подобно кварцу их двойниковая граница неровная. Бразильские двойники имеют клиновидную форму с прямыми границами. При выращивании на пинакоидальных затравках в кристаллах обнаружены только наследованные двойники, которые по мере роста выклиниваются, что позволяет путем селекции получать затравочные пластины, свободные от двойников.

Количество проколов непосредственно зависит от скорости роста кристаллов и существенно уменьшается при скоростях менее 0.2 мм/сутки.

Часто встречающимся дефектом, особенно при выращивании в ортофосфорной кислоте, являются "вуали". Изучение этого типа дефектов показало, что они состоят из микроскопических пузырьков, заполненных раствором. Эти газово–жидкие включения образуются в основном в зоне регенерации затравок и при резких колебаниях параметров кристаллизации. Большая концентрация включений в призатравочной зоне наросшего слоя объясняется резкими колебаниями пересыщения при вводе автоклава в режим.

Основная причина трещиноватости кристаллов берлинита — быстрое охлаждение автоклавов в конце опытов (закалка). Кроме того, иногда трещины возникают при двойниковании и в местах крепления затравок.

Поскольку берлинит обладает ретроградной растворимостью, при выводе из режима происходит его травление, вследствие чего на поверхности кристаллов отмечается большое количество ямок травления, т. е. в кристаллах большая плотность дислока-

ций. Селекция затравок помогает снизить количество дислокаций. Интересно, что при выращивании берлинита в растворах серной кислоты [2] качество кристаллов заметно повышается.

Список литературы

1. *Зинковская Т. Н., Лютин В. И., Шванский П. П., Хаджи В. Е.* Получение кристаллов берлинита в гидротермальных условиях // Тезисы докл. II Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения сегнето– и пьезоэлектрических материалов". М., 1984. Ч. II. С. 279.
2. *Мотчаный А. И., Лютин В. И.* Особенности гидротермального выращивания ортофосфата алюминия в растворах серной кислоты // Тезисы докл. XIII Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 1995. С. 263.
3. *Шванский П. П., Лютин В. И., Хаджи В. Е.* Морфологические особенности кристаллов берлинита, выращенных на базисных затравках // Тезисы докл. 7–й Всесоюзной конференции по росту кристаллов. М., 1988. Т. II. С. 158.
4. *Штернберг А. А., Миронова Г. С., Зверева О. В.* Берлинит // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 6. С. 1206.
5. *Beck W. R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. P. 147.
6. *Blomstrend K. V.* // J. Pract. Chem. 1868. V. 105. P. 338.
7. *Burappa K.* Recent Progress in the Growth of Piezoelectric Berlinite Crystals // Indian J. Phys. 1989. V. 63. P. 303.
8. *Burappa K., Venkatachalapathy V., Puttaraj B.* Crystallization of Aluminium Orthophosphate // J. of Materials Science. 1984. V. 19. P. 2855.
9. *Detaint J., Feldmann M., Henaff J. et. al.* Bulk and Surface Acoustic Wave Propagation in Berlinite // Proc. 33rd Ann. Freg. Control Symp. 1979. P. 70.
10. *Detaint J., Poignant H., Toudic Y.* // Proc. 34th Ann. Freg. Control Symp. 1980.
11. *Detaint J., Phillippot E., Jumas J. C.* et. al. Crystal Growth, Characterization and BAW Devices Applications of Berlinite // Proc. 39th Ann. Freg. Control Symp. 1985. P. 234.
12. *Jahn W., Kordes E.* Züchtung von $AlPO_4$ — Kristallen auf hydrothermalen Wege // Chemie der Erde. 1953. Bd. 16. S. 1.
13. *Huttenlocher H. F.* Die Kristallstruktur des $AlPO_4$ // Z. Kristallogr. 1935. Bd. 90. S. 508.
14. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Hydrothermal Synthesis of Aluminium Orthophosphate // J. Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 313.
15. *Kolb E. D., Barns R. L., Laudise R. A., Grenier J. C.* Solubility, Crystal Growth and Perfection of Aluminium Orthophosphate // J. Cryst. Growth. 1980. V. 50. P. 404.
16. *Kolb E. D., Barns R. L., Laudise R. A.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 51. P. 178.
17. *Kolb E. D., Laudise R. A.* Pressure–Volume–Temprature Behavior in the System H_2O—H_3PO_4—$AlPO_4$ and its Relationship to the Hydrothermal Growth of $AlPO_4$ // J. Cryst. Growth. 1982. V. 56. P. 83.
18. *Nagai K., Ogawa T., Okuda J., Asahara J.* // Proc. 1st Intern. Symp. Hydrothermal Reactions. Tokyo. 1982. P. 469.
19. *Poignant H., de Marechal L., Toudic Y.* Etude de la solubilite du posphate d'aluminium ($AlPO_4$) dans des solutions hydrothermales d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 603.
20. *Philippot E., Goiffon A., Maurin M. et. al.* Evaluation of High Quality Berlinite Crystals Growth in Sulphuric acid medium // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. № 3. P. 713.
21. *Strunz H.* Izotypie von Berlinit und Quarz // Z. Kristallogr. 1941. Bd. 103. S. 228.
22. *Schwarzenbach D.* Verfeinerung der Struktur der Tiefquarz — Modifikation von $AlPO_4$ // Z. Kristallogr. 1966. Bd. 123. S. 161.
23. *De Schulten A.* Sur la production de l'orthophosphate heute d'aluminium cristallise // C. R. Acad. Sci. 1884. V. 98. P. 1583.

24. *Stanley J. M.* Hydrothermal Synthesis of Large Aluminium Phosphate Crystals // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. P. 1684.
25. *Winkhaus B.* Die kristallchemischen Beziehungen zwischen $AlPO_4$ und SiO_2 // Neues Jahrb. Mineral Abhandl. 1951. V. 83. P. 1.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Е. В. Кортунова, В. И. Лютин

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ЦИНКИТА

1. Свойства цинкита

Одним из кристаллов, в получении которого применение метода гидротермального синтеза оказалось весьма успешным, является цинкит (ZnO).

Окись цинка относится к классу C_{6v} (C6mc) и кристаллизуется в структуре вюрцита. В элементарной ячейке — две молекулы ZnO. Атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Ось шестого порядка является единичным полярным направлением. Параметры решетки: $a = 3.2495 \pm 0.0442$ Å, $c = 5.207 \pm 0.031$ Å, $c/a = 1.6$. Плотность по разным источникам — 5.64—5.72 г/см^3, твердость — 4, спайность — совершенная по $(10\bar{1}0)$, несовершенная по $(11\bar{2}0)$. Знак — оптически положительный, показатели преломления: $n_o = 2.008$, $n_e = 2.029$. Химическая связь в ZnO преимущественно ковалентная, процент ионности связи — 63.

Для кристаллов ZnO характерен *n*–тип проводимости. Ширина запрещенной зоны составляет $E < 3.43$ эВ.

Этот минерал, редко встречающийся в природных условиях, обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым может найти широкое применение [1] в пьезотехнике, опто–, акустоэлектронике. Упругие, диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства цинкита отличаются повышенной стабильностью в интервале температур 300—700°C. Фоточувствительность монокристаллов в ультрафиолетовой области на 3—4 порядка выше, чем в видимой части спектра.

Высокие значения коэффициента электромеханической связи ZnO ($k = 0.41$ для продольной волны) позволяют использовать этот материал в качестве активного элемента в акустоэлектронных генераторах (АЭГ), обладающих малыми размерами, высокой стабильностью и надежностью. На основе монокристалла цинкита сконструированы акустоэлектронные усилители, работающие на объемных волнах.

Окись цинка может использоваться также в качестве преобразователей в высокочастотных линиях задержки, широкополосных фильтрах, канальных триодах и пр.

Несмотря на исключительные технические характеристики, этот кристалл еще не нашел широкого применения в практике, что связано, прежде всего, с трудностями получения крупных совершенных монокристаллов, обладающих заданными свойствами, и отсутствием промышленной технологии выращивания.

Монокристаллы окиси цинка могут быть получены различными методами. Наиболее разработанные из них: выращивание из растворов в расплаве, газотранспортные реакции и гидротермальный метод. Наибольшие достижения в выращивании крупных

совершенных монокристаллов окиси цинка были получены гидротермальным методом.

2. Гидротермальный метод получения цинкита

Первые сообщения о возможности получения кристаллов окиси цинка в гидротермальных условиях появились в 1953 г. в работе [5].

Исследование системы ZnO—H_2O показало, что при температуре выше 35°С и давлении выше 1 кПа окись цинка является стабильной твердой фазой. Поскольку ZnO является амфотерным окислом, изучалась его растворимость и кристаллизация в щелочах, растворах хлоридных, фторидных, карбонатных солей. Было выяснено, что растворимость ZnO в растворах хлористого аммония незначительна, размер полученных игольчатых кристаллов не превышал 1 мм. В водных растворах солей K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_4F, NaF, KF концентрации 5—40 мас. % в температурном интервале 250—450°С отмечался незначительный массоперенос окиси цинка.

Растворимость ZnO в щелочах исследовалась многими авторами [2—4]. Было показано, что при T = 200—500°С и P = 27—138 МПа растворимость ZnO в растворах NaOH и KOH концентрации 6.0—9.0 моль/кг не зависит от давления и линейно изменяется с температурой. Зависимость растворимости от температуры подчиняется уравнению Вант–Гоффа с ΔH = 0.4—1.1 ккал/моль. Доминирующими комплексами в растворах являются цинкаты.

Техника гидротермального синтеза достаточно подробно изложена в специальной литературе. Поскольку растворы, применяемые для выращивания ZnO, агрессивны, для защиты стенок автоклавов от коррозионного воздействия щелочей реагенты помещают в специальные защитные вкладыши, изготавливаемые из фторопласта или благородных металлов. Вкладыши могут быть контактного типа, когда они изготавливаются точно по габаритам автоклава, или "плавающими", герметически закрытыми. В автоклаве в этом случае создается противодавление за счет заполнения свободного пространства водой или другим инертным раствором с определенным коэффициентом заполнения.

Давление в автоклаве существенно зависит от концентрации, состава растворителя и коэффициента заполнения. В тривариантной области, представленной жидкой фазой, семейство "изохор" (линий постоянного исходного коэффициента заполнения) может быть описано приближенным эмпирическим уравнением вида:

$$P = P_{гом} + (AF - B) \times (T - T_{гом}),$$

где P — давление, МПа; $P_{гом}$, $T_{гом}$ — давление и температура при гомогенизации, определяемые параметрами точки пересечения "изохор" с линией двухфазного равновесия; A и B — константы, зависящие от концентрации и состава раствора.

P–T зависимости щелочного концентрированного раствора во вкладыше и чистой воды в автоклаве существенно разнятся. Определялись они эмпирически, после чего были подобраны соответствующие коэффициенты заполнения для вкладыша и автоклава. Тем не менее из–за различного наклона кривых гомогенизации и P–T зависимостей давление в обоих герметически закрытых объемах при разогреве и охлаждении автоклава может отличаться на 2—3 МПа. Чтобы не происходило деформации платинового вкладыша или его разгерметизации, он снабжается гофрированным платиновым сильфоном, способным компенсировать разницу давления между автоклавом и вкладышем.

Кристаллизация цинкита в гидротермальных условиях осуществляется по схеме, аналогичной кварцу. Шихта, находящаяся при более высокой температуре в нижней части вкладыша, конвективными потоками переносится в верхнюю часть (камеру роста), в которой расположены затравочные пластины. Зоны роста и растворения разделены перегородкой–диафрагмой с отверстиями. Процент открытия диафрагмы для синтеза цинкита обычно составляет 5—7. На наружной стенке вкладыша тоже расположена диафрагма, перегораживающая свободное пространство в автоклаве, позволяющая с большей надежностью контролировать температурные поля.

Выращивание кристаллов цинкита проводилось в водных растворах KOH высоких концентраций (4—9 моль/кг), благодаря чему удалось добиться приемлемых значений растворимости ZnO.

Скорость роста цинкита в значительной степени зависит от термобарических параметров кристаллизации и концентрации растворителя. Изучен широкий диапазон температуры кристаллизации от 250 до 450°C и перепада температур 5—100°C. Влияния давления в изученном интервале 10—100 МПа не выявлено. С ростом температуры для всех граней уменьшается критическое пересыщение ($T_{крит}$). При одинаковой температуре $T_{крит}$ минимально для грани (0001), поэтому она растет и при малых пересыщениях. Критические пресыщения для граней (0001) и $(10\bar{1}0)$ на порядок выше, их рост наблюдается только при достаточно высоких пересыщениях.

Существенное влияние на кинетику роста кристаллов цинкита оказывают ионы лития. В отсутствие Li^+ происходит вырождение основной грани положительного моноэдра (0001), которая разбивается на отдельные участки, ограниченные гранями пирамиды $(10\bar{1}1)$. Границы между холмиками содержат трещины и газово–жидкие включения. Действие ионов лития сводится к изменению относительных скоростей роста в нормальном и тангенциальном направлениях. Добавление небольшого количества Li^+ (0.1—1 моль/кг) снижает нормальную скорость роста грани положительного моноэдра и ускоряет тангенциальное передвижение ступени по ее поверхности.

Введение в гидротермальный раствор ионов NH_4^+ увеличивает скорость роста граней призмы, что позволяет выращивать кристаллы на призматических затравках.

3. Дефекты в цинките

В кристаллах цинкита преимущественно при нарушениях технологических параметров могут образовываться дефекты в виде двойников, трещин, газово–жидких включений, областей полисинтетического и дендритного роста.

Для кристаллов цинкита характерны двойники прорастания с симметрией 6/m′mm и срастания по закону 2′mm. Они наследуются от затравки, либо образуются в процессе роста при неправильно подобранных термобарических параметрах синтеза. Отличительной особенностью двойников прорастания является параллельность осей шестого порядка обоих индивидов, благодаря чему призматические грани компланарны. На поверхности отрицательного моноэдра выходы двойниковых индивидов ограняются гексагональной пирамидой $(10\bar{1}1)$ и моноэдром (0001) и являются источником зарождения слоев роста грани отрицательного моноэдра. В результате ее скорость увеличивается и становится сравнимой со скоростью роста положительного моноэдра.

Области срастания двойниковых индивидов обычно содержат трещины, включения раствора и другие дефекты. Источником двойников в кристаллах цинкита могут быть различные дефекты затравок, например, газово–жидкие включения, проколы и трещины.

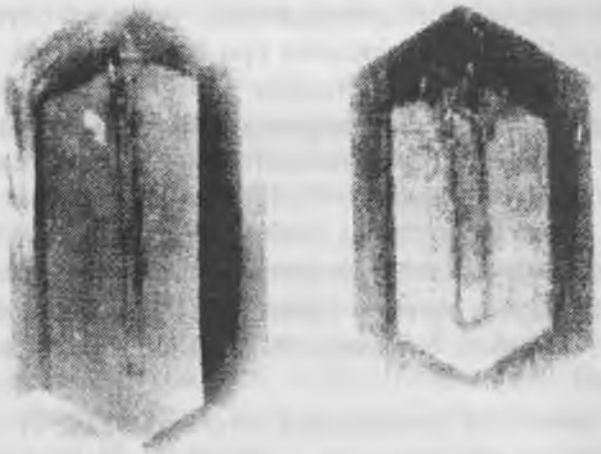


Рис. 1. Кристаллы цинкита, выращенные на затравках, изготовленных из призматических кристаллов.

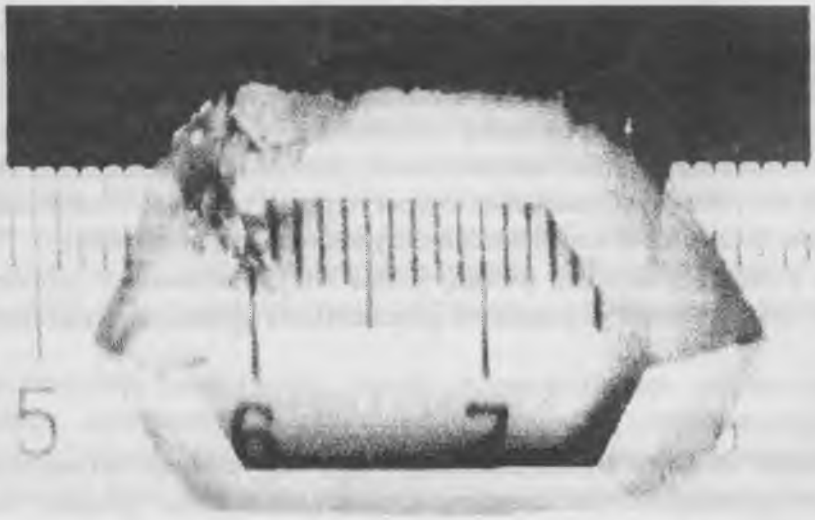


Рис. 2. Монокристалл ZnO.

При использовании в качестве шихты таблеток, спрессованных из порошкообразного реактива оксида цинкита, в процессе роста они могут разрыхляться, в результате чего мелкие частицы нерастворенной шихты переносятся в камеру роста и служат центрами зарождения паразитных кристаллов. Попадая на растущую поверхность, они способствуют образованию двойников.

Было выяснено, что замена таблеток кристаллической шихтой значительно снижает интенсивность спонтанного кристаллообразования. Как следствие, качество кристаллов заметно улучшается, ростовые двойники в них практически отсутствуют.

Поскольку наросший слой гидротермальных кристаллов цинкита наследует дефекты затравочных пластин, его качество можно существенно улучшить за счет поочередного роста на затравках, параллельных моноэдру и призме (рис. 1). При этом скорость роста положительного моноэдра, вырезанного из призматического кристалла, снижается примерно в два раза при идентичных условиях.

В результате проведенных исследований нами были получены кристаллы цинкита весом до 200 г, практически без дефектов (рис. 2). Измерение пьезоэлектрических констант показало их близость к теоретическим значениям.

Список литературы

1. *Кузьмина И. П., Никитенко В. А.* Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984.
2. *Hasimoto H., Hagashi F., Nakajima S. et. al.* Morphology of ZnO Crystals Grown in Molten Hydrous Alkali Solutions // J. Cryst. Growth. 1982. V. 60. P. 159.
3. *Laudise R. A., Kolb E. D., Capaoso A. J.* Hydrothermal Growth of Large sound Crystals of Zinc Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 9.
4. *Nielsen I. M., Deaborn E. F.* The Growth of Large Single Crystals of Zinc Oxide // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1762.
5. *Walker A. C.* Hydrothermal Synthesis of Quartz Crystals // J. Am. Ceram. Soc. 1953. V. 36. P. 250.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Т. А. Степанова, С. Ю. Степанов, К. О. Колосов

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДА БАРИЯ

В последние годы как в нашей стране, так и за рубежом были выполнены поисковые работы [2, 4, 8] по получению новых сцинтилляторов. Одним из таких материалов, который может использоваться в ядерной физике, физике высоких энергий, геофизике, является фторид бария (BaF_2). Вместе с фторидом церия он является одним из быстродействующих неорганических сцинтилляторов, обладающим высокой радиационной стойкостью [7]. Сочетание этих двух характеристик определяет BaF_2 как весьма перспективный сцинтиллятор. Поэтому изучение способов получения такого уникального материала представляет научный и практический интерес.

Наиболее распространенным и хорошо изученным способом синтеза монокристаллов BaF_2 является метод Бриджмена–Стокбаргера [9] и его модификации [5]. Данным методом были выращены прозрачные бесцветные с хорошими плоскостями скола кристаллы фторида бария с диаметром до 50 мм и длиной 160 мм. Кристаллы фторида бария могут быть синтезированы также модернизированным методом Стокбаргера [5] в установке с четырьмя автономно управляемыми зонами нагрева. При этом обеспечивается получение кристаллов, пригодных для использования в качестве сцинтилляционных материалов. Возможно выращивание монокристаллов фторида бария как в

условиях высокого вакуума [6], так и во фторирующей атмосфере [10]. В результате получаются крупные монокристаллы BaF_2, использующиеся в оптике, лазерной технике для изготовления сцинтилляционных детекторов.

Из анализа литературных данных следует, что промышленное получение монокристаллов BaF_2 основывается на расплавных методах [1].

Недостатком монокристаллов BaF_2, затрудняющим их применение, является коротковолновый характер люминесценции, что требует применения фотоэлектронного умножителя с кварцевым окном и соответствующих световодов [4].

Одним из способов преодоления этого недостатка при сохранении остальных полезных свойств BaF_2 является применение сцинтиллятора в виде композиции его мелкокристаллической крупки и соответствующей пластмассы [11]. Такой материал обладает лучшими механическими свойствами, чем монокристалл, легко обрабатывается, из него можно изготавливать сцинтилляционные детекторы большого размера и произвольной формы. Очевидно, что получать крупку кристаллического фторида бария путем дробления монокристаллов, выращенных, например, расплавным методом, нерационально.

В этой связи представляется актуальной разработка способа синтеза непосредственно мелкокристаллического фторида бария. Поэтому целью данной работы и является изучение химико–технологических условий и кинетики гидротермального выращивания крупки BaF_2.

Методика эксперимента

Процесс получения BaF_2 осуществляли в актоклавах объемом 0.25 л, футерованных фторопластом. В качестве исходной шихты брали порошкообразный реактив BaF_2 различной квалификации. Исходная навеска шихты помещалась в нижнюю зону автоклава. Далее заливалось определенное количество раствора–минерализатора KOH и производилось тщательное перемешивание. В средней части автоклава устанавливалась фторопластовая перегородка с отверстиями (диафрагма) для создания перепада температур между верхней и нижней зонами автоклава. После этого автоклав до верха доливался раствором минерализатора KOH. В верхней зоне автоклава крепилась фторопластовая корзина с перфорированной поверхностью, в которой во время синтеза накапливались кристаллы BaF_2. Заряженный таким образом автоклав герметично закрывался и помещался в электрическую печь сопротивления с двухсекционным боковым и донным нагревателями. Нужные температуры достигались подачей требуемого стабилизированного напряжения на верхнюю и нижнюю секции нагревателя. Изменение и регулирование температур проводилось с использованием хромель–копелевых термопар, вводимых в отверстия в торцах автоклава. Перепад температур между верхней и нижней зонами составлял 60—100°C. В нижней, более высокотемпературной, части происходило растворение шихты до насыщения раствора фторидом бария. Благодаря конвекционным потокам насыщенный раствор переносился в верхнюю часть, где он оказывался пересыщенным. Это приводило к образованию мелких кристаллов BaF_2 внутри и на стенках корзины. Полученные спонтанные кристаллы BaF_2 после разгрузки автоклава промывались дистиллированной водой до pH фильтрата 7, сушились и идентифицировались с помощью рентгенофазового анализа.

Влияние квалификации реактива BaF_2 на степень кристаллизации и качество синтезируемых кристаллов BaF_2

В качестве исходных материалов для синтеза спонтанных кристаллов BaF_2 использовались порошки фторида бария трех квалификаций: "ЧДА", "ХЧ", "ФБУ". Предварительно были определены их насыпная плотность и плотность утряски по методике, указанной в [3]. В табл. 1 представлены характеристики исходных порошков. Как видно из таблицы, наибольшей насыпной плотностью и плотностью утряски обладает фторид бария квалификации "ХЧ". BaF_2 квалификации "ХЧ" представляет собой мелкокристаллический порошок в виде "иголочек". Материал BaF_2 квалификации "ФБУ" представлен гранулами округлой формы, непрозрачными под микроскопом.

Таблица 1

Характеристика исходных порошков BaF_2 различных квалификаций

Квалификация BaF_2	Насыпная плотность, г/см^3	Плотность утряски, г/см^3
"ХЧ"	2.04	2.86
"ФБУ"	1.95	2.27
"ЧДА"	0.82	1.37

Квалификация исходного реагента имеет определенное значение, в частности, для примесного состава конечного продукта. Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее загрязненными неизоморфными примесями оказываются препараты, имеющие малую растворимость в воде или других доступных растворителях. Среди таковых и фторид бария.

Как показали исследования, наиболее эффективно образование мелкокристаллического фторида бария идет из порошкообразного материала фторида бария квалификации "ЧДА", который представляет собой мелкодисперсный мучнистый порошок. Видимо, наименьшие значения насыпной плотности и плотности утряски реагента данной квалификации способствуют более полному проникновению раствора–минерализатора KOH в слой шихты. Степень кристаллизации при этом достигает 90% (за степень кристаллизации принимается массовая доля образовавшихся кристаллов BaF_2 от общей массы загружаемой шихты за определенное количество времени), при продолжительности процесса 14 суток. Получаемые кристаллы имеют кубическую и кубооктаэдрическую форму, прозрачны, имеют размеры 0.2—3.5 мм. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с исходной шихтой BaF_2 квалификации "ЧДА".

Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от массы исходной навески

Для изучения влияния массы шихты на степень кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2 использовались навески следующих масс (г): 50, 70, 90, 110, 130, 150 и раствор–минерализатор KOH концентрации 300 г/л. Продолжительность цикла синтеза во всех опытах составляла 14 суток. Результаты исследований приведены на рис. 1. На представленном графике можно выделить три участка. В интервале масс навесок исходной шихты от 50 до 70 г (участок 1—2) степень кристаллизации фторида бария остается практически постоянной величиной и составляет 84—85% от массы загружаемой шихты. Такая относительно низкая степень кристаллизации объясняется, по–видимому, недостаточной массой шихты по сравнению с рабочим объемом автоклава, а следовательно, и объемом растворителя–минерализатора.

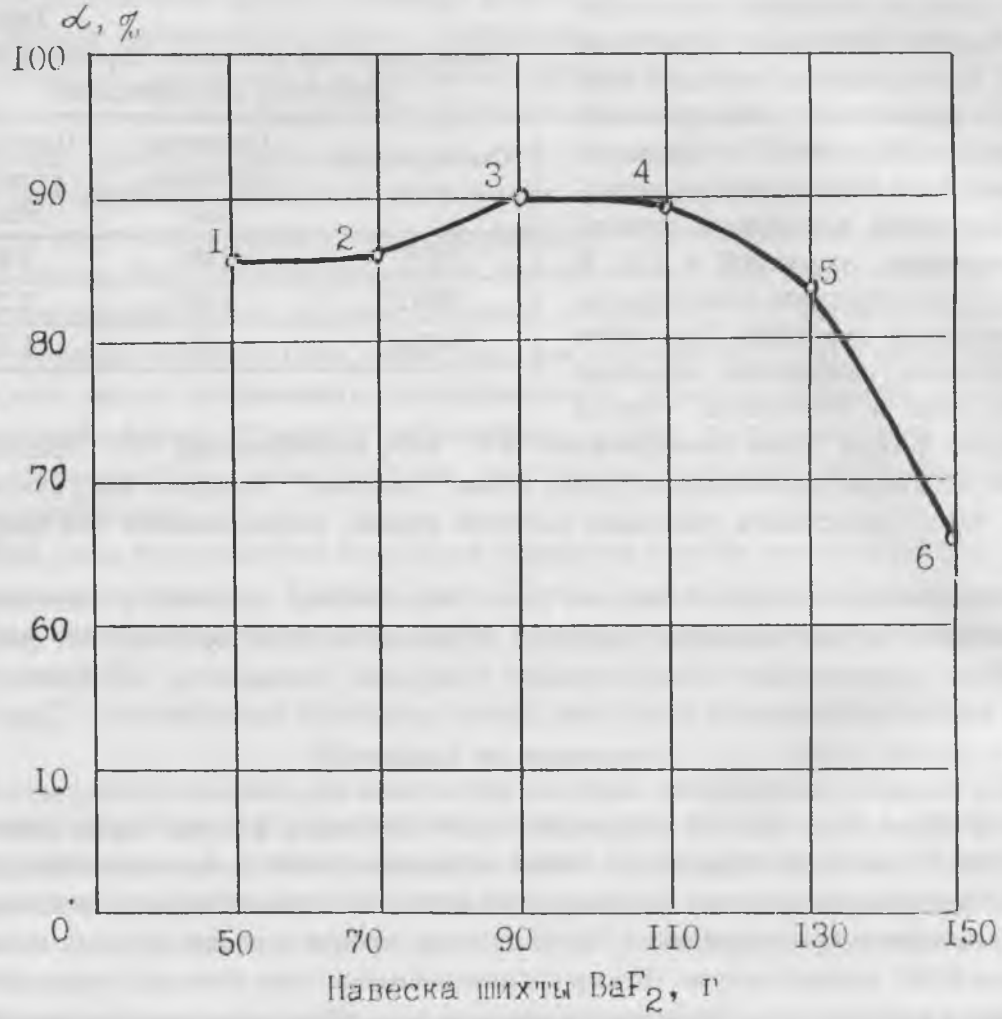


Рис. 1. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от массы исходной навески шихты. [KOH] = 300 г/л; длительность цикла — 14 суток.

При увеличении массы шихты от 90 до 110 г степень кристаллизации BaF_2 возрастает до 90% от массы навески исходной шихты и остается постоянной до массы шихты в 110 г (участки 2—3 и 3—4). При дальнейшем увеличении массы шихты от 110 до 150 г степень кристаллизации фторида бария уменьшается с 90% до 66%. При вскрытии автоклавов с исходными навесками шихты в 130 г и 150 г на дне их была обнаружена спекшаяся плотная фаза конусовидной формы. Рентгенофазовым анализом (РФА) был идентифицирован исходный фторид бария. По–видимому, очень большая загрузка исходной шихты BaF_2 затрудняет циркуляцию раствора–минерализатора из "холодной" зоны автоклава через "горячую", а следовательно, и насыщение раствора–минерализатора свежей порцией BaF_2. Все это в конечном итоге замедляет массоперенос и способствует снижению выхода спонтанных кристаллов (участок 4—6). Таким образом, для полной перекристаллизации BaF_2 с исходными навесками 130 и

150 г необходимо, по-видимому, либо более длительное время, либо автоклавы большего размера.

Влияние концентрации раствора–минерализатора KOH на степень кристаллизации мелкокристаллического BaF_2

В экспериментах по изучению влияния концентрации раствора–минерализатора KOH на степень кристаллизации BaF_2 масса исходной шихты составляла 90 г. Раствор–минерализатор готовили растворением определенной навески KOH в дистиллированной воде. На рис. 2 представлены полученные результаты. Видно, что с ростом концентрации раствора–минерализатора от 50 до 300 г/л происходит увеличение массовой скорости кристаллизации BaF_2. Однако данная зависимость не является монотонной, т. к. скорость возрастает в области относительно низких концентраций раствора–минерализатора (50—200 г/л) и слабо изменяется в концентрированных средах (200—300 г/л). А дальнейшее увеличение концентрации раствора–минерализатора от 300 до 600 г/л не влияет на степень кристаллизации BaF_2, которая остается на уровне 90% при продолжительности эксперимента 14 суток.

Кинетические закономерности гидротермального синтеза фторида бария

По описанной выше методике было проведено пять циклов с перепадами температур между нижней и верхней зонами автоклава в 100, 90, 80, 70 и 60°C. В цикле одновременно ставилось шесть автоклавов. Начало цикла соответствовало моменту установления задаваемого перепада температур между зонами автоклава. Через каждые 60 ч из печи поднимали один автоклав, производили его быстрое охлаждение, вскрывали и анализировали полученные кристаллы. Наличие фазы BaF_2 идентифицировали РФА, а массу кристаллов определяли весовым методом. Степень кристаллизации находили от массы исходной навески шихты BaF_2. Результаты экспериментов представлены на рис. 3, 4.

Используя зависимость

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

или

$$\Delta \ln \tau(\alpha_i) = \frac{E}{R} \cdot \Delta \frac{1}{T}, \qquad (1)$$

где τ — время достижения одинаковой степени превращения; k — константа скорости реакции при заданной температуре; E — кажущаяся энергия активации; R — универсальная газовая постоянная, можно рассчитать кажущуюся энергию активации процесса гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария. Уравнение (1) — это уравнение прямой линии в координатах $\ln \tau - 1/T$ (рис. 5), тангенс угла наклона которой равен E/R. Результаты расчета представлены в табл. 2. Кажущаяся энергия активации гидротермального синтеза BaF_2 — 42.58 кДж/моль.

Экспериментальное изучение зависимости степени кристаллизации BaF_2 от продолжительности процесса при различных концентрациях раствора–минерализатора KOH и постоянном температурном перепаде и концентрации BaF_2 позволило определить кажущийся порядок процесса по KOH.

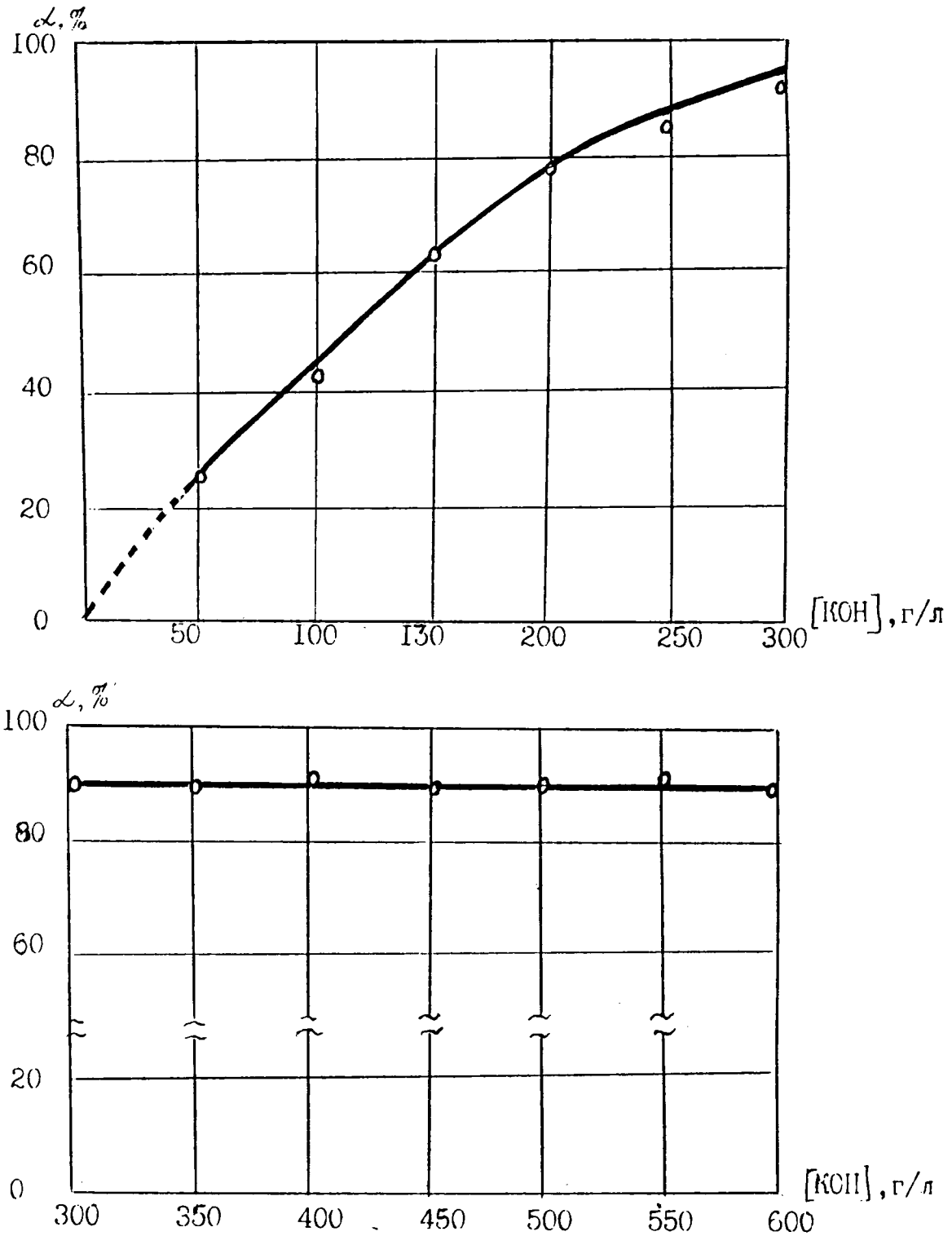


Рис. 2. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от концентрации минерализатора KOH. Масса шихты — 90 г; длительность цикла — 14 суток.

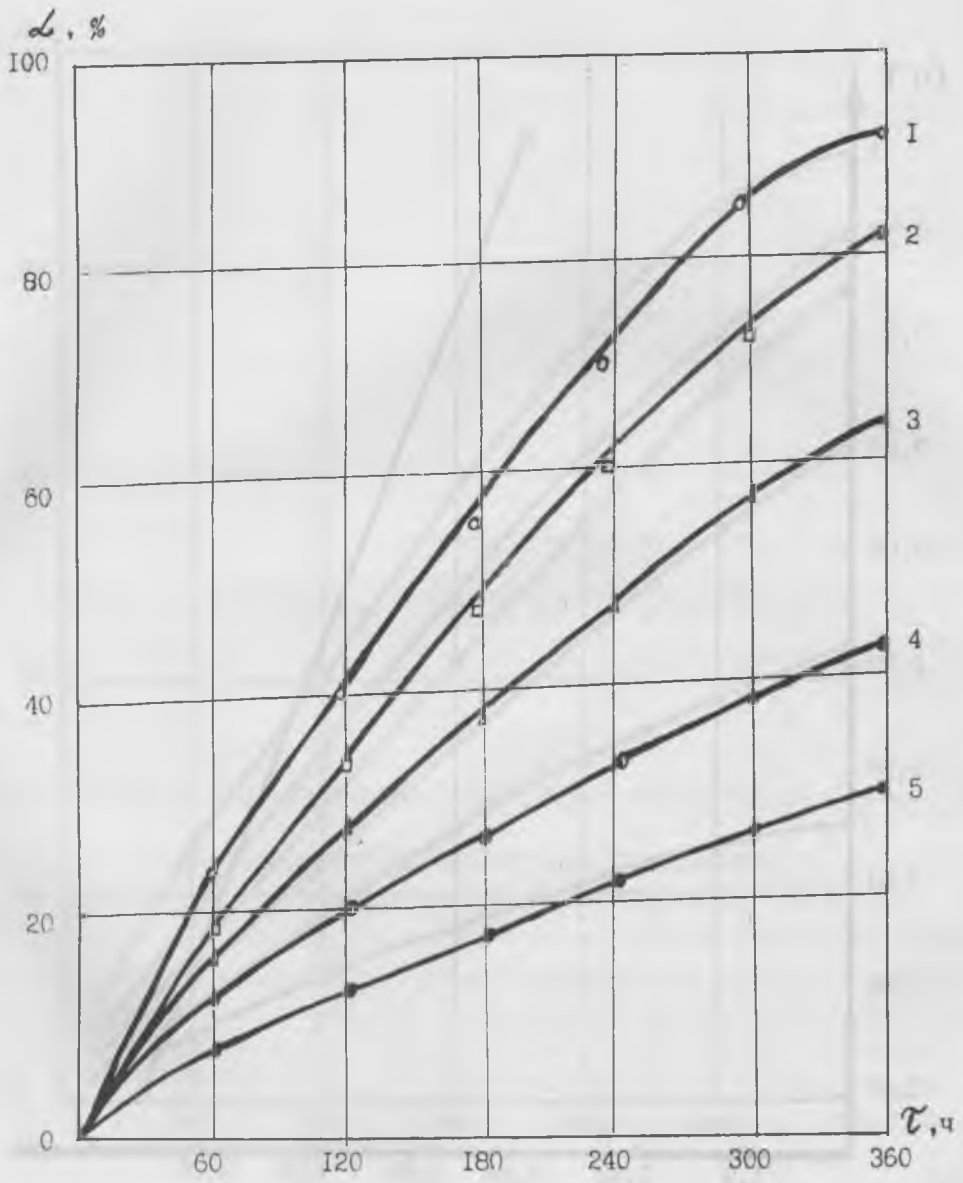


Рис. 3. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от длительности цикла при различных температурах кристаллизации.

1 — T = 473 K, 2 — T = 483 K, 3 — T = 493 K, 4 — T = 503 K, 5 — T = 513 K. [KOH] = 300 г/л; масса шихты BaF_2 — 90 г.

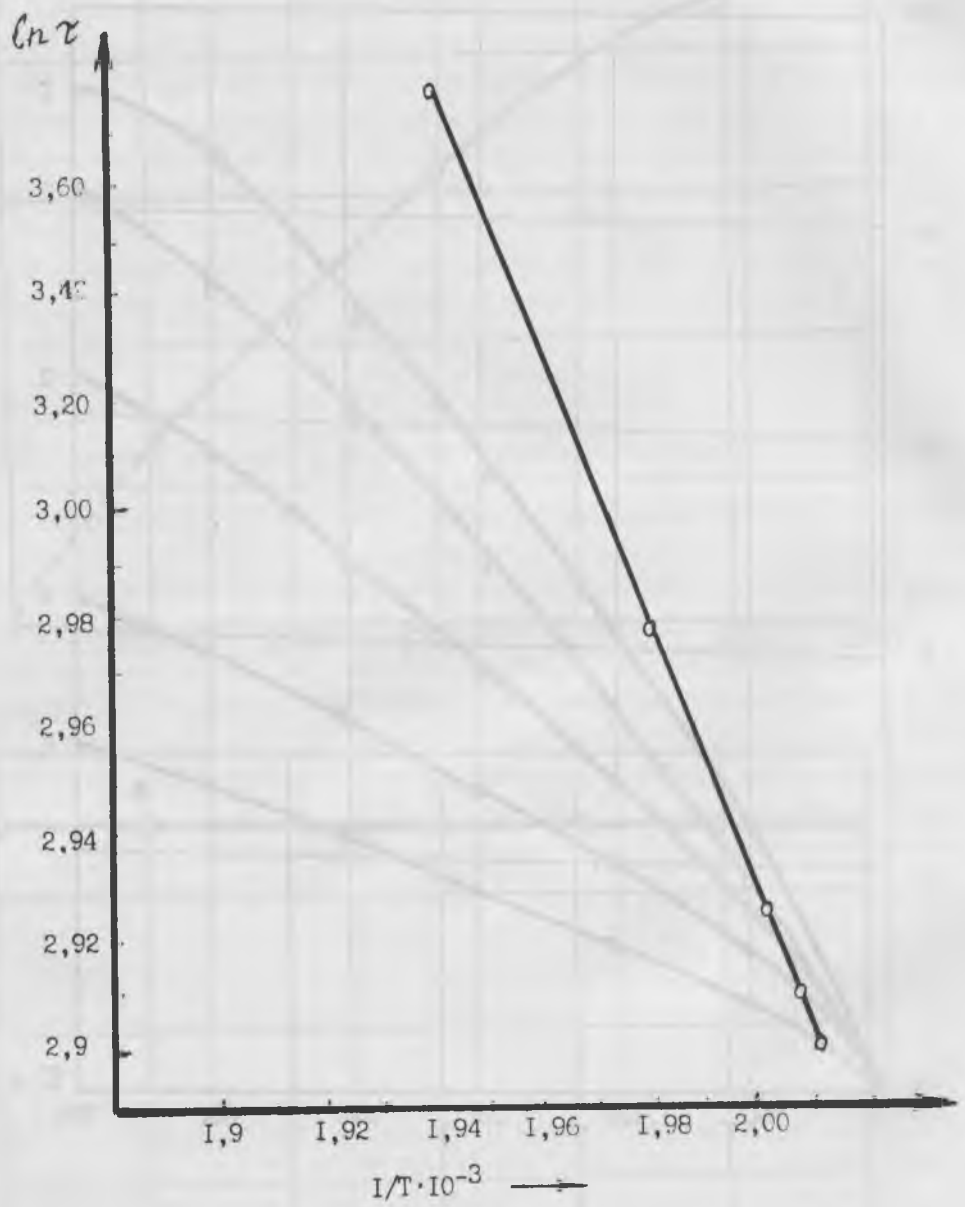


Рис. 4. Зависимость продолжительности цикла от обратной температуры кристаллизации BaF_2.

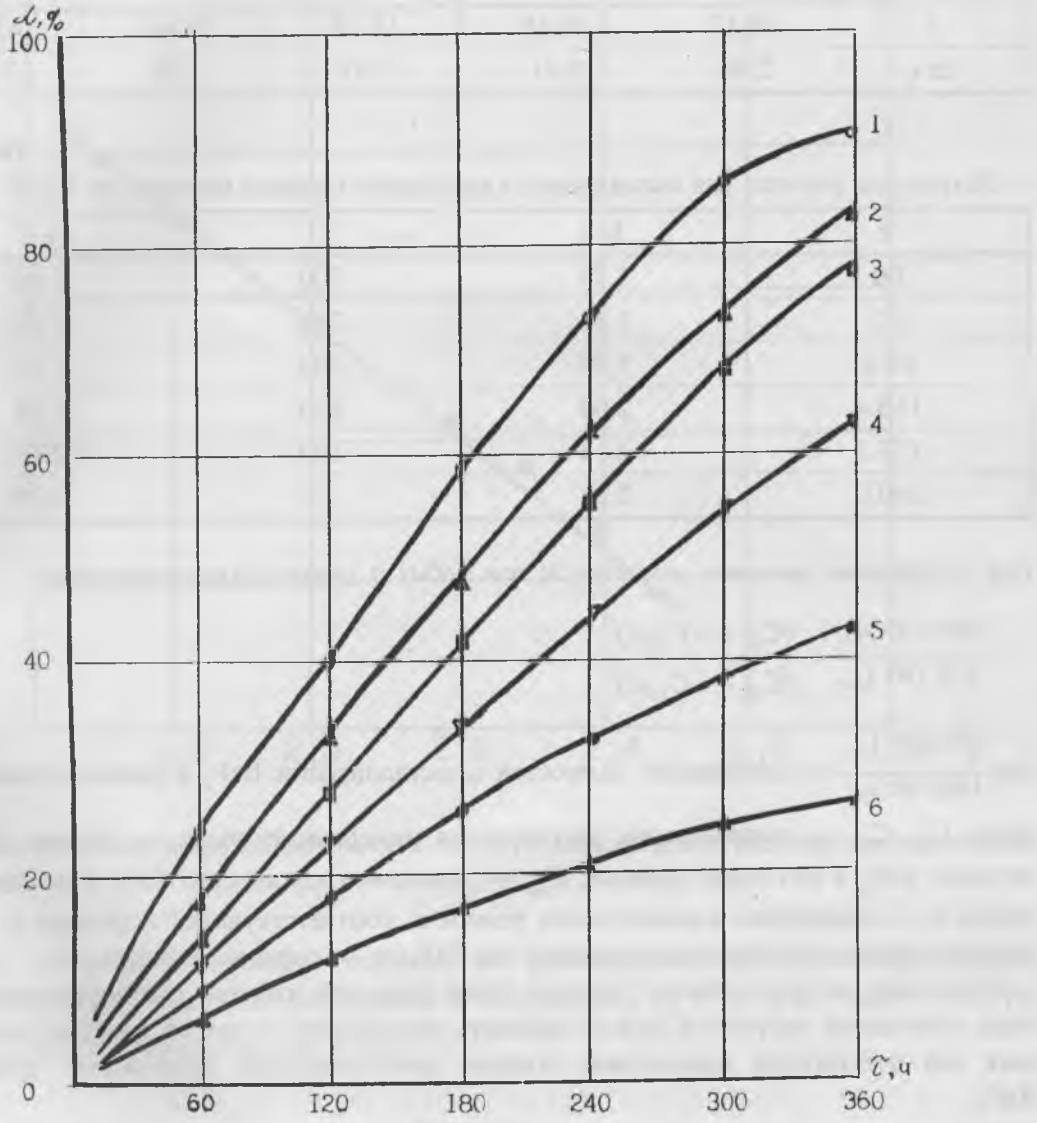


Рис. 5. Зависимость степени кристаллизации BaF_2 от длительности цикла при различных концентрациях раствора-минерализатора KOH.

1 — [KOH] = 300 г/л, 2 — [KOH]=150 г/л, 3 — [KOH] = 200 г/л, 4 — [KOH] = 150 г/л, 5 — [KOH] = 100 г/л, 6 — [KOH] = 50 г/л. Масса исходной навески шихты — 90 г.

Таблица 2

Результаты расчета для определения кажущейся энергии активации процесса гидротермального синтеза BaF_2

T, K	473	483	493	503	513
$1/T \cdot 10^{-3}$	2.11	2.07	2.02	1.98	1.94
τ	18.17	18.35	18.63	19.64	43.38
$\ln \tau$	2.90	2.91	2.92	2.98	3.77

Таблица 3

Результаты расчета для определения кажущегося порядка реакции по KOH

τ	$lg\ \tau$	C	$lg\ C$
60	1.78	300	2.48
72	1.86	250	2.40
88.8	1.95	200	2.30
110.4	2.04	150	2.18
139.2	2.14	100	2.00
240.0	2.38	50	1.70

При необратимых реакциях, согласно [3], для любых α справедливо соотношение:

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_{1,\alpha_i}}{(d\alpha/d\tau)_{2,\alpha_i}} = \frac{(C_{01} - \nu C_{10}\alpha_i)^n}{(C_{02} - \nu C_{10}\alpha_i)^n}, \qquad (2)$$

где $\frac{(d\alpha/d\tau)_{1,\alpha_i}}{(d\alpha/d\tau)_{2,\alpha_i}}$ — отношение скоростей кристаллизации BaF_2 в разные отрезки времени; C_{01}, C_{02} — концентрация растворителя минерализатора; α_i — степень кристаллизации BaF_2 в исходной навеске; C_{10} — начальное количество BaF_2 в исходной навеске; ν — изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор единицы массы перекристаллизовавшегося BaF_2; n — порядок реакции.

Поскольку во всех опытах имеется очень большой избыток раствора–минерализатора, отношение скоростей можно заменить отношением отрезков времени, необходимых для достижения одинаковой степени кристаллизации спонтанных кристаллов BaF_2.

$$\frac{(d\alpha/d\tau)_1}{(d\alpha/d\tau)_2} \approx \frac{C_{01}^n}{C_{02}^n} = const\ . \qquad (3)$$

При постоянном отношении скоростей кристаллизации

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{(d\alpha/d\tau)_2}{(d\alpha/d\tau)_1} = \frac{C_{02}^n}{C_{01}^n} \qquad (4)$$

$$\Delta \lg \tau = -n\ \Delta \lg C_0 \qquad (5)$$

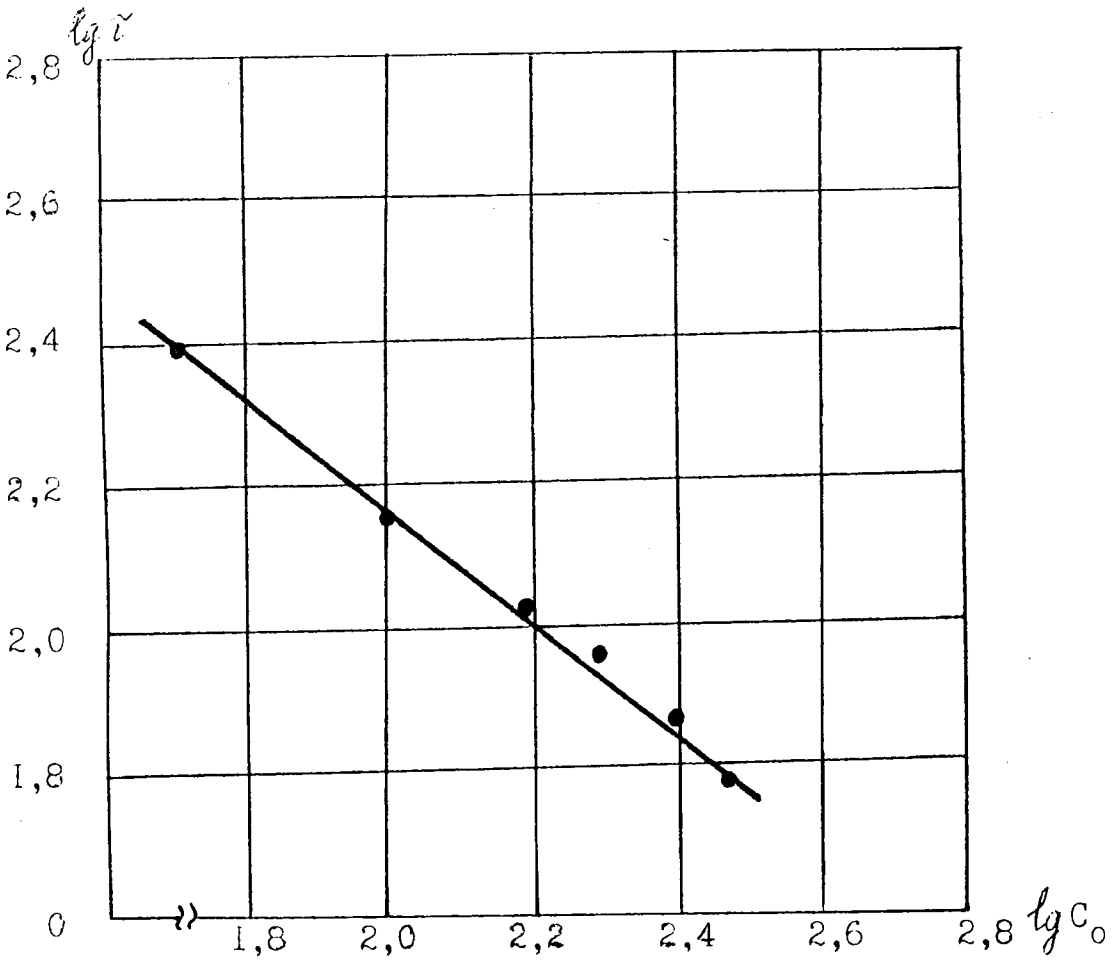


Рис. 6. Зависимость продолжительности цикла от концентрации раствора–минерализатора KOH.

Таким образом, кажущийся порядок по растворителю–минерализатору можно найти как тангенс угла наклона прямой в координатах $lg\,\tau$ от $lg\,C_0$ (рис. 5, 6). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Выводы

1. Изучено влияние массы шихты и концентрации раствора–минерализатора на степень кристаллизации BaF_2 в гидротермальных условиях.

2. Установлено, что оптимальным количеством шихты BaF_2 для изученных условий является 90—110 г.

3. Установлено, что массовая скорость спонтанной кристаллизации BaF_2 резко возрастает в области относительно низких концентраций KOH (50—200 г/л) и слабо зависит от последних в концентрированных средах (200—300 г/л). А дальнейшее увеличение концентрации раствора–минерализатора от 300 до 600 г/л не влияет на степень кристаллизации BaF_2, которая остается на уровне 90% при продолжительности процесса 14 суток.

4. На основе полученных зависимостей степени кристаллизации от продолжительности при различных концентрациях раствора–минерализатора KOH определен порядок реакции по KOH процесса кристаллизации BaF_2. Он равен 0.8. С использованием кинетических закономерностей вычислена и кажущаяся энергия активации, равная 42 кДж/моль.

Список литературы

1. *Бакли Г.* Рост кристаллов.— М.: Изд. иностранной литературы, 1954. 406 с.
2. *Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуков В. М. и др.* Неорганические сцинтилляционные материалы // Неорганические материалы, 1991. Т. 27. № 10. С. 2005—2029.
3. *Вольдман Г. М., Зеликман А. Н.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993. 324 с.
4. *Рабин Н. В.* Электрон–фотонные калориметры. Свойства материалов детекторов для калориметров // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 6. С. 8—74.
5. *Соколов В. А., Симун Е. А., Синев А. Н.* Крупногабаритные оптические кристаллы фторидов бария и кальция // Оптико–механическая промышленность. 1979. № 5. С. 30.
6. *Соколов В. А.* Крупногабаритные оптические кристаллы фторидов кальция и бария, их получение и свойства // 6 Международная конференция по росту кристаллов. Расширенные тезисы. Т. III. М., 1980. С. 205.
7. *Яновский В. В., Валбис Я. А., Козма П.* Фторид бария. Новые возможности для регистрации ионизирующих излучений. Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1989. 35 с.
8. *Derenso S. E., Moses W. W., Cahoon J. L., Perera R. C. C.* Prospects for New Inorganic Scintillators // Act. Nucl. Sci. 1990. V. 37. № 2. P. 203.
9. Рост и свойства сцинтилляционных кристаллов BaF_2. Growth and Properties of Scintillating Crystal BaF_2 // J. Cryst. Growth, 1986. № 1—3. Pt. 2. P. 120.
10. *Robinson M., Cripe M.* Способ получения редкоземельных и щелочноземельных фторидов монокристаллов высокого качества / А. С. (США). № 3549552. МКИ: C09 P 04; 1972.
11. *Schimizu T., Kubota Sh., Motobayashi T., Ruan S.* // IEEE Trans. on Nucl. Sci. 1986. № 33. P. 370.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий

ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА ИЗУМРУДА

Изумруд, как один из традиционных драгоценных камней, издавна привлекал внимание специалистов по выращиванию кристаллов [1—4]. Основными целями при синтезе, очевидно, являются:

1) получение крупноразмерных кристаллов;

2) достижение высокого качества;

3) выращивание изумрудов кондиционной окраски.

Кроме того, следует учитывать экономический аспект проблемы, заключающийся в том, что рыночная стоимость синтетических изумрудов резко возрастает по мере приближения их по геммологическим характеристикам к природным изумрудам высшего качества. Поэтому существует необходимость в достаточно полном информационном анализе различных аспектов изумрудной проблематики. Только на основании такого

анализа можно определить оптимальный метод синтеза и достичь поставленных целей.

Генезис природных кристаллов

Изумруд представляет собой минералогическую разновидность берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ с примесью хрома. Особенностью природного берилла является способность образовывать чрезвычайно крупные монокристаллы длиной до 18 м, массой до 380 т [1]. Для образования таких кристаллов требуются стабильные условия роста в течение длительного времени. Стабильные условия кристаллизации подразумевают циркуляцию насыщенных растворов при относительно невысоких температурах (300—450°С) и низких давлениях.

Природные изумруды, в отличие от берилла, не образуют крупных кристаллов. Самый знаменитый по величине изумруд под названием "Русский гигант" массой 284 000 карат имеет размеры: 40.0 см в длину, 24.8 см в диаметре [9]. Наибольший высококачественный изумруд найден на руднике Музо (Колумбия), его масса — 1600 карат.

Одной из причин образования относительно небольших по размеру изумрудов является ингибитирующая функция ионов хрома, окрашивающего кристаллы в изумрудно–зеленый цвет. В процессе кристаллизации хром адсорбируется растущими гранями и, накапливаясь на них, вызывает торможение роста ("отравление") граней.

Берилл встречается в пегматитах различных типов, высокотемпературных кварц–касситеритовых, кварц–вольфрамитовых жилах, некоторых контактово–метасоматических породах, в гранитах, риолитах, грейзенах [3].

Гомогенизация включений в бериллах и изумрудах из слюдитов происходит при 210—320°С и давлении 42 МПа. Исследования газово–жидких включений в берилле показывают, что основная его масса образуется в природе при 300—450°С, реже эта температура опускается до 160°С и поднимается до 570°С [1].

Кристаллохимическая характеристика

Основной мотив гексагональной структуры берилла представляют шестерные кольца Si_6O_{18}, которые располагаются параллельно пинакоиду (0001) одно под другим на расстоянии $c/2$ и повернуты относительно друг друга вокруг оси S_6 на 25° [1]. Центры колец находятся на шестерной оси, благодаря чему в структуре имеются каналы диаметром от 2.5 до 5 Å. Минимальные межатомные расстояния в структуре составляют (в Å): Be–O — 1.64; Al–O — 1.90; Si–O — 1.57; Al–Al (параллельно оси c) — 4.58. Таким образом, структура берилла содержит трубкообразные полости типа цеолитовых и не является плотноупакованной.

Каналы в структуре берилла часто заполнены ионами щелочных металлов (кроме лития). Молекулы воды располагаются в центре каналов. За счет вхождения ионов в каналы происходит поддержание электростатического баланса структуры. В каналах происходит компенсация по схемам [3]:

$$Be^{2+} \rightarrow Li^{+} + (R^{+} + H_2O);$$

$$Al^{3+} \rightarrow (Mg^{2+}, Fe^{2+}) + (R^{+} + H_2O).$$

Параметры решетки берилла по–разному зависят от изоморфных замещений: величина c_0 зависит от дефицита Be и от содержания Na, Cs, Li (замещения в Be–тетраэд-

Таблица

Химический состав изумрудов (мас. %)

Компоненты	Природные*			Синтетические**							Теоретический состав берилла
				Из ВТР				Из ГТР			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Li_2O	—	0.15	—	0.01	—	—	—	0.01	0.01	0.01	—
Na_2O	1.80	2.00	0.90	0.05	0.18	0.29	0.22	0.13	0.62	0.11	—
K_2O	сл.	—	0.07	0.24	0.17	0.07	0.15	—	—	—	—
BeO	13.37	13.60	13.10	10.00	8.86	13.20	13.90	14.26	14.16	14.05	13.96
MgO	1.89	3.00	1.00	0.87	1.34	—	—	—	—	—	—
CaO	0.80	—	1.53	0.13	0.89	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	0.35	0.50	0.48	0.48	0.62	0.16	0.14	1.23	1.24	1.26	—
Al_2O_3	15.16	14.20	15.95	18.48	17.25	17.86	18.27	18.42	16.22	17.97	18.97
Gr_2O_3	0.25	0.50	0.04	0.65	0.80	0.31	0.48	0.40	0.73	0.38	—
SiO_2	64.69	65.00	66.63	63.50	67.80	65.30	64.40	64.24	65.43	65.11	67.07
H_2O^+	1.29		1.16	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2O^-	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	0.59	3.10	—	—	—	—	—	—
$O = F_2$	—	—	—	—	1.30	—	—	—	—	—	—
сумма	99.60	98.95	99.46	95.06	99.75	97.19	97.56	99.69	99.34	99.66	100.00

* Месторождения природных изумрудов [3]:
1 — Изумрудные Копи (Урал); 2 — Сандавана (Зимбабве); 3 — Рила (Болгария).

** Синтетические изумруды:
4, 5 — выращенные из ВТР по методике ВНИИСИМС; 6, 7 — выращенные из ВТР в системе $PbO–V_2O_5$ [8]; 8, 9, 10 — гидротермальные кристаллы из стальных автоклавов [4].

рах); параметр a_0 — от степени замещения Al на Fe, Mg, Mn, Sc в октаэдрических позициях.

По химическому составу (см. таблицу) природные изумруды могут быть отнесены к щелочным или натриево–кальциевым бериллам (Na_2O = 0.9—2.00%, CaO = 0—1.54%). Природные изумруды содержат значительные количества примесей (%): MgO = 1.00—3.00; Fe_2O_3 = 0.35—0.50; Cr_2O_3 = 0.04—0.5. Дефицит содержания основных компонентов составляет (%): BeO = 0.36—0.86; Al_2O_3 = 3.0—4.77; SiO_2 = 0.44—2.38.

В природных изумрудах установлены [3] включения: иглы тремолита, реликты кристаллов граната, доломита, рутила, талька, барита, флюорита, апатита и др.

Окраска природных изумрудов зависит от содержания основных ионов–хромофоров: Cr, V и Fe. В структуре берилла нахождение ионов железа возможно в виде Fe^{2+} с к. ч. = 4, к. ч. = 6 и Fe^{3+} с к. ч. = 4.

Считается [5], что отличия в цветовых характеристиках изумрудов обусловлены разной концентрацией различных "железистых" центров.

При выборе природного изумруда в качестве эталона окраски следует учитывать нежелательность присутствия сильных оттенков как синего, так и желтого цвета. В качестве такого эталона для выращенных изумрудов может быть выбран природный уральский изумруд, имеющий ярко-зеленый цвет со слабым желтоватым оттенком. Уральские изумруды характеризуются высоким содержанием изоморфной примеси железа и повышенным содержанием магния (см. таблицу).

Поведение при нагревании

При нагревании природных кристаллов от 20 до 600°С сохраняются прозрачность и стеклянный блеск. В интервале 800—1200°С кристаллы становятся матовыми, фарфоровидными, непригодными для использования в качестве затравок. Основная масса воды выделяется в интервале 780—940°С; структура берилла после выделения воды не изменяется.

У изумруда коэффициент термического линейного расширения в диапазоне 0—300°С вдоль оси <*a*> составляет $1.7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, вдоль оси <*c*> — $0.16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [10]. Теплопроводность кристаллов 4.0 Вт/(м · К) [3].

Характер плавления инконгруэнтный. Начало превращения берилла в стекло отмечалось при 1200°С [3]. По данным А. Годовикова [1] берилл плавится инконгруэнтно при 1510°С с образованием фенакита, хризоберилла и расплава. Полное расплавление происходит при 1630°С. При давлении паров воды 0.21 ГПа температура инконгруэнтного плавления снижается до 300°С. Конгруэнтное плавление ожидается при давлении около 4 ГПа, что может быть использовано для исследования возможности выращивания кристаллов берилла из расплава [1].

Синтез при высоких давлениях

Берилл не обнаружен в эндогенных породах, образовавшихся в результате высоких (взрывных) давлений, типа эклогитов.

Высокие давления оказывают определяющее влияние на формирование структуры кристаллов. Природные сверхтвердые минералы и искусственные кристаллы, образованные при высоких давлениях, характеризуются, как правило:

1) плотнейшей упаковкой атомов (КПУ или ГПУ);

2) кубической сингонией;

3) минимально возможными межатомными расстояниями.

При сверхвысоких давлениях (4 ГПа), вероятнее всего, произойдет распад цеолитоподобной структуры берилла с выделением хризобериллового компонента с кубической структурой. Анизотропия свойств берилла препятствует образованию совершенных монокристаллов в сухих системах при высоких давлениях.

Попытки синтеза изумруда из смеси оксидов при температуре 1495—2015°С и давлении 1.5 ГПа не привели к положительному результату [12]. Практика создания высоких давлений оперирует с очень небольшими объемами реакционной камеры, в которой трудно управлять процессом синтеза и выращивать совершенные кристаллы.

Синтез из газовой фазы

При спонтанной кристаллизации бериллиевых минералов используется метод химических газотранспортных реакций [6, 7]. Транспорт осуществлялся [6] при температуре 900—1150°С и давлении от 1.5 Па до 0.5 МПа с использованием галогенидов в качестве транспортирующих агентов. В качестве исходной шихты брались смеси оксидов или природный берилл. Полный габитусный ряд кристаллов берилла получен только в системах без избытка пересыщения паров оксида кремния в зоне осаждения при изменении соотношения парциальных давлений оксидов бериллия и алюминия [6]. Установлено, что для мономинеральной кристаллизации берилла в контейнерах из жаропрочной стали при давлениях больше 0.1 МПа необходимо введение дополнительного к стехиометрии источника SiO_2. Таким образом были выращены объемные кристаллы берилла толщиной 0.5—2.5 мм на затравках площадью 5 $см^2$ при скоростях роста 0.1—0.15 мм/сутки.

При кристаллизации в контейнерах из кварцевого стекла чистота образующихся кристаллов определяется чистотой исходных компонентов. Наличие метастабильной области позволило кристаллизовать берилл на затравки без образования спонтанных кристаллов [7]. Использовались затравки, вырезанные параллельно граням$(10\bar{1}0)$ и (0001) из природных и синтезированных бериллов. Парциальное давление кислорода в ампулах создавалось путем использования буферных смесей типа $(SiO_2 + Fe)$–Fe_2SiO_4 и CuO–Cu_2O. Скорость роста отдельных граней возрастает в последовательности: $(10\bar{1}0) > (10\bar{1}0) > (0001)$. Линейная скорость роста 0.1 мм/сутки при докритическом пересыщении достигнута на грани (0001) затравки. Кристаллы берилла размером от $5 \times 5 \times 5$ мм до $30 \times 20 \times 2$ мм выращены при скоростях роста 0.05—1.0 мм/сутки [6, 7].

Кристаллы, выращенные из газовой фазы, характеризуются высокой дефектностью, вызванной условиями роста при высоких переохлаждениях.

Гидротермальный синтез (ГТР)

Синтез берилла в гидротермальных условиях осуществляют в широком диапазоне температур 400—850°С и давлений от 40—150 до 300 МПа [1]. Легче всего он образуется в присутствии летучих фтористых соединений кремния и фтороберилатных комплексов в условиях средней кислотности или щелочности, повышение которых приводит к растворению берилла. При недостатке в системе Al_2O_3, наряду с бериллом или вместо него, образуется фенакит. Детали процесса в литературе не описаны.

Гидротермальный синтез изумруда является наиболее перспективным методом для массового получения достаточно крупных кристаллов, по качеству подобных природным изумрудам. В гидротермальном синтезе могут быть эффективно использованы затравки из природного неокрашенного берилла. Кристаллизация происходит при поддержании стабильных скоростей растворения и роста кристаллов.

Синтетические гидротермальные изумруды, выращенные в стальных автоклавах [8], по химическому составу ближе к стехиометрии (см. таблицу), чем природные, и содержат меньше примесей. Особенностью этих кристаллов является высокое содержание примесей ($Cr_2O_3 = 0.38$—0.73% и $Fe_2O_3 = 1.25\%$), а также избыток $BeO = 0.09$—0.30% сверх стехиометрии.

Будущее гидротермального синтеза связано с применением крупногабаритных автоклавов высокого давления многократного использования.

Синтез из высокотемпературных растворов (ВТР)

Обзор работ по синтезу изумруда из ВТР до 1975 г. сделан К. Нассау [11]. Обзор более поздних достижений приведен в [4]. Среди многообразия методик по выращиванию изумруда из раствора–расплава наибольшую известность получил метод, разработанный Г. Букиным [2]. Промышленная технология, основанная на этом методе, достаточно проста и эффективна. В качестве контейнера используются цилиндрические платиновые тигли диаметром 7—10 см и высотой 10—15 см. Тигли заполняются прокаленной шихтой природного берилла и флюсом, составленным из PbO и V_2O_5. В качестве хромофора добавляется Cr_2O_3. Закрытые тигли устанавливаются в открытые муфельные печи. Рост осуществляется в условиях температурного перепада при температуре в зоне растворения берилла 1100°С. Продолжительность синтеза определяется низкими скоростями роста кристаллов (1—3 мм/месяц). При спонтанном зарождении кристаллов образуются поликристаллические сростки изумруда, в которых отдельные кристаллы ориентированы преимущественно в горизонтальной плоскости. К основным недостаткам этого метода следует отнести:

1) использование стандартных платиновых тиглей, что не позволяет вырастить крупные кристаллы;

2) применение тяжелого флюса, в расплаве которого берилл всплывает;

3) низкие скорости роста, обусловленные малой величиной растворимости и массопереноса;

4) невозможность использования затравок из природного берилла;

5) вхождение ванадия из флюса в качестве хромофора в изумруд.

Синтезированные из ВТР изумруды [8] по химическому составу ближе к стехиометрии, чем природные (см. таблицу), и содержат меньше примесей (%): Na_2O = 0.11—0.29; Fe_2O_3 = 0.15; Cr_2O_3 = 0.4; CaO — отсутствует. Дефицит основных компонентов по отношению к стехиометрическому составу (%): BeO = 0.06—0.76; Al_2O_3 = 0.70—1.11; SiO_2 = 1.77—2.67. Лучший цвет изумрудов обусловлен содержанием Cr_2O_3 = 0.2—0.4% и V_2O_5 = 0.6—0.9% [8].

Во ВНИИСИМС разработан способ выращивания изумруда из ВТР с использованием стальных контейнеров. Преимущество тиглей большого размера состоит в низком отношении смачиваемой расплавом внутренней поверхности тигля к объему расплава, что определяет степень коррозии тигля и загрязнение растущих кристаллов. Другим достоинством является большое количество кристаллов, которые можно получить при спонтанной кристаллизации.

Синтез проводят в электропечах с нагревателями из молибденовой проволоки. В качестве защитно–восстановительной газовой среды могут быть использованы: водород, аргон, азот и смеси инертных газов с водородом. Применяется проточная система газоснабжения.

Основным компонентом шихты является природный берилл, очищенный от посторонних минеральных фаз. В качестве флюса используются галогениды металлов II—III групп периодической системы элементов. Использование щелочных растворителей нецелесообразно из–за того, что структура берилла активно аккумулирует щелочные металлы, особенно литий и цезий [3]. В качестве хромофора в шихту вводят Cr_2O_3 в количестве 0.5—1.0%. Количество природного берилла в эвтектическом расплаве с используемыми флюсами составляет 40—60 вес. %.

Синтез изумруда проводится при максимальной температуре 1200°С. При проведении спонтанной кристаллизации используется медленное охлаждение в условиях су-

ществования вертикального температурного градиента в ВТР. Это позволяет ограничить количество зародышей на начальной стадии кристаллизации. Характер температурного перепада (прямой или обратный) зависит от соотношения плотностей флюса и изумруда. Если плотность флюса выше, то кристаллы будут плавать на поверхности ВТР, и возможно использование прямого температурного перепада (дно тигля горячее) с удержанием шихты берилла в донной части при помощи корзинки.

Высокое содержание берилла в ВТР позволяет синтезировать поликристаллические сростки изумруда, соизмеримые с размерами стального тигля. Таким образом была выращена щетка кристаллов изумруда диаметром 50 см. Друзообразные сростки кристаллов образуются на поверхности ВТР. Ориентация и огранка кристаллов свидетельствуют об активном участии в процессе роста газовой фазы.

Образование отдельных кристаллов изумруда в объеме ВТР наблюдалось при относительном равенстве плотностей берилла и флюса.

Размеры выращенных отдельных кристаллов при спонтанной кристаллизации составляют 1 × 1 × 3 см (для кабошонов); 4 × 4 × 6 мм (для огранки). Кристаллы образуются в виде гексагональных призм с удлинением (l / d) 2—5.

Кристаллизация изумруда происходит в условиях дифференциации ВТР, выражающейся как в образовании микроликвационных областей, так и в гравитационном расслоении. Например, оксид хрома (плотность 5.2 г/см^3) концентрируется в донной части ВТР, что приводит к эпитаксиальному росту бесцветного берилла на кристаллах изумруда в верхних частях ВТР.

По содержанию основных компонентов в изумрудах (см. таблицу) наблюдается значительный дефицит: BeO до 4—5%, SiO_2 до 3.6%. По данным РФА выращенные изумруды имеют минеральную примесь α–кварца в количестве 3—5%. Из щелочей более всего K_2O (до 0.24%). По сравнению с литием и натрием калий в несколько раз сильнее поглощается изумрудом, что может быть вызвано либо необходимостью поддержания электростатического баланса структуры, либо концентрацией калия во включениях. Кальций незначительно входит в кристаллы. Примеси хромофоров в изумрудах составляют: Fe_2O_3 = 0.48—0.62%; Cr_2O_3 = 0.65—0.80%; их концентрация близка к насыщению. Выращенные изумруды отличаются по химическому составу от природных и синтезированных из ВТР и ГТР [8]: содержат значительно меньше BeO и несколько меньше SiO_2 и Na_2O. По содержанию MgO и CaO выращенные кристаллы приближаются к природным и резко отличаются от синтетических. Содержание основного хромофора выше, чем в природных, на 0.2—0.5% Cr_2O_3. Содержание примеси Fe_2O_3 эквивалентно таковому в природных изумрудах. Выращенные изумруды имеют насыщенную изумрудную окраску без оттенков синего и желтого цвета.

Перспективность разработанного во ВНИИСИМС способа выращивания изумруда из ВТР состоит в возможности осуществления синтеза в стальных контейнерах большого объема. При этом процесс выращивания ведется из высококонцентрированных ВТР, что позволяет получать крупные партии изумруда в виде друз и отдельных кристаллов, по окраске и содержанию основных примесей приближающихся к высококачественным природным изумрудам.

Список литературы

1. *Годовиков А. А.* Минералогия. М.: Недра, 1983. С. 461.
2. *Букин Г. В., Годовиков А. А., Кляхин В. А. и др.* Методы выращивания кристаллов изумруда // Рост кристаллов. М., 1980. Т. 13. С. 215—223.
3. Минералы. М.: Наука, 1981. Т. 3. Вып. 11. С. 96.

4. *Путилин Ю. М., Голенко В. П., Яроцкая Е. Г. и др.* Пирогенный синтез силикатов. М.: Недра, 1992. С. 147—155.
5. *Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. С. 55—62.
6. *Родионов А. Я., Букин Г. В.* Кристаллизация бериллиевых минералов в системе BeO–Al_2O_3–галогенид методом химических газотранспортных реакций // Морфология и фазовые равновесия минералов. Материалы XIII Конгр. ММА, София, 1986. С. 111—118.
7. *Родионов А. Я., Махов В. Г.* Кристаллизация бериллиевых минералов в газотранспортных условиях. // Синтез и выращивание оптических кристаллов и ювелирных камней. Новосибирск, 1981. С. 67—75.
8. *Букин В. Г., Годовиков А. А., Кляхин В. А. и др.* Синтетический изумруд // Самоцветы. Материалы XI съезда ММА. Л.: Наука, 1980. С. 36.
9. *Lindsten Don. C.* The Rarest Beryl // Lapidary Journal, August, 1985. P. 25—32.
10. *Morosin B.* // Acta Cryst. 1972. V. 28. Pt.6. P. 1899.
11. *Nassan K.* Synthetic Emerald: the Confusing History and the Current Technologies // J. Cryst. Growth. 1976. V. 35. № 2. P. 211—222.
12. *Wilson W.* Sinthesis of Beryl under High Pressure and Temperature // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 1. P. 268.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин

СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Bi_4Ge_3O_{12}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$, которые по совокупности сцинтилляционных характеристик превосходят NaI (Tl), CsI (Tl), интенсивно используются при фундаментальных и прикладных исследованиях в ядерной физике, физике высоких энергий, астрофизике, ядерной медицине и геофизике [1]. Впервые в гидротермальных растворах эвлитины были получены Б. Н. Литвиным [2].

Аппаратура, условия синтеза и исходные вещества

Изучение процессов синтеза, перекристаллизации, а также выращивание монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ в лабораторных условиях проводили в автоклавах объемом 500 мл, разработанных в СКБ ВНИИСИМС. Автоклавы футеровались контактными вкладышами, изготовленными из фторопласта–4. Автоклавы помещались в групповые печи с двухсекционными нагревателями. Контроль температурных условий осуществлялся с помощью термопар Х–К с точностью ± 1.5°, которые устанавливались в углублениях корпуса автоклава. Колебания температуры в опытах не превышали ± 3°. Давление расчитывалось по P–V–T диаграммам. Максимальная температура в экспериментах составляла 583 К, давление до 70 МПа. Продолжительность опытов по синтезу и перекристаллизации составляла от 1 до 240 часов, при выращивании монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ от 10 до 30 суток.

В заводских условиях опыты по получению монокристаллов проводились на сосудах объемом 60 и 1500 литров с фторопластовыми вкладышами плавающего типа

Таблица 1

Результаты экспериментов по синтезу $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворах NaOH, NH_4F при температуре 573 K и давлении 50 МПа

Продолжительность опыта, ч	Относительное содержание $Bi_4Ge_3O_{12}$, % в продукте синтеза	Состав промежуточных фаз	Относительное содержание в продукте промежуточных фаз, %
В растворе NaOH			
1.5	40	$Bi_{12}GeO_{20}$	25
4	70	$Bi_{12}GeO_{20}$	20
8	80	$Bi_{12}GeO_{20}$	15
20	90	$Bi_{12}GeO_{20}$	10
30	95	$Bi_{12}GeO_{20}$	5
60	97	$Bi_{12}GeO_{20}$	3
120	100	$Bi_{12}GeO_{20}$	—
В растворе NH_4F			
2	20	$Bi_{12}GeO_{20}$	40
		BiOF	15
		$NH_4H_3Ge_2O_6$	15
4	35	$Bi_{12}GeO_{20}$	35
		BiOF	12
		$NH_4H_3Ge_2O_6$	10
10	70	$Bi_{12}GeO_{20}$	20
		BiOF	5
20	80	$Bi_{12}GeO_{20}$	15
		BiOF	5
40	85	$Bi_{12}GeO_{20}$	10
		BiOF	< 5
60	90	$Bi_{12}GeO_{20}$	< 5
120	100	—	—

объемом 20 и 200 литров. Продолжительность экспериментов составляла от 30 до 120 суток.

Экспериментальные результаты

В экспериментах по изучению возможности синтеза $Bi_4Ge_3O_{12}$ в качестве растворителей использовались вода, водные растворы LiOH, NaOH, KOH, CsOH, $Ba(OH)_2$, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, HCl, HF, CH_3COOH, HNO_3, $LiNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, Li_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3, LiCl, KCl, NaCl, NH_4Cl, KF, NH_4F, Na_3PO_4, $NaClO_4$. Шихта представляла собой стехиометрическую смесь Bi_2O_3 и GeO_2, температура составляла 573 K. Установлено, что синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ осуществляется во всех исследованных растворах и в воде, что говорит о том, что хотя растворимость оксида висмута

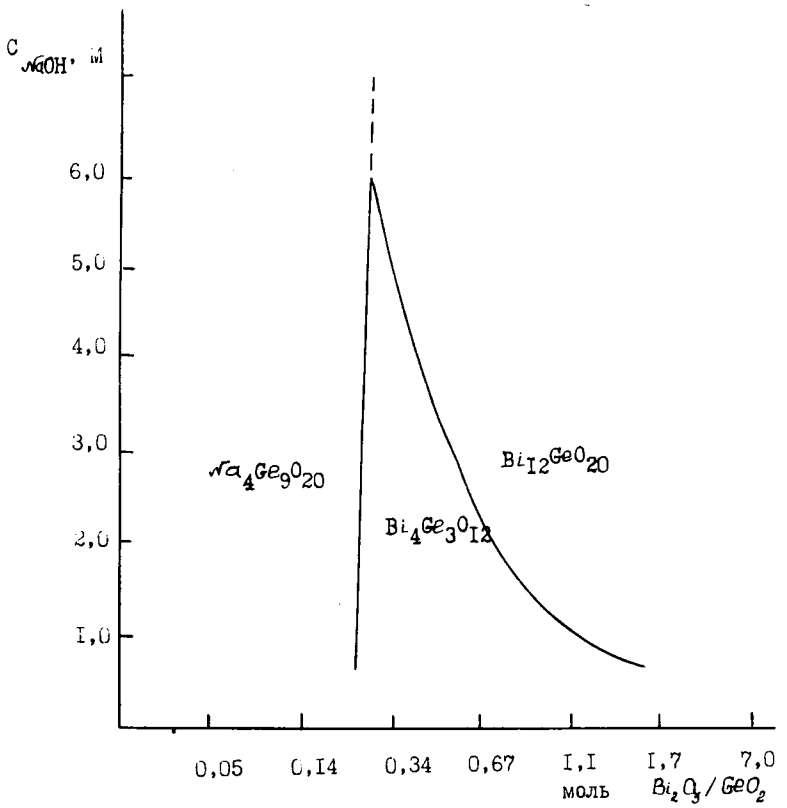


Рис. 1. Схема полей кристаллизации в системе Bi_2O_3–GeO_2–Na_2O–H_2O при температуре 593K и давлении 70 МПа.

значительно ниже растворимости диоксида германия (в щелочных и нейтральных средах), она оказывается достаточной для образования $Bi_4Ge_3O_{12}$ в условиях эксперимента. По данным РФА синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворе $HClO_4$ с концентрацией 0.75 моль/л полностью завершался за один час, причем других фаз в продукте синтеза не обнаружено. Синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворах NaOH и NH_4F сопровождался образованием промежуточных фаз (табл. 1). По–видимому, синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворе $HClO_4$ происходит в результате прямой реакции, а в растворах NaOH и NH_4F в результате параллельно–последовательных реакций, что определяется соотношением скоростей растворения оксидов, а также локальными изменениями концентраций растворенных компонентов.

Исследования кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в условиях температурного градиента проводили при следующих условиях: температура в зоне растворения — 583 K, в зоне

кристаллизации — 493—513 K, давление от 15 до 70 МПа. Эффективность раствора для перекристаллизации оценивалась по массе кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$, образовавшихся в зоне кристаллизации, и по их величине. Видно (табл. 2), что процесс перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ имеет место в растворах KOH, NaOH, $HClO_4$ и в растворах солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, либо сильным основанием и слабой кислотой (исключение составляют растворы NaCl, KCl и $NaClO_4$, в которых перекристаллизация также происходит). По-видимому, определяющими факторами процесса перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворах с pH > 7 является наличие катионов K^+ или Na^+; для растворов с pH ~ 7 — совместное наличие катион-анионных пар K^+ и Cl^-, Na^+ и Cl^-, NH_4^+ и F^-, Na^+ и ClO_4^-; для растворов с pH < 7 — наличие аниона ClO_4^-. Это позволяет предположить, что растворение $Bi_4Ge_3O_{12}$ в щелочных растворах идет с образованием анионных форм, в кислых растворах — с образованием катионных форм, в нейтральных растворах — с образованием катионных и анионных форм.

Таблица 2

Результаты экспериментов по перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ при температурах 493—583 K и давлении 70 МПа

№	Раствор	Концентрация раствора, моль/л	Масса перекристаллизованного $Bi_4Ge_3O_{12}$	Максимальный размер кристаллов, мм
1	H_2O	—	—	—
2	LiOH	2.0	—	—
3	LiOH	4.0	—	—
4	NaOH	1.0	15	0.8
5	NaOH	2.0	40	1.2
6	KOH	1.0	10	0.5
7	KOH	2.0	30	0.8
8	NH_4OH	2.0—3.0	—	—
9	CsOH	1.0–2.0	—	—
10	$Ba(OH)_2$	1.0–2.0	—	—
11	H_2SO_4	0.5—1.0	—	—
12	H_3PO_4	0.5—1.0	—	—
13	$HClO_4$	0.5	20	2
14	$HClO_4$	1.0	50	5
15	HCl	1.0—2.0	—	—
16	HF	1.0—2.0	—	—
17	CH_3COOH	1.0—2.0	—	—
18	$LiNO_3$	0.5—2.0	—	—
19	KNO_3	1.0—2.0	—	—
20	NH_4NO_3	1.0—2.0	—	—
21	Li_2SO_4	1.0—2.0	—	—
22	K_2SO_4	1.0—2.0	—	—
23	$(NH_4)_2SO_4$	0.5—1.0	—	—
24	Na_2CO_3	1.0	8	0.5

Таблица 2 (*продолжение*)

№	Раствор	Концентрация раствора, моль/л	Масса перекристаллизованного $Bi_4Ge_3O_{12}$	Максимальный размер кристаллов, мм
25	Na_2CO_3	2.0	15	0.5
26	K_2CO_3	1.0	7	0.4
27	K_2CO_3	2.0	12	0.5
28	LiCl	1.0—2.0	—	—
29	NaCl	1.0	3	0.2
30	NaCl	2.0	10	0.4
31	KCl	1.0	2	0.2
32	KCl	2.0	8	0.5
33	NH_4Cl	1.0—2.0	—	—
34	KF	1.0	—	—
35	KF	2.0	3	0.1
36	NH_4F	1.0	20	1.0
37	NH_4F	2.0	50	1.5
38	Na_3PO_4	1.0	3	0.1
39	Na_3PO_4	2.0	5	0.1
40	$NaClO_4$	1.0	10	0.2
41	$NaClO_4$	2.0	15	0.2
42	HNO_3	0.5—1.0	—	—

Эксперименты по изучению фазообразования и определению полей кристаллизации в системах Bi_2O_3–GeO_2–R–H_2O (R — NaOH, NH_4F, $HClO_4$) проводились в неравновесных условиях при температуре 583 K в зоне растворения автоклава, 503 K в зоне кристаллизации, мольное отношение $Bi_2O_3 : GeO_2$ в шихте изменялось от 0.05 до 7.0. Продолжительность опыта составляла 240 часов.

В системе Bi_2O_3–GeO_3–NaOH–H_2O (рис. 1) кристаллизуются три фазы: германат натрия ($Na_4Ge_9O_{20}$), германат висмута со структурой эвлитина ($Bi_4Ge_3O_{12}$), германат висмута со структурой силленита ($Bi_{12}GeO_{20}$). Германат натрия кристаллизуется в виде молочно–белых тетрагональных дипирамид. Поле кристаллизации германата натрия практически не зависит от концентрации NaOH, а определяется, в основном, мольным отношением $Bi_2O_3 : GeO_2$ в исходной шихте и лежит левее линии, соответствующей мольному отношению $Bi_2O_3 : GeO_2$, равному 0.2. $Bi_4Ge_3O_{12}$ кристаллизуется в виде бесцветных тригонтритетраэдров. Поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ при концентрации NaOH 1 моль/л ограничено мольными отношениями $Bi_2O_3 : GeO_2$ от 0.2 до 0.6. С увеличением концентрации NaOH поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ уменьшается и при концентрации более 6 моль/л — исчезает. Германат висмута со структурой силленита кристаллизуется в виде кристаллов кубического облика. Поле кристаллизации $Bi_{12}GeO_{20}$ с ростом концентрации NaOH увеличивается за счет уменьшения поля кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$. При концентрации NaOH выше 6 моль/л и мольном отношении $Bi_2O_3 : GeO_2$ в исходной шихте более 0.34 в системе кристаллизуется $Bi_{12}GeO_{20}$. При отношении $Bi_2O_3 : GeO_2$ менее 0.34 в системе кристаллизуется германат натрия. В зоне кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ образуется при мольных отношениях

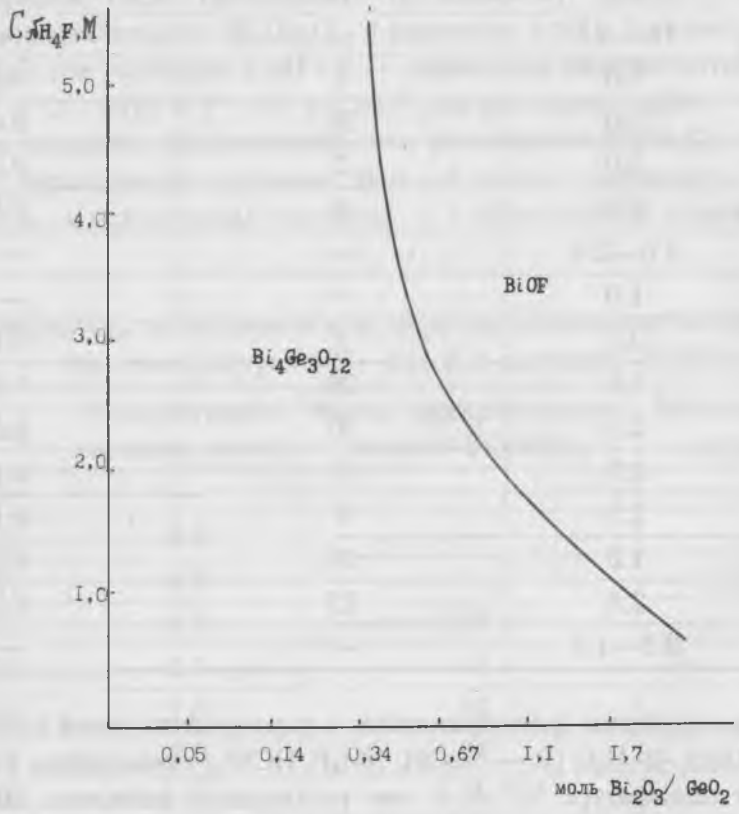


Рис. 2. Схема полей кристаллизации в системе Bi_2O_3–GeO_2–NH_4F–H_2O при температуре 593K и давлении 70 МПа.

Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.25 до 0.6 и концентрациях NaOH от 2 моль/л до 6 моль/л. При мольном отношении Bi_2O_3 : GeO_2 более 0.67 (при той же концентрации NaOH) в зоне кристаллизации образуется $Bi_{12}GeO_{20}$.

В системе Bi_2O_3–GeO_2–NH_4F–H_2O (рис. 2) кристаллизуются две фазы: $Bi_4Ge_3O_{12}$ и BiOF. Оксифторид висмута (BiOF) образуется в виде бесцветных (иногда голубых) тетрагональных кристаллов до 5 мм в максимальном измерении; $Bi_4Ge_3O_{12}$ в виде бесцветных тригонтритетраэдров. В одномолярном растворе NH_4F поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.05 до 2.5. С ростом концентрации NH_4F поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ сужается в сторону увеличения GeO_2 в исходной шихте. При мольном отношении Bi_2O_3 : GeO_2 менее 0.4 увеличение концентрации NH_4F практически не вызывает изменения величины поля кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ вплоть до предельно исследованной концентрации. Величина поля

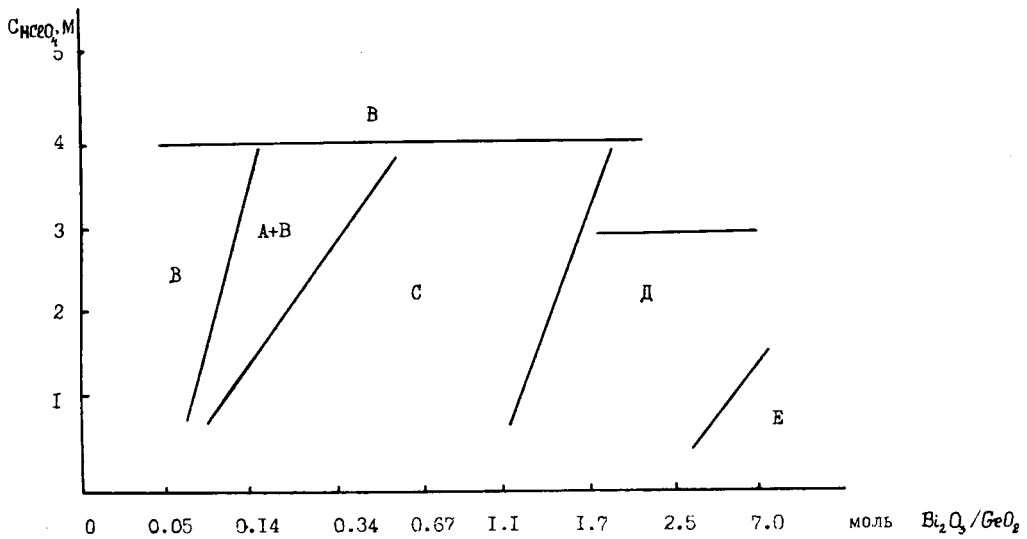


Рис. 3. Схема полей кристаллизации в системе Bi_2O_3–GeO_2–$HClO_4$–H_2O при температуре 593 K и давлении 70 МПа.

кристаллизации в основном определяется мольным отношением Bi_2O_3 : GeO_2 в исходной шихте. При концентрации NH_4F выше 2 моль/л $Bi_4Ge_3O_{12}$ и BiOF кристаллизуются в зоне роста реакционного объема автоклава. При мольных отношениях Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.4 до 0.7 и концентрации NH_4F более 2 моль/л обе фазы кристаллизуются совместно. При мольном отношении Bi_2O_3 : GeO_2 менее 0.4, при любой концентрации NH_4F (большей 2 моль/л), в зоне роста образуется только $Bi_4Ge_3O_{12}$.

В системе Bi_2O_3–GeO_2–$HClO_4$–H_2O (рис. 3) — кристаллизуются пять фаз:

фаза А — представлена молочно–белыми сферическими агрегатами, состоящими из кристаллов в виде гексагональных пластинок. Содержание Bi_2O_3 и GeO_2 составляет 54.24 мас. % и 37.05 мас. % соответственно;

фаза В — оксихлорид висмута (BiOCl) — состоит из бесцветных кристаллов тетрагональной формы;

фаза С — $Bi_4Ge_3O_{12}$ — желтоватые, иногда бесцветные, кристаллы в виде тригонтритетраэдров;

фаза Д — пластинчатые кристаллы желтого или светло–коричневого цвета гексагональной формы. Содержание Bi_2O_3 составляет 78 мас. %;

фаза Е — тонкие нитевидные кристаллы, образующие волокнистую структуру. Содержание Bi_2O_3 составляет 82.8 мас. %.

Фазы А, Д, Е не идентифицированы; последние две, по–видимому, представляют оксосоли висмута.

Поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ при концентрации $HClO_4$ 0.25 моль/л лежит в диапазоне мольных отношений $Bi_2O_3 : GeO_2$ от 0.1 до 1.1. С ростом концентрации $HClO_4$ поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ сдвигается в область, богатую Bi_2O_3, незначительно уменьшаясь при этом. При концентрации хлорной кислоты 2 моль/л $Bi_4Ge_3O_{12}$ кристаллизуется при мольных отношениях $Bi_2O_3 : GeO_2$ от 0.6 до 1.7. В этом случае образуется почти монофазное поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$, однако часто наряду с ним в незначительных количествах присутствует BiOCl. Фаза В кристаллизуется при мольном отношении $Bi_2O_3 : GeO_2$ от 0.05 до 1.0 при концентрации хлорной кислоты 0.25 моль/л. С увеличением концентрации $HClO_4$ поле кристаллизации BiOCl расширяется, и при концентрации более 2 моль/л оксихлорид висмута становится единственной кристаллизующейся фазой. Фаза Д кристаллизуется в диапазоне мольных отношений $Bi_2O_3 : GeO_2$ от 1.1 до 5.0 при концентрации хлорной кислоты 0.25 моль/л и в диапазоне мольных отношений от 1.7 до 7.0 при концентрации хлорной кислоты 2 моль/л. При концентрации хлорной кислоты до 0.5 моль/л в области, более богатой оксидом висмута, кристаллизуется фаза Е. Фаза А кристаллизуется совместно с оксихлоридом висмута в диапазоне мольных отношений Bi_2O_3:GeO_2 от 0.05 до 0.34. В зоне роста автоклава кристаллизуются фазы В, С, Д, Е.

Получение монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$

Анализ результатов по перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ и схем полей кристаллизации в изученных системах позволил сделать вывод о том, что получение $Bi_4Ge_3O_{12}$ путем спонтанной кристаллизации необходимо вести в растворе NH_4F. Получение $Bi_4Ge_3O_{12}$ проводили из смеси оксидов при температуре 583 К в зоне растворения автоклава. Были исследованы зависимости интенсивности образования $Bi_4Ge_3O_{12}$ от ряда физико–химических параметров процесса. Установлено, что оптимальными условиями получения мелкокристаллического $Bi_4Ge_3O_{12}$ являются: концентрация раствора NH_4F — 13 мас. %, температурный градиент — 90°, мольное отношение $Bi_2O_3 : GeO_2$ — 0.6.

Эксперименты по выращиванию $Bi_4Ge_3O_{12}$ на затравку в растворе NaOH показали, что на поверхности затравки образуется поликристаллический слой $Bi_{12}GeO_{20}$ за счет выщелачивания GeO_2. Образовавшийся слой $Bi_{12}GeO_{20}$ экранирует поверхность затравки и препятствует закономерному нарастанию $Bi_4Ge_3O_{12}$. Выращенные на затравку в растворе NaOH кристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$ сильно дефектны, с большим количеством газово–жидких включений.

В растворе NH_4F затравка $Bi_4Ge_3O_{12}$ экранируется кристаллами BiOF, образующимися на поверхности затравки. Некоторыми приемами удавалось избегать образования такого слоя и получать монокристаллический нарост на затравку. Скорость роста грани (211) составляла менее 0.01 мм/ сут. Повышение пересыщения приводило к интенсивному образованию спонтанных кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$.

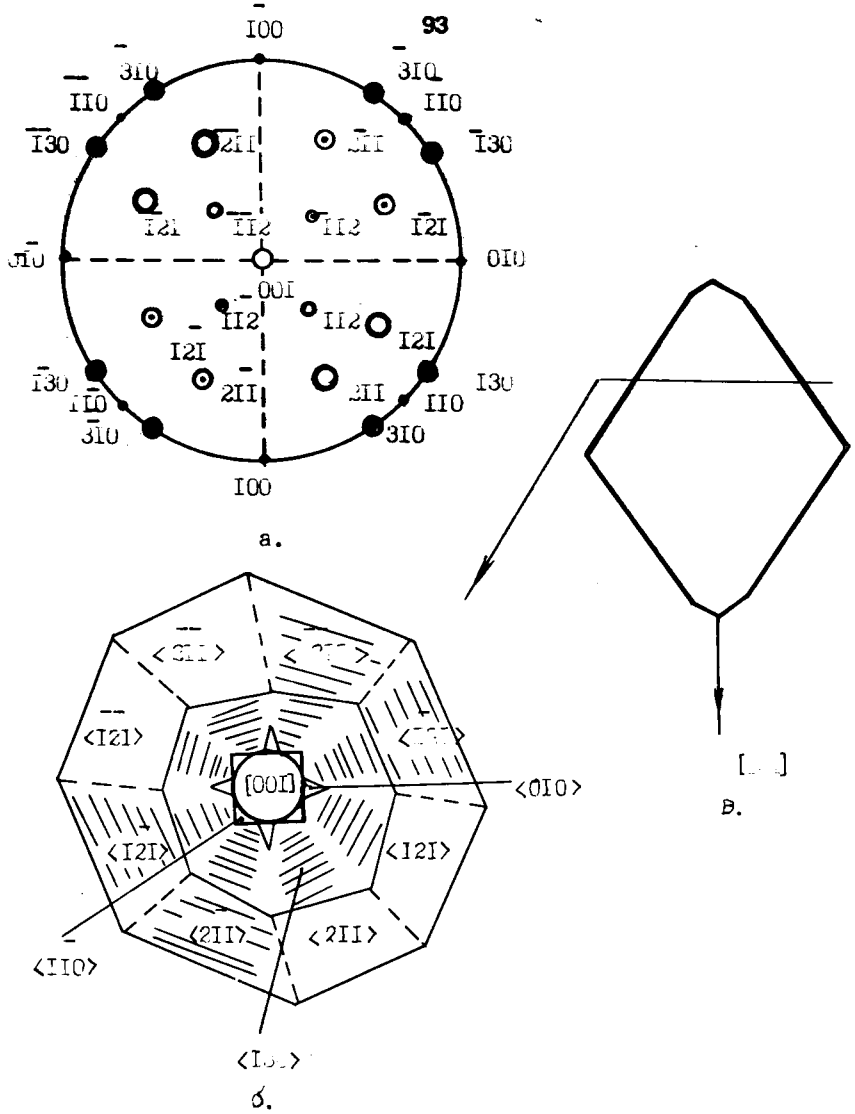


Рис. 4. Морфология кристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$, выращенного на стержневой затравке [001]:
а — гномостереографическая проекция пояса [001], отмечены грани, формирующие кристалл;
б — внутреннее строение кристалла в сечении, перпендикулярном [001];
в — габитус кристалла.

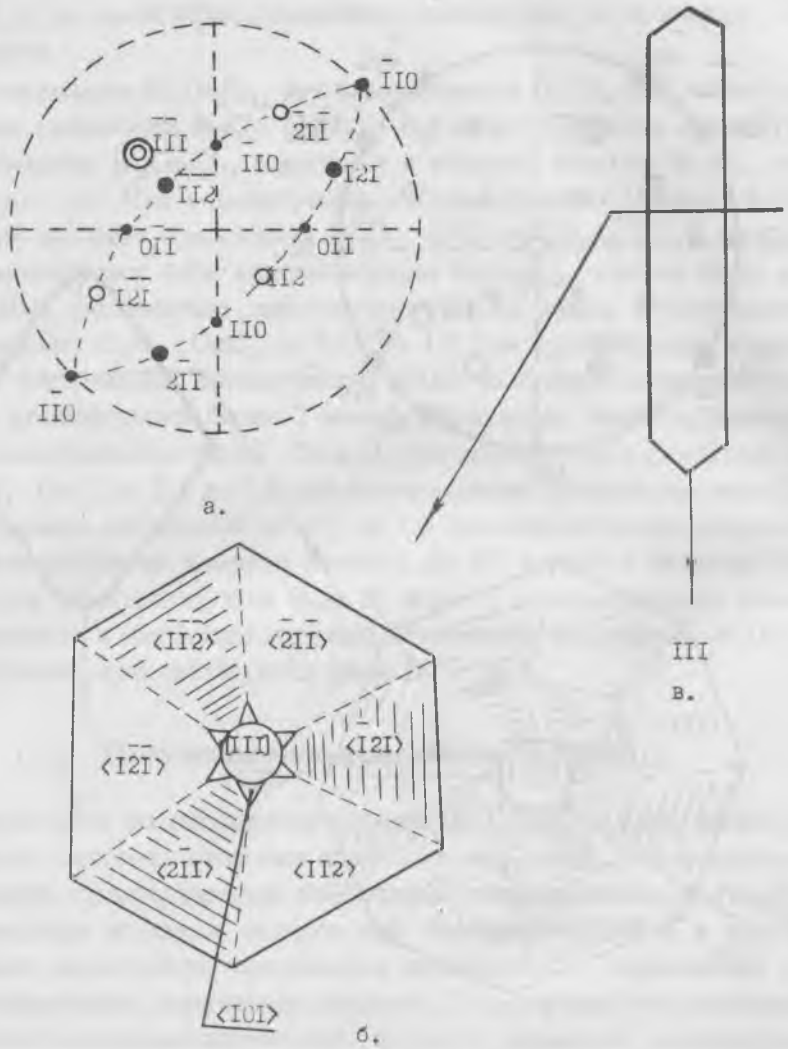


Рис. 5. Морфология кристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$, выращенного на стержневой затравке [111]:
а — гномостереографическая проекция пояса [111], отмечены грани, формирующие кристалл;
б — внутреннее строение кристалла в сечении, перпендикулярном [111];
в — габитус кристалла.

Наиболее эффективным для выращивания $Bi_4Ge_3O_{12}$ на затравку оказался раствор $HClO_4$. Изучение морфологии $Bi_4Ge_3O_{12}$ показало, что конечной ростовой формой шара является комбинация простых форм {211} и $\{\overline{211}\}$. В экспериментах на стержневых затравках установлено, что внешний облик вытянутого вдоль [111] кристалла представляет шестигранный стержень, с каждой вершины ограненный девятью гранями тригонтритетраэдров. В области, близкой к затравке, формируется еще шесть пирамид роста граней ромбододекаэдра {110}. Стержню, вытянутому вдоль [100], параллельны 8 граней тетрагексаэдра {310} и 4 грани ромбододекаэдра {110} (рис. 4, 5). Установлено, что скорости роста грани (310) в 5—6 раз выше скорости роста грани (211) и в 1.5—2 раза ниже скорости роста грани (110). Оптимальными условиями выращивания $Bi_4Ge_3O_{12}$ в сосудах объемом 200 мл являются: концентрация $HClO_4$ — 7.5 мас. %, температурный перепад 75°. Скорость роста грани (211) в этих условиях составила 0.1 мм/сутки. На затравке получен бесцветный монокристаллический нарост размером 120 × 20 × 15 мм.

Выводы

1. Изучено влияние химического состава раствора на возможность синтеза и перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в гидротермальных условиях. Показано, что синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ при температуре 573 K и давлении до 50 МПа из шихты, представляющей стехиеметрическую смесь Bi_2O_3 и GeO_2, происходит в воде, в растворах солей, кислот и оснований. Синтез $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворе $HClO_4$ происходит в результате прямой реакции, а в растворах NaOH и NH_4F — в результате параллельно–последовательных реакций. При синтезе $Bi_4Ge_3O_{12}$ в растворе NH_4F промежуточными фазами являются BiOF, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $NH_4H_3Ge_2O_6$, в растворе NaOH–$Bi_{12}GeO_{20}$. Возможность синтеза $Bi4Ge_3O_{12}$ обусловлена достаточно высокой растворимостью Bi_2O_3 и GeO_2 в условиях эксперимента, а механизм реакции определяется соотношением скоростей растворения и локальными изменениями концентрации растворенных Bi_2O_3 и GeO_2.

2. Изучено фазообразование и построены на N–C диаграммах схемы полей кристаллизации в системах Bi_2O_3–GeO_2–R–H_2O (R — NaOH, NH_4F, $HClO_4$) при температурах 493—583 K и давлении 50 МПа. В системе Bi_2O_3–GeO_2–NaOH–H_2O установлено существование трех фаз: $Na_4Ge_3O_{20}$, $Bi_4Ge_3O_{12}$, $Bi_{12}GeO_{20}$. Поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ при концентрации NaOH 1 моль/л ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.2 до 0.6; при концентрации NaOH более 6 моль/л поле кристаллизации Bi_2O_3 : GeO_2 отсутствует.

В системе Bi_2O_3–GeO_2–NH_4F–H_2O установлено существование двух фаз: $Bi_4Ge_3O_{12}$ и BiOF. Поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ в одномолярном растворе NH_4F ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.05 до 2.5; при концентрации NH_4F более 2.5 моль/л поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.05 до 0.34.

В системе Bi_2O_3–GeO_2–$HClO_4$–H_2O установлено существование пяти фаз: BiOCl, $Bi_4Ge_3O_{12}$ и трех неидентифицированных (две фазы с содержанием Bi_2O_3 88 и 82 мас. % представляют, по–видимому, оксосоли висмута, третья фаза содержит 54 мас. % Bi_2O_3 и 37 мас. % GeO_2). Поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ при концентрации $HClO_4$ 0.25 моль/л ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.05 до 1; при концентрации $HClO_4$ 2 моль/л поле кристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ ограничено мольными отношениями Bi_2O_3 : GeO_2 от 0.6 до 1.7.

3. Перекристаллизация $Bi_4Ge_3O_{12}$ при температуре в зоне растворения 583 K и 493—513 K в зоне кристаллизации автоклава происходит в растворах NaOH и KOH и хлорной кислоты, в растворах солей, дающих при гидролизе щелочную или близкую к нейтральной реакции. Определяющими факторами перекристаллизации являются: в растворах с pH > 7 — наличие катионов K^+ или Na^+; в растворах с pH ~ 7 — наличие катион–анионных пар K^+ и Cl^-, Na^+ и Cl^-, NH_4^+ и F^-, Na^+ и ClO_4^-; для растворов с pH < 7 — наличие аниона ClO_4^-.

Наиболее эффективными для перекристаллизации $Bi_4Ge_3O_{12}$ являются растворы NH_4F и $HClO_4$.

4. Разработан способ выращивания монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ кристаллизацией на ориентированную затравку.

Список литературы

1. Акустические кристаллы. М.: Наука, 1982. С. 63.
2. *Литвин Б. Н., Шалдин Ю. В., Питовранова И. Е.* Синтез и электроскопические свойства монокристаллов Si–силленита // Кристаллография, 1. 1968. 13. № 6. С. 1106—1108.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Е. В. Полянский, В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. Г. Балакирев, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, А. В. Моргунов, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков, А. М. Мельников, А. М. Зайцев

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР МОНОКРИСТАЛЛ–ЭПИТАКСИАЛЬНАЯ ПЛЕНКА И ПРИБОРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Конец XX века характеризуется все большим потреблением природных и синтетических алмазов в различных отраслях науки и техники для обработки различных материалов. При этом используется лишь одно уникальное свойство алмаза — его высочайшая твердость.

Но алмаз, кроме того, обладает и другими уникальными физическими свойствами. Это ковалентный широкозонный полупроводник с теплопроводностью, впятеро превышающей теплопроводность серебра и меди. Его характеризует высокая подвижность носителей тока, химическая, термическая и радиационная стойкость, способность легироваться электрически активными примесями. Все это характеризует алмаз как перспективнейший материал для современной электроники.

Не умаляя достоинств природных кристаллов алмаза, все же следует отметить, что все они сугубо индивидуальны по однородности и их широкое применение в серийной электронике нам представляется проблематичным. Тем не менее, на основе природного алмаза могут быть созданы и уже создаются уникальные приборы.

Развитие твердотельной электроники в мире все больше связывается с использованием в качестве рабочего тела синтетического алмаза в виде монокристаллов, эпитаксиальных пленок и слоистых структур на их основе. Тенденция привлечения в электронику новых полупроводников характеризуется переходом к более прочным (т. е.

устойчивым к внешним воздействиям) кристаллам, состоящим из более легких атомов: Ge → Si → C (полупроводники типа A4), GaAs, InP → AlN, AlP → BN (полупроводники типа A3B5). Такая тенденция не случайна и объясняется тем, что по мере уменьшения атомного номера растет сила межатомных связей и уменьшается межатомное расстояние. Это ведет к росту ширины запрещенной зоны, теплопроводности, механической прочности, температуры Дебая, т. е. к улучшению физических параметров полупроводника, обусловливающих рабочие характеристики приборов. Поскольку алмаз является последним в ряду полупроводников типа A4, то он рассматривается как материал, на котором будет достигнут рекордный уровень параметров приборов твердотельной электроники.

Промышленно развитые страны осуществляют обширные национальные программы по координации и финансированию разработок новых приборов на основе природных и искусственных кристаллов алмаза. Созданы специальные организационные структуры, координирующие эти исследования, например, Всеяпонский Форум "New Diamond", объединяющий более 100 фирм, Консорциум при Пенсильванском Университете (США) и т. д. К разработкам подключены такие гиганты как De Beers (ЮАР), General Electric (США), Sumitomo Electric Industries (Япония). Эти фирмы уже в середине 80–х годов осуществили коммерческое производство алмазов массой до 1.5 карат ювелирного качества преимущественно для технических целей. Фирма Sumitomo Electric Industries производит заготовки алмазных теплостоков массой 0.1—0.4 карата для мощных полупроводниковых приборов средней стоимостью около 110 $ за штуку. Потребность только японского рынка составляет сотни тысяч теплостоков в год. General Electric к 1993 году реализовала выпуск синтетических алмазов (в том числе и изотопно легких) на сумму 50—70 млн. $.

Еще более интенсивными темпами развиваются технологии, связанные с получением алмазных пленок. По данным журнала FORBIS в мире насчитывается более 200 фирм и исследовательских лабораторий, работающих в области технологии алмазных пленок, с годовым бюджетом более 100 млн. $. Для примера можно назвать такие известные центры, как Los Alamos и Sandia. Исследованиями в этой области занимаются практически все крупные электронные компании, работающие как на гражданский, так и на военный сектор промышленности.

В настоящее время наибольшего размаха работы по газофазному синтезу алмаза достигли в Японии и США. Количественно это характеризуется следующим: в 1989 г. затраты на исследования и разработки новых алмазных технологий составили в США 20 млн. долларов, а в Японии значительно превысили 100 млн. долларов. Начиная с 1983 г., в Японии было получено более 500 патентов на способы получения и применение алмазных пленок. В последние годы эти работы значительно активизируются и в Европе (ФРГ, Австрия, Англия, Швеция). Ведущие научные центры этих стран уже сообщили о получении активных элементов электронной техники (диодов Шоттки и полевых транзисторов) на основе гомоэпитаксиальных алмазных пленок [6—8] и кристаллов природного алмаза [5, 9].

По данным зарубежных экспертов мировой рынок алмазной технологии в электронике на 90–е годы оценивается суммой от 5 до 16 млрд. $.

Таким образом, на мировом рынке электроники следует ожидать существенных изменений за счет перехода на приниципиально новую элементную базу в ближайшие годы, учитывая массированный характер инвестиций в алмазные технологии, их высокую эффективность и четкую координацию на государственном уровне.

В России, к сожалению, нет национальной программы по этой проблеме и все исследования проводятся, практически, внутриведомственно и в инициативном порядке. Тем не менее, определенные и существенные достижения в области научных исследований по этой проблематике имеют место быть.

В Сибирском отделении РАН (Объединенный институт геологии, геохимии и минералогии) разработан аппарат высокого давления оригинальной конструкции — БАРС (беспрессовый аппарат "разрезная сфера"), который обеспечивает условия для выращивания монокристаллов алмаза массой около одного карата ювелирного и более высокого качества. Во ВНИИ синтеза минерального сырья (Александров) созданы методы легирования алмаза в процессе роста электрически активными примесями *p*– и *n*–типа, исследования его свойств, а также разработаны макетные образцы ряда полупроводниковых приборов (терморезисторов и датчиков внешних воздействий на их основе, диодов на *p*—*n*–переходе, термоэлектрических преобразователей, тепловых линий задержки и т. д.) В результате исследования процессов газофазного роста алмазных слоев усилиями ИФХ РАН, ЦНИТИ, ВНИИСИМС и др. разработаны опытные установки и методы получения поли– и монокристаллических диэлектрических и полупроводниковых алмазных пленок.

Совмещение методов выращивания крупных монокристаллов алмаза для подложек и получения на них гомоэпитаксиальных алмазных пленок и способы внешних воздействий на них, например, ионная имплантация, открывают реальные перспективы создания физико–химических и технологических основ использования алмазных слоистых структур в электронной технике и приборостроении.

Важно отметить, что для создания и пассивных и, в особенности, активных полупроводниковых приборов на алмазных структурах необходимо выполнение следующих операций:

- изготовление и подготовка диэлектрических и полупроводниковых подложек из монокристаллов алмаза массой не менее 0.5 карата;
- многократное получение на подложках алмазных слоев различной толщины и разных типов проводимости как за счет газофазного роста, так и за счет внешних воздействий;
- пооперационное комплексное изучение электрофизических характеристик слоев и структуры в целом;
- избирательное прецезионное травление алмазных слоев;
- локальная металлизация алмазной поверхности и создание омических контактов.

В настоящей статье обсуждаются результаты исследований, связанные, в основном, с первыми тремя технологическими направлениями.

В качестве подложек для получения алмазных структур использовались синтетические диэлектрические и полупроводниковые монокристаллы алмаза кубооктаэдрического габитуса размером до 1 мм, а также ориентированные пластинки треугольной или близкой к прямоугольной конфигурации с максимальными линейными размерами до 5 мм и толщиной 0.1—1 мм.

Пластинки изготавливались механической обработкой из диэлектрических синтетических, выращенных в аппаратах БАРС [4], или природных алмазов.

Алмазные эпитаксиальные пленки получены методом химического осаждения из активированной газовой фазы [2, 3] в установках типа ЛУНА, разработанных в ИФХ РАН. Термическая активация осуществлена в двух вариантах химической транспортной реакции.

В первом варианте в качестве активатора используется графитовый нагреватель, который одновременно служит и источником углерода. Транспортирующим газом является водород при давлении около $1.33 \cdot 10^4$ Па. Величина зазора между источником–активатором с температурой 2300 К и подложкой, имеющей температуру не более 1350 К, составляет около 3 мм.

Во втором варианте активатор вольфрамовый, а вместо чистого водорода используется его смесь с метаном при содержании последнего от 0.5 до 3 об. %. Значения температуры активатора и подложки аналогичны первому варианту.

Расход водорода в обоих вариантах составляет 2.5—5.0 л/час. Легирование алмазных пленок осуществлялось дозированным введением в газовую смесь паров борсодержащих веществ, например, изопропилкарборана или диборана.

Перечисленные управляемые параметры процесса обеспечивают выращивание диэлектрических и полупроводниковых сплошных алмазных слоев толщиной от 1—2 до 10—15 мкм со скоростью 0.1—2.0 мкм/час.

Морфология поверхности эпитаксиальных алмазных пленок изучалась с помощью оптического и электронного (методом платино–угольных реплик) микроскопов. Установлено, что особенности рельефа полученных пленок одинаковы как для диэлектрических, так и для полупроводниковых подложек. Как правило, образуются сплошные алмазные пленки, оптически гладкая поверхность которых на гранях (100) может быть осложнена четырехгранными пирамидами, а на гранях (111) — округлыми бугорками типа "булыжная мостовая". Линейный размер этих образований колеблется в пределах от долей до десятка микрон, а высота — от 10 нм до 1 мкм, в зависимости от условий выращивания. Плотность распределения элементов микрорельефа на поверхности пленок либо равномерная, либо наблюдается их скопление вблизи ребер или слоев роста исходных кристаллов. Следует отметить удовлетворительную прозрачность алмазных пленок толщиной до 5—8 мкм, что позволяет, например, наблюдать сквозь них в оптический микроскоп включения металла–растворителя в объеме исходных синтетических кристаллов.

Сравнительно низкая концентрация макро– и микродефектов в объеме прозрачных и полупрозрачных эпитаксиальных алмазных пленок и на их границе с подложкой подтверждается нагревом полученных структур в вакууме до 1500°С без разрушения. Подобная термообработка толстых непрозрачных пленок приводит к появлению сетки микротрещин.

На электронномикроскопическом уровне поверхность алмазных пленок на кубических гранях подложек может быть и гладкой, и усложненной присутствием пирамид (рис. 1). Стороны основания этих пирамид прямолинейные или искривленные, вершины плоские или остроконечные. На боковых поверхностях пирамид иногда наблюдаются ступени роста. Основным признаком микрорельефа алмазной пленки на грани октаэдра является наличие гребней длиной 1 мкм, шириной 10—30 нм, выступающих над поверхностью и расположенных под углом 60° и 120° друг к другу (рис. 2). На этой же грани иногда наблюдаются пирамиды роста сложной морфологии и произвольной ориентации, приуроченные, по–видимому, к дефектам исходной поверхности алмаза. Алмазная пленка, выращенная на механически обработанной поверхности монокристалла, ориентированной под небольшим углом к плоскости (111), может иметь кроме гладкого рельефа еще и участки с пирамидально–островковой структурой (рис. 3). В микрорельефе этих пирамид и всей поверхности пленки можно наблюдать отдельные кирпичики–блоки псевдогексагональной формы разме-

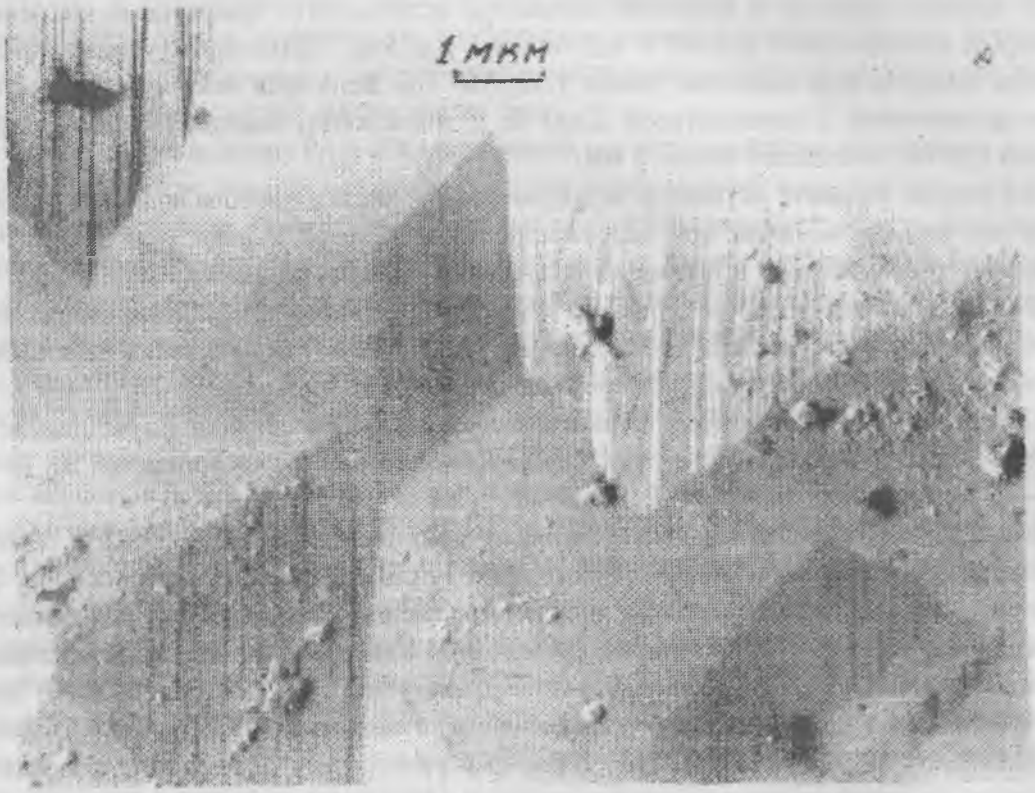


Рис. 1. Микрорельеф поверхности алмазной пленки на грани (100) монокристалла.



Рис. 2. Микрорельеф поверхности алмазной пленки на грани (111) монокристалла.

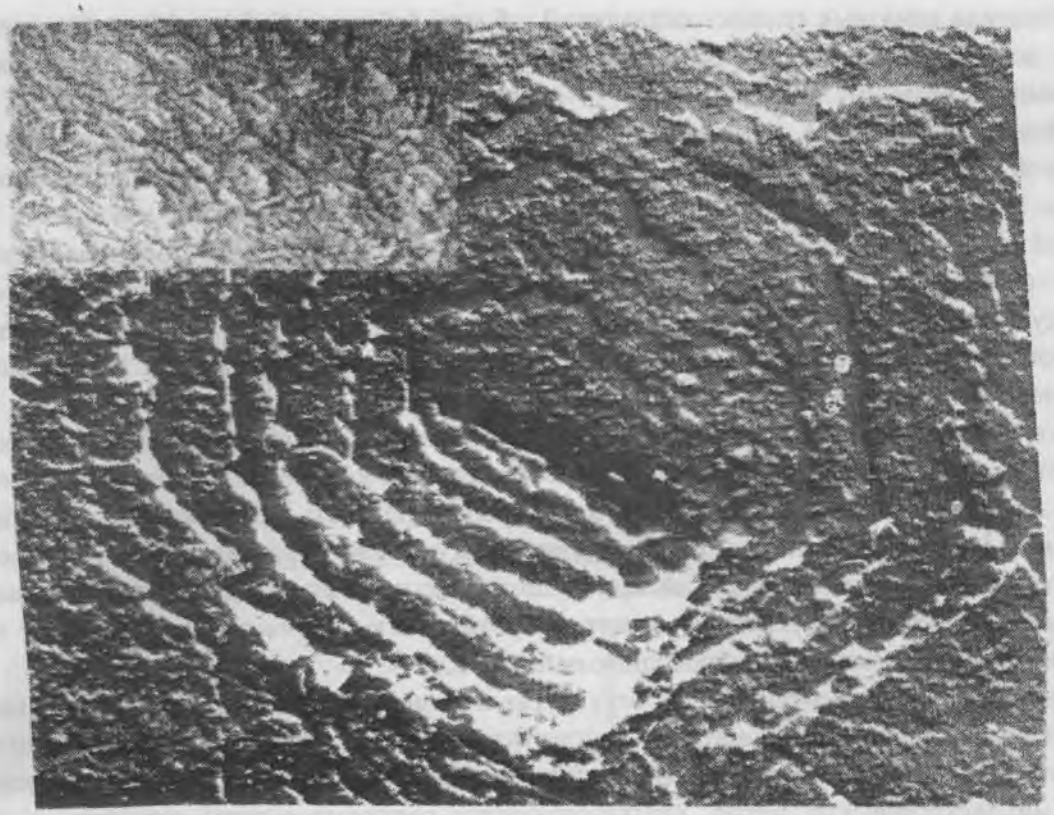


Рис. 3. Микрорельеф алмазной пленки, выращенной на механически обработанной поверхности монокристалла с ее ориентацией, близкой к плоскости (111).
На врезке приведена оптическая фотография поверхности плёнки (× 600).

Таблица 1

Электрофизические характеристики алмазных кристаллов и полученных на них пленок

№ образца	Индекс грани подложки	R, Ом кристалла–подложки	R, Ом пленки
82	(111)	10^{12}	10^{10}
83	(100)	10^{12}	10^{11}
71	(111)	$2 \cdot 10^{2}$	$6 \cdot 10^{8}$
56	(100)	$4 \cdot 10^{4}$	$7 \cdot 10^{11}$

ром 50—100 нм. Из этих блоков сложены ступени пирамид (2—6 ступеней) также псевдогексагональной формы и несколько вытянутые в направлении ребра куба.

Измерение электросопротивления эпитаксиальных алмазных пленок проводилось прижимными вольфрамовыми точечными зондами. Для образцов, полученных на диэлектрических подложках, оценивалось электросопротивление поверхности алмазных пленок при расстоянии между контактами около 0.5 мм, а для образцов, полученных на полупроводниковых подложках, кроме того, измерялась сумма двух последовательных сопротивлений — монокристалла и наросшей пленки. При известном исходном сопротивлении подложки достаточно легко оценить этот параметр для пленки. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Толщина алмазных пленок составляет 3—5 мкм (образцы № 71 и 56), следовательно, удельное электрическое сопротивление изучаемых нелегированных пленок может превышать величину 10^{12} Ом · см.

Полупроводниковые алмазные пленки получали методом термической активации газовой фазы в замкнутом объеме с дозированным введением легирующей примеси бора. Морфология полупроводниковых алмазных пленок практически аналогична таковой для диэлектрических пленок. Электрическое сопротивление полупроводниковых пленок снижалось на десять порядков и составляло величину 10...100 Ом · см. Следует отметить, что последующие процессы наращивания пленок этим методом становятся трудноконтролируемыми из–за заражения объема реактора легирующей примесью.

Более предпочтительным и более технологичным способом получения полупроводниковых алмазных пленок является способ, описанный в [6], т. е. термическая активация в потоке газа. В этом случае можно строго дозировать количество легирующей примеси у поверхности подложки и снизить общую концентрацию примеси в объеме реактора. Такой технологический прием позволяет получать более воспроизводимые параметры пленок по удельному электросопротивлению и, в частности, позволяет наращивать высокоомные полупроводниковые пленки.

Изучение дефектно–примесной структуры алмазных эпитаксиальных пленок наиболее эффективно и информативно осуществляется оптическими методами. Одним из основных методов является катодолюминесценция (КЛ), которая выступает здесь и как микроскопический метод, характеризующий конкретные типы дефектов, и как макроскопический, отражающий общие свойства пленок.

Типичные спектры КЛ нелегированных эпитаксиальных алмазных пленок на подложках из природного и синтетического алмазов приведены на рис. 4. В спектрах пленок присутствуют электронно–колебательные полосы с энергией бесфононной линии (БФЛ) 3.188, 2.326, 2.156, 1.680 эВ и широкая бесструктурная полоса с максимумом 2.3—2.4 эВ. Соотношение интенсивностей этих полос варьирует в различных образцах, что обусловлено изменениями условий роста пленок. Наличие оптических центров с БФЛ 3.188, 2.326 и 2.156 эВ, которые связаны с азотсодержащими дефектами, указывает на присутствие в эпитаксиальных пленках дисперсного азота в концентрациях более чем $5 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$. Азотные центры и в алмазных пленках, и в монокристаллах являются типичными дефектами.

Центр 1.680 эВ, присутствующий в газофазном алмазе, обычно связывается либо с Si–содержащим центром, либо с вакансией (GR1). Неоднозначная интерпретация этого центра обусловлена его необычным поведением. Оптический центр 1.680 эВ, присутствующий в гомоэпитаксиальных алмазных пленках, с одной стороны, имеет большую ширину БФЛ — от 6 до 10 мэВ в различных образцах, что характерно для вакансионных дефектов, с другой стороны, слабо выраженное фононное крыло, что типично для Si–содержащего дефекта, БФЛ которого, однако, практически не уширяется при деформации. Проведенный термический отжиг показал, что этот оптический центр сохраняется до температуры 1450°С. Это позволяет связать его однозначно с Si–содержащим дефектом, поскольку GR1–центр отжигается при температуре 800°С. Значительное уширение БФЛ центра 1.680 эВ обусловлено большой величиной неоднородных искажений кристаллической решетки пленок и, как следствие, значительным искажением электронных орбиталей этого центра. Величина неоднородных искажений в исследуемых эпитаксиальных пленках, оцененная по ширине БФЛ центра

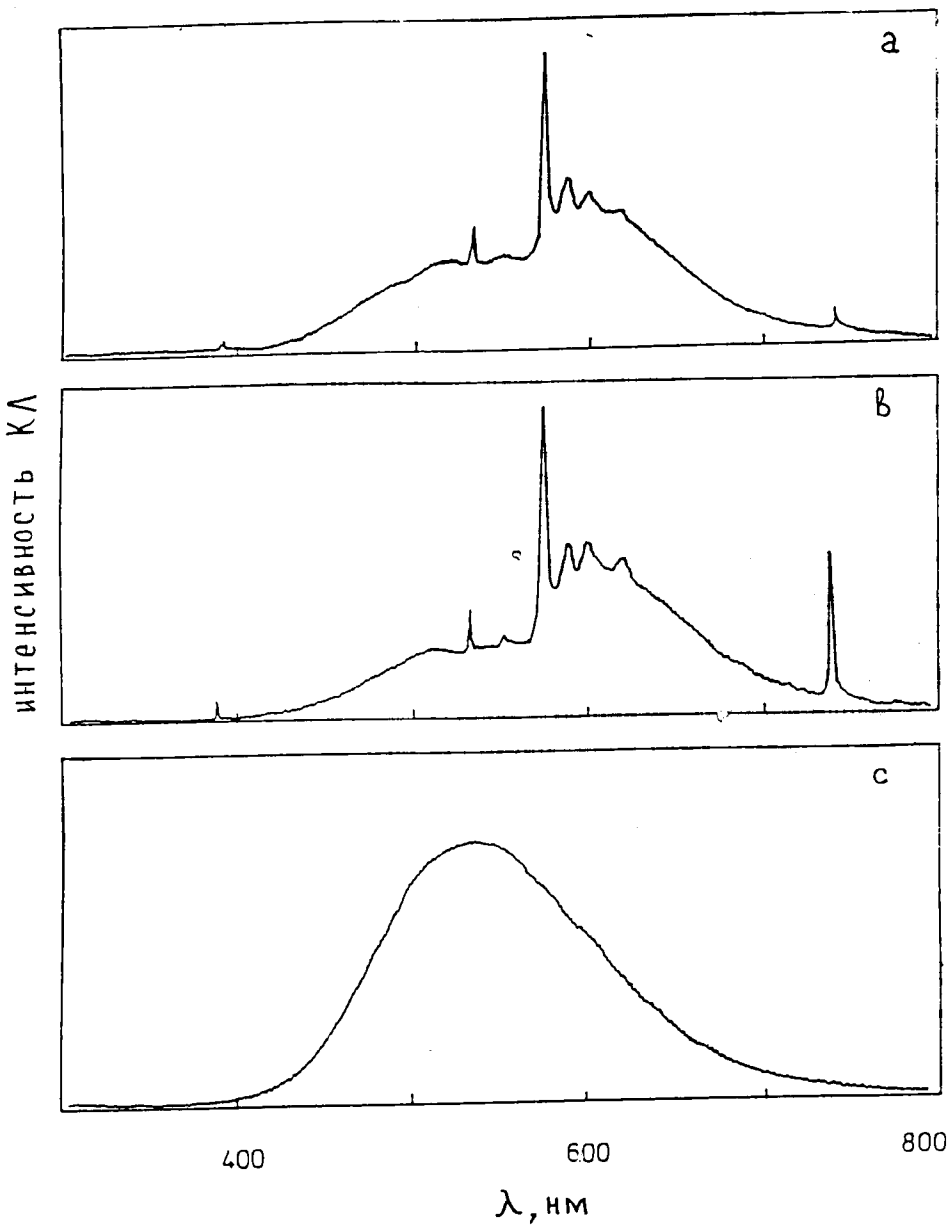


Рис. 4. Спектры катодолюминесценции нелегированных (a, b) и легированных (c) гомоэпитаксиальных алмазных пленок на подложках с ориентацией (100) из синтетического и (111) природного монокристалла алмаза.

2.156 эВ, равной 9—12 мэВ на подложках из природного алмаза и 9—24 мэВ на подложках из алмаза синтетического, составляет более 1.5 ГПа.

Большая ширина БФЛ центра 2.156 эВ в пленках на подложках из синтетических монокристаллов, имеющих большие локальные напряжения решетки по сравнению с природными кристаллами, свидетельствует о том, что в неоднородные искажения решетки пленки существенный вклад вносят неоднородные искажения самой подложки. Установлено, что предварительный отжиг подложек из синтетических кристаллов в вакууме до температур 1200°С в течение 30 минут, приводит к заметному снижению внутренних напряжений в наращиваемых на них пленках.

Широкая бесструктурная полоса с максимумом 2.30—2.40 эВ в спектрах изучавшихся эпитаксиальных пленок, обозначаемая в литературе как А–полоса [1], является типичной для синтетических монокристаллов и пленок; она связывается с рекомбинацией на донорно–акцепторных парах, ассоциированных на дислокациях. Ее энергетическое положение определяется природой дефектов, генерирующих дислокации. Определяющую роль здесь играет дисперсный азот, присутствующий в синтетических монокристаллах и пленках в значительных количествах. Как было показано рядом авторов, уменьшение концентрации азота в газофазных пленках приводит к сдвигу А–полосы в фиолетовую область, максимум которой совпадает с максимумом А–полосы в природных кристаллах алмаза типа IIa (430—440 нм).

Важно отметить, что наблюдаемые оптические центры присутствовали во всех изучавшихся пленках независимо от ориентации подложек и других условий выращивания. Следует также подчеркнуть, что отсутствие полосы излучения свободного экситона (5.21 эВ) в спектрах КЛ указывает на сравнительно большую дефектность пленок, обусловленную как наличием примесных и структурных дефектов, так и значительными неоднородными искажениями решетки.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости интенсивности люминесценции и полуширины БФЛ оптических центров от температуры отжига алмазных пленок на подложках из природного и синтетического алмаза. Видно, что интенсивность практически не меняется при отжиге. Полуширина БФЛ алмазных пленок на природных подложках уменьшается при температуре отжига более 500°С, а для пленок, выращенных на синтетических подложках, увеличивается. Это объясняется снижением величины неоднородных искажений в первом случае и их увеличением во втором. Снижения внутренних напряжений и искажений кристаллической решетки алмазных пленок можно достичь предварительным отжигом подложек до температур 1800—1500°С в течение 30 минут. В спектрах всех легированных бором пленок с концентрацией носителей заряда 10^{18}—10^{20} $см^{-3}$ при 20°С, независимо от природы подложки и ее ориентации, наблюдается только широкая бесструктурная полоса с энергией максимума 2.30—2.40 эВ. Отсутствие оптических центров, характерных для нелегированных пленок, позволяет предположить, что примесь бора, встраиваясь в узлы решетки, препятствует захвату других примесей из газовой фазы и приводит к более высокому структурному совершенству эпитаксиальных пленок, это подтверждается и тем, что в спектрах легированных пленок наблюдается полоса 5.21 эВ, обусловленная рекомбинацией экситона и свидетельствующая о достаточно высоком совершенстве таких образцов. Исследование электрических характеристик легированных пленок проводилось методом Холла. Контакты изготавливались либо напылением металла в вакууме, либо ионной имплантацией бора. Поскольку изготовление структур Ван–дер–Пау не представлялось возможным, то ошибка измерений составляла более 50%. Температур-

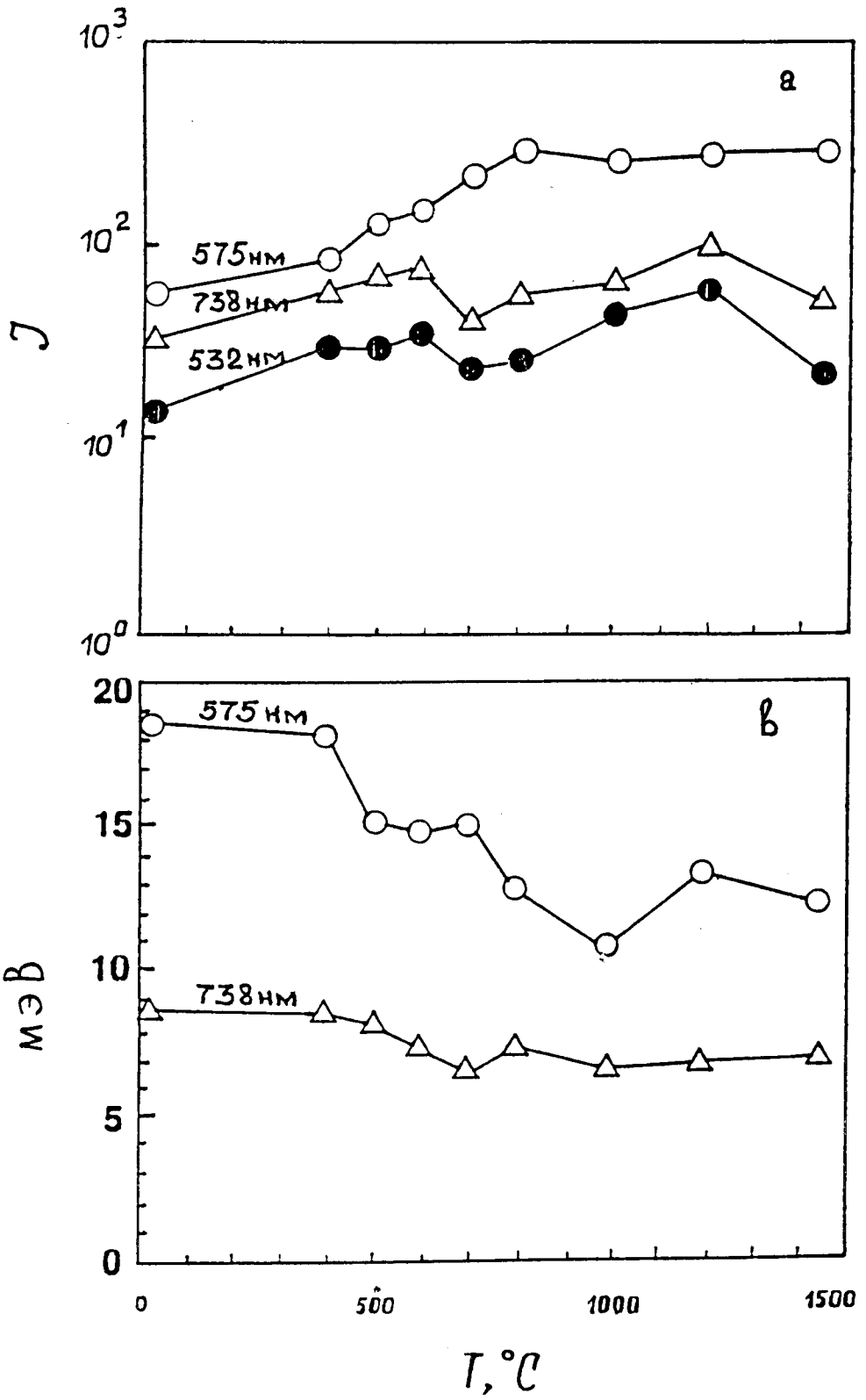


Рис. 5. Зависимость интенсивности (a) и полуширины (b) БФЛ оптических центров от температуры отжига для эпитаксиальных алмазных пленок, полученных на подложках с ориентацией (111) из природного алмаза.

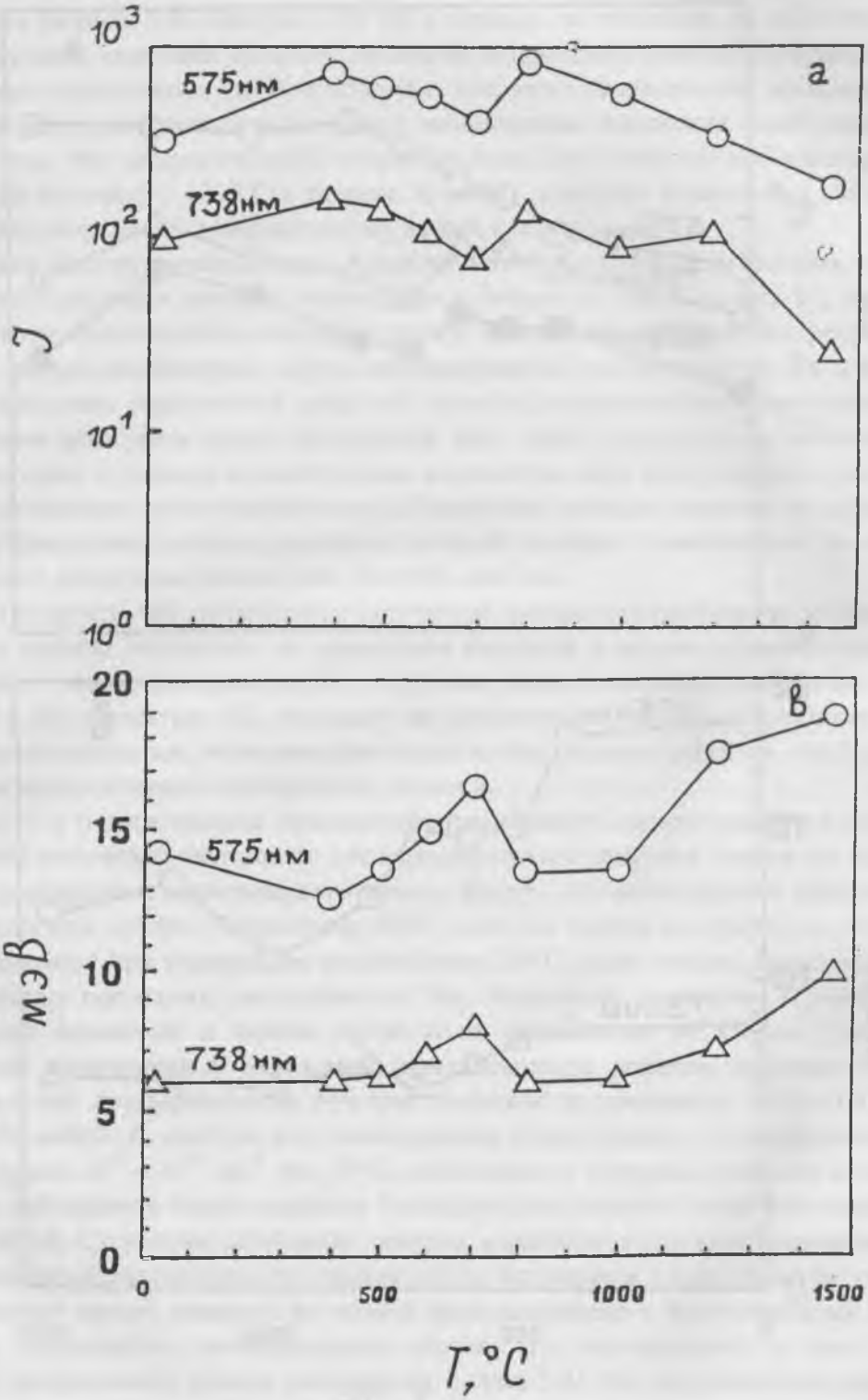


Рис. 6. Зависимость интенсивности (a) и полуширины (b) БФЛ оптических центров от температуры отжига для эпитаксиальных алмазных пленок, полученных на подложках с ориентацией (100) из синтетического алмаза.

Таблица 2

Электрические характеристики легированных алмазных пленок

№ образца	Концентрация носителей заряда, $см^{-3}$	Подвижность, $см^2/(В \cdot с)$	Удельное сопротивление, Ом · см	Энергия активации, эВ
182	$3.2 \cdot 10^{17}$	34	$3.2 \cdot 10^3$	0
187	$5.0 \cdot 10^{17}$	200	$5.3 \cdot 10^3$	0.12
203	$2.0 \cdot 10^{20}$	6	60	0
209	$6.2 \cdot 10^{18}$	6.8	$1.5 \cdot 10^3$	0.06

ные зависимости отдельных параметров определялись в диапазоне 20—300°С. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что данные образцы представлены сильно легированными пленками, в которых токоперенос осуществляется по примесной зоне, вследствие чего энергия активации проводимости близка к нулю. Проведенные исследования влияния термического отжига на электрические параметры пленок показали, что они изменяются незначительно вплоть до температуры 1450°С. Улучшение качества пленок и снижение уровня легирования, очевидно, позволят увеличить подвижность носителей тока и сделать пленки пригодными для изготовления на их основе активных полупроводниковых приборов.

К настоящему времени найдена только одна примесь, стабильно приводящая при ионной имплантации и последующей термической обработке к образованию полупроводниковых областей в алмазе. Этой примесью является бор, позволяющий получить слой с *p*–типом проводимости. Поскольку диффузия бора в алмазе практически не наблюдается даже при температуре 1500°С, имплантацию необходимо проводить таким набором доз и энергий, чтобы получить непосредственно в процессе облучения требуемый профиль распределения примеси. Имплантация бора в контактные области образцов проводилась с параметрами, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

Параметры процесса имплантации бора в алмазные пленки

Энергия, кэВ	Доза, $\times 10^{15}$ $см^{-2}$
25	4.6
36	1.96
52	2.36
71	2.62
93	2.75
118	3.07

Имплантация бора такими дозами приводит к образованию омического контакта к полупроводниковому алмазу.

Для создания полупроводникового слоя имплантация бора проводилась с параметрами, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Параметры процесса имплантации бора в алмазные пленки для получения полупроводникового слоя

Энергия, кэВ	Доза, $\times 10^{14}$ $см^{-2}$
25	1.6
36	1.96
52	2.36
71	2.62
93	2.75
118	3.07
180	4.06

Энергия и доза рассчитывались таким образом, чтобы получить постоянную концентрацию бора по глубине, равную $6.3 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$. Для активации примеси проводился отжиг при температуре 1450°С.



Рис. 7. Топология тестовой ячейки, выполненная по планарной технологии на структуре эпитаксиальная пленка — монокристалл.

Для изготовления приборов на алмазных структурах пленка–монокристалл по планарной технологии применялись фотолитография и ионная имплантация. Общий вид планарных структур показан на рис. 7.

В качестве исходного материала использовались легированные и нелегированные гомоэпитаксиальные алмазные пленки на природных и синтетических подложках.

Изготовлено и исследовано несколько типов приборов.

Диоды Шоттки формировались на пленках, легированных в процессе роста. Омические контакты получены ионной имплантацией бора с последующим отжигом. В качестве металлических электродов и контакта Шоттки использован напыленный алюминий.

Типичные вольт–амперные характеристики (ВАХ) полученных диодов Шоттки приведены на рис. 8. Коэффициент качества диода при U = 5 В составлял около 6.

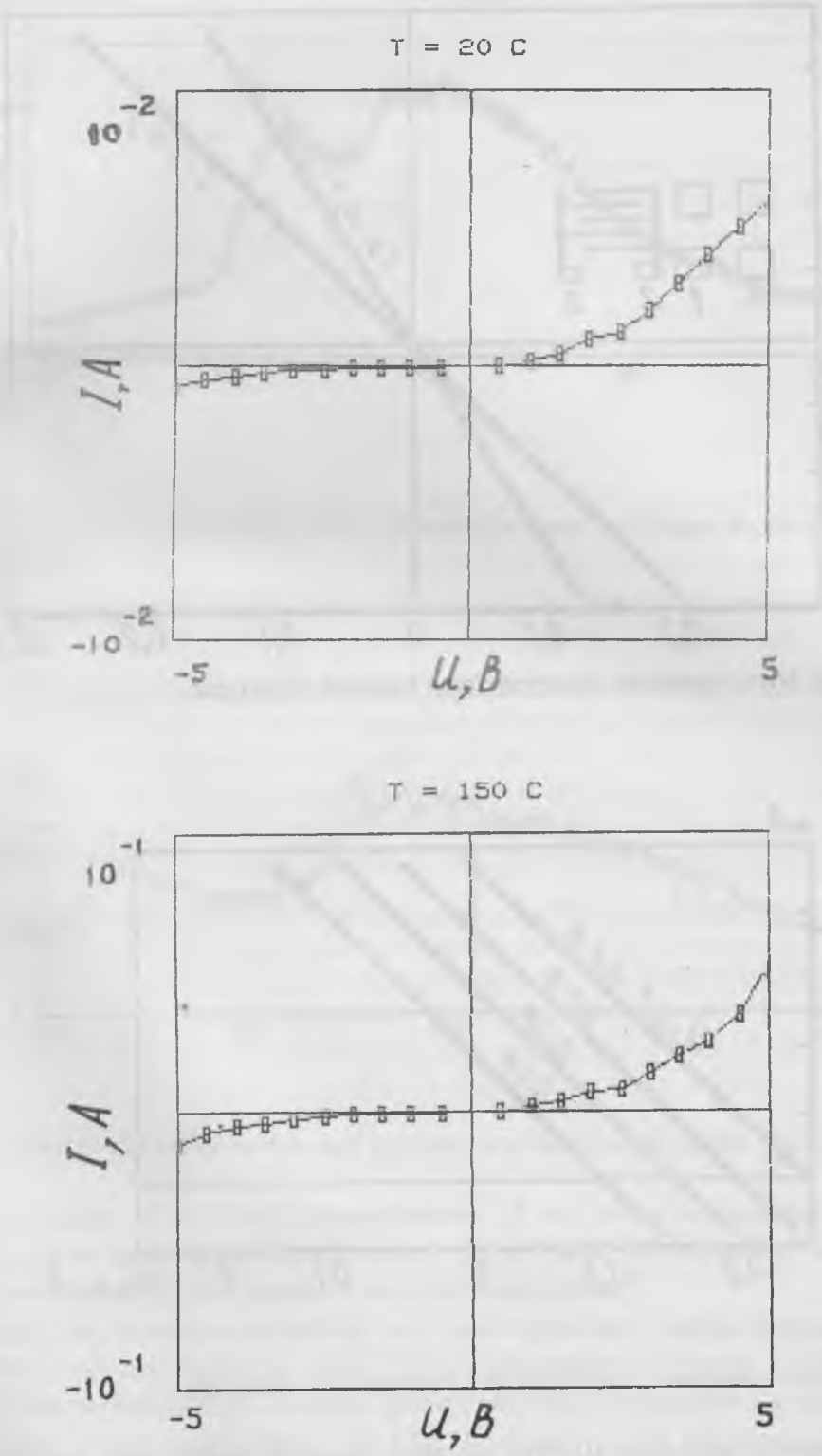


Рис. 8. Вольт–амперные характеристики диода Шоттки, полученные на образцах 203 и 207.

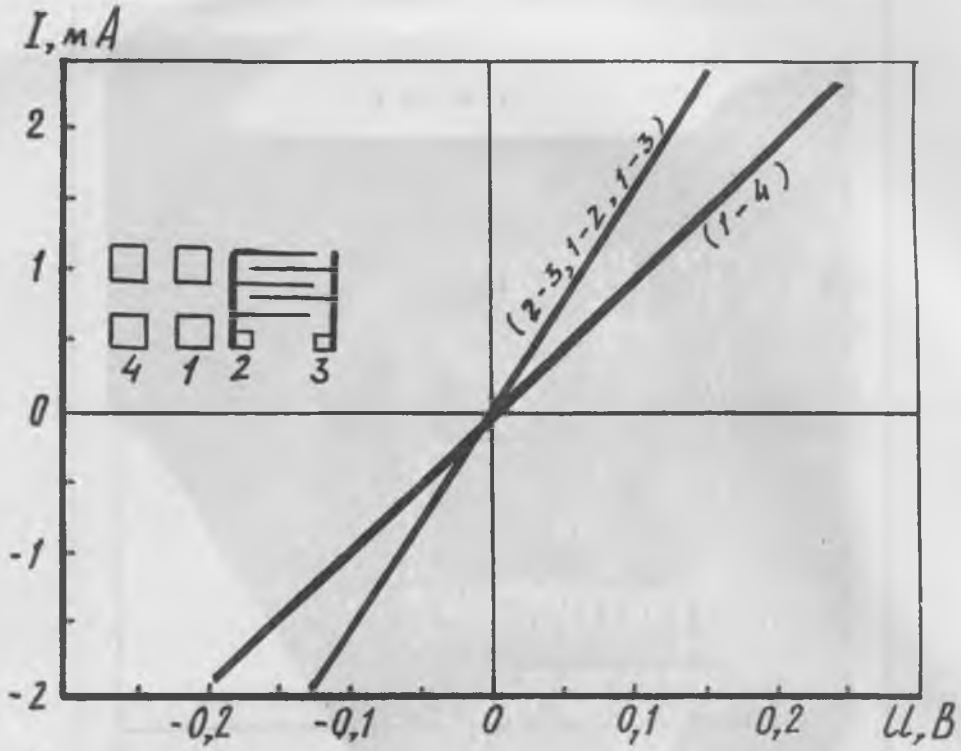


Рис. 9. Вольт–амперные характеристики тестовой структуры.

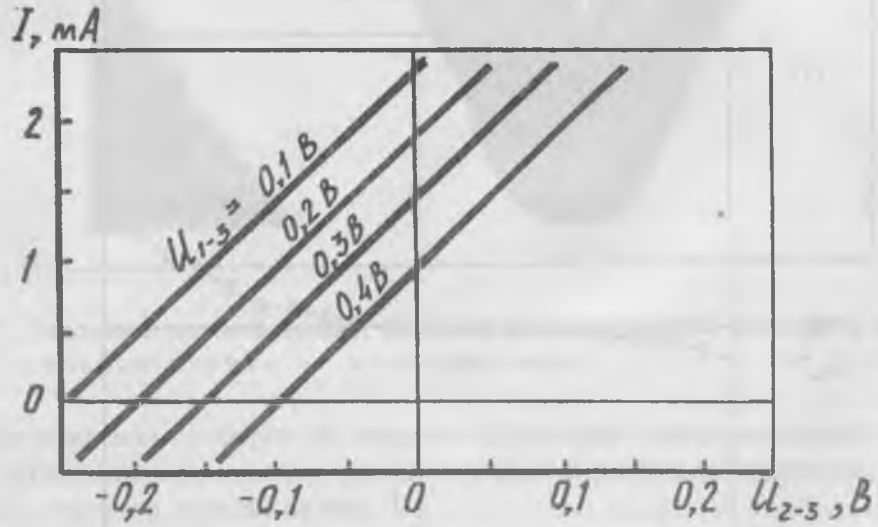


Рис. 10. Вольт–амперные характеристики управляемого резистора.

Для получения переходов Шоттки высокого качества необходимо снижение легирующей примеси до концентрации менее 10^{19} $см^{-3}$.

Невыпрямляющие структуры представляют другой ряд приборов — управляемые резисторы (варикапы), ВАХ которых приведены на рис. 9 и 10, а также терморезис-

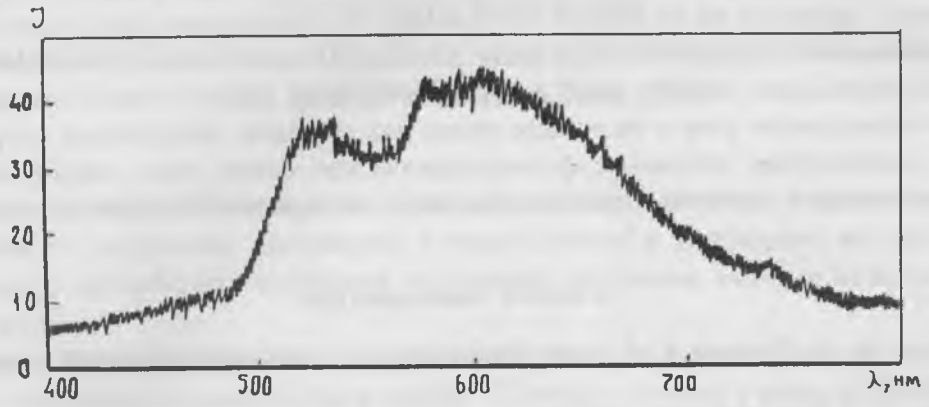


Рис. 11. Спектр электролюминесценции светоизлучающей структуры на алмазной эпитаксиальной пленке.

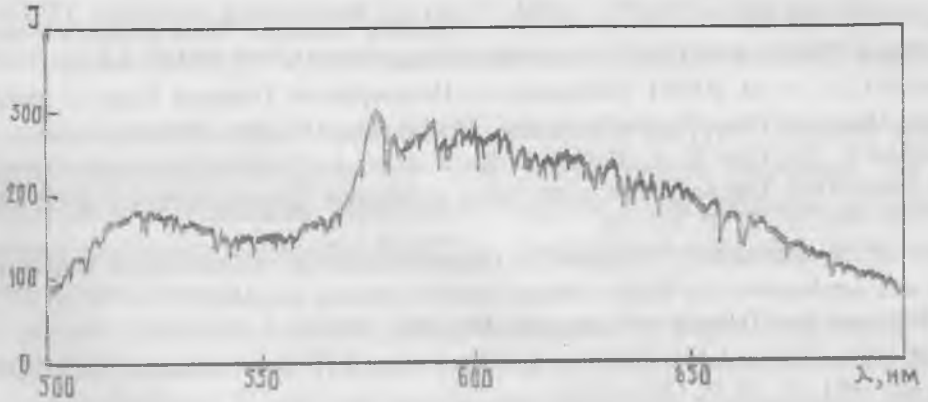


Рис. 12. Спектр катодолюминесценции алмазной эпитаксиальной пленки при 20°C.

торы. На площади около 5 мм^2 сформированы 15 шт. таких терморезисторов и они характеризуются практически идентичными параметрами, что позволяет использовать их в качестве интегральных датчиков внешних воздействий.

Еще один тип приборов изготовлен на диэлектрических эпитаксиальных пленках. Это светоизлучающая структура (SiS). Полупроводниковые области в SiS–структуре получены имплантацией бора, ширина диэлектрического промежутка между полупроводниковыми областями составляет 10 мкм. Излучение света вызывается инжекцией носителей заряда при приложении напряжения 300 В к полупроводниковым областям. На рис. 11 показан спектр электролюминесценции при комнатной температуре. Для сравнения на рис. 12 приведен спектр КЛ того же образца. Видно, что спектры в обоих случаях подобны и обусловлены А-полосой и оптическим центром 575 нм.

Слабая интенсивность БФЛ 575 нм объясняется большой величиной электрон–фононного взаимодействия на этом центре.

Таким образом, проведенные исследования по получению алмазных структур и приборных эффектов на их основе показывают, что совмещение двух технологий получения алмазных материалов (крупных алмазов и тонких пленок), а также возможности модификации свойств этих структур внешними воздействиями открывают реальные возможности уже в настоящее время для создания электронных устройств на алмазе. Достигнутое понимание физико–химических основ роста монокристаллов и пленок позволяет наметить практические шаги по совершенствованию этих процессов.

Список литературы

1. *Вавилов В. С., Гиппиус А. А. и др.* Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985.
2. *Варнин В. П.* Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы // Техника средств связи. Сер. технология производства и оборудование. 1991. Вып. 4. М. 6.
3. *Лаптев В. А., Мартынов С. А. и др.* Получение и исследование эпитаксиальных алмазных пленок из газовой фазы на синтетических монокристальных алмазных подложках // Техника средств связи. Сер. технология производства и оборудование. 1991. Вып. 4. М. 6.
4. *Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю. и др.* Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа "разрезная сфера" // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 15. С. 1221—1224.
5. *Ceisse C. R., Hewett C. A. et al.* An Ion–Implanted Diamond Metal–Insulator–Semiconductor Feld–Effect Transistor // IEEE Electron Device Lett. 1991. V. 12. P. 602—604.
6. *Fountain G. G. et al.* IGFET Fabrication on Homoepitaxial Diamond Using in situ Boron and Lithium Doping // Proc. Electrochem. Soc., Washington, DC, May 1991. V. 91—8.
7. *Gildenblat G. Sh., Grot S. A., Hatfeld C. W., Badzian A. R.* High–Temperature Thin–Film Diamond Feld–Effect Transistor Fabricated Using a Selective Growth Method // IEEE Electron Device Lett. 1991. V. 12. P. 37—39.
8. *Shiomi H., Nishibayashi Y., Fujinori N.* Characterization of Boron–Doped Diamond Epitaxial Films and Applications for High–Voltage Schottky Diodes and MESFETs // Proc. 2nd Int. Conf. New Diamond Sei. Technol. (Washington, DC), May 1991.
9. *Tsai W. et al.* Diamond MESFET Using Ultrashallow RTP Boron Doping // IEEE Electron Device Lett. 1991. V. 12. P. 157—159.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Институт физической
химии РАН

Институт минералогии и
петрографии СО РАН

Белорусский государственный
университет

В. А. Муханов, А. Ю. Литвиненко

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗОВ

Целью настоящей работы явилось изучение влияния химически и механически активированных углеродных материалов, а также добавок в углеродный материал формиата никеля и карбонила молибдена на условия получения, выход и качество кристаллов алмаза.

В работе были использованы углеродные материалы на основе природного графита ГСМ. Механически активированный графит ГСМ был получен с использованием специального диспергатора оригинальной конструкции во ВНИИГрафит, причем в образцах присутствует в количестве 5—7% фаза ромбоэдрического графита. Диспергирование исходного графита ГСМ проводили также в присутствии добавок карбонила молибдена (40% от веса графита) и смеси карбонила молибдена и формиата никеля (соответственно 40 и 30% от веса графита).

Взаимодействием графита с 98%-ной серной кислотой в присутствии хромового ангидрида в количестве до 12% от веса графита было получено слоистое соединение графита (ССГ), имеющее примерный состав $C_{24}HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$. Это соединение имеет увеличенное до 7.8 Å межплоскостное расстояние по сравнению с 3.35 Å для исходного графита.

Далее производился быстрый термический разогрев в вакууме сульфата графита с последующим длительным отжигом при 1000°С полученного материала. На стадии отжига проводилось легирование вспученного графита путем введения мелкодисперсного порошка карбонила молибдена $Mo(CO)_6$. Полученный материал прокатывался в графитовую фольгу.

Синтез алмаза проводили в камере типа наковальни с лункой ("чечевица") УОС–40 в контейнерах из точеного литографского камня с диаметром реакционного объема 20 мм и высотой контейнера 21 мм, при этом высота полезного реакционного объема составляла 15 мм (т. е. камера имела полезный реакционный объем 4.71 $см^3$).

В качестве металла–растворителя углерода использовали смесь порошков марганца и никеля в соотношении (вес. %) 54 : 46. Нами было использовано послойное снаряжение контейнера: 5 чередующихся слоев металла и 6 слоев графита. Причем, из–за высокой текстурируемости применяемых углеродных материалов пришлось использовать тонкие графитовые слои (фольгу) 0.45—0.50 мм, которыми отделяли графитовые шайбы толщиной 1—1.05 мм из графита ГМЗ ОСЧ от металла–растворителя углерода (толщина металла 0.7—0.8 мм). В предварительных опытах было установлено, что рост алмаза идет за счет графита толщиной 0.4—0.5 мм.

Сжатие контейнера осуществляли твердосплавными матрицами, поддержанными стальными кольцами, охлаждаемыми проточной водой. Калибровку по давлению производили по стандартной методике при комнатной температуре с использованием переходов в висмуте (2.55 и 2.69 ГПа) и в таллии (3.69 ГПа). Давление в реакционном объеме оценивали линейно, экстраполируя зависимость повышения давления от роста усилий пресса.

Таблица 1

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием механически активированного природного графита ГСМ с добавкой карбонила молибдена.

I — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 2.21 г; II — давление 4.2 ГПа, выход алмаза 0.87 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
+800	0.45	—	—	0.34	—	—
800/630	0.90	—	—	1.1	—	—
630/500	1.12	79.3	АС32	2.29	—	—
500/400	3.38	58.5	АС32	10.31	99.9	АС50
400/315	10.16	49.7	АС32	16.09	61.4	АС32
315/250	4.06	34.0	АС20	4.02	48.4	АС32
250/200	51.02	42.1	АС32	45.90	54.1	АС50
200/160	13.09	—	—	10.34	—	—
160/125	1.80	—	—	2.29	—	—
125/100	9.25	—	—	4.02	—	—
100/80	1.80	—	—	1.10	—	—
80/63	1.13	—	—	1.10	—	—
–63	1.84	—	—	1.10	—	—

Полученные алмазосодержащие спеки подвергали химической обработке сначала смесью соляной и азотной кислот для удаления металлов, а затем хромовой смесью для удаления графита.

Далее кристаллы алмаза были подвергнуты мягкому растиранию для разрушения сростков, дополнительной очистке в хромовой смеси, промывке и сушке. На стандартных ситах разделяли кристаллы по зернистостям. Прочность на сжатие зерен алмаза определяли по ГОСТ 9206–80.

Полученные результаты представлены в табл. 1—7. Следует отметить, что температура получения алмаза во всех опытах была практически одинакова — 1250°С.

Благодаря использованию в реакционной ячейке специальных композиционных электровводов–нагревателей перепад температур между центром и периферией реакционного объема составлял около 50—80°С.

Как следует из табл. 4(I), применение природного графита приводит к снижению скорости роста примерно в 1.5 раза и увеличению зародышеобразования алмаза, при этом получается максимум кристаллов зернистостью 250/200 мкм и не происходит снижения Р,Т–параметров синтеза.

Стоит отметить также "двугорбость" кривой распределения кристаллов по зернистостям, что связано, по–видимому, с некоторой неоднородностью самого материала и возможным частичным участием в процессе графита ГМЗ ОСЧ. Привлекает внимание крайняя экстремальность распределения по зернистостям: весовая доля зернистости 250/200 мкм составляет 48.52%, а доля зернистости 250/160 — 66.41%.

Прочность кристаллов алмаза несколько ниже прочности кристаллов, полученных по стандартному техпроцессу.

Таблица 2

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием отожжённой при 1000°С графитовой фольги.

I — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 1.47 г; II — давление 4.3 ГПа, выход алмаза 0.96 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля,вес. %	прочн., Н	марка
+800	1.02	—	—	0.01	—	—
800/630	5.44	—	—	3.03	—	—
630/500	5.70	104.5	АС50	13.02	104.5	АС50
500/400	8.80	93.6	АС50	30.29	98.6	АС50
400/315	19.38	217.8	АС160	26.56	220.0	АС160
315/250	18.36	130.0	АС125	4.16	88.6	АС80
250/200	24.14	179.0	АС160	16.14	178.0	АС160
200/160	7.48	—	—	2.60	—	—
160/125	2.38	—	—	0.10	—	—
125/100	4.42	—	—	2.10	—	—
100/80	1.02	—	—	1.01	—	—
80/63	0.68	—	—	0.50	—	—
–63	0.24	—	—	0.50	—	—

Таблица 3

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием механически активированного природного графита ГСМ с добавками карбонила молибдена и формиата никеля.

I — давление 4.3 ГПа, выход алмаза 0.74 г; II — давление 4.3 ГПа, выход алмаза 0.66 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
+800	2.70	—	—	0.75	—	—
800/630	3.37	46.7	АС15	4.50	—	—
630/500	13.51	28.7	АС15	15.90	39.0	АС15
500/400	23.64	32.7	АС15	18.93	32.6	АС15
400/315	13.51	27.1	АС15	18.18	30.2	АС15
315/250	4.05	33.8	АС20	3.78	30.1	АС20
250/200	20.27	29.7	АС20	22.72	26.0	АС20
200/160	5.40	—	—	5.30	—	—
160/125	2.70	—	—	1.51	—	—
125/100	4.05	—	—	3.78	—	—
100/80	2.27	—	—	1.51	—	—
80/63	2.26	—	—	1.51	—	—
–63	2.27	—	—	1.63	—	—

Таблица 4

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием:

I — исходного природного графита ГСМ, давление 4.4 ГПа, выход алмаза 1.358 г; II — неотожженной графитовой фольги, изготовленной из вспученного графита, давление 4.4 ГПа, выход алмаза 1.52 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
800/630	—	—	—	3.90	—	—
630/500	0.18	—	—	12.50	89.2	АС32
500/400	2.00	54.6	АС32	21.05	88.5	АС50
400/315	9.22	48.9	АС32	23.35	104.0	АС80
315/250	1.80	37.5	АС32	19.73	112.9	АС100
250/200	48.52	44.5	АС50	12.82	85.6	АС80
200/160	17.89	—	—	4.38	—	—
160/125	3.87	—	—	1.31	—	—
125/100	11.25	—	—	0.65	—	—
100/80	3.32	—	—	0.31	—	—
80/63	1.29	—	—	—	—	—
–63	0.76	—	—	—	—	—

Таблица 5

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием механически активированного природного графита ГСМ.

I — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 1.52 г; II — давление 4.33 ГПа, выход алмаза 1.22 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
630/500	2.30	27.0	АС15	1.20	72.4	АС32
500/400	14.47	25.5	АС15	4.50	48.5	АС20
400/315	19.40	30.5	АС15	11.47	44.1	АС20
315/250	25.30	30.3	АС20	10.24	60.2	АС50
250/200	17.76	46.2	АС50	40.57	73.9	АС65
200/160	10.52	—	—	14.75	—	—
160/125	2.30	—	—	6.14	—	—
125/100	5.59	—	—	6.14	—	—
100/80	2.04	—	—	2.45	—	—
–80	0.32	—	—	2.54	—	—

При использовании природного графита снижение необходимого давления составляет 0.03—0.05 ГПа. Механическое активирование графита ГСМ приводит к дополнительному снижению давления примерно на 0.05 ГПа, к увеличению скорости роста кристаллов и снижению в 1.5 раза их прочности (табл. 5).

Таблица 6

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием отожженного в вакууме при 1000°С вспученного природного графита ГСМ с добавкой карбонила молибдена.

I — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 0.625 г; II — давление 4.3 ГПа, выход алмаза 0.335 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
630/500	0.32	74.0	АС32	1.49	—	—
500/400	22.40	62.0	АС32	2.98	72.6	АС32
400/315	24.80	84.4	АС50	10.44	69.7	АС50
315/250	24.80	97.8	АС80	26.86	48.9	АС32
250/200	12.80	64.9	АС65	32.80	87.8	АС80
200/160	6.40	—	—	16.41	—	—
160/125	0.32	—	—	4.47	—	—
125/100	0.16	—	—	2.98	—	—
–100	1.60	—	—	1.57	—	—

Таблица 7

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием отожженного при 1000°С вспученного природного графита ГСМ.

I — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 0.64 г; II — давление 4.4 ГПа, выход алмаза 0.745 г

Зернистость, мкм	I			II		
	доля, вес. %	прочн., Н	марка	доля, вес. %	прочн., Н	марка
500/400	3.90	60.0	АС32	4.00	45.2	АС20
400/315	9.37	52.1	АС32	11.40	39.9	АС20
315/250	21.80	53.1	АС50	22.80	60.0	АС50
250/200	22.65	64.9	АС65	29.50	58.8	АС50
200/160	20.31	—	—	14.76	—	—
160/125	10.93	—	—	9.30	—	—
125/100	5.46	—	—	5.36	—	—
100/80	3.12	—	—	2.68	—	—
–80	2.46	—	—	0.20	—	—

Использование в синтезе алмаза механически активированного графита с добавкой карбонила молибдена приводит к снижению необходимого давления ~ на 0.3 ГПа, что объясняется, по–видимому, разложением карбонила молибдена и выделением углекислого газа, за счет чего повышается давление в камере. При этом наблюдается резкий максимум на кривой распределения по зернистостям на 250/200 мкм (45—52%, см. табл. 1), причем, при выходе 11 карат кристаллы алмаза имеют довольно высокую прочность (АС32), что связано со значительными включениями в алмазы нерасплавляющихся примесей (возможно, оксида молибдена и его карбидов).

Введение в механически активированный графит помимо карбонила молибдена еще и формиата никеля резко ухудшает качество получаемых алмазов (см. табл. 3), из–за огромного количества включений в них.

Использование химически активированного (вспученного) графита практически не оказывает влияния на величину давления (табл. 7), хотя прочность получаемых кристаллов снижается вдвое. Это происходит, по–видимому, за счет образования включений из окислов и сульфидов никеля и марганца, получающихся при взаимодействии остаточных включений графита с расплавом металла.

Следует отметить, что добавка молибдена к вспученному графиту (табл. 6) практически не снижает необходимого давления, но значительно улучшает прочность алмазных зерен.

Использование отожженной графитовой фольги (табл. 2) позволяет получить прочные кристаллы при снижении давления на 0.1 ГПа, причем, на неотожженной фольге прочность кристаллов ниже (табл. 4(II)) примерно в 1.2—2 раза для разных зернистостей (табл. 2(I)).

Отожженная графитовая фольга близка по свойствам к графитам МГ ОСЧ и ГМЗ ОСЧ по распределению по зернистостям кристаллов алмаза, полученных с использованием этих углеграфитовых материалов. Прочность на сжатие кристаллов крупных зернистостей (630/400 мкм), полученных из графитовой фольги, несколько меньше, а мелких зернистостей (315/200 мкм) — больше, чем обычно.

При использовании модифицированных графитовых материалов в полученных кристаллах алмаза наблюдается значительное количество двойников, что свидетельствует о гораздо меньшем снижении давления в первый момент зародышеобразования. Это связано, по–видимому, с незначительной пропиткой этих графитов металлом–растворителем углерода.

Кристаллы алмаза, полученные с использованием модифицированных графитовых материалов, содержат нитевидные включения, которые визуально примерно вдвое толще, чем обычно. Это связано с большим количеством примесей в модифицированных материалах. Таким образом, основные выводы сводятся к следующему:

1. Отожженная графитовая фольга может служить заменителем графитов МГ ОСЧ и ГМЗ ОСЧ в синтезе высокопрочных кристаллов алмаза зернистости 250/160 мкм.

2. Добавка карбонила молибдена при механическом активировании графита позволяет снизить давление синтеза алмаза на 0.3 ГПа.

3. Использование химически и механически активированного природного графита позволяет получать кристаллы алмаза марок АС32–АС50 в преимущественном диапазоне зернистостей (до 67 вес. %) 250/160 мкм с высоким общим (10—12 карат) выходом со спека при меньших на 0.05—0.1 ГПа давлениях.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Московский
Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

В. А. Муханов, В. С. Коваленко

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

В целях наиболее полного превращения гексагонального нитрида бора (ГНБ) в кубическую модификацию был использован синтез во флюидной фазе — аммиаке [2] в присутствии MgB_2, $Mg_3(BN_2)_2$, Li_3BN_2 и других катализаторов. Была достигнута степень превращения $BN_г \rightarrow BN_{куб} \sim 98—100\%$. Размер желтых кристаллов кубического нитрида бора (КНБ) в 5—10-минутном цикле достигал 50—60 мкм [2]. Синтез проводили в медной ячейке, показанной на рисунке.

Легированный КНБ получали введением в среде аммиака небольших количеств легирующих добавок в реакционную смесь ГНБ и (~ 10 вес. %) диборида магния MgB_2 (или борнитрида магния $Mg_3(BN_2)_2$).

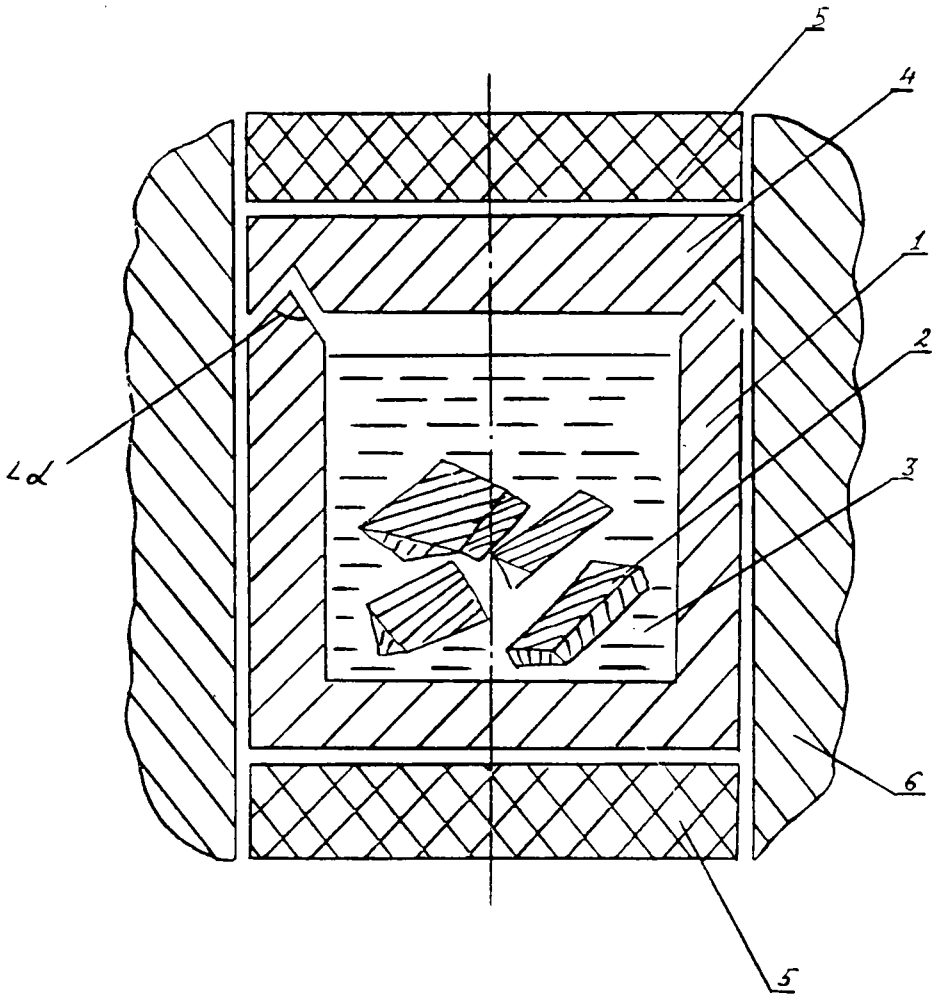


Рис. Реакционная ячейка для получения кубического нитрида бора.

1 — стакан ампулы из меди; *2* — смесь гексагонального нитрида бора, борида (или борнитрида) магния и легирующей добавки; *3* — конденсированный аммиак; *4* — крышка из меди; *5* — композиционные электровводы; *6* — контейнеры из литографского камня или пирофиллита (угол α = 45—150°).

Таблица 1

Добавка	Параметр a, нм	Увеличение параметра Δa, нм × 10^5	Доля нитрида кремния	
			ат. %	вес. %
без добавки	0.36163	—	0	0
25 мас. % α–Si_3N_4	0.36173	10	0.06	0.13
5 мас. % β–Si_3N_4	0.36167	4	0.02	0.04
25 мас. % β–Si_3N_4	0.36173	10	0.06	0.13
25 мас. % (α + β) Si_3N_4	0.36182	19	0.11	0.22

Примечание. Доля растворенного в КНБ нитрида кремния определялась линейной интерполяцией параметра.

Синтез проводили в самоуплотняющихся медных ампулах. Полученный легированный КНБ (легирующая добавка — кремний или его нитрид) представлял собой коричневый порошок, достаточно мелкий (30 мкм) и бесформенный. Получается такой КНБ при давлении, на 0.2—0.8 ГПа более высоком, чем в отсутствие кремния. Это свидетельствует о трудности вхождения достаточно крупного атома кремния в решетку КНБ.

Следует отметить, что введение кремния увеличивает постоянную решетки с 3.6146 Å (для нелегированного КНБ) до 3.6167 Å для легированного 0.5—0.8 ат. % кремния, что хорошо согласуется с результатами [1] по растворению нитрида кремния Si_3N_4 (α– и β–модификаций) в КНБ при 7.7 ГПа при высокой температуре (табл. 1).

Следует отметить, что авторам [1] не удалось получить КНБ, легированный кремнием, с параметром решетки a, более чем 3.6182 Å (Δa = 0.0019 Å).

По–видимому, при более высоком параметре a решетка КНБ становится неустойчивой. Условия синтеза и результаты рентгеновской дифрактометрии приведены в табл. 2

Из полученных данных следует, что примесь серы препятствует внедрению крупных атомов магния в решетку BN, хотя и степень внедрения серы невелика, т. к. основная ее масса в виде сероводорода реагирует с медными стенками ячейки, о чем свидетельствует различие в окраске: в центре реакционного объема кристаллы соломенно–желтого цвета, а вблизи меди — с оранжевым оттенком.

Доля внедренной легирующей добавки растет с увеличением ее концентрации, давления синтеза и уменьшения доли аммиака (растворителя флюида) в реакционном объеме.

Следует отметить, что внедрение бериллия также препятствует внедрению магния в решетку КНБ. При небольших концентрациях бериллия параметр решетки близок 3.6146 Å, а при увеличении его концентрации параметр увеличивается за счет уменьшения жесткости связи, о чем свидетельствуют данные ИК–спектроскопии. Цвет порошка КНБ изменяется при этом от голубого к темно–синему. Небольшая концентрация нитрида бериллия (0.6—1.0%) полностью подавляет образование КНБ, что свидетельствует, по–видимому, о преимущественном внедрении бериллия в исходный ГНБ.

Это открывает широкие возможности получения нового полупроводникового материала (легированного бериллием ГНБ) с высокой температурой (~ 500°C) сохранения свойств полупроводника.

Таблица 2

Условия получения и результаты рентгеновской дифрактометрии легированного КНБ*

№	Вес смеси без аммиака, г	Состав шихты				P, ГПа	Время, мин.	a, Å	Δa^{**}, 10^{-4} Å
		гекса-гональный, вес. %	катализатор, вес. %	легир. добавка, вес. %	NH_3, вес. % (вес, мг)				
387	по***	85	15 MgB_2	нет	нет	4.0—4.2	2	3.6149(3)	3.(3)
388	1.2	59.8	5.2 MgB_2	нет	35	4.35	10	3.6149(7)	3.(7)
389	1.17	57.8	5.2 MgB_2	2 графит	35	4.1—4.2	10	3.6146(9)	0.(9)
390	1.33	57.03	6.52 MgB_2	1.33 BeO	35.1	3.9—4.0	8	3.6151(9)	5.(9)
391	1.23	56.3	6.44 MgB_2	1.313 BeO	36.92	3.7	10	3.6149(3)	3.(3)
392	1.18	57.35	5.30 MgB_2 1.25 $Mg_3(BN_2)_2$	0.23 Be_3N_2	35.87 (660)	4.0	10	3.6151(7)	5.(7)
393	1.26	58.99	5.45 MgB_2 1.29 $Mg_3(BN_2)_2$	0.236 Be_3N_2	34.03 (650)	3.9	12	3.6151(7)	5.(7)
394	1.07	53.03	5.39 MgB_2 0.57 $Mg_3(BN_2)_2$	0.11 Be_3N_2	40.88 (740)	4.0	10	3.6146(7)	0.(7)
394a	0.738	43.22	7.63 MgB_2	0.0795 S	49.07 (720)	3.9	10	3.6145(3)	–0.(7)
395	0.908	51.40	6.37 MgB_2 1.60 $Mg_3(BN_2)_2$	0.053 Be_3N_2	41.42 (650)	4.3	10	3.6147(2)	1.(2)
397	1.12	55.98	5.68 MgB_2 1.60 $Mg_3(BN_2)_2$	0.369 Be_3N_2	36.36 (640)	4.3	20	3.6150(4)	4.(4)
396	0.92	51.53	5.82 MgB_2	0.873 Si (1.465 Si_3N_4)	41.77 (660)	4.2	10	3.6164(3)	18.(3)
398	1.07	52.0	6.29 MgB_2	2.86 Si_3N_4 плазмохим.	38.86 (680)	3.9—4.0	15	3.6165(2)	19.(2)
399	0.725	34.17	10.32 MgB_2	7.12 Si_3N_4	48.40 (680)	4.05	10	3.6165(2)	19.(2)
400	1.158	50	9.37 MgB_2	3.12 Si (5.20 Si_3N_4)	37.51 (695)	4.3	8	3.6167(8)	21.(8)
408	1.131	51.97	9.75 MgB_2	3.25 Si (5.40 Si_3N_4)	35.03 (610)	3.7	7	3.6163(1) 3.6165(2)	17.(1) 19.(2)

* За эталон принят параметр a = 3.6153 Å для КНБ марки КТ размером –40 мкм.

** $\Delta a = a - 3.6146$ Å.

*** Производственный образец.

Интересно отметить, что в присутствии оксида бериллия происходит внедрение в решетку КНБ, по–видимому, именно фрагментов BeO, хотя доказательство этого требует дополнительных исследований. КНБ, легированный BeO, представляет собой порошок синего цвета с желтовато–зеленоватым оттенком.

Превращение ГНБ в КНБ прекращается при большем содержании кремния или нитрида кремния, чем нужно для образования силиконитрида магния $MgSiN_2$ из имеющихся магниевых соединений, так как последний в этом диапазоне давлений (до 4.2 ГПа) не является катализатором перехода. Для получения суперлегированных кремнием образцов надо переходить в диапазон более высоких (> 4.2 ГПа) давлений.

Как показали проведенные предварительные исследования, удельная электропроводность спеков практически не зависит от степени легирования и определяется межзеренными границами.

Таким образом, получены порошки КНБ с широким диапазоном легирования и большой удельной поверхностью, наиболее пригодные для изготовления полупроводниковых спеков.

Список литературы

1. *Громыко С. Н., Залявский В. Б., Курдюмов А. В. и др.* О растворимости нитрида кремния в кубическом нитриде бора // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1115—1117.
2. *Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В.* О P,T–области образования сфалеритного нитрида бора // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 131—133.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Кубический нитрид бора (КНБ) — вещество, близкое по твердости к алмазу — является незаменимым материалом при обработке черных металлов.

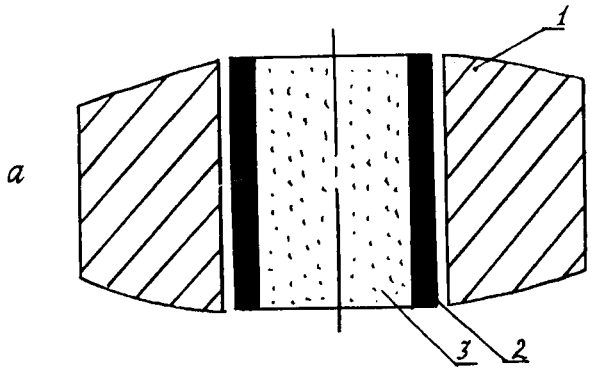
В настоящее время КНБ получают в промышленности в основном воздействием давления 4.0—4.5 ГПа и температуры 1400—1600°С на смесь гексагонального нитрида бора (ГНБ) и диборида магния, взятых в соотношении 85 : 15 по массе.

Нагрев осуществляют пропусканием электрического тока через графитовую втулку, не проводя теплоизоляцию реакционного объема (рис. 1).

В итоге из–за значительных температурных градиентов оптимальная для получения КНБ температура поддерживается только в небольшой части реакционного объема, что приводит к относительно низкому выходу продукта синтеза (степень превращения взятого ГНБ в кубический составляет ~ 20 %).

Следует отметить, что ГНБ на порядок дороже графита, кроме того, большое количество ГНБ в спеках затрудняет химическое выделение КНБ. Целью нашей работы было увеличение выхода и качества КНБ.

С этой целью синтез вели в модифицированной реакционной ячейке (рис. 2) с использованием композиционных электровводов толщиной 2.0 мм: использовали камеру типа УОС–21 с применением прессованных на поливиниловом спирте контейнеров с диаметром реакционного объема 12.2 мм. Полезный реакционный объем — 0.80 $см^3$. Полученный КНБ представляет собой черные кристаллы: темная окраска обусловлена присутствием избыточного количества бора. В ходе проведенных исследований было



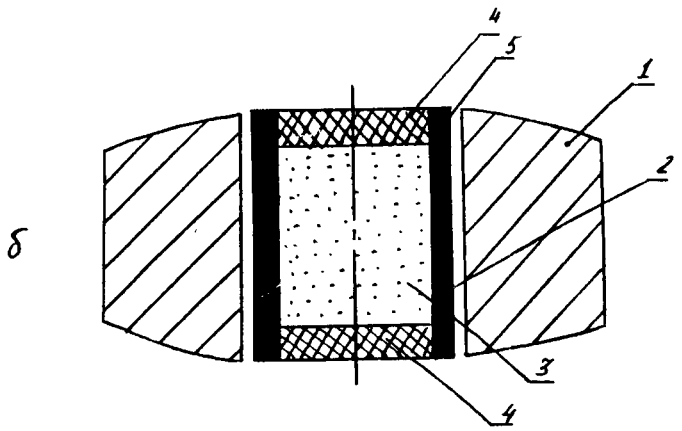


Рис. 1. Снаряжение контейнера для получения КНБ традиционным способом, используемым в промышленности.

1 — контейнер из литографского камня; *2* — трубчатый графитовый нагреватель; *3* — реакционная смесь ГНБ и диборида магния; *4* — теплоизоляционная прокладка из литографского камня; *а* — снаряжение для техпроцесса производства КНБ марки ЛО; *б* — снаряжение для техпроцесса производства КНБ марки ЛП.

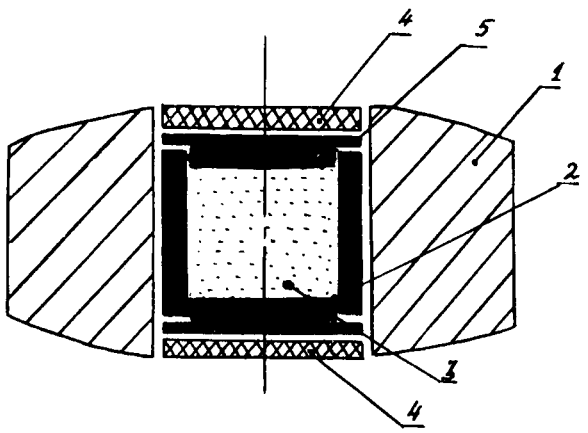


Рис. 2. Усовершенствованное снаряжение контейнера для получения КНБ.

1 — контейнер из литографского камня; *2* — трубчатый графитовый нагреватель; *3* — реакционная смесь ГНБ и диборида магния; *4* — композиционные электровводы; *5* — графитовая шайба.

установлено, что выход кубической фазы увеличился с 1.6—1.8 до 2,5 карат со спека, т. е. в 1.40—1.56 раза. Степень превращения ГНБ в КНБ ~ 36%. Распределение по зернистостям и прочности кристаллов на сжатие, определяемые на установке ДА–2М с сапфировыми наковальнями, приведены в табл. 1. (Режим ЛО — 1 минута, выход 1.6 карата; режим ЛП — 1.5 минуты, выход 1.35 карата; предлагаемый режим (ПР) — 2 минуты, выход 2.5 карата со спека. Р — прочность зерен на сжатие по ГОСТ 9206-80; в скобках указаны прочности алмазов марки АС15 в Н).

Полученные кристаллы КНБ соответствуют по своим свойствам маркам кристаллов ЛД и ЛКВ и даже превосходят их по прочности на сжатие, в то время, как по

Таблица 1

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов КНБ, полученных по новой усовершенствованной технологии

Зернистость, мкм	Доля зернистости, вес. %					
	ЛО		ЛП		ПР	
	%	Р	%	Р	%	Р
+250	—		—		0.28	—
250/200	0.5	—	8.0	10.7	0.25	—
200/160	2.0	5.8	11.0	6.3	1.35	13.21 (15.1)
160/125	6.0	5.4	11.5	5.5	3.83	10.62 (13.0)
125/100	10.5	3.6	12.5	3.8	11.95	12.39 (10.8)
100/80	14.5	3.2	13.0	3.5	21.32	9.82 (9.7)
80/63	14.5	—	11.5	—	21.66	9.95 (8.6)
63/50	14.5	—	11.0	—	20.34	8.20 (7.6)
50/40	9.5	—	5.0	—	11.07	6.0 (6.5)
–40	27.0	—	16.5	—	7.95	—
Итого	100.00		100.00		100.00	

Таблица 2

Испытание абразивной способности кристаллов КНБ и прочных кристаллов алмаза, полученных по усовершенствованной технологии

№	Вид порошка	Абразивная способность
1	КНБ, синтезированный по усовершенствованной технологии	0.90—1.54
2	КНБ производства завода "Ильич" (С.–Петербург)	0.256 (по ОСТ МТ79-82)
3	Прочный мелкий алмаз, марка не ниже АС20 (40/28 мкм)	2.9—4.7

технологии, используемой на заводе "Ильич" (Санкт–Петербург), образуются, в основном, менее прочные кристаллы марок ЛО и ЛП.

Таким образом, удалось повысить выход и прочность кристаллов кубического нитрида бора вплоть до прочности, соответствующей алмазам АС15, правда, за счет увеличения продолжительности цикла до двух минут и небольшого снижения среднего размера зерна КНБ.

С. А. Перфиловым было проведено испытание абразивной способности полученных кристаллов КНБ по ГОСТ 9206–80 на корундовых кругах на зернистости КНБ 40/28 мкм. Результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных можно сделать вывод, что абразивная способность полученного КНБ существенно выше, чем у КНБ, полученного в производственных условиях, и близка к аналогичному показателю алмаза.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, Л. В. Горбунов, В. С. Коваленко, А. Б. Дубовский,

С. Ф. Ахметов

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЮВЕЛИРНОГО ЖАДЕИТА

Как известно, природный ювелирный жадеит состоит из окрашенных в зеленый цвет кристаллитов размерами менее длины волны видимого излучения — менее 0.8 мкм, что обеспечивает прозрачность или полупрозрачность этого материала [1].

С целью получения образцов ювелирного жадеита из некондиционных сортов использовали новый метод — двойное фазовое превращение. Сущность метода заключается в предварительной термообработке некондиционного белого или серого жадеита, в ходе которой жадеит превращается в смесь кристаллитов нефелина и альбита светло–желтого цвета, и последующей обработке такого спека высоким давлением и температурой. При этом кристаллиты нефелина и альбита реагируют между собой, образуя более мелкие (< 1 мкм) кристаллиты жадеита. Последние укрупняются при длительной выдержке и дополнительном повышении температуры (спек становится при этом непрозрачным). Важным моментом синтеза является поддержание оптимальных температурных условий во всем реакционном объеме.

Образцы природного серого жадеита (Полярный Урал), спрессованные из порошка с величиной частиц менее 40 мкм, термообрабатывали в муфельной печи при 1000—1040°С (оптимально при 1030°С) в течение 20—30 минут. Затем образцы вынимали из печи (по данным рентгенофазового анализа они представляли собой смесь нефелина и альбита с примесью жадеита, см. табл. 1), помещали в контейнер высокого давления (ячейка показана на рис. 1), сжимали до 4.0—4.5 ГПа и нагревали до 1300—1400°С в течение 3—5 минут. В результате образовывались полу-

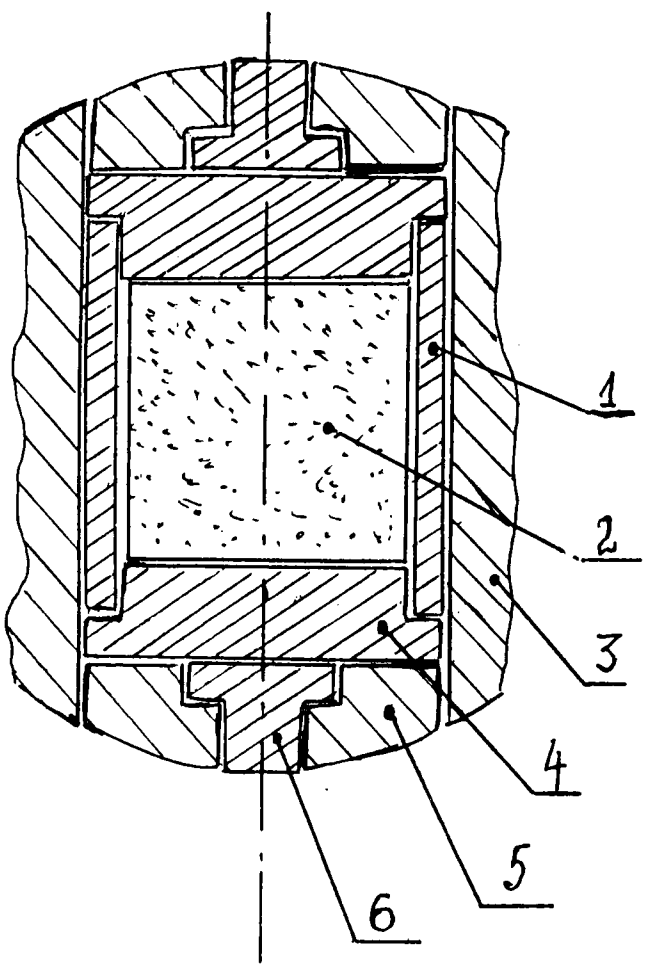


Рис. 1. Реакционная ячейка высокого давления (помещается между двумя твердосплавными матрицами).

1 — графитовая втулка–нагреватель; *2* — спекаемый материал; *3* — контейнер из литографского камня; *4* — графитовая шайба; *5* — торцевая втулка из литографского камня; *6* — торцевой графитовый электроввод.

Таблица 1

Дифрактограмма жадеита, термообработанного в течение 1 часа при 1030°С
(а — альбит, н — нефелин, ж — жадеит)

№ рефлекса	d, Å	I/I_0, %	фаза	№ рефлекса	d, Å	I/I_0, %	фаза
1	4.353	50	н	20	2.308	28	н, а
2	4.171	75	н	21	2.202	3	а
3	4.058	10	а	22	2.151	2	а, н
4	3.860	87	н, а	23	2.136	5	а
5	3.786	7	н, а	24	2.124	7	н
6	3.667	3	а	25	2.086	20	н
7	3.366	40	—	26	1.982	8	а
8	3.278	87	н	27	1.930	12	н
9	3.236	25	ж, а	28	1.880	4	н
10	3.158	17	а	29	1.824	3	а
11	3.010	100	н	30	1.792	5	н
12	2.960	10	а	31	1.764	2	н, ж
13	2.890	40	н	32	1.728	3	н, а
14	2.850	2	ж	33	1.720	2	а
15	2.778	3	н	34	1.709	4	н
16	2.579	28	н, а	35	1.691	6	н, ж
17	2.526	18	н	36	1.663	3	а
18	2.402	10	н	37	1.616	12	н
19	2.345	56	н	38	1.609	4	ж

прозрачные спеки зеленоватого цвета (по данным рентгенофазового анализа — жадеит с примесью нефелина и альбита, табл. 2). В областях реакционного объема с более высокой температурой образуется непрозрачная белая масса, представляющая собой чистый жадеит, по–видимому, успевший перекристаллизоваться с образованием кристаллов крупных размеров (более 1 мкм), плохо пропускающих свет.

Если температура ниже 1250°С, то образец имеет желтоватый цвет, что связано с неполным превращением альбита и нефелина в жадеит.

Недостатком данного способа является то, что спеки жадеита являются напряженными и склонными к скалыванию при механической обработке. Часто образцы получаются трещиноватыми, имеет место сланцевание.

Методами ИК–спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса показано, что полученные путем двойного фазового превращения образцы близки по своим свойствам к ювелирному природному жадеиту (рис. 2—5, табл. 2).

Аналогичные спекания, проведенные со стеклом жадеитового состава (расплав жадеита), не дали положительных результатов из–за плохой кристаллизуемости стекол в условиях высоких давлений.

Таким образом, найден принципиальный путь получения полупрозрачных спеков жадеита с величиной кристаллитов менее 1 мкм, однако требуется существенная доработка по преодолению трещиноватости и улучшению цвета образцов.

Таблица 2

Рентгенограмма пластинки полупрозрачного жадеита, полученного методом двойного фазового превращения:

$$2NaAlSi_2O_6 \xrightarrow{1030^\circ C} NaAlSiO_4 + NaAlSi_3O_8 \xrightarrow[1300—1400^\circ C]{4.0\ ГПа} 2NaAlSi_2O_6$$

жадеит — нефелин + альбит — жадеит

(а — альбит, н — нефелин, ж — жадеит)

№ рефлекса	d, Å	I/I_0, %	фаза	№ рефлекса	d,	I/I_0, %	фаза
1	4.366	8	н	16	2.312	2	ж
2	4.328	13	ж	17	2.301	5	н
3	4.164	10	а	18	2.263	45	ж
4	3.754	6	н	19	2.219	18	ж
5	3.590	90	ж	20	2.170	20	ж, н
6	3.274	10	ж		2.163		
7	3.123	15	ж	21	2.078	25	ж
8	2.978	5	а, н	22	2.058	10	ж
9	2.9345	100	ж	23	2.002	10	ж
10	2.8400	80	ж	24	1.917	25	ж
11	2.563	5	н	25	1.936	2	н
12	2.500	56	ж	26	1.895	9	ж
13	2.433	30	ж	27	1.840	6	ж
14	2.392	12	н	28	1.791	7	ж, н
15	2.3500	10	ж	29	1.767	12	ж, н

Этим же путем можно получать прозрачные и полупрозрачные спеки других фаз высокого давления (например, пиропов).

ИК– и ЭПР–исследование образцов жадеита

Жадеит $NaAlSi_2O_6$ относится к моноклинным пироксенам. Структура его образована отдельными цепочками из связанных между собой тетраэдрических групп, в которых кремний частично замещен атомами алюминия. В инфракрасных спектрах данных структур наблюдаются две характерные области, связанные с валентными (800—1150 $см^{-1}$) и деформационными колебаниями (400—600 $см^{-1}$) тетраэдра. Инфракрасные спектры пропускания получены на спектрофотометре "Specord M–80" при комнатной температуре на порошковых образцах, нанесенных на пластинку KBr , и методом отражения под углом 20° от спрессованных образцов. В спектрах пропускания (рис. 2) можно отметить, что в исходных природных жадеитах, в отличие от обработанных образцов, широкая полоса в области 1000 $см^{-1}$ не имеет характерной дублетной структуры. Такое поведение, вероятно, связано с раскристаллизацией ленточной структуры в природных образцах. В обработанных образцах были выделены две области, имеющие разную окраску: первая — область зеленой окраски (*1*), вторая — белой (*2*).

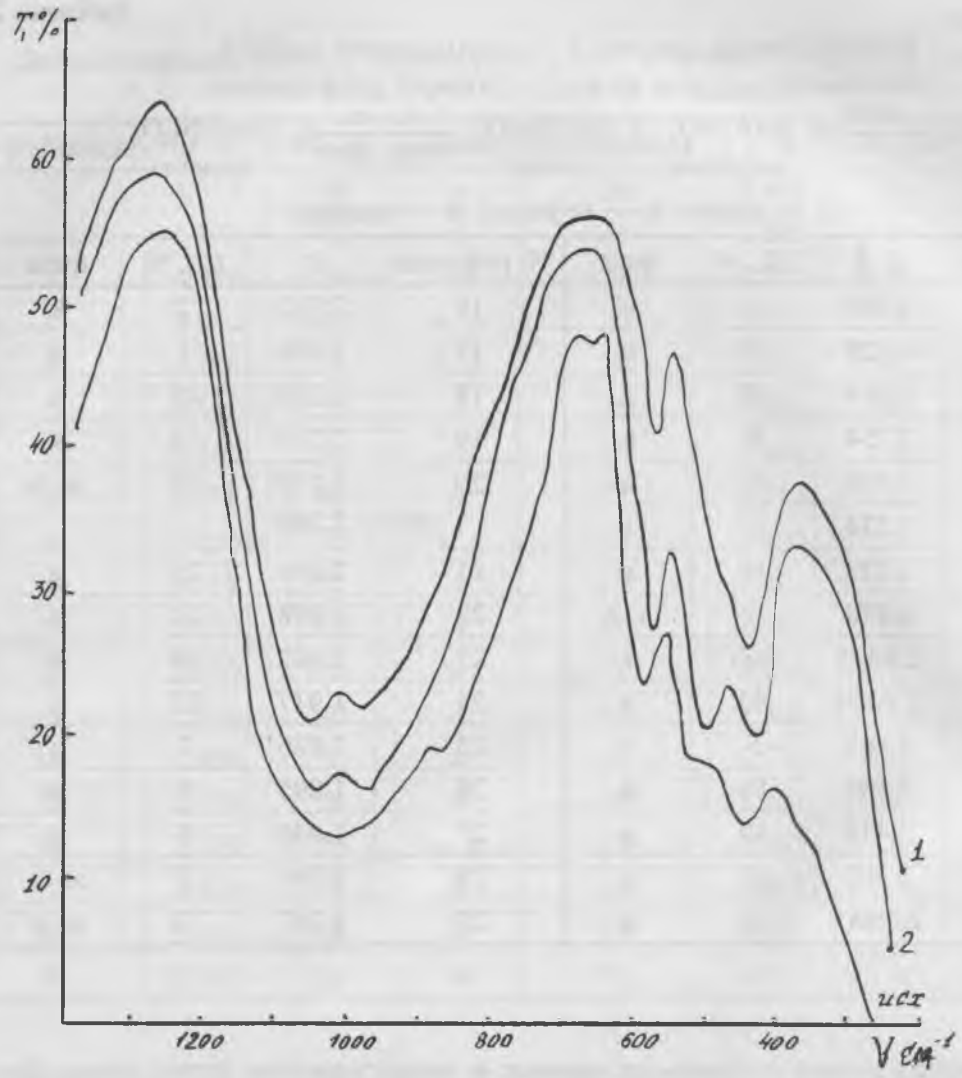


Рис. 2. Спектры ИК–пропускания жадеита.

Спектры смещены по оси ординат на 5%. *1* — зеленая область; *2* — белая область дважды перекристаллизованных спеков; исх. — исходный жадеит.

Полоса поглощения в области 500 $см^{-1}$ связана с вхождением посторонней фазы, имеющей каркасную структуру по типу альбита.

В спектрах отражения (рис. 3), полученных на спрессованных образцах, наблюдаются аналогичные изменения. Таким образом, можно отметить, что при обработке соединений жадеита происходит структурное упорядочение при выпадении соответствующей фазы альбита.

На спектрометре "Bruker ER 200D SRC" методом ЭПР исследовались три образца: № 1 — природный ювелирный (вес 37 мг); № 2 — после двух фазовых переходов (вес 29 мг) с содержанием жадеита ~ 90%, альбита ~ 5%, нефелина ~ 5%; № 3 — отожженный при 1050°С (вес 7 мг) с содержанием жадеита ~ 5% и альбита + нефелина 95%.

ЭПР–спектры записывались при следующих условиях: частота СВЧ–излучения 9.65 ГГц, частота модуляции 100 кГц; амплитуда модуляции (G_{pp}) 5.0; мощность СВЧ–из-

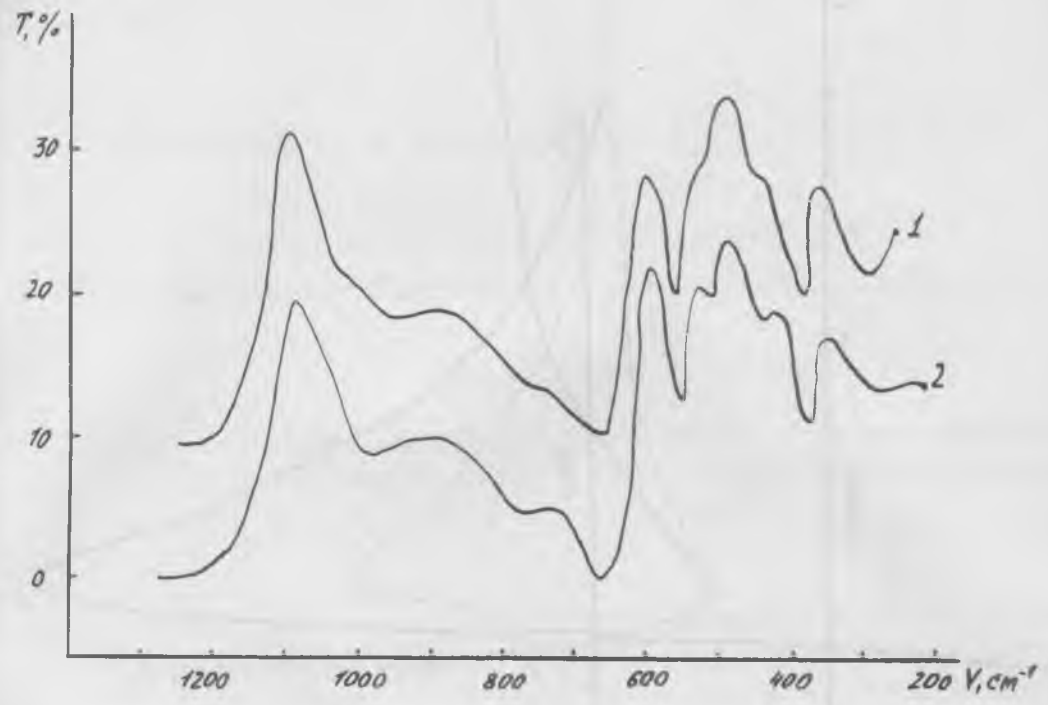


Рис. 3. Спектры ИК–отражения жадеита.
Спектры смещены по оси ординат на 5%. *1* — зеленая область; *2* — белая область дважды перекристаллизованного серого жадеита.

лучения 21 мВт; коэффициент усиления 2×10^5; постоянная времени 10 мс; время записи одного спектра 500 с в стандартном резонаторе X–диапазона.

Магнитное поле менялось от 0 до 8000 Гс. Исследования проводились при 300 K и 77 K.

На рис. 4 приведены спектры исследованных образцов при комнатной температуре. Все спектры состоят из широких изотропных линий. Как видно из рис. 4, спектры образцов *1* и *2* практически совпадают. Незначительные расхождения (например, плечо в районе 3000 Гс, широкая линия в районе 2000 Гс и узкая — в районе 3440 Гс у образца № 2) могут быть связаны с примесями (для сравнения см. спектр *3*).

Линии с g–фактором 1.95 ($H \approx 3540$ Гс) обязаны своим возникновением ионам Cr^{3+}, а низкополевые ($g = 4.28$, $H \approx 1570$ Гс) и слабая линия с $g = 9.3$ ($H \approx 710$) ионам Fe^{2+}.

В низкотемпературных спектрах картина сохраняется. На рис. 5 спектры *2а* и *3* приведены при вышеуказанных условиях, а спектры *1* и *2* — при меньшей амплитуде модуляции ($G_{pp} = 0.5$). Из спектра *2а* видно, что при 77 K разрешается еще одна линия, принадлежащая смеси альбита и нефелина. Таким образом, ЭПР–исследования подтверждают хорошее качество синтетического жадеита (образец № 2) и близость его по физическим свойствам к ювелирному (образец № 1).

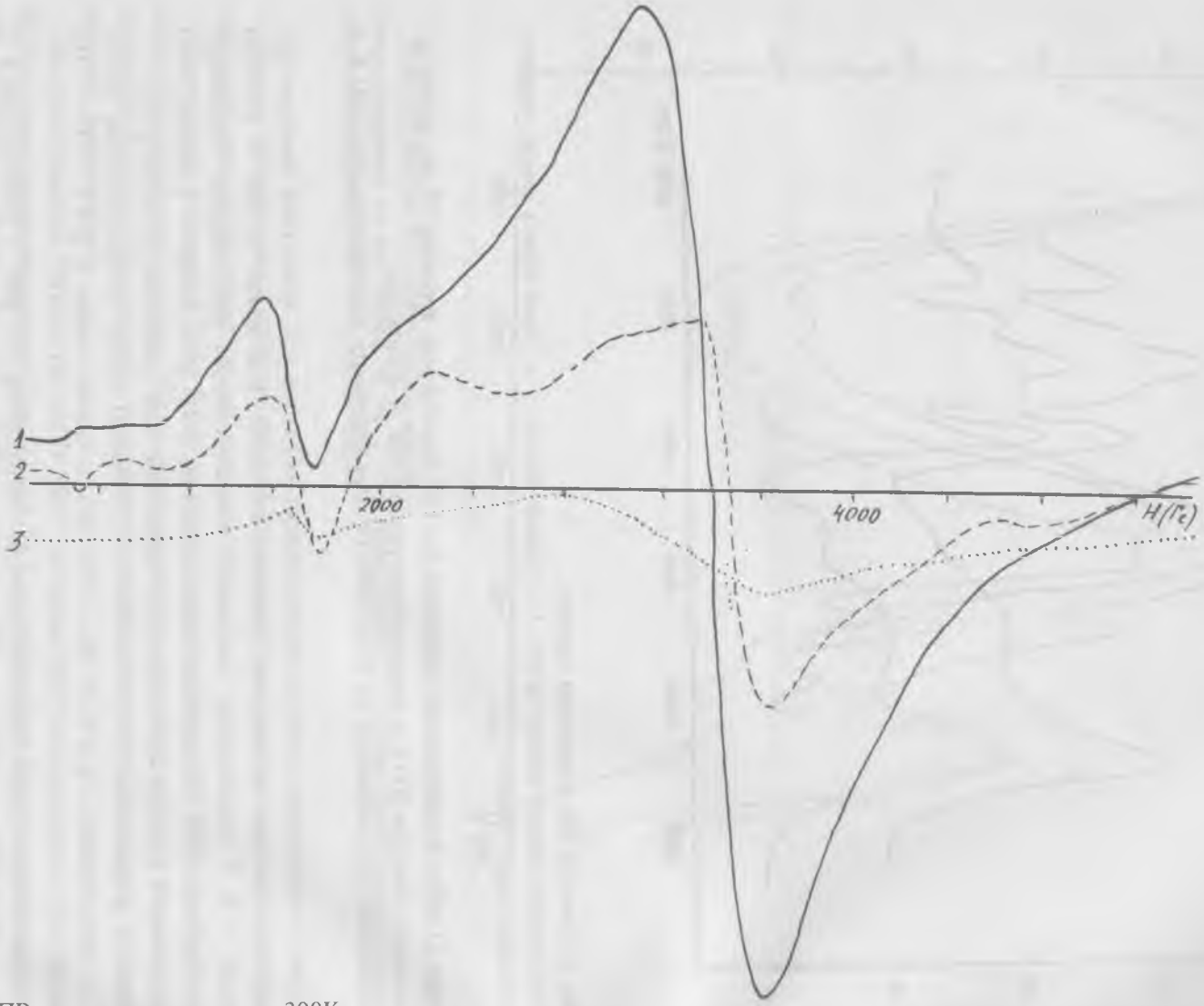


Рис. 4. ЭПР–спектры жадеита при 300К.

1 — природный ювелирный жадеит; *2* — дважды перекристаллизованный серый жадеит; *3* — смесь нефелина и альбита (жадеит, термообработанный при 1030°С).

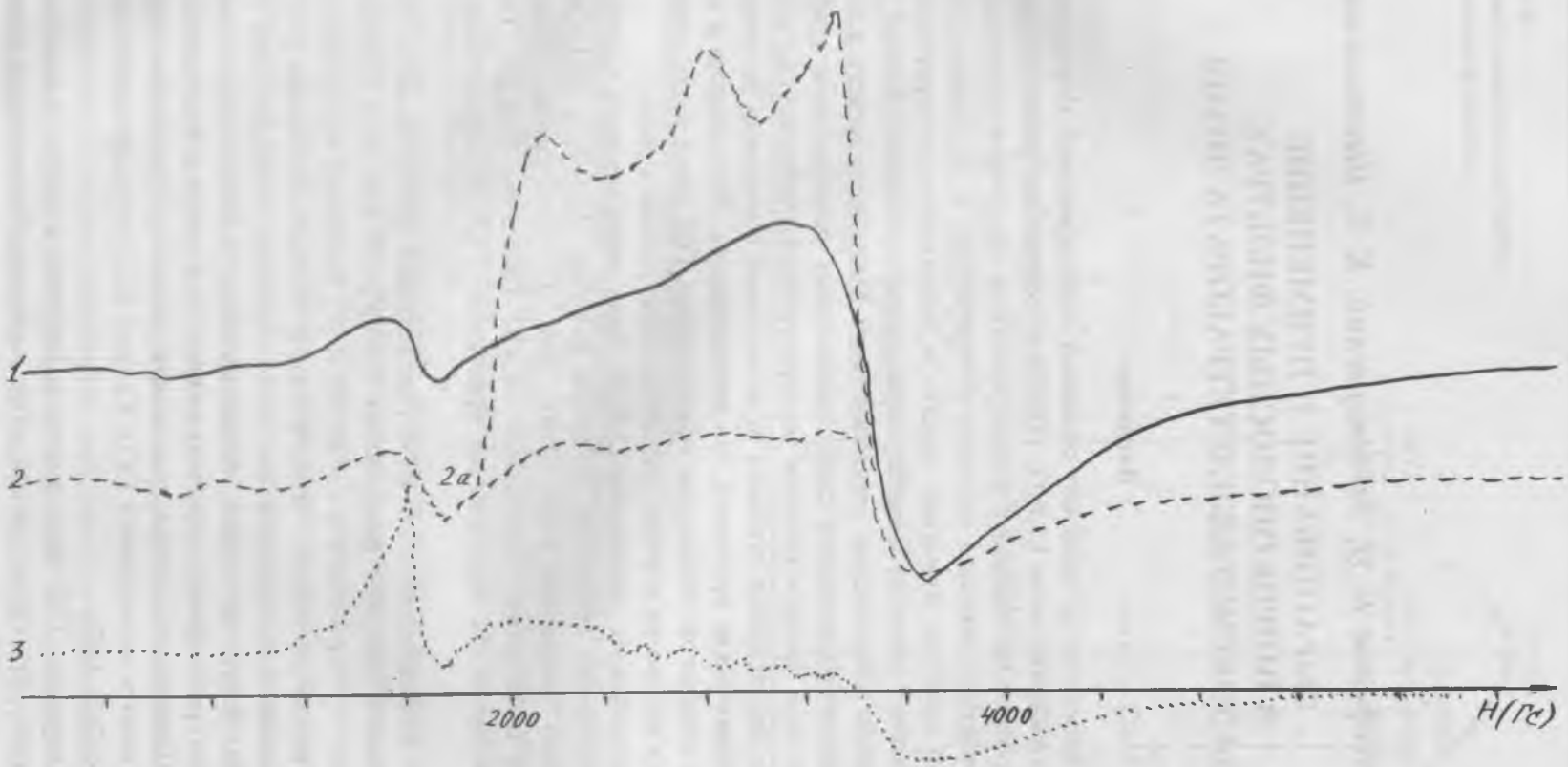


Рис. 5. ЭПР–спектры жадеита при 77К.
1 — природный ювелирный жадеит; *2* — дважды перекристаллизованный серый жадеит, 2а — съемка при меньшей амплитуде модуляции; *3* — смесь нефелина и альбита

Список литературы

1. *Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В.* Жадеит.— М.: Недра, 1992. 144 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский, К. В. Шестопалов

ВЫРАЩИВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ШИРОКОПОЛОСНЫХ ФИЛЬТРАХ ПЬЕЗОКРИСТАЛЛОВ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

Введение

В настоящее время уже не вызывает сомнений перспективность использования монокристаллов тетрабората лития $Li_2B_4O_7$ (ТБЛ) как основы для создания широкой номенклатуры устройств на объемных и поверхностных акустических волнах (ОАВ и ПАВ). Это на практике доказано работами отечественных и зарубежных специалистов. Среди других наиболее известных акусто– и пьезокристаллов (природный и синтетический пьезокварц, танталат и ниобат лития, лантан–галлиевый силикат, берлинит и др.) ТБЛ выделяет комплексное сочетание таких важнейших свойств как высокий коэффициент электромеханической связи, значительная температурная стабильность, наличие не менее двух срезов с нулевым температурным коэффициентом частоты, отсутствие фазовых переходов от глубоких отрицательных температур до точки плавления, хорошая механическая прочность, его нетоксичность. Эти качества в сочетании со сравнительно невысокой стоимостью обеспечивают ТБЛ свою нишу среди других пьезоэлектриков и во многих случаях успешную конкуренцию с ними.

Впервые кристаллизация соединения $Li_2B_4O_7$ была зафиксирована Састри и Хуммелем при исследованиях диаграммы состояния системы $Li_2O–B_2O_3$ [53]. Состав, отвечающий сечению диаграммы $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ (рис. 1), конгруэнтно плавился при 917 ± 2°C и при охлаждении образовывал мелкие кристаллы $Li_2B_4O_7$. Тем самым была показана возможность выращивания кристаллов ТБЛ непосредственно из расплава.

Структурными исследованиями [3, 44, 45] установлена принадлежность кристаллов ТБЛ к тетрагональной сингонии, федоровская группа $I4_1cd$ или $I4_3cd$. Параметры элементарной ячейки — $a = b = 9.479$ и $c = 10.290$ Å [3]. Показано, что базисный боратный модуль структуры состоит из 4 атомов бора и 9 атомов кислорода (рис. 2). При этом бор расположен в характерных для этого элемента полиэдрах двух типов — двух треугольниках и двух тетраэдрах, связанных между собой кислородными вершинами. Такие структурные блоки соединены между собой в каркас посредством атомов в позиции O(1). Цепочки из Li–тетраэдров навиты на оси 4_1. Соединение тетраэдров в цепочку осуществляется по вершинам O(3). Каждый B(2)–тетраэдр имеет с Li–тетраэдром общее ребро O(1)–O(3).

Первые монокристаллы ТБЛ были получены Гарретом в 1977 г. с использованием метода Чохральского [40]. Среди ранних работ наиболее обстоятельным является исследование Робертсона [51], изучившего влияние ряда условий выращивания на мор-

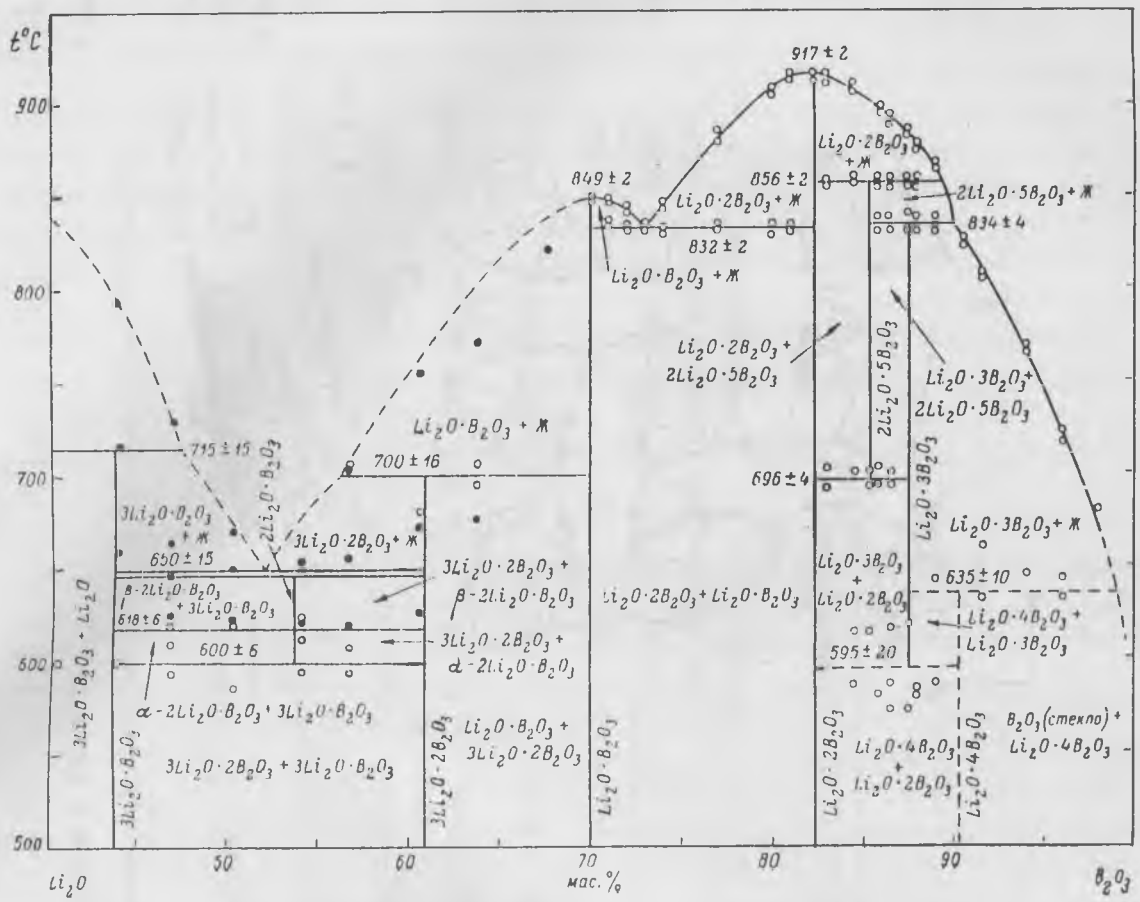


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Li_2O–B_2O_3$ [53].

фологию и макродефектность кристаллов, их химический и фазовый состав и предложившего модель механизма роста ТБЛ в условиях метода Чохральского. Этот метод выращивания ТБЛ использовали и в большинстве последующих работ [6, 15, 17, 30, 36, 37, 41, 46, 57], в ходе которых рост кристаллов был изучен в широком диапазоне технологических факторов (табл. 1).

Как наиболее значимые чаще всего указывали требования использования высокочистых исходных материалов, предварительного синтеза шихты и тщательного контроля стехиометрии расплава, отбора затравок с минимумом неоднородностей, применения малых скоростей вытягивания и вращения затравки, обеспечения невысоких термоградиентов на фронте роста и строгого контроля его формы и стабильности положения, малых скоростей охлаждения закристаллизованной части були. Было установлено благотворное влияние небольшого избытка оксида бора в шихте. Показана предпочтительность использования резистивного нагрева печи кристаллизации и недопустимость вибраций.

В большинстве указанных публикаций сообщалось о выращивании небольших, зачастую дефектных образцов ТБЛ. Было установлено, что основным и наиболее трудно устранимым ростовым дефектом кристаллов является присутствие тонкодисперсных включений, преимущественно газовых пузырьков, сконцентрированных в шнур

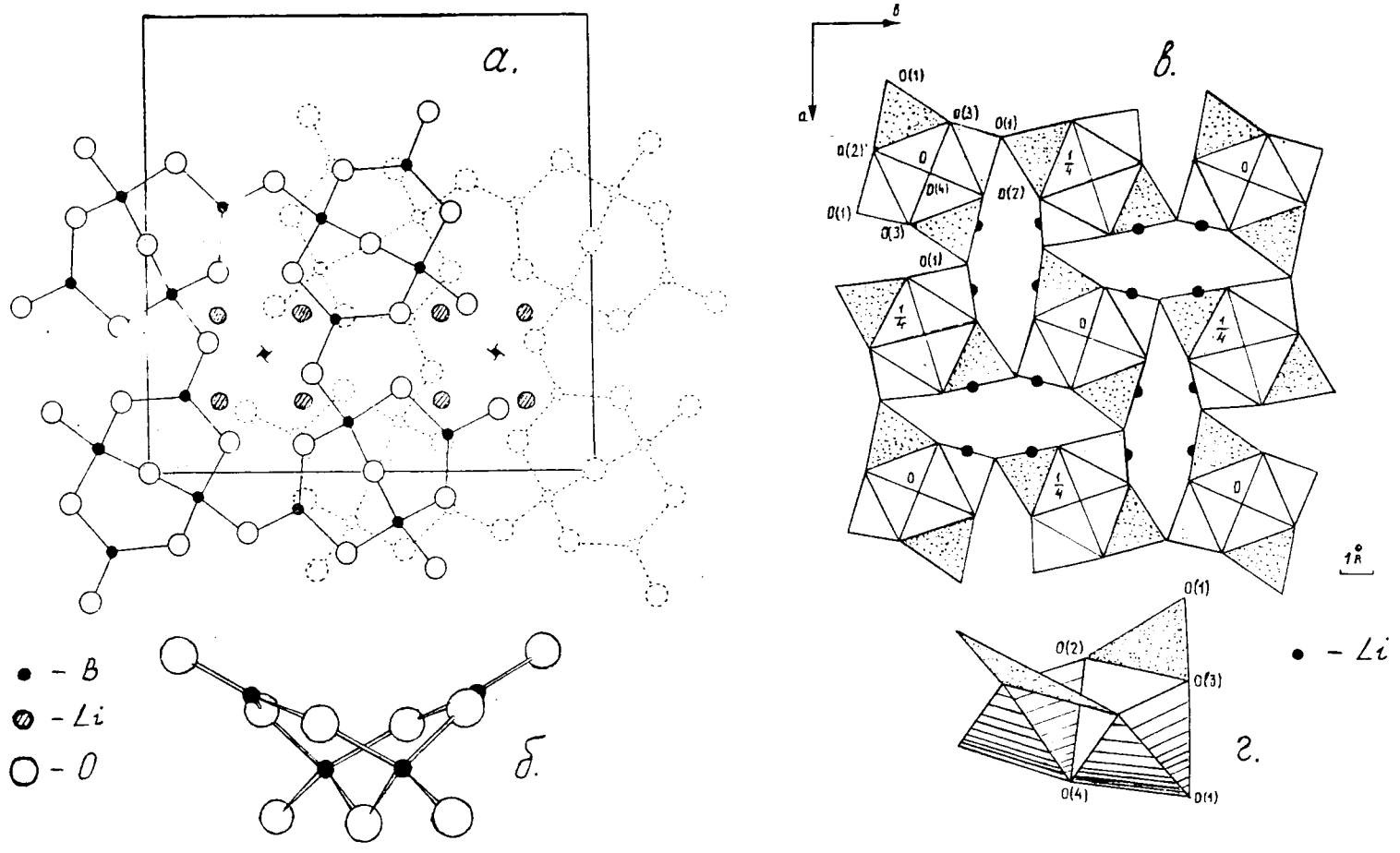


Рис. 2. Кристаллическая структура ТБЛ по данным [44, 45] (*а*, *б*) и [3] (*в*, *г*).

Таблица 1

Основные технологические условия выращивания монокристаллов $Li_2B_4O_7$ методом Чохральского

Материал тигля	Атмосфера выращивания	Тип нагрева	Состав расплава	Скорость вытягивания, мм/час	Скорость вращения, $мин.^{-1}$	Ориентация затравки	Максимальные размеры кристалла, диаметр/длина	Литературный источник
никель	аргон	—[1]	СТ[2]	2.5	10	[102]	15/15	[40]
платина	воздух, азот, аргон	Инд.[3] Рез.[4]	СТ, СТ+1 мол. % B_2O_3	0.5—3.0	4—40	[100], [001]	20/80	[51]
платина	поток кислорода 50—250 мл/мин.	Инд.	СТ, СТ+1 мол. % B_2O_3	0.2—1.5	5—20	[100], [001]	23/80	[30]
платина	поток кислорода 50—250 мл/мин.	Инд.	СТ, СТ+1 мол. % B_2O_3	3.0	—	[100], [001]	25/100	[37]
платина	поток кислорода 3.0 мл/мин.			2.0	25	—	50/70	[15]
платина	воздух	Рез.	—	0.5	—	[100], [001]	15/50	[36, 57]
платина	воздух	Инд.	СТ	1.0—2.0	20.0	[100], [001]	25/150	[6]
платина	воздух	—	СТ	0.125—0.25	8.7	[100], [001]	25/40	[17]
платина	воздух	Рез.	СТ	0.6	0.2—5.0	[110]	80/—	[46]
платина	воздух	Инд.	СТ	0.1—0.4	0.2—4.0	*yxl*/53°, *xzb*/45°	40/50	[41]

[1] Данные отсутствуют.
[2] Стехиометрический состав.
[3] Индукционный нагрев.
[4] Резистивный нагрев.

по оси роста или/и в перпендикулярные ей дискообразные зоны. Отмечалось также образование дефектов типа субграниц, дислокаций, полосчатости роста, рассеянных частиц и каналов, двойников. В последнее время появились сообщения о выращивании методом Чохральского экспериментальных крупных, диаметром до трех дюймов, монокристаллов ТБЛ с низким уровнем дефектности [41].

Наряду с получением монокристаллов ТБЛ методом Чохральского известны работы по применению для этой цели выращивания по Бриджмену [35, 54], способа горизонтально–направленной кристаллизации [49], а также опыт использования золь–гельной технологии для получения ориентированных кристаллических и аморфных пленок ТБЛ [42, 43]. Сообщено о выращивании способом Бриджмена в лабораторных условиях монокристаллов ТБЛ диаметром до трех дюймов [54].

Значительно больше, чем публикаций об исследованиях роста кристаллов ТБЛ, известно работ по изучению свойств этого материала. Исследованы температурные зависимости теплоемкости [21, 22], теплопроводности [1], теплового расширения [4], электропроводящих и диэлектрических свойств [5, 8, 29]. Определены упругие, пьезо– и пироэлектрические, акусто– и электрооптические постоянные ТБЛ [2, 11, 16, 34, 38, 48, 50]. Проведены исследования люминесценции кристаллов [14, 52], их центров окраски [24], радиационных дефектов [20], электронных и фононных спектров [9, 10] и др. Ряд фундаментальных констант кристаллов ТБЛ надежно определен. Также периодически сообщается о создании и испытаниях макетов устройств на ПАВ и ОАВ на основе ТБЛ [26, 31, 32, 47]. Заметная в целом интенсивность публикаций по ТБЛ указывает на постоянство научного и практического интереса к этому перспективному для акустоэлектроники материалу.

Во ВНИИСИМС систематические работы по выращиванию кристаллов ТБЛ, исследованиям свойств и возможностей создания устройств на их основе были начаты в 1985—1987 гг. В ходе этих работ были созданы специализированные тепловые узлы ростовых установок, изучены процессы синтеза шихтовых составов и роста кристаллов, выполнены их кристаллографические и физико–химические исследования и разработаны макеты широкополосных фильтров на ОАВ для радиоаппаратуры. Практической реализацией этих исследований явилось создание опытно–промышленной технологии выращивания монокристаллов ТБЛ и разработка основ технологии изготовления указанных фильтров.

Рост кристаллов ТБЛ

Аппаратура и синтез шихты. Выращивание кристаллов проводили методом Чохральского с использованием резистивного нагрева. Установки были оборудованы датчиками веса тигля с расплавом и системами управления и стабилизации электрической мощности нагрева и скорости подъема и вращения затравкодержателя на основе стандартной электронной аппаратуры. Специализированный тепловой узел (рис. 3) обеспечивал размещение тиглей диаметром 60—90 мм и высотой 70—100 мм, что позволило получать кристаллические були диаметром до 46 мм и длиной до 150 мм. Электрическая мощность теплового узла в режиме выращивания ТБЛ не превышала 1.0 кВт. Тепловой узел не требовал водяного охлаждения, обеспечивал наблюдение за расплавом и растущим кристаллом.

В ходе работ использовали платиновые тигли, в отдельных экспериментах были использованы также тигли из железа, стали и никеля.

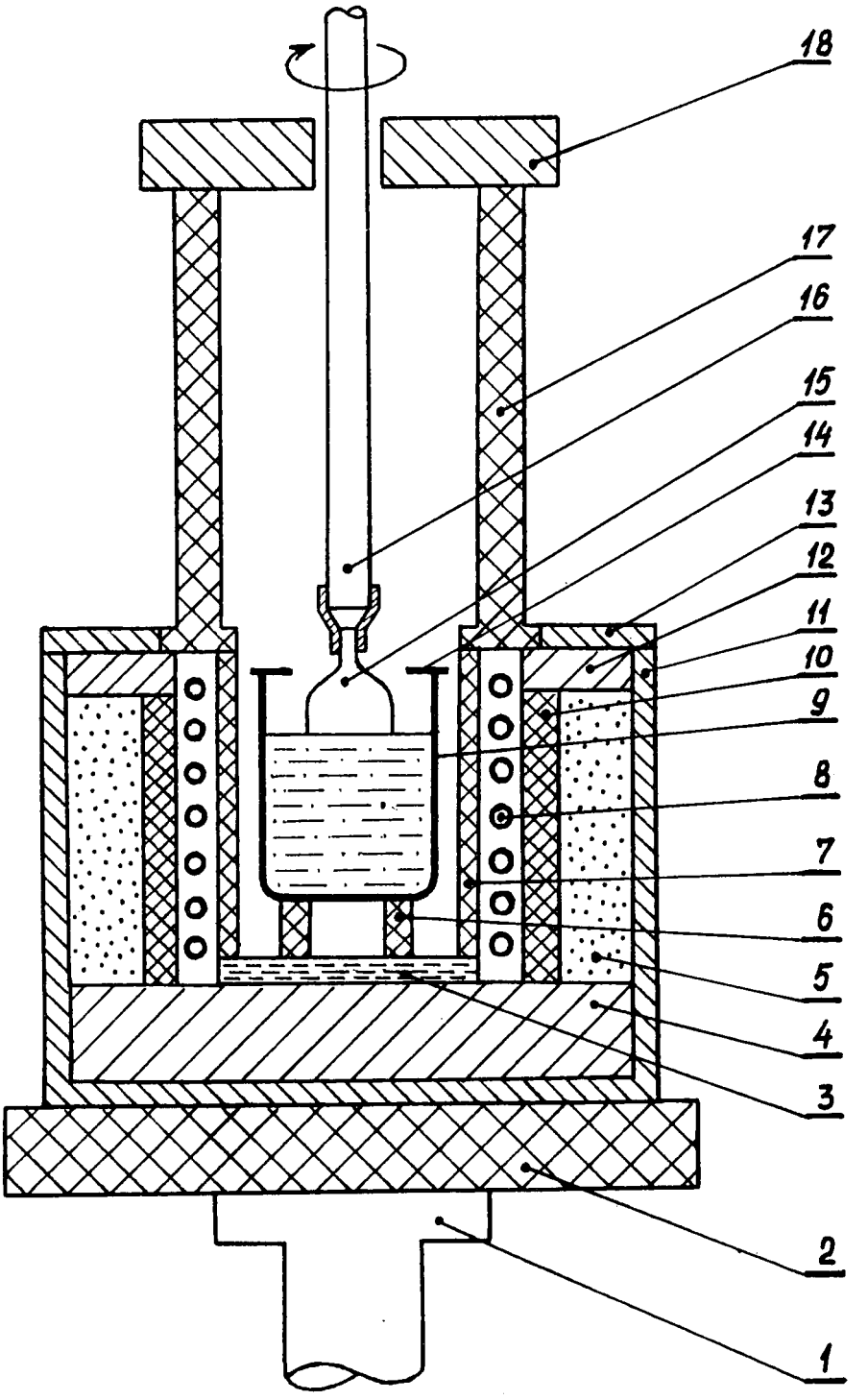


Рис. 3. Схема теплового узла установки для выращивания монокристаллов ТБЛ.
1 — платформа датчика веса тигля; 2 — алундовая подставка; 3 — прокладка из пластин фторфлогопита; *4*, *12* — основание и прокладочное кольцо из корундового легковеса; *5* — теплоизоляция из волокнистого кремнезёма; *6* — опорное кольцо (алунд); *7*, *17* — алундовые трубы; *8* — резистивный нагреватель; *9* — платиновый тигель с раплавом; *10* — теплоизолирующий шамотный слой; *11*, *13* — металлические корпус с крышкой; *14* — платиновое кольцо; *15* — растущий кристалл; *16* — кристаллодержатель; *18* — крышка из плавленного кварца.

Опробование в качестве шихты реактива $Li_2B_4O_7$, механических смесей литий– и борсодержащих компонентов, а также составов, синтезированных описанными в ряде работ способами [17, 30, 40, 41, 51], показало, что во всех случаях требуемая стехиометричность кристаллизуемого расплава не гарантирована. При этом в качестве исходных составляющих в различных сочетаниях были испытаны LiOH, Li_2CO_3, B_2O_3, H_3BO_3 промышленных марок: чистый, химически чистый, чистый для анализов, особо чистый. Основной причиной расстехиометризации расплава являлась, как это отмечено и в [17], различная летучесть его литий– и борсодержащих составляющих, а также наличие воды в реактиве B_2O_3, удаление которой возможно лишь при нагреве до 1000—1300°С.

Наиболее оптимальным оказался способ поэтапного наплава компонентов непосредственно в тигле, из которого в дальнейшем вели выращивание кристалла. В основу процесса была положена реакция

$$Li_2CO_3 + 2B_2O_3 \longrightarrow Li_2B_4O_7 + CO_2\uparrow \qquad (1)$$

Первоначально в прокаленном до постоянного веса тигле и заполнении его объема до 90—95% наплавляли оксид бора. Температура процесса 1100°С, длительность от 12 до 24 часов. Эта операция обеспечивала высокую степень обезвоживания расплава и выделения газообразных компонентов. Далее определяли массу тигля с B_2O_3 и находили количество карбоната лития, необходимое для получения стехиометрического состава $Li_2B_4O_7$ по реакции (1). Последующий этап проводили при температуре расплава 1000°С и постепенном добавлении небольших порций Li_2CO_3. Об окончании взаимодействия реагентов свидетельствовало прекращение выделения газовых пузырьков. Расплав гомогенизировали при Т = 1000°С в течение не менее четырех часов и медленно, во избежание деформации тигля, охлаждали до комнатной температуры. Стехиометрию получаемого состава контролировали рентгенодифракционным и/или более экспрессным дифференциально–термическим методом. В последнем случае избытку оксида лития соответствовал на кривой ДТА дополнительный эндотермический эффект, избытку оксида бора — снижение температуры плавления состава (рис. 4). Этот метод обеспечивал контроль стехиометрии с чувствительностью не хуже 0.1—0.2 мол. % Li_2O_3 и 0.15—0.25 мол. % B_2O_3. В случае необходимости проводили в прежнем режиме повторное расплавление и добавляли Li_2CO_3 или B_2O_3 для коррекции состава. Замечено, что введение Li_2CO_3 до стехиометрии в расплав B_2O_3 уменьшало объем расплава примерно на 5%. Порошковые дифрактограммы синтезированной таким способом шихты не выявляли присутствия посторонних фаз.

Поведение расплава ТБЛ. Ясно, что источником наиболее характерной макродефектности кристаллов ТБЛ — включений газовых пузырьков — является расплав. Можно предположить две причины их образования в расплаве: 1) разложение расплава с выделением газов; 2) растворение расплавом газов из окружающей среды с последующим их выделением в виде пузырьков.

Анализ фазовой диаграммы системы $Li_2O–B_2O_3$ вблизи сечения $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ (рис. 1) указывает на отсутствие предпосылок для разложения расплава в используемых условиях роста ТБЛ. Этот вывод подтверждают данные рентгенофазового анализа проб расплава и наблюдения за ним — на протяжении всего процесса выращивания расплав остается совершенно прозрачным.

Для проверки второй возможности расплав выдерживали в контакте с базовой средой (воздух, кислород, аргон и те же осушенные газы) при постоянной температуре 930—980°С и атмосферном давлении с последующим снижением давления в камере

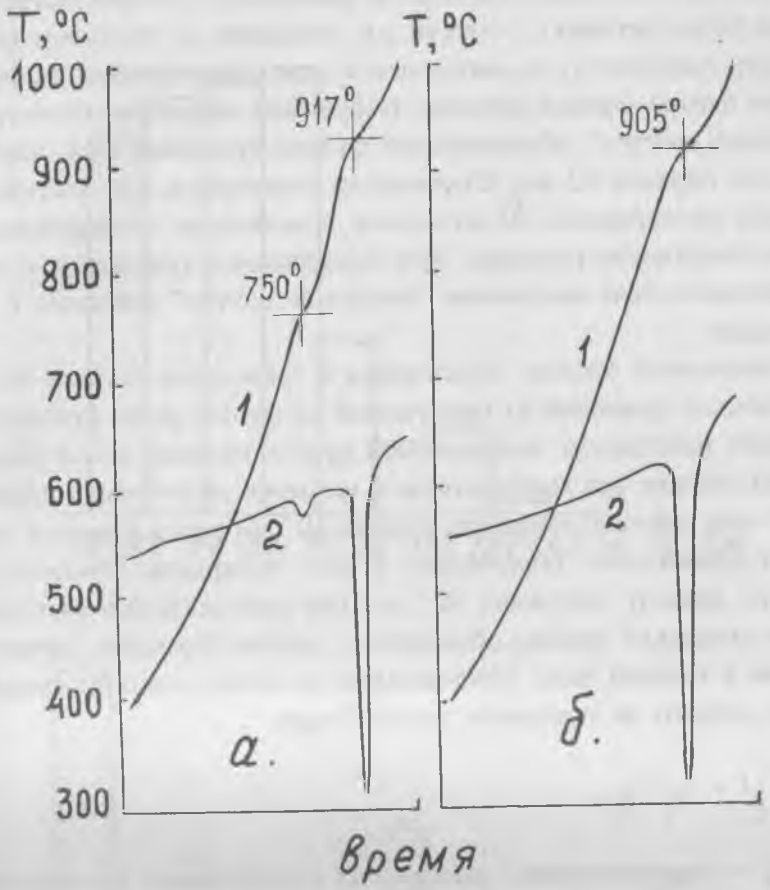


Рис. 4. Термо– (*1*) и дериватограммы (*2*) нагрева шихты ТБЛ, синтезированной с избытком 0.1 мол. % Li_2O (*а*) и с избытком 0.15 мол. % B_2O_3 (*б*). Скорость нагрева — 10 К/мин.

до 13.3 Па при неизменной температуре тигля. Это сопровождалось активным выделением газовых пузырьков по всему объему расплава, причем сам расплав оставался прозрачным. Картина не изменялась и при использовании осушенных газов. Тот же процесс наблюдали при постоянном давлении и ступенчатом, с шагом 20°С, повышении температуры тигля от 930°С до 990°С.

Результаты этих экспериментов с очевидностью указывают, что образование пузырьков газа связано с уменьшением его растворимости в расплаве. Это объясняет и факт присутствия пузырьков в объеме расплава и в стационарных условиях роста. Верхние слои расплава, имея температуру более низкую, чем в глубине, обладают повышенной растворимостью газов. За счет конвективного перемешивания насыщенные газом слои расплава перемещаются в глубину тигля, где температура выше и, соответственно, растворимость газа ниже. Там происходит выделение избыточной концентрации газа в виде пузырьков и последующий их вынос на поверхность к фронту кристаллизации.

"Декорирование" газовыми пузырьками конвекционных потоков в расплаве обеспечивает возможность наблюдения последних. В осевом сечении картина циркуляции типична для условий более низкой температуры центра и поверхности расплава, чем

его слоев вблизи стенок и дна тигля. Линейная скорость циркуляции при температуре стенки тигля 940°С порядка 1.0 см/с. В радиальном сечении потоки разбивались на сектора (не более четырех) с точкой их схождения в "тепловом центре", имеющем минимальную температуру и находящемся при симметричном тепловом поле в геометрическом центре зеркала расплава. Нарушение симметрии поля приводит к смещению "теплового центра". Минимальный размер пузырьков газа, доступных наблюдению, составил порядка 0.3 мм. Отмечена их коагуляция, при достижении размера 0.5 мм пузырьки скапливались и оставались практически неподвижными в "тепловом центре" на поверхности расплава. При выращивании кристаллов в условиях симметричного теплового поля положение "теплового центра" совпадает с центром фронта кристаллизации.

Однако описанный процесс образования и транспорта газовых пузырьков не является единственной причиной их присутствия на фронте роста кристалла. Об этом свидетельствовали наблюдения направленной кристаллизации капли расплава ТБЛ в нагревательном столике под микроскопом в условиях отсутствия конвективного перемешивания. В зоне расплава шириной порядка 10^{-2} см перед границей раздела твердой и жидкой фаз происходило образование и рост пузырьков. Минимальный доступный измерению их диаметр составлял 10^{-3} см. Все они оказались растущими. Такое возникновение пузырьков вполне объяснимо с учетом большей растворимости газов в расплаве, чем в твердой фазе. Минимальную величину этого превышения можно ориентировочно оценить на основании закона Генри:

$$C_R = C_L^0 \left(1 + \frac{2\alpha}{P_0 \cdot R}\right),$$

где C_L^0 и C_R — соответственно, равновесная концентрация растворенного газа в расплаве вдали от пузырьков и концентрация вблизи пузырька при заданной температуре и давлении $P_0 = 10^6$ дин/см^2, α — поверхностное натяжение расплава, составляющее по порядку величины для большинства расплавов солей 10^2 дин/см [25]; $R \leq 5 \cdot 10^{-4}$ см — радиус пузырьков. Согласно оценке $C_R/C_L^0 \geq 1.4$. Очевидно, что в условиях выращивания кристаллов снятие этого избыточного содержания газа происходит как за счет конвекционных и диффузионных процессов в расплаве, так и, с учетом высокой вязкости последнего ($\eta = 0.41$ Па · с при $T = 950$°С [30], в значительной степени путем выделения газов перед фронтом роста в виде пузырьков.

Таким образом, приведенные факты свидетельствуют о природе газовых включений в кристаллах ТБЛ как следствии растворения газов из окружающей среды свободной поверхностью расплава. При этом факторами, определяющими присутствие, распределение и концентрацию газовых пузырьков на фронте роста кристалла, являются конвекционный их перенос из объема расплава и снятие на фронте избыточного по отношению к равновесной концентрации содержания растворенного в расплаве газа. Вместе с тем, полученные данные показывают также, что при выращивании кристаллов ТБЛ в газовой атмосфере из тигля с открытой поверхностью расплава не существует возможностей устранения образования в расплаве перед фронтом роста пузырьков газа. Ни создание повышенного давления в камере роста, ни обеспечение безградиентных условий в объеме расплава этого фактора не устраняет. Ведение процесса при пониженном давлении не применимо в силу инконгруэнтного испарения компонентов расплава.

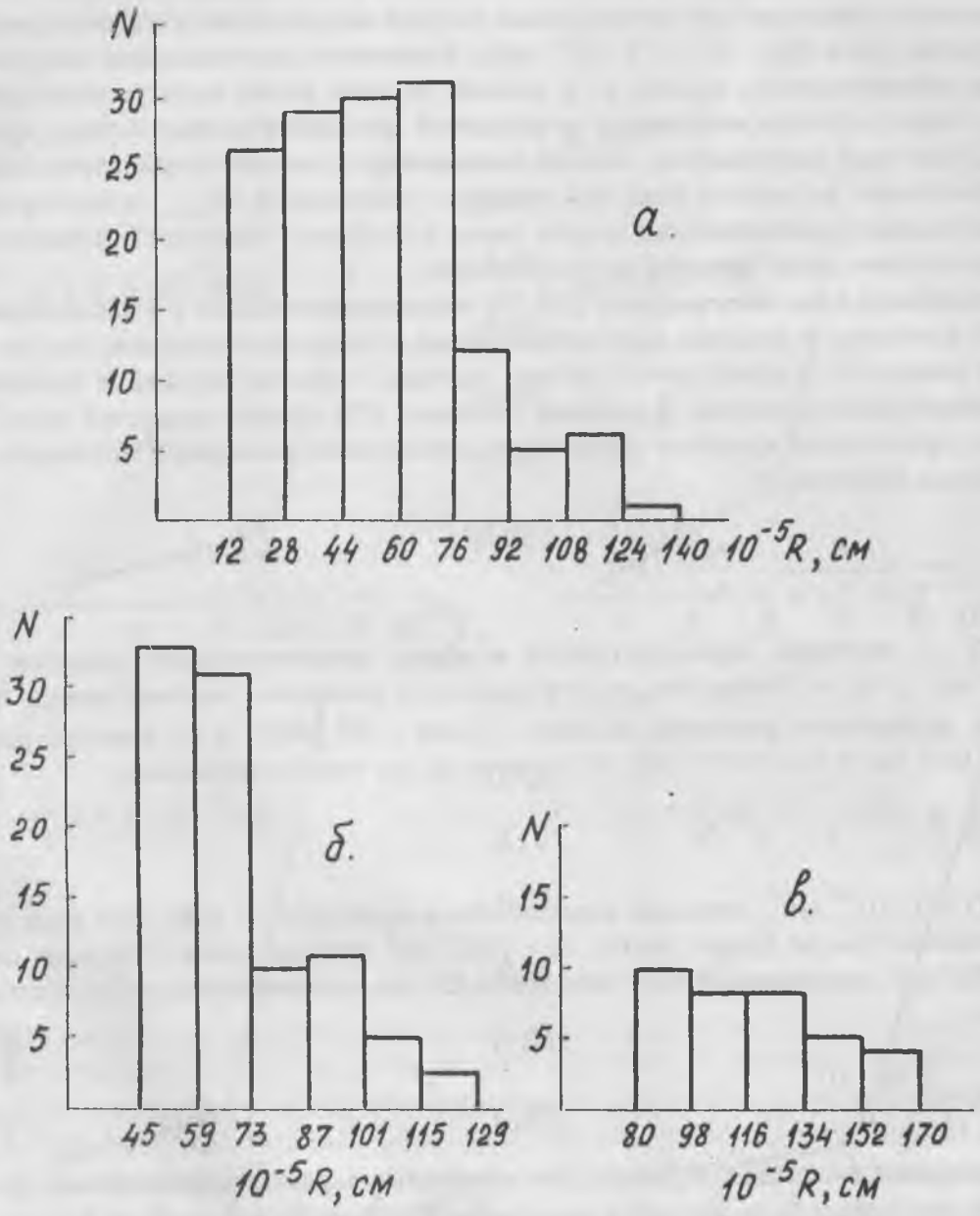


Рис. 5. Экспериментальные распределения по размерам газовых включений в срезах кристаллов ТБЛ, выращенных при скоростях $1.4 \cdot 10^{-4}$ (*а*), $4.2 \cdot 10^{-5}$ (*б*) и $2.3 \cdot 10^{-5}$ см/с (*в*). *N* — число включений; подсчет числа включений произведен на площади 10^{-2} см^2.

Скорость роста и захват включений кристаллами. Микроскопические наблюдения газовых включений в срезах кристаллов ТБЛ выявляют два основных их типа — сферической формы и в виде тонких каналов. Минимальный поперечный размер включений для каждой конкретной скорости роста имеет определенное значение. При этом повышение скорости роста ведет к возрастанию общего числа включений и расширению интервала их размеров в сторону все более меньших. Типичные экспериментальные распределения по размерам включений в поперечных срезах буль *N(R)* представлены на рис. 5. Распределения асимметричны, усечены со стороны малых

размеров и в области промежуточных значений R имеют резкий спад. Этот тип распределения характерен для используемых условий выращивания в широком диапазоне скоростей роста ($8.0 \cdot 10^{-6}$—$1.5 \cdot 10^{-4}$ см/с). Усеченность распределений явно указывает на избирательность захвата, т. е. газовый пузырек может быть захвачен кристаллом, лишь достигнув минимально необходимой для данной скорости роста величины R_{min}. При этом распределение газовых включений в кристалле формируется лишь захватываемыми из жидкой фазы пузырьками с размерами $R > R_{min}$, а его характер, в приближении равновероятного захвата таких пузырьков, "наследует" особенности их распределения перед фронтом роста в расплаве.

Результаты ряда теоретических [19, 25] и экспериментальных [7] исследований захвата растущим из расплава кристаллом газовых пузырьков показывают, что этот процесс зависит от скорости роста, размера частицы, вязкости расплава и соотношения теплопроводности частицы и расплава. Согласно [25] область скоростей роста кристалла, при которой возможен захват газовых включений размером R, ограничена критическим значением:

$$V_c = \frac{B}{2 \cdot 6^{1/4} \eta \cdot R \cdot l} \left(\frac{\kappa_L}{\kappa_g} \right)^{3/4}, \qquad (2)$$

где B — величина, характеризующая величину расклинивающего давления, 10^{-14} дин · см; κ_L / κ_g — отношение теплопроводностей расплава и частицы, равное для газовых пузырьков в расплавах оксидов и солей ~ 10^2 [46] ; η — вязкость расплава ТБЛ, 0.41 Па · с при 980°С [30]; R — радиус (в см) газовых пузырьков;

$$l = \frac{B \cdot \Omega}{G \cdot \delta S} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ см},$$

при $\Omega = 3 \cdot 10^{-23}$ см^3 (удельный атомный объем кристалла), G = 80—100 К/см (градиент температуры на фронте роста), $\delta S = 101.1 \cdot 10^7$ эрг/(град · моль) (энтропия плавления ТБЛ). С подстановкой этих значений в (2) для критической скорости роста ТБЛ имеем:

$$V_c = \frac{2.24 \cdot 10^{-8}}{R}. \qquad (3)$$

Сопоставление оценок V_c по (3) для минимальных размеров захваченных пузырьков со значениями скорости роста кристаллов ТБЛ (рис. 5) выявляет их удовлетворительное соответствие.

Для экспериментального определения области скоростей роста ТБЛ, обеспечивающих минимальный захват включений на перпендикулярных оси роста срезах кристаллов, выращенных при различных скоростях, измеряли средний по срезу коэффициент оптического ослабления (μ, см$^{-1}$). При этом, учитывая собственную высокую оптическую прозрачность кристаллической матрицы ТБЛ, полагали, что μ определяется преимущественно поглощением и рассеянием на включениях, а значение коэффициента ослабления есть интегральная характеристика числа и размера захваченных частиц. Полученные зависимости μ (V) приведены на рис. 6.

На кривых выделяются две области. В первой из них коэффициент ослабления мал и слабо зависит от скорости роста, во второй — резко возрастает. Значения V, при которых происходит переход между областями, составляют $(3.6—3.9) \cdot 10^{-5}$ см/с, что согласно оценкам по (3) отвечает интервалу размеров включений $R_{теор}$ = (7.4—

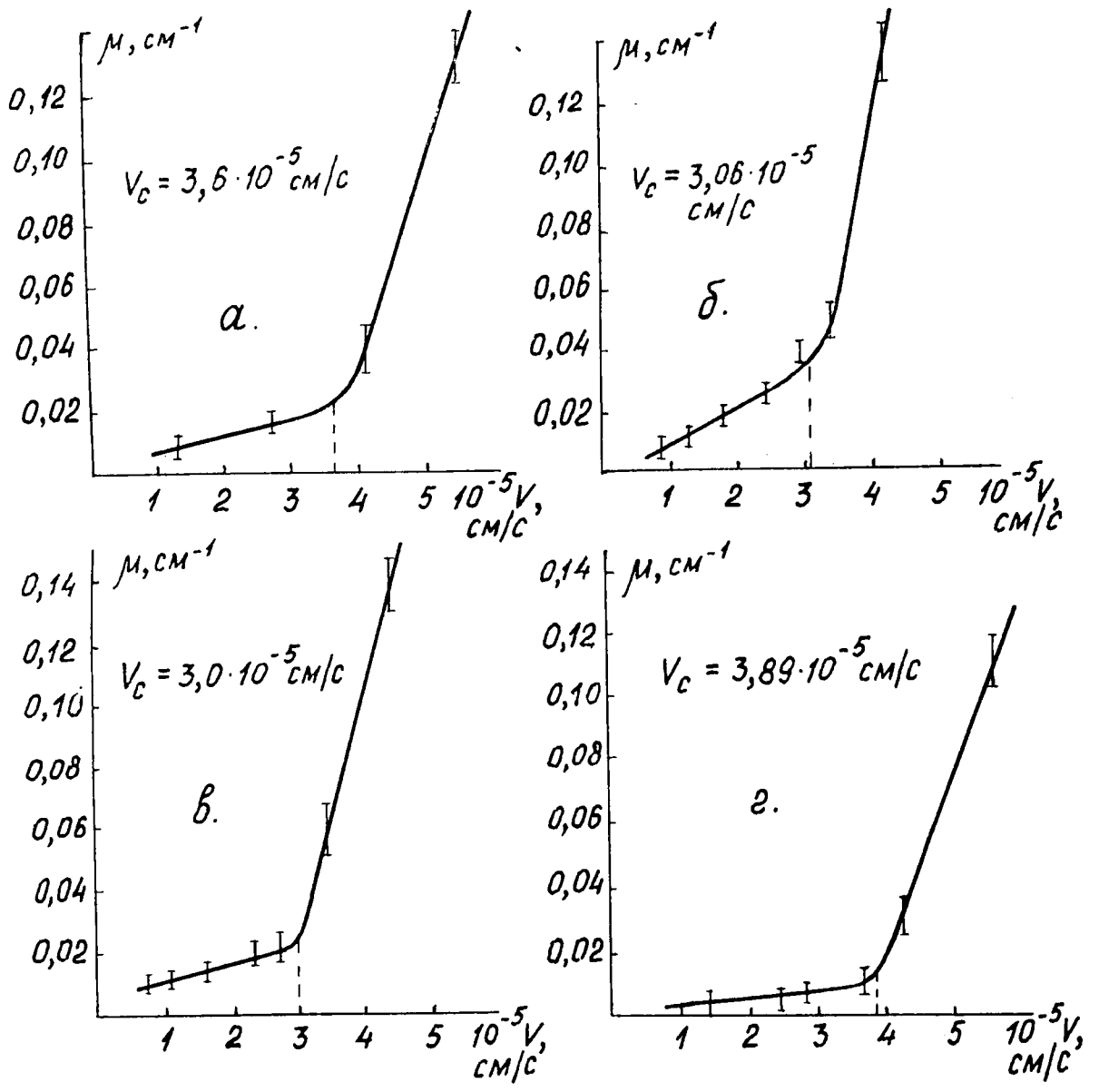


Рис. 6. Зависимость показателя оптического ослабления от скорости выращивания кристаллов ТБЛ.

а — тигель платиновый, атмосфера — воздух; *б* — тигель железный, атмосфера — аргон; *в* — тигель никелевый, атмосфера — аргон; *г* — тигель платиновый, атмосфера — кислород.

5.7) $\cdot 10^{-4}$ см. Эти значения близко соответствуют размерам газовых пузырьков $R_{эксп}=(7.6—6.1) \cdot 10^{-4}$ см, отвечающих области резкого увеличения их числа в кристаллах (рис. 5). Такое возрастание, с учетом отмеченного выше подобия распределений пузырьков в кристаллах и перед фронтом роста в расплаве, вполне объяснимо резким повышением в этом диапазоне содержания газовых пузырьков в расплаве.



Рис. 7. Кристалл ТБЛ с периодическим изменением диаметра.

Некоторое смещение на зависимостях μ (V) границы областей в сторону меньших значений скорости роста при использовании тиглей из менее инертных, чем платина, материалов (железо, никель) является, очевидно, следствием их более интенсивной коррозии расплавом, дополнительного инициирования частицами металла образования пузырьков, а также захвата кристаллом металлических включений.

В целом полученные результаты показывают, что несмотря на невозможность устранения образования пузырьков в расплаве при выращивании кристаллов ТБЛ в газовой среде, ведение процесса со скоростями, не превышающими критических значений для захвата пузырьков преобладающих в расплаве размеров, обеспечивает снижение, вплоть до полного устранения, этого основного типа макродефектности кристаллов ТБЛ. Для конкретных условий выращивания значения критической скорости роста определены как $V_c = (3.6—4.2) \cdot 10^{-5}$ см/с (платиновый тигель) и $V_c = (2.9—3.1) \cdot 10^{-5}$ см/с (железный и никелевый тигли). Вместе с тем, экспериментальные данные хорошо согласуются с развитыми в [19, 25] теоретическими представлениями о влиянии скорости роста на захват газовых включений кристаллом, растущим из расплава, и служат их подтверждением.

Устойчивость диаметра и фронта роста кристалла. Для кристаллов ТБЛ, выращиваемых при постоянной скорости вытягивания и стационарной температуре нагревателя, наблюдаются характерные периодические колебания диаметра були. Это наиболее заметно при скоростях роста кристалла вблизи критических значений $(0.9—1.2) \cdot V_c$. При меньших скоростях эффект не наблюдается, при больших ослабевает до полного отсутствия. Отчетливо прослеживается корреляция колебаний диаметра с периодическим образованием дискообразных зон включений (рис. 7).

Причины и механизм этого явления становятся понятными с учетом изменения теплопроводности кристалла при захвате им включений. Как следует из наблюдений за расплавом ТБЛ, содержание и размер пузырьков в жидкой фазе чувствительны к изменениям температуры, ее распределению, давлению и др. и, при выращивании кристалла в квазистационарных условиях, находятся в состоянии статистического равновесия. В системе всегда присутствуют слабые неконтролируемые флуктуации указанных факторов, уровень флуктуаций мал и при выращивании кристалла с $V << V_c$ и $V \gg V_c$ их вклад в интенсивность захвата включений незначителен. Однако с приближением к

V_c влияние флуктуаций на захват становится все более явным и при скоростях вблизи критического значения приводит к образованию в кристалле зон включений, хотя и с малой плотностью распределения, но заметно превышающей ее первоначальный уровень.

Появление в кристалле такой зоны газовых включений снижает его теплопроводность, что соответственно повышает температуру в прилегающей области расплава и смещает изотерму кристаллизации к поверхности последнего. Это уменьшает площадь фронта роста и диаметр були. Сокращение площади фронта кристаллизации сопровождается снижением скорости роста кристалла за счет уменьшения ее составляющей, определяемой скоростью понижения уровня расплава в тигле. Уменьшение диаметра були продолжается до тех пор, пока скорость роста превышает критическую для преимущественного размера пузырьков присутствующих на фронте кристаллизации, после чего рост переходит в область скоростей, где захват отсутствует или незначителен. Это ведет к увеличению теплоотвода через кристалл, понижению температуры расплава вблизи фронта роста и смещению изотермы кристаллизации в глубину расплава, что вызывает увеличение площади фронта и, соответственно, диаметра були. Периодическое повторение этого процесса и обусловливает зафиксированный эффект колебаний диаметра.

Другим видом макроскопической неустойчивости роста кристаллов ТБЛ, связанной с присутствием в расплаве пузырьков газа и их захватом, является искажение формы фронта кристаллизации. При этом характерным признаком потери устойчивости служит прогиб в сторону кристалла его торца, контактировавшего с расплавом, а в предельном случае — образование полости в кристалле. Выше отмечалось, что зона "теплового центра" на свободной поверхности расплава обладает повышенным содержанием газовых пузырьков. При совмещении оси вращения затравочного кристалла с "тепловым центром" зона повышенной концентрации пузырьков совпадает с геометрическим центром фронта роста. Если совмещения нет, то при соприкосновении затравки с зеркалом расплава вследствие появления нового стока тепла "тепловой центр" смещается в ее сторону и при достижении определенного диаметра кристалла затягивается под фронт роста. Это отчетливо наблюдается по положению точки схождения газовых пузырьков в расплаве. Таким образом, распределение газовых пузырьков перед фронтом роста неравномерно, максимальным их содержанием обладает "тепловой центр", совмещенный с осью роста кристалла или находящийся вблизи нее. При этом пузырьки с размерами $R \geq R_{крит}$ захватываются кристаллом, образуя зону осевого шнура включений.

Снижение в этой зоне отвода тепла от фронта роста в кристалл приводит к местному повышению температуры и, соответстренно, к локальному смещению изотермы кристаллизации и фронта роста в сторону поверхности расплава. Пока этот участок сохраняет выпуклость в направлении расплава, фронт роста устойчив. Если же смещение вызывает прогиб фронта в сторону кристалла (рис. 8), то под вогнутым участком происходит накопление газовых пузырьков. Повышение их концентрации частично снимается захватом, что еще более усиливает искажение формы фронта роста. "Невостребованные" кристаллом пузырьки остаются под прогибом, ухудшая контакт кристалла с расплавом, и также способствуют дальнейшему развитию искажения фронта. В предельном случае образуется устойчивая газовая полость, разрастание которой приводит в итоге к самопроизвольному отрыву кристалла от расплава.

Было отмечено, что вероятность возникновения и развития описанной неустойчивости фронта роста возрастает с увеличением диаметра кристалла, снижением термо-

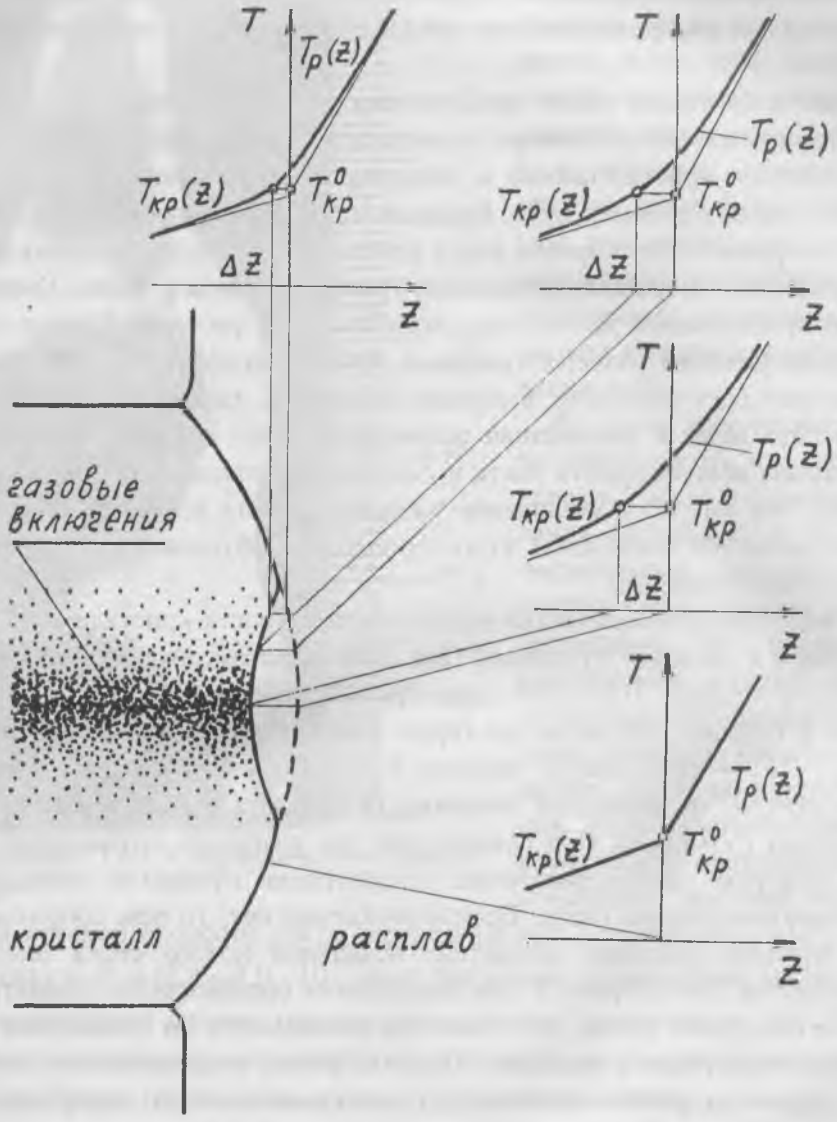


Рис. 8. Схема образования прогиба фронта кристаллизации ТБЛ при захвате кристаллом газовых включений.

Ткр(z) и Тр(z) — распределения температуры вблизи фронта роста в кристалле и расплаве. $T^0_{кр}$ — температура изотермы кристаллизации; Δ z — смещение фронта роста кристалла.

градиентов в расплаве и скорости вращения кристалла, уменьшением скорости его вытягивания. Это связано соответственно с повышением устойчивости газовой полости под кристаллом, снижением интенсивности перемешивания расплава, возрастанием по фронту роста неравномерности захвата газовых включений. Для указанных выше низких скоростей роста ТБЛ (не более $(3.9—4.2) \cdot 10^{-5}$ см/с) возникновение неустойчивости фронта кристаллизации наиболее действенно предотвращалось увеличением скорости вращения до 15—20 мин.$^{-1}$ и созданием температурных градиентов в расплаве не менее 70—90 К/см. При этом рост отличался устойчивостью, без каких–либо признаков даже начальной стадии самопроизвольного отрыва кристалла от расплава.

Внешняя морфология кристаллов ТБЛ. Боковая поверхность получаемых вытягиванием кристаллических буль ТБЛ имеет характерные макроскопические отклонения от гладкой цилиндрической и конической (в области разращивания) формы. Эти отклонения представлены ориентированными по образующим ребрами, перегибами, ступенчатыми и плоскими зеркальными участками. Согласно общим представлениям [13] их проявление обусловлено фундаментальным принципом сохранения кристаллом элементов ограничения, симметрия которых совпадает с симметрией внешней среды, т. е. обстановки выращивания, а развитие определяется конкретными условиями на границе раздела трех фаз: кристалл—расплав—газ. Считается, что на этой границе возможно формирование только псевдоэлементов ограничения кристалла. Причем, образование отклонений от гладкой поверхности цилиндра или конуса обусловлено анизотропией процесса роста и его нестационарностью и происходит путем геометрического отбора элементов истинного огранения кристалла, ориентированных наилучшим образом по отношению к зеркалу расплава [13]. Подобные отклонения несут хронологическую информацию о процессе роста, позволяют определить имеющиеся простые формы и важность каждой из них при конкретных условиях выращивания, а также производить быструю предварительную ориентировку кристаллической були.

В настоящей работе исследовали морфологические особенности поверхности кристаллических буль ТБЛ, выращенных по основным направлениям X и Z. Измерения проводили на двуокружном отражательном гониометре $KG_0 3{,}1$ с точностью отсчетов $\pm 0.5'$.

На кристаллах ТБЛ, выращенных по направлению <001>, элементы ограничения наиболее полно и отчетливо представлены на головной конической части буль. В этой области присутствуют три типа выступов (рис. 9). Максимально развиты четыре основных выступа с притупляющими их псевдогранями, расположенных друг относительно друга под углом 90° и ориентированные в плоскости XY по направлениям <110>. Несколько менее выражены четыре выступа второго типа, повернутые на 45° относительно первых и имеющие направления <100>. Восемь выступов третьего типа развиты слабо, располагаются по два симметрично каждому из основных под углом в среднем $\pm$ 18°36′ и отвечают направлениям <120>.

Степень развития и внешняя морфология этих элементов ограничения зависит от угла конуса при вершине були, т. е. от скорости разращивания ее диаметра. При углах конуса до 60° выступы по направлению <110> имеют вид непрерывного трапецевидного в сечении гребня, на склонах которого и узкой гребневой дорожке, присутствует штриховка. Штриховка с направлением вытягивания кристалла образует угол около 53° и является продолжением кольцевых полос роста на конической поверхности. Выступы второго типа могут иметь вид гребня с округлой вершиной и штриховкой на поверхности, но чаще представлены рядами пирамидальных бугорков, ограниченных тремя зеркальными гранями (рис. 10). При этом две грани, обращенные к вершине конуса, принадлежат тетрагональной пирамиде {112}, третья, параллельная <001>,— тетрагональной призме {100}. Слабые выступы по направлениям <120> проявляются как перегибы поверхности були. С увеличением угла конуса разращивания свыше 60° вершины гребней, ориентированных по <110>, притупляются все более развитыми покрытыми штриховкой псевдогранями. При максимальных углах разращивания (около 100°) эти гребни полностью замещаются псевдогранями. Причем, в интервале углов конуса 60—75° на них наблюдаются протяженные зеркально-гладкие

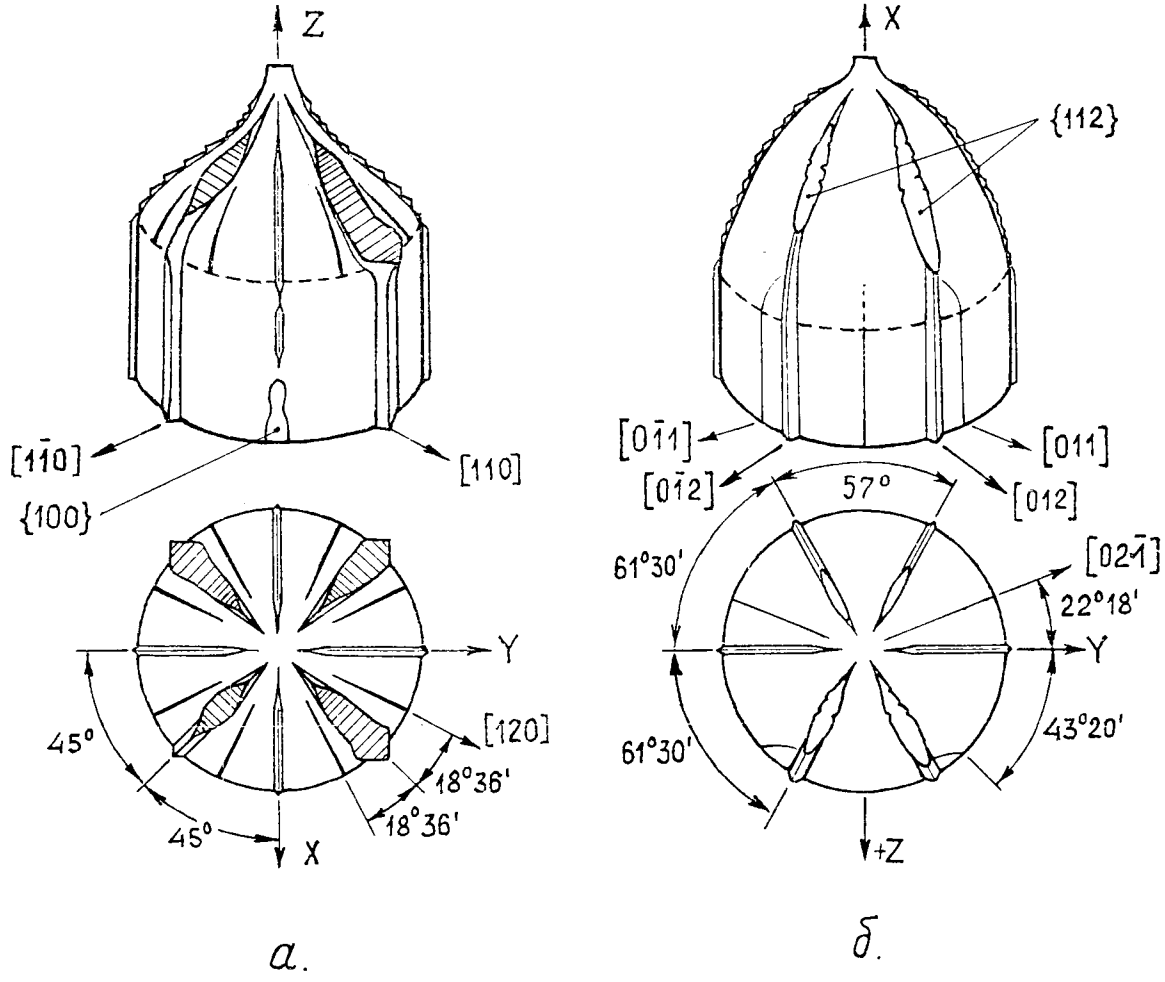


Рис. 9. Схема проявления элементов ограничения буль кристаллов ТБЛ, выращенных по направлению оси Z (*а*) и оси X (*б*).

участки, идентифицированные как грани тетрагональной пирамиды {112}. Влияния угла разращивания на форму и огранение бугорков в рядах по <100> не обнаружено.

Перегибы по <120> при углах конуса были свыше 70° трансформируются в подобные описанным выше пирамидальные бугорки. Одна их грань, параллельная оси роста, принадлежит {100}. Ориентация двух верхних граней соответствует в среднем дитетрагональной пирамиде {125} (табл. 2). Однако положение граней, фронтальных к потоку расплава при вращении кристалла и теневых, закономерно отклоняется от средней ориентации. В азимутальном направлении обе грани относительно <120> развернуты противоположно вращению кристал-

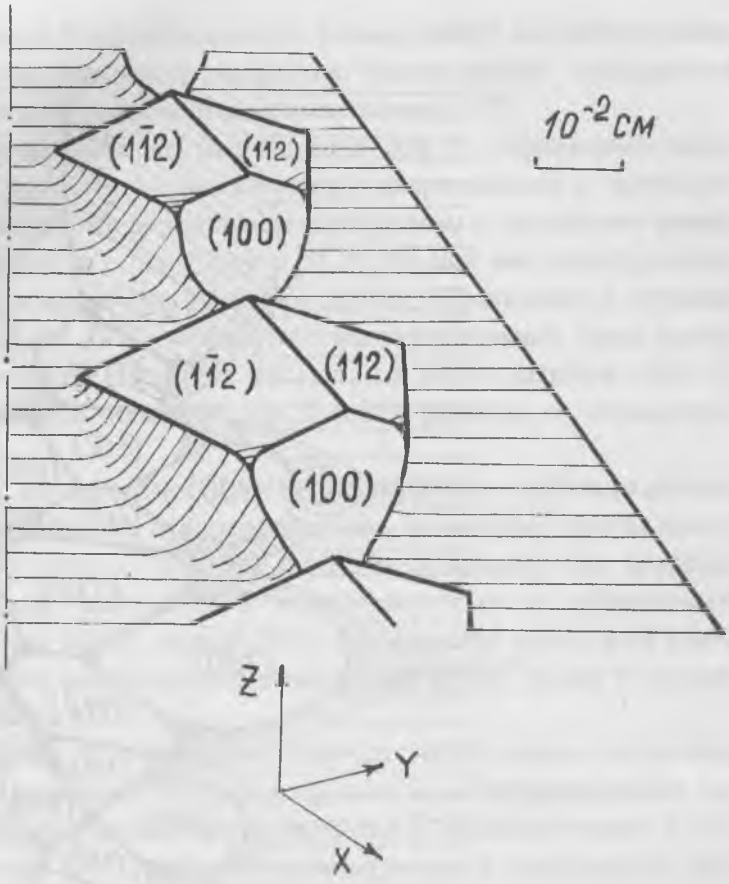


Рис. 10. Схема огранения бугорков в рядах по направлению <100> на конусе разращивания кристаллов ТБЛ. Рост кристалла по оси Z.

Таблица 2

Простые формы, проявляемые в облике ТБЛ

Форма*	Символ	Экспериментальные значения					Теоретические значения				
		Сферические координаты		Углы нормалей с осями координат			Сферические координаты		Углы нормалей с осями координат		
		φ	ρ	X	Y	Z	φ	ρ	X	Y	Z
ТП	{112}	44°56′	37°25′	64°23′	64°23′	37°25′	45°	37°30′ 32"	64°29′ 52"	64°29′ 52"	37°30′ 32"
ТП	{11$\bar{2}$}	44°56′	142°35′	64°23′	64°23′	-37°25′	45°	142°29′ 28"	64°29′ 52"	64°29′ 52"	-37°30′ 32"
ТПр	{100}	0°	90°	0°	0°	90°	0°	90°	0°	0°	90°
ДТП	{125} средн.	64°05′	26°44′	78°26′	65°44′	26°44′	63°26′ 06"	25°53′ 06"	78°44′ 15"	67°00′ 27"	25°53′ 40"
ДТП	{125} фронт	65°48′	25°56′	79°40′	66°29′	25°56′	63°26′ 06"	25°53′ 06"	78°44′ 15"	67°00′ 27"	25°53′ 40"
ДТП	{125} тенев.	62°22′	27°31′	77°12′	64°59′	27°31′	63°26′ 06"	25°53′ 06"	78°44′ 15"	67°00′ 27"	25°53′ 40"
ТП	{022}	0°	46°51′	43°20′	90°	46°51′	0°	47°20′ 53"	42°39′ 07"	90°	47°20′ 53"
ДТП	{12$\bar{1}$}	62°59′	112°18′	64°33′	33°08′	-67°42′	63°26′ 06"	112°23′ 27"	65°34′ 32"	34°12′ 32"	-67°36′ 33"

*ТП — тетрагональная пирамида, ТПр — тетрагональная призма, ДТП — дитетрагональная пирамида.

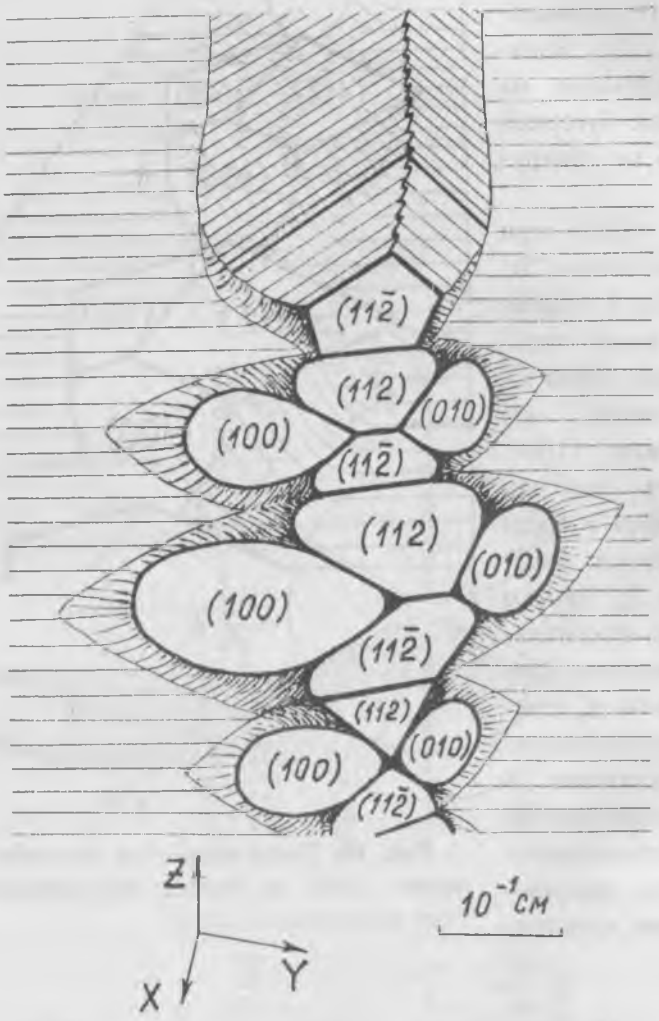


Рис. 11. Схема выступа и огранения бугорков в рядах по <110> на цилиндрической поверхности буль ТБЛ. Рост кристалла по оси Z.

ла — фронтальная на −2°22′ , теневая на + 1°04′ . С зеркалом расплава (совпадающим с плоскостью XY) нормаль первой грани образует угол, близкий к теоретическому для граней {125}, нормаль второй — меньший (табл. 2). Подобный эффект для граней {112} на холмиках по <100> не наблюдался.

Выступы по <110> отчетливо выражены и на цилиндрической части буль (рис. 11). Здесь они образованы пересечением под углом 90° двух боковых склонов с образованием пилообразного псевдоребра или распадаются на ряд бугорков с таким же боковым ограничением и двумя дополнительными, обращенными к голове и хвосту були гранями. Склоны имеют штриховку под углом 53° к оси роста и зеркально–гладкие участки, являющиеся гранями {100}. Верхняя и нижняя грани — зеркальные и принадлежат двум тетрагональным пирамидам {112} и {11$\bar{2}$}. Выступы по направлениям <100> на цилиндрической части буль выражены слабо в виде рисок, прерывающихся плоскими гладкими участками, соответствующими граням {100}. Проявления выступов по <120> отсутствуют.

На хвостовой конической части буль наблюдаются только гребни по направлениям <110>. Их профиль размыт, без признаков ограничения. Часто гребни прерываются плоскими участками, ориентация которых соответствует граням $(11\bar{2})$.

Для кристаллов ТБЛ, выращиваемых по направлению оси X, характерны шесть развитых гребневых выступов, присутствующих на конусе разращивания и цилиндрической части буль. Выступы расположены попарно диаметрально и составляют между собой четыре угла по 61°30′ и два угла по 57° (рис. 9, *б*). Из них два диаметральных выступа ориентированы по напрвлению оси Y, четыре других, образующих с первыми углы по 61°30′ , ориентированы по <012>. При этом противоположные пары выступов по <012> развиты неравномерно. Пьезотест показал, что более развитая пара отвечает положительному направлению полярной оси Z, менее развитая — отрицательному.

Кроме указанных выступов на поверхности буль наблюдаются слабовыраженные перегибы. Со стороны +Z присутствуют три перегиба, два из которых составляют с осью Y углы по 43°20′ , третий угол — 90°. Эти перегибы возникают при переходе от конической к цилиндрической части буль и продолжаются по ее образующей. Первые два отвечают направления <011>, третий [001]. Со стороны –Z по всей длине буль имеется одна пара перегибов, расположенных под углом 22°18′ к оси Y и соответствующих направлениям $[02\bar{1}]$ и $[0\bar{2}\bar{1}]$.

На конусе разращивания гребни по <021> притупляются, часто вплоть до полного замещения, ступенчатыми или зеркально–гладкими гранями двух тетрагональных пирамид $\{112\}$ и $\{11\bar{2}\}$. Для положительного направления оси Z развитие граней $\{112\}$ сильнее, чем для отрицательного, т. е. $\{11\bar{2}\}$. На цилиндрической поверхности буль выступы по [012] и $[0\bar{1}2]$ образованы рядами холмиков, имеющих хорошо развитое ограничение, выступы по $[01\bar{2}]$ и $[0\bar{1}\bar{2}]$ представлены непрерывными гребнями со штриховкой боковых склонов. Схема ограничения холмиков в рядах по [012] и $[0\bar{1}2]$ приведена на рис. 12.

Выступы по <010> в зоне разращивания кристаллов образованы рядами холмиков и на цилиндрической части имеют вид непрерывного гребня. При этом холмики, в отличие от аналогичных для кристаллов с направлением роста по оси Z, содержат лишь одну грань тетрагональной призмы $\{100\}$.

Слабовыраженные перегибы по направлениям $[02\bar{1}]$ и $[0\bar{2}\bar{1}]$ на конусе разращивания буль в отдельных случаях уплощены незначительно развитыми зеркальными участками, идентифицированными как грани тетрагональной пирамиды $\{12\bar{1}\}$ (табл. 2).

В целом приведенные данные показывают, что в естественном ограничении кристаллов ТБЛ присутствуют простые формы трех тетрагональных пирамид $\{112\}$, $\{11\bar{2}\}$ и $\{022\}$, тетрагональной призмы $\{100\}$ и двух дитетрагональных пирамид $\{125\}$ и $\{12\bar{1}\}$. Этот набор соответствует перечню простых форм теоретически возможных в дитетрагонально–пирамидальном классе 4mm, к которому принадлежат кристаллы ТБЛ [18]. По частоте встречаемости и степени развития граней в облике полученных кристаллов указанные формы в порядке убывания располагаются в ряд $\{112\} \rightarrow \{11\bar{2}\} \rightarrow \{100\} \rightarrow \{125\} \rightarrow \{022\} \rightarrow \{12\bar{1}\}$. Их сводная стереографическая проекция приведена на рис. 13. Кроме перечисленных форм, в классе 4mm разрешено также присутствие простой формы моноэдра. По–видимому, проявлению этой формы отвечает слабый перегиб по [001] на поверхности кристаллов, выращенных в направлении оси X.

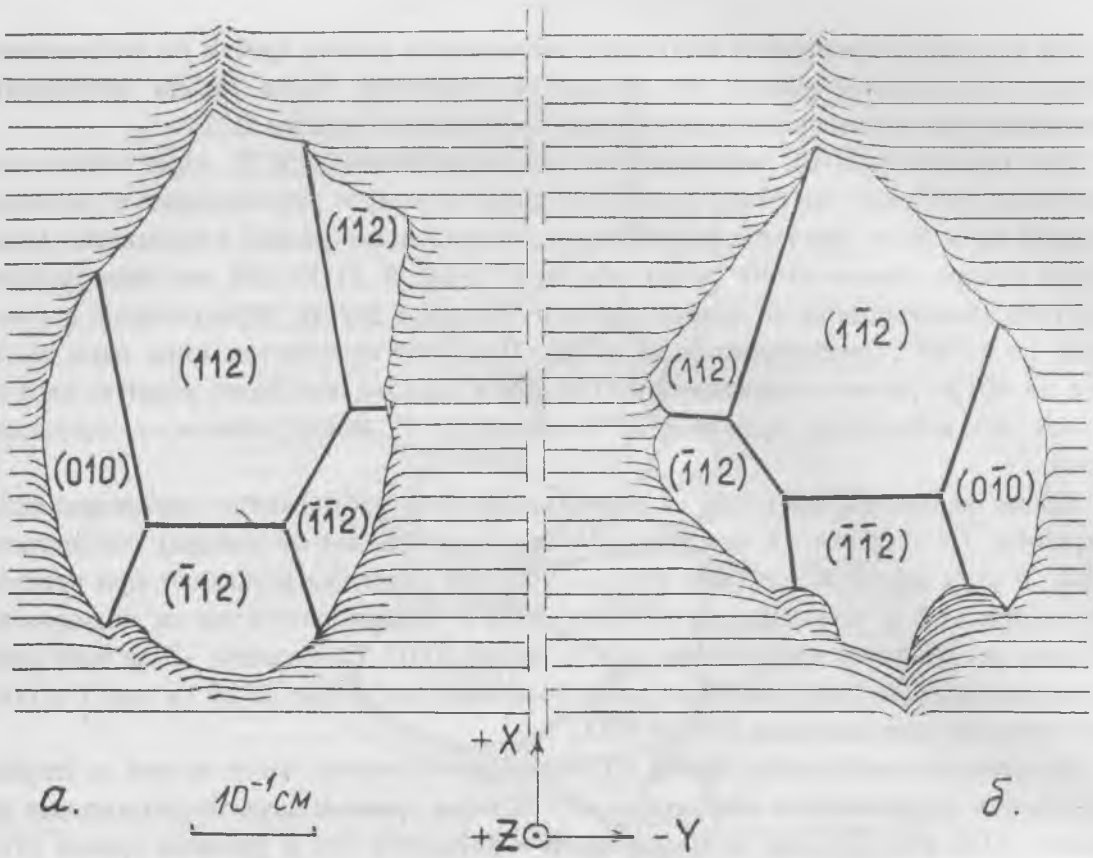


Рис. 12. Схема огранения бугорков в рядах по направлениям [012] (*а*) и [0$\bar{1}$2] (*б*) на цилиндрической поверхности буль ТБЛ, выращенных по оси X.

Химический и фазовый состав кристаллов ТБЛ. Анализ содержания основных компонентов, проводившийся с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал, что состав кристаллов, полученных как из стехиометрической шихты, так и с избытком оксида бора, несколько отклоняется от теоретического $Li_2B_4O_7$ (характерный XPS–спектр ТБЛ приведен на рис. 14). Содержание B_2O_3 составляло 69.1—70.1 мол. %. Близкий результат зафиксирован и в работе [51], где было получено 68.9 мол. % B_2O_3 (теоретическое — 66.6 мол. % B_2O_3).

В кристаллах, выращенных из шихты с использованием в качестве Li–содержащего компонента Li_2CO_3, присутствует заметное количество углерода: 1.63—3.46 мас. %. При этом концентрация примеси углерода тесно связана с содержанием бора в кристаллах. Коэффициент корреляции данной связи составляет $\rho_{C-B} = -0.988$. По отношению к литию и кислороду подобная связь практически отсутствует, на что указывают существенно более низкие корреляционные коэффициенты: $\rho_{C-Li} = -0.25$ и $\rho_{C-O} = 0.66$. Это позволяет предположить, что углерод в кристаллах ТБЛ является примесью замещения бора.

В качестве микропримесей, анализировавшихся методом обратного резерфордовского рассеяния — RBS (RBS–спектры снимали в НИИядерной физики при Московском Госуниверситете), во всех образцах зафиксированы магний, алюминий, никель, вольфрам. Часто присутствуют кальций и хлор, эпизодически наблюдались цинк, галлий, ниобий (табл. 3). Ряд типичных RBS–спектров представлен на рис. 14. Прослеживается связь присутствия примесей первой и второй групп с примесным составом

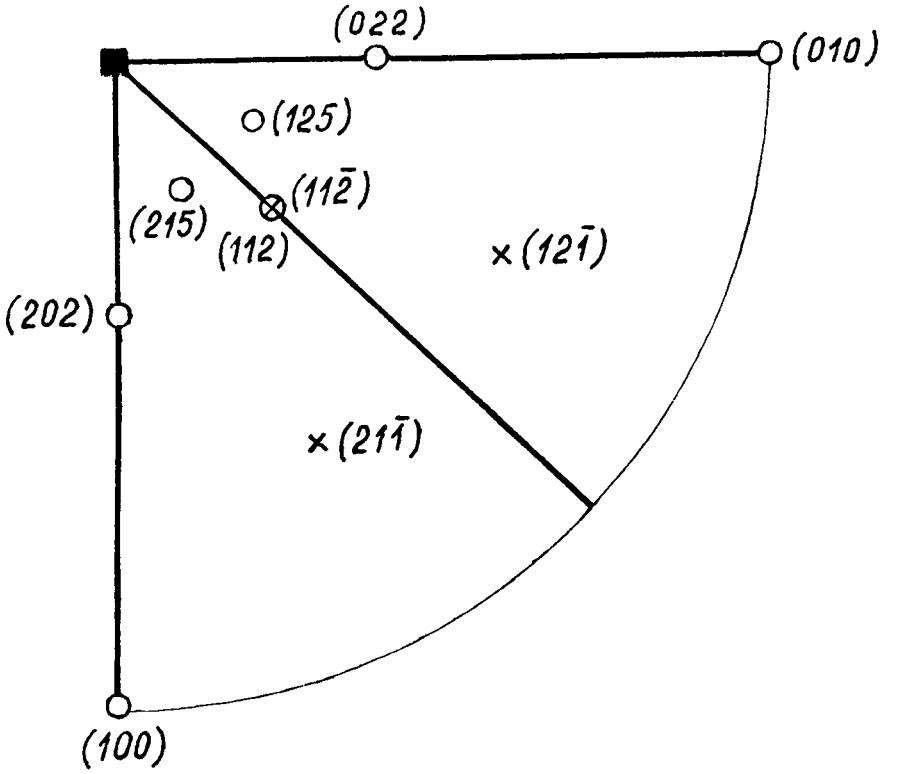


Рис. 13. Сводная стереографическая проекция простых форм кристаллов ТБЛ.

(по паспортным данным) исходных компонентов шихты. Кроме того, слабое загрязнение никелем и вольфрамом вполне возможно с конструкционных элементов теплового узла ростовой установки. В целом концентрации микропримесей находятся на уровне фоновых содержаний, какой–либо закономерности в их распределении по зонам кристаллической були не отмечается.

Порошковые дифрактограммы (получены В. С. Коваленко (ДРОН–2.0; излучение CuK_α; Ni–фильтр)) всех образцов ТБЛ кроме основных отражений содержали слабые дополнительные линии (рис. 15). Количество этих линий на каждой из дифрактограмм невелико (3—4), их интенсивность не превышала 1—3% относительно основного для ТБЛ отражения (112). Характерно, что интенсивность дополнительных отражений выше для проб материала, отобранных из периферийных областей буль, свободных от газовых включений, чем для осевой, содержащей включения зоны. Дополнительные отражения были однозначно идентифицированы как отвечающие борату лития $Li_2B_8O_{13}$. Согласно оценкам по дифрактометрическим данным содержание этой фазы в кристаллах не превышает 1—2 мас. %. На диаграмме состояния системы $Li_2O–B_2O_3$ область существования $Li_2B_8O_{13}$ прилегает к сечению $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ со стороны повышенных содержаний B_2O_3 и по оси температур ограничена сверху $T = 595 \pm 20°C$ (рис. 1). По–видимому, вследствие повышенного содержания B_2O_3 в кристаллах некоторая часть закристаллизованного материала в процессе охлаждения испытывает согласно диаграмме состояния ряд фазовых переходов, конечным результатом которых при $T \leq 595 \pm 20°C$ является образование фазы $Li_2B_8O_{13}$. В настоящее время не ясны причины радиальной неравномерности содержания фазы $Li_2B_8O_{13}$ —

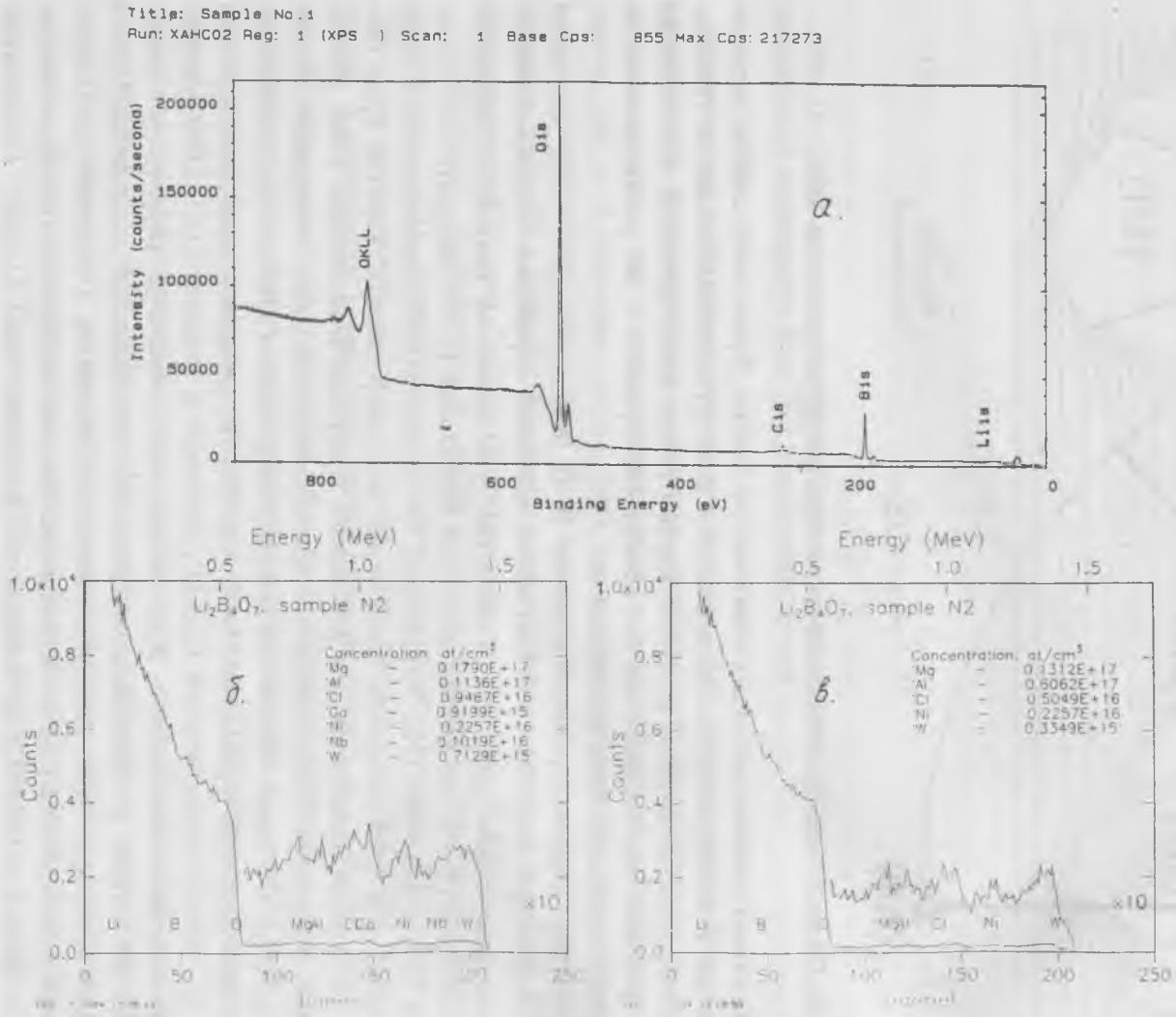


Рис. 14. Характерные XPS– (*а*) и RBS–спектры (*б*, *в*) кристаллов ТБЛ.
б — материал из осевой зоны були, *в* — материал периферийной зоны.

Таблица 3

Микропримесный состав кристаллов ТБЛ.

Элементы–примеси	Содержание примесей по зонам кристалла, 10^{-4} мас. %			
	головная	центральная осевая	центральная боковая	хвостовая
Mg	0.11	0.29	0.22	0.066
Al	0.03	0.21	1.11	0.07
Ca	0.048	—	—	0.022
Cl	—	0.228	0.122	—
Ni	0.007	0.09	0.09	0.007
W	0.005	0.089	0.042	0.006
Ga	—	0.044	—	—
Zn	0.014	—	—	—
Nb	—	0.064	—	—

связано ли это с различным захватом газовых включений или определяется иными факторами, в частности, радиальными термоградиентами в кристалле, неодинаковой скоростью охлаждения осевой и периферийной зон буль и т. п. Отметим также, что какого–либо явного влияния установленных нарушений химического и фазового состава на морфологию кристаллов ТБЛ и степень их макродефектности обнаружено не было.

Итоговым практическим результатом исследований процессов роста кристаллов ТБЛ явилось создание опытно–промышленного технологического процесса выращивания монокристаллов этого материала диаметром до 45—46 мм и длиной 130—150 мм. По габаритам, незначительному уровню их макродефектности, основным электрофизическим свойствам получаемые по разработанной технологии кристаллы ТБЛ полностью отвечали требованиям к материалу как к основе для создания ряда пьезотехнических устройств, в частности, резонаторов и фильтров, а организация в лабораторных условиях опытного производства ТБЛ обеспечила систематически воспроизводимую сырьевую базу этих разработок.

Разработка широкополосных пьезофильтров на основе монокристаллического ТБЛ

Как пьезоэлектрический материал ТБЛ относится к классу "сильных" пьезоэлектриков [38, 50]. Это в значительной степени определяет возможности достаточно простого создания на его основе ряда пьезо– и акустоэлектронных устройств с параметрами, трудно реализуемыми или вообще недостижимыми на других пьезоматериалах. Одним из таких перспективных направлений использования ТБЛ является разработка на его базе широкополосных пьезофильтров (полоса пропускания 0.5—1.5%) и управляемых резонаторов с большим резонансным промежутком, широко применяемых в производстве современной приемо–передающей радиоаппаратуры. Ранее нами указывалось [26], что традиционный пьезоматериал — кварц АТ–среза, обладая малым коэффициентом электромеханической связи (K = 8.9%), не позволяет получить широкие полосы пропускания, а синтетические пьезокристаллы ниобата и танталата лития,

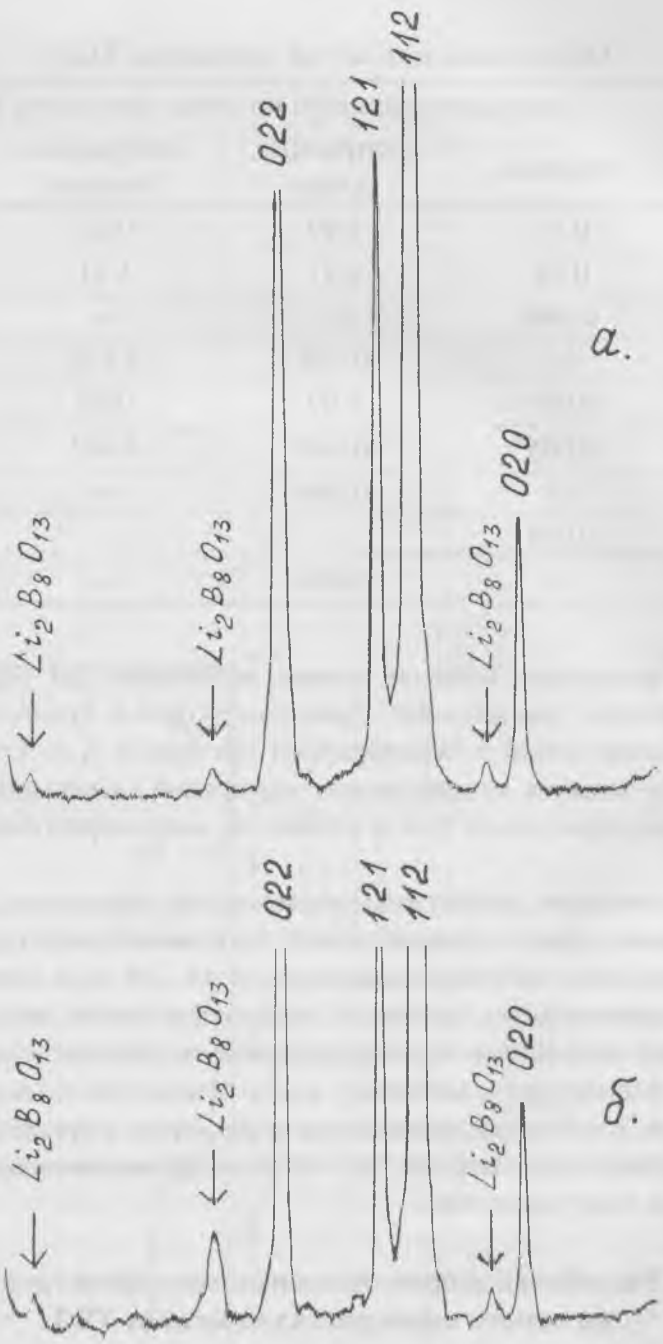


Рис. 15. Дифрактограммы образцов ТБЛ в области отражений фазы $Li_2B_8O_{13}$.
а — материал осевой зоны були, *б* — материал периферийной зоны.

лангасита, берлинита в силу неудовлетворительной температурной стабильности или высокой стоимости имеют ограниченное применение. Отмечалось также, что использование ТБЛ, наряду с обеспечением требуемых параметров этого типа комплектующих радиоаппатуры, позволит снизить их габариты и стоимость, повысить надежность и температурную стабильность, улучшить схемотехническую и конструкционную совместимость с микросхемами в функциональных узлах аппаратуры.

Немногочисленные известные литературные данные [23, 33, 39] показывают, что наибольший интерес для создания на основе ТБЛ широкополосных фильтров на ОАВ

представляют его одноповоротные Y–срезы. В работе [23] было установлено, что медленная мода колебаний сдвига по толщине повернутого на +51° Y–среза имеет нулевой температурный коэффициент первого порядка, высокий коэффициент электромеханической связи (26%) и скорость распространения акустической волны 3240 м/с. Коэффициент электромеханической связи быстрой моды сдвига по толщине для этой ориентации равен нулю, а моды расширения по толщине — 20.5% при скорости акустической волны 6880 м/с. В то же время, в работе [39] расчеты срезов ТБЛ с нулевым температурно–частотным коэффициентом для обеих мод с электрическим возбуждением дали следующие значения: для расширения по толщине поворот составил +38°49′ , сдвига по толщине +48°48′ на основном обертоне и, соответственно, +71°52′ и +68°17′ для третьего обертона. Такая ограниченность и неоднозначность исходных данных определила необходимость предварительного теоретического анализа состояния ТБЛ под действием электрического поля и распространения в нем акустических волн, моделирования расчетным путем характеристик резонаторов (звеньев будущих фильтров) и экспериментальной апробации результатов расчетов. Полученные данные явились базовыми для создания фильтров.

Распространение акустических волн в тонкой бесконечной и ограниченной пластинах ТБЛ Y–среза. В работах Тирстена [55, 56] неоднократно приводились уравнения Максвелла и линейной пьезоупругости, описывающие состояние пьезоэлектрического монокристалла под действием внешнего электрического поля в прямоугольной системе координат. В результате подстановки уравнений линейной пьезоупругости в уравнения движения с учетом уравнений электростатики и симметрии кристалла (4mm) была получена однородная система уравнений движения, определитель которой имел следующий вид:

$$\begin{vmatrix} \bar{C}_{66}-C & 0 & 0 \\ 0 & \bar{C}_{22}-C & \bar{C}_{24} \\ 0 & \bar{C}_{24} & \bar{C}_{44}-C \end{vmatrix} = 0 , \qquad (4)$$

где:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{66} &= C_{66} , \\ \bar{C}_{22} &= C_{22} + \frac{e_{22}\, e_{22}}{\varepsilon_{22}} , \\ \bar{C}_{24} &= C_{24} + \frac{e_{22}\, e_{24}}{\varepsilon_{22}} , \\ \bar{C}_{44} &= C_{44} + \frac{e_{24}\, e_{24}}{\varepsilon_{22}} . \end{aligned} \qquad (5)$$

При выводе (4) принимали во внимание, что кристаллы ТБЛ имеют шесть независимых модулей упругости (C_{ik}), три независимых пьезоэлектрических постоянных (e_{ik}) и две независимых постоянных диэлектрической проницаемости (ε_{ik}). Численные значения этих констант приведены в работах [33, 38]. Преобразования C_{ik}, e_{ik}, ε_{ik} при повороте системы осей координат вокруг оси X_1 проводили в соответствии с методикой [12].

Акустические волны, распространяющиеся по толщине тонкой бесконечной пластины повернутого Y–среза, имеют волновые числа в направлениях X_1 и X_3 (вдоль пластины) много меньше, чем в направлении ее толщины. Как следствие малости

этих величин, электрические переменные вдоль осей X_1 и X_3 не учитывались. Тогда решения системы уравнений (4) принимают вид:

$$\bar{C}^{(1)} = C_{66} ,$$

$$C^{(2)} = \frac{\bar{C}_{22} + \bar{C}_{44} + \sqrt{(\bar{C}_{22} - \bar{C}_{44})^2 + 4\bar{C}_{24}^2}}{2} , \qquad (6)$$

$$C^{(3)} = \frac{\bar{C}_{22} + \bar{C}_{44} - \sqrt{(\bar{C}_{22} - \bar{C}_{44})^2 + 4\bar{C}_{24}^2}}{2} ,$$

где $C^{(i)} = \frac{\rho\omega^2}{\eta_i}$, ρ — плотность кристалла, ω — круговая частота, η_i — постоянная распространения по толщине.

Для бесконечной пьезопластины механическое смещение можно представить как:

$$U_i = A_i \sin(\eta X_2)\, e^{i\omega t} . \qquad (7)$$

Так как первое соотношение в (6) (быстрая мода сдвига по толщине) линейно не зависит от двух других, в дальнейшем рассмотрение проводили только для второго и третьего выражений, представляющих наибольший практический интерес.

В результате подстановки (7) в (5) для моды сдвига по толщине получаем:

$$\frac{A_3}{A_2} = \frac{\bar{C}_{24}}{C^{(3)} - \bar{C}_{44}} . \qquad (8)$$

Этот результат использовали для вывода уравнений движения, учитывающих граничные условия на главных поверхностях металлизированных и неметаллизированных областей резонансных структур на основе тонкой ограниченной пьезопластины.

Система уравнений движения, выражения для механических напряжений и электрической индукции для повернутого Y–среза ТБЛ с учетом принятых ранее допущений имеют вид:

$$\begin{aligned} T_{6,1} + T_{2,2} + T_{4,3} &= \rho\ddot{U}_2 , \\ T_{5,1} + T_{4,2} + T_{3,3} &= \rho\ddot{U}_3 . \end{aligned} \qquad (9)$$

$$\begin{aligned} T_1 &= C_{12}U_{2,2} + C_{13}U_{3,3} + C_{14}(U_{2,3} + U_{3,2}) - e_{21}E_2 - e_{31}E_3 , \\ T_2 &= C_{22}U_{2,2} + C_{23}U_{3,3} + C_{24}(U_{2,3} + U_{3,2}) - e_{22}E_2 - e_{32}E_3 , \\ T_3 &= C_{23}U_{2,2} + C_{33}U_{3,3} + C_{34}(U_{2,3} + U_{3,2}) - e_{23}E_2 - e_{33}E_3 , \\ T_4 &= C_{24}U_{2,2} + C_{34}U_{3,3} + C_{44}(U_{2,3} + U_{3,2}) - e_{24}E_2 - e_{34}E_3 , \\ T_5 &= C_{55}U_{3,1} + C_{56}U_{2,1} - e_{15}E_1 , \\ T_6 &= C_{56}U_{3,1} + C_{66}U_{2,1} - e_{16}E_1 . \end{aligned} \qquad (10)$$

$$\begin{aligned} D_1 &= e_{15}U_{3,1} + e_{16}U_{2,1} + \varepsilon_{11}E_1 , \\ D_2 &= e_{22}U_{2,2} + e_{23}U_{3,3} + e_{24}(U_{2,3} + U_{3,2}) + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3 , \\ D_3 &= e_{32}U_{2,2} + e_{33}U_{3,3} + e_{34}(U_{2,3} + U_{3,2}) + \varepsilon_{23}E_2 + \varepsilon_{33}E_3 . \end{aligned} \qquad (11)$$

В результате подстановки (10) и (11) во второе уравнение (9) и уравнения электростатики с учетом (8) и принятых ранее допущений относительно E_1 и E_3 (возможнос-

ти не учитывать электрические переменные вдоль осей X_1 и X_3) получено уравнение движения:

$$U_{3,11}\hat{C}_{55} + U_{3,22}\hat{C}_{44} + U_{3,33}\hat{C}_{33} + U_{3,23}\hat{C}_{34} = \rho\ddot{U}_3 , \qquad (12)$$

где:

$$\hat{C}_{55} = C_{55} + \beta C_{56} + \frac{e_{24}(e_{15} + \beta e_{16})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{C}_{44} = C_{44} + \beta C_{24} + \frac{e_{24}(e_{24} + \beta e_{22})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{C}_{33} = C_{33} + \beta C_{34} + \frac{e_{24}(e_{33} + \beta e_{34})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{C}_{34} = 2C_{34} + \beta C_{44} + \beta C_{23} + \frac{e_{24}(e_{23} + e_{34} + \beta e_{24} + \beta e_{32})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\beta = \frac{C^{(3)} - \overline{C}_{44}}{c_{24}} .$$

Исключая из (12) смешанную частную производную $U_{3,23}$ и подставляя (10) в первое уравнение (9), имеем:

$$U_{3,23} = \ddot{U}_3\left(\frac{\rho\beta}{\hat{\hat{C}}_{34}}\right) - U_{3,11}\left(\frac{\hat{\hat{C}}_{55}}{\hat{\hat{C}}_{34}}\right) - U_{3,22}\left(\frac{\hat{\hat{C}}_{44}}{\hat{\hat{C}}_{34}}\right) - U_{3,33}\left(\frac{\hat{\hat{C}}_{33}}{\hat{\hat{C}}_{34}}\right) ,$$

где:

$$\hat{\hat{C}}_{55} = C_{56} + \beta C_{66} + \frac{e_{22}(e_{15} + \beta e_{16})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{\hat{C}}_{44} = C_{24} + \beta C_{22} + \frac{e_{22}(e_{24} + \beta e_{22})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{\hat{C}}_{33} = C_{34} + \beta C_{44} + \frac{e_{22}(e_{33} + \beta e_{34})}{\varepsilon_{22}} ,$$

$$\hat{\hat{C}}_{34} = C_{23} + C_{44} + 2\beta C_{24} + \frac{e_{22}(e_{23} + e_{34} + \beta e_{24} + \beta e_{32})}{\varepsilon_{22}} .$$

Уравнение движения (12) в этом случае принимает вид:

$$U_{3,11}\tilde{C}_{55} + U_{3,22}\tilde{C}_{44} + U_{3,33}\tilde{C}_{33} = \rho U_3 , \qquad (14)$$

где:

$$\tilde{C}_{55} = \frac{\hat{C}_{55} - \hat{\hat{C}}_{55}\,\hat{C}_{34} \,/\, \hat{\hat{C}}_{34}}{1 - \beta\hat{C}_{34} \,/\, \hat{\hat{C}}_{34}} ,$$

$$\tilde{C}_{44} = \frac{\hat{C}_{44} - \hat{\hat{C}}_{44}\,\hat{C}_{34} / \hat{\hat{C}}_{34}}{1 - \beta\hat{C}_{34} / \hat{\hat{C}}_{34}},$$

$$\tilde{C}_{33} = \frac{\hat{C}_{33} - \hat{\hat{C}}_{33}\,\hat{C}_{34} / \hat{\hat{C}}_{34}}{1 - \beta\hat{C}_{34} / \hat{\hat{C}}_{34}}.$$

Метод решения уравнения (14) с учетом граничных условий на границах раздела металлизированных и неметаллизированных областей резонансных структур на основе тонких ограниченных пьезопластин был подробно описан в работах [55, 56] и использован при создании программных средств для расчета температурно–частотных характеристик (ТЧХ) [27, 28].

Температурно–частотные характеристики резонаторов на основе ТБЛ. С целью предварительной апробации известных данных [23] из кристаллов ТБЛ были изготовлены шлифованные пластины повернутого на 51° Y–среза с геометрическими размерами 5.0 × 4.0 × 0.13 мм (длинная сторона вдоль оси X_1). На главные поверхности пьезопластин наносили серебряные электроды с размерами 0.5 × 0.75 мм. Экспериментально полученные частотные постоянные **K** для трех типов волн данного среза приведены в табл. 4. Также были изготовлены на пластинах этого среза двухрезонаторные структуры (ДС) с акустической связью. Геометрические размеры электродов составляли 1.3 × 0.738 мм, ширина диэлектрического зазора между электродами — 0.187 мм. На рис. 16 и 17 приведены спектральные и температурно–частотные характеристики полученных резонаторов и ДС соответственно.

Таблица 4

Экспериментальные и литературные значения частотных постоянных для трех типов волн повернутого на 51° Y–среза ТБЛ

Тип волны	**K** (эксперимент)	**K** (литературные)	
		[39]	[33]
Быстрая сдвига по толщине	2422	2348	2296
Расширенная по толщине	3671	3625	3478
Медленная сдвига по толщине	1740	1676	1658

Анализ этих предварительных результатов показал, что:

- резонаторы и ДС, созданные на основе пластин ТБЛ, повернутого на 51° Y–среза, обладают параболической ТЧХ с точкой перегиба в области комнатных температур;
- местоположение точки перегиба ТЧХ на оси температур зависит от угла среза пьезопластин и от размеров электродов, а для ДС еще и от типа колебаний (симметричная и антисимметричная мода);
- выбранные геометрические размеры электродов далеки от оптимальных и требуют корректировки на основе математического анализа распространения акустических волн в тонких пьезопластинах;
- созданная ДС является двухполюсным фильтром (ее амплитудно–частотная характеристика (АЧХ) и ТЧХ приведены на рис. 18). АЧХ имеет малые потери в поло-

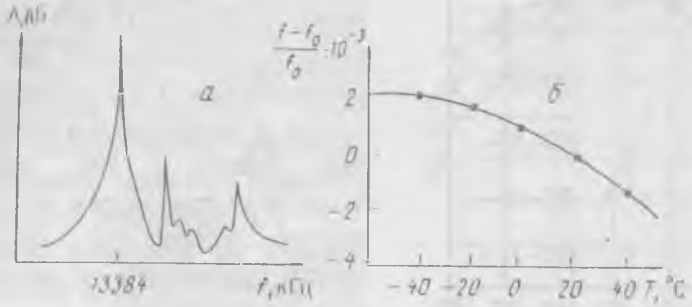


Рис. 16. Спектральная (*а*) и температурно–частотная (*б*) характеристики резонатора на основе ТБЛ.

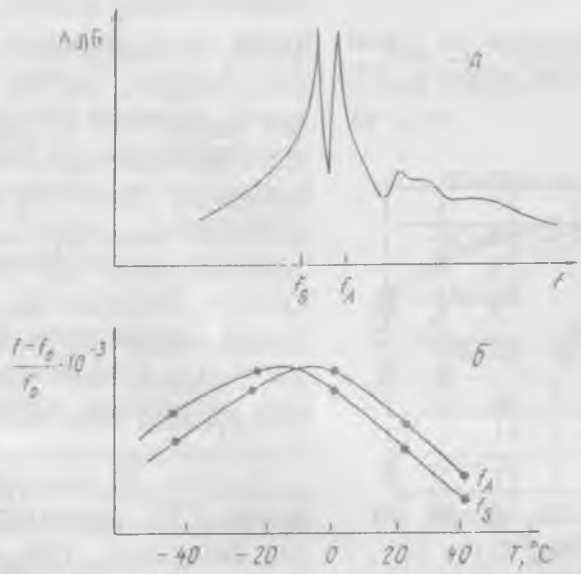


Рис. 17. Спектральная характеристика двухрезонаторной структуры (*а*) и ТЧХ (*б*) ее симметричной (f_s) и антисимметричной (f_a) мод акустических колебаний.

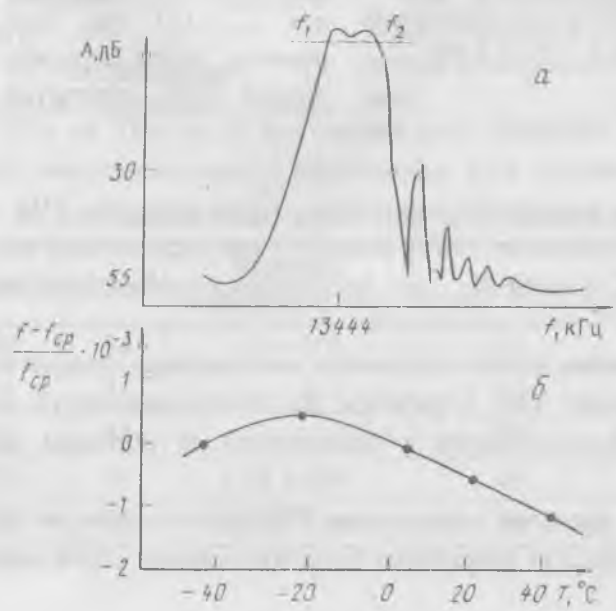


Рис. 18. АЧХ (*а*) и ТЧХ (*б*) двухполюсного фильтра на основе ТБЛ.

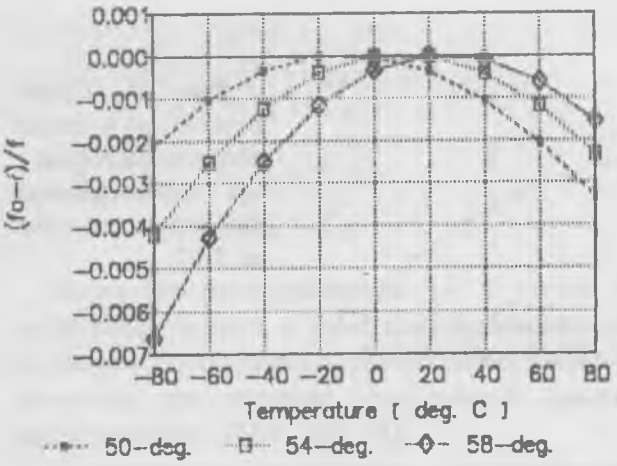


Рис. 19. Расчетные ТЧХ резонаторов на основе повернутого Y–среза ТБЛ для углов поворота 50°, 54° и 58°.

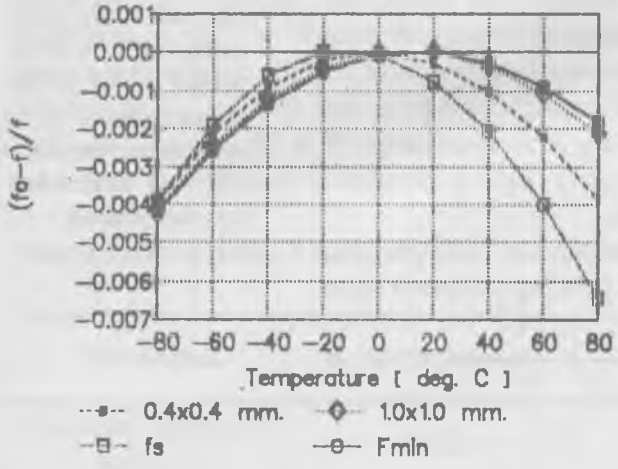


Рис. 20. Расчетные ТЧХ резонаторов на основе повернутого на 54° Y–среза ТБЛ и геометрических размеров электродов 0.4 × 0.4 мм и 1.0 × 1.0 мм.

се пропускания (0.3 дБ), ширину полосы пропускания по уровню минус 3 дБ — 133 кГц и гарантированное затухание 55 дБ. Экспериментальная ТЧХ хорошо согласуется с теоретически предсказанной. Вместе с тем, параметры этого фильтра далеки от характеристик устройства, способного найти применение у потенциальных потребителей.

В этой связи, основываясь на результатах приведенного выше теоретического анализа, расчетным путем было проведено уточнение угла поворота Y–среза и геометрических размеров электродов. ТЧХ для резонаторов из ТБЛ расчитывали с учетом температурных коэффициентов первого и второго порядков для коэффициентов упругости, пьезомодулей, диэлектрической проницаемости, удельной плотности, коэффициентов линейного расширения, взятых из работы [33].

На рис. 19 представлены расчетные ТЧХ резонаторов из ТБЛ при различных углах ориентации пьезоэлемента (50°, 54° и 58°). Все резонаторы рассчитывались для толщин пьезоэлементов 0.089 мм и геометрических размеров электродов 1.2 × 0.7 мм. Как показали расчеты, точка перегиба параболической ТЧХ сдвигается от –10°С до +30°С при изменении угла поворота среза вокруг оси X_1 от +50° до +58°.

На рис. 20 приведены расчетные ТЧХ резонаторов с пьезоэлементами повернутого на 54° Y–среза и различными размерами электродов. Точка перегиба ТЧХ сдвигается при изменении площади электродов от –10°С (линия f_s для бесконечной неметаллизированной пластины) до +18°С (линия F_{min}, для бесконечной металлизированной пластины).

Следовательно, при постановке задачи получения минимальных уходов частоты резонаторов и фильтров на основе ТБЛ в рабочем диапазоне температур необходимо корректировать угол среза пьезоэлемента в зависимости от площади напыляемых электродов.

Для проверки результатов расчетов зависимости ТЧХ резонаторов из ТБЛ от угла Y–среза и геометрических размеров электродов была изготовлена серия макетов резо-

наторов с углами Y–среза 51°, 53° и 54° с различными размерами прямоугольных серебряных электродов. При этом шлифованные пьезопластины подвергали химическому полирующему травлению для получения заданного номинала по частоте с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$. Электроды наносили на главные поверхности пластин методом вакуумного напыления. Измеренные ТЧХ и параметры созданных резонаторов представлены на рис. 21 и 22 и в табл. 5.

В результате сравнения расчетных (рис. 19, 20) и экспериментальных (рис. 21, 22) данных очевидно, что точка перегиба ТЧХ может быть рассчитана достаточно точно. Однако крутизна параболической ТЧХ для экспериментальных образцов оказалась лучше, чем теоретически предсказанная. По–видимому, это вызвано тем, что в расчетах были использованы значения температурно–частотных коэффициентов второго порядка, не достаточно точно описывающие поведение пьезокристалла.

На рис. 23 представлена типичная экспериментальная характеристика управляемости резонатора из ТБЛ в зависимости от нагрузочной емкости.

Наряду с исследованием ТЧХ также с целью увеличения подав-

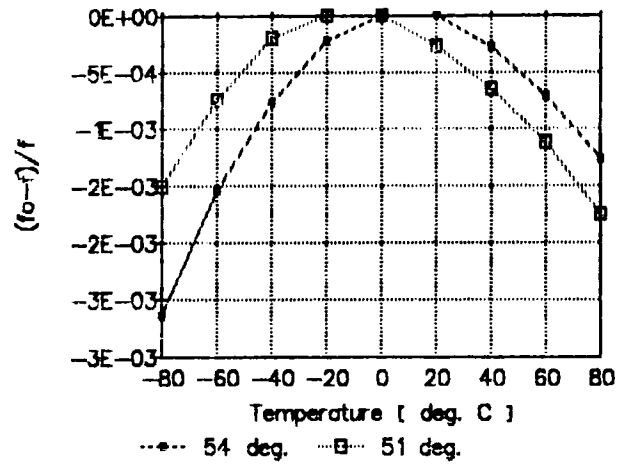


Рис. 21. Экспериментальные ТЧХ резонаторов на основе повернутого Y–среза ТБЛ для углов поворота 54° и 51°.

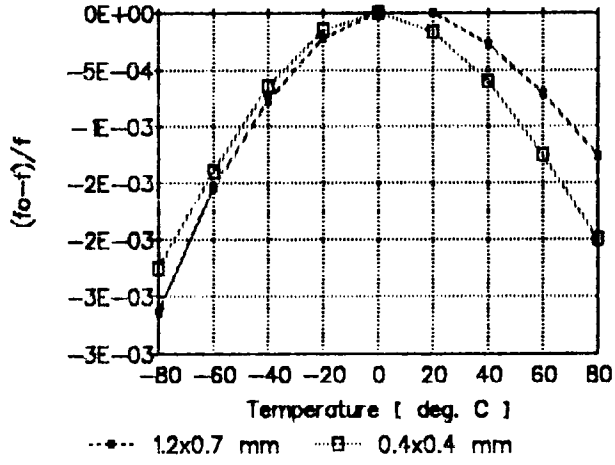


Рис. 22. Экспериментальные ТЧХ резонаторов на основе повернутого на 54° Y–среза ТБЛ и геометрических размеров электродов 1.2 × 0.7 мм и 0.4 × 0.4 мм.

Таблица 5

Экспериментальные характеристики резонаторов на основе ТБЛ

Частота, МГц	Срез,°	Размеры электродов, мм	R, Ом	Q	Максимум ТЧХ, °С
10.706	54	1.9 × 0.8	25	6973	+18
11.315	51	1.3 × 0.7	35	2300	–17
18.141	54	1.2 × 0.7	20	9100	+18
18.215	51	1.14 × 0.46	40	6200	0
18.752	53	1.14 × 0.46	40	5700	+10

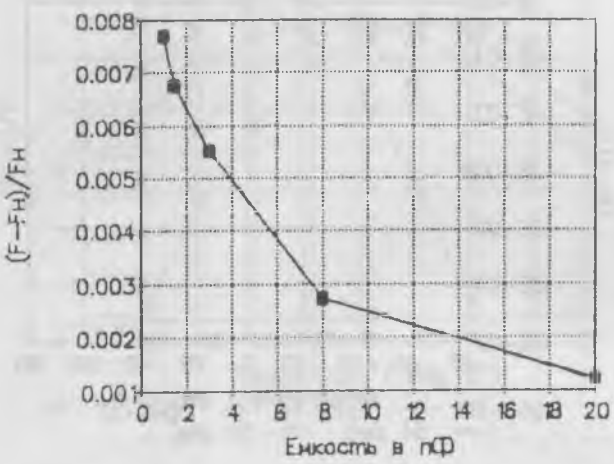


Рис. 23. Экспериментальная зависимость резонансной частоты от величины нагрузочной емкости для резонатора на основе ТБЛ.

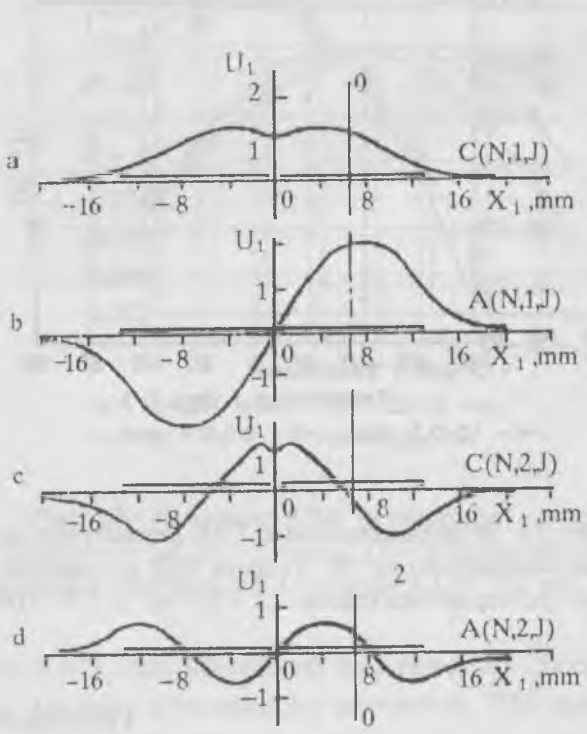


Рис. 24. Распределение механического смещения в двухрезонаторной структуре с акустической связью.

a — симметричная гармоническая мода колебаний; b — антисимметричная гармоническая мода колебаний; c — первая симметричная четная ангармоническая мода колебаний; d — первая антисимметричная четная ангармоническая мода колебаний.

ления нежелательных полос пропускания АЧХ разрабатываемых фильтров, были изучены зависимости спектральных характеристик резонаторов и ДС с акустической связью при различных геометрических размерах электродов и различной ширине диэлектрического зазора между ними. Необходимость этого определялась тем, что в пьезоэлектрических фильтрах, состоящих из двухрезонаторных структур с акустической связью, как правило, не учитываются четные ангармонические моды сдвига по толщине. Вследствие наличия акустической связи распределение механического смещения под каждым электродом двухрезонаторной структуры несимметрично относительно оси ОО. В таких условиях, несмотря на то, что геометрия электродов расчитывается с учетом критерия моночастотности Бехмана, возможно возбуждение и локализация под электродами четных ангармонических мод колебаний (рис. 24). Это приводит к появлению нежелательных резонансов, расположенных достаточно близко к полосе пропускания, а в отдельных случаях они попадают и в полосу пропускания фильтра. Особенно это вероятно при создании широкополосных фильтров.

Были проведены расчеты области допустимых значений размеров электродов с учетом распространения двумерной акустической волны для моночастотного резонатора из ТБЛ и выполнены измерения активности нежелательных резонансных колебаний, возбуждаемых в резонансных структурах с изменяемой топологией электродов. Для этого на поверхность пьезопластин из ТБЛ с частотой последовательного резонанса 10 960

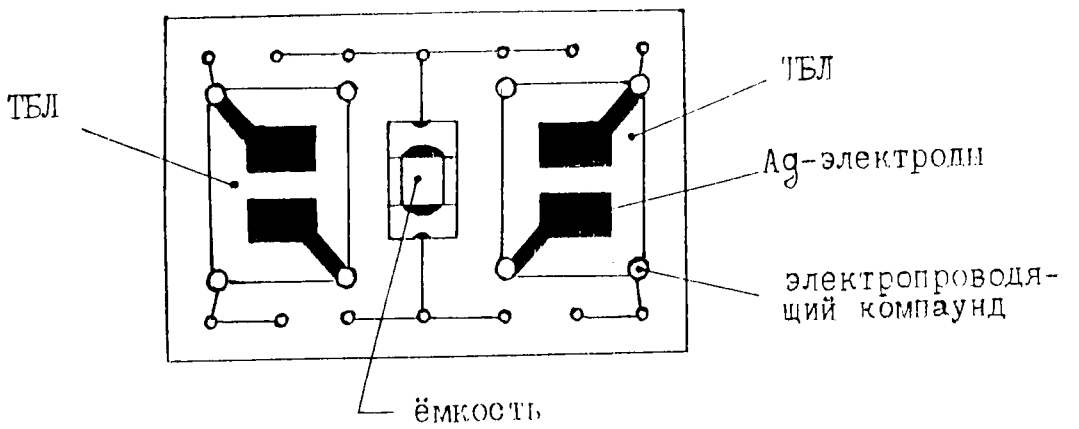


Рис. 25. Схема двухзвенного ТБЛ–фильтра.

кГц наносили серебряные электроды с размерами 3.0 × 3.0 мм. В дальнейшем форму металлизированных областей резонансных структур последовательно изменяли с помощью испарения части электродов лучом лазера и поэтапно проводили измерения активности гармонических и ангармонических колебаний медленной моды сдвига по толщине и нежелательных резонансных колебаний быстрой моды сдвига по толщине. Полученные экспериментальные данные хорошо совпали с результатами расчетов и подтвердили их правильность. На основании этого были окончательно определены рекомендации по выбору формы и размеров электродов, ширины диэлектрического зазора между ними и конкретизирована область расчетов топологии фильтров.

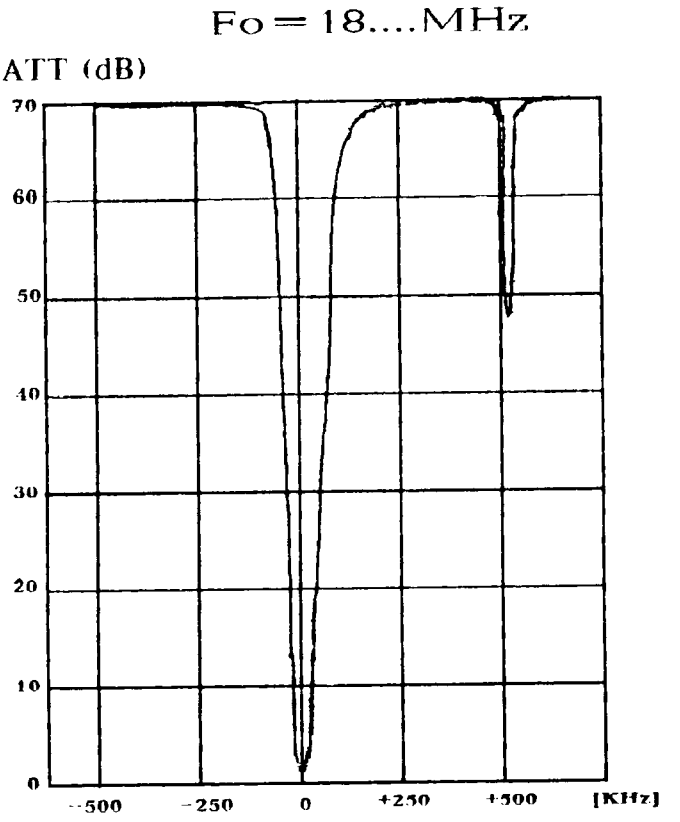


Рис. 26. Экспериментальная АЧХ четырехполюсного ТБЛ–фильтра на F_0 = 18 МГц.

Характеристики широкополосных монолитных фильтров на основе ТБЛ. Схема фильтра, состоящего из двухрезонаторных структур, приведена на рис. 25. Последовательно был изготовлен ряд партий опытных образцов фильтров на центральные частоты 18 и 10.7 МГц , испытания которых позволили уточнить отдельные топологические характеристики изделия в целом.

На рис. 26 и 27 представлены типичные АЧХ и ТЧХ окончательного варианта фильтров на частоту 18 МГц, в табл. 6 приведены его параметры. Четырех– и шести-

Таблица 6

Параметры фильтров на основе ТБЛ на центральную частоту 18 МГц

Количество полюсов	Пропускание		Задерживание				Неравномерность, дБ	Потери, дБ	Гарантированное затухание, дБ	Нагрузка, Ом/пФ
	дБ	кГц	дБ	кГц	дБ	кГц				
2	3	310	20	900	—	—	1.0	0.5	40	1600/1.5
4	3	70	40	210	60	360	0	1.0	70	590/4
4	3	35	40	120	60	250	0.2	2.0	70	750/4
6	3	33	40	90	80	216	0.2	1.5	80	750/4

полюсные фильтры обладают высоким гарантированным затуханием вне полосы пропускания (70—80 дБ), весьма малой неравномерностью в полосе пропускания (0—0.2 дБ) и хорошей температурной стабильностью (наравномерность ТЧХ в интервале температур –20 — +40°С не превышает 0.018—0.023%, в интервале –40 — +60°С — не более 0.052—0.065%).

АЧХ и ТЧХ фильтров на 10.7 МГц приведены на рис. 28 и 29. Фильтры имели нагрузку 1.4 кОм и допустимую монтажную емкость 4.0 пФ. Как показали измерения АЧХ, фильтры обладают малыми потерями в полосе пропускания (менее 1.0 дБ) и малой неравномерностью (не более 1.0 дБ) при ширине полосы пропускания 60 кГц, т. е. 0.56%, и работе на омические нагрузки. Температурная стабильность фильтров хорошая. Так, уход центральной частоты в интервале –20 — +40°С не превысил 3.5 кГц, что составляет менее 0.033%, в интервале –40 — +60°С — соответственно 9.5 кГц и 0.088%.

Испытания на сохраняемость, проводившиеся ускоренным методом при температуре 85°С (коэффициент ускорения 4), показали, что в процессе старения уход резонансных частот акустически связанных звеньев фильтров в среднем был равен 500 Гц за 2040 часов. Это составляет ~ $2.7 \cdot 10^{-3}$% для фильтров на 18 МГц и $4.6 \cdot 10^{-3}$% для 10.7 МГц (рис. 30).

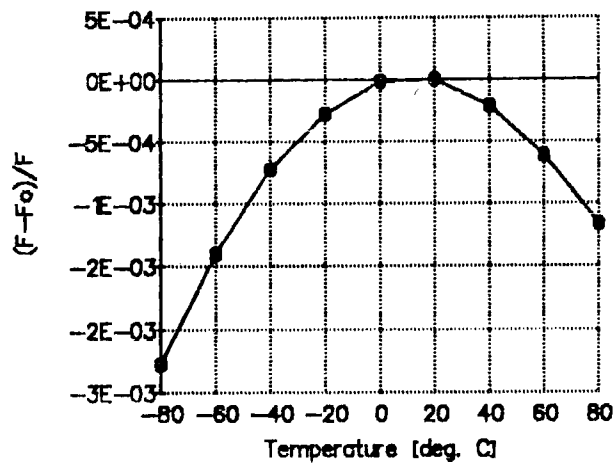


Рис. 27. Экспериментальная ТЧХ четырехполюсного ТБЛ–фильтра на 18 МГц с пьезоэлементами повернутого на 54° Y–среза.

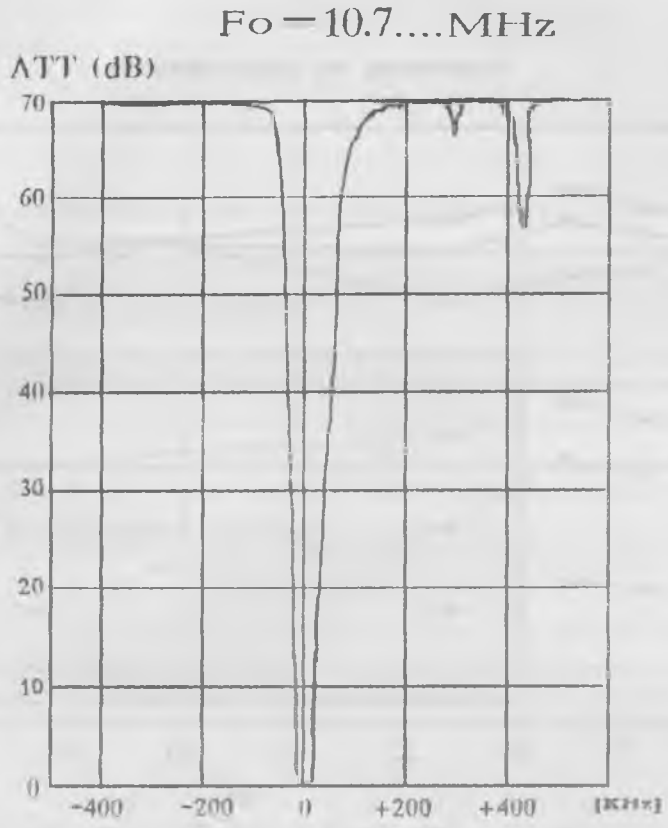


Рис. 28. Экспериментальная АЧХ четырехполюсного ТБЛ–фильтра на $F_0 = 10.7$ МГц.

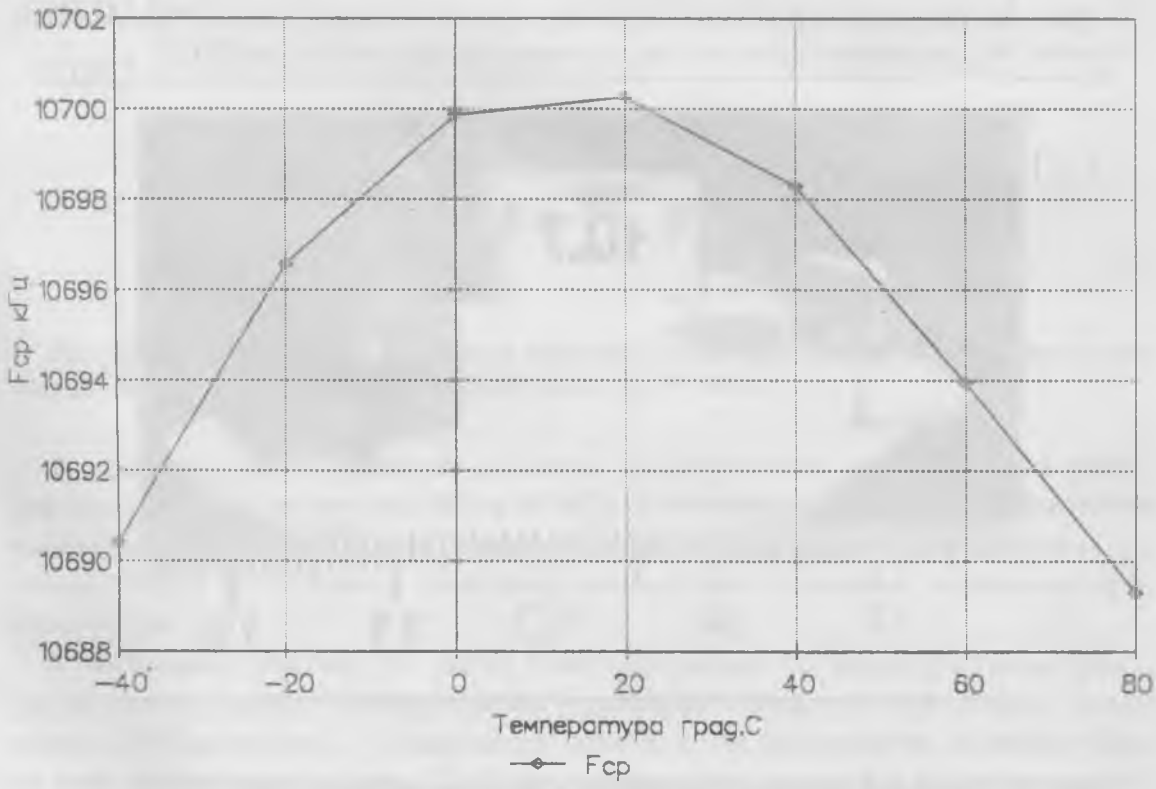


Рис. 29. Экспериментальная ТЧХ четырехполюсного ТБЛ–фильтра на 10.7 МГц.

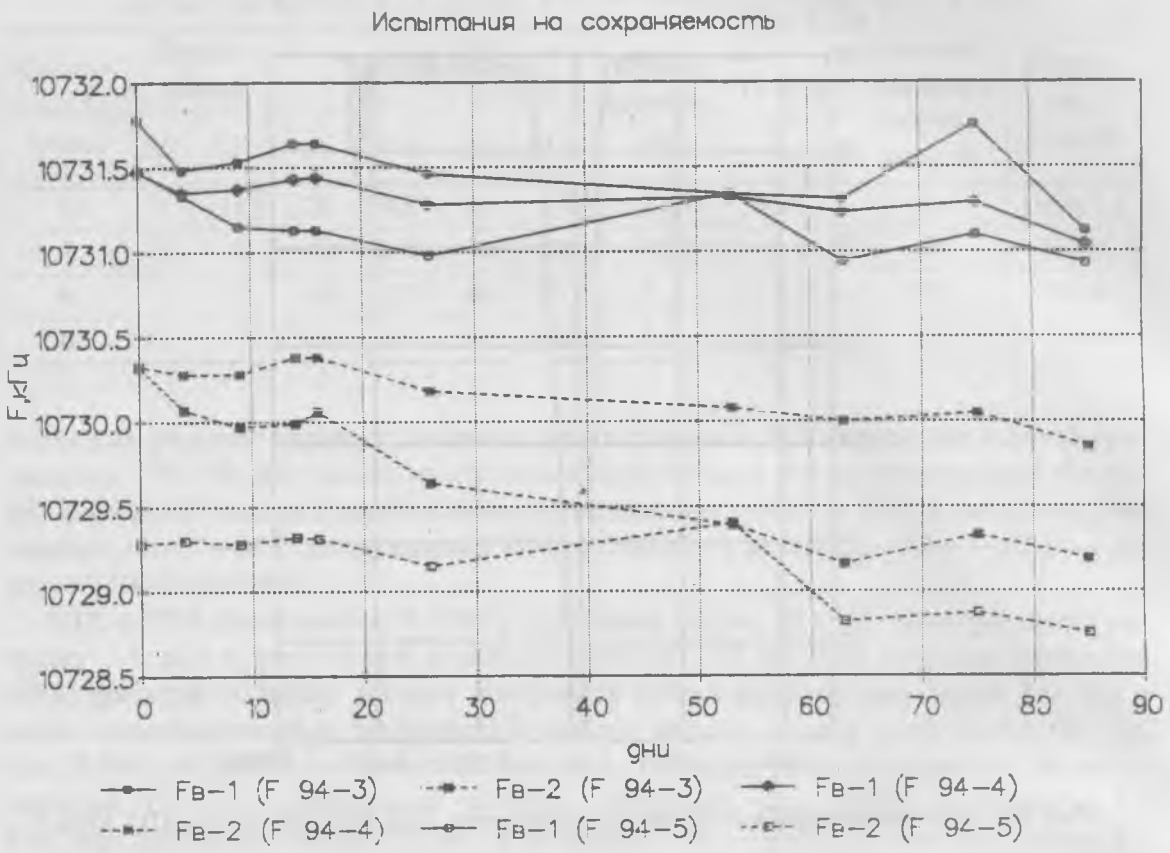


Рис. 30. Изменение резонансных частот акустически связанных звеньев ТБЛ–фильтров $F_0 = 10.7$ МГц в процессе испытаний на сохраняемость при температуре 85°С.

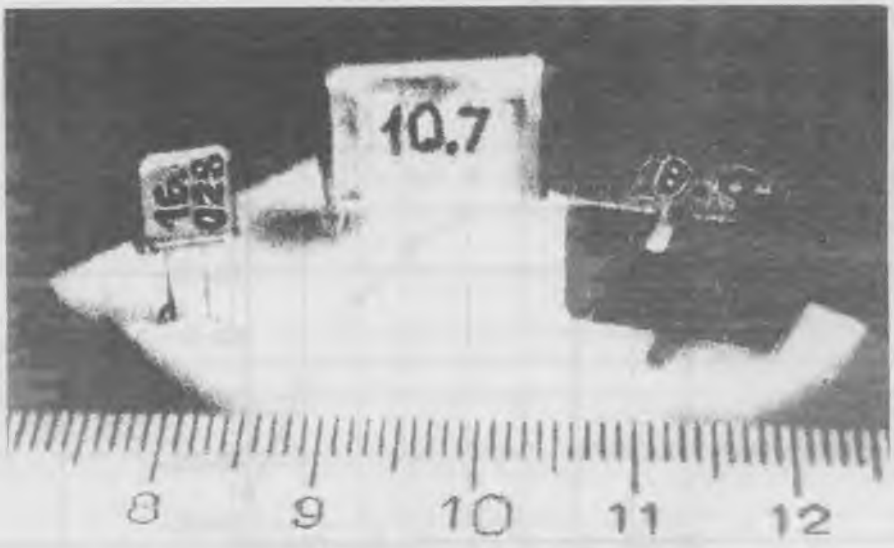


Рис. 31. Общий вид созданных резонаторов и фильтров на основе ТБЛ.

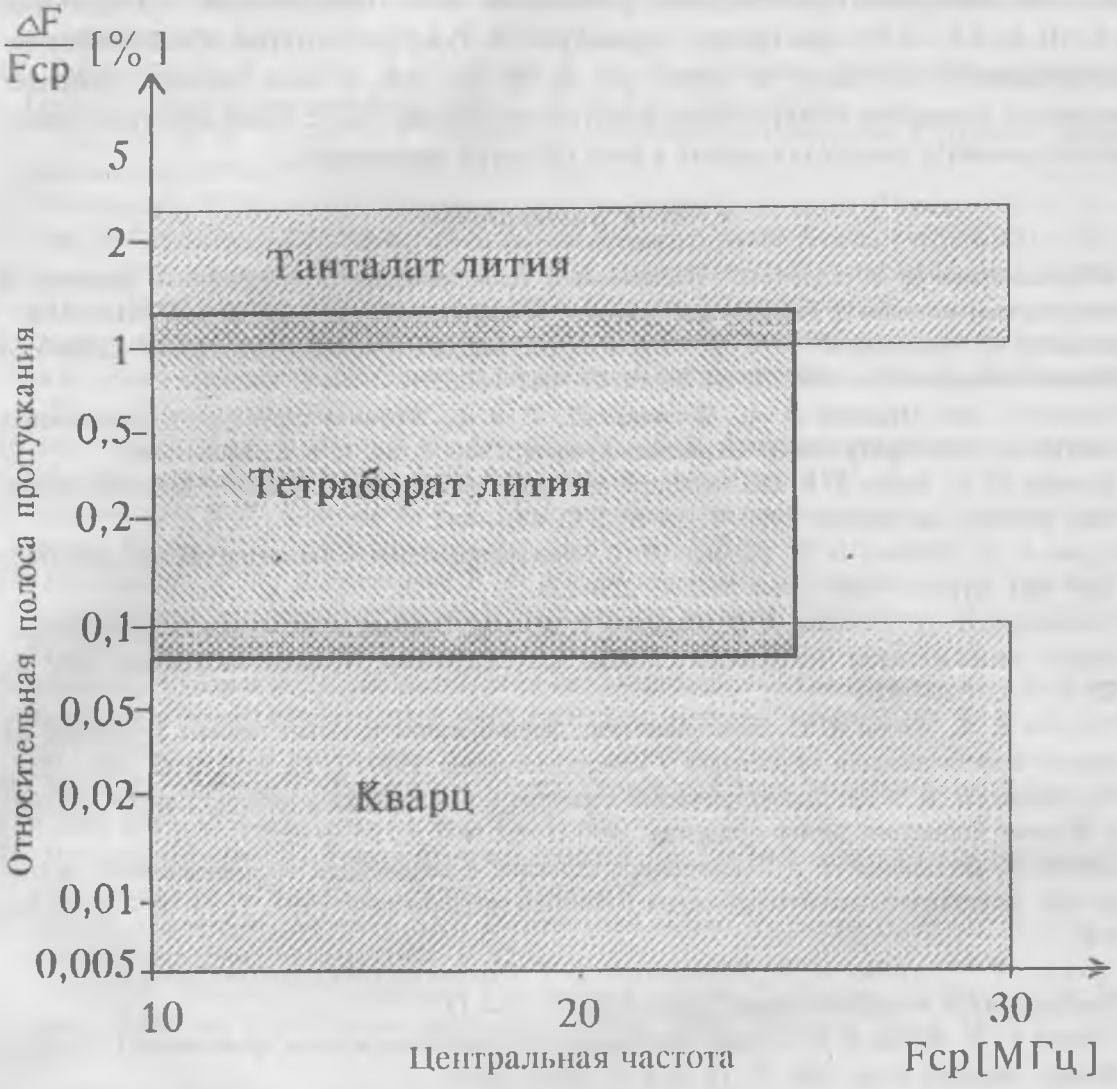


Рис. 32. Сопоставительная диаграмма областей полос пропускания фильтров на основе кварца, танталата лития и ТБЛ в диапазоне частот до 30 МГц.

В целом результаты испытаний показали, что достигнутые характеристики фильтров на основе ТБЛ на частоты 10.7 и 18 МГц обеспечивают их успешное применение уже в данном варианте в трактах промежуточной частоты многих радиоприемных устройств. Общий вид созданных фильтров и резонаторов в корпусном исполнении приведен на рис. 31.

В заключение отметим, что анализ известных данных по характеристикам фильтров на основе кварца и танталата лития — наиболее близкого в этой области применения к ТБЛ материала — обнаруживает область полос пропускания, не реализуемых на этих пьезоэлектриках (рис. 32). Сопоставление этих сведений с полученными экспериментальными результатами явно указывает на возможность заполнения данной

ниши фильтрами на базе ТБЛ. Причем, выявленные в процессе разработки перспективы дают основания прогнозировать расширение полос пропускания ТБЛ–фильтров на ОАВ до 2.0—2.5% при прочих параметрах не хуже достигнутых и повышение гарантированного затухания не менее чем до 90 дБ. Это, в свою очередь, позволяет предвидеть успешную конкуренцию фильтров на основе ТБЛ с более дорогими танталат–литиевыми и замену последних в ряде областей применения.

Список литературы

1. *Абдулхаликова Н. Р., Алиев А.Э.* Исследование теплопроводности суперионных материалов импульсным методом // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 618—620.
2. *Алиев А. Э., Валетов Р. Р. и др.* Акустическая эмиссия в ионном проводнике $Li_2B_4O_7$ // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 10. С. 3061—3065.
3. *Радаев С. Ф., Мурадян Л. А., Малахова Л. Ф. и др.* Атомная структура и электронная плотность тетрабората лития // Кристаллография, 1986. Т. 34. № 6. С. 1400—1407.
4. *Борман К. Я., Бурак Я. В.* Особенности теплового расширения $Li_2B_4O_7$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 2. С. 441—442.
5. *Бурак Я. В., Овсенко И. Т., Гаранин И. В.* Электропроводность монокристаллов $Li_2B_4O_7$ // Укр. физ. журнал. 1989. Т. 34. № 2. С. 226–228.
6. *Балакирева Т. П., Лебольд В. В., Нефедов В. А. и др.* Выращивание монокристаллов тетрабората лития методом Чохральского // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 3. С. 524—526.
7. *Гегузин Я. Е., Дзюба А. С.* Выделение газа, формирование и захват газовых пузырьков на фронте кристаллизации из расплава // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 2. С. 348—353.
8. *Фурушава Ш. И. и др.* Диэлектрические свойства монокристаллов дибората лития $Li_2B_4O_7$ // Журнал Японского физич. общества. 1990. Т. 59. № 7. С. 2532—2535.
9. *Довгий Я. О., Китык Н. В.* Электронное строение и нелинейные восприимчивости ацентричных кристаллов сложного строения // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 2. С. 416—428.
10. *Довгий Я. О., Китык Н. В., Яблоновская О. Г.* Фононные спектры кристаллов $Li_2B_4O_7$ // Диэлектрики и полупроводники. 1990. № 38. С. 10—13.
11. *Алиев А. Э., Бурак Я. В. и др.Щ Затухание ультразвука в ионном проводнике* $Li_2B_4O_7$ // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 9. С. 2826—2828.
12. *Кеди У.* Пьезоэлектричество и его практическле применение. М.: Иностранная литература, 1949. 717 с .
13. *Любалин М.Д.* Морфология кристаллов, вытягиваемых из расплава // Рост кристаллов. М.: Наука, 1972. Вып. 9. С. 121—126.
14. *Антоняк О. Т., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. и др.* Люминесценция кристаллов $Li_2B_4O_7$ // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. Вып.3. С. 550—553.
15. *Мацумура С., Усидзава Д., Фукуда К.* Получение монокристаллов тетрабората лития // Патент 58–20797. Япония. МКИ: с. ЗОВ 29/22. 1985. 30 с.
16. *Науменко Н. Ф.* О квазигоризонтальных поляризованных квазиобъемных поверхностных волнах в пьезоэлектрических кристаллах // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 2. С. 427—432.
17. *Головей В. М., Головей М. И., Гоев Д. Б. и др.* Особенности выращивания монокристаллов $Li_2B_4O_7$ // 8–я Всесоюзная конф. по росту кристаллов. Расшир. тез. Харьков: Ин–т монокристаллов АН Украины, 1992. С. 180—181.
18. Современная кристаллография. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Том 1. М.: Наука, 1980.
19. *Темкин Д. Е., Чернов А. А.* Условия захвата инородной частицы кристаллом, растущим из расплава с меняющейся скоростью // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 5. С. 933—938.

20. *Маловичко Г. И., Витрук Л. Е., Юрченко Н. Ю. и др.* Термическая стабильность радиационных дефектов в тетраборате лития по данным ЭПР и оптической спектроскопии // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 2. С. 509—512.
21. *Теханович Н. Н., Шелег А. У., Бурак Я. В.* Исследование теплоемкости кристаллов $Li_2B_4O_7$ // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 8. С. 2513—2515.
22. *Теханович Н. Н., Шелег А. У.* Осцилляции теплоемкости кристаллов $Li_2B_4O_7$ // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. № 6. С. 1900—1903.
23. *Фуджимара И.* Резонатор полозкового типа из тетрабората лития (Перевод В. Ц. П. — 1986, № СР-85769/4725) // Proc. 39-th Annual Frequency Contr. Symp., 1985. P. 351—355.
24. *Бурак Я. В., Кнопко Б. Н., Лысейко И. Т. и др.* Центры окраски в монокристаллах $Li_2B_4O_7$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1989. Т. 25. № 7. С. 1226—1228.
25. *Чернов А. А., Темкин Д. Е., Мельникова А. М.* О влиянии теплопроводности макрочастицы на ее захват кристаллом, растущим из расплава // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 6. С. 1152—1156.
26. *Шестопалов К. В., Нефедов В. А., Заднепровский Б. И.* Температурные свойства резонаторов и фильтров из тетрабората лития // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 30—32.
27. *Шестопалов К. В., Крамарская Т. А.* Моделирование пьезоэлектрических фильтров в программе "Пеликан" // Электронная техника. 1990. Сер. 5. Вып. 4(81). С. 36—37.
28. *Шестопалов К. В., Листовничий В. Ф.* Расчет кварцевых двухрезонаторных структур с учетом четных ангармонических мод // Электронная техника. 1990. Сер. 5. Вып. 2(79). С. 52—54.
29. *Алиев А. Э., Бурак Я. В., Лысейко И. Т. и др.* Электрофизические свойства нового суперионного кристалла $Li_2B_4O_7$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1990. Т. 26. № 9. С. 1991—1993.
30. *Adachi M., Shoisaku T., Kawabata A.* Crystal Growth of Litium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$) // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Pt. 1. V . 24. № 3. P. 72—75.
31. *Matsumura S., Omi T., Yamaji N. et al.* A 45° X Cut $Li_2B_4O_7$ Single Crystal Substrate for SAW Resonators // Proc. IEEE Ultrasonic Symp. 1987. P. 247—250.
32. *Abe H., Ohmura M., Saiton H.* SAW Devicies on Lithium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$) // IEEE Ultrasonic Symp. Proc. Abstarct. 1994. P. 47.
33. *Adachi M., Shiosaki T.* Temperature Compensated Lithium Tetraborate Crystal of High Frequency SAW and BAW Device Applications // Proc. IEEE Ultrasonic Symp. 1985. P. 228—232.
34. *Ballato A., Kosinsky J., Lukaszek T.* Lateral-Field Temperature Behavior of Lithium Tetraborate // Proc. IEEE Ultrasonic Symp. 1989. P. 441—444.
35. *Fan Shi-Shen, Guan-Shun, Wang Wen et al.* Bridgman Growth of $Li_2B_4O_7$ crystals // J. Cryst. Growth. Pt. 2. 1990. V. 99. № 1—4. P. 811—814.
36. *Bukasiewicz T., Najchrowski A., Zmija J.* The Czochralski Growth of $Li_2B_4O_7$ Single Crystals // 5th Hung. Conf. Cryst. Growth. Budapest, 1989. P. 57.
37. *Adachi M., Shoisaku T., Kawabata A.* et al. Crystal Growth of $Li_2B_4O_7$ and its Leaky SAW properties // Jap. J. Appl. Phys., Pt. 2. 1989. V. 28. № 2. P. 111—113.
38. *Shiosaki T. et al.* Elastic, Piezoelectric, Acousto-Optic and Electro-Optic Properties of $Li_2B_4O_7$ // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24-1. P. 25—27.
39. *Emin C. D. Y., Werner Y. E.* The BAW Properties of Lithium Tetraborate // Proc. 37th Annual Frequency Contr. Symp. 1983. P. 228—285.
40. *Garrett J. D., Natarajan-Juez M., Greedan J. E.* The Czochralsky Growth of $LiBO_2$ and $Li_2B_4O_7$ // J. Cryst. Growth. 1977. V. 41. № 2. P. 225—227.
41. *Gotalskaya A. N., Kharitonov A. V., Stassevich V. N. et al.* Growing Lithium Tetraborate Crystals in the yxl/53° and xzb/45° Directions and Their Characteristics // J. de Physique IV. 1994. V. 4. № C2. P. 61—72.
42. *Hizoya Ya., Toshinobu Yo., Sumio S.* Preparation of Highly Oriented $Li_2B_4O_7$ Films by Sol-Gel Methods // J. Ceram. Soc. Jap. 1990. V. 98. № 8. P. 913—916.

43. *Hiroya Ya.,Toshinobu Yo., Sumio S.* Preparation of $Li_2B_4O_7$ Films with Preferential Orientation by Sol–Gel Metods // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 7. P. 1668—1674.
44. *Krogh–Moe J.* Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ // Acta Cryst. 1967. V. B24. P. 179—181.
45. *Krogh–Moe J.* The Crystal Structure of Lithium Diborate, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 190—193.
46. *Komatsu R., Uda S., Nikita K.* The Growth of Crack–free 3–Inch Diameter Lithium Tetraborate Single Crystals by Czochralski Method // IEEE Ultrasonic Symp. Proc. 1994. P. 72—77.
47. *Whatmore R. W., Shorroks N. M., O'Hara C.* et al. // Electronics Letters, 1981, v. 17, №1, p. 11–12.
48. *Wang Jing–Fen, Zhang Lei, Qin Zikai et al.* Measurements of Electro–Elastic Constanth of Litium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$) Crystal // Acta Acoust. 1990. V. 15. № 6. P. 425—431.
49. New Method for Manufacture of LBO Single Crystal // Techno Jap. 1991. V. 24. № 3. P. 81.
50. *Shiosaki T. et al.* Pyroelectric and Piezoelectric Properties of Lithium Tetraborate Single Crystals // Jap. J. Appl. Phis. 1985. V. 24. № 1. P. 727—729.
51. *Robertson D. S., Young J. M.* The Growth and Growth Mechanism of Lithium Tetraborate // J. of Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 1728—1738.
52. *Rzyski B. M., Penka M. S.* The Thermoluminescent Properties of $Li_2B_4O_7$:Tm // Publ. IPEN. 1987. № 114. P. 1—9.
53. *Sastry B. S. R., Hummel F. A.* Studies in Lithium Oxyde Systems: V, $Li_2O–Li_2O \cdot B_2O_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 5. P. 216—218.
54. *Shi–Ji Fan, Ren–Ying Sun, Jue Wang* Defects in the Bridgman–Growth Crystal Lithium Tetraborate of 3–Inch Diameter // IEEE Ultrasonic Symp. Proc. 1994. P. 78—85.
55. *Tiersten H. F.* Linear Piezoelectric Plate Vibrations. New York: Plenum Press, 1969. 212 p.
56. *Tiersten H. F.* Analysis of Overtone Modes in Monolithic Crystal Filters // J. Acoust. Soc. Amer. 1977. V. 62. № 6. P. 1424—1430.
57. *Tukasiewicz T., Majchrowski A.* Czochralski Growth of $Li_2B_4O_7$ Single Crystals // Acta Phys. Hung. 1991. V. 70. № 3. P. 189—190.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

П. А. Опенкин, Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, Н. Б. Царева,
В. И. Терентьев, С. Ю. Степанов

ВЫРАЩИВАНИЕ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) ДЛЯ АНТИКОМПТОНОВСКОГО ГАММА–СПЕКТРОМЕТРА С HP Ge ДЕТЕКТОРОМ

В настоящее время отмечается тенденция к расширению сфер использования ортогерманата висмута (BGO) — $Bi_4Ge_3O_{12}$ — в таких областях науки и техники, как физика высоких энергий, томография, ядерно–геофизическая скважинная аппаратура, радиационный мониторинг окружающей среды и т. д. [1, 3]. Каждая область использования BGO предъявляет определенные требования к сцинтилляционным параметрам кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$, которые не могут рассматриваться в отрыве от их геометрических размеров, особенно, если идет речь о выращивании крупных кристаллов.

Несмотря на то, что проблема получения кристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ возникла сравнительно давно, она еще далека от полного решения. Здесь, наряду с общими вопросами теории, немаловажным является определение оптимальных условий кристаллизации. Среди них особое место занимают материал и форма тигля, скорость выращивания и степень ее стабилизации, природа кристаллизационной атмосферы, величина и длительность перегрева расплава, распределение в нем теплового поля, ориентировка затравочного кристалла, исходная шихта.

В лаборатории расплавных технологий на протяжении последних трех лет проводились работы по созданию технологии выращивания кристаллов BGO массой до 10 кг.

Цель данной работы — выращивание крупноразмерных монокристаллов BGO, пригодных для использования в антикомптоновском гамма–спектрометре с HP Ge детектором. Спектрометр предназначен для прецизионных исследований гамма–излучения, сопутствующего делению трансурановых ядер нейтронами, в экспериментах на пучке импульсного источника нейтронов ЛНФ ОИЯИ в Дубне.

В этом спектрометре BGO–монокристаллы применяются в качестве сцинтилляционных детекторов рассеянного гамма–излучения и выполняют роль "активной" защиты германиевого детектора с целью подавления комптоновской подложки в регистрируемом им гамма–спектре. В связи с напряженными фоновыми условиями на нейтронном пучке от конструктивного исполнения такой защиты требуется обеспечение максимальной эффективности регистрации гамма–квантов. Вся защита из BGO разделена на две симметричные части, форма и размеры которых определяются криостатом Ge–детектора. Защита составлена из различных по размерам секций, которые представляют собой призмы с характерными размерами 40 × 40 × 80 мм и 40 × 40 × 60 мм, изолированные друг от друга светоотражателем. Для изготовления таких секций необходимо получать були $Bi_4Ge_3O_{12}$ диаметром 65—70 мм. Длина були определяется количеством изготавливаемых из нее элементов и ограничивается размером приемной камеры теплового узла.

Выращивание проводили на серийных установках "Кристалл–3М" с индукционным нагревом, используя при этом платиновые тигли диаметром 120—130 мм и высотой 150 мм. В качестве исходных реактивов для изготовления шихты использовали оксид висмута (Bi_2O_3) квалификации "ОСЧ 13–3" ТУ 6–09–1853–72 и оксид германия (GeO_2) ТУ 48–4–545–90. Взвешивание компонентов проводили на электронных весах типа ВЛЭ–М. После взвешивания шихта подвергалась обработке в механическом смесителе.

На рисунке представлена схема теплового узла, применявшегося для выращивания $Bi_4Ge_3O_{12}$ методом Чохральского. Тепловой узел состоит из двух камер — ростовой (I) и приемной (II) — и представляет собой конструкцию из керамических труб разного диаметра и кварцевых крышек. На рабочем столике *1* кристаллизатора устанавливается алундовое кольцо *2* с керамической подставкой *3*. Шихта находится в платиновом тигле *4*, разогрев которого осуществляется с помощью водоохлаждаемого индуктора *5*. Питание установки предусмотрено от сети переменного трехфазного тока, напряжением 380 В, частотой 50 Гц. Тигель *4* с шихтой отделен от индуктора *5* керамическими трубами *6* и *7*, которые образуют ростовую камеру I теплового узла. Приемная камера II состоит из керамических труб *8* и *9*, которые устанавливаются соответственно на трубы *6* и *7*. Высота приемной камеры в зависимости от длины выращиваемого кристалла может быть увеличена до определенного предела применением керамических колец *10* и *11*. Затравка *12* и затравкодержатель *14* крепятся на водоох-

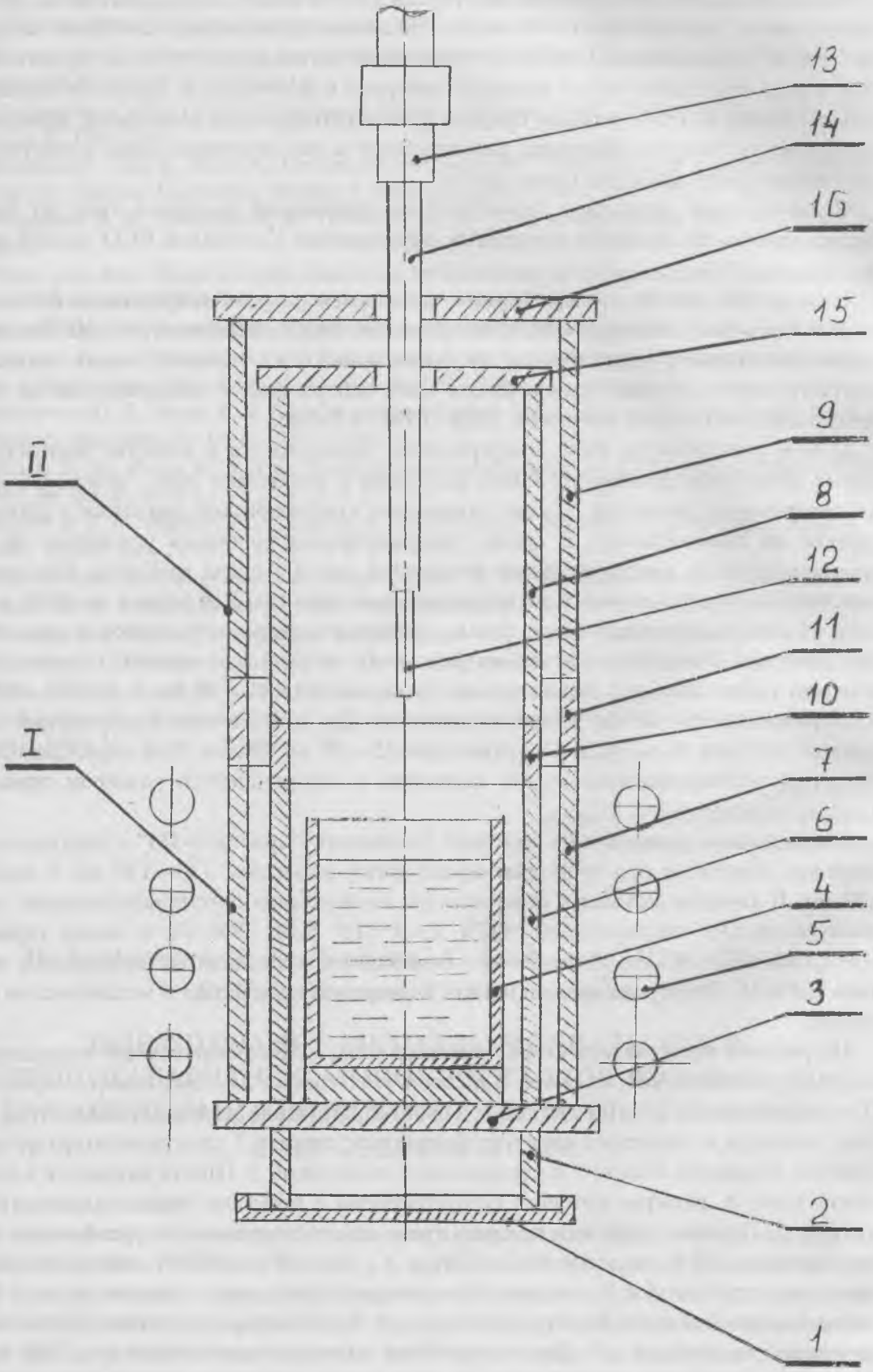


Рис. Схема теплового узла для выращивания монокристаллов методом Чохральского.

лаждаемом штоке *13*. Ввод затравки *12* в ростовую камеру осуществляется через продольные отверстия в кварцевых крышках *15* и *16*, которые устанавливаются на керамические трубы *8* и *9*. В качестве затравки используется прямоугольная призма размером $15 \times 12 \times 25$ мм из монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$ с пропилом на поверхности 15×12 мм глубиной 3—4 мм для укладки платиновой проволоки, которой и происходит крепление затравки к держателю. Увеличивая количество витков проволоки, можно регулировать прочность крепления в соответствии с массой вытягиваемого кристалла. Данный способ крепления затравки обеспечивает необходимую подвижность, позволяет ей самоцентрироваться на начальном этапе роста и упрощает съем выращенного кристалла.

Процесс выращивания монокристалла осуществляется в 4 стадии:

- расплавление шихты и гомогенизация расплава $Bi_4Ge_3O_{12}$;
- затравливание;
- собственно рост кристалла;
- отрыв кристалла от расплава и охлаждение.

Плавление шихты осуществляется путем повышения мощности нагрева на индукторе со скоростью 10—15 В/час. Шихта в тигле полностью расплавляется и с целью гомогенизации выдерживается при постоянном напряжении на нагревателе в течение двух часов. При этом нижний край затравочного кристалла находится на расстоянии 5—10 мм над поверхностью расплава. После гомогенизации затравка погружается в расплав на 1—2 мм. Проведение затравливания на установках "Кристалл–3М" возможно как в автоматическом режиме, так и вручную. Скорость вращения кристаллодержателя составляет 5—8 об/мин.

После проведения затравливания включается механизм подъема кристаллодержателя с заданной скоростью. Далее процесс осуществляется в автоматическом режиме. При этом ведется постоянное визуальное наблюдение за растущим кристаллом и контроль с использованием ЭВМ по параметрам приращения веса. Необходимо отметить, что скорость вытягивания кристалла играет существенную роль — от ее значения в большой степени зависит качество кристаллов. Установлено, что скорость роста кристалла выше, чем задаваемая скорость его вытягивания из расплава. В самом деле, согласно [2]:

$$v_p = v_b \cdot R^2 (R^2 - r^2) ,$$

где: v_p — скорость роста; v_b — скорость вытягивания; R — радиус тигля; r — радиус кристалла.

При выращивании BGO методом Чохральского скорость роста составляет 1—2 мм/час.

Для отрыва BGO от поверхности расплава производится быстрый подъем кристалла или опускание тигля. После отрыва кристалла от расплава необходимым условием, удлиняющим срок службы платиновых тиглей, является вывод дна тигля из зоны индуктора. После этого ведется охлаждение кристалла в автоматическом режиме. Вес получаемых кристаллов в зависимости от объема тигля и размеров приемной камеры составляет 5—9 кг.

Таким образом, в результате выполненных работ разработан тепловой узел для кристаллизации BGO методом Чохральского, способ крепления затравки, позволяющий выращивать крупногабаритные кристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$ весом 5—9 кг на серийных установках "Кристалл–3М".

Список литературы

1. *Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуков В. М., Шульгин Б. В.* Неорганические сцинтилляционные материалы // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005—2029.
2. *Вильке К. Т.* Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
3. *Рабин Н. В.* Электрон–фотонные калориметры. Свойства материалов детекторов для калориметров // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 6. С. 8—75.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Л. И. Казакова, А. Б. Дубовский, О. А. Иванова, В. С. Коваленко, Г. В. Семенкович

КРИСТАЛЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ТАНТАЛАТОВ: ВЫРАЩИВАНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Редкоземельные танталаты $RTaO_4$ имеют структуру фергюсонита [6]. Координационный полиэдр атомов РЗЭ представляет восьмивершинник. Координационное число атомов тантала можно представить как (4+2). Полиэдры RO_8 образуют зигзагообразные цепочки, объединенные общими ребрами O(2)–O(2) в плоскости (010). Эти цепочки составляют трехмерный каркас с расположенными в пустотах цепочками полиэдров TaO_6, которые имеют по четыре общих ребра и вершины с RO_8. Описанные особенности структуры обусловливают физические свойства и применение кристаллов $RTaO_4$.

Эксперимент

Исходными реактивами для получения кристаллов $RTaO_4$ являлись порошкообразные оксиды РЗЭ марки "М" и тантала (TaO–I). Смесь в стехиометрическом соотношении 1:1 спекалась в муфельной печи в течение 10—24 часов при температурах 1200—1500°С. Монокристаллы $RTaO_4$ выращивались в вакууме при скорости движения контейнера 3—12 мм/ч. В качестве контейнера использовали молибденовые трубки диаметром 22 мм. Кристаллизацию проводили в режиме спонтанного зародышеобразования на молибденовый цилиндр, помещенный в конце трубки. Структура полученных кристаллов контролировалась рентгенофазовым анализом на установке "ДРОН–2" в Cu K_α–излучении. Кристаллы были окрашены в разные цвета (в зависимости от РЗЭ) и неоднородны по высоте.

Выращенные кристаллы представлены, в основном, фазой RTO_4, причем в начале кристаллизации кроме ранее указанной фазы присутствовала фаза RTa_3O_9. Далее в процессе роста происходило постепенное обеднение расплава оксидом тантала, что приводило к образованию $RTaO_4$ и затем в верхней части слитка — побочной фазы R_3TaO_7. Средняя часть кристалла представляла собой мономинеральное соединение $RTaO_4$ (М–форма) и распадалась по трещинам на множество мелких прозрачных пластинок размерами до 7 × 7 × 1 мм.

Спектры оптического поглощения записывались на спектрофотометре "Specord M40". Спектры рентгенолюминесценции исследовались на спектрометре "КСВУ" с

рентгеновской лампой БСВ–2 с вольфрамовым катодом. Сцинтилляционная эффективность измерялась по методике [8]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

Выращивание кристаллов танталатов РЗЭ

Соединения редкоземельных оксидов с пентаоксидом тантала являются тугоплавкими. Температура плавления большинства соединений типа $RTaO_4$ достигает ~ 2000°С, что является одной из причин, осложняющих получение указанных соединений в виде монокристаллов. При разогреве смеси оксидов в вакууме, а также в процессе кристаллизации происходит постепенное испарение оксида тантала и продуктов его диссоциации, обогащенных кислородом. Пары оксида тантала и его соединений агрессивно воздействуют на молибденовую оснастку в ростовой камере, вольфрамовый нагреватель и на контейнер с расплавом. Для успешной работы в ростовой камере поддерживали в течение цикла кристаллизации восстановительные условия (давление в камере ~ 10^{-4} мм рт. ст.). Однако и при таком давлении выращенные кристаллы были неоднородны в объеме (в начале и в конце наблюдались темные непрозрачные области) и выход прозрачного материала варьировался от 0 до 60% в зависимости от РЗЭ (табл. 1).

Таблица 1

Выход прозрачного материала при выращивании кристаллов в зависимости от рода РЗЭ.

R	N	Электронная конфигурация	$r_и$, Å	Цвет кристалла	η , мас. %
La	57	f^0	1.045	—	—
Ce	58	f^1	1.010	Зеленовато–желтый	10
Nd	60	f^3	0.983	Фиолетовый	40
Sm	62	f^5	0.950	Желтый	20
Eu	63	f^6	0.947	Бесцветный	10
Gd	64	f^7	0.938	Бесцветный	60
Tb	65	f^8	0.923	Бесцветный	40
Er	68	f^{11}	0.890	Розовый	40
Tm	69	f^{12}	0.880	Желтоватый	20
Yb	70	f^{13}	0.868	Бесцветный	20
Y	39	f^0	0.900	Бесцветный	40

Кристаллы $LaTaO_4$ были темными непрозрачными. Оксид лантана в вакууме сильно возгоняется. Вероятно из–за этого чистой фазы танталата лантана $LaTaO_4$ в контейнере не образуется. Образец в контейнере расслаивается на верхнюю часть, представленную $LaTa_3O_9$ с небольшими примесями $LaTaO_4$ и La_2O_3, и нижнюю — $LaTaO_4$ с примесью от 30 до 50% $LaTa_3O_9$. Из–за сильного взаимодействия $LaTaO_4$ с материалом контейнера кристаллы темнеют и на дифрактограммах наблюдаются также примеси неизвестных фаз (до 5—7%).

Характерной особенностью всех расплавов танталатов РЗЭ является присутствие сильного окислителя в виде Ta_2O_5. Многие из входящих в состав расплава оксидов

РЗЭ также способны существовать в нескольких валентных состояниях. Самым характерным соединением является $CeTaO_4$. Несмотря на восстановительные условия в ростовой камере церий входит, по–видимому, в структуру танталата как в трех–, так и четырехвалентном состояниях. Незначительный выход прозрачного материала со структурой $RTaO_4$, возможно, определяется происходящими процессами окисления в сложной многокомпонентной системе R_2O_3–Ta_2O_5–Mo, валентными переходами и взаимодействиями.

Как видно из табл. 1, самым устойчивым соединением в этом отношении является танталат гадолиния. Были выращены бесцветные кристаллы $GdTaO_4$, лишь по дну контейнера образовывалась черно–коричневая область, рентгенографически нами не идентифицированная. Кристаллы сильно трещиноваты и легко раскалываются по спайности на отдельные прозрачные пластинки [1]. Под микроскопом в проходящем свете в них были обнаружены включения и двойники. Спайность кристаллов $RTaO_4$ объясняется особенностями их структуры [6]. При нагревании кристаллов при температуре ~ 1400°C происходит полиморфный переход: структура фергюсонита переходит в структуру шеелита [4]. При образовании структуры шеелита цепочки полиэдров TaO_6, связь между которыми осуществляется за счет ионов O(2), разрушается, что ведет к появлению изолированных тетраэдров TaO_4. Переход является обратимым [4]. Мы попытались проследить, будут ли наблюдаться изменения в структуре наших образцов, подвергшихся отжигу при указанной температуре на воздухе и в вакууме, взяв для примера кристалл $YTaO_4$.

Известно [7], что соединения $RTaO_4$ имеют также структуру M′–фергюсонита, получаемую при выращивании кристаллов из низкотемпературных расплавов (~ 1350°C). M′–форма является двойным оксидом и генетически связана со структурой флюорита. Для обеих форм (M, M′) типична координация 8 для атомов РЗЭ. В M′–форме дополнительные атомы O(2) более приближены к атомам Ta, чем в M–форме.

Согласно рентгеновским данным полученные нами кристаллы относятся к M–форме фергюсонита с пренебрежимо малой (1—2%) примесью M′–формы (a = 5.536 Å, b = 5.445 Å, c = 5.505 Å и β = 95°15′ . Установлено, что отжиг кристалла $YTaO_4$ на воздухе приводит к увеличению содержания M′–формы в 2—3 раза (табл. 2). Можно предположить, что при отжиге на воздухе в окислительной атмосфере происходит смещение дополнительных атомов кислорода в окружении ионов Ta^{5+}, приводящее к образованию M′–формы $YTaO_4$ и увеличению дефектности кристалла.

При отжиге в вакууме получены следующие результаты: спайность кристаллов и плоскости (010) усилилась, M′–формы не образовалось. Усиление спайности проявилось в том, что на дифрактограммах увеличились интенсивности отражений типа (0k0) при соответствующем ослаблении всех других отражений (табл. 2). Таким образом, высокотемпературный отжиг кристаллов $RTaO_4$ в различных средах при температурах, близких к температуре фазового перехода, приводит к ухудшению качества выращенного кристалла.

Спектры оптического поглощения и рентгенолюминесценции монокристаллов $RTaO_4$

ИК–спектры поглощения кристаллов $RTaO_4$ обсуждались нами в работе [3]. Основные электронные переходы кристаллов $RTaO_4$ изучались по спектрам оптического поглощения (рис. 1). Узкие полосы поглощения в спектрах обусловлены f—f и d—f–

Таблица 2

Дифрактограммы образцов $YTaO_4$

ASTM; $YTaO_4$ b_c = 10.931 Å М–форма			$YTaO_4$ исходный		$YTaO_4$ отожженный на воздухе		$YTaO_4$ отожженный в вакууме		ASTM; $YTaO_4$ b_c = 5.445 Å М′–форма		
d, Å	I/I_0, %	hkl	d/n, Å	I/I_0, %	d/n, Å	I/I_0, %	d/n, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	hkl
5.470	8	020	5.438	31	5.458	36	5.438	66	5.440	5	010
					5.073	2			5.070	8	001
4.770	12	110	4.760	24	4.760	18	4.760	11			
4.570	1	011	4.575	5	4.566	3	4.547	3			
					3.780	3			3.780	14	110
3.140	100	$\bar{1}21$	3.140	67	3.138	70	3.136	30	3.161	100	$\bar{1}11$
3.004	2	130	3.030	1	3.002	2	3.010	4			
2.940	95	121	2.940	77	2.927	60	2.925	35	2.921	85	111
2.733	40	040	2.734	100	2.727	100	2.724	100+	2.723	20	020
2.651	20	200	2.560	26	2.649	17	2.647	19			
					2.631	8	2.919		2.629	25	200
					2.538	3	2.535		2.536	18	002
2.515	16	002	2.514	17	2.511	13	2.510	13			
					2.447	1			2.449	6	$\bar{2}01$
					2.417	2			2.419	12	120
2.385	3	220	2.387	4	2.382	3	2.383	3			
2.307	2	$\bar{1}12$	2.309	3	2.305	2	2.307	2	2.300	3	012
2.151	12	141	2.151	12	2.149	10	2.147	7	2.141	14	121
2.023	8	150	2.022	7	2.019	5	2.019	3	2.033	2	112
2.005	5	051	2.004	3	2.004	3	1.999	2			
					1.938	3			1.938	20	$\bar{2}02$
1.918	20	231	1.921	32	1.919	19	1.916	25			
1.903	25	240	1.901	19	1.903	19	1.897	8	1.892	25	220
1.850	25	042	1.849	16	1.852	15	1.846	9	1.856	30	022
1.822	4	060	1.818	3	1.817	10	1.821	50	1.815	4	030
1.742	14	202	1.742	31	1.743	18	1.740	17	1.732	16	202
					1.708	3			1.708	16	031

переходами ионов РЗЭ и могут быть интерпретированы на основе данных о системе электронных уровней ионов РЗЭ. Во всех исследованных образцах танталатов РЗЭ наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом 20 100 $см^{-1}$. Эту полосу можно связать с присутствием примесей переходных элементов, находящихся в исходной шихте. Однако по аналогии с другими танталатами можно предположить, что она обусловлена дефектами в танталатной группе [5]. После высокотемпературного

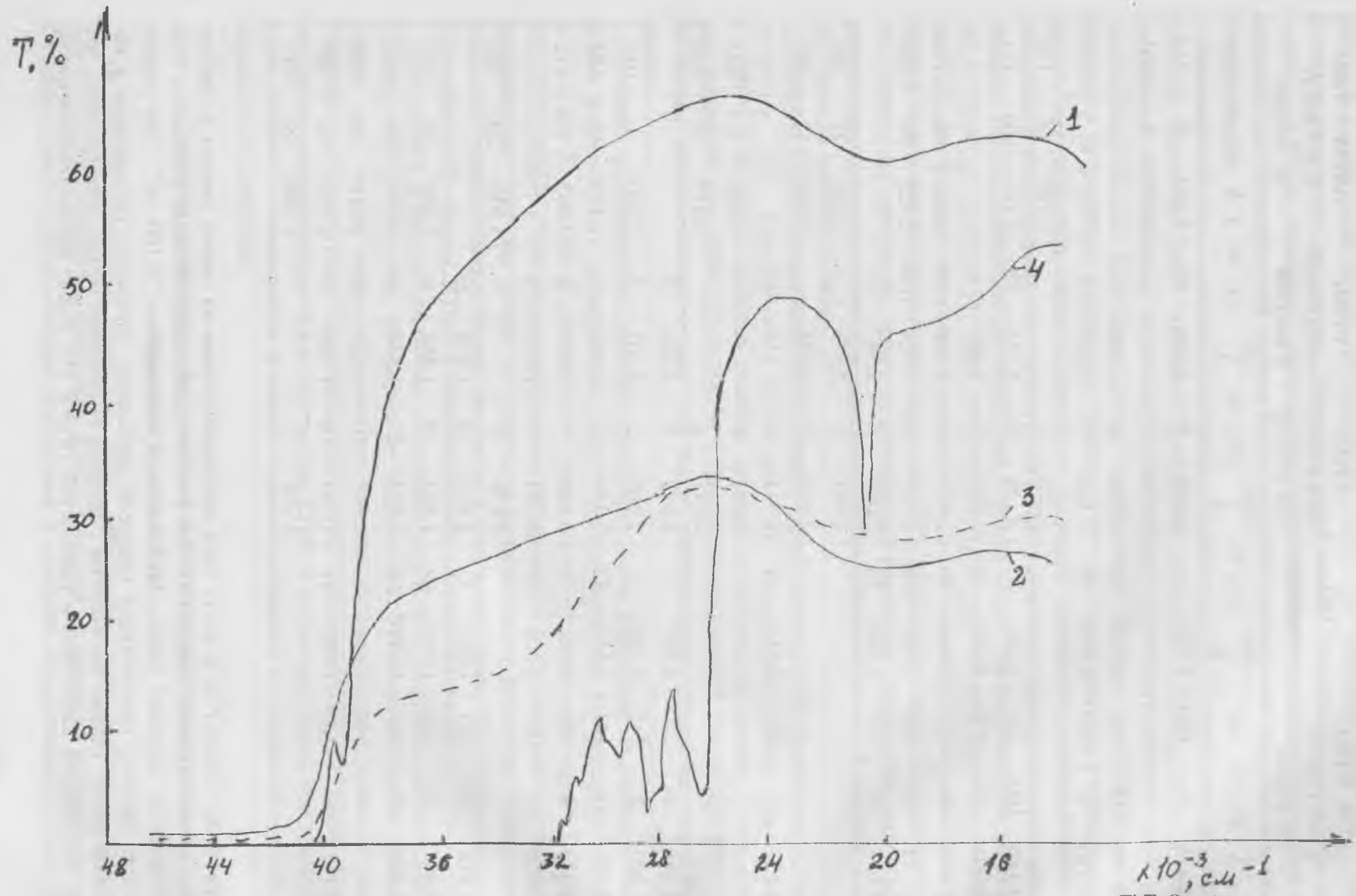


Рис. 1. Спектры оптического поглощения танталатов РЗЭ: $GdTaO_4$ (*1*), $YTaO_4$ (*2*), $YTaO_4$ после отжига (*3*), $TbTaO_4$ (*4*).

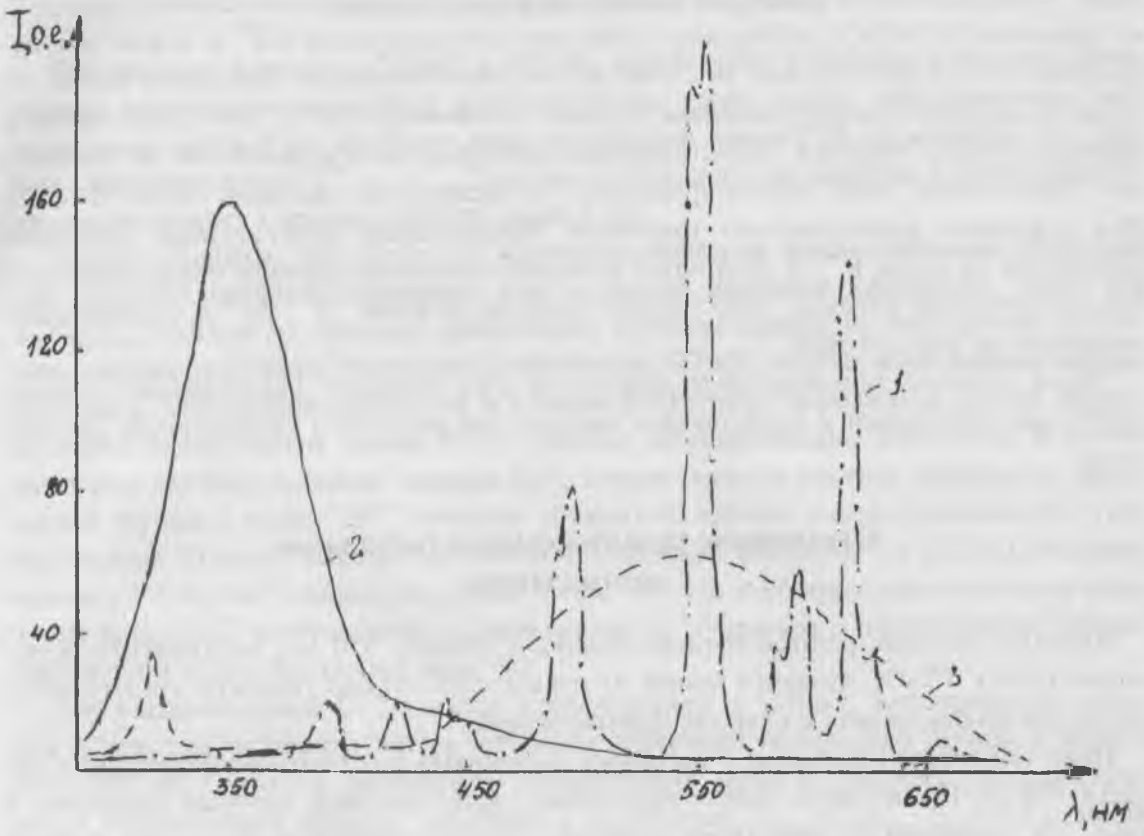


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции танталатов РЗЭ: $TbTaO_4$ (*1*), $YTaO_4$ (*2*, интенсивность максимума уменьшена в 10 раз), $GdTaO_4$ (*3*).

отжига на воздухе в спектрах появляется дополнительная широкая полоса поглощения в области 35 000—28 000 $см^{-1}$ (рис. 1, кривая *3*). Одной из причин появления указанной полосы может быть увеличение содержания в образце M′–формы (см. пред. раздел).

Спектры рентгенолюминесценции кристаллов $RTaO_4$ приведены на рис. 2. Установлено, что для танталата иттрия характерна широкая полоса свечения с максимумом 350 нм. В спектре рентгенолюминесценции $GdTaO_4$ зафиксировано слабое свечение в области 315 нм ($^6P_{3/2}$–$^8S_{7/2}$) ионов Gd^{3+}. Широкая полоса свечения кристалла в области 550 нм может быть обусловлена дефектами в окружении группы TaO_6 (тип F–центров; рис. 2, кривая *3*). Во всех других матрицах танталатов (кроме Tb и Eu) рентгенолюминесценция при комнатной температуре на наблюдалась. В монокристаллах $TbTaO_4$ (рис. 2, кривая *1*) и $EuTaO_4$ получен линейчатый спектр люминесценции, связанный с электронными переходами в атомах РЗЭ.

Как и в случае керамических образцов [9], наблюдаемая в ультрафиолете широкая полоса свечения в монокристалле $YTaO_4$, вероятно, связана с собственной люмине-

сценцией танталатной группы. Возможно, что при рентгеновском возбуждении происходит передача энергии как к танталатной группе, так и к редкоземельной подрешетке танталата. В $GdTaO_4$ наблюдается сочетание свечения ионов Gd^{3+} и дефектов в окружении танталатной группы. В случае других редкоземельных танталатов (кроме Tb и Eu) происходит концентрационное тушение люминесценции. В танталатах тербия и европия полного тушения люминесценции редкоземельной подрешетки не происходит. Наблюдается лишь перераспределение интенсивностей свечения полос Tb и Eu. Под действием рентгеновского излучения образующиеся возбужденные состояния передаются на ионы R^{3+}. В результате концентрационного тушения происходит либо безызлучательный переход, либо перенос энергии на ионы Tb^{3+}, Eu^{3+} с последующим свечением на этих центрах.

Таким образом, монокристаллы танталатов РЗЭ обладают уникальными люминесцентными свойствами и представляют интерес для научной и практической деятельности.

Применение редкоземельных танталатов. Сцинтилляторы

Высокие значения рентгенолюминесценции в области 350 нм, наблюдаемые в монокристаллах $YTaO_4$, являются одним из показателей перспективности данного материала для использования в качестве сцинтиллятора.

Нами выращены кристаллы с высокими значениями рентгенолюминесценции в области 350 нм [8], изучены сцинтилляционные характеристики, которые приведены в табл. 3 в сравнении со свойствами известных сцинтилляторов, выпускаемых фирмой Harshaw Chem. Co. Кристаллы $YTaO_4$ занимают определенное место в ней. Имея высокие значения эффективного атомного номера ($Z = 60$), плотности ($\rho = 7.68$ г/см^3), они не гигроскопичны, обладают временем высвечивания ~ 2 мкс [9], сцинтилляционная эффективность достигает ~ 20%. Эти свойства кристалла $YTaO_4$ могут быть важным фактором для его применения при решении ряда геофизических проблем, связанных, например, с разведкой и разработкой месторождений полезных ископаемых, а также для развития ядерно–физических методов анализа.

Таблица 3

Сцинтилляционные характеристики различных кристаллов

Материал	λ_{max} излучения, нм	t, мкс	Плотность, г/см^3	Гигроскопичность	Сцинтилляционная эффективность, %
NaI (Tl)	415	0.23	3.67	да	100
BaF_2	325	0.63	4.88	нет	20
CaF	390	0.005	4.64	да	3—5
$Bi_4Ge_3O_{12}$	480	0.3	7.13	нет	12
$ZnWO_4$	480	5.0	7.87	нет	26
$CdWO_4$	540	5.0	7.9	нет	40
$YTaO_4$	350	2.0	7.68	нет	20

Оптические и люминесцентные свойства кристаллов $YTaO_4$ и $GdTaO_4$, легированных неодимом и эрбием

При введении в матрицы $YTaO_4$ и $GdTaO_4$ ионов эрбия и неодима в спектрах оптического поглощения появляются дополнительные узкие полосу, обусловленные *f—f*-переходами ионов РЗЭ. Наиболее ярко поглощение ионов РЗЭ проявляется при полном замещении ионов Y^{3+} и Gd^{3+}. Спектры оптического поглощения и рентгенолюминесценции данных образцов описаны нами в [2].

Следует отметить, что указанные кристаллы являются перспективными объектами для изучения лазерных переходов, как и другие оксидные кристаллы, такие как $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ и др. Интерес представляет изучение механизма поглощения и передачи энергии излучения, поскольку в кристаллах $RTaO_4$ энергия возбуждения передается как к танталатной группе, так и к ионам РЗЭ. Ионы танталатной группы передают часть своей энергии ионам РЗЭ, усиливая люминесценцию последних. В случае кристалла $GdTaO_4$, согласно данным [10], осуществляется перенос энергии от танталатной группы к ионам Gd^{3+}, свечение которых вследствие концентрационного тушения гасится. Однако большая интенсивность свечения ионов Nd^{3+} в $GdTaO_4$, по сравнению с $YTaO_4$:Nd^{3+} связана, вероятно, с тем, что под действием рентгеновского излучения ионы Gd^{3+} возбуждаются и релаксируют к ^6J-уровню с последующим переносом энергии к (4*f*—5*d*) полосе иона Nd^{3+}.

При введении ионов Er^{3+} в малых концентрациях в $GdTaO_4$ интенсивность свечения активатора частично тушится свечением дефектной танталатной группы в области 540—560 нм. Однако с увеличением концентрации эрбия в кристалле полосы свечения в инфракрасной области, связанные с переходами $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4J_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4J_{13/2}$ ионов Er^{3+} становятся наиболее интенсивными. В кристалле $YTaO_4$ интенсивность полос Er в области 850—1150 нм приблизительно такая же, как и в $GdTaO_4$. Таким образом, подобно другим оксидным соединениям, кристаллы $RTaO_4$, несомненно, представляют интерес для изучения генерационных характеристик.

Список литературы

1. *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.
2. *Дубовский А. Б., Казакова Л. И., Семенкович Г. В.* Оптическое поглощение и люминесценция неодима и эрбия в монокристаллах ортотанталатов иттрия и гадолиния // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 1. С. 103—106.
3. *Казакова Л. И., Иванова О. А., Дубовский А. Б., Семенкович Г. В.* Выращивание и физические свойства монокристаллов редкоземельных ортотанталатов // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 664—668.
4. *Рождественский С. А., Зуев М. Г., Фотиев А. А.* Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1985. С. 165.
5. *Стельмах Н. С., Рябов А. И., Пирогова Г. Н. и др.* Радиационные эффекты в танталате лития // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 1. С. 148—150.
6. *Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А., Аверина И. М.* Строение кристаллов $YNbO_4$ при комнатной температуре // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 71—76.
7. *Трунов В. К., Кинжибало Л. Н., Ефремов В. А., Кронгауз В. Г.* О M′-структуре "ортотанталатов" РЗЭ // ДАН СССР. 1981. Т. 26. № 1. С. 103—106.
8. *Kazakova L. I., Dubosky A. B., Semenkovich G. V., Ivanova O. A.* Luminescence of $YTaO_4$ Single Crystals // Radiation measurements. 1995. V. 24. № 4. P. 359—360.

9. *Blasse G., Bril A.* Luminescence Phenomena in Compounds with Fergusonite Structure // J. Luminescence. 1970. V. 3. P. 109–131.
10. *Lammers M. J. J., Blasse G.* Energy Transfer Phenomena in Tb^{3+} Activated Gadolinium–Tantalate ($GdTaO_4$) // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 759–768.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

С. Ю. Степанов, В. К. Кулифеев

КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА МОНОАЛЮМИНАТА ЛИТИЯ ($LiAlO_2$)

Одним из важнейших соединений лития является его моноалюминат — $LiAlO_2$, который применяется в силикатной, электротехнической, алюминиевой промышленности [4, 5]. Не менее актуальна область использования $LiAlO_2$ в качестве исходного сырья для вакуумтермического получения лития [4] по реакции:

$$3LiAlO_2 + Al = 3Li\uparrow + 2Al_2O_3 .$$

Использование $LiAlO_2$ в различных отраслях промышленности ставит задачи изучения способов его синтеза.

Нами предложен способ получения $LiAlO_2$ из смеси карбоната (Li_2CO_3) и гидродиалюмината лития — ГОДАЛ ($Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$), полученной в результате репульпационного смешивания в насыщенном растворе Li_2CO_3.

Цель данной работы — изучение кинетики твердофазного синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси Li_2CO_3 и $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$.

Методика эксперимента

В качестве исходных веществ использовали карбонат лития квалификации "ОСЧ" и гидродиалюминат лития следующего состава (мас. %): $Li_2O = 6.9$; $Al_2O_3 = 47.4$; $H_2O = 45.6$, что отвечает соединению $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 10.95H_2O$. Смесь ГОДАЛ и карбоната лития, взятую в молярном соотношении 1:1 по литию, подвергали репульпационному смешиванию в насыщенном растворе Li_2CO_3 при Т : Ж = 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 с использованием магнитной мешалки в течение 0.5 ч. Оптимальным является соотношение Т : Ж = 1:4. При бóльших значениях этого соотношения возрастает вязкость пульпы, что затрудняет ее перемешивание, при меньших — возрастает расход насыщенного раствора. Репульпационное смешивание в насыщенном растворе препятствует переходу в раствор карбоната лития; при этом растворимость гидродиалюмината лития не превышает 0.005 г/л. Процесс репульпационного смешивания можно использовать и для дополнительной отмывки от растворимых примесей, в частности, от ионов натрия, калия и хлора. По окончании репульпационного смешивания пульпу фильтровали на воронке Бюхнера, предварительно смочив фильтровальную бумагу насыщенным раствором карбоната лития. Осадок сушили до постоянного веса при температуре 100—110°С. Полученную смесь ($Li_2CO_3 + Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$) использовали в качестве шихты для изучения кинетики твердофазного синтеза $LiAlO_2$. Реакция взаимодействия карбоната лития с обезвоженным в результате термического раз-

ложения ГОДАЛ сопровождается выделением одного газообразного продукта — диоксида углерода:

$$Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O + Li_2CO_3 = 2Li_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2\uparrow + 11H_2O.$$

Поэтому о скорости протекания синтеза моноалюмината лития можно судить по изменению концентрации CO_2 в выделяющейся газовой фазе. Исследование кинетики синтеза моноалюмината лития проводили с использованием метода газовой хроматографии.

Работу выполняли на установке, схема которой представлена на рис. 1. Анализ газовой фазы осуществляли на газовом хроматографе марки ЛХМ–8МД.

Через кварцевый реактор, внутри которого находится алундовая 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–алюмелевой термопары. После достижения в печи заданной температуры в реактор помещалась лодочка с шихтой и начинался отсчет времени. Отбор проб проводили через три минуты. Анализируемую газовую смесь после сушки исследовали на содержание Не и CO_2. Анализу подвергали строго контролируемую пробу объемом 20 $см^3$. Результаты хроматографического анализа в виде сигнала постоянного тока записывали на самописце. В нашем случае на хроматографе регистрировались два пика, которые определяют концентрацию Не и CO_2 в газовой фазе.

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

$$\frac{dS}{d\tau} \sim \frac{dx}{d\tau} \qquad (1)$$

Кинетические кривые процесса синтеза моноалюмината лития, построенные по результатам хроматографического анализа, приведены на рис. 2. Кривые синтеза удовлетворительно описываются уравнением Гинстлинга–Броунштейна [1, 6]:

$$1 - \frac{2}{3\alpha} - (1-\alpha)^{2/3} = K \cdot \tau, \qquad (2)$$

где α — степень протекания реакции синтеза моноалюмината лития; τ — время; K — константа скорости реакции.

Применимость последнего проверяли графическим методом [6] (рис. 3).

Уравнение (2) может быть представлено в виде линейного уравнения

$$Y = A + BX, \qquad (3)$$

где $Y = 1 - \frac{2}{3\alpha} - (1-\alpha)^{2/3}$; $X = \tau$; $K = B$; A — свободный член.

$$B = \frac{m\sum_{i=1}^{m} x_i y_i - \sum_{i=1}^{m} x_i \cdot \sum_{i=1}^{m} y_i}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{m} x_i\right)^2} \qquad (4)$$

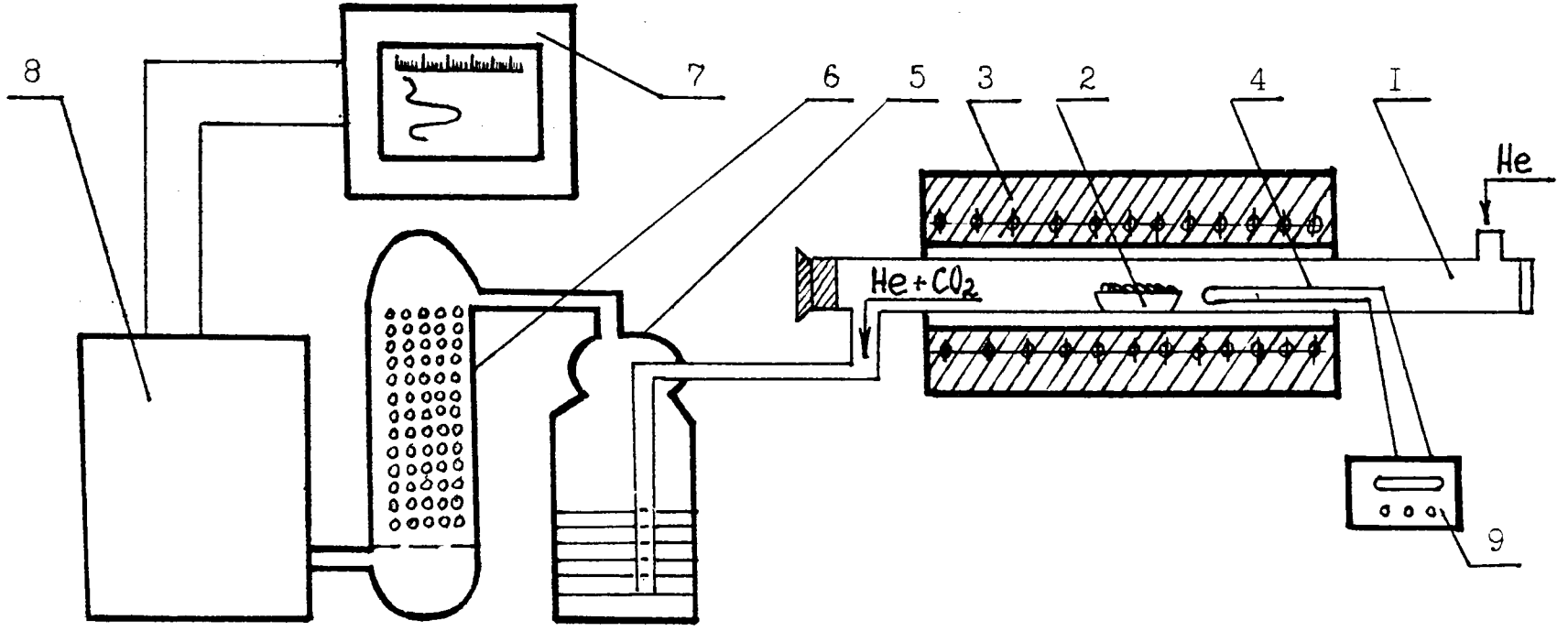


Рис. 1. Схема установки хроматографического анализа.

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

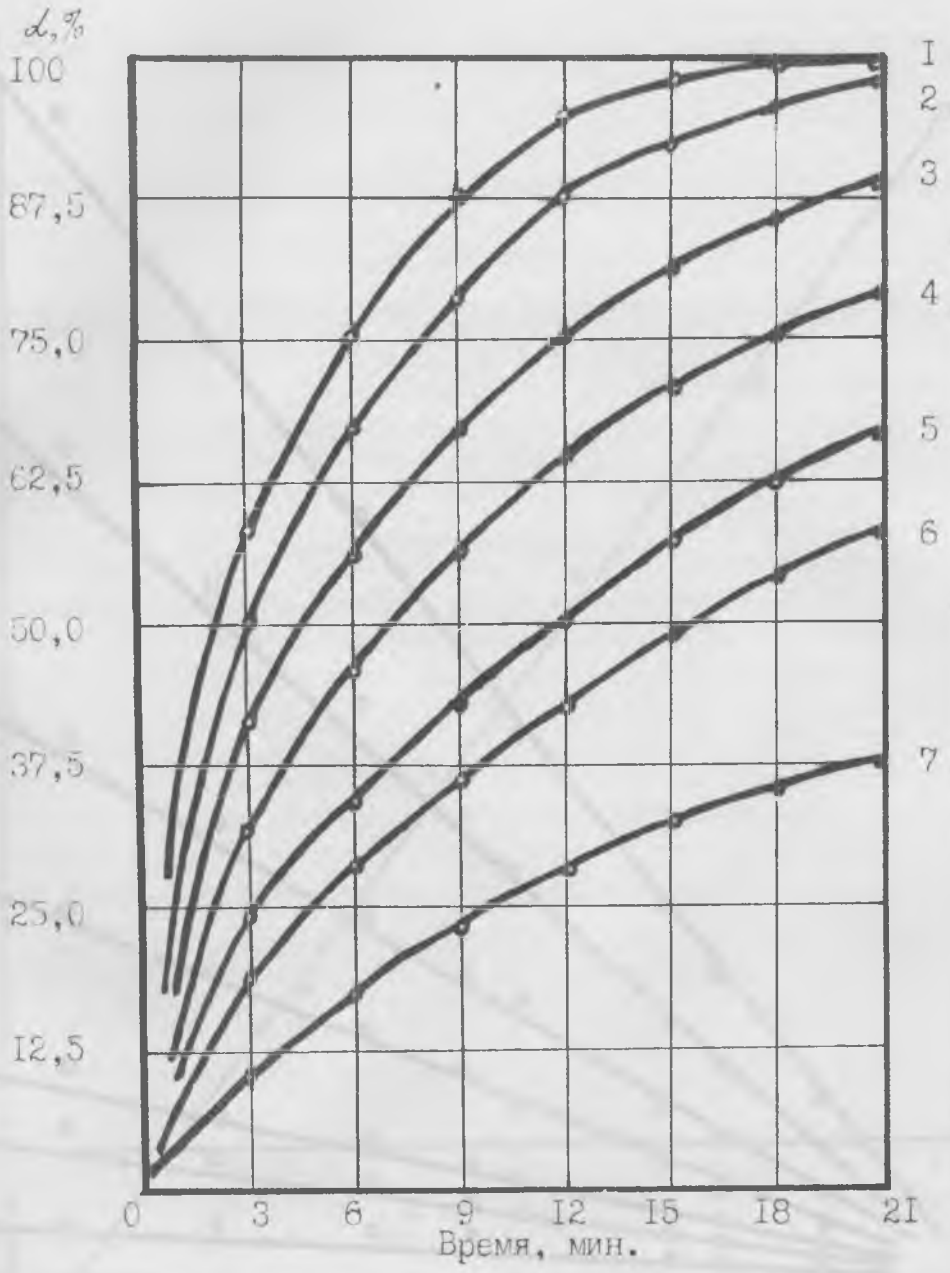


Рис. 2. Кинетика твердофазного синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси ($Li_2CO_3 + Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$) по данным хроматографического анализа.
1 — 850°C; 2 — 800°C; 3 — 750°C; 4 — 700°C; 5 — 650°C; 6 — 600°C; 7 — 550°C.

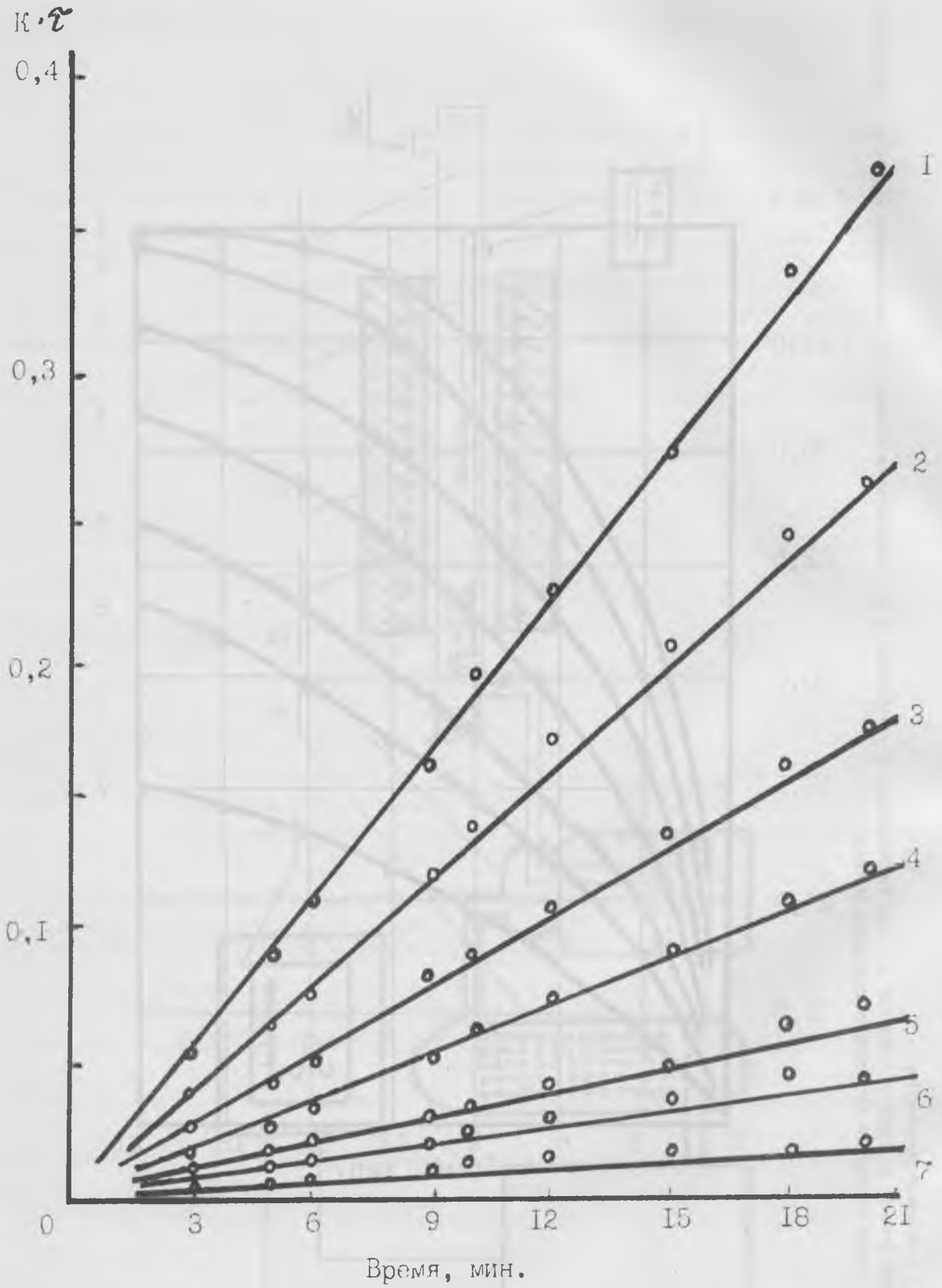


Рис. 3. Зависимость $K \cdot \tau$ от продолжительности протекания реакции в уравнении Гинстлинга–Броунштейна для процесса синтеза моноалюмината лития.
1 — 850°С; 2 — 800°С; 3 — 750°С; 4 — 700°С; 5 — 650°С; 6 — 600°С; 7 — 550°С.

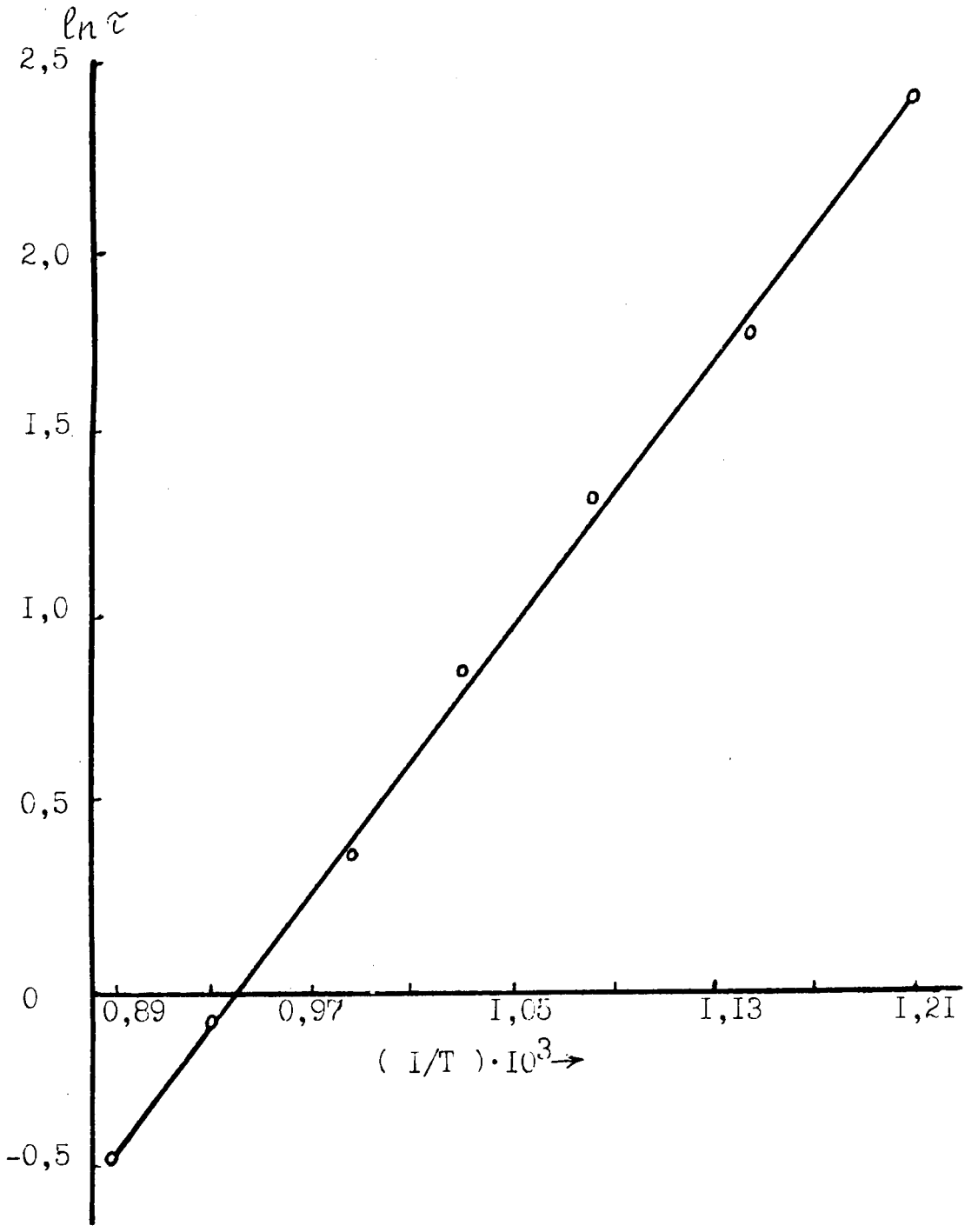


Рис. 4. К расчету кажущейся энергии активации процесса синтеза моноалюмината лития.

Таблица

Результаты расчетов для определения кажущейся энергии активации

T, K	τ	$1/T\ 10^{-3}$	lnτ
823	10.8	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

$$A = \frac{\sum_{i=1}^{m} y_i - b\sum_{i=1}^{m} x_i}{m} \qquad (5)$$

Обработку кинетических кривых проводили на ЭВМ с использованием линейного регрессионного анализа [2] по уравнению (2).

Обсуждение результатов

Результаты обработки экспериментальных кривых процесса синтеза моноалюмината лития представлены на рис. 3. Используя зависимость [3]:

$$\ln\frac{\tau(T_1,\alpha_i)}{\tau(T_2,\alpha_i)} = \ln\frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

или

$$\Delta\ln\tau(\alpha_i) = \left(\frac{E}{R}\right)\Delta\left(\frac{1}{T}\right), \qquad (6)$$

где τ — время достижения одинаковой степени превращения; $K(T)$ — константа скорости реакции при заданной температуре; R — универсальная газовая постоянная; E — кажущаяся энергия активации, можно оценить кажущуюся энергию активации процесса синтеза моноалюмината лития.

Уравнение (6) — уравнение прямой в координатах lnτ—1/T, тангенс угла наклона которой равен E/R (рис. 4). Результаты расчетов представлены в таблице. Кажущаяся энергия активации, определенная из уравнения (6), для процесса твердофазного синтеза моноалюмината лития из репульпационной смеси оказалась равной E = 76.2 кДж/моль, что указывает на прохождение реакции синтеза $LiAlO_2$ в диффузионной области.

Список литературы

1. *Будников П. П., Гинстлинг А. М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., 1965. 474 с.
2. *Драйпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессивный анализ. М.: Наука, 1970. 278 с.
3. *Заликман А. Н., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1983. 424 с.

4. *Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В. и др.* Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 200 с.
5. *Остроушко Ю. И., Кузнецов М. А., Самойлов В. А.* // Атомная техника за рубежом. 1984. № 6. С. 16—18.
6. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Московский институт
стали и сплавов

В. А. Муханов

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ НИЗКИХ Р,Т-ПАРАМЕТРАХ

В работе Соложенко [1] отмечено, что кубическая модификация нитрида бора (КНБ) является термодинамически устойчивой при давлении 0.1 МПа вплоть до 1330°С.

В нашей совместной работе [2, 3] показана возможность получения мелких (~ 15—20 мкм) кристаллов КНБ при обычном давлении и температуре 900°С в атмосфере азота из расплава борнитрида лития Li_3BN_2 на гранях [111] затравочного кристалла алмаза. Реакция проводилась в графитовом тигле. Затравочные кристаллы алмаза в исходном состоянии располагались на границе слоев гексагонального нитрида бора (ГНБ) и нитрида лития.

В дальнейшем автором было установлено, что диапазон выкристаллизовывания кристаллов КНБ ограничен температурой 885—910°С. Нижний предел обусловлен, по-видимому, значительной вязкостью расплава Li_3BN_2—BN, а верхний является температурной границей термодинамической стабильности КНБ.

Следует отметить, что после реакции каждый кристалл алмаза оказывался как бы в скорлупе из борнитрида лития и продуктов его разложения. На поверхности октаэдрических [111] граней алмаза наблюдались отдельные тетраэдрические кристаллы КНБ.

По-видимому, непосредственная перекристаллизация гексагонального нитрида бора в кубический практически не происходит, а наращивание КНБ идет только за счет выделения первоначально растворенного в Li_3BN_2 нитрида бора (не более 2 вес. %) и разложения Li_3BN_2 при высокой температуре под действием углерода:

$$Li_3BN_2 + 3C = Li_2C_2 + LiCN + BN.$$

При этом небольшая часть высвободившегося нитрида бора выкристаллизовывается в киде КНБ. Это и явилось причиной образования только мелких кристаллов.

Полученные результаты подтолкнули к мысли о возможном снижении температуры получения КНБ при мягком разложении борнитрида лития Li_3BN_2.

Использовали Li_3BN_2 с небольшим (~5%) недостатком по BN, чтобы избежать примеси ГНБ. Затравочный кристалл алмаза впрессовывали в таблетку Li_3BN_2 диаметром 4 мм и высотой 2 мм. 10 таких таблеток с затравочными кристаллами алмаза разме-

ром 500/400 мкм кубооктаэдрического габитуса помещали в графитовый тигель и засыпали сверху стехиометрическим количеством порошка однохлористой меди. Затем тигель помещали в муфельную печь в атмосфере азота при 700°С на 1 час, при этом произошла реакция:

$$Li_3BN_2 + 3CuCl = 3LiCl + Cu_3N + BN,$$

и часть BN выкристаллизовывалась в виде кристаллов КНБ тетраэдрического габитуса (с притупленными ребрами и вершинами) размером 30—60 мкм. При более низких температурах в этой системе получить КНБ пока не удалось.

Можно предположить, что химическое разложение борнитрида лития с помощью аммиака (под давлением 20.0—50.0 МПа) может сместить температуру наращивания КНБ на алмазную затравку до 350—400°С. Вместо аммиака можно использовать и чрезвычайно ядовитый гидразин N_2H_4:

$$Li_3BN_2 + 2NH_3 = 3LiNH_2 + BN,$$

$$Li_3BN_2 + 2N_2H_4 = 2LiN_2H_3 + LiNH_2 + BN.$$

Разложением борнитрида лития в присутствии затравочных кристаллов алмаза или КНБ, по-видимому, удастся преодолеть трудности зародышеобразования кубической фазы и кинетические затруднения, связанные с перекристаллизацией ГНБ в КНБ, нижние параметры которой достигнуты в гидразине при 1.8 ГПа и 600—700°С [4]. Может иметь практическое применение наращивание кубической фазы на затравочные кристаллы алмаза или КНБ при 840—900°С из системы Li_3BN_2—BN.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения кристаллов КНБ при обычном давлении и предложен возможный путь его промышленного получения при низких давлениях и температурах.

Список литературы

1. *Соложенко В. Л.* О фазовой диаграмме нитрида бора // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. №1. С. 147—149.
2. *Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В.* Взаимодействие аммиака и азота с бором и его соединениями в условиях высоких давлений и температур // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. №3, С. 630—633.
3. *Муханов В. А., Соложенко В. Л.* Аммонийтермальное получение кубического нитрида бора // Разведка и охрана недр. 1996. №1. С. 18—19.
4. *Montigaud H., Demazeau G., Tanguy B., Solozhenko V.* A New Solvothermal Process for the c-BN Synthesys // Abstract Book of 7th European Conf. on Diamond, Diamond-Like and Related Materials. France, Tours, 1996. P. 8.098.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

А. Л. Талис

ОБОБЩЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

В 1962 г. Дж. Бернал предложил для описания плотнейших упаковок шаров "рассматривать их координацию не вокруг некоторой точки–шара из системы, но координацию вокруг некоторой промежуточной точки, в частности точки, которую мы произвольно вставляем в нашу систему и расстояние которой до некоторых основных точек ... оказывается короче того минимального расстояния, которому подчинен весь агрегат (точек)" [4]. Математической базой для подобного описания фактически являлся метод пустого шара (шара Делоне [13]), а адекватное описание структуры, собранной из таких полиэдров (полиэдров "пустоты" [4, 5]), оказалось возможным лишь в рамках локального подхода [15, 16, 30]. Тетраэдричность же подобных шаровых упаковок наиболее адекватно отображается лишь в рамках теории регулярных политопов — полиэдров в четырехмерном евклидовом пространстве E^4 [27]. Алмазоподобные (тетракоординированные) структуры возникают в результате декорирования тетраэдрических структур, поэтому принципиальное значение для возможности их адекватного описания имело открытие в 1930 г. Г. С. М. Коксетером политопа {240} [28], который является наиболее высокосимметричной прафазой для алмазоподобных структур. Чисто геометрическое описание политопа {240} было "переведено" на язык кристаллографии и применено для описания аморфного Si лишь в 1980–х годах [31—35, 38, 40]. Независимо от этих работ с 1985 г. Н. А. Бульенков начал развивать новый — "модульный" подход, в рамках которого им были получены фундаментальные результаты, позволившие адекватно описать иерархическую организацию биосистем, строение фракталов, квазикристаллов и других некристаллических структур. "Кристаллографическая часть" полученных в [6—9] результатов, относящихся к тетракоординированным структурам, и явилась отправной точкой для создания предлагаемой теории.

Эта теория строилась как единая симметрийная теория алмазоподобных структур, под которыми мы понимаем кристаллические и некристаллические тетракоординированные твердые тела: "идеальные" кристаллы, кристаллы с дефектами, квазикристаллы, аморфные тетракоординированные структуры [26, 37] и т. п. По нашему мнению, она должна основываться на локальном, политопном и модульном подходах и представлять собой обобщение классической кристаллографии.

Как твердым телам с ближним порядком алмазоподобным структурам, безусловно, соответствуют определенные конструкции "абстрактно"–математического аппарата, подобного [18], но выделение именно необходимых конструкций и их конкретизация "до структуры" все равно потребует создания (возможно, в иной форме) предлагаемой теории.

1. Модули кристаллических структур

Общая схема строения большинства неорганических веществ сводится к заселению пустот плотнейших упаковок и производных от них структур, т. е. к сборке сравнительно небольших кластеров — координационных полиэдров. Такой подход предполагает описание кристалла в рамках локального подхода, однако локальная теорема [15] позволяет выделять в качестве стабильного множества, однозначно определяюще-

го правильную систему точек, лишь кластер с точкой в центре. Таким образом, возникает необходимость определения минимального подмножества (или минимальных подмножеств), которое однозначно определяло бы данную правильную систему точек, но имело бы пустой центр. Решению этой задачи (в форме, необходимой для адекватного описания алмазоподобных структур) и будет посвящен данный параграф.

Пусть $S = \Phi r_1 = \{r_i = \phi_i r_1 | \phi_i \in \Phi\}$ правильная система точек федоровской группы Ф, по определению являющаяся (r, R)–системой (r, R — некоторые вещественные положительные числа): расстояние между двумя любыми ее точками не меньше r, внутри или на границе шара радиуса R, где бы ни взять в пространстве его центр, имеется хоть одна точка S. Множества точек S, находящихся в шарах радиусов ρ_1 и $\rho_1 + 2R$ с центром в r_1, называются предстабильным p_1 и стабильным P_1 множествами r_1 в S при совпадении их точечных групп $H(p_1) = H(P_1) = H_1$, ρ_1 определяется этим равенством и ограничено сверху в зависимости от r, R и размерности пространства n. В силу локальной теоремы [15, 16] все стабильные множества конгруэнтны в S, и S однозначно определяется P_1:

$$p_1 \subset P_1 \supset p_2 = \phi_2 p_2 \subset P_2 = \phi_2 P_1 \supset p_i \ldots \subset S \leftrightarrow \Phi p_1 \leftrightarrow \Phi P_1 = \{P_i = \phi_i P_1 \mid \phi_i \in \Phi\}, \quad (1)$$

где $H_1 r_1 = r_1$, $H_1 p_1 = p_1$, $H_1 P_1 = P_1$, H_1 — точечная подгруппа Ф. Проиллюстрируем вышеизложенное примером. Для алмаза $S = Fd3mr_1$, p_1 — первая координационная сфера (центрированный тетраэдр), P_1 — вторая координационная сфера (кубоктаэдр), $H_1 = \bar{4}3m(r_1) \subset Fd3m$, P_1 содержит "центральный тетраэдр" и четыре "боковых" (рис. 1, *а*) и однозначно определяет всю бесконечную систему $Fd3mr_1$.

Действительно, совмещение "центрального" тетраэдра p_1 с "боковым" p_2 определяет движение ϕ_2, которое позволяет нам определить стабильное множество $P_2 = \phi_2 P_1$. В P_2 уже будет содержаться предстабильное множество p_i, не принадлежащее P_1. Это позволяет нам определить движение ϕ_i, $\phi_i p_1 = p_i$, которое, в свою очередь, позволяет определить $P_i = \phi_i P_1$ и т. д. и т. п. до тех пор, пока мы не "восстановим" по семнадцатиатомному кластеру P_1 всю структуру алмаза. Для гексагонального алмаза — лонсдейлита ($S = P^{6_3}/_{mmc} r_1$) условие $H(p_1) = H(P_1)$ начинает выполняться лишь со второй координационной сферы (центрированный тетраэдр + архимедов кубоктаэдр), поэтому она (в отличие от алмаза) является предстабильным множеством и не определяет однозначно лонсдейлит.

Шар, содержащий точки (r, R)–системы только на своей поверхности называется шаром Делоне, а выпуклые оболочки точек, лежащих на его поверхности — многогранником Делоне. Барицентрическим разбиением он может быть разбит на трехмерные симплексы–тетраэдры, каждый из которых строится следующим образом: первая вершина — вершина многогранника, вторая — середина ребра, исходящего из этой вершины, третья — центр тяжести прилегающей к этому ребру грани, четвертая — центр тяжести самого многогранника [13]. Пусть v_{1ml} не принадлежащая S вершина барицентрического разбиения (т. е. либо середина ребра, либо центр грани, либо центр тяжести многогранника Делоне), а p_{1ml} — m–ное ребро, грань или сам полиэдр Делоне D_{1l}. Разбиение Делоне однозначно определяется (r, R)–системой [13], следовательно, точки S принадлежат объединению орбиты n–мерных (n = 1, 2, 3) полиэдров p_{1ml}.

$$S = \Phi r_1 \subset \bigcup_{l=1}^{L} \Phi D_{1l} = \bigcup_{l=1}^{L} \Phi \bigcup_{m=1}^{M} p_{1ml} \,. \quad (2)$$

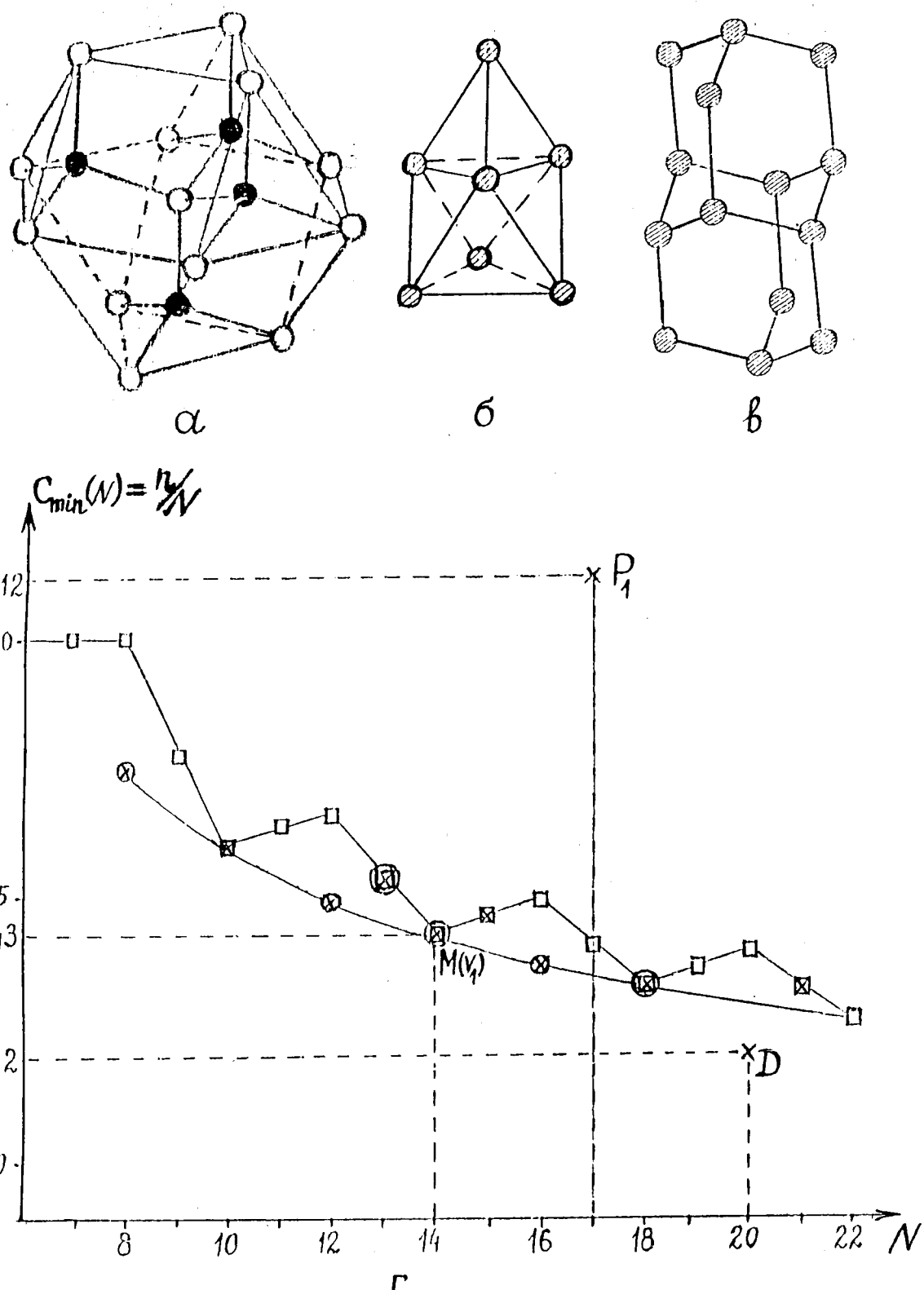


Рис. 1. Стабильные множества и модули.

а — стабильное множество P_1 алмаза, состоящее из центрированного тетраэдра — первой координационной сферы; и кубооктаэдра — второй координационной сферы; *б* — одношапочный октаэдр — предстабильный модуль ГЦК-решетки; *в* — стабильный модуль $M(v_1)$ алмаза — объединение двух одношапочных октаэдров центром инверсии; *г* — зависимость отношения числа n свободных связей к числу N атомов в кластере от N. □ — алмаз, ○ — лонсдейлит, x — политоп {240}, D — додекаэдр.

Пусть $K_1(p_{1m/})$ — первая корона $p_{1m/}$, т. е. множество всех полиэдров p, имеющих с $p_{1m/}$ хотя бы одну общую точку. Полиэдры $p_{1m/}$ и $p_{im/} = \varphi_i\, p_{1m/}$, $\varphi_i \in \Phi$ назовем смежными, если в разбиении Дирихле орбиты $\Phi v_{1m/}$ центры $v_{1m/}$ и $v_{im/}$ являются центрами смежных по грани многогранников Дирихле. Множество всех $p_{im/}$, смежных с $p_{1m/}$ обозначим $Z(p_{1m/})$.

Если для любого $p_{1m/}$

$$Z(p_{1m/}) \subset K_1(p_{1m/}), \tag{3}$$

то локальная теорема может быть переформулирована [21]. Пусть $G(p_{1q})$ — точечная подгруппа Ф, отображающая на себя $p_{1m/} = p_{1q}$ и его центр v_{1q}, а $G(K_1(p_{1q}))$ — ее подгруппа, отображающая на себя $K_1(p_{1q})$. По определению $K_1(p_{1q})$:

$$k_1(p_{1q}) = \bigcup_{j=1}^{s} \varphi_j\, p_{1q} \subseteq K_1(p_{1q}), \qquad G(k_1(p_{1q})) = G(K_1(p_{1q})), \tag{4}$$

где φ_j — движение, $k_1(p_{1q})$ — минимальное подмножество конгруэнтных p_{1q} полиэдров, центры которых наиболее близки к v_{1q}. Если $G(k_1(p_{1q})) = G(p_{1q})$, то p_{1q} и $k_1(p_{1q})$ мы назовем предстабильным и стабильным модулями; $k_1(p_{1q})$ однозначно определяет S, но выбор самого p_{1q} неоднозначен (действительно, в группе Ф существует лишь единственный стабилизатор H_1 точки r_1 и $Q \le ML$ стабилизаторов $G(p_{1q})$ n–мерных полиэдров p_{1q}). Если $G(k_1(p_{1q})) < G(p_{1q})$, то строим $K_1(k_1(p_{1q}))$, определяем $k_1(k_1(p_{1q}))$ и сравниваем группы $G(k_1(p_{1q}))$ и $G(k_1(k_1(p_{1q})))$ и т. д. и т. п. По тем же причинам, что и в [15], через конечное число шагов условия (4) будут выполняться и соответствующие множества типа $k_1(p_{1q})$ и $k_1(k_1(p_{1q}))$ будут предстабильными и стабильными модулями. Проиллюстрируем вышеизложенное на ("базовых" для дальнейшего изложения) примерах кубической и гексагональной плотнейших упаковок КПУ или ГЦК–решетки и ГПУ.

Для ГЦК и ГПУ соотношения (2) конкретизируются в следующей форме:

$$Fm3mr_1 \subset \bigcup_{l=1}^{2} Fm3mD_{1l} = Fm3m\left(\bigcup_{m=1}^{2} G(v_{1m})\,\hat{p}_1\right), \tag{2'}$$

где D_{11} и D_{12} — стартовые тетраэдр и октаэдр, $G(v_{11})$ и $G(v_{12})$ — их точечные группы, $\hat{p}_1$ — их общая треугольная грань. Для ГЦК: $G(v_{11}) = \bar{4}3m(v_{11})$ и $G(v_{12}) = m3m(v_{12})$ являются подгруппами группы Ф=Fm3m, поэтому эта группа транзитивна на множестве всех треугольников в (2′), и, следовательно, условие (3) для нее выполняется.

Первая корона $K_1(\hat{p}_1)$ треугольника $\hat{p}_1$ представляет собой объединение всех треугольников, имеющих хотя бы одну общую вершину с $\hat{p}_1$ и обладает группой $G(K_1(\hat{p}_1)) = 3m$. Ее подмножеством $k_1(\hat{p}_1)$ является одношапочный октаэдр — октаэдр с тетраэдром, стоящим на его грани (рис. 1, *б*). По классификации [1, 17] он обозначается $M_1 + 2M_2$, M_1 — тетраэдр, M_2 — полуоктаэдр. Группа $G(\hat{p}_1) = \bar{6}2m > G(k_1(\hat{p}_1)) = 3m$, поэтому $M_1 + 2M_2$ является предстабильным, а не стабильным модулем ГЦК, и мы будем обозначать его $m_{гцк}$. Действительно, $M_1 + 2M_2$ содержится во всех плотнейших шаровых упаковках [13, с. 126], следовательно, он не может однозначно определять ГЦК. Стабильный же модуль ГЦК представляет собой (обладающее симметрией 3m) объединение трех $m_{гцк}$ вокруг центрального:

$$M_{гцк} = 3m(m_{гцк} \cup \phi_2 m_{гцк}),\ 3m \not\ni \phi_2 \in Fm3m,$$

которое возникает при установке трех тетраэдров на грани октаэдра и трех октаэдров на грани тетраэдра в $m_{гцк}$. $M_{гцк}$ однозначно определяет ГЦК, которая может быть восстановлена по аналогии с (1):

$$m_{гцк} \in M_{гцк} \ni \phi_2 m_{гцк} \in \phi_2 M_{гцк} \ni \phi_i m_{гцк} \in \phi_i M_{гцк} \ldots, \qquad \phi_i \in \Phi. \tag{5}$$

Итак, 16 вершин $M_{гцк}$, т. е. 16 точек ГЦК представляют собой минимальное подмножество, которое ее однозначно определяет. По алгоритму [15] стабильной звездой для ГЦК является кластер из 19 точек: центральная точка r_1, кубоктаэдр первой координационной сферы и октаэдр — второй. Таким образом, "пожертвовав" однозначностью и выбрав центр стабильного кластера не в точке r_1, а в "пустом" центре треугольника, мы определяем стабильный кластер меньшим числом точек.

Для ГПУ $G(v_{11}) = \bar{4}3m(v_{11})$ и $G(v_{12}) = m3m(v_{12})$ не являются подгруппами $\Phi = P^{6_3}/_{mmc}$, которая, следовательно, не будет транзитивной на множестве всех треугольников в (2′). Это означает, что условие (3) не выполняется, и для определения модуля ГПУ требуется переформулировка (пока неизвестного нам) обобщения локальной теоремы на случай $n > 1$ правильных систем точек.

Рассмотрев с "модульной" точки зрения ГЦК и ГПУ, перейдем к модульному описанию структуры алмаза. Для алмаза $\hat{p}_1 = D_{11}$ — тригональная антипризма, вершины которой образуют гексацикл — кресло. Группа симметрии $G(\hat{p}_1) = \bar{3}m(v_1)$ — является подгруппой $\Phi = Fd3m$, поэтому условие (3) для алмаза выполняется и мы можем применить переформулированную теорему [15]. Множество $k_1(\hat{p}_1)$, впервые введенное Н. А. Бульенковым [6], представляет собой объединение 6 кресел вокруг центрального (рис. 1. *в*), $G(k_1(\hat{p}_1)) = G(\hat{p}_1) = \bar{3}m(v_1)$, поэтому кресло является предстабильным модулем алмаза m_A, а $k_1(\hat{p}_1) = M_A$ — стабильным; $M_A = \bar{3}m(v_1)(m_A \cup \phi_2 m_A)$ и однозначно определяет $Fd3mr_1$ по алгоритму (5). M_A представляет собой объединение 14 точек структуры алмаза вокруг центра v_1 кресла (шара Делоне); это на 3 точки меньше, чем в стабильном множестве алмаза P_1 с центром в r_1 (рис. 1, *а, в*).

Структуру "гексагонального" алмаза — лонсдейлита можно рассматривать как слои кресел, разделенные гексациклом типа "ванна". В этой структуре также можно выделить орбиту кресел $P^{6_3}/_{mmc}\hat{p}_1$, в которой смежными с $\hat{p}_1$ будут и 6 кресел того же слоя, и по креслу из двух соседних слоев. Однако (в отличие от алмаза) первой короне $K_1(\hat{p}_1)$ принадлежат лишь кресла одного с $\hat{p}_1$ слоя. Таким образом, условие (3) не выполняется; и для лонсдейлита, представляющего собой объединение двух орбит (кресел и ванн) группы $P^{6_3}/_{mmc}$, также требуется переформулировка обобщения локальной теоремы на случай $n > 1$ правильных систем точек.

Итак, при транзитивности группы Φ на барицентрическом разбиении разбиения Делоне ее орбиты точек Φr_1, возможно определение ее стабильного модуля $M(v_1)$, аналогичное определению ее стабильного множества P_1 с центром r_1. В этом случае стабильный модуль $M(v_1)$ — это минимальное подмножество Φr_1 с центром в вершине v_1 (данного барицентрического разбиения), которое однозначно определяет Φr_1.

Модульное описание более адекватно при трактовке структуры как объединения пустот между атомами (координационных полиэдров), т. к. если орбита ΦP_1 определяет лишь Φr_1, то орбита $\Phi(M(v_1))$ определяет и Φr_1, и Φv_1. Орбита модулей стержневой (малой федоровской) группы может представлять собой канал в структуре Φr_1. Например, в структуре алмаза <110> — канал представляет собой орбиту

$pnmmM(v_1) = \{M(v_i) = \phi_i M(v_1) \mid \phi_i \in pnmm\}$
стержневой подгруппы $pnmm = \{(a+b)/2 \mid 1\}\{(a+b)/4 \mid m\}\{0 \mid m\}\{0 \mid m\}$.

Помимо "чисто геометрических" причин введения модуля существуют и "кристаллохимические". Действительно, если в качестве показателя "энергетической выгодности" кластера из N атомов принять минимальность величины $c = n/N$, где n — число связей атомов вне кластера (число свободных связей), то "сопоставление по c" (пред)стабильных множеств и модулей может оказаться в пользу последних. Например, для алмаза кресло m_A представляет собой замкнутый цикл в отличие от центрированного тетраэдра p_1, поэтому $c(m_A) = c(6) = 12/6 = 2$, а $c(p_1) = c(5) = 12/5 = 2.4$; соответственно, $c(M_A) = c(14) = 20/14 \approx 1.43$, а $c(P_1) = c(17) = 36/17 \approx 2.12$. Таким образом, модуль алмаза M_A как максимально замкнутый цикл замкнутых циклов энергетически выгоднее, чем вторая координационная сфера алмаза P_1 — центрированный тетраэдр из центрированных тетраэдров.

Если из кластеров структуры, содержащих по N атомов, всегда выбирать кластер, для которого c имеет минимальное значение, то можно построить зависимость $c_{min}(N)$. В алмазе для кресла $n = 2N$, следовательно, при добавлении к M_A одного атома число свободных связей возрастает на 3, и

$$c(M_A + 1) - c(M_A) = \frac{n+3}{N+1} - \frac{n}{N} = \frac{3N-n}{(N+1)N} = \frac{1}{N+1} \geq 0 .$$

Это означает, что что на графике $c_{min}(N)$, представляющем собой нисходящую "пилообразную" кривую (рис. 1, *г*), модулю M_A соответствует локальный минимум.

Принципиальным для дальнейшего изложения является адекватность модульного подхода трактовке алмаза как декорирования ГЦК–решетки, конгруэнтной ей ГЦК–решеткой:

$$Fd3mr_1 = Fm3mr_1 \cup \phi_2 Fm3mr_1, \qquad (6)$$

где $\phi_2 = \{(a+b+c)/4 \mid \bar{1}\} \in Fd3m$ (центр инверсии с координатами 1/8 1/8 1/8).

Очевидно, что декорирование повышает "степень стабильности" на 1. Действительно, декорирование предпредстабильного модуля ГЦК (правильного треугольника $\hat{p}_1$) конгруэнтным ему приводит к образованию кресла m_A — предстабильного модуля алмаза; декорирование же предстабильного модуля ГЦК (одношапочного октаэдра $k_1(\hat{p}_1)$) конгруэнтным ему приводит к образованию модуля алмаза M_A (рис. 1, *б, в*):

$$m_A = \hat{p}_1 \cup \phi_2 \hat{p}_1, \qquad M_A = k_1(\hat{p}_1) \cup \phi_2 k_1(\hat{p}_1) \qquad (6')$$

Стабильное множество алмаза P_1, состоящее из 17 точек, в виде (6′) представить невозможно. Это еще раз подтверждает большую адекватность модульного описания алмаза по сравнению с локальным подходом.

Различные аспекты введения модуля алмаза подробно рассмотрены в [6—12], энергетическую "выгодность" M_A подтверждает существование молекулярного кристалла диадамантана $C_{14}H_{20}$ [2].

2. Тетраэдрические модули

В [4, 5] были рассмотрены возможные ансамбли из жестких шаров и показано, что случайная упаковка жестких шаров с равными расстояниями между ними (модель идеальной жидкости) содержит только 5 полиэдров пустоты: тетраэдр, октаэдр и три

полиэдра Бернала (табл. 1). Как объединение шаров полиэдр пустоты должен обладать пустотой в центре меньше объема шара и равенством (по крайней мере приближенным) длин ребер. Мы будем характеризовать эти полиэдры в символах Шлефли, Залгаллера и Шлефли для плоских сеток, т. к. лишь это обеспечит необходимую информацию о полиэдре. Итак, тетраэдр — {3,3}, M_1, $[3^4]$; первая цифра в {3,3} обозначает тип грани (треугольник), а вторая — число граней (три), сходящихся в каждой вершине; M_1 — символ Залгаллера (92 многогранника Залгаллера имеют грани только в виде правильных многоугольников с ребрами равной длины, но разными многогранными углами [17]), степень 4 означает число вершин, в каждой из которых сходится одинаковое (3) число ребер. Октаэдр: {3,4}, $2M_2$, $[4^6]$. Полиэдры Бернала, содержащие 8, 9 и 10 атомов, мы будем обозначать Z8, Z9 и Z10. Итак, Z8 — M_{25}, $[4^4,5^4]$, Z9 — $\Pi_3 + 3M_2$, $[4^3,5^6]$, Z10 — $M_2 + A_4 + M_2$, $[4^2,5^8]$.

Двугранный угол правильного тетраэдра — 70.5° не составляет целой части 360°, поэтому разбиение E^3 на {3,3} невозможно. Если подвергнуть {3.3} аффинной деформации, так, чтобы длина ребра из одной тройки ребер относилась к длине ребра из другой тройки ребер как 0.951, то 20 таких тетраэдров M_1' с общей вершиной могут быть face–to–face объединены в икосаэдр: Z12, {3,5}, $[5^{12}]$. Икосаэдр можно рассматривать и как объединение 12 пентагональных бипирамид $2M_3'$, $[4^5;5^2]$, каждая из которых — объединение 5 тетраэдров M_1' вокруг общего ребра (табл. 1).

Преобразование, при котором вдоль оси симметрии полиэдра делается разрез, а затем вставляется или выбрасывается клин, с последующей деформацией полиэдра, называется дисклинацией. Величина дисклинации определяется осью, вдоль которой делается разрез, а знак "+" или "–" — удалением или добавкой клина. Например, если вдоль оси C_5 в $2M_3$ делается разрез, затем "удаляется" один из тетраэдров, а оставшиеся деформируются так, чтобы образовался октаэдр {3,4}, то это $+2\pi/5$ дисклинация. Если же после разреза тетраэдр "вставляется", и все тетраэдры деформируются так, что образуется гексагональная бипирамида ГБП:$[4^6;6^2]$, то это $-2\pi/5$ дисклинация.

Традиционно возникновение полиэдров Бернала трактуют как результат применения $+2\pi/5$ (полу)дисклинаций к Z12: Z8 — четыре (полу)дисклинации образуют тетраэдр; Z9 — три (полу)дисклинации образуют правильный треугольник; Z10 — дисклинация вдоль оси C_5 икосаэдра.

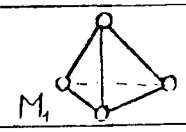
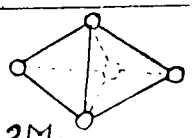
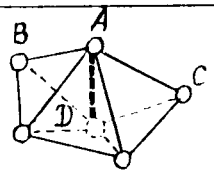
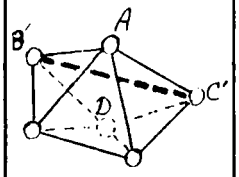
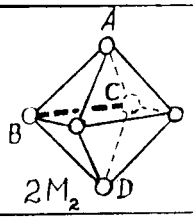
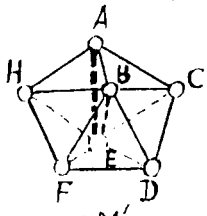
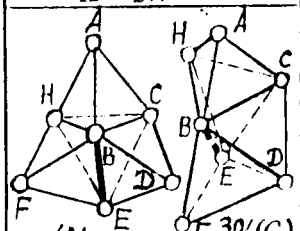
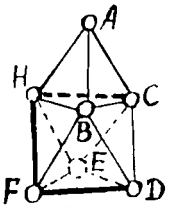
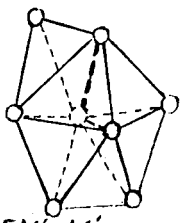
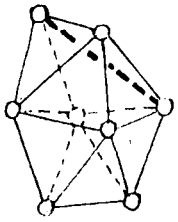
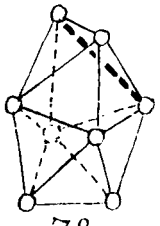
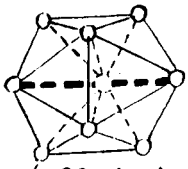
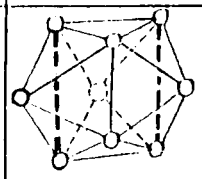
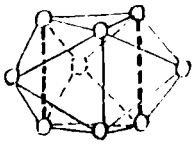
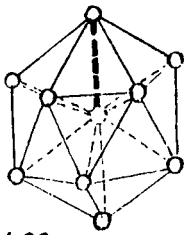
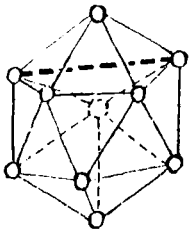
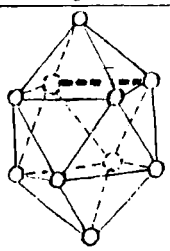
Итак, все "полиэдры пустоты" тетраэдрических структур могут быть получены из икосаэдра или его частей посредством $+2\pi/5$ (полу)дисклинаций (и аффинных преобразований):

$$\begin{array}{ccccc} M_1' & \in & 2M_3' & \in & Z12 = \{3,5\} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ & & +dc & & +dc \\ & & \downarrow & & \swarrow \quad \searrow \\ \{3,3\} & & \{3,4\} & & Z8,\ Z9,\ Z10 \end{array} \qquad (7)$$

Разбиение E^3 на икосаэдры {3,5} невозможно, (так же, как и на {3,3}), поэтому, хотя соотношение (7) и позволяет "свести" все полиэдры пустоты к икосаэдру, но дальнейшее их face–to–face объединение в E^3 невозможно. Однако оно возможно в политопе {3,3,5}, вокруг каждого ребра которого сходится 5 правильных тетраэдров (образуя $2M_3$), а у каждой из 120 вершин (расположенных на трехмерной сфере S^3) — 20 тетраэдров (образуя икосаэдр). Погруженная в E^4 сфера S^3 является трехмерным, положительно искривленным пространством, имеющим с E^3 лишь одну общую точку — подобно погруженной в E^3 сфере S^2, касающейся плоскости E^2 (рис. 2, *а*).

Таблица 1

Модули тетраэдрических структур

Выпуклые объединения тетраэдров	Невыпуклые объединения тетраэдров	Выпуклые неравногранные полиэдры	Выпуклые полиэдры пустоты
			
			
	 30/11 (C_{2v})		 2M2
 5M'1	 4M1 30/11 (C_2)		 2M2+M1
	 5M'1+M'1		 Z8
	 5M'1+30/11 (C_{2v})		 Z9
	 5M'1+30/11 (C_2)+M'1		 Z10

При прохождении сферы S^2 через плоскость E^2 мы получим в E^2 систему концентрических окружностей, из которых наиболее удаленная от центра представляет собой диаметр сферы, а каждая из остальных представляет собой отображение двух окружностей сферы, находящихся на одинаковом расстоянии от экватора. Если на сфере S^2 расположены вершины полиэдра, то они отобразятся в точки на этих окружностях. При прохождении сферы S^3 через гиперплоскость E^3 мы получим в E^3 систему концентрических сфер, на которые отображаются вершины политопа {3,3,5}. В силу совпадения сфер, симметрично расположенных по разные стороны от экваториальной, в E^3 будут отображены лишь 75 вершин {3,3,5}, расположенных: в центре (1), вершинах икосаэдра (12), додекаэдра (20), икосаэдра (12) и икосидодекаэдра (30) (рис. 2, *а*). Кластер, являющийся объединением этих полиэдров, представляет собой объединение (20) + (20 + 30) + (60) + (20 + 60 + 60) = 270 искаженных тетраэдров {3,3}′ или объединение 20 (искаженных) икосаэдров, стоящих на гранях "центрального" икосаэдра {3,5}:

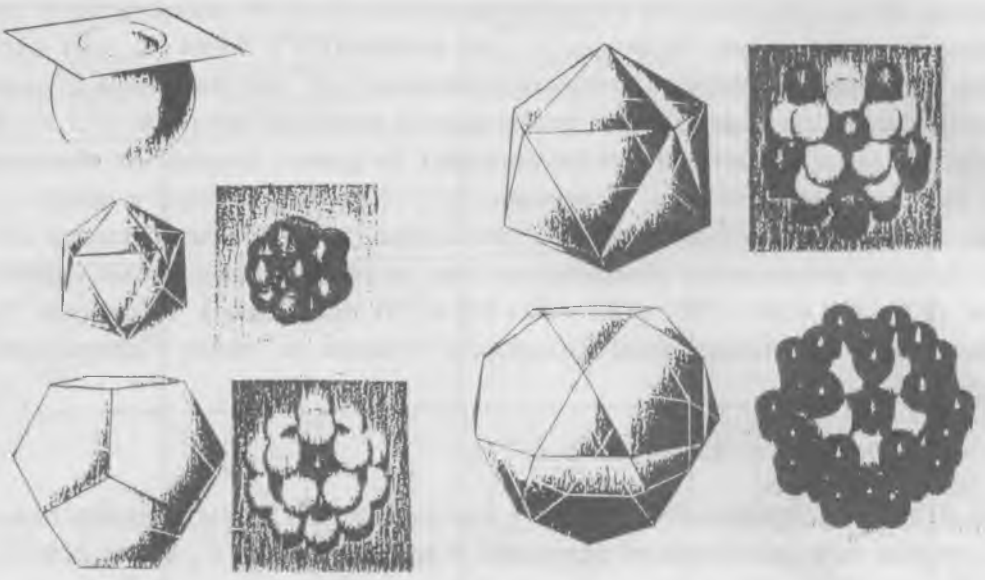
$$\{3,3,5\} \longrightarrow E^3 = \{3,5\} \bigcup \text{m5m Z12}' \,, \qquad (8)$$

где Z12′ — искаженный икосаэдр, у которого центр и три вершины лежат на осях C_3 группы m5m центрального икосаэдра, 6 вершин на осях C_5 и 3 на осях C_2.

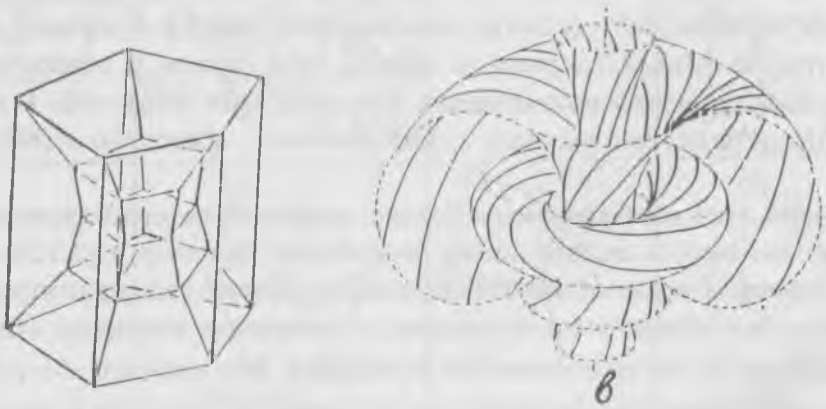
Кластер (8) является максимальным "симметрийно–возможным" объединением тетраэдров (которые еще можно рассматривать как деформированные {3,3}), однако экспериментально обнаружены лишь кластеры (8) без последней (икосидодекаэдрической) оболочки. Такой 45–атомный кластер представляет собой орбиту m5m Z12′ , в которой одна вершина Z12′ остается инвариантной, центр и 6 вершин расположены на осях C_5 группы m5m, а 5 вершин на осях C_3 этой группы. С точностью до деформаций, этот кластер можно рассматривать как стабильное множество $P_1\{3,3,5\}$ политопа {3,3,5}, в котором икосаэдр {3,5} является предстабильным множеством $p_1\{3,3,5\}$.

Совокупность всех многогранников Делоне, вершиной которых является точка системы Делоне, называется звездой Делоне этой точки. Икосаэдр $p_1\{3,3,5\}$, как объединение 20 тетраэдров представляет собой и звезду Делоне (своего центра), поэтому в любом face–to–face объединении тетраэдров μ_1 в пределах икосаэдра существует вершина r_1, связанная со всеми остальными вершинами. Это означает, что μ_1 можно рассматривать как симплициальное разбиение (на тетраэдры) некоего выпуклого или невыпуклого (триангулированного) полиэдра, у которого две соседние грани образуют "ромб", короткой диагональю которого является ребро *l*. Теорема Эйлера справедлива и для невыпуклых трехмерных полиэдров [3], поэтому при замене *l* длинной диагональю "ромба" L число вершин и ребер, а, значит, и граней не изменится; таким образом, замена *l* на L сохраняет Эйлерову характеристику (число граней, вершин и ребер). После замены *l* на L для восстановления равенства граней в μ_1 его необходимо подвергнуть деформации, которая переведет его в правильногранный триангулированный полиэдр μ_1' .

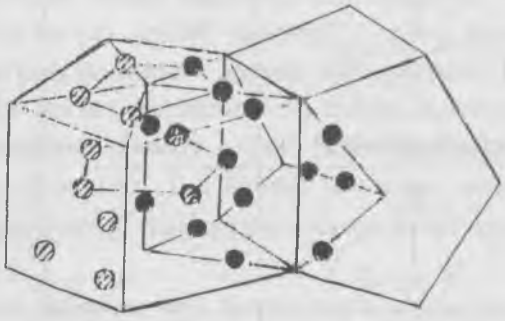
Невыпуклый многогранник может быть превращен в выпуклый при помощи некоторого топологически несущественного изменения [23], следовательно, μ_1 это face–to–face объединение тетраэдров в пределах икосаэдра, представляющее собой либо выпуклый правильногранный триангулированный полиэдр, либо его невыпуклый аналог.



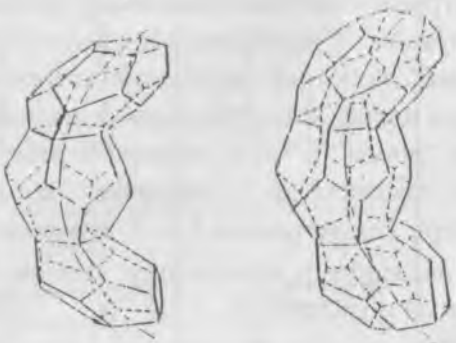
а



в



б



г

В силу определения {3,3,5}, для любой точки $r_i \in \mu_1$, $r_i = w_i r_1$, где w_i отображение в E^3 преобразования из группы симметрии {3,3,5}; поэтому мы можем определить face–to–face разбиение (максимального в E^3) тетраэдрического кластера $P_1\{3,3,5\}$ на объединения тетраэдров μ:

$$P_1\{3,3,5\} = m5m(w_2\{3,5\}) = m5m(w_2(m5m\mu_1)), \tag{9}$$

где m5m — точечная группа икосаэдра {3,5} с центром в начале координат, w_2 (если пренебречь деформациями) разворачивает исходный {3,5} на $2\pi/10$ вокруг оси C_5 и транслирует повернутый {3,5} вдоль этой оси до совмещения его центра с вершиной {3,5}.

В [4] были определены конфигурации наиболее вероятного расположения (жестких) сфер, если число последних достаточно мало. Среди этих конфигураций, названных псевдоячейками, приведены и объединения тетраэдров типа μ_i, и объединения $\bigcup_{i=1}^{l} \mu_i$, которые принадлежат $P_1\{3,3,5\}$, но уже не принадлежат икосаэдру. Согласно [4], процесс, с помощью которого псевдоячейки могут быть образованы, охватывает лишь небольшое число расположений, включающих плотные контакты, и не может быть продолжен далее.

Рассмотрим объединения тетраэдров μ, которые необходимы для дальнейшего развития теории. Объединение двух тетраэдров с точечной группой C_{2v} еще является выпуклым полиэдром: $2M_1$ $[3^2,4^3]$, но объединения трех и четырех уже являются невыпуклыми полиэдрами, принадлежащими плотноупакованной цепочке тетраэдров. Эта цепочка Бернала представляет собой отображение в E^3 орбиты оси 30/11 политопа {3,3,5}, а ее вершины определяются рекуррентной формулой:

$$a_n = a_{n-1} + a_{n-2} + a_{n-3} \pm \frac{2\sqrt{3}}{3} d\ (a_{n-3} - a_{n-2}) \times (a_{n-2} - a_{n-1}), \tag{10}$$

где a_n — радиус–вектор n–ной вершины спирали, d — ребро тетраэдра, знак "+" или "–" определяет правизну или левизну спирали. В E^3 эта спираль иррациональна, через 10 витков угол (по радиусу от оси спирали) между первой и 31–й вершинами составит $6^2/_3$ градуса (в S^3 эти вершины совпадают). Помимо этих μ, которые мы будем обозначать символом 30/11 с указанием в круглых скобках точечной группы симметрии: $30/11(C_{2v})$, $[3^2,4^2,5^2]$ и $30/11(C_2)$,$[3^2,4^2,5^2,6^2]$; в икосаэдре содержатся и (не принадлежащие 30/11) объединения 4, 5, 6, 8 и 10 тетраэдров (см. табл. 1):

Рис. 2. Отображения политопа {3,3,5} в E^3.

а — сечения политопа {3,3,5} гиперплоскостью E^3 — тетраэдрические упаковки шаров по вершинам: икосаэдра, додекаэдра, икосаэдра, икосидодекаэдра;

б — апроксимация политопа {3,3,5} десятью пентагональными призмами, каждой призме принадлежат 12 вершин политопа {3,3,5}: две на оси призмы, пять вокруг оси в середине призмы и по пять на верхней и нижней гранях;

в — два семейства торов, апроксимирующих S^3 в E^3; оси торов совпадают с осями 10_1 политопа {3,3,5}, оси 30/11 совпадают с окружностями Вилларсо на торах;

г — упаковка додекаэдров вдоль оси тора в тетракоординированном политопе {5,3,3} и результат введения вдоль оси тора $-2\pi/5$ дисклинации.

$4M_1$, $[3^3,5^3,6^1]$; $5M_1' = 2M_3'$, $[4^5,6^2]$; $2M_3' + M_1'$, $[3^1,4^3,5^2,6^1,7^1]$;

$2M_3' + {}^{30}/_{11}(C_{2v})$, $[4^4,5^2,6^2,8^1]$; $2M_3' + {}^{30}/_{11}(C_2) + M_1'$, $[4^3,5^3,6^3,9^1]$.

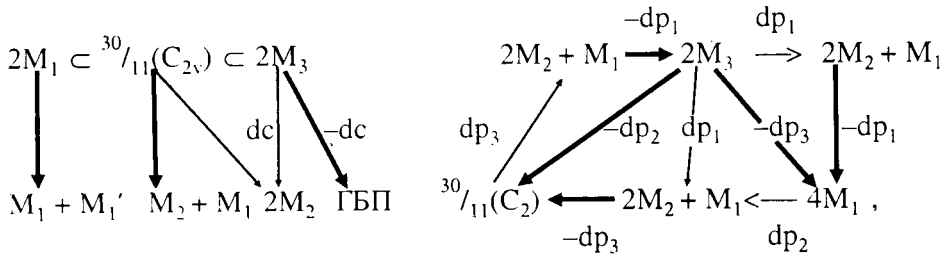
Преобразование, которое осуществляет в μ замену короткой диагонали "ромба" (из двух соседних треугольных граней) на длинную и производит деформацию, обеспечивающую равенство ребер, можно рассматривать как (полу)диспирацию, т. е. (полу)дисклинацию с трансляционной компонентой. Если преобразование (полу)дисклинации меняет число вершин полиэдра, то диспирация оставляет это число неизменным. Например, при $+2\pi/5$ дисклинации происходят: a) разрез, b) "совмещение" двух экваториальных вершин (и трех ребер) пентагональной бипирамиды, c) аффинная деформация в октаэдр (табл. 1). При $+2\pi/5$ диспирации: a), b), и c) аналогично; d) "совмещенная" вершина сдвигается на определенный вектор, образуя с тремя вершинами октаэдра правильный тетраэдр. Таким образом, в результате применения $+2\pi/5$ диспирации ($+2\pi/5$dp) мы получаем одношапочный октаэдр $2M_2 + M_1$, $[3^1,4^3,5^3]$. Он представляет собой правильногранный триангулированный полиэдр с условными ребрами — общими ребрами тетраэдра и октаэдра. Грани тетраэдра и октаэдра образуют ромбы, короткими диагоналями которых и являются условные ребра (табл. 1). $M_1 + 2M_2$ — выпуклый полиэдр, хотя определение выпуклости отличается от применяемого при выводе полиэдров Залгаллера. $M_1 + 2M_2$ можно назвать "условно—выпуклым" полиэдром. Хотя и относительно редко, но он встречается в качестве координационного полиэдра в реальных структурах, т. к. после значительной деформации он все же может быть вписан в сферу [1]. Если к $2M_3$ применить ($-2\pi/5$dp), то: a) разрез, b) движение "экваториальной" вершины, приводящее к образованию клина, в который можно вставить шестой тетраэдр, c) сдвиг этой вершины в положение, при котором она вместе с тремя вершинами $2M_3$ образует тетраэдр, d) деформация, обеспечивающая равенство ребер и приводящая к возникновению ${}^{30}/_{11}(C_2)$. Если вектор сдвига будет иным, то вместо ${}^{30}/_{11}(C_2)$ мы получим $4M_1$ (табл. 1).

Различным векторам сдвига при диспирации будут соответствовать замены коротких диагоналей–ребер, принадлежащих различным классам эквивалентности. Например, к $2M_2 + M_1$ могут быть применены лишь 3 неэквивалентных диспирации, отличающиеся вектором сдвига или выбором короткой диагонали в ромбе из двух соседних треугольных граней $2M_2 + M_1$, которую они меняют на длинную. Действительно, в силу понижения симметрии с O_h в $2M_2$ до ее подгруппы C_{3v} в $2M_2 + M_1$, эквивалентные в $2M_2$ 12 ребер становятся неэквивалентными (по отношению к M_1, "входящему" в $2M_2 + M_1$) и разбиваются на три класса: в один класс попадают три условных ребра, во второй — 6 ребер, имеющих с ними общие вершины, в третий — не имеющие с ними общих вершин (табл. 1). В $2M_2$ группа симметрии ребра C_{2v}, поэтому множество 12 ребер $2M_2$ изоморфно множеству смежных классов разложения группы O_h по ее подгруппе C_{2v}. Разбиение этого множества на три подмножества соответствует разложению O_h на двойные смежные классы [24] по C_{3v} и C_{2v}:

$$O_h = \bigcup_{i=1}^{12} g_i C_{2v} = \bigcup_{i=1}^{3} C_{3v} g_i C_{2v}, \qquad C_{3v} \cap C_{2v} = C_{1v}, \qquad g_1 = 1, \qquad (11)$$

в каждом из которых содержится $n_i = |C_{3v}| : |C_{3v} \cap g_i^{-1} C_{2v} g_i|$ смежных классов $g_i C_{2v}$. Элементы g_i, $i = 1, 2, 3$ переводят условное ребро $2M_2+M_1$ в ребро другого класса, $O_h \ni g_i \notin C_{3v}, C_{2v}$; поэтому $n_1 = 3$, $n_2 = 6$, $n_3 = 3$ и $n_1 + n_2 + n_3 = 12$.

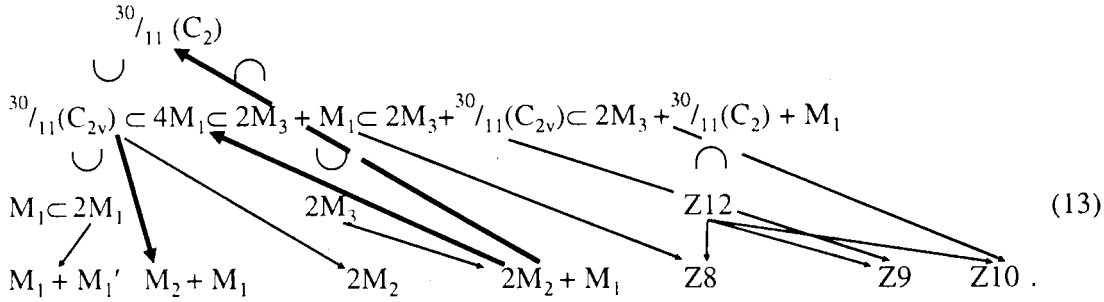
Диспирации и дисклинации можно рассматривать как изоморфное и гомоморфное отображение вершин исходного объединения μ в некий полиэдр. Поэтому для их обозначения мы будем использовать и соответствующую символику; так например, для рассмотренных выше примеров:



(12)

где ГБП — гексагональная бипирамида, обычная (зачерненная) стрелка символизирует положительную (отрицательную) диспирацию, пунктирная стрелка — дисклинацию. Изменению направления стрелки соответствует смена знака и величины диспирации (дисклинации): например, $2M_3 \rightarrow 2M_2$ — это $+2\pi/5dc$, $2M_2 \rightarrow 2M_3$ — это $-2\pi/4dc$. Тетраэдр M_1' в данном случае представляет собой $^1/_2M_2$, где M_2 — полуоктаэдр. В $M_1 + M_1'$ одно условное ребро, в $M_2 + M_1$ — два, в $2M_2 + M_1$ — три.

Как уже отмечалось, для "получения" полиэдров Бернала Z8, Z9 и Z10 икосаэдр фактически разбивается на двенадцать $2M_3'$, а затем к 4, 3 и 2 из них применяются $+2\pi/5$ полудисклинации, обеспечивающие трансформацию M_3' в M_2'. Невыпуклые объединения тетраэдров $2M_3' + M_1'$, $2M_3 + {}^{30}/_{11}(C_{2v})$, $2M_3' + {}^{30}/_{11}(C_2) + M_1'$ с 8, 9 и 10 вершинами уже содержат объединения тетраэдров ${}^{30}/_{11}(C_{2v})$, выпуклыми аналогами которых являются $2M_2$, поэтому применение к ним диспирации, определяемой (12), позволит получить их выпуклые аналоги: Z8, Z9 и Z10. Другими словами, для получения полиэдров Бернала необходимо либо из икосаэдра "выбросить" соответствующее число атомов и деформировать его до триангулированной правильногранности [4, 5]; либо взять из икосаэдра невыпуклое объединение тетраэдров с нужным числом вершин и потребовать его выпуклости и триангулированной равногранности. Представив эти соотношения в форме (12), и дополнив ими (12), мы получим полную систему объединений μ и их выпуклых аналогов:



(13)

Если отбросить Z12 и пренебречь требованием равенства ребер для M_1+M_1', $M_2 + M_1$ и ГБП, то каждый полиэдр в (12)—(13) является правильногранным и триангулированным, с центром в "пустой" вершине барицентрического разбиения. Соотношения (12)—(13) определяют в ряду этих полиэдров и $2M_2 + M_1$–предстабильный модуль ГЦК упаковки шаров. В 1—3 строках (13) расположены объединения μ тетраэдров из икосаэдра, в четвертой строке — их выпуклые или условно–выпуклые

($M_1 + M_1'$, $M_2 + M_1$, $2M_2 + M_1$) аналоги. Хотя объединение 7 тетраэдров $M_1 + 3(2M_1)$, $[3^3,4^3,6^4]$ и не содержится в икосаэдре, но оно принадлежит $P_1\{3,3,5\}$ и является правильногранным, триангулированным полиэдром с центром в "пустом" центре тетраэдра, поэтому его можно поставить в один ряд с полиэдрами из (12)—(13). Кроме ГБП, все полиэдры в (12)—(13) представляют собой либо полиэдры "пустоты" и псевдоячейки Бернала [4, 5], либо их выпуклые или невыпуклые аналоги. Все вышеизложенное позволяет нам определить модули тетраэдрических структур (или t–модули) как (почти)правильногранные, триангулированные полиэдры с центрами в пустых вершинах их барицентрического разбиения, которые являются либо полиэдрами "пустоты" и псевдоячейками Бернала, либо их (выпуклыми или невыпуклыми) аналогами. Хотя $M_1 + M_1'$, $M_1 + M_2$ и особенно ГБП не вполне удовлетворяют этому определению, но их мы также будем рассматривать как t–модули. (Почти правильным мы считаем "внутренний" треугольник из икосаэдра, у которого стороны отличаются на 0.05).

Т–модули можно условно разделить на: "идеально–кристаллические" (M_1, $2M_2$, $2M_2 + M_1$); "реально–кристаллические" (пять полиэдров "пустоты" Бернала и $M_1 + M_1'$, $M_2 + M_1$, $2M_2 + M_1$, ГБП) и "идеально–тетраэдрические", находящиеся в строках 1—3 (13).

Все правильногранные триангулированные полиэдры с пустым центром из (13) (т. е. все, кроме $M_1 + M_1'$, $M_2 + M_1$ и Z12) помещены в табл. 1, в которой число вершин полиэдров в столбце увеличивается сверху вниз. В каждой строке находятся полиэдры, которые диспирацией типа (12) могут быть трансформированы в свои выпуклые или невыпуклые аналоги. В первом столбце размещены выпуклые объединения тетраэдров μ, во втором — невыпуклые, в четвертом — полиэдры "пустоты" Бернала и одношапочный октаэдр. Жирными линиями выделены ребра, которые являются короткими диагоналями "ромбов" из двух треугольных граней в полиэдрах четвертого столбца и которым соответствуют длинные диагонали "ромбов" в полиэдрах второго столбца (и наоборот, коротким диагоналям–ребрам в ромбах полиэдров второго столбца соответствуют длинные диагонали ромбов у полиэдров четвертого столбца). В третьем столбце представлены неправильногранные полиэдры, промежуточные между аналогами второго и четвертого столбцов. Например, если в октаэдре $2M_2$ выделить "ромб" ABCD, то в нем ребро BC — короткая диагональ, а длинная диагональ AD не является ребром. Растянув BC до равенства расстояния AD ребру, мы получим промежуточный полиэдр в третьем столбце. Заменив в нем диагональ B′C′ на ребро AD, мы получим $^{30}/_{11}(C_{2v})$ — невыпуклый аналог $2M_2$.

Стабильный t–модуль "содержит в себе" закон сборки кристалла, его достаточно для face–to–face заполнения пространства. Если же t–модуль не является стабильным, то уже необходим сравнительно небольшой набор t–модулей, которые обеспечивают определенный закон сборки — например, самоподобия, как при сборке квазикристаллов [29].

3. Тетракоординированные модули

Либо t–модули, либо их аналоги могут быть "вложены" в политоп {3,3,5} (ГБП вкладывается в декорированный политоп {3,3,5} — "политоп" {1440} [32]), поэтому для определения модулей тетракоординированных структур (ТКМ) необходимо определить политоп, в который они (или их аналоги) будут вкладываться.

В группе икосаэдра $У_h$ содержится подгруппа Т (но не T_d!) поэтому существует лишь единственная принципиальная возможность для превращения {3,3,5} в тетрако-

ординированную структуру — в каждом икосаэдре в центрах четырех тетраэдров, образующих тетраэдр, разместить дополнительные вершины. В икосаэдре 20 тетраэдров, в {3,3,5} — 600, следовательно, центрировка каждого пятого тетраэдра приводит к появлению 120 "добавочных" вершин, которые являются вершинами политопа {5,3,3} — дуального к {3,3,5}. Эти 120 вершин также образуют политоп {3,3,5}, сдвинутый относительно исходного, а в целом эти 240 вершин образуют тетракоординированный "политоп" {240}:

$$\{240\} = \{3,3,5\} \cup \varphi\,\{3,3,5\}, \qquad (6'')$$

где φ — винтовое преобразование из O(4) (ортогональной группы в E^4), совмещающее эти два {3,3,5}. Соотношение (6'') аналогично (6), которое позволяет рассматривать структуру алмаза как результат объединения двух F–решеток центром инверсии. Однако, в отличие от структуры алмаза, политоп обладает конечным числом вершин. Подгруппа T группы Y_h энантиоморфна, поэтому возможна правая или левая центрировка икосаэдра, а, следовательно, и правая или левая структура политопа {240}. В дальнейшем, кроме особо оговоренных случаев, мы будем рассматривать лишь структуры одной (правой или левой) хиральности.

В {240} вершины четырех центрированных тетраэдров {3,3} охватывают все 12 вершин икосаэдра, симметрия которого в результате центрировки понизилась до T. Сохраняя эту подгруппу T, мы можем выбрать только четыре пустых тетраэдра {3,3}, вершины которых также охватывают все вершины икосаэдра. Преобразование φ отображает исходный {3,3,5} в $\varphi\,\{3,3,5\}=\{3,3,5\}'$, следовательно, оно отобразит {3,3} в тетраэдр $\varphi\,\{3,3\}$ точки которого не могут попасть внутрь {3,3}. Т. к. {3,3} и {3,3}′ имеют только одну общую вершину икосаэдра, то преобразование φ должно отобразить эту вершину в центр {3,3}′ , а центр икосаэдра в центр тетраэдра, стоящего на "наружной" грани {3,3}. Политоп {240} энантиоморфен, и (в силу (6'')) $\varphi^2 = 1$; поэтому в E^3 операция φ может быть апроксимирована только осью C_2, проходящей через центр грани, перпендикулярной тройной оси тетраэдра, и противоположное к ней ребро (рис. 4, *г*). Вершины исходной треугольной грани {3} и грани, "размноженной" осью C_2, образуют гексацикл — твист–ванну (t.h.) с симметрией D_2, а объединение вершин исходного и "размноженного" тетраэдров — petit–barrelan (p.b.) [33] орбиту группы D_3 твист–ванн:

$$C_2\{3\} = \{3\} \cup 2\{3\} = \text{t.h.}$$
$$C_2\{3,3\} = \{3,3\} \cup 2\{3,3\} = \text{p.b.}, \qquad (6''')$$

где $D_3(\text{t.h.})_1 = \{(\text{t.h.})_i = g_i(\text{t.h.}) \mid g_i \in D_3\}$, $D_3 \supset C_2 = \{1,2\}$, (рис. 4, *г*). Из (6''') следует, что если a_q некий t–модуль, принадлежащий {3,3,5}, то $C_2 a_q = a_q \cup 2a_q = A_{qq}$ — соответствующий ему ТКМ, принадлежащий {240}.

В силу (6'')—(6''') , ТКМ A_{qq}, принадлежащий {240}, может быть трансформирован в некий ТКМ посредством позиционного преобразования $D^{(w)}$:

$$D^{(w)}A_{qq} = D^{(w)}a_q \cup D^{(w)}2a_q = D_{pq}a_q \cup (D_{fq}2D_{fq}^{-1})D_{fq}a_q = a_p \cup 2^{fq}a_f = A_{pf}, \qquad (15)$$

где D_{pq}, D_{fq} преобразования, трансформирующие t–модуль $a_q \in \{3,3,5\}$ в t–модули a_p, a_f (которые могут и не принадлежать непосредственно {3,3,5}), $2^{fq} = D_{fq}2D_{fq}^{-1}$.

Рассмотрим сначала преобразования $D^{(w)}$, которые сохраняют число атомов, связей и наружных гексациклов в A_{qq} и A_{pf}. Если для t–модулей возможно лишь общее ребро

между треугольными гранями, то в t-k модулях между соседними "гранями"–гексациклами могут быть лишь два типа границ: связь и две связи с атомом между ними. Если два соседних гексацикла связаны двойной осью, то их общая граница является короткой диагональю (пустой или с вершиной посередине) параллелограма, для которого еще двумя вершинами являются две вершины различных циклов, связанные этой двойной осью. Замена (аналогичная, рассмотренной в §2) этой короткой диагонали на длинную (либо пустую, либо с вершиной посередине) вновь приведет к образованию двух соседних гексациклов с тем же числом атомов. При этом двойная ось ТКМ, проходящая через середину связи, является осью 2 (2^{fq}); а двойная ось, проходящая через атом, принадлежит пересечению точечных групп симметрии t–модулей a_q и $2a_q$, (a_p и $2a_p$).

Каждая из двух вершин, связанных с короткой диагональю, имеет по три связи: по одной в каждом цикле и одна связь общая для двух циклов. В силу тетракоординированности вершин в ТКМ, длинная диагональ в параллелограме, принадлежащем этим двум соседним гексациклам, может соединять лишь две вершины, у которых по две связи. Таким образом, если короткая диагональ — связь, то замена ее на длинную осуществляется посредством ее разрыва для двух трехкоординированных вершин и восстанавления для двух двухкоординированных вершин. О реальности подобного преобразования свидетельствует существование специфической трансанулярной реакции в циклодекане, приводящей к образованию пары гексациклов [19].

Если короткая диагональ — две связи с атомом между ними, то сначала "перебрасывается" одна связь, с образованием пента– и гептацикла, а затем "переброска" второй связи приводит к восстановлению двух гексациклов. "Переброска" диагонали приводит к шарнирному прокручиванию всех остальных связей без существенного изменения углов между ними, что определяет незначительность энергетических затрат на преобразование $D^{(w)}$. Преобразования подобного рода подробно описаны в [6—8, 12].

В зависимости от соотношений между компонентами D_{pq} и D_{fq} преобразования $D^{(w)}$ и соответствующие ТКМ могут быть расклассифицированы определенным образом.

При $D_{pq} = D_{fq} = 1, D^{(w)} = \Omega_{11}$ мы получаем соотношения типа (6′′′) , определяющие ТКМ A_{qq}, принадлежащие {240}.

При $D_{pq} \neq 1$, $D_{fq} = 1$, $D^{(w)} = \Omega_{p1}$;

$$D^{(w)}A_{qq} = D^{(w)}(a_q \cup 2a_q) = D_{pq}a_q \cup 2a_q = a_p \cup a_q' = A_{pq} , \qquad (16)$$

где A_{pq} — ТКМ, принадлежащий {240}, при a_q, $a_p \in \{3,3,5\}$. Действительно, $a_p \in \{3,3,5\}$, $a_q' = 2a_q$ вкладывается в $\varphi\{3,3,5\}$. Следовательно,

$$A_{pq} = a_p \cup a_q' \subset \{3,3,5\} \cup \varphi\{3,3,5\} = \{240\}.$$

Примером такого ТКМ может служить принадлежащий {240} модуль $^{40}/_{9}$, для которого (16) принимает вид:

$$D^{(w)}(^{30}/_{11}(C_2) \cup 2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2)) = D \cdot {}^{30}/_{11}(C_2) \cup 2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2) = 5M_1' \cup {}^{30}/_{11}(C_2)' , \quad (16')$$

где $^{30}/_{11}(C_2)' = 2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2)$. Соотношение (16′) на "модульном" уровне подтверждает возможность возникновения оси $^{40}/_{9}$ лишь в политопе {240}, группа симметрии которого $O'\ xY'\ /Z_2$ содержит подгруппу $C_4'\ xC_5'\ /Z_2$, $C_4' \subset O'$, которой нет в группе $Y'\ xY'\ /Z_2$ политопа {3,3,5} [33].

При $D_{pq} = D_{fq} \neq 1$, $D^{(w)} = \Omega_{pp}$ — преобразование диспирации типа рассмотренных в §2.

$$D^{(w)}A_{qq} = D_{pq}C_2a_q = (D_{pq}C_2D_{pq}^{-1})D_{pq}a_q = C_2^{pq}a_p = a_p \cup 2^{pq}a_p = A_{pp}, \qquad (16'')$$

где 2^{pq} — поворот на π вокруг двойной оси, проходящей через центр ТКМ A_{pp}. Например, если $a_q = {}^{30}/_{11}(C_2)$, $A_{qq} = C_2({}^{30}/_{11}(C_2))$ — соответствующий ему ТКМ (рис. 4, *в*), D_{pq} — диспирация, трансформирующая ${}^{30}/_{11}(C_2)$ в модуль ГЦК–решетки $2M_2 + M_1$, то

$$D_{pq}C_2({}^{30}/_{11}(C_2)) = C_2^{pq}(2M_2+M_1) = (2M_2+M_1) \cup 2^{pq}(2M_2+M_1) = A_{12.1\,2}, \qquad (17)$$

где $2^{pq}\text{-}\in\text{-}D_{3d}$ — группе симметрии стабильного модуля алмаза $C_2^{pq}(2M_2 + M_1)$ (рис. 5, *а*).

При $D_{pq} = D_{fq}^{-1}$, $D^{(w)} = \Omega_{p\bar{p}}$

$$D^{(w)}A_{qq} = D^{(w)}(a_q \cup 2a_q) = D_{pq}^{-1}a_q \cup D_{pq}2a_q = a_{\bar{p}} \cup 2^{\bar{p}q}a_p = A_{\bar{p}p}, \qquad (17')$$

где $a_{\bar{p}}$ и a_p — t–модули, не являющиеся конгруэнтными (аффинно–эквивалентными), а $2^{\bar{p}q}$ не аппроксимируется двойной осью. Это возможно лишь при условии, что в a_q и $2a_q$ существует двойная ось, проходящая через общий атом двух соседних гексациклов и рассмотренная ранее "переброска" диагонали приводит к дисклинациям, отличающимся лишь знаком для a_q и $2a_q$. Например, если $a_q = 5M_1'$, $A_{qq} = C_2 \cdot 5M_1'$, т. е. ТКМ К (рис. 3, *в*); D_{pq} и D_{pq}^{-1} это $\pm 2\pi/5$ дисклинации, преобразующие пентагональную бипирамиду $5M_1'$ в октаэдр и гексагональную бипирамиду, тогда

$$D^{(w)}A_{qq} = dc(+2\pi/5) \cdot 5M_1' \cup dc(-2\pi/5)\,5M_1' = 2M_2 \cup \text{ГБП} = \text{ВС-8}, \qquad (17'')$$

и $A_{\bar{p}p}$ представляет собой (впервые выделенный Н. А. Бульенковым) модуль объемоцентрированного Si или ВС–8 (рис. 5, *г*), на элементарную ячейку которого приходится 8 атомов. ВС–8 занимает "особое" положение в мире тетракоординированных структур, как аналог кристаллической фазы Франка–Каспера [35], возникающей при "прокатывании" политопа {240} вдоль определенных направлений в E^3 [33]. Действительно, $2M_2$ — t–модуль "классического" кристалла, а ГБП — это t–модуль фазы Франка–Каспера. На "модульном" уровне преобразование $D^{(w)}$ (17'') сводится к перераспределению тетраэдров: $5 + 5 = 4 + 6$, что позволяет предположить незначительность энергетических затрат для его осуществления.

"Выпрямление" в E^3 четырехмерных политопов позволяет сохранить их определенные подгруппы симметрии в форме ограниченных линейных подструктур в E^3. Проиллюстрируем это положение на трехмерном примере.

Пусть "резиновый" додекаэдр {5,3} стоит перед стеной на полу, на своей грани, являющейся правильным пентагоном {5}. Додекаэдр — это политоп, который мы будем выпрямлять в пространство E^2, являющееся стенкой (рис. 6, *а*). Сделав разрезы вдоль ребер додекаэдра, мы можем распластать его по стене, при этом его грани {5} растянутся в неправильные пентагоны {5}′ (в силу положительной кривизны сферы S^2, на которой находились вершины {5,3}). Ось C_5 додекаэдра, плоскостью вращения которой является пол, параллельна стене, поэтому обозначим ее C_5''. Очевидно, что ее симметрия сохраняется лишь в форме группы трансляций с граничными условиями, дающей "развертку" {5,3} в E^2. В {5,3} перпендикулярно каждой грани {5} проходила ось C_5, в результате трансформации {5} в {5}′ ось C_5 трансформируется в ось гомологии $\lambda_5^{\perp}$ (или преобразование более общего вида [20]), перпендикулярную

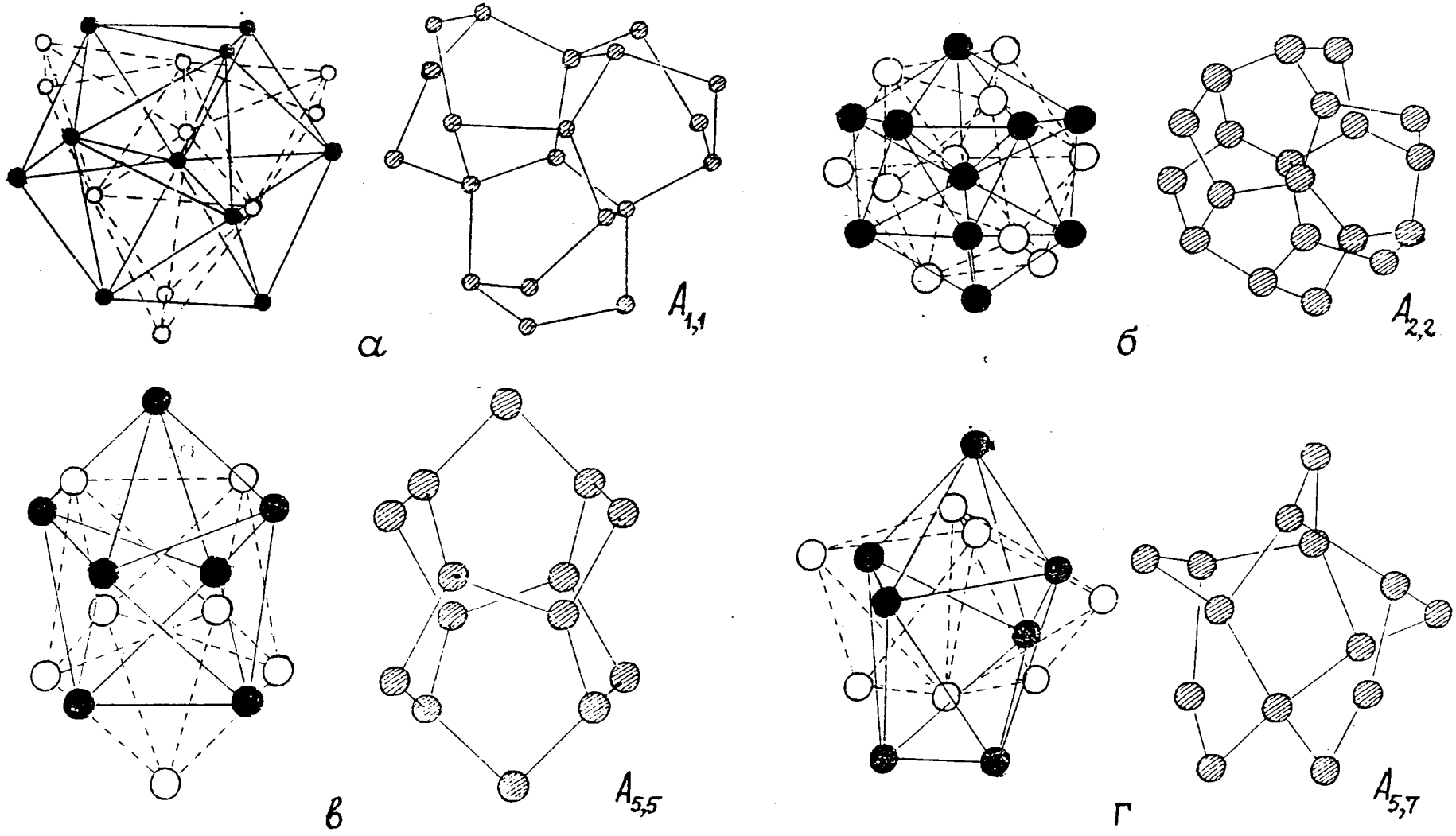


Рис. 3. ТКМ из табл. 2.

а — $A_{1,1}$ — верхний триплет; *б* — $A_{2,2}$ — нижний триплет; *в* — $A_{5,5}$ — К-модуль; *г* — $A_{5,7}$ — модуль 40/9.

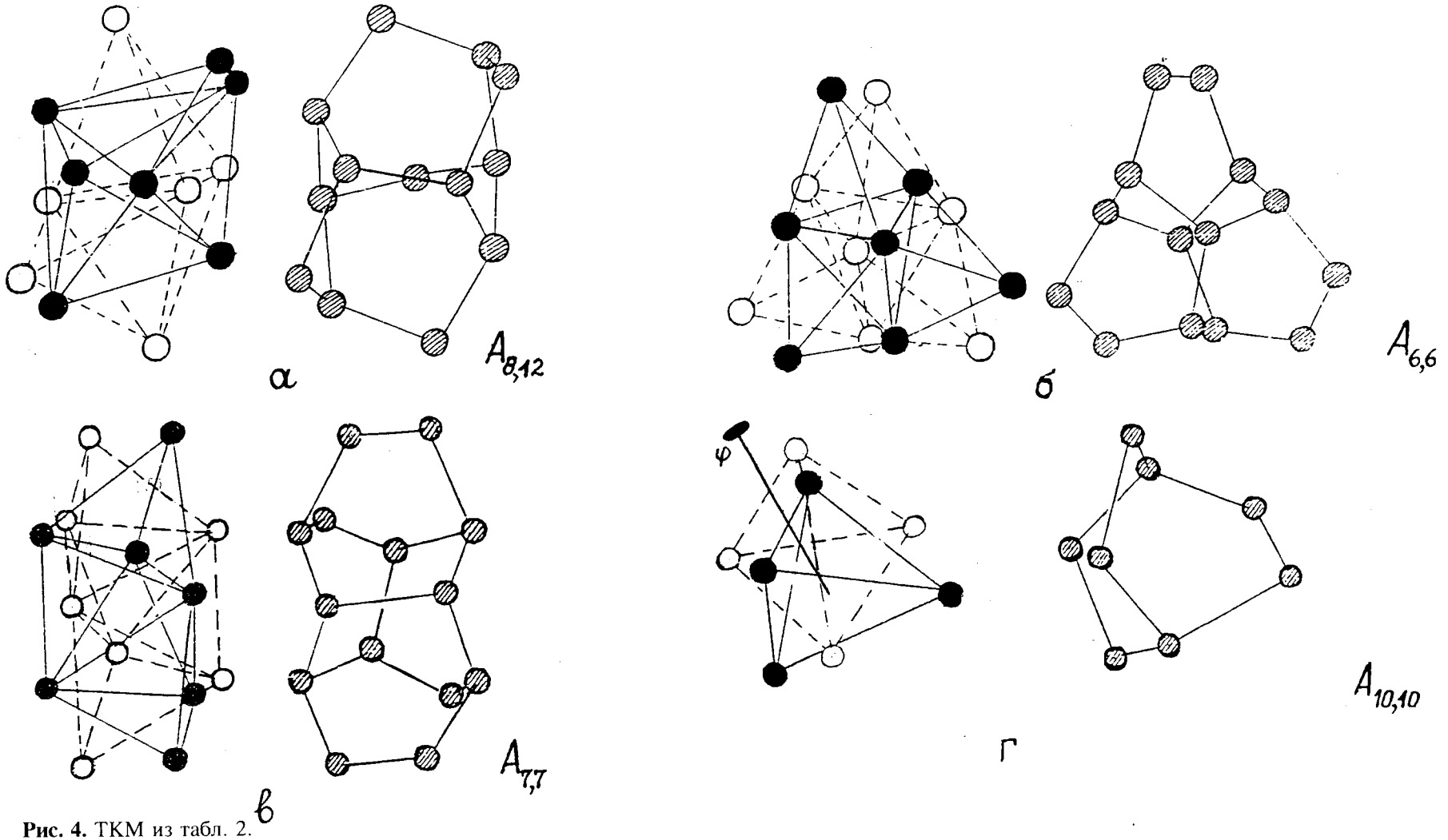


Рис. 4. ТКМ из табл. 2.

а — $A_{8,12}$ – модуль $40/9^{dp}$; *б* — $A_{6,6}$ — "пропеллер"; *в* — $A_{7,7}$ — модуль 30/11 или H+2 модуль [8]. H–модуль [8] получается из $A_{7,7}$ при отсоединении двух верхних атомов от выступов твист–ванн; H–2 модуль [8] — при отсоединении и двух нижних атомов; *г* — $A_{10,10}$ — petit barrelan — "ячейка" политопа {240} = {3,3,5}$\bigcup$ φ{3,3,5}, φ — аппроксимируется двойной осью.

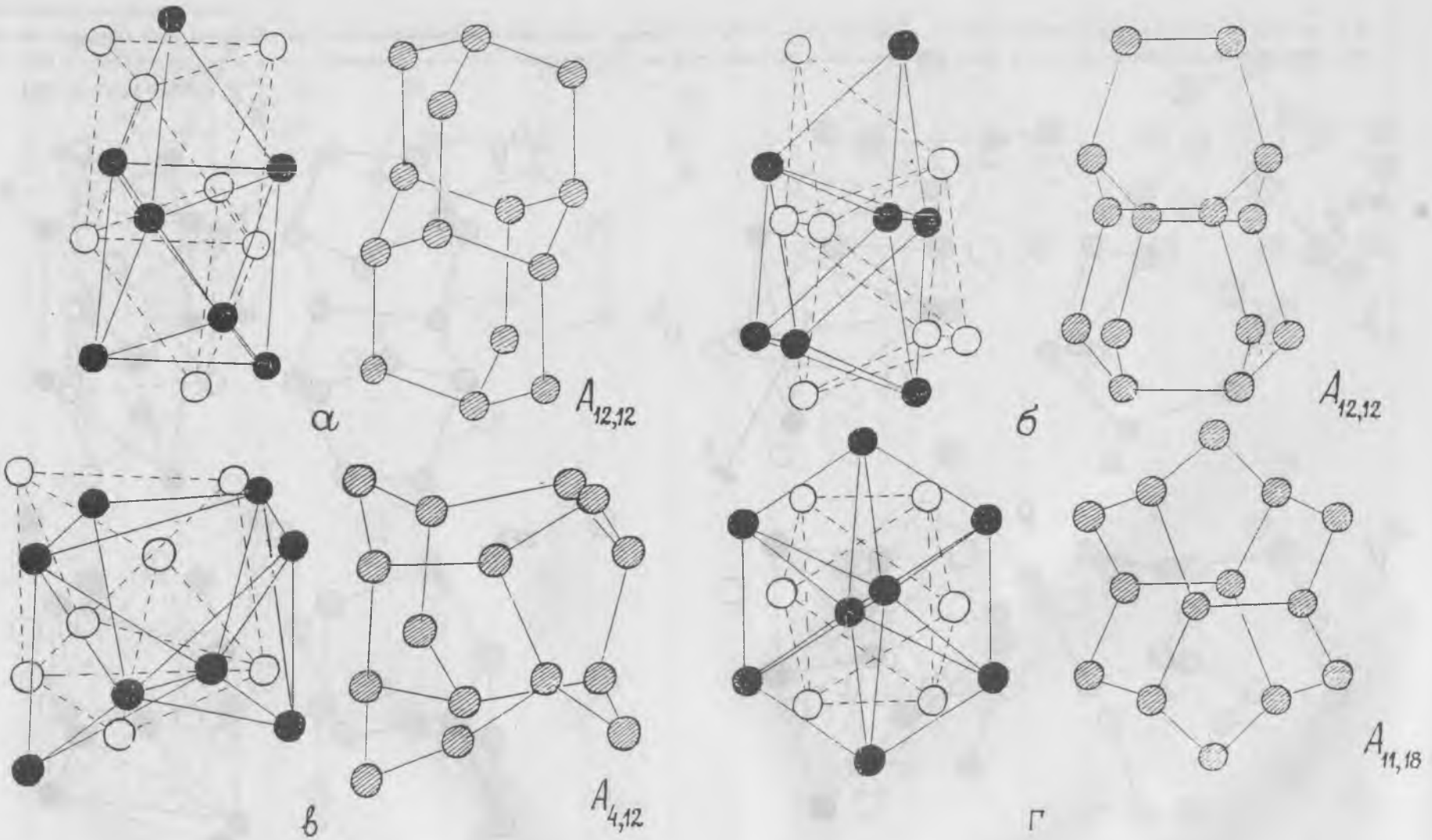


Рис. 5. ТКМ из табл. 2.

а — $A_{12,12}$ — стабильный модуль алмаза A_2; *б* — $A_{12,12}$ — модуль лонсдейлита L_3; *в* — $A_{4,12}$ — модуль $30/11^{dc}$; *г* — $A_{11,18}$ — модуль ВС–8.

"нашему" пространству E^2. Оси C_5'' и $C_5^{\perp}$ эквивалентны в {5,3}, следовательно, $\lambda_5^{\perp}$ соответствует развертка {5,3} на стене, перпендикулярной нашей, а {5}′ — отображение этой развертки на нашу стену. Ось $C_2^{\perp}$ и плоскость $C_{1v}^{\perp}$ в {5,3} сохраняются при отображении на нашу стену. В объединении пентагонов {5}′ в E^2 можно выделить минимальные подмножества, характеризующие определенную симметрию в {5,3}: два {5}′ — ось $C_2^{\perp}$, три — $C_{1v}^{\perp}$, четыре — трансляцию, которая эквивалентна повороту на $2\pi/5$ оси C_5''.

Аналогичные рассуждения справедливы и при выпрямлении в E^3 политопа {3,3,5}, в котором тетраэдр {3,3} играет роль {5} в {5,3}, а ось 30/11 — роль C_5''. Действительно, объединения тетраэдров $2M_1$ и $30/11(C_{2v})$ определяют различные оси C_2, перпендикулярные к 30/11, и лишь объединение четырех тетраэдров $30/11(C_2)$ — это минимальное объединение, определяющее ось 30/11, полную "развертку" которой в E^3 составляют 28 тетраэдров (10). Другие t–модули (табл. 1) определяют те оси политопа {3,3,5}, симметрию которых они отображают в E^3. Например, $5M_1'$ определяет ось 10_1, $4M_1$ — ось 6_1.

Рассмотренные примеры являются конкретизацией отображения в E^3 трехмерной сферы S^3 двумя семействами взаимно перпендикулярных торов, которые имеют общую внутреннюю поверхность. Оси 10_1 политопа {3,3,5} совпадают с осями торов, а оси $^{30}/_{11}$ — с окружностями Вилларсо на этих торах (рис. 2, *в*), [3].

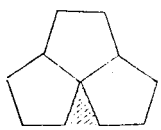
Таким образом, политоп {3,3,5} можно рассматривать как объединение замкнутых линейных подструктур, выпрямление которых в E^3 дает линейные подструктуры, генерируемые (при сборке face–to–face) t–модулями (табл. 1). В силу определения политопа {240}, можно утверждать, что и ТКМ генерируют линейные тетракоординированные структуры, при сборке по наружным циклам–граням.

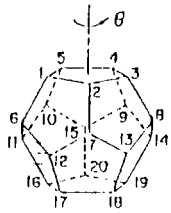
Алгебра линейных дефектов в политопе {240} определяется первой группой гомотопии [34]:

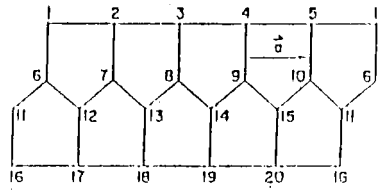
$$\pi_1 (SO(4)/G) = G' , \qquad (18)$$

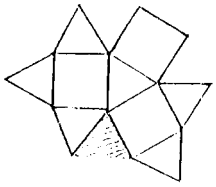
где $G = O' \times Y' / Z_2$ — группа симметрии {240}, а $G' = O' \times Y'$. Такое соотношение между группами G и G′ позволяет характеризовать возможные линейные дефекты операциями симметрии идеального политопа, что и определяет введение дисираций и дисклинаций вдоль его "осей" (рис. 2, *г*). Все топологически различные линейные дефекты в {240} классифицируются по $72 = 8 \cdot 9$ классам сопряженных элементов группы G′, где 8 и 9 — число классов сопряженных элементов в O′ и У′ соответственно [34]. На "модульном" уровне это означает, что модули линейных дефектов в тетракоординированных структурах также будут определяться соотношением (15), но модули a_p и a_f будут комбинаторно эквивалентны t–модулям из {3,3,5}. Если ограничить рассмотрение ТКМ A_{pf}, в которых наряду с гранями гексациклами появляются лишь поперечные каналам пента– и гептациклы, то в a_p и a_f возможно появление аффинно–неэквивалентных ребер, представляющих собой ребра и диагонали пента–, гекса– и гептациклов. При этом преобразование $D^{(w)}$ может и не сохранять числа вершин при трансформации A_{qq} в A_{pf}. Итак, в общем случае тетракоординированных структур (ТКС) с линейными дефектами: $\tilde{D}_{ip} \neq \tilde{D}_{jf}$, $D^{(w)} = \tilde{\Omega}_{pf}$:

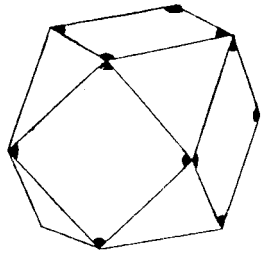
$$\tilde{D}^{(w)}(D^{(w)}A_{qq}) = \tilde{D}^{(w)}(D_{pq}a_q \cup D_{fq}2a_q) = \tilde{D}_{ip}D_{pq}a_q \cup \tilde{2}^{jq}\tilde{D}_{jf}D_{fq}a_q = \tilde{a}_i \cup \tilde{2}^{jq}\tilde{a}_j , \qquad (19)$$

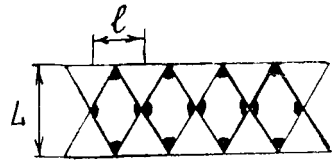



θ
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

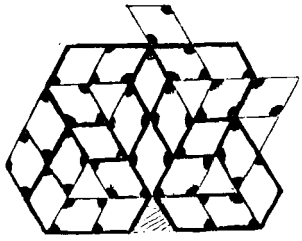

1
2
3
4
5
1
6
7
8
9
10
6
11
12
13
14
15
11
16
17
18
19
20
16
a

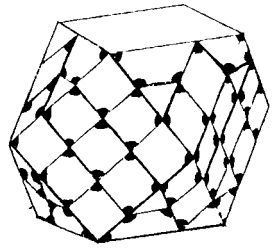


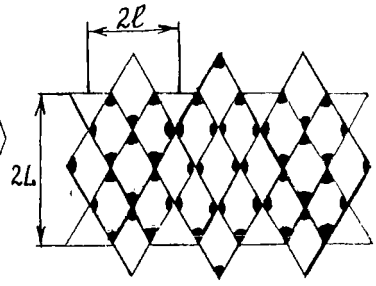



ℓ
L

б






2ℓ
2L

в

где $\tilde{2}^{[w]}$ не аппроксимируется двойной осью, t–модули $\tilde{a}_i$ ($\tilde{a}_j$) комбинаторно эквивалентны t–модулям $a_p(a_f)$ рассмотренным в (16—17).

Введению линейных дефектов вдоль "осей" политопа будет посвящен следующий параграф, пока же в качестве примера рассмотрим модуль $^{40}/_{9}{}^{dp}$, возникающий в результате $-^{2\pi}/_{(40/9)}$ диспирации вдоль оси 40/9 (рис. 5, *а*). В этом модуле 7 вершин, принадлежащих $2M_2 + M_1$, у которого два ребра — ребра пентациклов (связи между соседними вершинами), одно — диагональ в гексацикле, соединяющая вершины разной четности, т. е. первую и четвертую), а остальные ребра — диагонали в гексациклах, соединяющие вершины одинаковой четности (т. е. первую и третью, вторую и четвертую и т. д.). Остальные 6 вершин принадлежат $^{30}/_{11}(C_{2v})$, что позволяет рассматривать ТКМ $^{40}/_{9}{}^{dp}$ как результат "эволюции" ТКМ $A_{qq} = C_2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2)$ из политопа {240}:

$$\tilde{D}^{(w)}(D^w A_{qq}) = \tilde{D}^{(w)}(D^{(w)}(30/11(C_2) \cup 2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2))) = \tilde{D}^{(w)}(D_{pq}\,{}^{30}/_{11}(C_2) \cup 2 \cdot {}^{30}/_{11}(C_2)) =$$
$$= \tilde{D}^{(w)}(2M_2 + M_1 \cup {}^{30}/_{11}(C_2)') = \tilde{D}_{ip} \cdot (2M_2 + M_1) \cup \tilde{D}_{jf} \cdot {}^{30}/_{11}(C_2)' = \qquad (19')$$
$$= 2M_2 + M_1 \cup {}^{30}/_{11}(C_{2v})',$$

где $\tilde{D}_{ip}$ трансформирует $2M_2 + M_1$ в комбинаторно эквивалентный ему $2M_2 + M_1$, а $\tilde{D}_{if}$ заменяет 7 вершинник $^{30}/_{11}(C_2)$ шестивершинником $^{30}/_{11}(C_{2v})$.

Вышеизложенное позволяет сформулировать ряд последовательных положений:

1) Модули t–структур представляют собой либо "выпрямленные" в E^3 полиэдры μ политопа {3,3,5}, либо выпуклые аналоги μ. (Для ГБП полиэдр μ принадлежит политопу P_2, возникающему в результате декорирования {3,3,5} посредством введения отрицательных дисклинаций). Иными словами, все t–модули вкладываются в {3,3,5} (ГБП в P_2).

2) В политоп {240} как объединение двух политопов {3,3,5} могут быть вложены модули (аналоги модулей) "идеальных" ТКС. Эти ТКМ, (либо их аналоги) представляют собой объединение двух t–модулей, каждый из которых "вкладывается" в {3,3,5} (ГБП в P_2).

3) В силу (18), введение линейного дефекта в "идеальную" ТКС приводит к трансформации t–модулей, образующих ТКМ, в комбинаторно эквивалентные им $\tilde{t}$–модули.

Рис. 6. Развертки трехмерных "политопов" на плоскости.

а — плоскость не разбивается на правильные пентагоны, но это возможно в додекаэдре. В развертке додекаэдра из деформированных пентагонов симметрия C_5 сохранена в форме трансляционной группы с граничными условиями. *б* — плоскость не разбивается на квадраты и правильные треугольники по кубооктаэдрическому закону (каждый квадрат граничит с четырьмя треугольниками, каждый треугольник — с тремя квадратами), но это возможно в кубооктаэдре. В развертке кубооктаэдра из деформированных квадратов (ромбов) и правильных треугольников симметрия C_4 сохраняется в форме трансляционной группы с граничными условиями. *в* — закон алмазной сборки декорированных полигонов не выполняется на плоскости при объединении показанных жирными линиями первых корон треугольников. Этот закон выполняется на боковых гранях кубооктаэдра при деформировании ромбов в квадраты. При деформировании квадратов в ромбы в развертке кубооктаэдра (показана ее половина) выполняется закон алмазной сборки декорированных полигонов. В *б* и *в* развертки кубооктаэдров подобны; дужки, определяющие энантиаморфность декорированных полигонов, не показаны.

4) ТКС, которые могут рассматриваться как объединение линейных подструктур (каналов) с померечными пента–, гекса– и гептациклами, могут быть собраны из ТКМ, каждый из которых представляет собой объединение двух t ($\bar{t}$)–модулей.

Единая модульная трактовка определенных в 4) линейных ТКС (ЛТКС) может быть компактно представлена в виде "квадрата Кэлли для t–модулей", в котором все t–модули располагаются вертикально и горизонтально, а соответствующий ТКМ $A_{pq} = a_p \cup a_q'$ (16)—(19′) определяется пересечением p–ой строки и q–го столбца. Это позволяет определить все симметрийно возможные ЛТКС, классифицировать их и установить определенные соотношения связи между ними. Дополнив этот квадрат информацией о t–модулях, мы получим табл. 2, в которой комбинаторно эквивалентные t–модули не различаются.

В первой колонке табл. 2 указано число тетраэдров в модуле, во второй — объединение μ тетраэдров, в третьей — запись t–модуля в символике Залгаллера; для t–модулей μ используется символ Залгаллера со штрихом. В четвертой колонке — группа симметрии t–модуля, в пятой — его символ Шлефли для сеток. Например, номер 8 в таблице соответствует невыпуклому полиэдру μ , состоящему из трех тетраэдров (1 колонка), символом которого является $^{30}/_{11}(C_{2v})$ (2 колонка), а выпуклым аналогом — октаэдр $2M_2$. Таким образом, $^{30}/_{11}(C_{2v})$ — невыпуклый октаэдр, что и отмечается символом $2M_2'$ в третьей колонке. В четвертой колонке приведена группа симметрии $2M_2'$ — C_{2v}; символ Шлефли для сеток в пятой колонке указывает, что в $^{30}/_{11}(C_{2v})$ 2 вершины имеют по три ребра, 2 — по 4 и две — по 5. Число вершин t–модуля указывается под его символом в горизонтальной строке t–модулей (это число представляет собой сумму "степеней" символа в пятой колонке, например, для $^{30}/_{11}(C_{2v})$: 6 = 2 + 2 + 2).

В табл. 2 t–модули № 1—10 непосредственно вкладываются в {3,3,5}, поэтому они образуют блок (10 × 10) некристаллических ТКС.

В силу энантиоморфизма политопа {240}, A_{pq} и A_{qp} соответствуют энантиоморфным разновидностям одного ТКМ, поэтому в таблице мы приводим лишь символ ТКМ A_{pq}, а вместо A_{qp} (симметричного A_{pq} относительно диагонали) указываем группу симметрии A_{pq}. В этом блоке кроме A_{55} все ТКМ A_{pp} представляют собой объединение гексациклов твист–ванн, которые непосредственно вкладываются в {240}. $A_{10,10}$ — это р.в. (рис. 4, *г*), $A_{9,9}$ $A_{8,8}$ $A_{7,7}$ — это H – 2, H, H + 2 модули [8], (рис. 4, *в*), $A_{6,6}$ — "пропеллер" (рис. 4, *б*), $A_{5,5}$ — K–модуль [8], (рис. 3, *в*), $A_{2,2}$ — (нижний) триплет [8], (рис. 3, *б*), $A_{1,1}$ — верхний триплет (рис. 3, *а*), который мы обозначаем D′ , т. к. возможна его трансформация в додекаэдр [21].

Для символа ТКМ A_{pq}, у которого нет введенного Н. А. Бульенковым обозначения, применяется следующий принцип: A_{pq} — это наиболее симметричный ТКМ плюс дисклинация или диспирация. При этом преобразование считается диспирационным, если оно не изменяет число вершин во всей линейной ТКС, хотя в A_{pq}, являющимся ее частью, число вершин может и меняться. В символе A_{pq} отрицательную дисклинацию мы будем обозначать dc, а положительную $\bar{d}c$. Модули $A_{5,7}$ (16′) и $A_{8,12}$ (19′) мы уже рассматривали; модуль $A_{7,10}$ определяет ЛТКС, возникающую при введении $+2\pi/(40/9)$ дисклинации вдоль оси 40/9 политопа {240}.

Т–модули № 10—15 представляет собой полиэдры пустоты Бернала, они образуют блок (6 × 6) t.k.–кристаллов (ТКК) с линейными дефектами. "Чисто кристаллические" модули № 10—12 образуют блок (3 × 3) идеальных ТКК, который составляют ТКМ L_1,L_2,L_3 — лонсдейлита, A_1,A_2 — алмаза. L_1 — это "неэнантиоморфный" р.в. — два

Таблица 2

Модули тетракоординированных структур

№	I	II	№ III	1 $7M_1$ 10	2 $Z10'$ 10	3 $Z9'$ 9	4 $Z8'$ 8	5 $2M_3$ 7	6 $2M_2^{\beta}+M_1$ 7	7 $2M_2^{\alpha}+M_1$ 7	8 $2M_2'$ 6	9 $2M_1$ 5	10 M_1 4	11 $2M_2$ 6	12 $2M_2+M_3$ 7	13 $Z8$ 8	14 $Z9$ 9	15 $Z10$ 10	16 $M_1^{\beta}+M_1$ 5	17 M_2+M_3 6	18 $6M_1'$ 8	IV	V
1	7	$M_1+3(2M_1)$	$7M_1$	D_3 D'																		C_{3v}	$3^1,4^1,6^4$
2	10	$5M_1'+{}^{30}/_{11}(C_2)+M_1^{\beta}$	$Z10'$		D_3 Tr																	C_{3v}	$4^1,5^1,6^1,9^1$
3	8	$5M_1'+{}^{30}/_{11}(C_{2v})$	$Z9'$			C_2 Tr-2																C_{2v}	$4^4,5^2,6^2,8^1$
4	6	$5M_1'+M_3$	$Z8'$				C_2 ${}^{40}/_{9}$+2								${}^{30}/_{13}{}^{dc}$							C_1	$3^1,4^1,5^2,6^1,7^1$
5	5	$5M_1'$	$2M_3$					D_2 ${}^{n}K$		${}^{40}/_{9}$												C_{5v}	$4^5,6^2$
6	4	$4M_1$	$2M_2^{\beta}+M_1$						D_1 Pr													C_{3v}	$3^1,5^1,6^1$
7	4	${}^{30}/_{11}(C_2)$	$2M_2^{\alpha}+M_1$					C_2		C_1 ${}^{30}/_{11}$			${}^{40}/_{9}{}^{dc}$		A_2^R, L_3^R							C_1	$3^2,4^2,5^2,6^1$
8	3	${}^{30}/_{11}(C_{2v})$	$2M_2'$								C_2 H'		A_1^R	L_2^R	${}^{40}/_{9}{}^{dp}$							C_{2v}	$3^2,4^2,5^2$
9	2	$2M_3$	$2M_1$									C_2 ${}^{n}H$-2										D_{3h}	$3^2,4^1$
10	1	(3,3)	M_1							C_2			P.B L_1 D_3 D_{3h}	${}^{n}A_1$								T_d	3^4
11	4		$2M_3$								C_2		T_d	D_{3h} L_2		L'_3					BC-8	O_h	4^6
12	5		$2M_1+M_3$				C_2			C_2	C_2			D_{3d} C_{3v} A_2 L_3								C_{3v}	$3^1,4^1,5^1$
13	6		$Z8$											C_{1v}		$L.B.^{dp}$ C_2	$L.B.^{dp\alpha\beta}$					D_{2d}	$4^4,5^4$
14	8		$Z9$													C_{1v}	${}^{30}/_{11}{}^{dc\alpha\beta}$ C_2					D_{3h}	$4^1,5^6$
15	10		$Z10$														$A_2^{dc\alpha\beta}$ C_2					D_4	$4^2,5^8$
16	2		$M_1'+M_1$																${}^{40}/_{11}{}^{dp}$			C_{1v}	$3^2,4^1$
17	3		M_2+M_1															C_{1v}				C_{1v}	$3^2,4^2,5^2$
18	6		$6M_1'$											D_{3d}								D_{6h}	$4^6,6^2$

тетраэдра с общим центром и группой симметрии D_{3h}. L_2 — это M_w–модуль [8]. L_3 — M_1–модуль [21]. L_3' — модуль, определяющий ЛТКС, в которой наружными поперечными циклами поочередно являются пента– и гептациклы. A_1 — модуль (но не стабильный!) алмаза, соответствующий молекуле углеводорода адамантана $C_{10}H_{16}$; A_2 — стабильный модуль алмаза, подробно рассмотреный в §1.

120 вершин декорирующего политопа {3,3,5} в "политопе" {240} принадлежит тетракоординированному политопу {5,3,3} (дуальному к исходному тетраэдрическому политопу {3,3,5}), поэтому определенные ТКМ могут оказаться "ближе" к ТКМ из {5,3,3} (и "политопов", возникающих в результате его декорирования), чем к ТКМ из {240}. Одним из таких политопов является политоп {3000} [31], который возникает из политопа {5,3,3}, если на грань каждого додекаэдра (ТКМ политопа {5,3,3}) поставить large barrelan (LB, рис. 7, *а*). Таким ТКМ является $A_{13\,13}$, который можно рассматривать как результат диспирации в LB. Необходимо отметить, что $A_{13\,13}$ представляет собой объединение двух полиэдров Бернала Z8, а его боковые "грани"–гексациклы — это кресло, 3 ванны и 2 конверта (твист–кресла) (рис. 7, *б*). ТКМ $A_{13,14}$ можно рассматривать как результат двух диспираций в LB. (рис. 7, *г*); он возникает при введении в структуру алмаза краевой дислокации с плоскостью скольжения (100) [25]. При этом же возникает ТКМ $A_{16\,17}$ представляющий собой объединение $M_1' + M_1$ (или $1/2M_2 + M_1$) и $M_2 + M_1$ (рис. 7, *в*—*д*). Блок (9× 9), образованный t–модулями № 10—18 можно назвать расширенным блоком ТКК с линейными дефектами, или блоком реально–кристаллических структур.

Блок, образованный модулями № 1—10 и № 10—18 является промежуточным между блоком некристаллических структур и блоком реальных кристаллических структур. В этом блоке будут находиться и "скрученные" ТКМ кристаллических структур, которые будут отличаться от них индексом R, обозначающим правизну. Примерами таких модулей могут служить модули $L_3^R = A_{7\,12}$ (рис. 8, *в*) $A_2^R = A_{7\,12} = (2M_2 + M_1) \cup (30/11(C_2))$ (рис. 9, *б*), и $L_2^R = A_{8\,11} = 2M_2 \cup 30/11(C_{2v})$ — модуль канала 30/11, идущего вдоль штанги фрактала Бульенкова [8].

ТКМ, являющиеся аналогами друг друга, отмечены одинаковым количеством точек или крестиков. Например, Н–модуль является аналогом L_2, стабильный модуль алмаза A_2 — аналогом 30/11, модуль К является аналогом и A_2, и ВС–8; но трансформация К в A_2 происходит по (16′′) и отмечается точкой, а в ВС–8 — по (17′′) и отмечается крестиком.

Т–модули № 1—10 вкладываются в политоп {3,3,5} с группой симметрии $G = У' \times У' / Z_2$. В силу (13), (18) t–модули № 10—18 вкладываются в $\{3,3,5\}^d$ — политоп {3,3,5} с линейными дефектами, который определяется группой $G' = У' \times У'$ вдвое большего чем G порядка. Таким образом, t–модули № 1—18 представляют собой реализующиеся в E^3 с допустимыми напряжениями и "пустыми" центрами подструктуры {3,3,5} и $\{3,3,5\}^d$, группы симметрии которых вкладываются в G′ . Табл. 2 (квадрат Кэлли для t–модулей № 1—18) позволяет определить ТКМ как реализующиеся в E^3 с допустимыми напряжениями и пустым центром подструктуры {240} и $\{240\}^d$, группы симметрии которых вкладываются в $G' = O' \times У'$. Это делает возможным заполнение E^3 такими подструктурами посредством качения [35] политопа вдоль тройных [40] и двойных осей симметрии, а также вдоль осей $^{30}/_{11}$ и $^{40}/_{9}$ ТКМ.

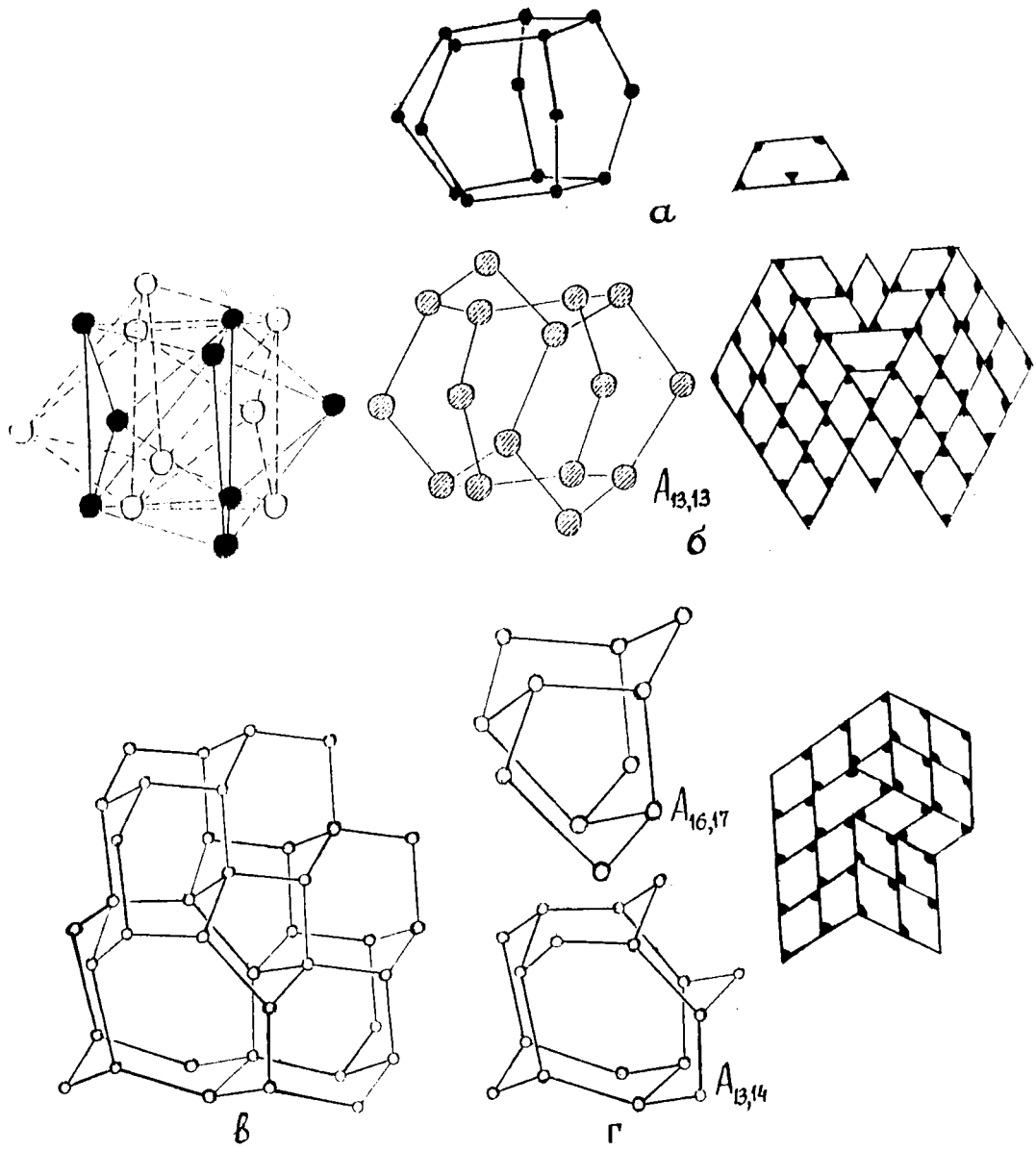


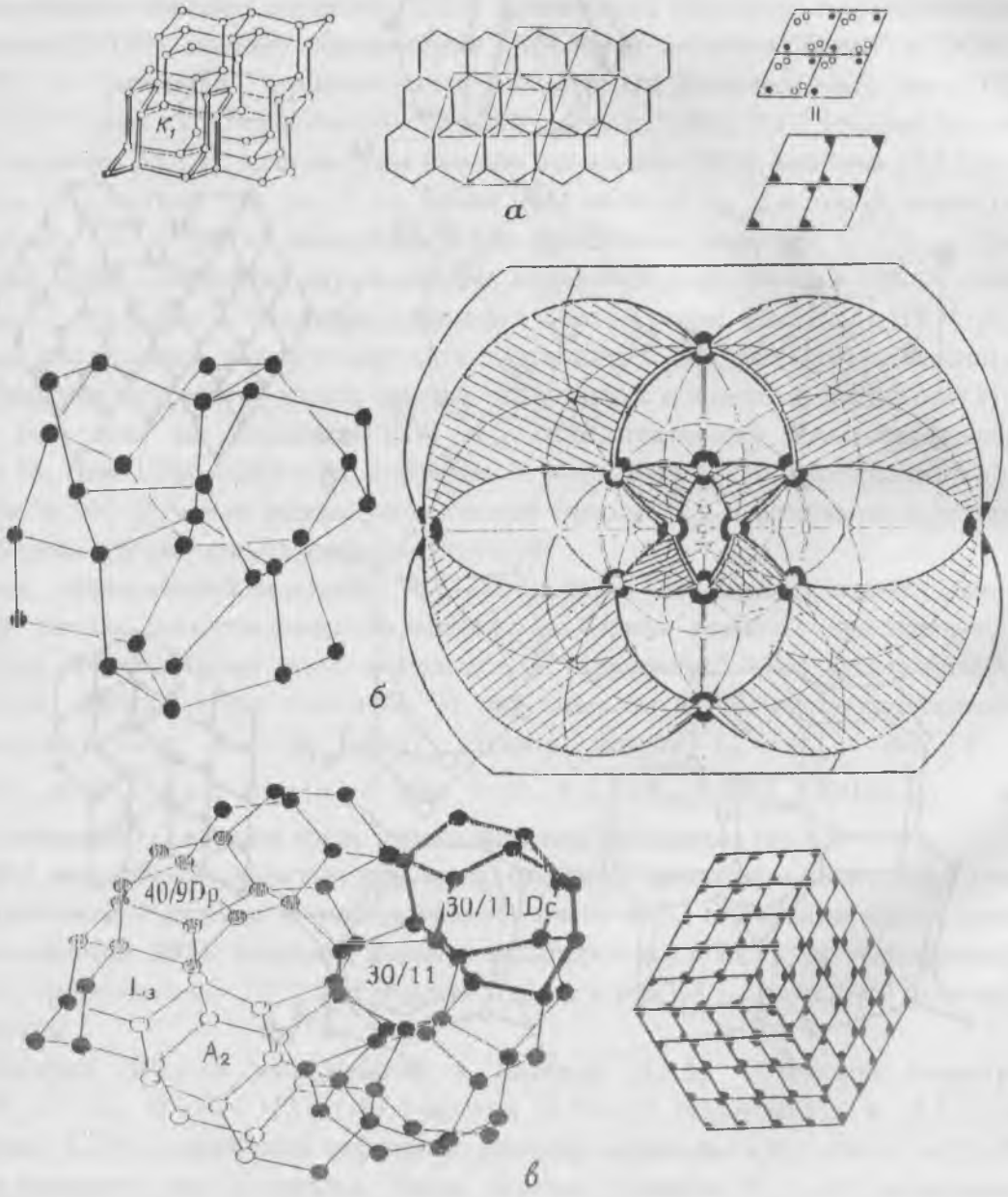
Рис. 7. ТКМ и их представление декорированными полигонами.

а — large barrel — модуль политопа {3000} [31] и соответствующий ему декорированный полигон;

б — ТКМ $A_{13,13}$ и представление декорированными полигонами генерируемой им в алмазной матрице структуры. При этом возникает канал $A_{16,17}$ и лонсдейлитовые прослойки;

в — краевая дислокация с плоскостью скольжения (100) в алмазе.

г — ТКМ $A_{16,17}$, $A_{13,14}$ и представление структуры *в* декорированными полигонами.


K1
a
II
б
40/9Dp
30/11 Dc
30/11
L3
A2
в

4. Алмазоподобная структура как объединение линейных подструктур, генерируемых модулями

Если ТКМ может генерировать линейную структуру посредством сборки по наружным циклам, то эта структура представляет из себя канал. В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением лишь таких ТКМ из табл. 2.

В §1 было показано, что стабильный модуль алмаза A_2 ($M(v_1)$ в §1) генерирует <110> — канал K_1 с симметрией pnmm. Этот канал образуют четыре <110> — цепочки эквивалентных относительно группы Fd3m и не эквивалентных (две цепочки типа V_1, две — V_2) относительно ее подгруппы pnmm. Эта неэквивалентность (обусловленная редукцией по подгруппе [24]) проявляется в том, что группой симметрии атома цепочки V_1 в pnmm является группа mm2, а атома цепочки V_2 — группа m. Таким образом, в K_1 (но не во всей структуре алмаза) атомы V_1 имеют попеременно 2 или 4 связи, а в V_2 — по 3 связи. Каждая <110>–цепочка в структуре алмаза принадлежит четырем K–каналам, при этом в двух из них она V_1, а в двух — V_2 [21, 22].

"Продолжив" (2), получим представление структуры алмаза в виде двумерной гексагональной решетки каналов:

$$Fd3mr_1 = F(A_2)_1 = PK_1 = P[pnmm \bigcup_{k=1}^{2} g_k(c/2(pnmm)c^{-1}/2)r_1], \qquad (20)$$

где F=Pxp, P={a+c/2, b+c/2} — гексагональная решетка, p = {a+b/2} — одномерная решетка, pnmm⊂ Fd3m, pnmm — группа симметрии K_1.

Если провести отображение Ψ: pnmm ⟶ mm2 цепочки в точку, а тип цепочки определять представлением $D(g_1)=V_1$, $D(g_2)=V_2$, то K_1 отобразится в декорированный ромб, у которого вершина обозначает цепочку, а тип ее (V_1 или V_2) обозначает черный или белый цвет одной (в углу 60°), или двух (в углу 120°) точек. Таким образом, при отображении Ψ, $D(g_k)$ структура алмаза отображается в орбиту черно–белых точек группы W–симметрии:

$$Fd3mr_1 \xrightarrow{\Psi,\ D(g_k)} P6mmm^{(w)}(V_1,r_1), \qquad k = 1,2, \qquad P6mm^{(w)} = Ps6mm^{(w)}, \qquad (21)$$

Рис. 8. Отображения алмазоподобных структур в разбиения E^2 и S^2 на декорированные полигоны.

а — "эволюция" структуры алмаза в декорированную гексагональную решетку, вершины которой соответствуют <110>–цепочкам. Модуль алмаза выделен двойными линиями, K_1 — <110>–канал.

б — Т–узел — вершинная фигура [27] политопа {240}, объединение семи (правых) <110>– цепочек. При отображении политопа {240} в разбиение (по алмазному закону) стереографической проекции икосаэдра на декорированные полигоны, <110>–цепочка отображается в выход пятерной оси. Каналу 30/11 соответствует заштрихованный треугольник, 40/9 — незаштрихованный четырехугольник, границам Т–узла — 6 двойных линий.

в — геликоидальная подструктура в алмазе и ее отображение в разбиение (по алмазному закону) E^2 на декорированные полигоны. Модулю A_2^R ($A_{7,12}$) принадлежат белые шары, $40/9^{dp}$ ($A_{8,12}$) — серые; модуль $30/11^{dc}$ ($A_{4,12}$) выделен жирными линиями. Геликоид 30/11 генерирует три лонсдейлитовых прослойки L_3^R ($A_{7,12}$), по мере удаления от него модули A_2^R и L_3^R приближаются к модулям A_2 и L_3 ($A_{12,12}$).

В *б* и *в* дужки, определяющие энантиоморфность декорированных полигонов, не показаны.

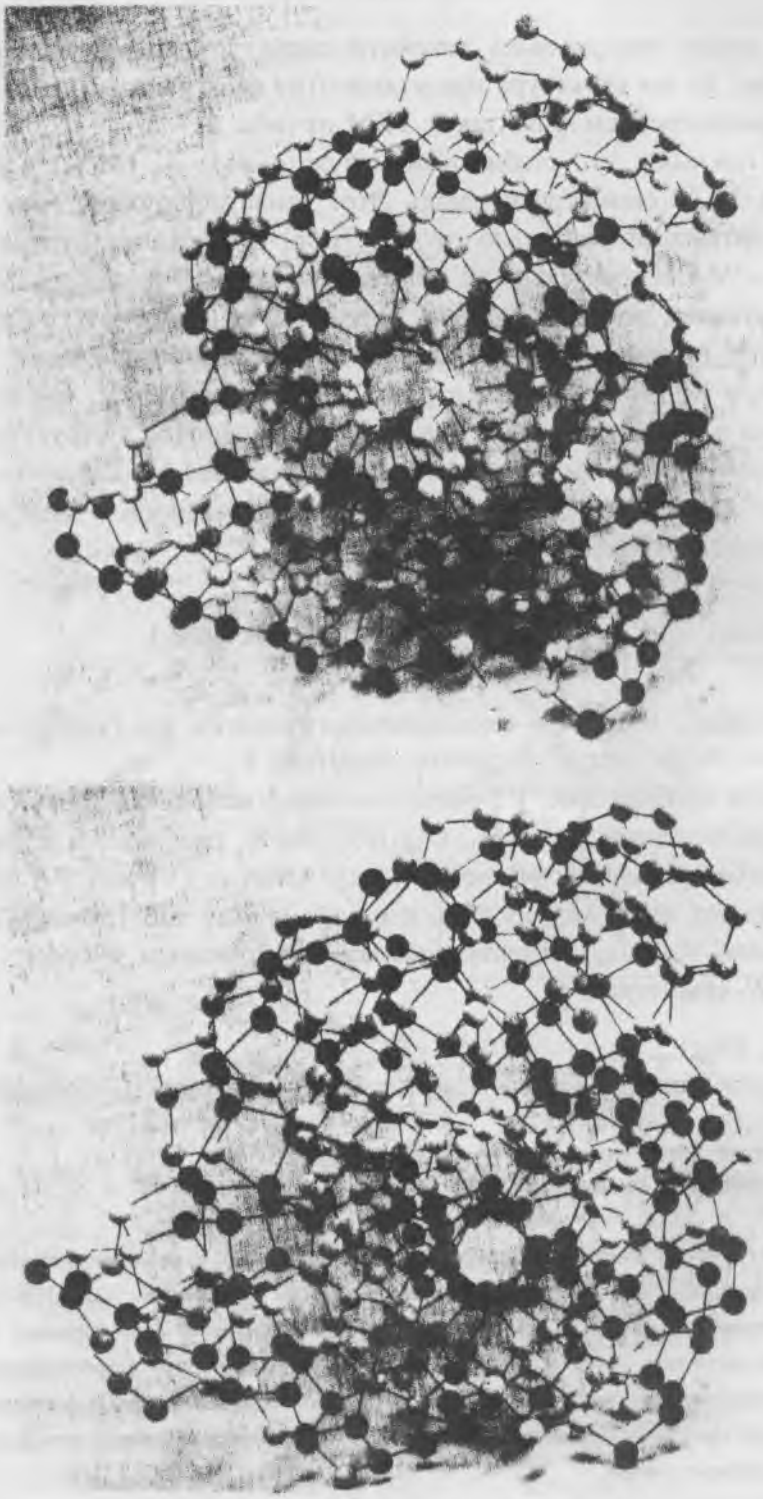
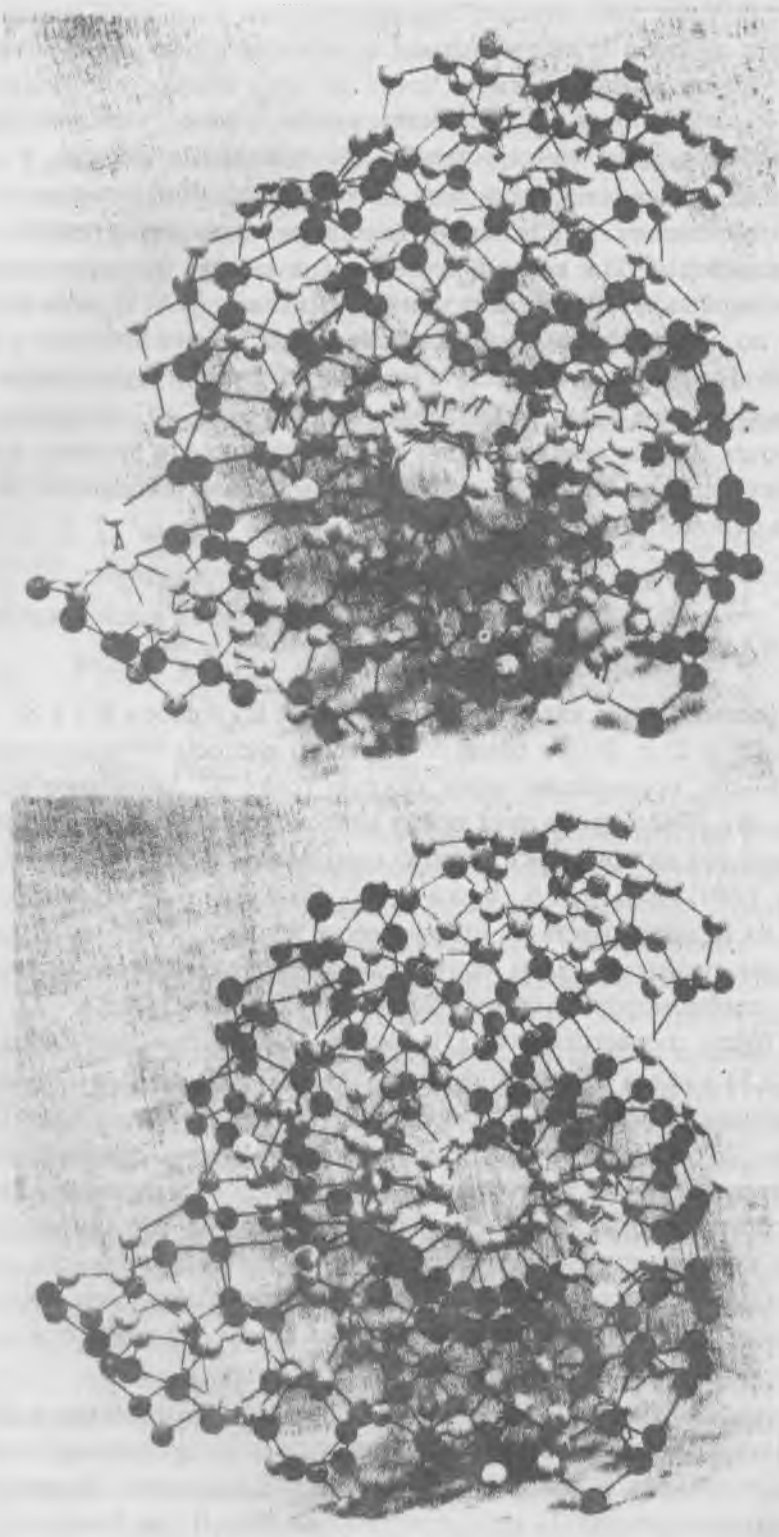


Рис. 9. "Выпрямленная" в E^3 подструктура политопа $\{240\}^{dc}$ и каналы в ней. *а* — канал 30/11 ($A_{7,7}$) — светлые атомы; *б* — канал A_2^R ($A_{7,12}$) — темные атомы;



в, *г* — каналы $40/9^{dp}$ ($A_{8,12}$) и $30/11^{dc}$ ($A_{4,12}$) из светлых и темных атомов, принадлежащих каналам *а* и *б*.

где $P6mm^{(w)} <\longrightarrow P6mm$; $6mm^{(w)}$ — группа Виттке–Гарридо [20].
Если $<W_i \mid g_i> \in 6mm^{(w)}$, то

$$<W_i|g_i>(V_1,r_1) = (W_iV_1,g_ir_1) = (V_k,r_i), \qquad k = k_i = 1,2, \tag{22}$$

где значения k_i зависят от g_i. Для удобства вместо черных точек мы будем зачернять угол ромба, а вместо белых точек оставлять его незачерненным (рис. 8, *а*).

Политоп {240} объединяет геликоиды {30/11}, каждый из которых после проектирования в E^3 объединяет три цепочки. Каждая цепочка представляет собой орбиту группы симметрии $p10_122$ и каждый атом в ней имеет по три связи (напоминаем, что связи считаются лишь по отношению к данному каналу {30/11}, в политопе {240} все атомы имеют по четыре связи). Данная цепочка может быть получена в результате закручивания цепочки V_2, поэтому левую цепочку обозначим L_2, а правую — R_2.

Можно показать, что канал {40/9} правого политопа {240} возникает при соединении двух цепочек одного канала {30/11} с двумя цепочками другого, при этом в каждой из четырех цепочек геликоида {40/9} атомы имеют поочередно по 2 и 4 связи, т. е. являются цепочками типа R_1:

$$\{30/11\}\cup \{30/11\}' = \{R_2\cup R_2\cup R_2\}\cup \{R_2\cup R_2\cup R_2\}' =$$
$$= R_2\cup \{R_1\cup R_1\cup R_1\cup R_1\}\cup R_2' = R_2\cup \{40/9\}\cup R_2' . \tag{23}$$

E^3 можно рассматривать как расслоение с базой E^2 и слоем E^1, а S^3 — как расслоение Хопфа [3, т. 2, с. 260] с базой S^2 (сферой) и слоем S^1 (окружностью), при котором окружности, проходящие через каждую точку S^2, заполняют всю S^3. В {240} R–цепочка — это объединение двух орбит винтовой оси 10_1, "замкнутой" в S^1. В пределах икосаэдра его пятерные оси (почти) совпадают с осями 10_1, поэтому через каждую вершину {240} проходит 6 (замкнутых в S^1) R–цепочек (рис. 2, *б*, *в*). При отображении S^3 на S^2 окружность S^1 отображается в точку S^2, следовательно, отображению ψ (21) для политопа {240} соответствует отображение R–цепочки в вершину икосаэдра, т. е. гомоморфизм $\psi : p10_122 \rightarrow 511$, $p10_122 \in O'\,xY'/Z_2$, $\overset{\circ}{5}11 \in Y$. При этом {30/11} будут соответствовать 3, а {40/9} — 4 вершины икосаэдра (рис. 8, *б*).

Если в {3,3,5} каждая вершина является центром икосаэдра с симметрией Y_h, то в {240} — центром Т–узла [8, 33], представляющего собой орбиту ТКМ $A_{7,7}$ (или 30/11) группы Т, (рис. 8, *б*). При отображении Ψ Т–узлу соответствуют 7 вершин икосаэдра, определяющих 2 треугольника (в которые отображаются каналы 30/11) и 2 ромба (в которые отображаются каналы 40/9) с общей вершиной, таким образом, закон сборки каналов одинаков и для алмаза, и для отображенного на S^2 политопа {240}. Каждый ромб (состоящий из двух треугольников) окружен четырьмя треугольниками, а каждый треугольник — тремя ромбами, что отражает близость оси 40/9 к оси 40/10 = 4 и 30/11 к 30/10 = 3 (рис. 8, *б*).

Т–узлу соответствуют 6 треугольников, из которых 5 сходятся в одной вершине, поэтому их можно рассматривать как результат $+2\pi/6$ диспирации в объединении 6 правильных треугольников в одной вершине, т. е. в гексагоне. Иными словами, часть икосаэдра, соответствующая Т–узлу, при отображении Ψ, на плоскости трансформируется в гексагон, состоящий из двух ромбов и двух треугольников (рис. 6, *б*). Это означает, что каналы, генерируемые кристаллическими и некристаллическими ТКМ, могут быть представлены декорированными политопами, все n вершин которых принадлежат двумерной гексагональной решетке. Можно показать [21], что для получения каналов с наружными пента–, гекса– и гептациклами n должно принимать значе-

ния 3, 4, 5, 6. Итак, если ТКМ из табл. 2 генерирует канал, то ему в табл. 3 в однозначное соответствие поставлен декорированный полигон, все n = 3, 4, 5, 6 вершин которого являются вершинами гексагона, а энантиоморфизм цепочек показан дужками (если цепочки отображаются друг на друга двумя двойными осями, то дужки — двойные, а символы таких цепочек содержат черту).

Объединение каналов в алмазоподобную структуру происходит по общему и для алмаза, и для политопа {240}, алгоритму (алмазной сборки): в каждой вершине разбиения сходятся 4 декорированных полигона, при обходе вокруг этой вершины ее тип в полигоне чередуется, т. е. общая для четырех каналов <110>–цепочка имеет один тип (V_1, L_1, R_1) в первом и третьем каналах, и другой (V_2, L_2, R_2) — во втором и четвертом.

Для учета неэквивалентности цепочек $V_{1(2)}$ и $L_{1(2)}$, $R_{1(2)}$ группа W–симметрии $P6mm^{(w)}$ (22) должна быть заменена группой двойной W–симметрии $P6mm^{(w_1, w_2)}$ [20]:

$$<W_{1i},W_{2i} \mid \phi_i>(L_1^{\,1},r_1) = ((W_{1i},W_{2i})L_1^{\,1},\phi_i r_1) = (L_k^{\,m}, r_i), \qquad (24)$$

где $m = m_i = 0, 1, 2$, $L_k^{\,0}=V_k$, $L_k^{\,1}=L_k$, $L_k^{\,2}=R_k$; $k=k_i = 1, 2$; $<W_{1i},W_{2,i} \mid \phi_i>$ — элемент группы $P6mm^{(w_1, w_2)}$, значения m_i и k_i зависят от ϕ_i. И группа Fd3m, и группа $P6mm^{(w_1, w_2)}$ отображаются в P6mm:

$$\begin{array}{ccccc} Fd3m & \supset & P3m & \subset & P6mm \\ \cup & & \cup & & \downarrow \\ 222s3m = \bar{4}3m & \supset & 3m & \subset & P6mm^{(w_1)} <\longrightarrow P6mm^{(w_1, w_2)}, \end{array} \qquad (25)$$

поэтому все алмазоподобные структуры, являщиеся орбитой группы $P6mm^{(w_1, w_2)}$, мы будем называть реально–кристаллическими алмазоподобными структурами (РКАС). В силу (25) в разбиении E^2 на декорированные полигоны у ромбов, соответствующих алмазному каналу, возможны лишь 4 разновидности, определяемые углом между большой диагональю и горизонталью ($\pi/6$ и $\pi/2$) и декорированием вершин либо при длинной, либо при короткой диагонали. Итак, РКАС — это структуры, в которых линейные дефекты совместимы с кристаллической матрицей; краевая дислокация, двойниковая граница, межзеренные границы, геликоидальные подструктуры (рис. 7, 8) и т. п. [21, 25]. Одной из таких РКАС является геликоид, обусловленный "врастанием" канала 30/11 в алмазную матрицу [10, 11, 36]. Канал 30/11 обладает (в силу вкладываемости в политоп {240}) положительной "кривизной", проявляющейся в его напряженности; для алмазной же матрицы допустимы лишь небольшие и локальные напряжения, которые проявляются в замене части каналов A_2 на $A_2^{\,R}$. Таким образом, между 30/11 и $A_2^{\,R}$ должны быть каналы, менее напряженные, чем 30/11 и более напряженные, чем $A_2^{\,R}$; таковыми являются $40/9^{dp}$ ($A_{8,12}$) и $30/11^{dc}$ ($A_{4,12}$). (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 $K_1(30/11)$ канала 30/11, врастание которой в алмазную матрицу приводит к возникновению в ней двойниковых прослоек, генерируемых модулем $L_3^{\,R}(_{7,12})$ (рис. 8, *в*). Врастание 30/11 в алмаз наглядно отображается табл. 2 как переход от идеально–некристаллических ТКС к кристаллическим:

$$A_{7,7} \longrightarrow A_{5,8} \longrightarrow A_{4,12} \longrightarrow A_{7,12} \longrightarrow A_{12,12}\,. \qquad (26)$$

Определив все группы $P6mm^{(w_1, w_2)}$, можно априори определить все симметрийно возможные РКАС. Итак, существует сравнительно небольшое число групп

Таблица 3

Декорированные полигоны, соответствующие модулям тетракоординированных структур

№	СИМВОЛ МОДУЛЯ	СИМВОЛ В ТАБЛ. II	<110>-ЦЕПОЧКИ, ВХОДЯЩИЕ В МОДУЛЬ				ДЕКОРИРОВАННЫЕ ПОЛИГОНЫ	№	СИМВОЛ МОДУЛЯ	СИМВОЛ В ТАБЛ. II	<110>-ЦЕПОЧКИ, ВХОДЯЩИЕ В МОДУЛЬ						ДЕКОРИРОВАННЫЕ ПОЛИГОНЫ
1	K	A5,5	R_1	$\bar{R}_2$	R_1	$\bar{R}_2$		9	L_2	A11,11	V_2	V_2	V_2				
2	$^{40}/_{9}$	A5,7	R_1	R_1	R_1	R_1		10	A_2	A12,12	V_1	V_2	V_1	V_2			
3	$^{dp}40/_{9}$	A5,8	R_1	R_1	R_1	R_2		11	L_3	A12,12	V_1	V_1	V_2	V_2			
4	$^{dc}30/_{11}$	A4,12	R_2	R_2	R_2	R_1		12	LB^{dp}	A13,13	R_1	R_1	R_2	R_1	R_1		
5	$^{30}/_{11}$	A7,7	R_2	R_2	R_2			13	LB^{dpdp}	A13,14	V_1	V_2	V_1	V_1	V_2		
6	$^{\bar{dc}}40/_{9}$	A7,10	R_1	R_1	R_1			14	$^{dcdc}30/_{11}$	A14,14	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2		
7	$^{R}A_3$	A7,12	R_1	R_2	R_1	R_2		15	$^{dcdc}A_2$	A15,15	V_1	V_1	V_2	V_1	V_1	V_2	
9	$^{R}L_3$	A7,12	R_1	R_1	R_2	R_2		16	$^{dp}30/_{11}$	A16,17	V_2	V_1	V_2				

$P6mm^{(w_1, w_2)}$, из которых наиболее близкая к федоровской — $P6mm^{(w_1, w_2)} = P6mm/Pmm2$ (группа Виттке–Гарридо с образующей P6mm и подгруппой симметрии Pmm2) соответствует алмазу.

"Стыковка" групп $P6mm^{(w_1, w_2)}$ с алмазом позволяет распространить симметрийный аппарат, применяемый для расчета физических характеристик алмаза, и на РКАС.

Отображению <110>–цепочек в вершины икосаэдра и "раскраске" его граней в два цвета (рис. 8, *б*) соответствует гомоморфизм полной (с учетом отражений) группы симметрии $O'_h x Y'_h/Z_2$ политопа {240} в его подгруппу:

$$O'_h x Y'_h/Z_2 \xrightarrow{\varphi} Y_h^{(w)} = \bigcup_{i=1}^{2} T_h g_i^{(w)} C_{3v},\ C_{3v} \cap T_h = C_3,\ Y_h \ni g_i \notin T_h, C_{3v}, \qquad (27)$$

где $Y_h^{(w)}$ — группа Виттке–Гарридо с подгруппой симметрии T_h. При условии, что соседние грани, окрашенные одним цветом, являются одной гранью, такой икосаэдр комбинаторно эквивалентен кубооктаэдру, в котором вершины квадратных граней зачернены, а треугольных — нет (рис. 6, *б*). Это позволяет рассматривать (27) как отображение политопа {240} в кубооктаэдр, для декорированных граней которого выполняется тот же закон алмазной сборки, что и для РКАС.

Разбиение E^2 по кубооктаэдрическому закону (каждый квадрат окружен четырьмя правильными треугольниками, а каждый треугольник — тремя квадратами) — невозможно, в разбиении E^2 возможны лишь подструктуры кубооктаэдра: квадрат и четыре правильных треугольника (треугольник и три квадрата). При этом, если квадрат (треугольник) в E^2 просто "совпадает" с гранью кубооктаэдра, то треугольник (квадрат) уже надо "проектировать" в E^2. Это означает, что канал 40/9 (30/11), которому соответствует декорированный квадрат (пустой треугольник) может быть продолжен в E^3 без ограничений, но только часть объединения четырех каналов 30/11 вокруг канала 40/9 (трех 40/9 вокруг 30/11) из политопа {240} может быть выпрямлена в E^3 (с допустимыми напряжениями [14]) в объединение четырех модулей $A_{7,7}$ (трех $A_{5,7}$).

Введение отрицательных дисклинаций в политоп, осуществляемое посредством его декорирования, т. е. введения дополнительных вершин [31] или <110>–цепочек (как в табл. 3), позволяет отображать (с допустимыми напряжениями) в E^3 подструктуры с большим числом вершин, чем в исходном политопе. В силу (18) эти подструктуры сохраняют в E^3 определенную симметрию, соответствующую симметрии исходного политопа. Для получения максимально детерминированных некристаллических алмазоподобных структур (МДНАС) введение дисклинаций в политоп {240} не должно нарушать закон алмазной сборки, кроме того, в этом политопе — $\{240\}^{dc}$ должна сохраняться определенная симметрия политопа {240}. Этим условиям отвечает "подобное" декорирование кубооктаэдра (рис. 6, *в*), при котором сохраняется подобие прямоугольников, вершинами которых являются центры треугольников, но симметрия кубооктаэдра понижается от O до C_2. Если из исходного кубооктаэдра ({240}/O) мы могли выпрямлять в E^3 лишь объединение четырех каналов 30/11 (8 цепочек), то из подобно–декорированного ($\{240\}^{dc}/C_2$) — 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 $\{240\}^{dc}/C_2$ из 250—400 тетракоординированных атомов, у которых длины связей и углы между ними незначительно отклоняются от алмазных. Эта подструктура — $\{240\}^{dc}/E^3$ представляет собой подробно рассмотренную в [21] 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 объ-

единения четырех таких корон возникает "скрученный" алмазный канал A_2^R ($A_{7,12}$). Эти каналы отчетливо видны на фотографиях модели $\{240\}^{dc}/E^3$ (рис. 9), изготовленной из деревянных шариков с довольно жесткими металлическими связями. Компьютерное моделирование этой модели [12] позволяет утверждать, что отклонения от тетраэдричности и разброс длин связей находятся в пределах, допустимых для моделей тетракоординированных структур типа [26, 37].

Соответствующая $\{240\}^{dc}/E^3$ развертка кубооктаэдра может быть получена и как его развертка вокруг оси 4_z, и как развертка вокруг 4_x, поэтому каналы 30/11, соответствующие треугольникам на грани, перпендикулярной к 4_y, будут почти перпендикулярны к каналам 30/11, соответствующим треугольникам на грани, перпендикулярной к 4_x. Это соответствует отображению S^3 на E^3 двумя семействами торов (рис. 2, *в*). Объединение четырех первых корон каналов 30/11 вокруг канала A_2^R представляет собой часть его второй короны: $k_1(K_1(A_2^R))$, а выпрямленная в E^3 часть $\{240\}/O$ ($\{240\}/E^3$),— часть первой короны $k_1(40/9)$ канала 40/9. В развертке $k_1(40/9)$ все вершины "вырождены", т. е. каждая вершина принадлежит двум треугольникам и двум квадратам, в $k_1(K_1(A_2^R))$ — это вырождение (из–за понижения симметрии) снимается: всякая вершина принадлежит либо треугольнику, либо квадрату, соответствующему A_2^R. Подобие же $k_1(40/9)$ и $k_1(K_1(A_2^R))$ сохраняется, оно проявляется в параллельности осей каналов 30/11 и 30/11, 40/9 и A_2^R; и наличии гексациклов лишь одного типа (твист–ванны и твист–кресла) в 40/9 и A_2^R. Снятие "вырождения" вершин означает, что структура $\{240\}^{dc}/E^3$ может быть получена как объединение лишь каналов 30/11 и A_2^R, состоящих только из гексациклов, а каналы $40/9^{dp}$ и $30/11^{dc}$ (с поперечными пента– и гексациклами) возникают лишь как промежутки между ними. Канал 30/11 генерируется модулем $A_{7,7}$, который представляет собой углеродную основу молекулы "дитвистана" $C_{14}H_{20}$, а канал A_2^R — модулем $A_{7,12}$, углеродной основой "закрученной" молекулы диадамантана $C_{14}H_{20}$. Адамантан синтезируется из твистана по механизму, определяемому (17′′), поэтому весьма вероятна реальность синтеза $\{240\}^{dc}/E^3$ как углеродного "твисто–адамантана" или "скрученного алмаза". Возможно, что обладая достоинствами алмаза, он будет лишен его недостатков (например, хрупкости из–за отсутствия плоскостей симметрии), а в силу линейных размеров в 10—30 Å получит применение в нанотехнологиях [10—12].

Для распространения $\{240\}^{dc}/E^3$ в E^3 необходимо вложить его декорированную развертку из квадратов и треугольников в некристаллическое разбиение E^2, которое "собирается" из декорированных полигонов по алмазному закону сборки. Этому разбиению будет соответствовать тетракоординированный квазикристалл, подобно тому как трехмерное разбиение типа Пенроуза [29] соответствует двумерному [39].

Если развертку $\{240\}^{dc}/E^3$ деформировать так, чтобы квадраты вытянулись в ромбы (из двух правильных треугольников), то она отобразится в линейно–трансляционную структуру $k_1(K_1(A_2^R))'$ (рис. 6, *в*), подобно отображению додекаэдра в орбиту одномерной группы трансляций деформированных пентагонов (рис. 6, *а*). Деформации в развертке будет соответствовать отказ от тетраэдричности в $\{240\}^{dc}/E^3$ за счет увеличения углов между связями вплоть до $2\pi/3$. Полученная структура будет близка к подструктуре BC–8, а распространение ее в E^3 должно обеспечиваться "прокатыванием" $\{240\}^{dc}/C_2$ вдоль определенных направлений в E^3 (аналогично возникновению фаз Франка–Каспера при "прокатывании" политопа {3,3,5} [35]). Действительно, если фрактал Бульенкова [8] можно трактовать как результат "прокатывания" политопа {240} только вдоль осей 6_1, то "прокатывание" $\{240\}^{dc}/C_2$ сможет обеспечить более плотное (чем фрактальное) заполнение E^3. Хотя трансляционно–размноженная

"развертка" $k_1(K_1(A_2^R))'$ будет состоять из тех же декорированных полигонов, что и развертки РКАС, и закон сборки этих полигонов (внутри нее) будет тот же, но распространить ее на всю плоскость с тем же законом алмазной сборки невозможно (рис. 6, *в*).

Существует весьма ограниченное число декорированных по закону алмазной сборки тетракоординированных политопов. Определив их, мы сможем априори получить все симметрийно возможные МДНАС, которые являются объединением линейных подструктур, генерируемых модулями.

Заключение

Настоящая работа представляет собой попытку построения лишь кристаллографической теории алмазоподобных структур, поэтому физические, чисто математические и иные аспекты, связанные с этой теорией практически не затрагивались. Основными этапами построения данной теории можно считать следующие:

1) Переформулировка локальной теоремы, позволившая в рамках локального подхода дать определение введенного Н. А. Бульенковым понятия "модуль". Определение предстабильного модуля ГЦК–решетки как одношапочного октаэдра.

2) Определение модулей тетраэдрических структур (t–модулей), их вложения в {3,3,5}, $\{3,3,5\}^d$ и "особой роли" одношапочного октаэдра (табл. 1).

3) Определение модулей тетракоординированных структур (ТКМ) и их вложения в {240}, $\{240\}^d$. Построение табл. 2, определяющей фундаментальные (геометрические) закономерности строения ТКМ, как объединения двух t-модулей, которое отображает объединение двух конгруэнтных политопов {3,3,5} в политоп {240}. Отображение в табл. 2 закономерностей перехода от кристаллических к некристаллическим алмазоподобным структурам.

4) Сборка алмазоподобных структур, совместимых с кристаллической матрицей, как объединение линейных подструктур, которые генерируются ТКМ. Установление изоморфизма этой сборки разбиению E^2 на декорированные полигоны, вершины которых принадлежат гексагональной сетке (табл. 3). Определение закона сборки этих полигонов — закона модульной алмазной сборки.

5) Представление политопа {240} в рамках расслоения Хоппфа и его декорирование по закону модульной алмазной сборки. Получение максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры, как результат "развертки" в E^3 декорированного политопа {240}.

6) Определение типов групп W–симметрии,соответствующих рассмотренным структурам. Это позволяет (перечислив все различные группы этих типов) априори получить все симметрийно возможные алмазоподобные структуры, являющиеся объединением линейных подструктур.

"Симметрийная" возможность существования алмазоподобной структуры является лишь необходимым условием, реальность же ее существования должна определяться достаточными, т. е. физическими условиями. Иными словами, пройденный путь от одношапочного октаэдра до построенной модели гипотетического углеродного твисто–адамантана является безусловно необходимым, но на вопрос о реальности построенной модели может ответить лишь расчет ее физических параметров.

Автор выражает глубокую признательность Н. А. Бульенкову за постановку задачи, стимулирующие обсуждения и постоянный интерес к работе. Автор благодарен Л. И. Циноберу за многолетнюю постоянную помощь, сделавшую возможным само появле-

ние данной работы. Автор благодарит М. И. Миронова и К. П. Семенова за ценные замечания и большую помощь в оформлении рукописи, а также М. И. Самойловича, В. А. Муханова, А. О. Семенковича и Ю. А. Белякову, Е. В. Полянского за обсуждения различных аспектов работы и поддержку.

Список литературы

1. *Асланов Л. А.* Структуры веществ. М.: МГУ, 1989. 161 с.
2. *Багрий Е. И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
3. *Берже М.* Геометрия. М.: Мир, 1989. Т. 1. 560 с; Т. 2. 368 с.
4. *Бернал Дж.* О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография. 1962. 7. № 4. С. 507—519.
5. *Бернал Дж.* О структуре жидкости // Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. 5. С. 149—162.
6. *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.
7. *Бульенков Н. А.* Кооперативный (бимодульный) механизм образования различных преципитатов в бездислокационном кремнии // ДАН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 605—610.
8. *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.
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., Талис А. Л., Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Модульное описание алмазоподобных структур // Материалы VI Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". Москва—Киев—Херсон, 1995. Т. 2. С. 116—120.
11. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Геликоиды политопа {240} как основа нормального недислокационного роста алмазов / Материалы VI Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". Москва—Киев—Херсон, 1995. Т. 2. С. 121—125.
12. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Тонкие алмазоподпобные пленки как объект модульного подхода / Материалы 7–го международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". Москва—Йошкар–Ола. 1996. С. 54—64.
13. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.
14. *Галиулин Р. В.* Идеальные кристаллы в пространствах постоянной кривизны // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 4. С. 581—585.
15. *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.
16. *Долбилин Н. П.* О локальных свойствах дискретных правильных систем // ДАН СССР. 1976. Т. 230. № 3, С. 516—519.
17. *Залгаллер В. А.* Выпуклые многогранники с правильными гранями. М.—Л.: Наука, 1966. 220 с.
18. *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.
19. *Потапов В. М.* Стереохимия. М.: Химия, 1988. 464 с.
20. *Талис А. Л.* К теории цветной (сверхфедоровской) симметрии пространственно–модулированных кристаллов и модульных структур. Дис. ... канд. физ.–мат. наук. М.: МГУ, 1989. 212 с.

21. *Талис А. Л.* Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // Труды II международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. 1995. С. 117—144.
22. *Талис А. Л.* Обобщенная симметрия модульных тетракоординированных структур // Разведка и охрана недр. 1996. 1. С. 20—22.
23. *Гилберт Д., Кон-Фоссен С.* Наглядная геометрия. М.: Наука, 1981. С. 289.
24. *Холл М.* Теория групп. М.: ИЛ, 1962. 468 с.
25. *Хорнстра Дж.* Дислокации в решетке алмаза // Дефекты в кристаллах полупроводников. М.: Мир, 1969. С. 15—37; Модели межзеренных границ в решетке алмаза. Там же. С. 72—99.
26. *Connel G. A. N., Temkin R. J.* Modeling the Structure of Amorphous Tetraedrally Coordinated Semiconductores // Phys. Rev. 1974. B9. № 12. P. 5323—5326.
27. *Coxeter H. S. M.* Regular Polytopes. London: Methuen, 1948. 321 p.
28. *Coxeter H. S. M.* // Philos. Trans. R. Soc. Ser. A. 1930. 229. 346.
29. *Danzer L., Popadopulus Z., Talis A.* Full Equivalence Between Socolar's Tillings and the (A, B, C, K)-Tillings Leading to a Rather Natural Decoration // Int. J. of Mod. Phys. 1993. B. V.7, № 6—7. P. 1379—1386.
30. *Engel P.* Geometric Crystallogrphy // Reidel, Dordrecht, Holland, 1986. 238 p.
31. *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.
32. *Mosseri R., Sadoc J. F.* Hierarchical Structure of Defects in Non-Crystalline Sphere Packings // J. Phys. Lett. 1984. 45. L827—L832.
33. *Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc J. F., Brodsky M. H.* Polytope Model and Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors // Phys. Rev. 1985. B32. № 6. P. 3974—4000.
34. *Mosseri R., Brodsky M. H., Di Vincenzo D. P., Sadoc J. F.* A Structural Basis for Electronic Coherence an Amormphous Si and Ge // Proc. XXVII Int. Conf. Phys. of Semiconductors. Springer, Berlin, 1985. P. 803—806.
35. *Nelson D. R., Widom M.* Symmetry, Landau Theory and Polytope Models of Glass // Nucl. Phys. 1984. B{240}. P. 113—139.
36. *Orlov Yn. l., Bulienkov N. A., Martovitsky V. P.* A Study of the Internal Structure of Variety III Diamonds by X-Ray Section Topography. // Phys. Chem. Min. 1982. № 8. P. 105—111.
37. *Polk D. E.* Structural Model for Amorphous Silicon and Germanium // J. Non-Cryst. Solids. 1971. V. 5. P. 365—376.
38. *Sadoc J. F., Charvolin J.* Crystal Structures Built From Highly Symmetrical Units // J. Phys. 1. 1992. 2. 845—859.
39. *Steinhardt P. J., Ostlund S.* The Physics of Quasicrystals. Singapore: World Scientific, 1987. 682 p.
40. *Yasushi Y.* Propagating Local Positional Order in Tetrahedrally Bonded Systems. // Techn. Rept. ISSP. 1987. A. № 1881. P. 1—38.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

К. П. Семенов

МЕХАНИЗМЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РОСТА ИДЕАЛЬНЫХ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛОВ

В работе [7] нами были установлены универсальный алгоритм выделения в атомных структурах кристаллов их строительных блоков (СБ) и алгоритмы симметрии (статичные аналоги преобразований симметрии), соединяющие условные центры всех СБ кристалла и задающие их взаимные ориентации в объемах и на поверхностях его идеальных граней.

В качестве универсальной модели СБ всех кристаллов использовался параллелепипед спичечного коробка. Большие грани коробков–СБ всегда ориентировались ортогонально оси Z кристалла (параллельно плоскости стола). Взаимное положение коробков–СБ задавалось условием антипараллельного совпадения векторов ненасыщенных межблоковых связей (МС) соседних СБ (см. таблицу).

Выложив на столе исходный слой коробков–СБ, ограниченный рядами *hk*, мы, в соответствии с этим условием (реализуемым мысленно), выкладывали второй, третий и т. д. слои (плоскости) коробков–СБ, получая блочные рельефы идеальных граней *hkl*, состоящих, в общем случае, из нескольких параллельных плоскостей *hkl* условных центров СБ. Грани, СБ внешних плоскостей которых имеют максимально возможное число ненасыщенных МС $\frac{l}{2} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{l_i}{2}\right)$, где l_i — число МС СБ *i*–го типа, а *n* — число разных типов (длин) химических связей атомов в кристалле, назовем *нормальными*, а все остальные грани кристалла, где это число больше *l*/2 — *тангенциальными*.

За критерий стабильности посадки СБ в правильную позицию на грань кристалла естественно принять условие насыщения им *l*/2 МС, поскольку именно столько МС насыщает каждый СБ при посадке в правильную позицию в любом месте нормальной грани, не образуя при этом МС с соседними СБ того же слоя (той же плоскости) *hkl*. Таким образом, каждый СБ, "севший" в правильную позицию на нормальную грань, захватывается ею окончательно. Такой нормальный механизм роста является самым быстрым. Нормальные грани можно смоделировать для любого кристалла. Отсюда следует, что числа *l* и l_i СБ всех кристаллов всегда четные. На идеальную тангенциальную грань первый СБ нового слоя всегда "садится" нестабильно, насыщая меньше *l*/2 МС. Однако, если за время жизни этого СБ на грани $\tau_{СБ}$ рядом с ним успеют "сесть" в правильные позиции (k–1) СБ, образующих с СБ грани и между собой столько МС, что каждый СБ кластера ${}^{k}K_1$ нового слоя насыщает, как минимум, *l*/2 МС, то этот кластер становится стабильным зародышем слоя. Дальнейшая очередность посадки СБ на фронте растущего от зародыша ${}^{k}K_1$ слоя определяется при моделировании следующим принципом — в первую очередь СБ стабилизируются (выживают) в тех позициях, где они насыщают максимальное число МС.

Существующие чисто феноменологические теории кристаллизации, оперирующие условными кубиками–СБ без конкретных чисел и ориентаций ненасыщенных МС [1, 8], не могли определять ни величину k, ни порядок присоединения СБ к фронту растущего слоя, ни форму последнего. Моделирование закономерностей разрастания слоя от зародышей для 25 кристаллов показало, что реализуются значения

Таблица

Параметры блочных граней кристаллов

Кристалл	Индекс грани	Число физически идентичных граней	Относительный заряд грани	Факторы граней						Степени важности граней	
				$\Phi_и^{отн}$		$\Phi_\Sigma^{отн}$			$\frac{\Phi_\Sigma^{отн}}{(\Phi_\Sigma^{отн})_{min}}$	Теоретическая	Экспериментальная
				N_0	m_1/l	$18\ \Phi_к^{отн}$	$4\cdot\Phi_{ор}^{отн}$	$f_{3т}\ \Phi_{3т}^{отн}$			
Алмаз	111	8	0	1.91	0.75	9.0	2.0	0	1.0		
	110	12	0	2.34	0.75	9.0	0	0	1.29		
	100	6	0	1.65	0.50	18.0	0	0	2.57		
	310	24	0	1.05	0.50	18.0	2.0	0	2.28		
Галит	100	6	0	3.0	0.83	6.0	0	0	1.0	1	1
	111	8	1.0–	1.76	0.50	18.0	8.0	3.0	1.17	2	2
	110	12	0	2.15	0.67	12.1	4.0	0	1.33	3	4
	210	24	0	1.36	0.67	12.1	2.0	0	1.67	4	3
Шеелит	112	8	0	3.10	0.71	10.3	8.0	0	1.0	1	1
	101	8	0	2.07	0.79	7.8	4.0	0	1.63	2	2
	114	8	0	1.39	0.57	15.5	8.0	0	3.25	3	3
	123	8	0	1.93	0.64	13.0	5.0	0	3.48	4	4
α–кварц	$10\bar{1}0$	6	0	1.73	0.75	9.0	4.0	0	1.0	1	1
	$10\bar{1}1$	6	0.4–	1.35	0.75	9.0	2.0	0.6	1.28	2	2
	$01\bar{1}1$	6	0.4–	1.35	0.75	9.0	0	0.6	1.68	3	3
	$11\bar{2}0$	3	0	1.0	0.50	18.0	8.0	0	2.0	4	4
	$\bar{1}120$	3	0	1.0	0.50	18.0	4.0	0	2.80	5	5
	0001	2	1.0–	1.07	0.50	18.0	0	1.5	3.30	6	6
Калиевые квасцы	111	8	0.72–	2.52	0.61	14.0	8.0	0.72	1.0	1	1
	110	12	0.35–	3.09	0.67	12.0	4.0	0.35	1.45	2	2
	100	6	1.0–	4.34	0.78	7.9	0	1.0	1.31	3	3
	221	24	0.42–	1.44	0.56	16.0	6.0	0.42	1.81	4	4
Флюорит	100	6	1.0–	4.34	0.78	7.9	0	6.0	1.0	1	1
	111	8	0.15–	2.52	0.61	14.0	8.0	0.9	2.69	2	2
	110	12	0.35–	3.09	0.67	12.0	4.0	2.1	3.11	3	3
	210	24	0.68–	1.96	0.61	14.0	2.0	4.1	4.16	4	4
Сфалерит	111	4	0.86–	2.52	0.61	14.0	8.0	3.44	1.0	1	1
	$1\bar{1}1$	4	0.68–	2.52	0.61	14.0	8.0	2.32	1.44	2	2
	100	6	1.0–	4.34	0.78	7.9	0	4.0	1.52	3	3
	110	12	0.35–	3.09	0.67	12.0	4.0	1.40	2.58	4	4

Таблица (*продолжение*)

Кристалл	Индекс грани	Число физически идентичных граней	Относительный заряд грани	Факторы граней						Степени важности граней	
				$\Phi_{\text{и}}^{отн}$		$\Phi_{\Sigma}^{отн}$			$\frac{\Phi_{\Sigma}^{отн}}{(\Phi_{\Sigma}^{отн})_{\min}}$	Теоретическая	Экспериментальная
				N_0	m_1/l	$18\cdot\Phi_x^{отн}$	$4\cdot\Phi_{op}^{отн}$	$f_{3x}\cdot\Phi_{3x}^{отн}$			
Графит	0001	2	0	3.16	1.0	1.0	0	0	1.0	1	1
	$10\bar{1}0$	6	0	1.0	0.50	18.0	12.0	0	6.0	2	2
	$1\bar{2}16$	12	0	1.81	0.67	12.0	4.0	0	8.0		
	$10\bar{1}1$	12	0	1.91	0.50	18.0	8.0	0	10.0		
Тетраборат лития	100	4	0.69–	1.85	0.75	9.0	6.0	1.38	1.0	1	
	101	4	0.51+	1.36	0.75	9.0	4.0	1.02	2.46	2	
		4	0.51–	1.36	0.75	9.0	4.0	1.02	2.46		
	112	4	0.28+	1.59	0.75	9.0	4.0	0.56	2.74	3	
		4	0.28–	1.59	0.75	9.0	4.0	0.56	2.74		
	110	4	0.16–	1.31	0.50	18.0	8.0	0.32	5.97	4	
Германоэвлитин	211	3	~0.3+	2.61	0.75	9.0	6.0	0.30	1.35	1	1
		3	0	2.61	0.75	9.0	6.0	0	1.50		
		3	1.0–	2.61	0.67	12.0	9.0	1.0	1.0		
		3	~0.3+	2.61	0.67	12.0	9.0	0.30	1.35		
	$\bar{2}11$	3	1.0+	1.30	0.50	18.0	14.0	1.0	1.50	2	2
		3	0	1.30	0.50	18.0	14.0	0	2.0		
		6	~0.3–	1.30	0.50	18.0	14.0	0.30	1.85		
	310	12	~0	2.0	0.58	15.0	10.0	0	2.5	3	3
		6	~0.4–	1.0	0.50	18.0	12.0	0.60	2.77		
		6	~0.4+	1.0	0.50	18.0	12.0	0.60	2.7		
	110	6	0	4.46	0.83	6.0	0	0	3.0	4	4
		3	~0.5–	2.24	0.50	18.0	11.0	0.50	3.25		
		3	~0.5+	2.24	0.50	18.0	11.0	0.50	3.25		
Лед	$10\bar{1}0$	6	0.18–	2.27	0.75	9.0	4.0	0.72	1.0	1	1
	0001	2	1.0+	2.13	0.75	9.0	9	4.0	1.18	2	2
	$10\bar{1}2$	12	0	1.56	0.50	18.0	8.0	0	2.34	3	3
Цинкит	$000\bar{1}$	1	0.33–			9.0	0	1.65	1.0	1	1
	$10\bar{1}\bar{1}$	6	0.24+	1.43	0.67	12.0	0	1.20	1.47	2	2
	$10\bar{1}1$	6	0.24–	1.43	0.67	12.0	0	1.20	1.47	3	3
	$10\bar{1}0$	6	0	1.48	0.67	12.0	0	0	1.63	4	4
	$000\bar{1}$	1	1.0+	2.73	0.50	18.0	0	5.0	1.77	5	5
	0001	1	1.0–	2.73	0.50	18.0	0	5.0	1.77	6	6
	$10\bar{1}\bar{1}$	6	0.24–			9.0	0	1.20	1.06		

Таблица (*продолжение*)

Кристалл	Индекс грани	Число физически идентичных граней	Относительный заряд грани	Факторы граней						Степени важности граней	
				$\Phi_{и}^{отн}$		$\Phi_{\Sigma}^{отн}$			$\frac{\Phi_{\Sigma}^{отн}}{(\Phi_{\Sigma}^{отн})_{min}}$	Теоретическая	Экспериментальная
				N_0	m_1/l	$18\cdot\Phi_{x}^{отн}$	$4\cdot\Phi_{op}^{отн}$	$f_{3x}\cdot\Phi_{3x}^{отн}$			
Корунд	0001	2	0	5.47	0.50	18.0	0	0	3.0		
	$10\bar{1}1$	6	0	4.96	0.50	18.0	4.0	0	2.33		
	$11\bar{2}0$	6	0	6.0	0.67	12.0	6.0	0	1.0		
	$22\bar{4}3$	12	0	1.37	0.50	18.0	7.5	0	1.75		
	$22\bar{4}1$	12	0	1.0	0.50	18.0	6.2	0	1.97		
Кальцит	$10\bar{1}0$	2	0.37–	2.04	0.50	18.0	3.0	1.85	2.12		
		2	0.12–	2.04	0.60	14.4	2.0	0.60	1.91		
		2	0.12–	2.04	0.70	10.8	0	0.60	1.65		
	$10\bar{1}2$	2	0	1.85	0.50	18.0	4.0	0	2.26		
		4	0.16–	185	0.60	14.4	1.3	0.80	1.99		
	$10\bar{1}1$	2	0	5.81	0.80	7.2	1.0	0	1.0		
		4	0.35–	5.81	0.70	10.8	1.0	1.65	1.31		
	0001	2	0.75–	8.05	0.70	10.8	0	3.75	1.14		

k = 2, 3, ... , 9, 10. Рост слоя происходит согласно трем основным механизмам на идеальных тангенциальных гранях.

В *линейном* механизме ${}^{k}K_1$ в две противоположные стороны по эстафете вдоль линии либо стабильно садятся СБ (...+1+1+${}^{2}K_1$+1+1+...), либо образуются кластеры ${}^{2}K_n$ (...+${}^{2}K_3$+${}^{2}K_2$+${}^{3}K_1$+${}^{2}K_2$+${}^{2}K_3$+...) до самых ребер грани. СБ соседних параллельных линий (лент) растущего слоя не образуют между собой МС.

В *линейно–двумерном* механизме к первой линии слоя, образуемой из кластеров по эстафете с двух сторон присоединяются параллельные линии СБ, например:

.....

(...+1+1+${}^{2}K_1$+1+1+...)$_3$

(...+1+1+${}^{2}K_1$+1+1+...)$_2$

(...+${}^{2}K_3$+${}^{2}K_2$+${}^{4}K_1$+${}^{2}K_2$+${}^{2}K_3$+...)$_1$

(...+1+1+${}^{2}K_1$+1+1+...)$_2$

(...+1+1+${}^{2}K_1$+1+1+...)$_3$

.....

Соседние линии СБ образуют между собой МС. В *двумерном* механизме на фронте треугольного, ромбического, прямоугольного или квадратного (в зависимости от сингонии кристалла) слоя СБ поочередно образуется кластер ${}^{2}K_n$ и стабильно "садится" несколько СБ, например:

$$^{3}K_1+1+^{2}K_2+3+^{2}K_3+5+...+^{2}K_2+2n-1$$

или

$$(^{4}K_1+^{2}K_2)+(^{2}K_3+1+^{2}K_4+1)+...+^{2}K_{m-1}+^{2}K_m+m-2),$$

где m — четное, или

$$(^{10}K_1+^{2}K_2+^{2}K_3+^{2}K_4)+(^{2}K_5+1+^{2}K_6+^{2}K_7+1+^{2}K_8)+...+(4\cdot{}^{2}K_n+\frac{n}{2}-2),$$

где $n = 4, 8, 12, 16,...$, откуда число СБ в растущем "острове" слоя равно

$$N = 8+\sum_{4}^{n}\left[\frac{n}{2}+6\right].$$

"Полосы" или "острова" нового слоя растут одновременно во многих местах грани, причем до завершения их слияния на них образуются зародыши второго, третьего и т. д. слоев. В результате реальные грани часто приобретают макрорельеф (холмы, ступени роста), моделирование которого выходит за рамки данной работы.

Проверить экспериментально правильность теоретического выделения СБ и моделирования блочных рельефов граней кристаллов можно, сравнивая теоретически оцениваемые и экспериментально определенные относительные скорости роста граней $V^{отн}$. Последние обратно пропорциональны степеням важности граней или их относительным площадям. На интегральные величины V граней влияют сразу несколько различных параметров (факторов), характеризующих их блочные структуры.

Химический фактор грани

$$\Phi_x^{отн}=\sum_{i=1}^{n}\frac{m_i}{\frac{l_i}{2}},$$

где m_i — максимальное число МС i–го типа, насыщаемых первым СБ нового слоя в правильной позиции на грани. Величина $\tau_{СБ}$ первого СБ зародыша $^{k}K_1$ слоя (образование зародыша — самый медленный этап роста слоя) экспоненциально растет с ростом $\Phi_x^{отн}$ и, следовательно, этот фактор в основном определяет величину $V^{отн}$ грани. Значению $\Phi_x^{отн} = 1$ и $k = 1$ соответствует самый быстрый нормальный механизм роста граней.

Ориентационно–рельефный фактор грани

$$\Phi_{op}^{отн}=\frac{0\cdot n_F+1\cdot n_S+2\cdot n_S^k+2\cdot n_k+4\cdot n_k^k}{n_F+n_S+n_k+n_S^k+n_k^k},$$

где индексы означают: F — гладкий, S — ступенчатый, K — пирамидальный [9, 10], S^K и K^K — еще более шероховатые типы блочного микрорельефа граней с нависающими козырьками, n — число правильных позиций посадки СБ на минимальной трансляционно повторяющейся площадке грани. С ростом фактора $\Phi_{op}^{отн}$ растет степень шероховатости блочного рельефа идеальной грани и уменьшается ее величина $V^{отн}$, поскольку уменьшается число степеней свободы изменения ориентации и сдвига

в плоскости грани в правильную позицию СБ, "севших" на нее в произвольную позицию, где $\tau_{СБ}$ меньше, чем в правильной.

Зарядово–химический фактор грани $\Phi_{зх}^{отн} = \frac{\sigma}{\sigma_{max}}$, где σ и σ_{max} — поверхностные заряды данной и максимально заряженной граней кристалла. Чем этот фактор больше, тем сильнее грань притягивает диполи молекул растворителя (которые, вследствие малости величин τ их на поверхности грани, скапливаются около нее, блокируя посадку на нее СБ из раствора) и тем меньше ее величина $V^{отн}$.

Одновременно с ростом грани с единицы ее площади S_0 в единицу времени испаряется (термоотрывается в раствор) поток СБ

$$N_и = N_0 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{m_1 \cdot E_{MC}^1}{kT}\right),$$

где N_0 — число СБ внешней плоскости грани на площади S_0, насыщающих m_1 наиболее сильных (коротких) МС, а ν_0 — частота тепловых колебаний центра масс СБ. Поскольку энергии этих связей E_{MC}^1, как правило, неизвестны, будем пользоваться относительным фактором испарения грани

$$\Phi_и^{отн} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{m_1 \cdot T_0}{l \cdot T}\right), \qquad (1)$$

где l — число МС СБ, а T_0 — фиксированная исходная температура кристаллизации.

Суммарный относительный фактор грани

$$\Phi_\Sigma^{отн} \cong f_x \cdot \Phi_x^{отн} - f_{ор} \cdot \Phi_{ор}^{отн} - f_{зх} \cdot \Phi_{зх}^{отн} - f_и \cdot \Phi_и^{отн}, \qquad (2)$$

где f — коэффициенты удельного веса факторов. Если $\Phi_\Sigma^{отн} \le 0$, грань не растет, а при $\Phi_\Sigma^{отн} > 0$, этот фактор пропорционален $V^{отн}$. Величина $V^{отн}$ пропорциональна и интенсивности потока СБ на грани кристалла (степени пересыщения раствора). Для "низкотемпературных" кристаллов, растущих при достаточно высоких пересыщениях, фактор $\Phi_и^{отн}$ которых можно не учитывать, поиск корреляции величин $\frac{\Phi_\Sigma^{отн}}{\Phi_{\Sigma_{min}}^{отн}}$, где $\Phi_{\Sigma_{min}}^{отн}$ — минимальное значение для сравниваемых граней кристалла, и экспериментально установленных степеней важности граней [1, 2, 5, 6] позволил нам подобрать величины f в (2), обеспечивающие хорошую корреляцию для достаточно представительной подборки кристаллов (таблица):

$$\Phi_\Sigma^{отн} = 18 \cdot \Phi_x^{отн} - 4 \cdot \Phi_{ор}^{отн} - f_{зх} \cdot \Phi_{зх}^{отн}, \qquad (3)$$

где величины $f_{зх}$ растут с ростом степени ионности МС [4]. В теоретически определенных степенях важности граней (таблица), обратно пропорциональных $\Phi_\Sigma^{отн}$, в ряде случаев учитывался и механизм роста слоя СБ. Так, хотя фактор $\Phi_\Sigma^{отн}$ граней (110) кристалла калиевых квасцов немного больше, чем граней (100), последние растут быстрее (менее важны), т. к. имеют заметно более быстрый механизм роста слоя СБ.

Для "высокотемпературных" кристаллов, фактор $\Phi_и^{отн}$ которых необходимо учитывать, конкуренция его и фактора $\Phi_\Sigma^{отн}$ качественно хорошо объясняет изменение сте-

пеней важности граней с изменением условий роста кристаллов. Так, при низких пересыщениях алмаз растет гранями (111) октаэдра [3], поскольку при этом доминирует фактор $\Phi_{и}^{отн}$, минимальный для этих граней (таблица). Остальные грани быстрее испаряются, чем растут. При высоких пересыщениях, когда доминирует фактор $\Phi_{\Sigma}^{отн}$, медленнее всего растут грани (100) куба, имеющие максимальный фактор $\Phi_{и}^{отн}$, и кристалл имеет поэтому кубический габитус.

Таким образом, в отличие от феноменологических теорий [1, 8—10] предлагаемая теория роста идеальных граней конкретных кристаллов позволяет оценивать относительные скорости их роста, моделировать формы кристаллов, выращиваемых на затравках разных срезов, находить оптимальные срезы этих затравок.

Список литературы

1. *Бакли Г.* Рост кристаллов.— М.: ИЛ, 1954. 406 с.
2. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия. М.: Мир, 1987. 592 с.
3. *Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И.* Природные и синтетические алмазы.— Л.: Наука, 1986. 221 с.
4. *Зуев В. В.* Конституция и свойства минералов.— Л.: Наука, 279 с.
5. *Костов И.* Минералогия.— М.: Мир, 1971. 584 с.
6. Определитель кристаллов. Т.1, 2–я половина.— М.–Л.: ГОНТИ, 1939. 863 с.
7. *Семенов К. П.* Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов // Труды II–й Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов".— Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 104—116.
8. *Чернов А. А.* Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов.— М.: Наука, 1980. С. 7—232.
9. *Hartman P., Perdok W. G.* On the Relation Between Structure and Morphology of Crystals // Acta Crystall. 1955. V. 8. P. 49.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

М. В. Коржик, С. А. Смирнова

СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $YAlO_3$:Ce И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

1. Спектроскопические оптические характеристики монокристаллов $YAlO_3$ с церием и их связь со сцинтилляционными свойствами

Сцинтилляторы на основе монокристаллов иттрий алюминиевого перовскита ($YAlO_3$, ИАП, YAP), активированного ионами церия, находят все большее применение для регистрации ионизирующих излучений [2, 7]. Вместе с тем, их спектроскопические характеристики, равно как и связь их со сцинтилляционными параметрами, остаются предметом оживленной дискуссии в литературе. Начиная с первой работы Вебера (1969) были установлены основные характеристики кристаллов $YAlO_3$:Ce, связанные с локализацией в них ионов церия в трехвалентном состоянии [5].

Исследованные монокристаллы выращивались методом Чохральского (МЧ) в иридиевых тиглях в атмосфере инертного газа, а также методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) в молибденовых контейнерах в вакууме. Активаторы вводились в шихту в виде окислов. Концентрация активаторов измерялась рентгенофлуоресцентным методом. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman–5760, спектры люминесценции — на СДЛ–2 (300 K) и SPEX (4.2 K), кинетика люминесценции — PRA–3000. Сцинтилляционная эффективность η измерялась относительно сцинтилляторов NaI (Tl) по аттестованной Госстандартом методике.

В монокристаллах $YAlO_3$ (пространственная группа D_{2h}^{16}) ионы Ce замещают ионы Y и локализуются в двенадцатиричной кислородной координации с точечной симметрией позиции локализации C_s. Коэффициент распределения ионов церия при выращивании по методу ГНК составил 0.25 ± 0.05%, Чохральского — 0.6 ± 0.08%.

На рис. 1 приведены спектры поглощения (СП) монокристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных различными методами. В ГНК–кристаллах на фоне длинноволнового края полосы фундаментального поглощения наблюдаются две группы полос с компонентами ν = 35 714, 33 900, 32 260 и 45 000, 41 450 $см^{-1}$, которые соответствуют межконфигурационным переходам ионов Ce^{3+} $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{^2T_2(\Gamma_{6,7,7})\}$ и $4f^1\{^2F_{5/2}(\Gamma_{6,7})\} \rightarrow 5d\{E(\Gamma_{7,8})\}$ соответственно.

Отжиг в окислительной атмосфере приводит к увеличению поглощения в указанных полосах на 15—20% для всех кристаллов, выращенных в вакууме. Это свидетельствует о том, что в процессе выращивания в вакууме часть ионов церия восстанавливается до ионного состояния Ce^{2+}. Помимо указанных изменений в СП появление новых полос либо их исчезновение не обнаруживается, что указывает на возможность локализации переходов ионов Ce^{2+} в УФ–области за пределами исследованного спектрального диапазона. Это дает основание утверждать, что ионы Ce^{2+} не оказывают тушащего действия на переходы ионов Ce^{3+}.

В МЧ–кристаллах помимо указанных полос наблюдается дополнительное поглощение в спектральной области $\nu > 27\,000$ $см^{-1}$. Отжиг в окислительной атмосфере приводит к дальнейшему увеличению дополнительного поглощения при уменьшении пикового поглощения в полосах ионов Ce^{3+}. Напротив, длительным отжигом в вакууме удается устранить дополнительное поглощение, причем наблюдаемый СП подобен измеренному для ГНК–кристаллов. Таким образом, в кристаллах, выращенных в инертном газе, часть ионов Ce локализуется в четырехвалентном состоянии, причем дополнительное поглощение связано с этими ионами.

Возбуждение в обнаруженные полосы поглощения (ПП) ионов Ce^{3+} приводит к появлению межконфигурационной люминесценции ионов Ce^{3+} (рис. 1), причем максимумы полос люминесценции (ПЛ) для кристаллов, выращенных по методам ГНК и Чохральского, отличаются и равны ν = 28 820 и 27 770 $см^{-1}$ соответственно. Однако спектры возбуждения указанных полос люминесценции совпадают. Для объяснения отличия спектров свечения монокристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных в различных условиях, обратимся к анализу низкотемпературной люминесценции. Для ионов Ce^{3+} при T < 77 K удается выделить две межконфигурационные ПЛ, связанные с переходами из нижней штарковской компоненты терма $^2T_1$ на незначительно расщепленные кристаллическим полем спин–орбитальные компоненты основного терма $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$. Эти ПЛ также хорошо разрешаются при T = 4.2 K в ИАП (рис. 2) и как в ГНК–, так и в МЧ–кристаллах имеют максимумы 26 430 и 28 650 $см^{-1}$ соответственно. В МЧ–кристаллах, имеющих дополнительное поглощение в коротковолновой области, на-

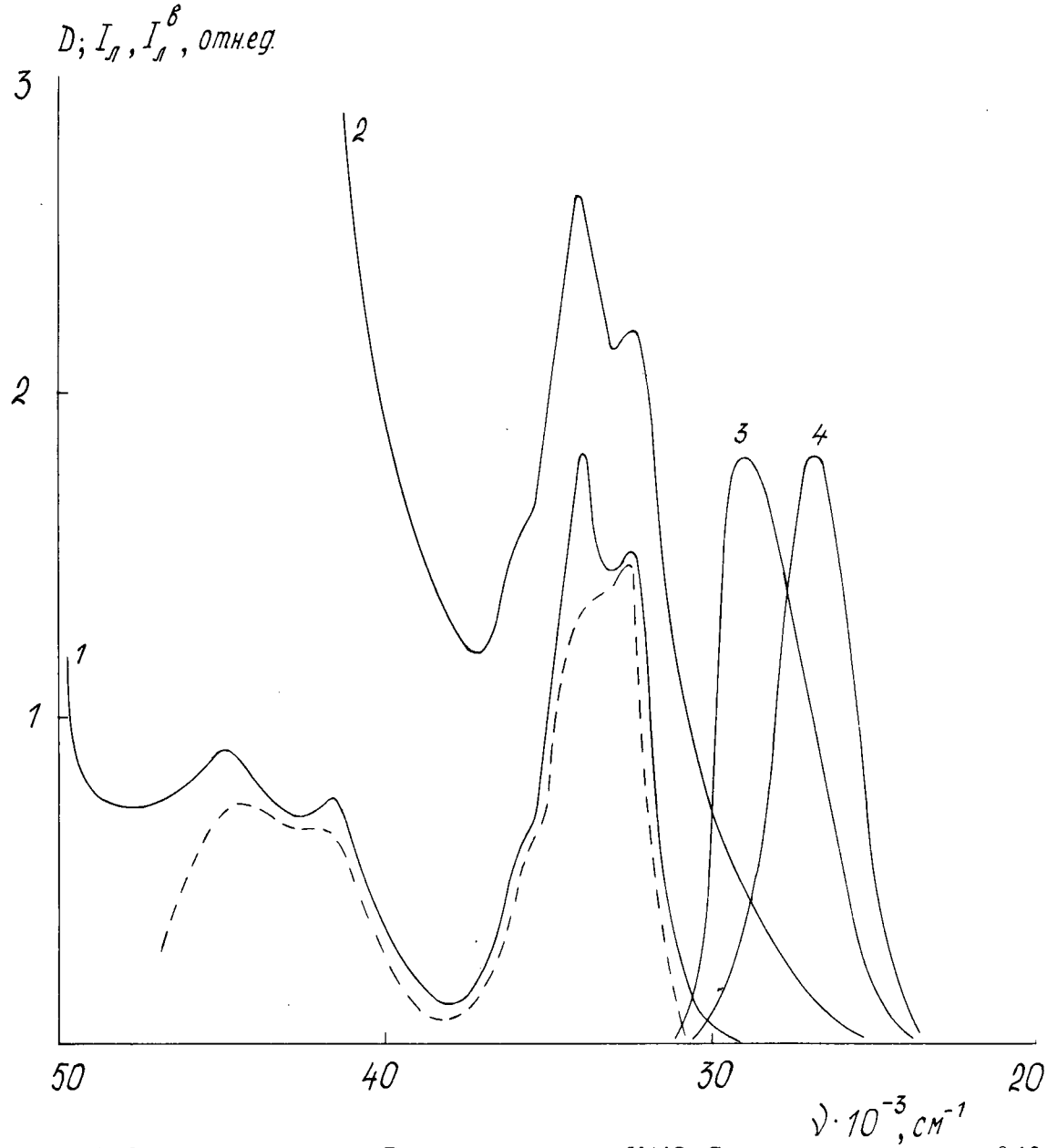


Рис. 1. Спектры поглощения D монокристаллов $YAlO_3$:Ce с содержанием церия 0.12 вес. % (CeO_2), выращенных методом ГНК (*1*) и Чохральского (*2*); люминесценции $I_л$ — выращенных по методу ГНК (*3*) и Чохральского (*4*), $\nu_в$ = 33 300 $см^{-1}$, T = 300 K; штрихами приведен спектр возбуждения люминесценции $I_л^в$, $\nu_р$ = 28 000 $см^{-1}$ для кристаллов, выращенных двумя методами.

блюдается ПЛ с ν = 23 200 $см^{-1}$ (рис. 2, кривая *2*), спектр возбуждения которой помимо собственной полосы содержит полосу ионов Ce^{3+}. Это указывает на то, что ионы Ce^{3+} сенсибилизируют свечение обнаруженного центра. При этом, как видно из перекрытия ПЛ Ce^{3+} и СВЛ длинноволнового свечения, наибольшее тушение должен испытывать излучательный переход в состояние $^2F_{5/2}$. При повышении температуры полоса с ν = 23 200 $см^{-1}$ тушится, однако канал тушения коротковолновой составляющей люминесценции ионов сохраняется, что приводит к уменьшению ее вклада в суммарную полосу свечения, наблюдаемую при 300 K, и, как следствие, сдвигу максимума суммарной полосы в длинноволновую область. Тушение коротковолнового

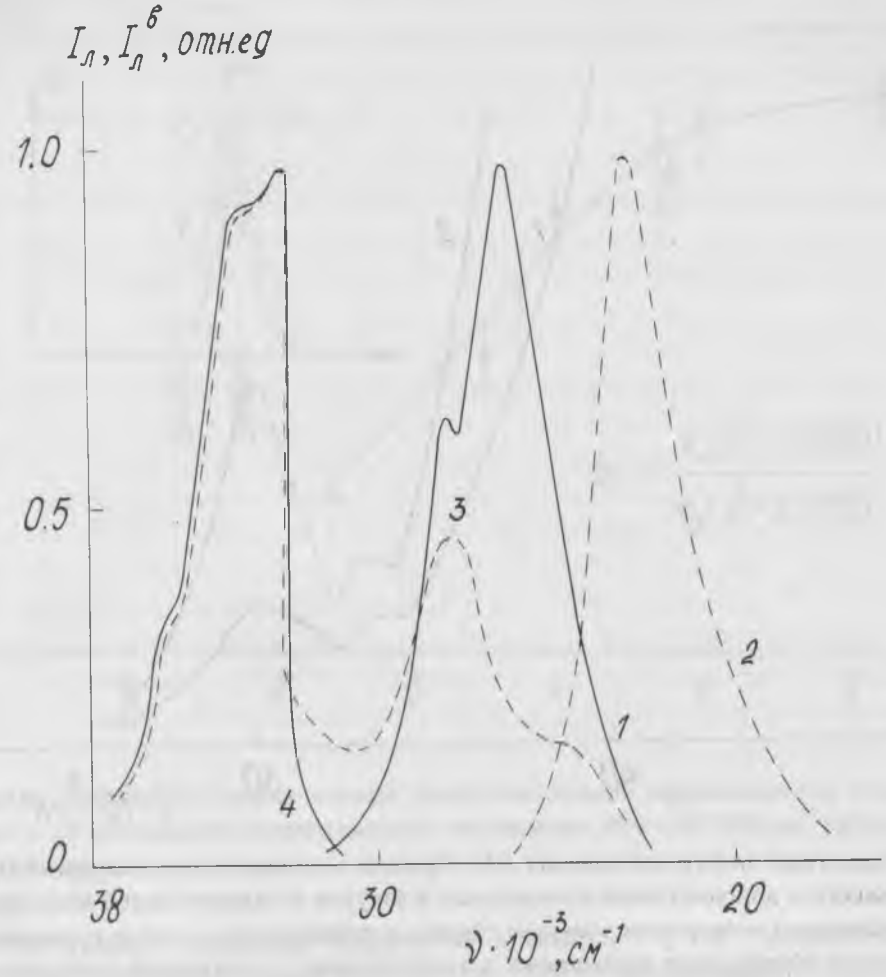


Рис. 2. Спектры люминесценции $I_л$ и возбуждения $I_л^в$ монокристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных методом Чохральского:
1 — ν_B = 33 300 $см^{-1}$, *2* — ν_B = 29 500 $см^{-1}$, *3* — ν_p = 20 000 $см^{-1}$, *4* — ν_p = 28 650 $см^{-1}$, T = 4.2 K.

излучательного перехода ионов Ce^{3+} для МЧ–кристаллов косвенно подтверждается наличием дисперсии времен затухания в полосе межконфигурационного свечения в зависимости от частоты регистрируемого излучения. При сохранении одноэкспоненциальности кинетики время затухания τ коротковолнового края ПЛ (ν = 29 850 $см^{-1}$) составляет 15.60 ± 0.09 нс, в то время как длинноволнового (ν = 25 900 $см^{-1}$) — 16.27 ± 0.09 нс. Для ГНК–кристаллов τ равны 16.1 ± 0.09 и 16.6 ± 0.09 соответственно. Дополнительным механизмом, приводящим к сдвигу максимума суммарной ПЛ ионов Ce^{3+} в МЧ–кристаллах в длинноволновую область, является, как видно из сравнения СП и СЛ, реабсорбция излучения. В ГНК–кристаллах при T = 4.2 K длинноволновая люминесценция с ν = 23 200 $см^{-1}$ также наблюдается, однако ее относительная интенсивность на порядок слабее, чем для МЧ–кристаллов.

Для определения природы тушащего центра нами были измерены разностные спектры (рис. 3) образцов выращенных МЧ–кристаллов, а также отожженных в восстановительных условиях (вакуум, T = 1500 K, t = 10 ч) и окислительной атмосфере (T = 1500 K, t = 10 ч). Помимо широкой бесструктурной полосы, перекрывающейся с длинноволновым краем полосы фундаментального поглощения, выделена полоса с

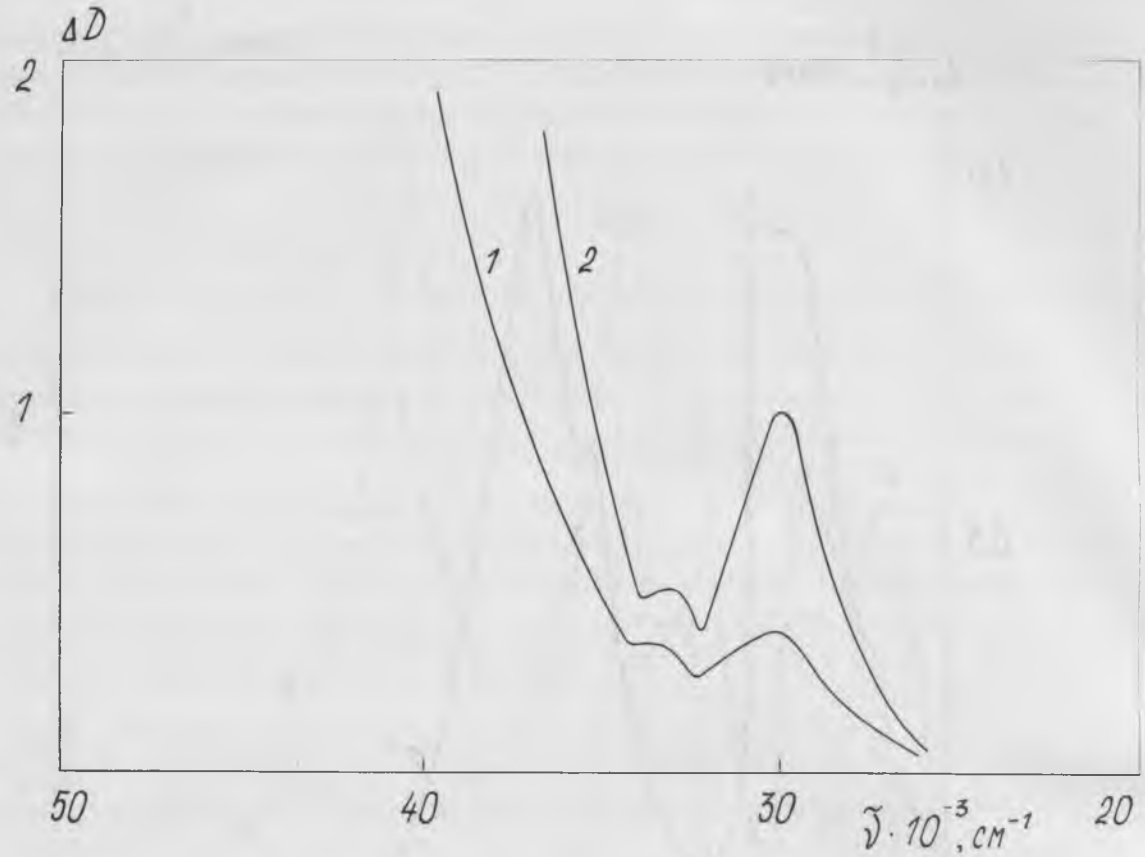


Рис. 3. Разностный спектр поглощения ΔD образцов монокристаллов, выращенных по методу Чохральского и дополнительно отожженных в вакууме и окислительной атмосфере:
1 — в канале сравнения отожженный в вакууме образец, в измерительном — после выращивания; *2* — в ка́нале сравнения образец после выращивания, в измерительном — отожженный в окислительной атмосфере.

максимумом $\nu = 30\,000$ см$^{-1}$, совпадающая по положению с полосой возбуждения ПЛ с $\nu = 23\,200$ см$^{-1}$. Рост пикового поглощения в максимуме обнаруженной ПП коррелирует с ростом поглощения в бесструктурной коротковолновой полосе, равно как и с убыванием поглощения в длинноволновой $f \rightarrow d$ ПП ионов Ce^{3+}.

Таким образом, появление ПП с $\nu = 30\,000$ см$^{-1}$ связано с локализацией ионов церия в четырехвалентном состоянии. Поскольку ионы Ce^{4+} как в кристаллах, так и в стеклах обусловливают бесструктурную ПП, локализованную, как правило, в более коротковолновой области, чем $f \rightarrow d$–поглощение ионов Ce^{3+}, то обнаруженную полосу с $\nu = 30\,000$ см$^{-1}$ следует связать с дефект–центром, возникающим при стабилизации ионов Ce^{4+}.

Таким образом, присутствие ионов Ce^{4+} в кристаллах $YAlO_3$:Ce приводит к тушению люминесценции ионов Ce^{3+} и, следовательно, должно сказаться на сцинтилляционной эффективности монокристаллов $YAlO_3$:Ce. На рис. 4 приведена зависимость относительной сцинтилляционной эффективности η монокристаллов $YAlO_3$:Ce от отношения коэффициентов поглощения

$$\alpha = \frac{K\,(\nu = 33\,700\ \text{см}^{-1})}{K\,(\nu = 33\,730\ \text{см}^{-1})},$$

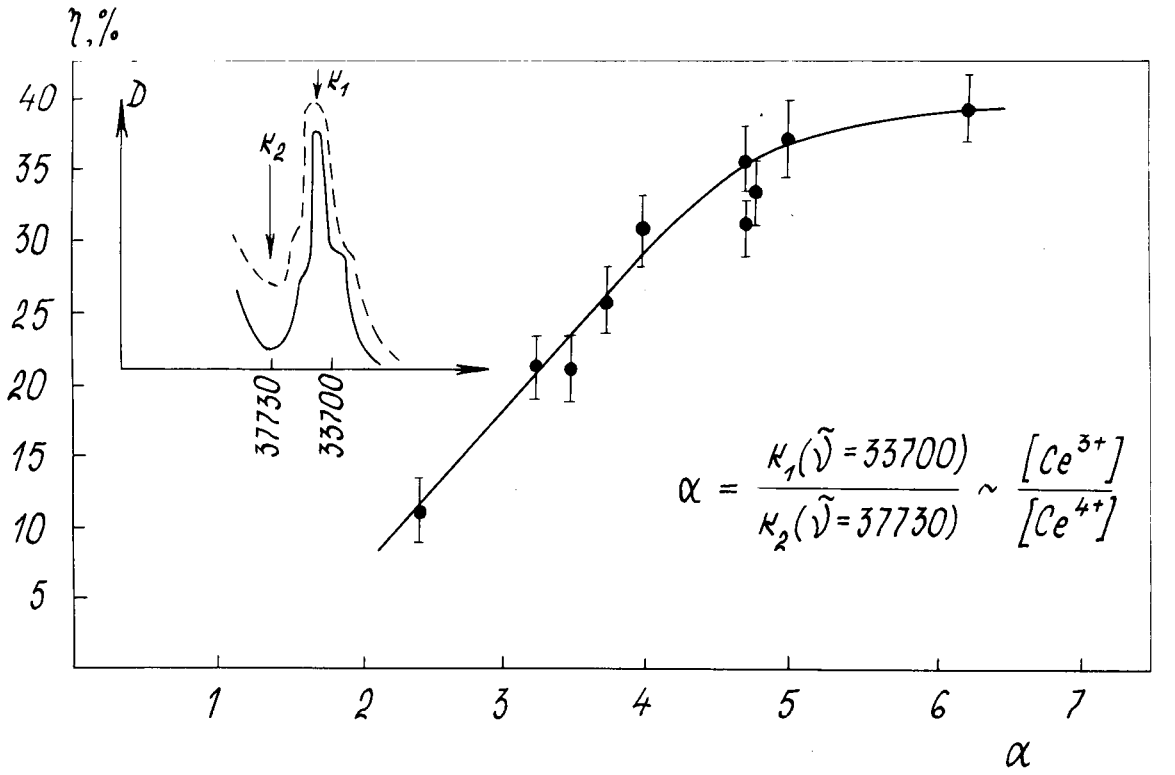


Рис. 4. Зависимость относительной сцинтилляционной эффективности η монокристаллов $YAlO_3$:Ce от отношения коэффициентов поглощения $K(\nu = 33\ 700\ см^{-1})/K(\nu = 33\ 730\ см^{-1})$. T = 300 K.

характеризующих отношение количества ионов Ce^{3+} к Ce^{4+} в монокристаллах при суммарном содержании церия 0.05—0.15% (CeO). Из СП (рис. 1) видно, что поглощение на этих частотах отражает содержание ионов церия Ce^{3+} и Ce^{4+}. Из приведенной зависимости видно, что локализация в кристалле ионов церия Ce^{4+} радикально влияет на величину η и может привести к более чем трехкратному ее уменьшению. Кристаллы, выращенные по методу Чохральского в атмосфере инертного газа, обычно характеризуются $\alpha < 4$ и требуют дополнительной термообработки.

2. Влияние точечных ростовых дефектов на сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3$:Ce

Приведенные выше данные свидетельствуют, что как спектроскопические, так и сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3$:Ce существенно зависят от способа их получения и находятся в прямой зависимости от распределения ионов церия по степеням окисления Ce^{n+} (n = 2, 3, 4). Если принять во внимание, что сцинтилляционный эффект в кристаллах $YAlO_3$:Ce обусловлен безызлучательной передачей возбуждения от автолокализованных экситонов (АЛЭ) и автолокализованных дырок (АЛД) к ионам Ce^{3+} с дальнейшим их высвечиванием в $d \rightarrow f$ полосах, то можно предположить, что основной вклад в негативное влияние на сцинтилляционные характеристики вносят возникающие на базе ростовых дефектов центры окраски (ЦО), взаимодействующие с ионами церия путем энергообмена. Такое предположение подкрепляется тем, что даже незначительное количество ионов Ce^{3+} (~ 10^{17} $см^{-3}$) в

кристаллах ИАП уменьшает интегральную интенсивность люминесценции, приписываемой АЛД и АЛЭ более чем на порядок. Иными словами, другими каналами тушения локализованных возбуждений матрицы, кроме безызлучательной передачи АЛЭ, АЛД $\rightsquigarrow Ce^{3+}$, можно пренебречь и рассматривать лишь межцентровое взаимодействие ЦО $\rightleftarrows Ce^{3+}$.

Для установления процессов взаимодействия ЦО $\rightleftarrows Ce^{3+}$ следует принять во внимание ЦО, возникающие как на базе собственных точечных дефектов матрицы, так и образующиеся на базе дефектов замещения при локализации ионов Ce^{2+} и Ce^{4+} в структуре $YAlO_3$.

Как правило, существующие в неактивированных кристаллах сложных окислов ЦО обусловлены точечными дефектами матрицы и возникают в области локализации катионных V_k и кислородных (анионных) V_o вакансий. Ранее (Кузнецов А. И., 1985; Валбис Я. А., 1989) спектроскопические характеристики центров окраски исследовались в неактивированных и активированных ионами неодима монокристаллах. Было установлено, что ЦО обусловливает в кристаллах YAP полосы дополнительного поглощения 33 333 $см^{-1}$ (300 нм), 27 777 $см^{-1}$ (360 нм), 25 000 $см^{-1}$ (400 нм), 20 833 $см^{-1}$ (480 нм), 17 857 $см^{-1}$ (560 нм) и 15 873 $см^{-1}$ (630 нм). Авторами указывается, что γ–облученные монокристаллы YAP:Nd люминесцируют с $\lambda = 500$ нм и с $\lambda = 600$ нм, и эта люминесценция предположительно связывается с ЦО на базе кислородных вакансий. Вместе с тем, не была установлена связь условий получения монокристаллов с присутствием тех или иных ЦО, равно как не выяснена роль этих центров в энергообмене с другими активирующими примесями. Следует ожидать в нашем случае, что в ГНК–кристаллах, выращенных в вакууме будут доминировать F $(V_0 + Ze)$ и F^+ $(V_0 + e)$ центры, в то время как в МЧ–кристаллах возможно повышенное содержание ЦО на базе V_k–V_k^{2-} $(V_k + h)$, V_k^- $(V_k + 2h)$ и т. д. Таким образом, сравнивая спектроскопические характеристики указанных кристаллов, можно провести разделение оптических переходов в дефектах различного типа.

Спектроскопические характеристики неактивированных ГНК– и МЧ–кристаллов представлены на рис. 5. В СП ГНК–кристаллов в ближней УФ–области обнаруживается полоса поглощения $\nu_1 = 36\,000$ $см^{-1}$, причем в МК–кристаллах поглощение в указанной полосе значительно слабее. Дополнительно в МЧ–кристаллах выявлена слабая ПП $\nu_2 = 24\,390$ $см^{-1}$, которая не наблюдается в выращенных ГНК–кристаллах. В области $\nu < 23\,000$ $см^{-1}$ СП представлен монотонно спадающей кривой без выраженных полос. Возбуждение в коротковолновую полосу приводит к появлению полосы люминесценции с $\nu_3 = 16\,600$ $см^{-1}$, а в длинноволновую — с $\nu_4 = 14\,995$ $см^{-1}$. Обнаруженные ПЛ характеризуются близкими кинетиками затухания. В диапазоне уменьшения интенсивности $I = I_0(1—0.01)$ закон распада ПЛ ν_3 является биэкспоненциальным с $\tau = 2.4 \pm 0.5$ нс и 19.9 ± 0.5 нс с долевым участием экспонент в кривой распада 75 и 25%, а ПЛ ν_4 с $\tau = 1.25 \pm 0.3$ нс (40%) и 16.3 ± 0.5 нс (60%) соответственно. Измерение СВЛ обнаруженных ПЛ позволило выявить дополнительные полосы, связанные с излучательными центрами. Так, в видимой области для ν_3 в СВЛ регистрируется полоса возбуждения (ПВЛ) $\nu_5 = 19\,230$ $см^{-1}$, для ν_4 — ПВЛ ν_5, а также $\nu_6 = 16\,260$ $см^{-1}$. Обнаружение в СВЛ обеих полос свечения, близких по частоте ПВЛ, существенно усложняет адекватность соотнесения наблюдаемых полос, однако следует принять во внимание, что в ГНК–кристаллах доминирует ПЛ 16 600 $см^{-1}$, в то время как в МЧ–кристаллах ПЛ 14 995 $см^{-1}$. Более того, при облучении в ПП 36 000 $см^{-1}$ (1 час, здесь и далее канал возбуждения СДЛ–2 $\Delta\lambda = 10$ нм), ГНК–кристаллы ок-

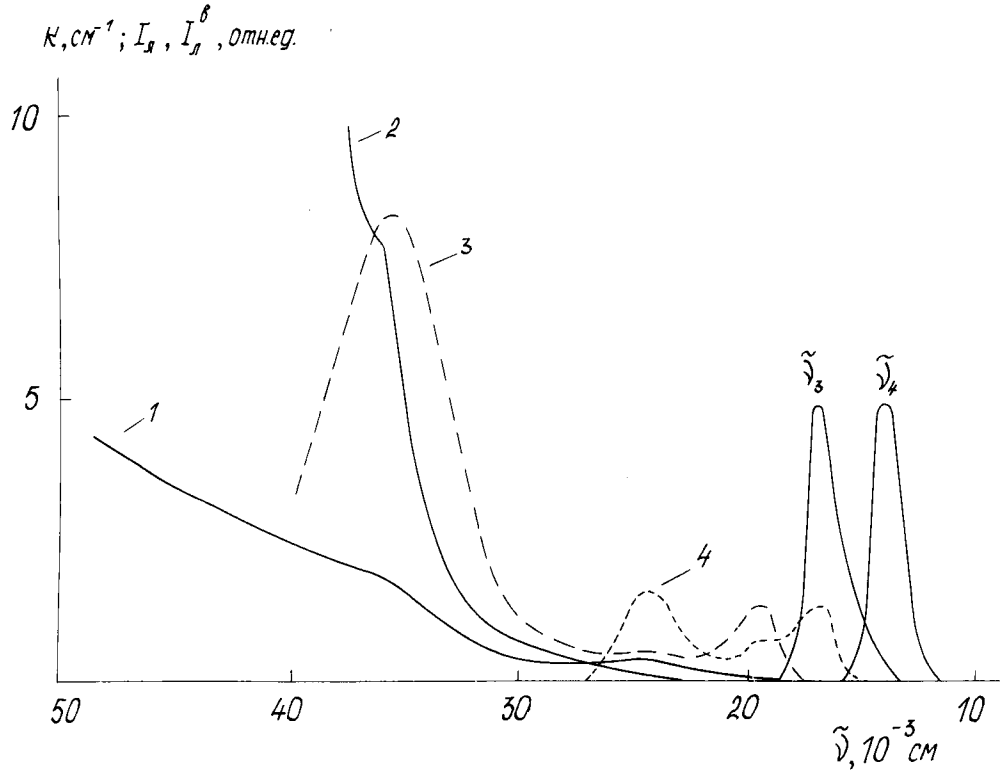


Рис. 5. Спектры поглощения *K* неактивированных монокристаллов $YAlO_3$, выращенных по методу Чохральского (*1*) и горизонтальной направленной кристаллизации (*2*); спектры возбуждения люминесценции (T = 300 K): *3* — ν_p = 16 600 см$^{-1}$ (ν_3), *4* — ν_p = 14 995 см$^{-1}$ (ν_4).

рашиваются, при этом интенсивность поглощения в ПП 36 000 см$^{-1}$ уменьшается, а в СП проявляются обнаруженные в СВЛ полосы ν_5 и ν_6. Облучение в ν_5 (3 часа) не меняет СП кристалла, напротив, облучение в диапазоне $3 \cdot 10^4$—$2.5 \cdot 10^4$см$^{-1}$ (3 часа) обесцвечивает кристалл, полностью восстанавливая исходный СП. В МЧ–кристаллах фотохромные свойства не были установлены.

Таким образом, ПЛ 16 600 см$^{-1}$, доминирующая в ГНК–кристаллах, появляется как в процессе фотоперезарядки ЦО, так и при их внутрицентровом возбуждении. Следовательно, она может быть обусловлена дефектами, как изменяющими, так и не изменяющими своего зарядового состояния и связанными с кислородными вакансиями. Такая ПЛ может появляться лишь в процессе ионизации F–центров, либо в процессе непосредственного внутрицентрового возбуждения F^+–центров.

Следует отметить, что вышеперечисленный набор реакций объясняет фотоиндуцируемую окрашиваемость ГНК–кристаллов. При фотоионизации F–центров происходит преимущественное накопление F^+–центров за счет как собственно ионизации F–центров, так и захвата электронов V_0–вакансиями. В области спектра $3 \cdot 10^4$—$2.5 \cdot 10^4$ см$^{-1}$

локализована полоса фотоионизации F^+–центров, облучение в которую, напротив, обусловливает обесцвечивание образцов.

Рассматривая природу ПЛ ν_4 прежде всего отметим, что связанная с ПЛ ν_3 ПВЛ ν_5 появляется в СВЛ ПЛ ν_4 вследствие сенсибилизации ее излучения F^+–центрами. Появление же в СВЛ ν_3 ПВЛ ν_2, связанной с ПЛ ν_4, может быть объяснено лишь возможностью образования ранее описанных F^+–центров в возбужденном состоянии. Наиболее вероятно такой процесс идет через зону проводимости, то есть облучение в ПП 24 390 $см^{-1}$ приводит к фотоионизации ЦО, обусловливающего ПЛ ν_4. Таким образом, лишь полосы ν_2 и ν_6 являются связанными с ЦО, излучающими ПЛ ν_4, при этом рассматриваемый центр по природе является электронным.

Поскольку ПЛ 14 995 $см^{-1}$ доминирует в МЧ–кристаллах, то ее следует связать с ЦО, возникающими вблизи V_k. Возможную связь указанной ПЛ с рекомбинационной люминесценцией следует исключить, прежде всего, по причине малости времен затухания кинетики ПЛ. Вместе с тем, близость кинетики ПЛ ν_3 и ν_4, равно как и подобие СВЛ, косвенно свидетельствует, что излучательные центры близки по природе. Можно предположить, что ПЛ ν_4 обусловлена также F^+–центрами, однако другого типа, локализованными вблизи V_k. Такая гипотеза представляется вполне обоснованной, поскольку в неактивированных кристаллах могут существовать зарядоскомпенсированные ассоциаты V_kFF^+, $V_k^-F^+$ и т. д. Поскольку ассоциаты дефектов являются более делокализованными в сравнении с точечными дефектами, они обладают большей возможностью к захвату свободных носителей. Это приводит к способности быстро восстанавливать зарядовую нейтральность, что и обусловливает обнаруженную фотостабильность МЧ–кристаллов.

В кристаллах, активированных ионами церия, наряду с описанными ЦО, могут возникать ЦО на базе дефектов замещения, обусловленных неизоморфным вхождением активатора. В ГНК–кристаллах, выращенных в вакууме, помимо Ce^{3+}, преимущественно стабилизируются также ионы Ce^{2+} [5]. Очевидно, что вхождение ионов Ce^{2+} в структуру $YAlO_3$ не приведет к образованию новых дефектов и будет компенсироваться вышеописанными F^+–центрами, либо непосредственно V_0–вакансиями. Действительно, в ГНК–кристаллах наблюдается ПЛ ν_3. Примечательно, что даже путем кратковременного отжига в атмосфере (1200°С, в течение 1 часа) интенсивность указанной ПЛ в Ce–активированных ГНК–кристаллах удается снизить более чем на 50%. При этом интенсивность поглощения в $f \rightarrow d$ полосах ионов Ce^{3+} возрастает на 15—20%. Это свидетельствует об окислении ионов Ce^{2+} до трехвалентного состояния и уменьшении количества компенсирующих дефектов. Важно отметить, что Ce–активированные ГНК–кристаллы являются фотостойкими, что свидетельствует о существенном подавлении F–центров при стабилизации в них ионов церия. Сравнение энергетической структуры ионов Ce^{3+} и локализующихся в структуре $YAlO_3$ (рис. 6) F– и $F_{1,2}^+$–центров показывает, что в ГНК–кристаллах может осуществляться энергообмен $Ce^{3+} \rightarrow F_1^+$ по следующей схеме:

$$(Ce^{3+})^* + F_1^+ \rightarrow Ce^{3+} + V_0 + e$$

Вследствие незначительного количества F_1^+–центров этот процесс не может привести к существенному подавлению световыхода люминесценции, а следовательно, и сцинтилляционной эффективности, однако может привести к появлению медленного компонента в кинетике сцинтилляций.

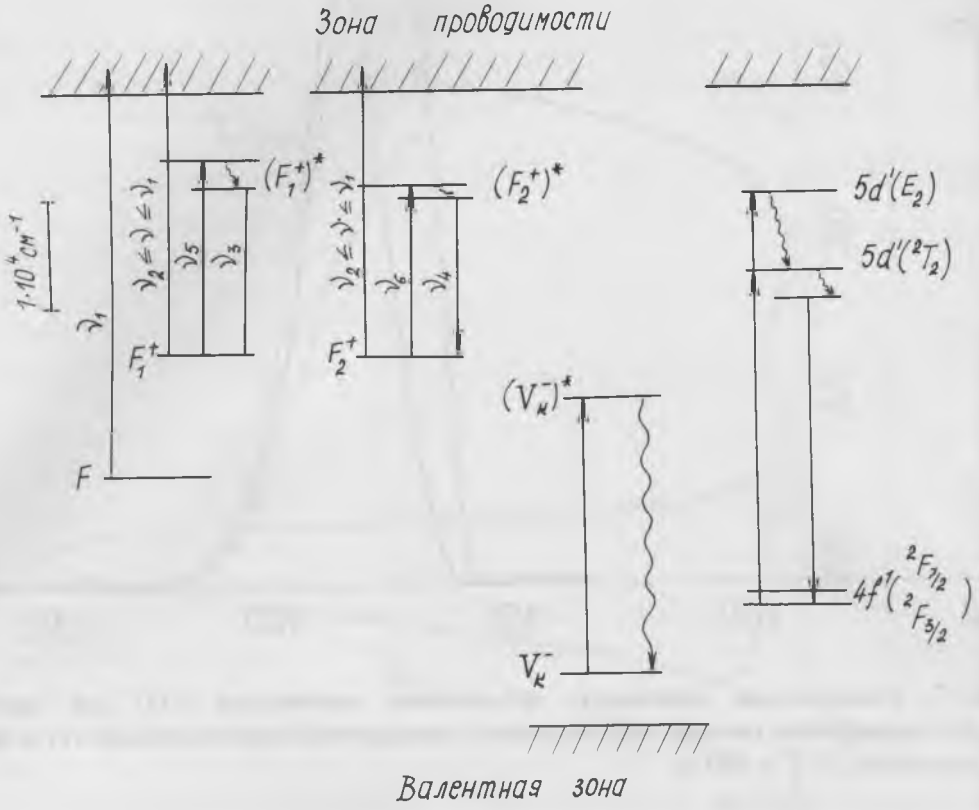


Рис. 6. Схемы оптических переходов в центрах окраски и ионов Ce^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$.

В МЧ–кристаллах, как отмечалось в [5], обнаруживается новый тип ЦО, возникающий при стабилизации в структуре $YAlO_3$ ионов Ce^{4+}. Такие ЦО характеризуются ПП 30 000 $см^{-1}$, а также незначительной по интенсивности ПЛ, $\nu = 23\ 200$ $см^{-1}$, обнаруживаемой при гелиевой температуре. Была установлена корреляция между величиной поглощения в указанной полосе и широкой бесструктурной полосой поглощения с $\nu > 27\ 000$ $см^{-1}$. Данный тип ЦО приводит не только к существенному уменьшению абсолютного световыхода кристаллов (рис. 7) по сравнению с ГНК–кристаллами, но и к затягиванию кинетики сцинтилляций посредством реабсорбции. Следует отметить, что в МЧ–кристаллах F–центры, равно как и F^+–центры первого типа ($V_0 + e$) сильно подавлены, в то время как F_2^+–центры обнаруживаются по полосе люминесценции ν_4. Это косвенно подтверждает гипотезу о том, что центры второго типа связаны с локализацией в структуре $YAlO_3$:Ce катионных вакансий.

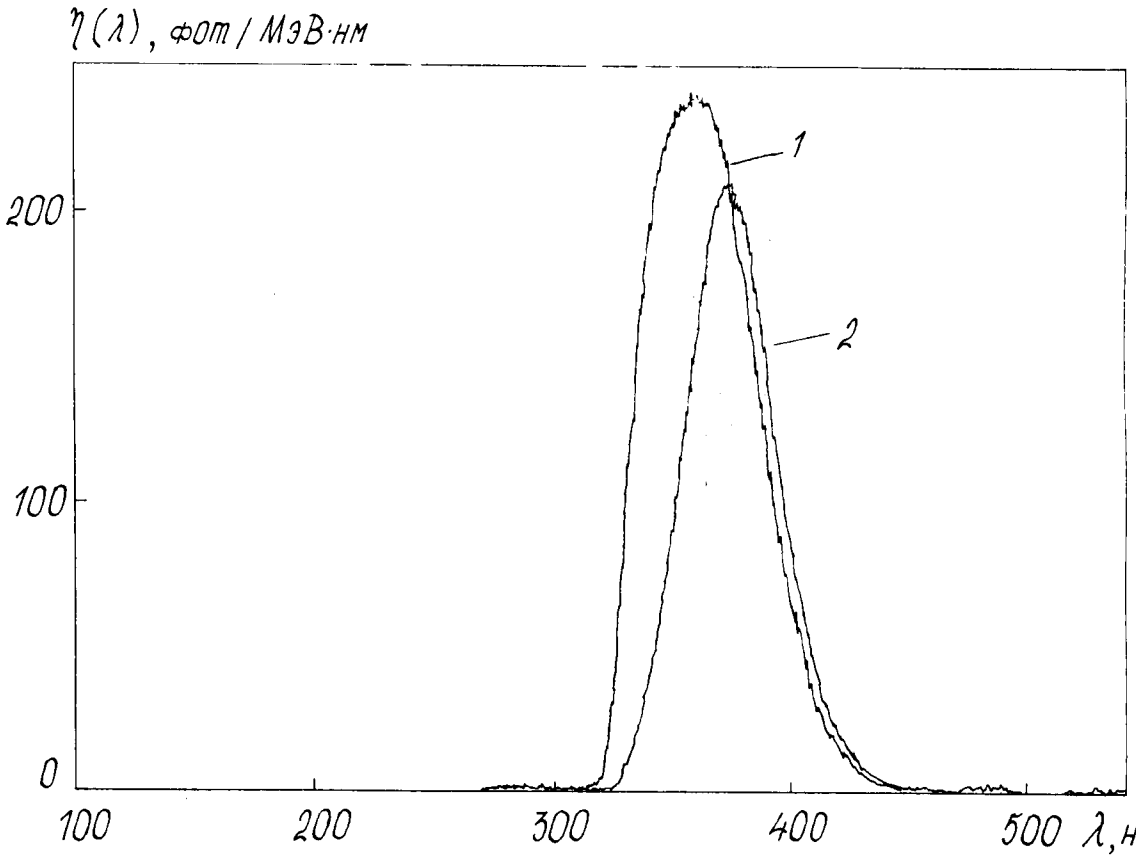


Рис. 7. Спектральная зависимость абсолютного световыхода $\eta(\lambda)$ для кристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (*1*) и по методу Чохральского (*2*). T = 300 K.

Обнаруженные в МЧ–кристаллах ЦО являются фото– и термоустойчивыми вплоть до T = 1000°C. Было установлено (Арсеньев П. А., 1974; Kvapil J., 1983), что дырочные центры в монокристаллах сложноструктурных окислов, например, $Y_3Al_5O_{12}$ являются температурно устойчивыми. Более того, такие центры в оксидах характеризуются лишь одной ПП. Наиболее вероятно данный тип ЦО обусловлен V_k^-–центром, стабилизирующим ионы Ce^{4+} в монокристаллах $YAlO_3$.

Отметим еще одну существенную разницу между ГНК– и МЧ–кристаллами, выявленную нами по кривым ТСЛ. На рис. 8 приведены кривые ТСЛ и кристаллов $YAlO_3$:Ce, измеренные после возбуждения образцов рентгеновским излучением при T = 77 K в диапазоне температур 77—500 K и спектральном диапазоне 200—800 нм. Определено, что спектральное распределение во всех пиках ТСЛ соответствует свечению Ce^{3+}. Обращает на себя внимание факт наличия в МЧ–кристаллах интенсивного пика с T = 283 K. Этот пик соответствует ловушке с энергией активации 0.56 эВ. Это означает, что связанные с обнаруженным пиком в ТСЛ ЦО распадаются при комнатной температуре. Являясь нестабильными, дефекты такого вида, вместе с тем могут обусловливать дополнительное затягивание кинетики сцинтилляций. На рис. 9 приведена кинетика сцинтилляций кристаллов, измеренная в широком диапазоне времени. Видно, что в МЧ–кристаллах существенный вклад в кинетику сцинтилляций вносят медленные компоненты, появление которых обусловлено как дефектами замещения

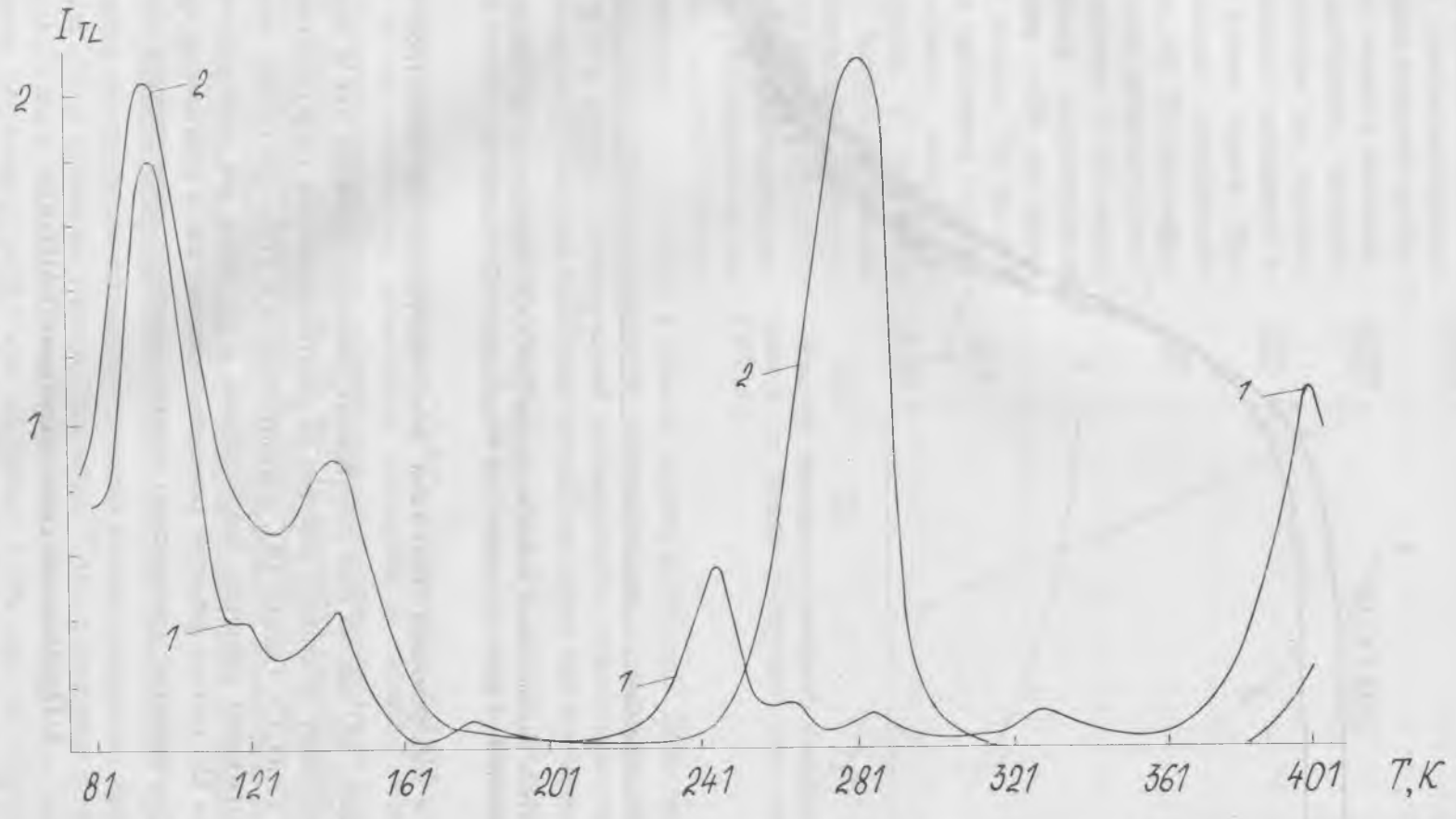


Рис. 8. Спектры термостимулированной люминесценции I_{TL} монокристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных методом горизонтальной направленной кристаллизации (*1*) и по методу Чохральского (*2*), измеренные в интегральном режиме. Диапазон регистрации свечения 30 000—15 000 $см^{-1}$.

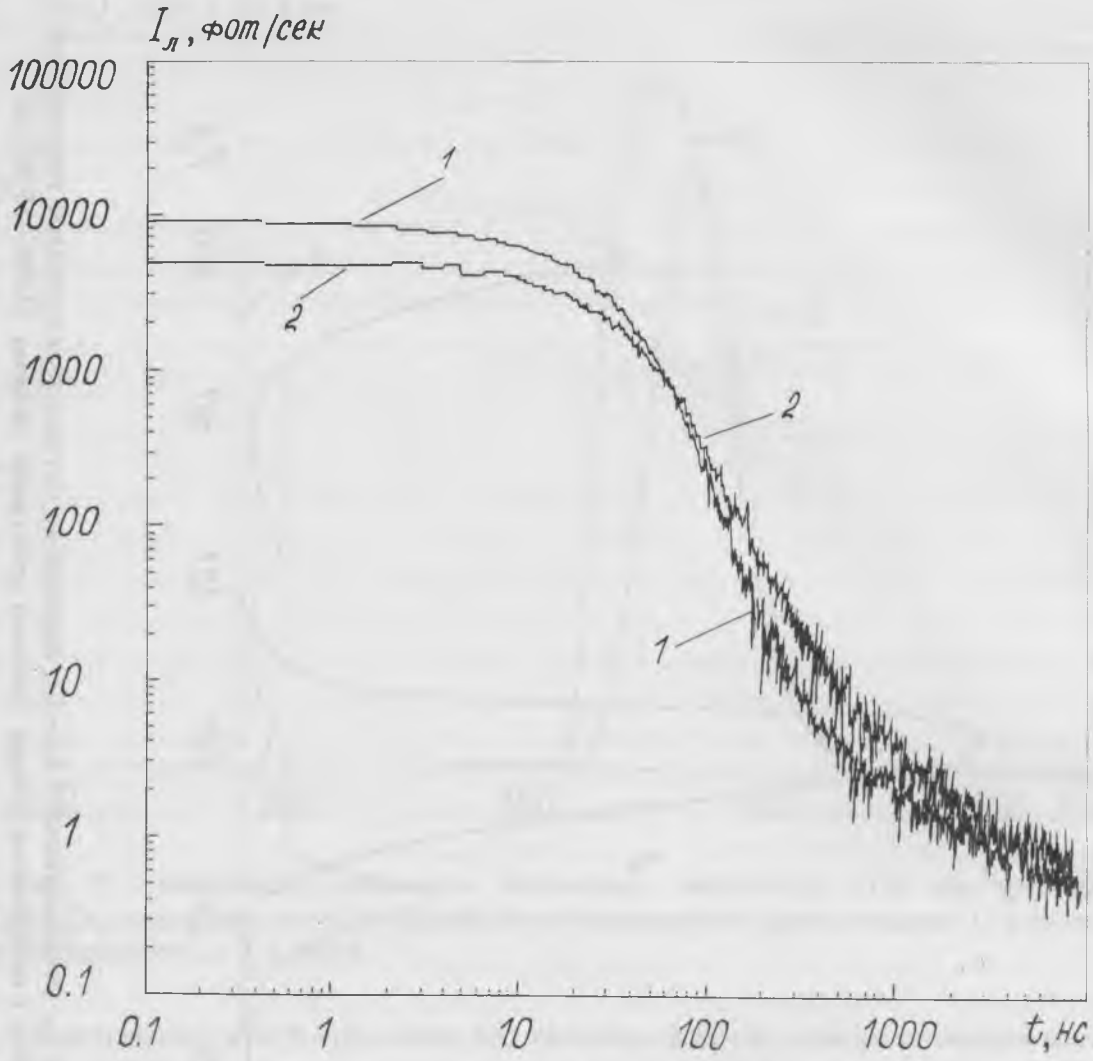


Рис. 9. Кинетика сцинтилляций монокристаллов $YAlO_3$:Ce, выращенных по методу горизонтальной направленной кристаллизации (*1*) и Чохральского (*2*). T = 300 K.

типа V_k^-, так и электронными ловушками, дезактивируемыми при комнатной температуре.

Таким образом, ЦО как на базе собственных точечных дефектов, так и дефектов замещения, оказывают негативное действие на сцинтилляционные характеристики монокристаллов $YAlO_3$:Ce. Однако ЦО, локализующиеся в ГНК–кристаллах, лишь незначительно затягивают кинетику сцинтилляций, в то время как доминирующие в МЧ–кристаллах ЦО на базе дефектов замещения приводят как к затягиванию кинетики, так и к существенному уменьшению сцинтилляционной эффективности кристаллов $YAlO_3$:Ce.

3. Применение сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce

Возможность широкого применения сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce. подтверждена авторами в работах [2, 3, 4, 7, 8]. Прежде всего отметим уникальные характеристики сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce для регистрации рентгеновского и мягкого гамма–излуче-

ния. При регистрации рентгеновского и мягкого гамма–излучения сцинтилляционными детекторами основной проблемой часто является невозможность достижения высокого быстродействия при хорошем энергетическом разрешении и низком уровне шумов. При использовании стандартного детектора NaI (Tl) типичными параметрами являются: допустимая загрузка $2 \cdot 10^5$ имп./с и, например, энергетическое разрешение ~ 40% для линии 5.9 кэВ изотопа ^{55}Fe при отношении пик/долина ~ 40 [6]. Существенным недостатком используемых в настоящее время быстродействующих сцинтилляторов, например, BaF_2, CeF_3, GSO:Ce, YSO:Ce является их низкая сцинтилляционная эффективность и, как следствие, неудовлетворительное энергетическое разрешение в области энергий E < 50 кэВ. Лишь недавно были получены новые, быстродействующие сцинтилляторы с высоким световыходом GSO:Ce, Tb и LuSO:Ce, однако первый характеризуется относительно высоким температурным коэффициентом изменения световыхода, равно как и неудовлетворительными механическими характеристиками, в то время как силикат на основе лютеция является весьма дорогим материалом, и, по–видимому, не найдет широкого применения.

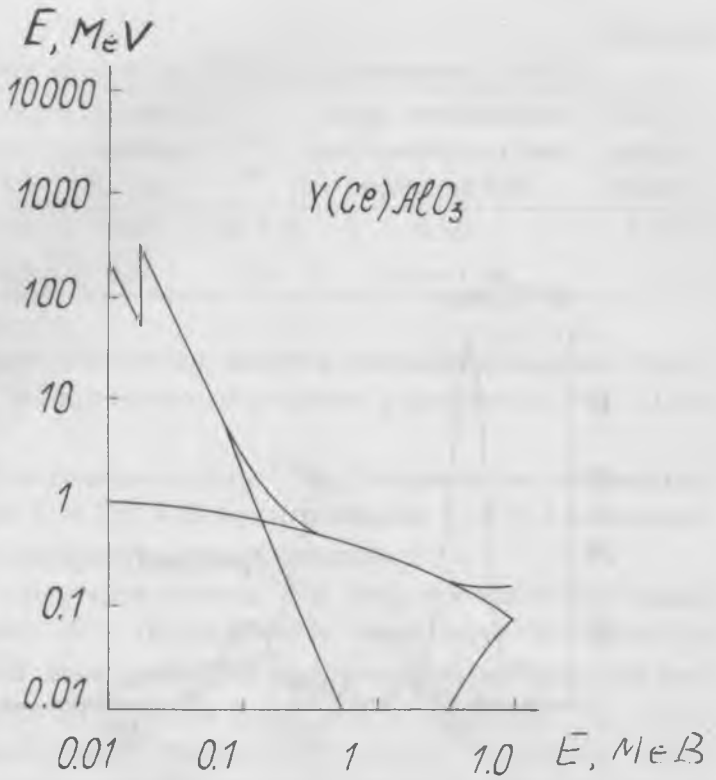


Рис. 10. Зависимость линейного коэффициента ослабления L от энергии γ–излучения для монокристаллов $YAlO_3$:Ce.

Основные характеристики кристалла YAP:Ce в сравнении с NaI (Tl), позволяющие судить об их возможном применении, приведены в таблице. Монокристаллы $YAlO_3$:Ce легко обрабатываются по известным технологиям вплоть до толщин h ~ 100 мкм при диаметре не менее 20 мм. На рис. 10 приведена рассчитанная зависимость линейного коэффициента ослабления от энергии гамма–излучения, полученная для $YAlO_3$:Ce, которая показывает возможность эффективного применения этого кристалла для регистрации рентгеновского и мягкого γ–излучения в диапазоне энергий E < 100 кэВ.

Были проведены измерения амплитудных спектров сцинтилляций при облучении различными изотопами для оптимальных энергий толщин измеряемых кристаллов.

На рис. 11, *а* приведены спектры излучения ^{241}Am, полученные с помощью NaI (Tl) ∅ 25 × 1 мм и YAP:Ce ∅ 25 × 0.35 мм. Как видно из рис. 11, *а* энергетическое разрешение по линии $E_\gamma = 59.5$ кэВ составляет 13.5% для NaI (Tl) и 19.0% для YAP:Ce.

На рис. 11, *б* приведен амплитудный спектр излучения ^{55}Fe. Энергетическое разрешение по линии $E_\gamma = 5.9$ кэВ составило 63%. Отношение пик/долина ~ 5. Следует от-

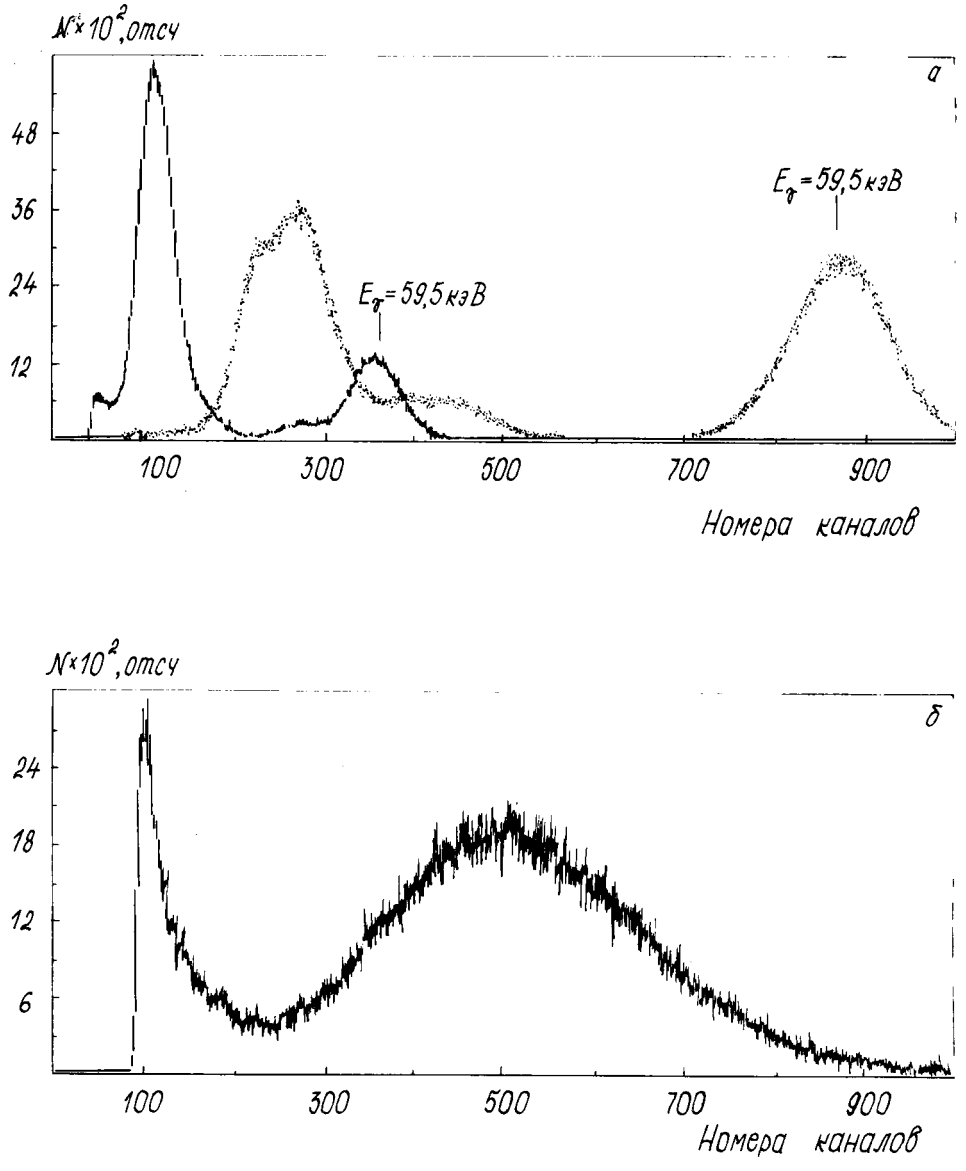


Рис. 11. *а* — спектры излучения изотопа ^{241}Am. Точками изображен спектр, полученный с помощью сцинтиллятора NaI(Tl) ∅25 × 1 мм; сплошной линией — $YAlO_3$:Ce ∅25 × 0.35 мм. *б* — Спектр излучения изотопа ^{55}Fe.

Таблица

Основные характеристики кристалла YAP:Ce в сравнении с NaI(Tl)

Сцинтиллятор	Плотность, г/см^3	$Z_{эфф}$	Сцинт. эф., %	Коэф. прел., n	Максимум люминесц., λ, нм	$\tau_{сц}$, нс	Коэф. зависимости световыхода от температуры,%/K	Твердость (Моос)
$YAlO_3$:Ce	5.55	36	40	1.94	347	28 ± 2	0.39	8.5
NaI(Tl)	3.67	50	100	1.85	410	230	0.2—0.95	2

метить, что используемый авторами ФЭУ–85 не является специализированным "рентгеновским" ФЭУ и обеспечивает энергетическое разрешение с кристаллом NaI (Tl) по линии E_x = 5.9 кэВ около 44%.

На рис. 12, *а* приведен спектр излучения изотопа ^{119}Sn. Основной пик соответствует суперпозиции мессбауэровской E_γ = 23.8 кэВ и рентгеновской E_x = 25.1 кэВ линий. Левее наблюдается пик утечки характеристического излучения Y.

На рис. 12, *б* приведен спектр излучения изотопа ^{57}Co. Энергетическое разрешение по линии E_γ = 14.4 кэВ составляет 39%. Интенсивность линии характеристического излучения с энергией E_x = 6.3 кэВ значительно снижена фильтром из оргстекла толщиной 1.5 мм. Изменение загрузки до значения $2 \cdot 10^6$ имп./с (источник ^{57}Co (Cr) с активностью 100 мКи) не изменяло форму амплитудного спектра. Результаты расчетов и измерений показывают, что при толщине кристалла $YAlO_3$:Ce, равной 0.35 мм, эффективность регистрации излучений с энергией E_γ = 14.4 кэВ составляет около 80%. Данная толщина сцинтиллятора оптимальна и с точки зрения разрешения на этой энергии.

Отличительной особенностью сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce является относительно слабая зависимость интегрального световыхода, определяемого площадью под кривой сцинтилляций, от температуры, которая приведена на рис. 13. Это делает возможным использование сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce в экстремальных температурных условиях, например, в системах непрерывного контроля стального проката, скважинных измерений в геологии, в космических исследованиях и т. д.

Другим, не менее важным аспектом применения сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce является спектрометрия α–частиц.

Высокая твердость монокристаллов позволяет изготавливать тонкие пластинки (h ≤ 100 мкм) с диаметром до 50 мм для регистрации α–частиц, расчетная длина пробега которых в YAP лежит в пределах 8—25 мкм для диапазона энергий α–частиц 4—8 МэВ.

Нами было измерено отношение световыходов сцинтиллятора при регистрации α– и γ–излучения: оно составляет γ / α = 3.8. Это означает, что в диапазоне энергий α–частиц 4—8 МэВ могут быть зарегистрированы сигналы, вызванные попаданием γ–квантов в сцинтиллятор при поглощенной последним энергии $E_\gamma \geq$ 1.1 МэВ. Поскольку полная эффективность регистрации γ–излучения падает с уменьшением линейных размеров, и, в частности, толщины сцинтиллятора, изготовление α–детекторов с малой толщиной чувствительной области позволяет минимизировать вклад в регистрируемый сигнал фонового γ–излучения.

Для сцинтиллятора $YAlO_3$:Ce с толщиной 100 мкм и диаметром 25 мм расчетное значение эффективности регистрации изотропного γ–излучения (в диапазоне углов 4π) с E = 1.1 МэВ составило 0.02%. Проведенные оценки величины регистрируемого

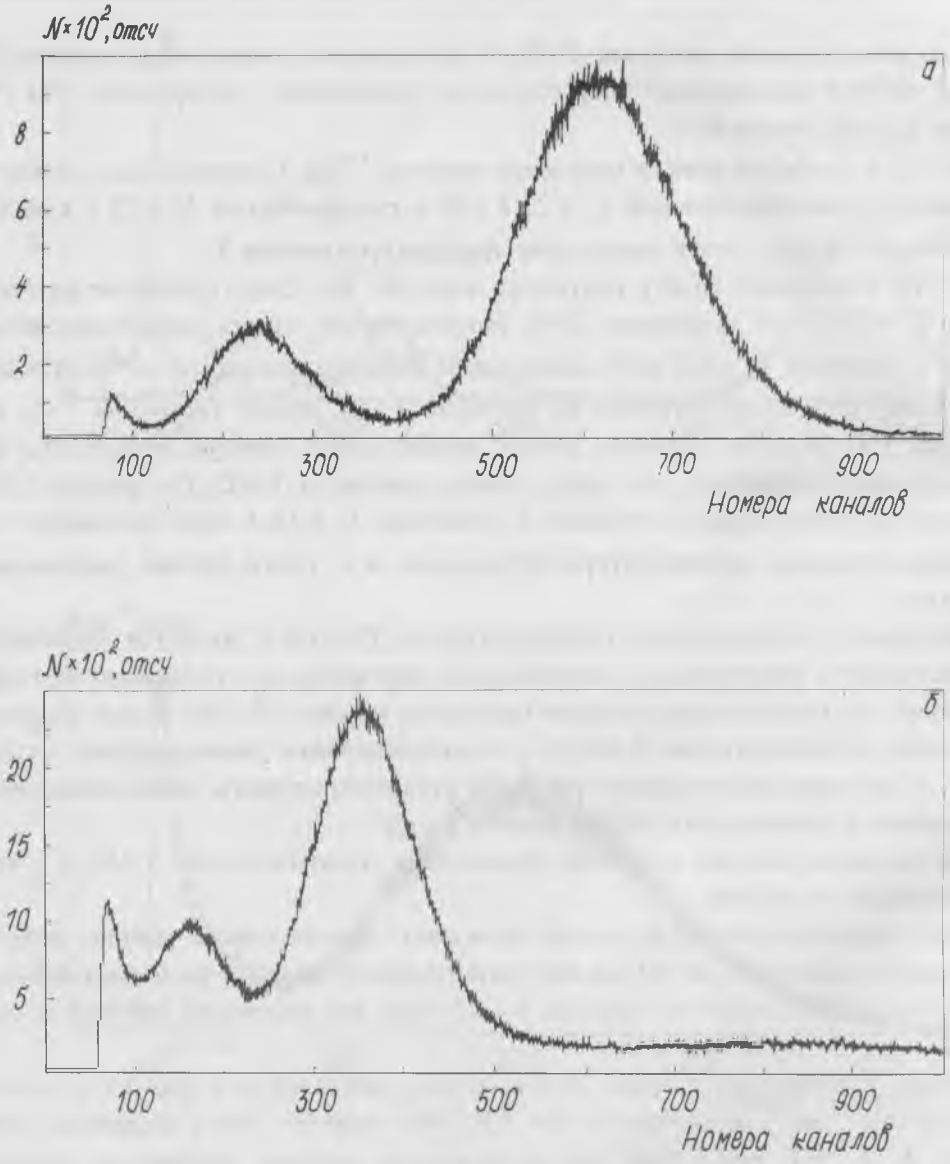


Рис. 12. Спектр излучения изотопа ^{119}Sn (*а*) и ^{57}Co (*б*).

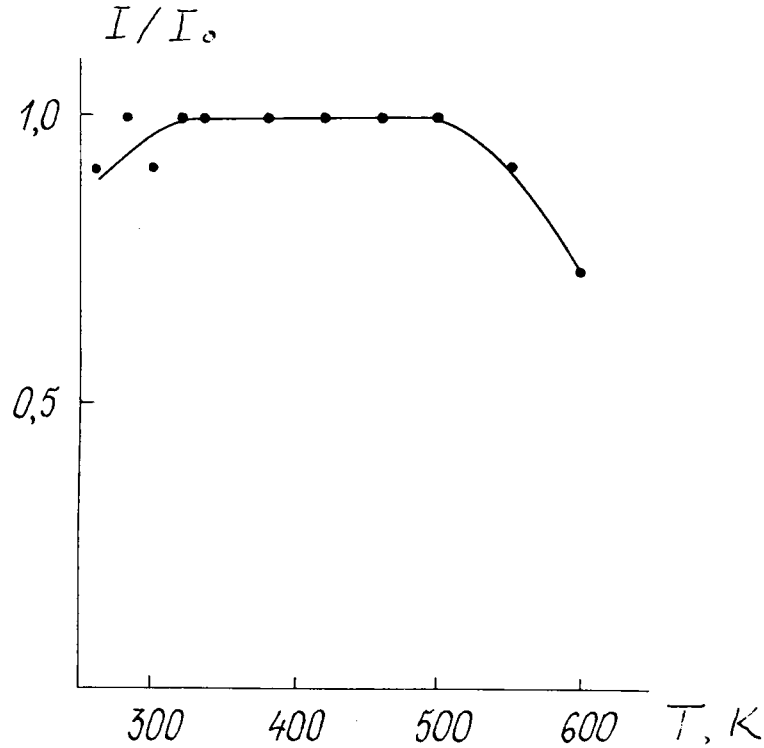


Рис. 13. Зависимость интегрального световыхода I_c сцинтилляторов $YAlO_3$:Ce от температуры T при регистрации γ –излучения.

фона для диапазона энергий E = 1.1—2.2 МэВ, переносимого в область энергий α –частиц E = 4—8 МэВ и имеющего мощность экспозиционной дозы в указанном диапазоне энергии γ–квантов порядка 1 мкР/ч, хорошо согласуются с экспериментальными результатами фоновых измерений (10—20 имп./ч) в лабораторных условиях без применения свинцовой защиты. Применение защиты из свинца толщиной 3 см практически не сказалось на величине регистрируемого фона и привело лишь к появлению пика с энергией по шкале α–излучения около 0.3 МэВ, связанного с характеристическим излучением свинца.

Расчет потерь энергии для электронов [1] в $YAlO_3$, имеющем плотность ρ= 5.5 г/см^3, показывает, что при толщине сцинтиллятора 100 мкм потери энергии электронами и позитронами не превысят 100 кэВ и β–компоненты фонового излучения также не скажутся на результатах фоновых измерений в области энергий γ–излучения естественных изотопов.

При измерениях нами использовался сцинтилляционный детектор на базе ФЭУ–85 со схемами усиления и формирования сигнала стандарта "КАМАК". На рис. 14 представлен энергетический спектр источника ^{226}Ra из набора ОСИАИ, полученный на кристалле YAP:Ce с размерами ∅ 25 × 0.1 (мм) с применением алюминиевого коллиматора толщиной 2 мм и диаметром отверстия 1.5 мм.

Энергетическое разрешение по линии E_α = 7687 кэВ составило $R = \Delta N / N = 2.5\%$ или $\delta E / E = 1.1\%$, что является наивысшим результатом для сцинтилляторов при регистрации α –частиц.

Результаты проведенных исследований позволяют прогнозировать возможность создания на базе кристаллов $YAlO_3$:Ce сцинтилляционных детекторов для низкофоно-

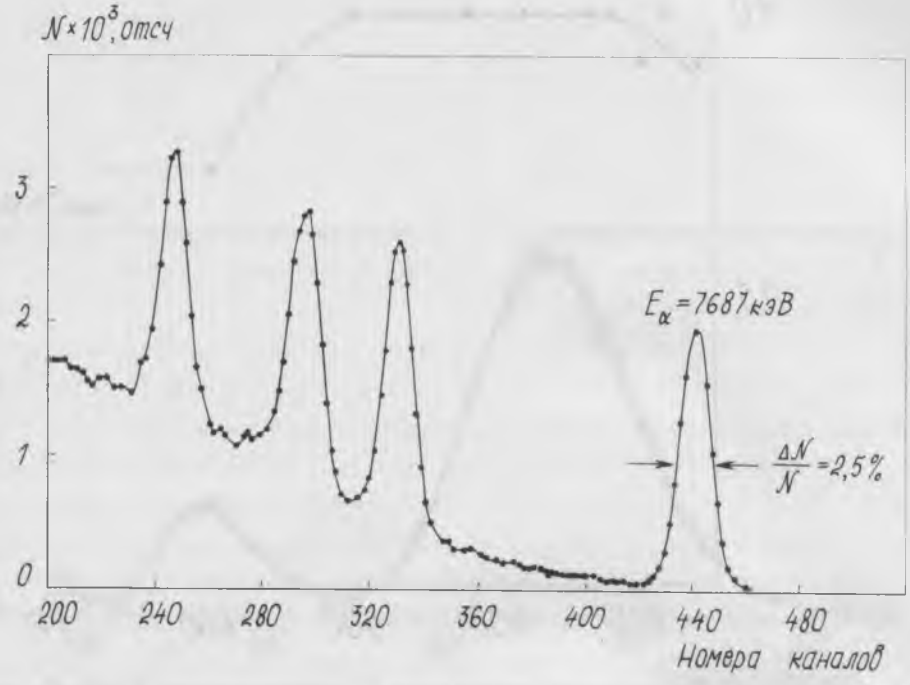


Рис. 14. Энергетический спектр α–частиц источника ^{226}Ra.

вой спектрометрии α–излучения и разработку на их основе приборов как лабораторного, так и полевого применения для работы в сложных условиях измерений (повышенные температуры, агрессивные среды, большие механические нагрузки и т. д.).

Заключение

В результате многолетнего цикла исследований полученные нами данные показывают, что на базе тугоплавких кислородных соединений структурного ряда перовскитов могут быть созданы эффективные быстродействующие сцинтилляторы. Эти данные, а также разработанный подход могут стать хорошей базой для поиска новых сцинтилляционных материалов в указанном структурном ряду.

Список литературы

1. Альфа–, бета– и гамма–спектроскопии. М., 1969. Вып. 1
2. *Барышевский В. Г., Давыдченко А. Г., Коржик М. В. и др.* Быстродействующие сцинтилляционные кристаллы для детекторов ядерных излучений // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 22. С. 75—77.
3. *Барышевский В. Г., Богатко А. П., Дробышев Г. Ю. и др.* Монокристаллический сцинтиллятор $YAlO_3:Ce^{3+}$ для спектрометрии α–излучения // Весці Беларусі. 1992. № 3, С. 5—7.

4. *Барышевский В. Г., Коржик М. В., Мороз В. И. и др.* $YAlO_3$:Ce быстродействующие сцинтилляторы для детекторов ионизирующих излучений // Приборы и техника эксперимента. 1992. N 3. С. 86—90.
5. *Гуманская Е. Г., Егорычева О. А., Коржик М. В. и др.* Межконфигурационная люминесценция ионов Pr^{3+} в монокристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. Вып. 1. С. 395 - 400.
6. Каталог фирмы "Филипс". Photomultipliers Book PCO4, 1990.
7. *Baryshevsky V. G., Korzhik M. V., Moroz V. I. et al.* $YAlO_3$:Ce Fast–Acting Scintillators for Detection of Ionizing Radiation // NIM, 1991. V. B58. P. 291 - 293.
8. *Korzhik M. V., Misevich O. V., Fyodorov A. A.* Light Source for Energy Stabilisation of Calorimetric Detectors Based on Photodetectors // NIM, 1992. V. B72. P. 499—501.

Научно–исследовательский институт ядерных проблем

Всероссийский научно–исследовательский институт синтеза минерального сырья

Н. М. Олехнович, Т. Е. Жабко, А. Н. Салак, А. Д. Шилин

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbGeO_3$

Среди систем твердых растворов на основе оксидных соединений со структурой перовскита особый интерес представляют системы, у которых структура одного компонента характеризуется тетрагональным (T), а другого — ромбоэдрическим (R) типом искажения кристаллической решетки. В таких системах имеют место области сосуществования T– и R–фаз, так называемые морфотропные фазовые границы (МФГ), вблизи которых, как правило, сегнетоэлектрические и электромеханические параметры достигают аномально высоких значений. Возможности в направлении получения разнообразных систем с морфотропной фазовой границей и систематического изучения феномена МФГ ограничены в силу малого числа соединений–сегнетоэлектриков с тетрагональным искажением кристаллической решетки [2]. Указанный тип искажения наиболее характерен для перовскитных соединений со значением толеранц–фактора $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}\,(R_B + R_O)}$ большим или равным единице [3]. Близкие (по значению t) к тетрагональному состоянию соединения с метастабильной структурой перовскита могут быть получены с использованием технологии синтеза при высоком давлении.

Данная работа представляет собой один из этапов программы по синтезу и исследованию метастабильных твердых растворов из компонентов T– и R– типа с целью получения новых систем с МФГ и систематизации их свойств.

Метастабильный алюмониобат свинца $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PAN) (t = 1.03) представляет собой соединение со структурой перовскита, у которого в доступном для исследований диапазоне температур сохраняется кубическая симметрия кристаллической решетки и отсутствуют петли гистерезиса [1]. Вместе с тем, твердые растворы $PbZrO_3$–$PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ обнаруживают ярко выраженные сегнетоэлектрические свойст-

ва с характерной для морфотропной фазовой границы зависимостью диэлектрической проницаемости от состава [4]. В этой связи можно ожидать проявления аналогичных свойств и у других метастабильных перовскитов с соответствующими значениями t–фактора.

В данной работе ставилась задача получения твердых растворов со структурой перовскита на основе алюмониобата свинца с ромбоэдрически искаженными перовскитами $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN) и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN), а также твердых растворов в системе $PbZrO_3$–$PbGeO_3$. Предварительные исследования показали, что в указанных системах при синтезе по обычной керамической технологии отсутствует заметная взаимная растворимость компонентов. Метастабильные перовскитные фазы состава $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$, $PbAl_{x/2}Sc_{(1-x)/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ ($0 \le x \le 1$) получены при давлении 6 ГПа и температурах 1500—1800 К по методике, близкой к описанной в [7]. При этом время синтеза не превышало 10 минут.

Системы твердых растворов PAN–PZN и PAN–PSN характеризуются слабым искажением кристаллической решетки. Значения среднего параметра элементарной ячейки в зависимости от состава изменяются по линейному закону.

Структура перовскитов $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ в области концентраций $x \ge 0.7$ при комнатной температуре является искаженной. Для составов с малым содержанием германата свинца ($x > 0.9$) кристаллическая решетка, подобно чистому $PbZrO_3$, характеризуется ромбическим искажением, а при $0.7 < x < 0.9$ — ромбоэдрическим. Твердые растворы состава $x < 0.7$ не проявляют заметных искажений структуры.

Концентрационная зависимость среднего параметра элементарной ячейки ($\bar{a}$) метастабильных перовскитных фаз $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ носит сложный характер. Для твердых растворов состава $x \ge 0.6$ параметр $\bar{a}$ линейно возрастает по мере уменьшения содержания $PbGeO_3$ в системе. В области составов $x < 0.6$ изменение параметра $\bar{a}$ характеризуется слабой нелинейной зависимостью. При $x = 0.6$ на кривой $\bar{a}(x)$ наблюдается скачок. Дополнительные исследования показали, что твердый раствор состава $PbZr_{0.6}Ge_{0.4}O_3$ в зависимости от условий синтеза может быть получен в структуре перовскита с параметром элементарной ячейки, соответствующим как нижней, так и верхней границе скачка $\bar{a}(x)$.

Наличие скачка на кривой $\bar{a}(x)$ может свидетельствовать об изменении характера межатомной связи в перовскитной решетке при переходе из области составов твердых растворов с большим содержанием германата свинца в область с малым его содержанием. Для составов $x < 0.6$, как и в чистом $PbGeO_3$, существенной является ковалентная составляющая связи.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε образцов полученных метастабильных твердых растворов проводились на частоте 1 кГц.

Исследования ε в системах PAN–PZN и PAN–PSN показали, что твердые растворы указанного состава проявляют аномальные диэлектрические свойства. Анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости дает основание полагать, что в данных системах метастабильных перовскитов имеет место размытый фазовый переход (РФП) из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние.

Из полученных кривых ε (T) определены температуры (T_m), при которых диэлектрическая проницаемость достигает максимального значения (ε_m), и само значение ε_m для составов с различным содержанием PAN.

Концентрационная зависимость T_m твердых растворов PAN–PZN практически линейно убывает по мере увеличения содержания $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ в системе. Зависимость $I_m(x)$ метастабильных перовскитных фаз состава $PbAl_{x/2}Sc_{(1-x)/2}Nb_{1/2}O_3$ для значений

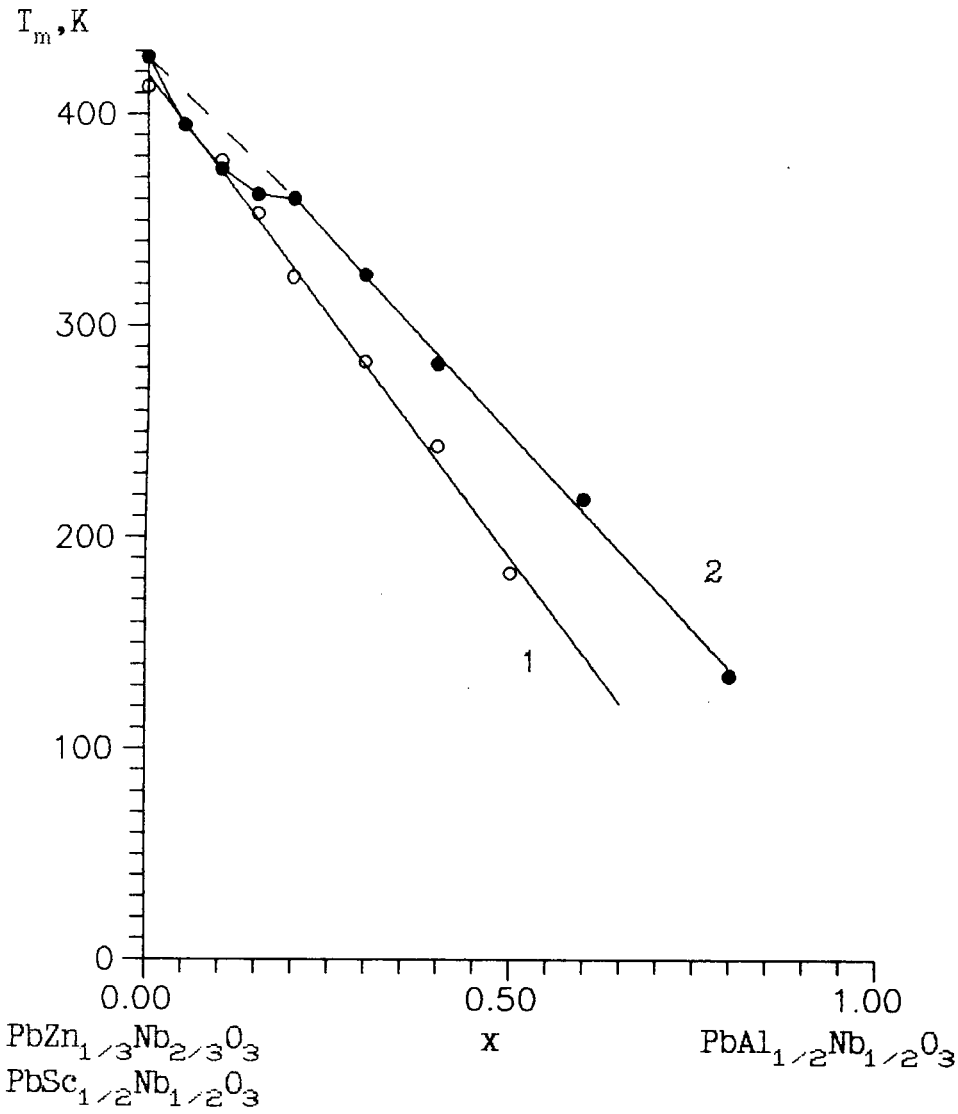


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры максимума T_m диэлектрической проницаемости твердых растворов $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ (1) и $PbAl_{x/2}Sc_{(1-x)/2}Nb_{1/2}O_3$ (2).

$x > 0.2$ имеет линейный характер, а в области $0.05 < x < 0.15$ отклоняется в сторону меньших значений (рис. 1).

Зависимость ε_m от состава исследуемых твердых растворов не является монотонной (рис. 2). Характер зависимостей $\varepsilon_m(x)$ позволяет предположить, что в системах PAN–PZN и PAN–PSN имеют место морфотропные фазовые границы в области составов $x_{мфг} = 0.17$ и $x_{мфг} = 0.15$, соответственно.

На основании данных предположений можно принять, что образцы, составы которых лежат левее МФГ ($x < x_{мфг}$) в сегнетофазе характеризуются ромбоэдрическим типом искажения кристаллической решетки, а образцы с $x > x_{мфг}$ по характеру искажения подобны перовскиту $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Для твердых растворов с содержанием более 10 мол. % PAN степень искажения, однако, очень мала и оценить ее по рентгеновским дифракционным спектрам от порошковых образцов не представляется возможным.

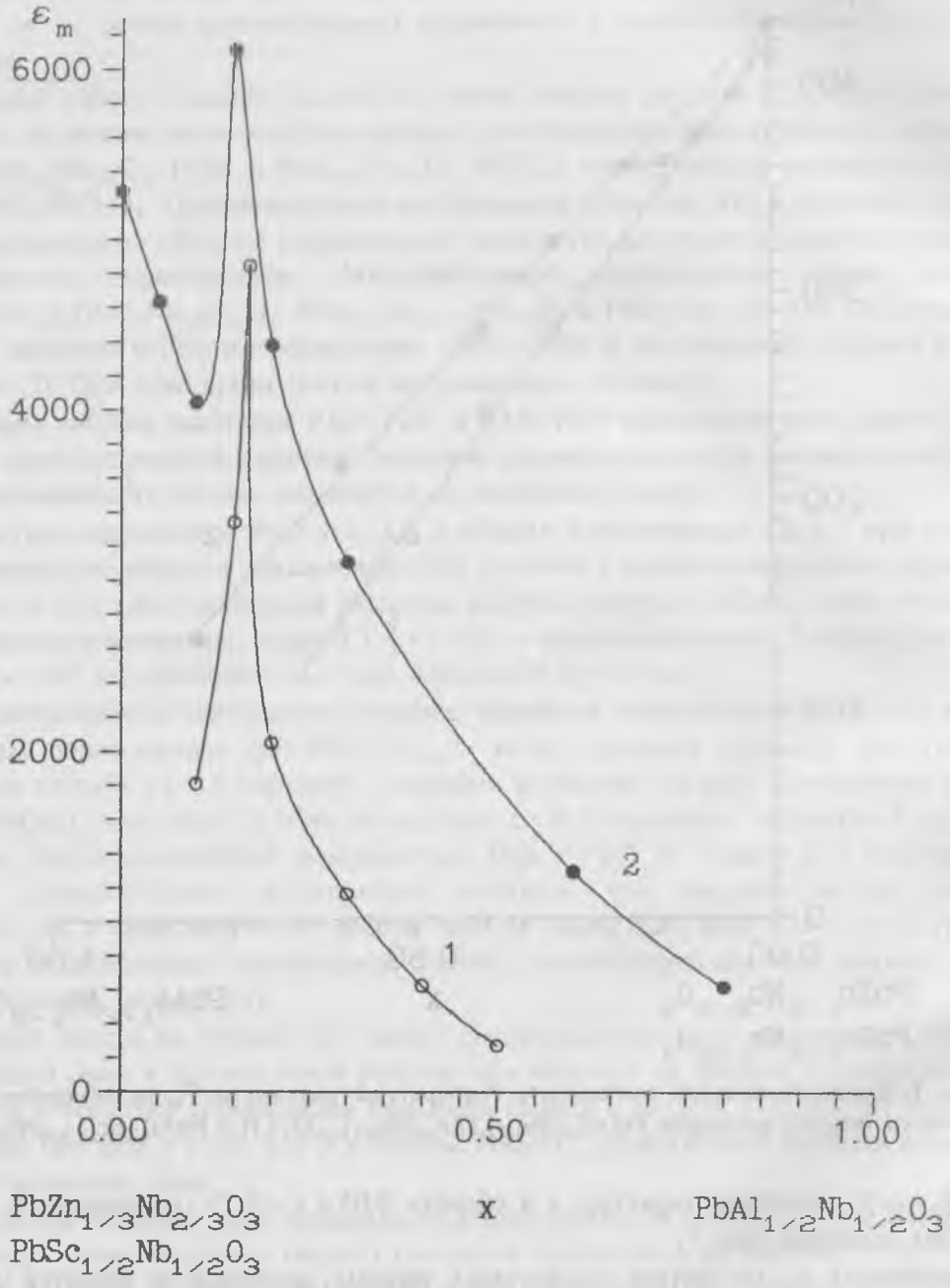


Рис. 2. Концентрационная зависимость максимального значения диэлектрической проницаемости ε_m твердых растворов $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ (1) и $PbAl_{x/2}Sc_{(1-x)/2}Nb_{1/2}O_3$ (2).

Для оценки характера размытия сегнетоэлектрического фазового перехода для данных метастабильных систем твердых растворов были проанализированы зависимости ε (Т) на основе флуктуационной модели РФП [6]. Согласно данной модели, сегнетоэлектрик состоит из микрообластей, которые различаются между собой составом и, соответственно, значением температуры Кюри. Распределение микрообластей по локальным температурам Кюри Θ описывается функцией Гаусса:

$$F(\Theta) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(\Theta - T_0)^2}{2\sigma^2}\right). \qquad (1)$$

Здесь T_0 — средняя температура фазового перехода системы, т. е. температура, при которой половина объема ее находится в спонтанно поляризованном состоянии; σ — параметр размытия или дисперсия разброса микрообластей по значению температуры Кюри.

С использованием функции распределения выражение для среднего значения обратной величины диэлектрической восприимчивости ($\overline{1/\chi}$) сегнетоэлектрика с РФП найдено в предположении, что фазовый переход в отдельной микрообласти является переходом второго рода [5]:

$$\frac{\overline{1}}{\chi} = \frac{\exp(d^2/2)}{\chi_m}\left[\exp\left(-\frac{(T - T_m + d\sigma)^2}{2\sigma^2}\right) - \frac{\sqrt{2\pi}}{6\sigma}(T - T_m + d\sigma) \pm \right.$$
$$\left. \pm \frac{\sqrt{2\pi}}{2\sigma}(T - T_m + d\sigma)\, erf\left(\frac{T - T_m + d\sigma}{\sqrt{2}\ \sigma}\right)\right]. \qquad (2)$$

При этом T_m (температура, при которой $\overline{1/\chi}$ достигает минимального значения) связана со средней температурой Кюри системы соотношением:

$$T_m = T_0 + d\sigma, \qquad (3)$$

где $d \approx 0.431$.

Знак "–" перед третьим слагаемым в (2) соответствует области $T < T_0$, а "+" — области $T > T_0$. Выражение для $\overline{1/\chi}$ записано без учета взаимодействия спонтанно поляризованных микрообластей. Такое предположение, по–видимому, допустимо при $T > T_0$, когда большая часть микрообластей неполяризована. Эффект взаимодействия микрообластей при $T < T_0$ частично может быть учтен введением эффективного параметра размытия σ_{eff}.

На основе (2) были рассчитаны кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости в системах метастабильных перовскитов PAN–PZN и PAN–PSN с размытым фазовым переходом (рис. 3).

Значения параметра размытия перехода σ для метастабильных перовскитных систем PAN–PZN и PAN–PSN зависят от их состава и значительно превышают средние значения σ для стабильных твердых растворов сегнетоэлектриков. Высокая степень размытия обусловлена, вероятно, сложным составом метастабильных фаз, а также спецификой их получения методом закалки под давлением.

Метастабильные перовскитные фазы $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ проявляют аномальные диэлектрические свойства по крайней мере в области концентраций $x > 0.4$. Для указанных составов наблюдаются аномалии ε (T) и *tg* δ (T), характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода из дипольноупорядоченного в параэлектрическое состояние.

Изменение от состава температуры Кюри (T_c), определенной по максимуму кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости, подобно концентрационной зависимости среднего параметра элементарной ячейки, имеет различный характер для составов твердого раствора с большим и малым содержанием германата свинца (рис. 4). В интервале $1 > x > 0.6$ температура Кюри линейно убывает с увеличением содержания $PbGeO_3$ в системе. При $x < 0.6$ зависимость $T_c(x)$ характеризуется мед-

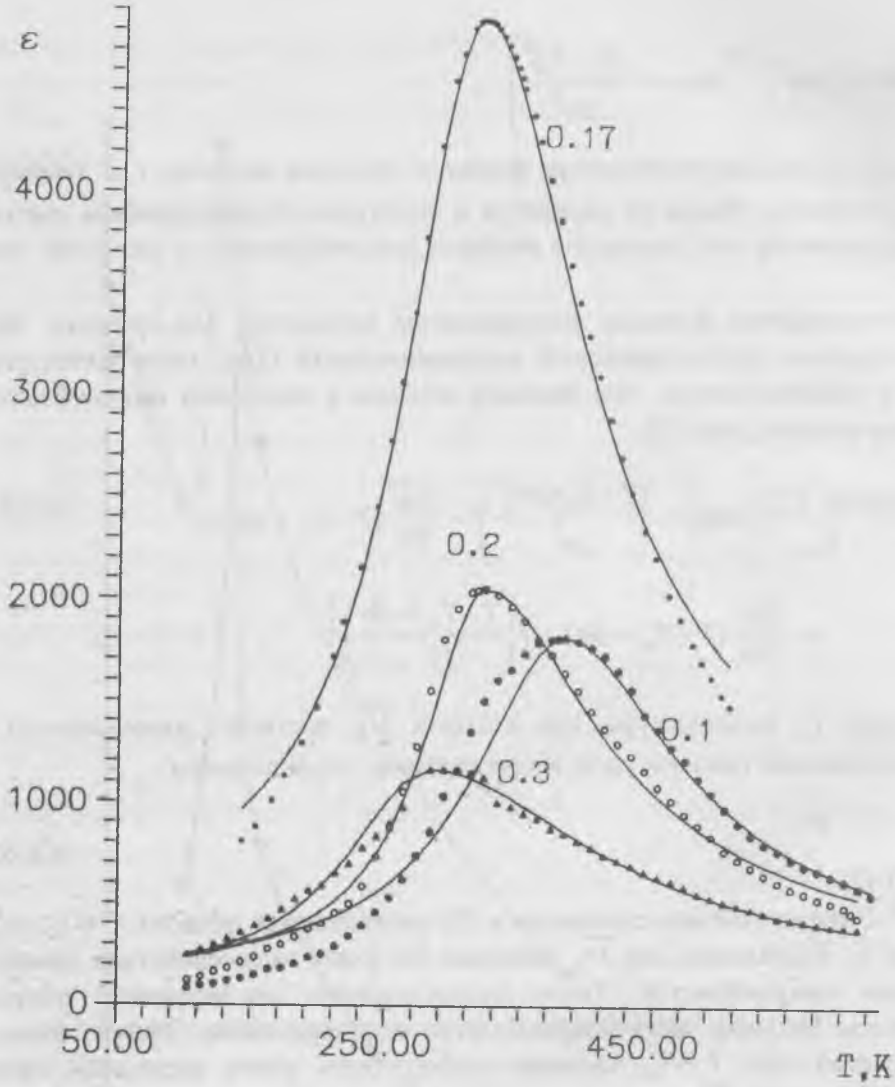


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε твердых растворов $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ различного состава (числа у кривых соответствуют значениям x). Сплошные линии — расчет по (2), точки — эксперимент.

ленно изменяющейся нелинейной функцией. В области $x = 0.6$ концентрационная зависимость температуры Кюри испытывает скачок.

Величина диэлектрической проницаемости в максимуме температурной зависимости ε не монотонно изменяется от состава. Как видно из рис. 4, концентрационная зависимость ε_m характеризуется наличием двух острых максимумов, один из которых соответствует составу x, лежащему в области 0.7, а другой — в области $x = 0.5$. Сопоставление зависимости $\varepsilon_m(x)$ и последовательности изменения искажений элементарной перовскитной ячейки позволяет предположить наличие морфотропной фазовой границы вблизи $x = 0.7$. Положение максимума $\varepsilon_m(x)$ при $x \approx 0.7$ соответствует нижней границе составов с ромбоэдрическим искажением структуры. Наличие этого максимума можно связать с МФГ в этой области и предположить тетрагональный характер искажения кристаллической решетки твердых растворов $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ в интервале концентраций $0.6 \le x \le 0.7$. Максимум $\varepsilon_m(x)$ при $x \approx 0.5$, по–видимому, также связан с

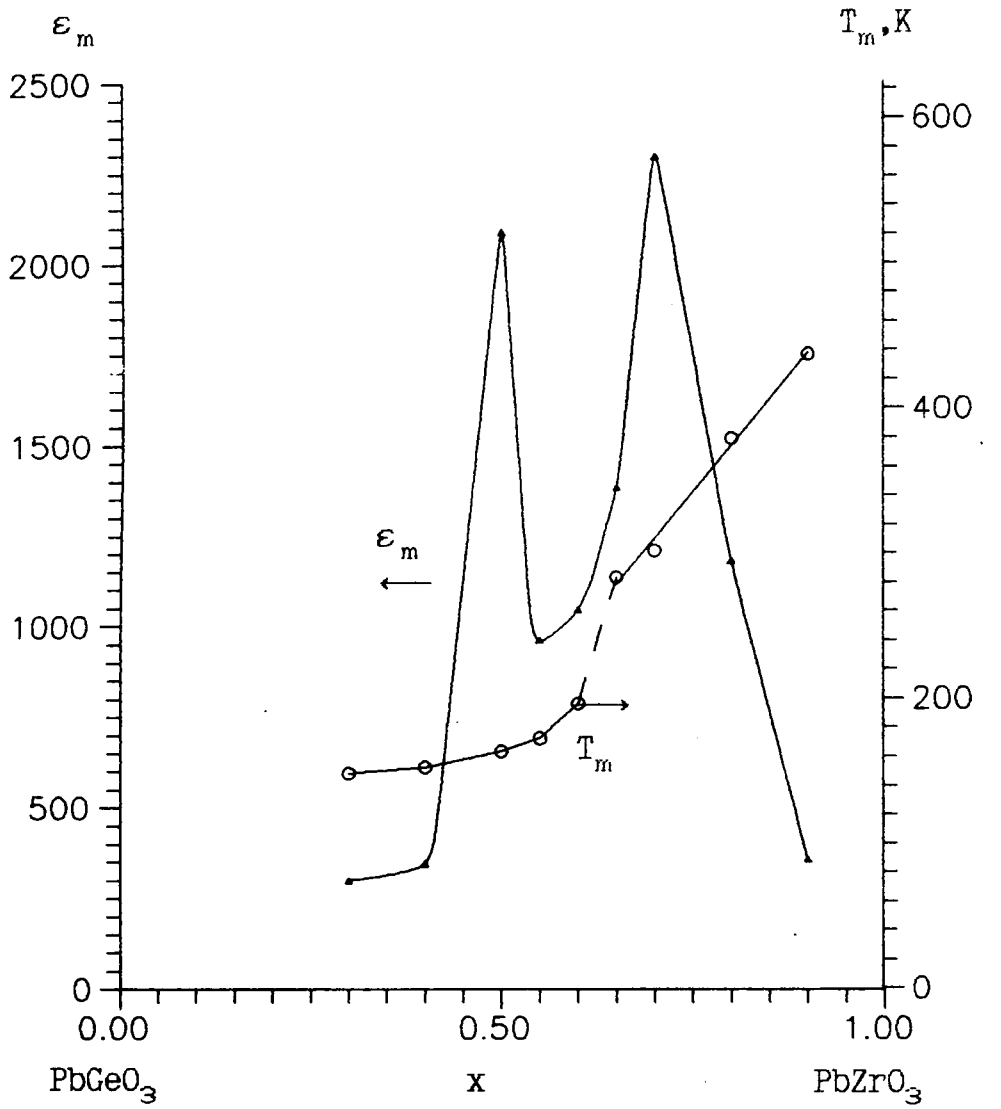


Рис. 4. Концентрационная зависимость температуры максимума T_m диэлектрической проницаемости и максимального значения диэлектрической проницаемости ε_m твердых растворов $PbZr_xCe_{1-x}O_3$.

изменением особенностей кристаллической структуры при переходе данной границы. Для выяснения этих особенностей требуются дополнительные исследования.

Выводы

При синтезе в условиях высоких давлений и температур в системах $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$–$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$–$PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbZrO_3$–$PbGeO_3$ образуются непрерывные ряды твердых растворов с метастабильной структурой перовскита.

Метастабильные перовскиты $Pb[Al_{1/2}Nb_{1/2}]_x[Zn_{11/3}Nb_{2/3}]_{1-x}O_3$ (I) и $PbAl_{x/2}Sc_{(1-x)/2}Nb_{1/2}O_3$ (II) являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом. В системах (I) и (II) имеют место морфотропные фазовые границы в области составов $x = 0.17$ и $x = 0.15$, соответственно.

В системе $PbZrO_3$–$PbGeO_3$ концентрационная зависимость среднего параметра элементарной ячейки имеет различный характер для составов с большим и малым содержанием германата свинца.

Твердые растворы $PbZr_xGe_{1-x}O_3$ при $x \geq 0.4$ проявляют сегнетоэлектрические свойства с изменяющимся от состава характером дипольного упорядочения.

Список литературы

1. *Жабко Т. Е., Олехнович Н. М., Шилин А. Д.* // Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 5. С. 822—824.
2. *Исупов В. А.* Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: гос. университет, 1984. С. 7—15.
3. *Исупов В. А.* Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 559—565.
4. *Олехнович Н. М., Жабко Т. Е., Шилин А. Д., Янович В. Д.* // Труды всесоюзной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Благовещенск, 1990. С. 279—288.
5. *Олехнович Н. М., Салак А. Н., Савчук В. К. и др.* // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 5. С. 1341—1349.
6. *Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. С. 386.
7. *Урбанович С. И., Олехнович Н. М., Акимов А. И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. Т. 17. С. 1310—1311.

Институт физики
твердого тела и
полупроводников АН РБ

Витебский государственный
педагогический институт

В. Г. Балакирев

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕРМАНИЕВОГО ЭВЛИТИНА $Bi_4Ge_3O_{12}$

Германиевый эвлитин ($Bi_4Ge_3O_{12}$), выращенный из расплава по методу Чохральского, в колонне электронного микроскопа распадается с выделением субмикроскопических капелек (рис. 1, 2). Осколки эвлитина (препарат готовился путем дробления) произвольным образом расположенные на подложке, произвольно выделенные из кусочка эвлитина объемом ~ 0.5 мм^3, обнаруживают неодинаковую устойчивость к воздействию электронного луча.

Неустойчивость эвлитина проявляется в том, что в течение первых 10 секунд облучения электронами на поверхности и на кромках осколка наблюдается выделение капелек висмута размером ~ 10 нм (рис. 2). Размер капелек в процессе экспозиции под лучом постепенно увеличивается, а диаметр участка с выделившимися капельками висмута в дальнейшем становится равным диаметру пучка электронов.

В осколках эвлитина, наиболее устойчивых к воздействию электронного луча, в течение 10 минут никаких изменений не происходит. За это время можно получить высокоразрешающее изображение структуры и соответствующую ему картину микро-

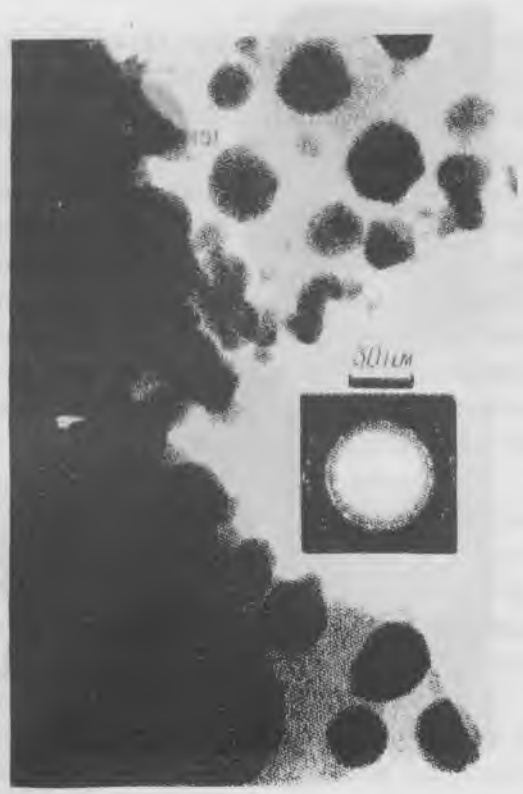


Рис. 1. Капельки висмута на коллодиевой подложке и на осколке эвлитина.
На врезке: кольцевая микродифракция висмута.

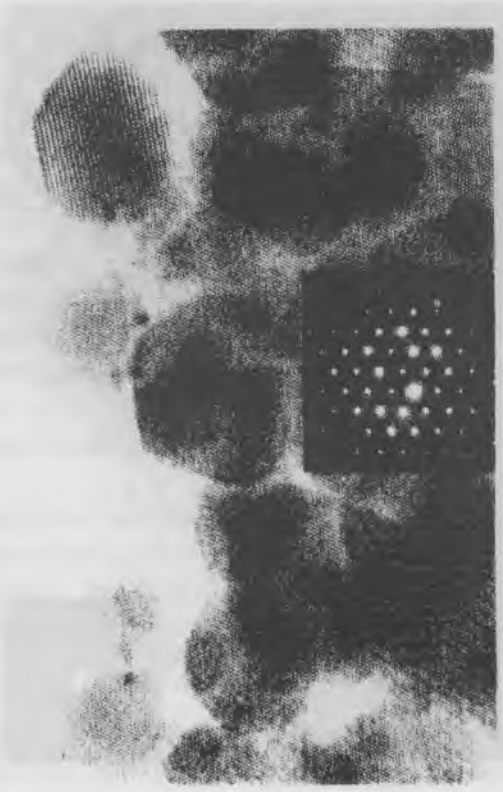


Рис. 2. Высокоразрешающие изображения матрицы эвлитина в плоскости (111) и капелек висмута (стрелкой указана бегущая ступень атомарного размера).
На врезке: микродифракция эвлитина.

дифракции (рис. 3). Незначительное нарушение структуры на кромке осколка обусловлено механической деформацией, сопровождающей дробление кристаллического вещества в процессе приготовления препарата. Увеличение времени облучения приводит к тому, что в дифракционном контрасте на изображении осколка (увел. 50 000 крат) появляются светлые пятна, вызванные утончением препарата в этих местах (ямки). Затем контраст изображения несколько выравнивается, появляются капельки висмута. Дальнейший процесс распада этого осколка эвлитина, продолжается так же, как и у неустойчивого, хотя и значительно медленнее. Необходимо заметить, что высокоразрешающее изображение решетки сохраняется вплоть до полного разрушения образца: в течение 1—3 часов в осколке эвлитина выгорает пятно, равное диаметру электронного луча. Между описанными крайними случаями поведения эвлитина под электронным лучом существует большая гамма различных вариаций. Мы полагаем, что различная степень устойчивости осколков эвлитина, извлеченных из одного, однородного по макросвойствам кристалла, связана с изменением стехиометрического состава эвлитина в микронном масштабе.

Капельки висмута на осколках эвлитина имеют округлую полуограненную и ограненную форму. Диагностика висмута производилась по кольцевым картинам микродифракций (препараты длительное время выдерживались под электронным лучом для получения необходимого дифрагирующего объема капелек). Висмут кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$, главные линии на рентгенограмме — 3.21 Å ($10\bar{1}2$),

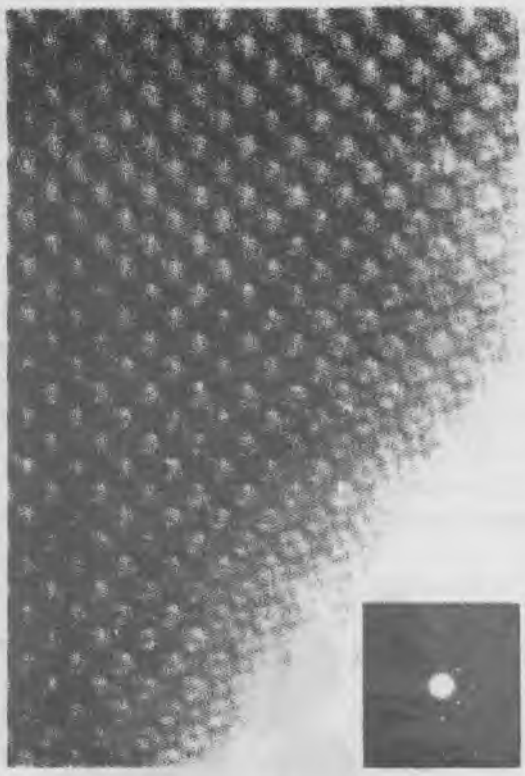


Рис. 3. Высокоразрешающее изображение (001) плоскости эвлитина. Начало облучения.
На врезке: микродифракция эвлитина.



Рис. 4. Микрокристаллы висмута (стрелками показаны кратеры сублимации).

2.34 Å ($11\bar{2}0$). Электронограмма содержит эти линии (кольца), как отражения ближнего порядка. Микрокристаллы висмута имеют гексагональный и псевдокубический габитус (рис. 4): углы между гранями ($10\bar{1}1$) и ($\bar{1}011$), а также ($01\bar{1}1$) и ($1\bar{1}01$) составляют 92°20′.

При наблюдении капельки висмута округлой и полуограненной формы на экране электронного микроскопа постоянно изменяют свою форму, дрожат, находятся в движении. Данные электронной микроскопии свидетельствуют, что подобное поведение капелек висмута обусловлено их жидкокристаллическим состоянием вблизи точки плавления — 271.3°C. Капельки округлой формы имеют температуру выше точки плавления, а капельки ограненные и полуограненные — ниже ее. Мы полагаем, что уровень температуры капелек висмута обусловлен двумя физически противоположными процессами: поступлением атомов нестехиометрического висмута, выделяющегося при распаде эвлитина (при бомбардировке его электронами) и сублимацией (испарением) его в вакууме, сопровождающейся соответственно выделением и поглощением энергии у капелек висмута. Переотложение висмута вследствие испарения отмечалось в окрестностях скоплений капель на расстоянии до 50 мкм.

На рис. 1 представлен интересный случай: в правой части снимка капельки висмута расположены на осколке эвлитина и имеют округлую форму, а в левой — капельки висмута кристаллографического облика лежат на коллодиевой подложке и образовались на ней путем переотложения висмута. Мы предполагаем, что в пределах снимка существует градиент температуры, находящийся вблизи 271.3°C.

Известно [1], что определение температуры объекта, находящегося под воздействием электронного луча, весьма затруднительно. Поэтому мы предлагаем использовать германиевый эвлитин в качестве тест–объекта для определения температуры 271°С.

Как было сказано выше, полуограненные капельки висмута под электронным лучом непрерывно изменяют свою форму. Это связано с перекристаллизацией микрокристаллов висмута вследствие изменения их энергетического состояния. На электронномикроскопических снимках, полученных за минимально возможное время выдержек (1—1.4 с) при увеличении 400 000 крат электронный микроскоп успевает различить отдельные моменты процессов кристаллизации и сублимации. Так, на рис. 2 на грани $(10\bar{1}0)$ указана бегущая ступень атомарной высоты. Изображение края микрокристалла более размытое по сравнению с изображением атомных плоскостей $(01\bar{1}0)$; последнее связано с более устойчивым положением атомов внутри микрокристалла на своих структурных позициях.

На микроснимке рис. 4 в вершинах микрокристаллов висмута можно наблюдать кратеры (кратер большего размера указан стрелками). Мы полагаем, что образование кратеров обусловлено мгновенным извержением вещества в процессе сублимации. Очевидно, и кристаллизацию, и сублимацию висмута можно записывать с помощью видеосистемы и затем изучать эти процессы, используя эвлитин в качестве модельного объекта.

Таким образом, германиевый эвлитин $Bi_4Ge_3O_{12}$ может быть использован в качестве тест–объекта в электронной микроскопии для определения температурной точки 271°С и для изучения процессов роста кристаллов в вакууме.

Автор выражает благодарность Ахметовой Г. Л. за полезные советы и консультации.

Список литературы

1. Электронная микроскопия в минералогии.— М.: Мир, 1979. С. 173—361.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. Г. Балакирев

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИЗАТРАВОЧНЫХ ТВЕРДЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

В синтетических кристаллах кварца часто встречаются твердые включения, расположенные в пирамидах роста граней, которые были обращены кверху. Белые хлопьевидные образования получили название "присыпки" и идентифицировались как агрегаты мельчайших кристалликов акмита $NaFeSi_2O_6$ [3] и тухуалита $Fe_6^{2+}Fe_9^{3+}H_9Na_{12}(Si_3O_8)_{15}$ [5]. При затвате твердых включений в кварце возникают упругие деформации, являющиеся причиной образования ростовых дислокаций [2]. По экспериментальным данным генерация дислокаций происходит не только на твердых включениях в наросшем слое кварца, но и с поверхностей затравочных пластин. Оптическая микроскопия показывает, что затравочная пластина становится видимой бла-



Рис. 1. Твердые включения — волокна — в полости газово–жидкого включения.

годаря рассеянию света на скоплениях газово–жидких и твердых включений, локализованных в плоскостях затравки. Если в раствор вводятся соединения лития LiOH, Li_2CO_3, LiF, LiI, $LiNO_3$, LiCl, $LiSO_4$, то добротность Q становится выше, а твердые включения на затравке диагностируются как литийсодержащий силикат — эмелеусит. Если же литий в раствор не добавляется, то образуется акмит [6]. Электронномикроскопическому изучению призатравочных твердых включений в кристаллах кварца, выращенных в различных условиях во ВНИИСИМС, посвящена данная работа.

Образцы и методика эксперимента

В качестве образцов использовались кристаллы синтетического кварца, выращенные в натрий– и калийсодержащих растворах с добавками Li, Fe, Mn. Образцы исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии (платиноугольные реплики, микродифракция) и микроанализа. Из кристаллов кварца вырезались бруски сечением 7×7 мм таким образом, чтобы призатравочный слой с включениями был расположен параллельно или перпендикулярно поперечному сечению бруска. Затем производилось прицельное раскалывание брусков вдоль слоя или поперек его. Следует заметить, что спайность в кварце по плоскости базиса (0001) отсутствует, однако, используя специальную методику ориентированного раскалывания [1], можно всегда получить небольшую площадку относительно гладкого скола вдоль этой плоскости. Со сколов готовились прицельные платиноугольные реплики, которые для увеличения механической прочности дополнительно укреплялись слоем углерода. Для кристалл–геометрического анализа реплики отделялись в плавиковой кислоте, а для микроанализа и микродифракционного изучения готовились реплики с экстракцией путем отделения их желатином. Определение элементного состава включений производилось в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ РАН с помощью приставки для микроанализа "Kevex", на которой Li, к сожалению, не идентифицируется.

Основные результаты и их обсуждение

При раскалывании кварца вскрытие газово–жидкого включения сопровождается освобождением газовой и жидкой фазы, которая после испарения воды раскристаллизовывается в виде дендритов, сферолитов, микрокристаллов или растекается тонкой аморфной пленкой по поверхности свежего скола в окрестности включения. Кроме газово–жидкой фазы в полости этих включений в кристаллах синтетического кварца, как правило, находятся минералы–узники разнообразного морфологического облика, среди которых наиболее часто встречаются спутанные переплетенные волокна (рис. 1).

Согласно экспериментальным данным газово–жидкие включения не являются источниками ростовых дислокаций.

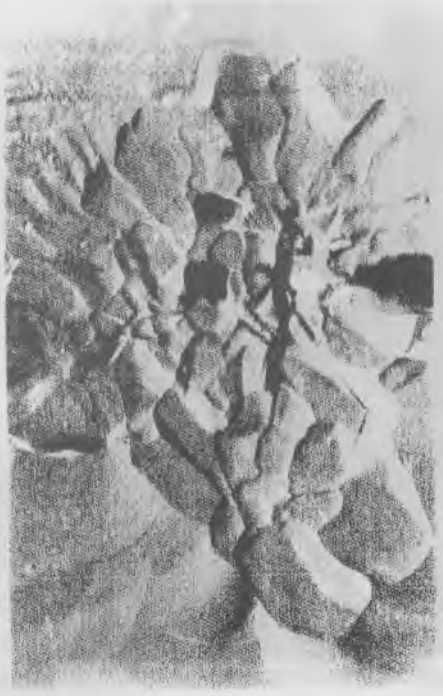


Рис. 2. Сросток твердых включений.

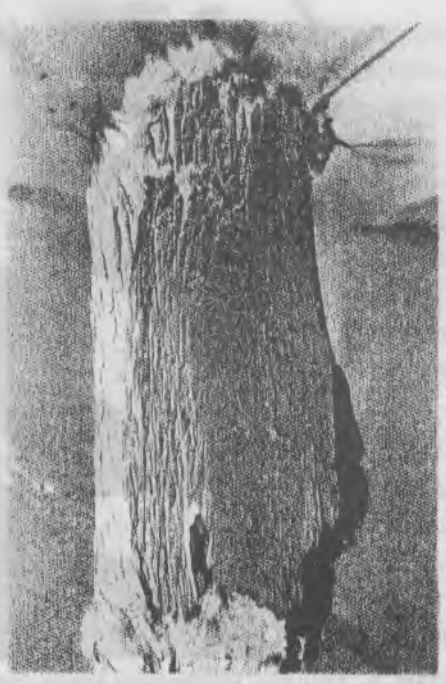


Рис. 3. Твердое включение—псевдокристалл. Одноосная текстура микрокристаллов акмита.

При раскалывании по твердому включению скол может проходить либо по твердому включению, либо по границе раздела твердое включение—матрица (кварц). В последнем случае твердое включение с 50%–ной вероятностью может выделиться на исследуемую поверхность скола и тогда готовится реплика с экстракцией.

Твердые включения одиночно или в виде сростков и скоплений (рис. 2, 3) расположены статистически равномерно вдоль границы затравка—наросший слой. Плотность распределения включений изменяется в пределах $1 \cdot 10^5$—$1 \cdot 10^7$ $см^{-2}$. Размер одиночных включений варьирует в пределах от 0.1 мкм до 60 мкм.

На рис. 2 представлен агрегат микрокристаллов в виде розетки, а на рис. 3 — сросток микровключений в виде одноосной текстуры. Следует отметить, что этот сросток имеет псевдограни и мог образоваться только лишь до начала роста кварца, т. е. или в процессе травления затравочной пластины на ее поверхности, или в рабочем растворе автоклава. Эпитаксия в расположении мелких микрокристаллов отсутствует, однако, включения размером более 5 мкм наиболее развитой гранью "лежат" на затравке (грань, по которой производилось наращивание кристалла кварца была обращена вниз, рис. 4). Твердые включения, образовавшиеся на поверхностях затравок в различных сортах синтетического кварца (оптический кварц, пьезокварц, аметист), очень разнообразны по своему морфологическому облику. Мы насчитываем 6 типов включений. В оптическом кварце и в пьезокварце основными включениями являются акмит (эгирин, рис. 5) и эмелеусит — тухуалит.

По данным микроанализа в элементном составе включений (рис. 5) иногда отмечается присутствие алюминия вместо железа, благодаря чему мы полагаем, что этот тип включений может быть представлен не только акмитом $NaFeSi_2O_6$, но и жадеитом $NaAlSi_2O_6$. На рис. 5 изображена картина скола, ориентированного по плоскости базиса (0001). Скол имеет сетчатый микрорельеф (скол рисунка крышки часов). Микрокристалл акмита, извлеченный на реплику (реплика с экстракцией), с которого

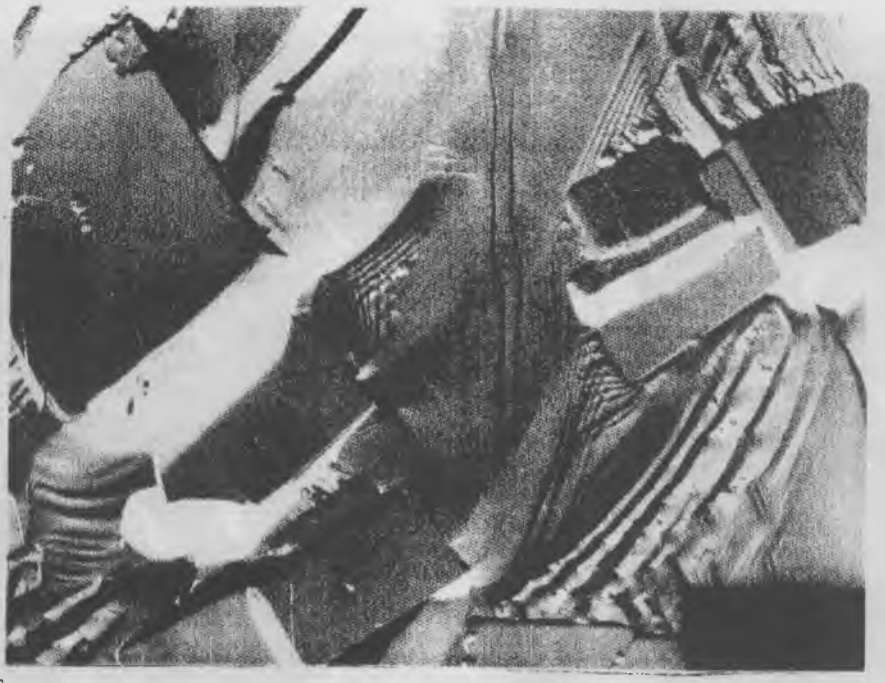


Рис. 4. Твердые включения эмелеусит–тухуалита.

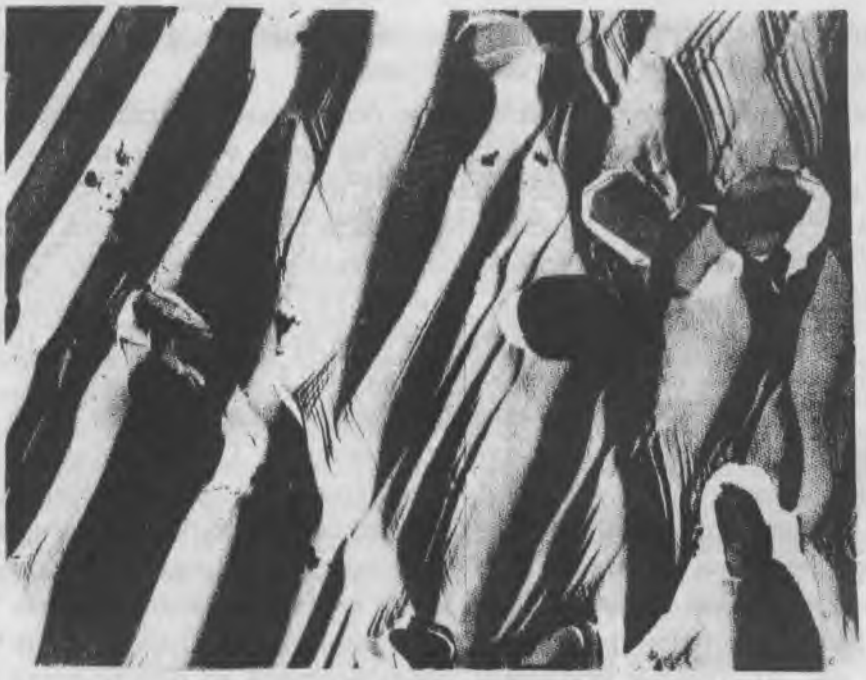


Рис. 5. Твердые включения акмита.

производилось определение элементного состава, имеет черный цвет и отмечен буквой А . Включение, от которого отделена реплика отмечено буквой Б, и ямки в кварце от включений указаны буквой В. Включение Г само расколото по объему.

Включения, изображенные на рис. 4, имеют ортогональную форму, и по данным микроанализа и картин микродифракций их можно диагностировать и как эмелеусит $Na_4Li_2Fe_2^{3+}[Si_{12}O_{30}]$, и как тухуалит $Na_2Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}[Si_{12}O_{30}] \cdot H_2O$. По картинам микродифракций эти два соединения не различаются, так как они имеют одну и ту же пространственную группу *Cmca* и *C2ca*, а различия в межплоскостных расстояниях нахо-

дятся за пределами погрешностей наших измерений. Литий, по содержанию которого можно было бы различать эти соединения, на приборах для микроанализа не определяется. Поэтому при описании твердых включений этого типа мы используем термин эмелеусит–тухуалит.

Интересно отметить, что в кристаллах синтетического кварца в призатравочном слое среди большого многообразия типов твердых включений не были обнаружены микрокристаллы кварца. Мы полагаем, что этот факт имеет глубокий научный смысл и свидетельствует, по–видимому, о существовании физико–химических запретов на спонтанное зарождение кварца. Кроме этого установлено, что в призатравочном слое не образуется неструктурная примесь; хотя имеются все условия для ее формирования в начальный период стадии роста кварца.

Как известно [2], на границах раздела твердое включение — матрица образуются дислокации несоответствия, которые в дальнейшем могут стать источниками решеточных ростовых дислокаций. Ранее [4] было показано, что дислокации на малоугловых и большеугловых границах наклона и вращения, наблюдаемые в электронном микроскопе с помощью дифракционного контраста, на поверхностях изломов по этим границам воспроизводятся геометрически однозначно в виде ступеней, гребней или канавок. Так, на рис. 6, *а* представлено изображение межкристаллитной границы двух включений эмелеусит–тухуалита. Можно наблюдать параллельное расположение линий (до раскалывания — дислокационных линий), которые на снимке представлены гребнями и канавками. На протяжении одной линии прослеживается взаимно–обратное расположение вещества дислокации между двумя половинками излома. Диаметр ядра дислокации составляет ~ 100 Å, расстояние между дислокациями ~ 250 Å, а граница между двумя включениями определяется, как малоугловая граница наклона.

На рис. 6, *б* изображена поверхность излома двух типов: участок с правильным расположением точек является межкристаллитной границей между двумя включениями эмелеусита–тухуалита; остальная часть поверхности включения представляет собой поверхность излома по межфазной границе включение — кварц. Точки на изображении являются бугорками "диаметром" ~ 200 Å, которые расположены в узлах 0–решетки. В отличие от предыдущего случая, в котором вещество ядра дислокации распределялось между двумя половинками излома, в узлах 0–решетки наблюдаются только бугорки. Мы полагаем, что в начальный период после вскрытия границы раздела бугорков не было, и они образовались после взаимодействия активных элементов–примесей (например, атомов Li или Na, локализованных на узлах 0–решетки) с атмосферой воздуха.

На поверхности излома (рис. 6, *б*) можно также видеть островки аморфных пленок, которые образовались из рабочего раствора автоклава, захваченного вместе с твердым включением. Следует заметить, что, видимо, захват газово–жидкой фазы оказывает благоприятное влияние на ликвидацию дислокаций, так как раствор производит подтравливание кварца в наиболее напряженных участках. Установлено, что чем больше размер включения или агрегата микрокристаллов, тем вероятнее захват газово–жидкой фазы и, наоборот, у мелких (< 0.5 мкм) следы газово–жидкой фазы отсутствуют.

Таким образом, в результате проведенной работы можно сделать следующие заключения.

1. Источниками дислокаций могут быть наиболее мелкие одиночные твердые включения < 0.5 мкм при условии отсутствия на них газово–жидкой фазы.

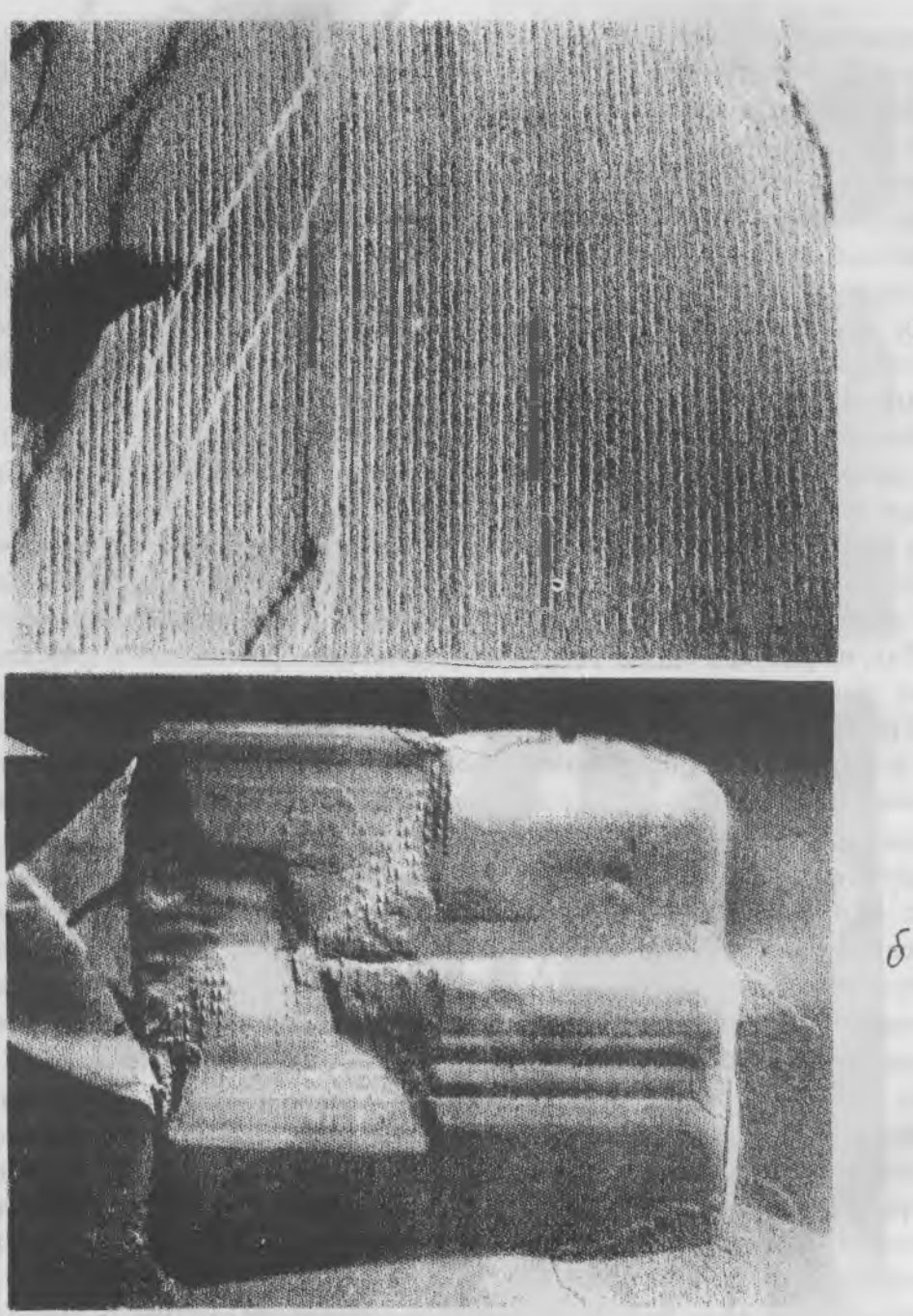


Рис. 6. Поверхность раздела по межзерновым границам.
а — поверхность раздела по межфазной границе;
б — поверхность раздела по межфазной и межкристаллитной границе.

2. Показано, что химический состав твердых включений однозначно определяется составом тех ионов, которые присутствуют в рабочем растворе данного автоклава.

3. Мы полагаем, что главной причиной формирования твердых включений на поверхностях затравочных пластин является травление их в автоклаве. В этом случае на поверхность затравок из кварца поступает кремнезем, а с другой стороны, из раствора, в котором пока нет кремнезема — ионы Na или K и ионы элементов–добавок. Таким образом, с момента начала травления создаются благоприятные условия (в том

числе P, T) для начала кристаллизации тех твердых включений, для которых сформирована стехиометрическая ситуация в данном месте.

Список литературы

1. *Балакирев В. Г.* Об ориентированном раскалывании кварца // Известия АН СССР. Сер. геология. № 12. 1976. С. 75—84.
2. *Моррисон-Смит Д. Ж.* Дислокационные структуры в синтетическом кварце / Электронная микроскопия в минералогии. М.: Мир, 1979. С. 410—418.
3. *Цыганов Е. М., Новожилова Ж. В.* Включения акмита в искусственных кристаллах кварца // Зап. ВМО. Ч. 95. Сер. 2. 1966. С. 229—333
4. *Balakirev V. G.* Dislocation Substructures of Grain Boundaries on Splitting Surfaces of Quartz Rocks // Phys. Chem. Minerals. № 7. 1981. P. 7—9.
5. *Barnz R. L., Freeland P. E., Kolb E. D.*, et al. Dislocation Free and Low-Dislocation Quartz Prepared by Hydrothermal crystallization // J. Crystal Growth. 43. 1978. P. 676—686.
6. *Utsugita J., Higher Q.* Value Synthetic Quartz Crystal Produces Precision Crystal Products / JEE. 1991. P. 21—23.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Т. Н. Кожбахтеева, И. П. Хаджи, А. А. Марьин, Л. А. Шутова

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИЛАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Гидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, далее по тексту — HAp, является одной из многочисленных солей фосфорной кислоты, относящейся к группе апатитов. Особенности свойств HAp, такие как кристаллографическое и элементное подобие различным кальцинированным тканям позвоночных, термическая устойчивость, способность к изоморфным замещениям при стабильности основы кристаллической структуры, определяют интерес к области его применения.

Благодаря кристаллографическому и элементному подобию кальцинированным тканям человека, HAp давно привлекает внимание как материал-заменитель костных тканей. HAp относится к биоактивным имплантантам, которые непосредственно участвуют в биохимических процессах в зоне контакта с живой тканью, стимулируют ее рост. Со временем костная ткань замещает имплантант и прорастает в нем [3]. Кокубо Т. [1] отмечает, что HAp имеет хорошее сходство и с тканями кожи.

Помимо медицины HAp используется в качестве флуоресцирующих материалов, присадок при полимеризации, в качестве катализатора [2]. Способность к изоморфным замещениям HAp позволяет использовать его в качестве поглотителя в хроматографических колонках, а также в процессах очистки среды от вредных и нежелательных ионов, удаления тяжелых металлов из растворов. Группы OH^- в HAp легко вступают в обменные реакции, при этом остаются стабильными в структуре HAp даже при высоких (~ 1350°C) температурах. Это делает возможным проведение керамических процессов, таких, как кальцинация и спекание, что приобретает особое значение

для производства биокерамики. В последнее время интерес к НАр возник и со стороны электроники: НАр оказался перспективным материалом для газовых датчиков [4].

В природе НАр чрезвычайно редок. Поэтому возник интерес к искусственному его получению. Существует несколько способов синтеза НАр. Нами был получен НАр в гидротермальных условиях методом температурного перепада в стальных автоклавах, футерованных фторопластом Ф–4.

В качестве исходных реагентов использовали оксид кальция, дигидрофосфаты кальция и калия, гидрофосфат аммония и раствор фосфорной кислоты. Количество реагентов определялось расчетным методом, исходя из мольного отношения Ca / P и реакционного объема. Синтез вели либо в дистиллированной воде, либо (для достижения необходимого pH раствора) в растворе аммиака или фосфорной кислоты. Соотношение твердой и жидкой фаз брали равным 1:5. Во всех опытах продукты синтеза были представлены тонкодисперсным порошком белого цвета.

Тонкодисперсность, поликомпонентный состав вещества с заданными свойствами требуют для определения параметров гидротермального синтеза применения комплекса физических методов: прежде всего, метода электронной микроскопии и обязательного рентгенофазового анализа. Подобные исследования позволяют получить информацию о тончайших особенностях отдельных микрокристаллов, изучить зависимость гранулометрического состава и морфологических характеристик НАр от физико–химических параметров синтеза. Следует отметить, что изучение этих зависимостей ранее не проводилось, хотя они очень важны, так как, в зависимости от области применения, требуется НАр с определенными характеристиками.

Основными задачами работы являются: электронномикроскопическое изучение продуктов синтеза для определения влияния химического состава исходных реагентов, температуры и продолжительности синтеза на степень раскристаллизованности, гранулометрический состав и морфологические особенности НАр.

Методом электронной микроскопии изучался только монофазный НАр. Для исследования применяли метод суспензий. Суспензии готовились на диспергаторе УЗДН–1, помещались на угольные подложки и просматривались в электронном микроскопе JEM–200 CX в диапазоне увеличений от 600 до 80 000 раз (микрокристаллы НАр размером от 0.05 до 15 мкм). Более крупные микрокристаллы НАр (до десятых долей миллиметра изучали с помощью оптического микроскопа при 300–кратном увеличении. Полученные изображения фотографировались. Электронномикроскопические изображения НАр представляют собой волокнистые микрокристаллы различной морфологии. В большинстве случаев это смесь тонковолокнистых микрокристаллов со столбчатыми и уплощенными.

Изучение влияния химических параметров на морфологию и размер микрокристаллов для НАр, полученных в изотермическом режиме, проводили при температуре 300°C. Продолжительность экспериментов была трое суток. Рассматривались следующие системы:

$$CaO + (NH_4)H_2PO_4 + H_2O;$$

$$CaO + KH_2PO_4 + H_2O;$$

$$CaO + H_3PO_4 + H_2O;$$

$$CaO + CaHPO_4 \cdot 2H_2O + H_2O.$$

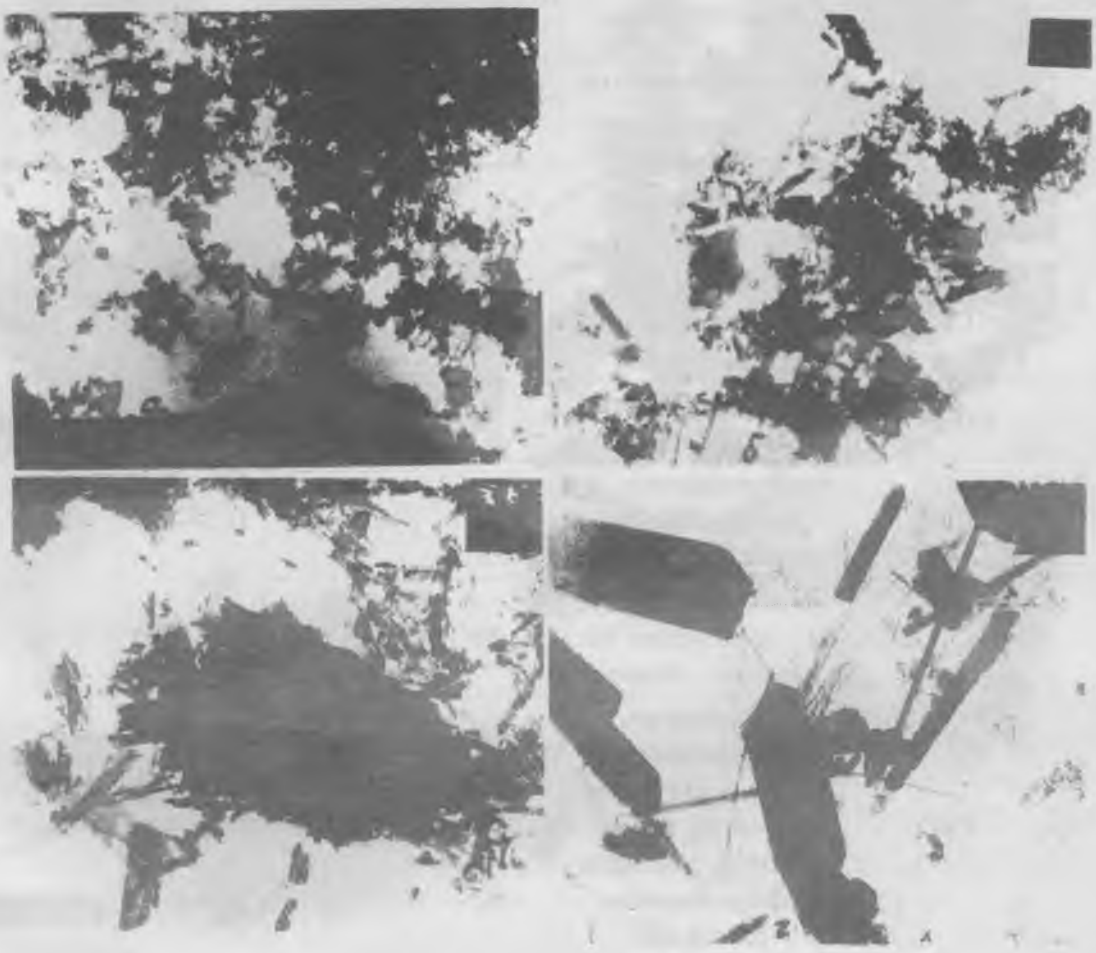


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения синтезированного НАр, полученного с использованием:
а — $NH_4H_2PO_4$ (× 20 000), *б* — H_3PO_4 (× 20 000),
в — KH_2PO_4 (× 20 000), *г* — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (× 20 000).

Электронномикроскопические изображения синтезированного в различных системах НАр представлены на рис. 1. Во всех системах при данных параметрах НАр хорошо раскристаллизован и представлен двумя морфологическими разновидностями: тонковолокнистыми с осевым числом от 20 до 50 и разнообразными столбчатыми, хорошо ограненными микрокристаллами с удлинением не более 8. Результаты исследования зависимости свойств НАр от используемых реагентов приведены в табл. 1.

Тонковолокнистые микрокристаллы почти во всех системах приблизительно одного порядка и только в системе с использованием гидрофосфата кальция они значительно крупнее. Размер столбчатых кристаллов увеличивается в ряду реагентов:

Таблица 1

Влияние химических параметров
на структурно–морфологические характеристики HAp

№	Реагенты	Морфологическая характеристика	% содержания фаз	Размер микрокристаллов, мкм		
				длина	ширина	удлинение
1	$NH_4H_2PO_4$	Тонковолокнистые	20—30	1—2.5	0.05—0.1	40
	CaO	Столбчатые, хорошо огранённые	70—80	0.05—0.3	0.05	1.5—8
2	H_3PO_4	Тонковолокнистые	< 5	1—3	0.05—0.1	30
	CaO	Столбчатые, хорошо огранённые	95	0.05—1.0	0.05—0.2	1.5—5
3	KH_2PO_4	Тонковолокнистые (в обломках)	80	0.1—2.6	0.03—0.15	> 20
	CaO	Уплощённые, прозрачные для пучка электронов	20	0.8—3.0	0.2—0.6	2—5
4	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Тонковолокнистые от эластичных до хрупких, обломки	30	1.5—8.5	0.08—0.3	50
	CaO	Столбчатые, непрозрачные для пучка электронов, хрупкие, более крупные с хорошо оформленными головками	70	1.1—15	0.6—2.5	2—5

$(NH_4)H_2PO_4 < H_3PO_4 < KH_2PO_4 < CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Результаты исследований показывают, что присутствие ионов NH^+ в системе приводит к образованию столбчатых микрокристаллов, максимальный размер которых при данных параметрах не превышает 0.3 мкм в длину. При введении в систему ионов K^+, образующиеся столбчатые микрокристаллы уплощены и они на порядок крупнее. Самые крупные микрокристаллы HAp, при прочих равных условиях, образуются в системе $CaO + CaHPO_4 \cdot 2H_2O + H_2O$. При среднем размере кристалликов 2—10 мкм самые большие из них достигают десятых долей миллиметра.

Влияние температуры и продолжительности опыта на особенности синтеза HAp более подробно было изучено для системы $CaO + KH_2PO_4 + H_2O$. В опытах продолжительностью в одни сутки температуру изменяли от 100 до 300°C. Электронномикроскопические изображения синтетического HAp, полученного при температурах 100, 200, 250 и 300°C, представлены на рис. 2, результаты исследования сведены в табл. 2. На рис. 2 видно, что при 100°C HAp плохо раскристаллизован, кристаллики

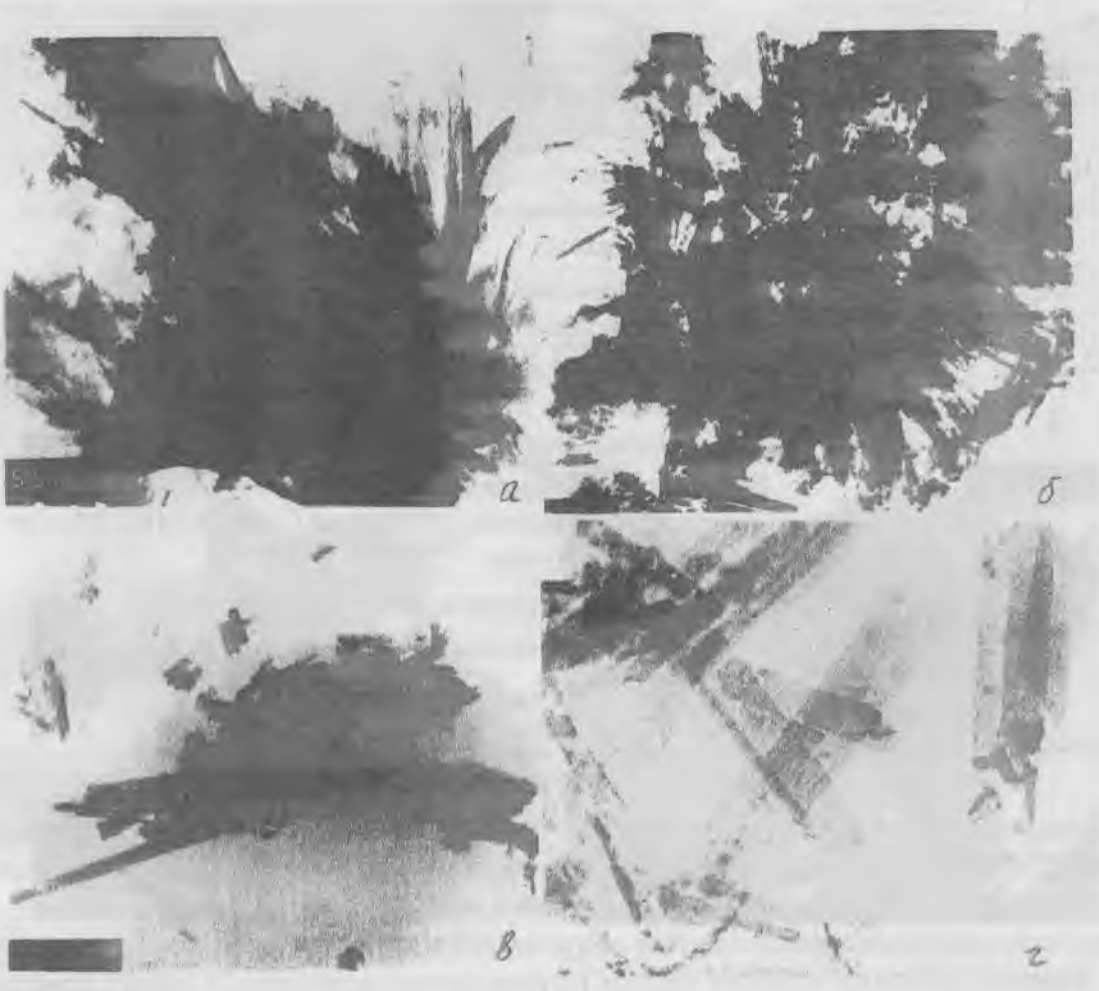


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения синтезированного НАр, полученного в системе $CaO–KH_2PO_4–H_2O$ при температурах:
а — 100°С (× 80 000), *б* — 200°С (× 80 000), *в* — 250°С (× 24 000), *г* — 300°С (× 16 000).

еще только в стадии оформления. На фоне слабо раскристаллизованных вытянутых изогнутых волокон выделяются уплощенные микрокристаллы с хорошо выраженными гранями, прозрачными для пучка электронов. Данные рентгенофазового анализа также указывают на низкую степень кристалличности. При 200°С (рис. 2, *б*) НАр раскристаллизован лучше, однако еще не полностью. Тонковолокнистые кристаллики имеют четкие очертания и менее пластичны, столбчатые уплощенные хорошо оформлены и также прозрачны для пучка электронов. Повышение температуры до 250°С (рис. 2, *в*) способствует полной раскристаллизации НАр, микрокристаллы обеих морфологических разновидностей имеют четкие грани. Волокнистые кристаллики потеряли пластичность. Увеличивается на порядок разброс по гранулометрическому составу, крис-

Таблица 2

Влияние температуры (Т) синтеза на структурно–морфологические характеристики НАр, полученного в системе $CaO–KH_2PO_4–H_2O$

№	Т, °С	Раскристаллизованность	Морфологическая характеристика	Размер микрокристаллов, мкм		
				длина	ширина	удлинение
1	100	Слабая. Кристаллы в стадии оформления	Тонковолокнистые пластичные изогнутые	0.1—0.5	0.02	20
			Уплощённые с едва оформившимися головками	0.3—0.4	0.05—0.1	3—4
2	200	Частичная	Тонковолокнистые менее пластичные	0.1—0.5	0.01	10
			Столбчатые уплощенные, прозрачные для пучка электронов	0.02—0.4	0.01—0.1	2—4
3	250	Полная	Волокнистые с головками и тонковолокнистые, слабо изогнутые	0.3—3	0.04—0.16	15—20
			Столбчатые уплощенные	0.2—0.1	0.1—0.4	2—3
4	300	Полная	Столбчатые уплощенные (крупные)	0.9—10	0.2—0.8	4—10
			Столбчатые (мелкие)	0.1—0.2	0.03	5—6

таллики достигают единиц микрометров в длину. На рис. 2, *г* видно, что проба при 300°С полностью раскристаллизована. На фоне мелких выделяются относительно крупные не входящие полностью в поле зрения микрокристаллы. Размер самых крупных зерен достигает первых десятков микрометров в длину.

Влияние продолжительности синтеза на раскристаллизованность и размер кристалликов НАр изучали на образцах, полученных при температуре 300°С в течение 0.3, 3 и 10 суток. Электронномикроскопические изображения НАр представлены на рис. 3. Результаты исследования зависимости характеристик НАр от продолжительности синтеза приведены в табл. 3. Отдельные уплощенные микрокристаллы на фоне не полностью раскристаллизованной массы появляются уже в первые часы синтеза (рис. 3, *а*). Увеличение продолжительности синтеза ведет как к полной раскристаллизации основной массы, так и к увеличению размеров этого типа кристалликов (табл. 3). Помимо уплощенных кристалликов, НАр представлен также относительно мелкими столбчатыми микрокристаллами. Продолжительность синтеза не влияет на размер этого вида кристалликов, который во всех опытах приблизительно одного порядка (< 0.1—0.3 мкм). Только при продолжительности синтеза в 10 суток (рис. 3, *г*) отдельные мелкие столбчатые кристаллики имеют нечеткие, как бы размытые, грани. Вероятно, при увеличении продолжительности синтеза одновременно с ростом крупных уплощенных кристалликов идет подрастворение более мелких.

Проведенные исследования показывают, что уплощенные микрокристаллы, характерные для системы $CaO + KH_2PO_4 + H_2O$, появляются первыми на фоне слабо раскристаллизованной основной массы уже при 100°С. При 200°С они приобретают чет-

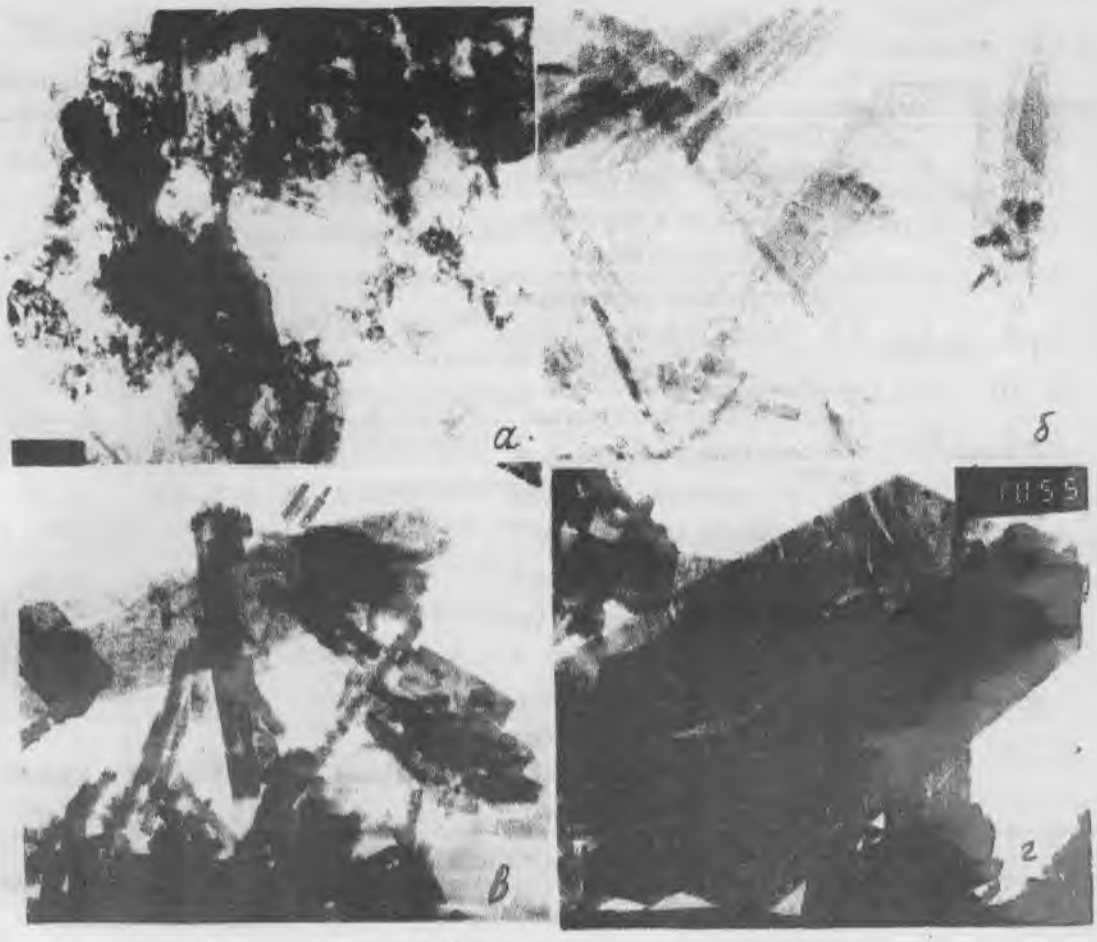


Рис. 3. Электронномикроскопические изображения синтезированного HAp, полученного в системе $CaO–KH_2PO_4–H_2O$ при температуре 300°C продолжительностью:
а — 0.3 сут. (× 15 000), *б* — 1 сут. (× 16 000), *в* — 3 сут. (× 20 000), *г* — 10 сут. (× 20 000).

кую огранку, а при 300°C кристаллизуются в первые часы синтеза и вырастают крупнее при увеличении продолжительности процесса, что можно объяснить либо за счет энергетически выгодной морфологии, либо более благоприятным расположением по объему автоклава. Хорошо раскристаллизованный HAp образуется при температуре 250°C и продолжительности синтеза не менее суток.

Электронномикроскопические исследования влияния продолжительности синтеза на структурно–морфологические характеристики HAp в системе $CaO–NH_4H_2PO_4–H_2O$ проводили для опытов продолжительностью 0.3; 3.0 и 10 суток при температуре 300°C.

Таблица 3

Влияние продолжительности синтеза (t) на структурно–морфологические характеристики НАр, полученного в системе $CaO–KH_2PO_4–H_2O$ при 300°С

№	t, сут	Раскристаллизованность	Морфологическая характеристика	Размер микрокристаллов, мкм		
				длина	ширина	удлинение
1	0.3	Частичная	Столбчатые, уплощенные, хрупкие, прозрачные	0.3—3.6	0.06—1.0	2—10
			Тонкие и короткие волоконца	< 0.06—0.3	0.03—0.06	5—12
2	1	Полная	Столбчатые уплощённые, тонкие, хрупкие, менее прозрачные	1.0— > 8.0	0.3—2.5	2—5
			Мелкие столбчатые	< 0.1—0.2	0.07—0.1	2—10
3	3	Полная	Крупные столбчатые уплощённые, хрупкие, слабо прозрачные	0.8—3.0	0.2—0.6	2—5
			Волокнистые обломки	0.1— > 1	0.03—0.15	> 20
4	10	Полная	Крупные столбчатые уплощенные, слабо просвечивающие	1.2— > 8.0	0.2—1.5	5—10
			Мелкие короткостолбчатые, часть из которых с размытыми гранями	0.1—0.3	0.05—0.1	1.5—3

Таблица 4

Влияние продолжительности синтеза (t) на структурно–морфологические характеристики НАр в системе $CaO–NH_4H_2PO_4–H_2O$ при 300°С

№	t, сут.	Раскристаллизованность	Морфологическая характеристика	Размер микрокристаллов, мкм		
				длина	ширина	удлинение
1	0.3	Слабая	Тонковолокнистые (волосовидные) пластичные	> 8.0	0.03—0.2	> 50
			Мелкие без определённой огранки частицы изометричные	< 0.1—0.4		
			Непрозрачные для пучка электронов частицы	1.5—2.7	1—1.5	1—1.5
2	3	Полная	Тонковолокнистые	1—2.5	0.05—0.1	40
			Столбчатые, хорошо огранённые	0.05—0.3	0.05	1.5—8
3	10	Высокая	Волокнистые	0.25— > 2.5	0.04—0.12	30
			Столбчатые, хорошо огранённые	0.04—0.4	0.05	1.5—4

Таблица 5

Влияние температурного градиента (ΔT) на структурно-морфологические характеристики HAp, полученного в системе $CaO–NH_4H_2PO_4–H_2O$

№	Температура, °C			t, сут	Морфологическая характеристика	Размер микрокристаллов, мкм		
	Тн	Тв	ΔT			длина	ширина	удлинение
	300	287	13	10	Столбчатые уплощенные, крупные единичные знаки	0.6—3.0	0.3—1.0	4—6
					Тонковолокнистые	1—12	0.08—0.25	~ 50
					Столбчатые	< 0.05—0.5	0.05	2—4
2	300	250	50	10	Столбчатые уплощенные, крупные единичные знаки	0.7—1.4	0.1—0.3	4—5
					Волокнистые	0.5— > 4.0	0.05—0.15	30—40
					Столбчатые	0.05—0.3	0.05—1.0	2—4
3	300	200	100	30	Волокнистые единичные знаки	0.4	0.02	20
					Столбчатые	0.04—0.42	0.02—0.14	2—5
4	285	300	–15	10	Столбчатые	0.1—0.8	0.05—0.2	2—8
Перекристаллизация синтетического HAp								
5	300	300	0	3	Столбчатые уплощённые	> 3	0.2—1.3	4
					Волокнистые единичные знаки	0.7—2.0	0.03—0.2	10—15
					Столбчатые и короткостолбчатые	0.1—1.8	0.06—0.2	2—6

HAp представлен двумя морфологическими разновидностями: столбчатыми и волокнистыми микрокристаллами (рис. 1, *а*), размеры которых приведены в табл. 4. Однозначной прямой зависимости размера микрокристаллов от продолжительности синтеза, как для системы $CaO–KH_2PO_4–H_2O$, выявлено не было. Но продолжительность опыта влияет на полноту раскристаллизованности HAp. Так, в первые часы синтеза HAp представлен хорошо оформленными тонковолокнистыми микрокристаллами. Столбчатые мелкие и более крупные изометричные — без определенной огранки, т. е. проба раскристаллизована не полностью. При увеличении продолжительности до трех суток четкие грани приобретают и тонковолокнистые, и столбчатые микрокристаллы, хотя размеры их практически не изменяются. Данные рентгенофазового анализа также указывают на увеличение степени кристалличности HAp с увеличением продолжительности синтеза.

Опыты по определению влияния температурного градиента на характеристики синтетического HAp в системе $CaO–NH_4H_2PO_4–H_2O$ проводили при перепаде в 13, 55, 100 и –15°C. Результаты исследования сведены в табл. 5. Полученные данные показывают, что увеличение температурного градиента приводит к снижению средней температуры в автоклаве и не способствует увеличению размера микрокристаллов, даже при увеличении продолжительности синтеза до 30 суток. Только небольшой температурный перепад, особенно отрицательный, приводит к синтезу более крупных (в ~ 2

раза) микрокристаллов, а проба — более однородна по гранулометрическому составу. Увеличения размеров микрокристаллов HAp в системе $CaO–NH_4H_2PO_4–H_2O$ удалось достичь путем перекристаллизации синтетического HAp в условиях, аналогичных условиям синтеза HAp (табл. 5, № 5). Происходит увеличение размеров обеих морфологических разновидностей HAp. Отдельные микрокристаллы достигают десятых долей миллиметра в длину. Таким образом, можно предположить, что наличие ионов NH_4^+ в системе замедляет процесс кристаллизации HAp, и только вариацией технологических параметров можно достичь увеличения размеров микрокристаллов.

Выводы

Электронномикроскопические исследования позволили проанализировать взаимосвязь между структурно–морфологическими характеристиками синтезированного HAp и физико–химическими параметрами синтеза.

Установлено, что задавая определенные параметры синтеза, можно получать HAp различной степени кристалличности и определенного гранулометрического состава.

Список литературы

1. *Кокубо Т.* Керамика для искусственных костей и зубов // Karaky to Kenkiz Chem. Boluc. 1991. 39. № 4. P. 387—391.
2. *Момма Х.* Синтез и химия апатитов. Секубай, 1985. С. 237—243.
3. *Osborn J. F.* Histologic Evaluation of Ceramoosseous Regeneration Complexes in Human Bone Folloning Hydroxyapatite Ceramic Implantation / Implant Mater. Biofunct. Proc. 7th Eur. Conf Biometer Asteram. 1988. P. 227—232.
4. *Yamashita K., Kanazawa T.* Hydroxyapatite // Inorg. Phosphate Mater. 1989. P. 15—34.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Лаптев, А. В. Помчалов, С. А. Мартынов, М. Г. Бондаренко, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Алмаз является ковалентным широкозонным полупроводником, обладающим уникальной совокупностью свойств — высочайшей твердостью, износостойкостью, большей, чем у меди в пять раз теплопроводностью, химической и радиационной стойкостью, способностью легироваться электрически активными примесями. В настоящее время уже нет сомнений в том, что алмаз представляет собой чрезвычайно перспективный материал [1] для высокотемпературной и радиационностойкой электроники.

В этой связи следует считать важным научным и техническим достижением осуществление процесса [4] воспроизводимого выращивания методом температурного градиента в системе металл—углерод монокристаллов алмаза массой до 1.5 карат, практически не содержащих включений, а также разработку способов объемного легирования алмаза [2] в процессе роста примесями, обеспечивающими *p*– или *n*–тип его проводимости.

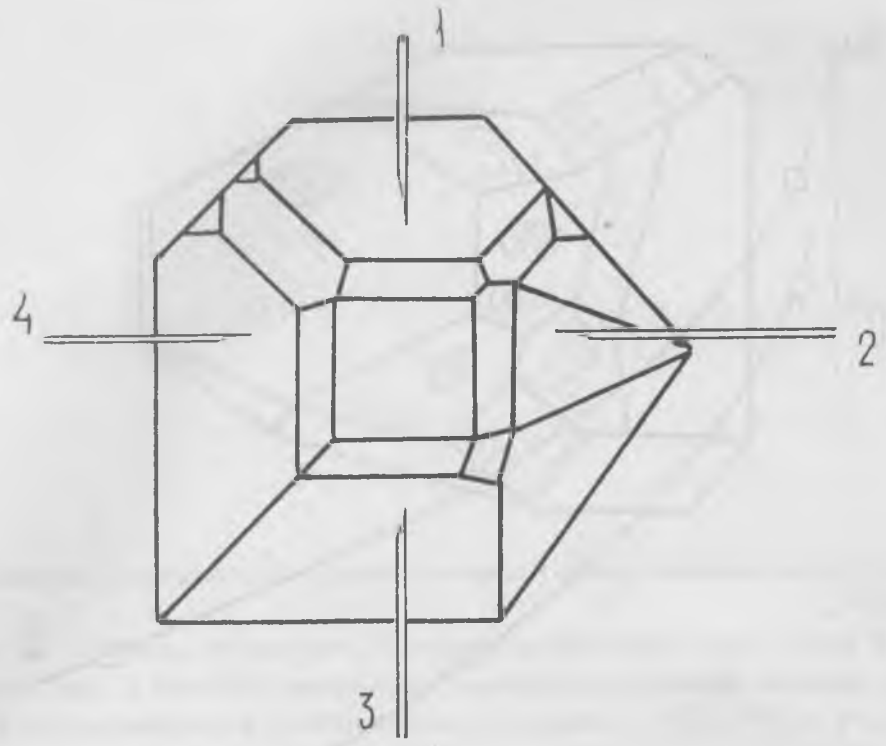


Рис. 1. Типичная схема относительного расположения граней кристалла и четырех измерительных зондов

Целью настоящей работы являлось изучение электрофизических свойств и некоторых других характеристик монокристаллов алмаза, выращенных в условиях, описанных в [4] в присутствии легирующих примесей.

Образцы для исследований представляли собой монокристаллы размером 1—3 мм, полученные в условиях, затруднявших захват азота, в присутствии примеси бора в количестве от 0.01 до 0.4 мас. % и мышьяка — в диапазоне концентраций от 1.5 до 4 мас. %

Следует отметить, что содержание парамагнитного азота в нелегированных кристаллах, выращенных в аналогичных условиях, обычно составляет $(3.5—5.0) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ при ширине центральной линии спектра ЭПР не более 2.6 Гс. Изучавшиеся же алмазы как *p*–, так и *n*–типа проводимости содержали парамагнитный азот в существенно меньшем (как минимум на два порядка) количестве.

Последнее обстоятельство, а также сравнительно малая скорость роста (около 0.8 мг/час) являлись, по–видимому, основными причинами сложного габитуса кристаллов, на которых помимо октаэдрических и кубических наблюдались также хорошо развитые ромбододекаэдрические, тетрагонтриоктаэдрические и в отдельных случаях тригонтриоктаэдрические грани (рис. 1, 3).

Для измерений были выбраны 23 образца, отличавшиеся типом проводимости (определялся по знаку термо–ЭДС) и содержанием легирующей примеси. Кристаллы *n*–типа, легированные мышьяком, были прозрачны и бесцветны, а легированные бором *p*–типа — имели фиолетовую окраску различной интенсивности в зависимости от содержания примеси. Все образцы практически не содержали включений за исключением отдельных металлических частиц субмикронного размера, хаотично расположенных по их объему. Поверхность кристаллов — преимущественно зеркально–гладкая с

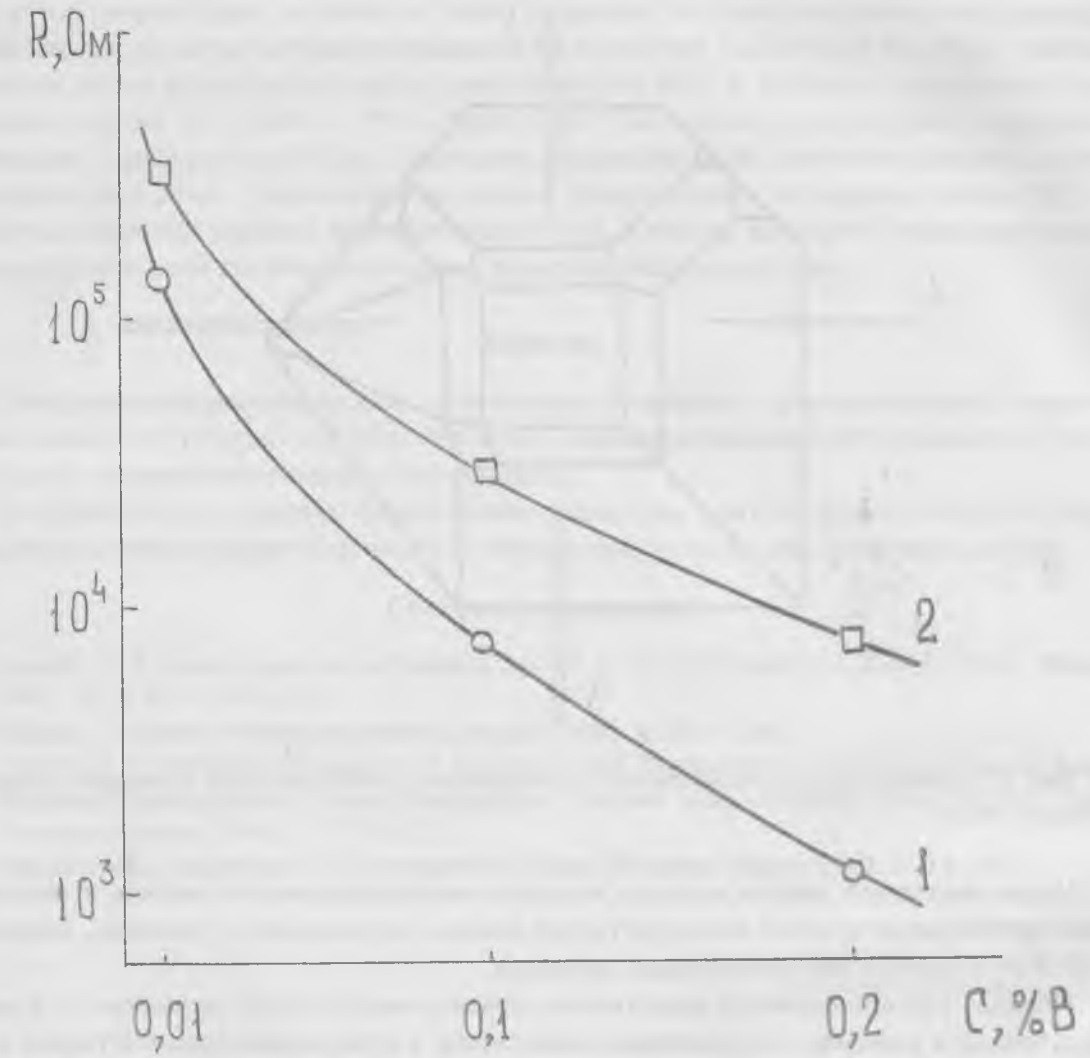


Рис. 2. Усреднённая зависимость электросопротивления образцов p–типа проводимости от концентрации примеси бора в среде кристаллизации в случае контакта зондов на гранях октаэдр—октаэдр (1), октаэдр—куб (2).

редкими ростовыми акцессориями, образующими положительный рельеф на гранях {100} или {111}. Для образца *p*–типа с максимальной концентрацией примеси бора представляли собой шпинелевые двойники с отчетливо выраженной двойниковой границей. Поверхность кристаллов перед измерениями обрабатывалась царской водкой в течение 15 минут, а затем промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Измерения электросопротивления образцов при комнатной температуре (R_{20}) проводились на установке, состоящей из прибора МОМ–3 и специальной четырехзондовой ячейки. Зонды изготавливались из вольфрамовой проволоки толщиной 1.0 мм, располагались в одной плоскости и в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Усилие прижима зондов регулировалось винтовой подачей до момента стабилизации измеряемой величины R_{20}, а диаметр пятна контакта зондов имел величину в пределах 10—30 мкм. Каждый кристалл ориентировался в держателе таким образом, чтобы хотя бы пара зондов касалась преимущественно одноименных граней (рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты измерений R_{20} для 12 образцов, в различной степени легированных примесью бора. Морфологические особенности большинства этих

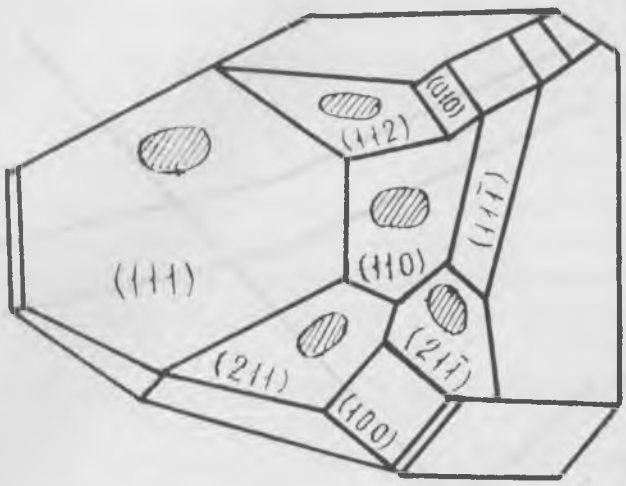


Рис. 3. Типичная схема кристалла и расположения контактных площадок на его гранях.

кристаллов не позволяли осуществить контакт одновременно двух зондов к граням куба, поэтому рис. 2 отражает зависимость электросопротивления пирамид нарастания {111} и последовательной комбинации двух пирамид {111}–{100} от содержания бора в среде кристаллизации.

Видно, что в изученном интервале концентрации легирующей примеси с увеличением ее величины R_{20} закономерно снижается, а преимущественный захват этой примеси [2] гранями {111} по сравнению с {100} проявляется во взаимном расположении кривых 1 и 2.

Для образцов, ориентация которых относительно зондов отвечала схеме, показанной на рис. 1, установлено, что электросопротивление как противоположных, так и смежных пар пирамид {111} может быть и одинаковым, и различаться в несколько раз. Это связано, скорее всего, с различной величиной объема указанных пирамид в одном кристалле, а также наличием разделяющей их пирамиды (110), например, как на рис. 1 между зондами 1 и 4. Кроме того, независимо от направления тока не обнаружено влияние двойниковой границы между измеряемыми пирамидами на их электросопротивление.

Важно отметить, что для образцов *n*–типа проводимости установлено отсутствие однозначной количественной зависимости электросопротивления от индекса граней, а также от содержания мышьяка в среде кристаллизации в изученном диапазоне. Последнее обстоятельство, очевидно, связано со сложным строением электрически активных центров, содержащих атом As [5], а также тем, что их образование лимитируется еще и концентрацией таких структурных дефектов, как вакансии.

Известна анизотропия захвата акцепторной примеси бора и компенсирующей примеси азота пирамидами роста граней куба и октаэдра, которая может привести к различию их проводимости [2, 6] на несколько порядков. Что касается других формообразующих граней алмаза, например, {110}, {211}, то подобные сведения о них в обозримой литературе отсутствуют. В этой связи нами были проведены специальные измерения величины R_{20} для пяти кристаллов *p*–типа и одного *n*–типа, на которых грани {100}, {111}, {110}, {211} были достаточно развиты (рис. 3). Поскольку расположение и размер указанных граней не позволяли использовать упоминавшуюся выше измерительную ячейку, для оценки электросопротивления, а тем более его тем-

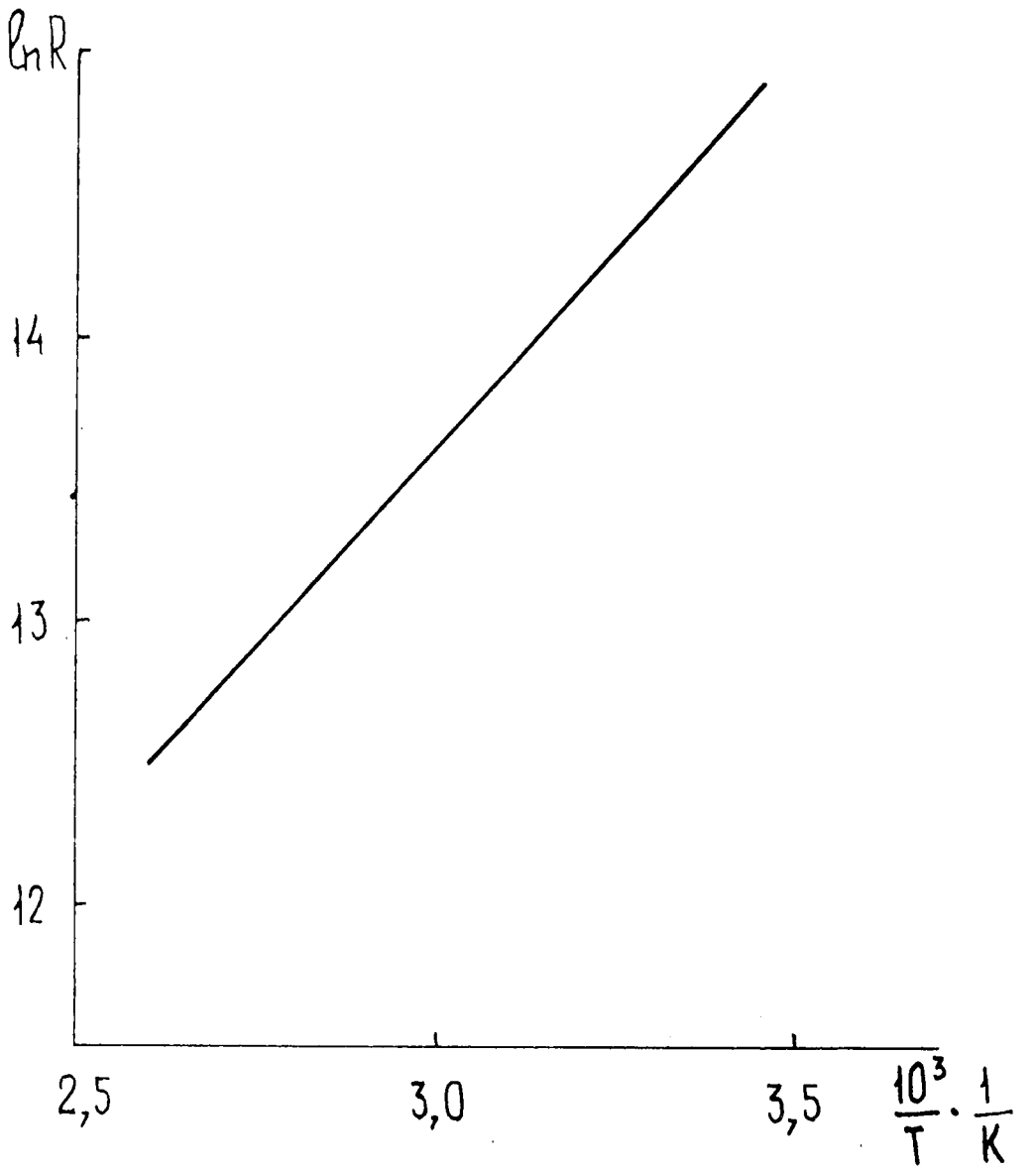


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления для монокристаллов *n*–типа проводимости.

пературной зависимости, омические контакты к их поверхности формировались путем вжигания при 600°С серебряной пасты П–04–016 в виде площадок величиной около 1 мм^2 и толщиной до 0.1 мм. К полученным площадкам (рис. 3) этой же пастой присоединялись выводы из платиновой проволоки толщиной 15 мкм, которые через специальное коммутирующее устройство соединялись с измерительным прибором.

Подготовленные таким образом образцы помещались в регулируемый термостат, с помощью которого проводились измерения электросопротивления в диапазоне температуры 20—200°С. Полученные данные приведены на рис. 4 и 5. Видно, что для образца *n*–типа проводимости никаких отличий от ранее нами [2] установленных зависимостей нет. При этом энергия активации проводимости для различных пар контактов варьировала в пределах 0.50—0.57 эВ, что также согласуется с известными результатами [2, 3].

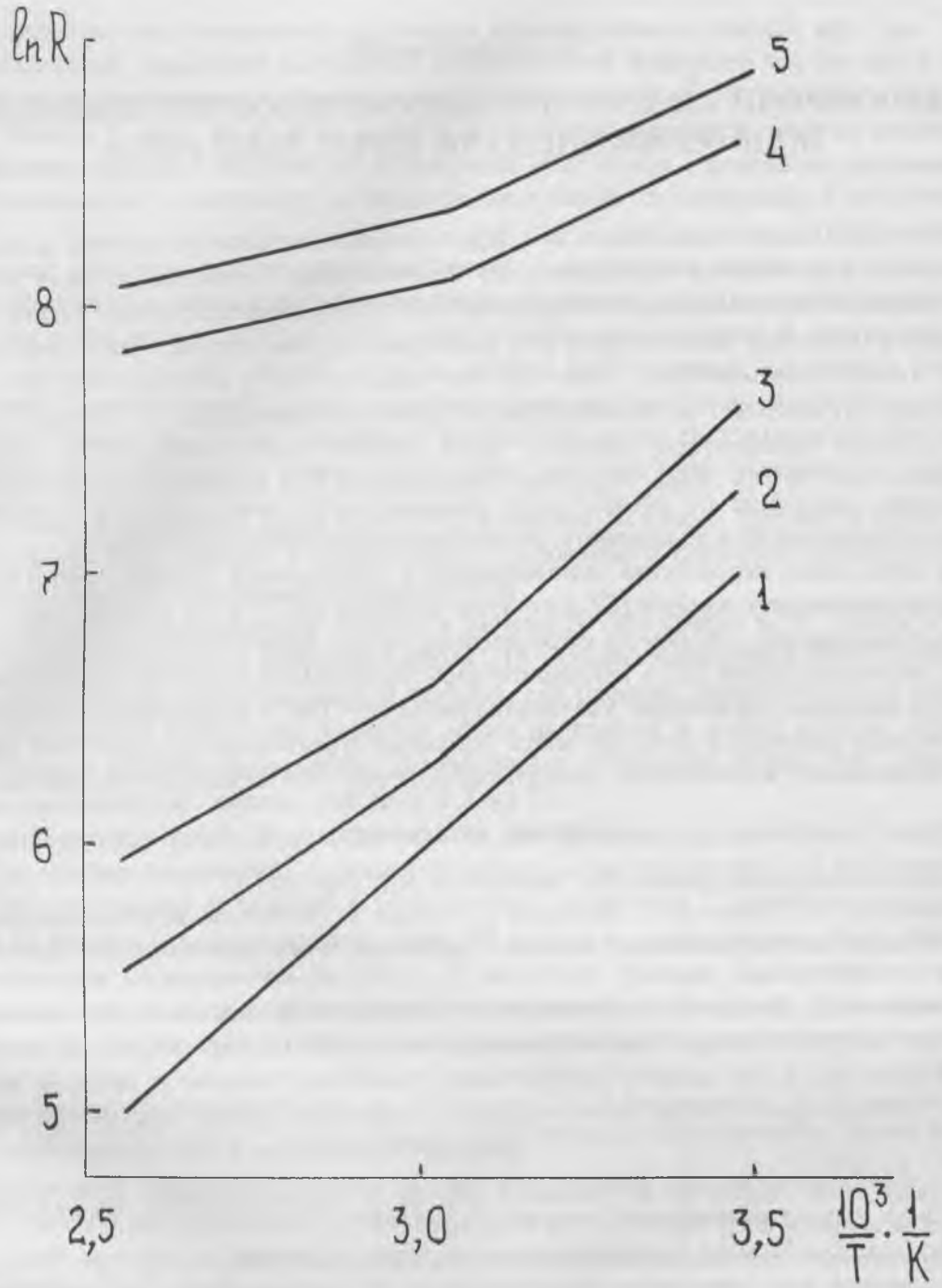


Рис. 5. Температурная зависимость электросопротивления различных комбинаций пирамид роста для кристаллов *p*–типа с содержанием бора в ростовой среде 0.1 мас. %:
1 — (111)–(11$\bar{1}$); 2 — (211)–(21$\bar{1}$); 3 — (111)–(211); 4 — (111)–(110); 5 — (110)–(211).

Для монокристаллов *p*–типа электросопротивление закономерно снижается с ростом температуры (рис. 5). Причем, характер этой зависимости, а также величины энергии активации проводимости для пирамид нарастания {111} и {211} близки между собой. Так, во всех случаях, когда измерения проводились между парами контактов, расположенных на гранях (111)–(11$\bar{1}$), (111)–(211) и (211)–(21$\bar{1}$), соответственно, кривые 1, 2, 3 на рис. 5, расчетная величина энергии активации составляла в среднем 0.36 эВ, а концентрация нескомпенсированных акцепторов не превышала

10^{18} $см^{-3}$ при условии доминирующего механизма проводимости по валентной зоне [6]. Когда же для измерений использовались контактные площадки, располагавшиеся на парах граней (110), сопротивление R_{20} увеличивалось, как минимум, на порядок, а величина энергии активации снижалась в среднем до 0.18 эВ (рис. 5, кривые 4, 5). Выявленная особенность может быть объяснена более высокой степенью компенсации акцепторов и снижением их общей концентрации по сравнению с пирамидами роста {111} и {211}.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что по характеру захвата акцепторной примеси бора и компенсирующей примеси азота грани алмаза разделяются на две группы. К первой можно отнести грани {100} и {110}, в пирамидах роста которых содержится примеси бора меньше, а азота больше, чем в пирамидах роста {111} и {211}, грани которых составляют вторую группу. Таким образом, легированный бором монокристалл алмаза, состоящий из пирамид нарастания граней, принадлежащих к указанным двум группам, представляет собой существенно анизотропный материал, различные по объему части которого могут иметь различные механизмы электропроводности и ее величину, отличающуюся на несколько порядков.

В этой связи перспектива использования в электронной технике синтетических полупроводниковых алмазов (СПА) *p*–типа размером до 2—3 мм произвольного габитуса, по–видимому, ограничена изготовлением только малых партий приборов, например, терморезисторов [1], с предварительной обязательной классификацией кристаллов по заданным параметрам. Увеличение размеров СПА, а также выращивание моногабитусных кристаллов позволит снять указанные ограничения и, кроме того, обеспечит возможность изготавливать уникальные приборы в интегральном исполнении.

Список литературы

1. Алмаз в электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990, 245 с.
2. *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.
3. *Лаптев В. А., Бутузов В. П., Ротнер Ю. М.* Получение и исследование *p*—*n*–переходов на основе синтетических полупроводниковых алмазов // ДАН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1021.
4. *Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др.* Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа "разрезная сфера" // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1221.
5. *Ротнер С. М., Ротнер Ю. М., Лаптев В. А. и др.* О природе донорного центра в синтетическом алмазе // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 601.
6. Синтетические сверхтвердые материалы. К.: Наукова думка, 1986. Т. 1. С. 234.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Институт минералогии
и петрографии СО РАН

Журавлева О. Л.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ 700°С НА ПРОЧНОСТЬ АЛМАЗНЫХ ЗЕРЕН ФРАКЦИИ 800/630 МКМ

Оценка качества кристаллов алмазов сопряжена в настоящее время с некоторыми трудностями, связанными с недостаточной объективностью применяемых критериев. В частности, при определении марки шлифпорошка не принимается во внимание, что его прочностные свойства могут изменяться под воздействием факторов, имеющих место при изготовлении и эксплуатации того или иного алмазного инструмента. Цель данной работы — исследование влияния термообработки на статическую прочность порошка АС80 зернистостью 800/630. Была измерена разрушающая нагрузка 874 предварительно изученных под микроскопом алмазных зерен, 436 из них подвергались отжигу в воздушной среде при 700°С в течение 30 минут. Условия и время термообработки были выбраны в соответствии с условиями и продолжительностью изготовления алмазного инструмента на связке М–1.

Исследуемый шлифпорошок получен в системе Ni–Mn–графит в 20′ –цикле и прошел легкую обработку на вибростоле НИАС–14. Алмазы зернистости 800/630 образуются при больших скоростях роста и поэтому, как правило, характеризуются дефектной напряженной структурой, содержат много включений и имеют плохую огранку. Это, главным образом, зерна слегка уплощенной и удлиненной формы, что характерно для синтетических алмазов размером ≥ 5 мм [1].

Анализируемая проба была разделена на две фракции по магнитным свойствам, т. е. по составу включений, а каждая фракция — на три группы по прозрачности, т. е. по содержанию включений и совершенству структуры: I группа — прозрачные зерна, II группа — полупрозрачные зерна, III группа — непрозрачные зерна. Магнитная сепарация производилась на СМ–1. К магнитной фракции были отнесены зерна, магнитные при 5 А, а к немагнитной — немагнитные при 12 А. Промежуточная фракция, незначительная по объему, не анализировалась. Следует отметить, что магнитная фракция превышает по объему немагнитную больше, чем в два раза, в ней больше обломочных зерен, преобладают полупрозрачные зерна, а непрозрачных зерен в два раза меньше, чем в немагнитной фракции.

Определение показателя прочности при статическом сжатии осуществлялось по ГОСТ 9206-80 на самодельной установке, снабженной силоизмерительным прибором. Как видно из табл. 1, прочность зерен, не подвергавшихся термообработке, хорошо согласуется с их прозрачностью. Та же корреляция сохраняется для порошка, прошедшего термообработку, однако соотношение между $P_{ср}$ отдельных групп и фракций заметно меняется. В целом отжиг приводит к небольшому увеличению средней прочности (от 187.7 до 211.2 Н). Распределение зерен по маркам в соответствии с ГОСТ для обеих проб показано на рис. 1. После термообработки наблюдается небольшое уменьшение количества зерен, соответствующих маркам АС32, АС65, АС100, АС125 и увеличение количества зерен с большей прочностью марки АС160 и выше, а также рост числа зерен марки АС80.

Прочность зерен в выделенных группах и фракциях после термообработки меняется следующим образом:

I группа, прозрачные зерна. Средняя прочность немагнитных зерен, не подвергнутых термообработке, в 1.5 раза выше $P_{ср}$ магнитных зерен из той же пробы. После

Таблица 1

Прочность при статическом сжатии алмазного порошка зернистостью 800/630

	Без термообработки $P_{ср}$ = 187.7; $n_З$ = 438								После термообработки при 700°С $P_{ср}$ = 211.2; $n_З$ = 438							
	немагнитная фракция				магнитная фракция				немагнитная фракция				магнитная фракция			
	$P_{ср}$, Н	$P_{макс}$, Н	$P_{мин}$, Н	число зерен n	$P_{ср}$, Н	$P_{макс}$, Н	$P_{мин}$, Н	число зерен n	$P_{ср}$, Н	$P_{макс}$, Н	$P_{мин}$, Н	число зерен n	$P_{ср}$, Н	$P_{макс}$, Н	$P_{мин}$, Н	число зерен n
I группа: прозрачные зерна	338.8	924.1	76.5	98	218.0	665.1	35.3	98	304.1	930.0	76.5	100	316.7	900.6	29.4	98
II группа: полупрозрачные зерна	160.0	594.5	29.4	55	132.0	341.4	29.4	100	157.1	724.0	29.4	54	134.8	665.1	29.4	99
III группа непрозрачные зерна	59.7	158.9	23.5	58	75.7	170.7	29.4	29	109.9	841.7	23.5	57	90.4	323.7	29.4	28
Σ	215.4			211	161.9			227	214.0			211	208.5			225

Таблица 2

Прочность при статическом сжатии отдельных морфологических групп зерен 800/630

	Фракция	Группа прозрачности зерен	Средняя разрушающая нагрузка, $P_{ср}$ (Н) / содержание (%)				
			зерен октаэдрического габитуса	зерен кубооктаэдрического габитуса	двойников кубооктаэдров	зерен кубического габитуса	сростков
Без термообработки	немагнитная	прозрачные (I)	241.3/4.1	329.6/41.8	565.1/6.1	335.5/36.7	264.9/11.2
		полупрозрачные (II)	206.0/25.5		—	235.4/32.7	88.3/41.8
		непрозрачные (III)	—	64.7/1.7	—	82.4/32.8	47.1/65.5
	магнитная	прозрачные (I)	217.8/15.3	235.4/51.0	229.6/4.1	317.8/8.2	129.5/21.4
		полупрозрачные (II)		158.9/36.0	229.6/2.0	176.6/6.0	111.8/56.0
		непрозрачные (III)	135.4/3.4	88.3/3.4	147.2/3.4	82.4/20.7	70.6/69.0
После термообработки	немагнитная	прозрачные (I)	329.6/2	370.8/32	282.5/5	312.0/46	170.7/15
		полупрозрачные (II)		235.4/29.6	94.2/7.4	206.0/16.7	100.1/46.3
		непрозрачные (III)	—	135.4/1.8	—	194.2/35.1	64.7/63.1
	магнитная	прозрачные (I)	294.3/4.1	364.9/61.2	211.9/8.2	370.8/9.2	170.7/17.3
		полупрозрачные (II)	111.8/5.1	194.2/27.3	206.0/7.1	211.9/2.0	100.1/58.6
		непрозрачные (III)	147.2/3.6	182.5/7.1	88.3/7.1	141.3/17.9	64.7/64.3

термообработки $P_{ср}$ немагнитных зерен несколько уменьшается (до 304.1 Н), а магнитных заметно возрастает (до 316.1 Н). Таким образом, положительный результат, достигнутый при магнитной сепарации, в данном случае пропадает и даже становится обратным.

Перераспределение алмазных зерен I группы по маркам происходит без изменения крайних значений прочности у немагнитной и повышением $P_{макс}$ у магнитной фракции.

В немагнитной фракции (рис. 2, *а*) после отжига уменьшается количество зерен, соответствующих маркам АС160, АС125 и АС100, за счет чего пополняются марки с более низкой твердостью — АС80 и ниже, а также увеличивается число зерен с высокой прочностью в интервале 600—900 Н, но это, из–за их малого содержания, не влияет на значение $P_{ср}$. В магнитной фракции, напротив, уменьшается содержание зерен с прочностью до 368 Н (АС32—АС125) и резко повышается содержание зерен марки АС160, а также возрастает значение $P_{макс}$ до 900.6 (рис. 2, *б*).

II группа, полупрозрачные зерна. Вид графиков распределения зерен по прочности для обеих фракции после отжига изменяется незначительно (рис. 3, *а*, *б*), как и значение $P_{ср}$ (табл. 1). Можно отметить только возрастание максимальных значений прочности в обеих фракциях.

III группа, непрозрачные зерна. Средняя прочность зерен после термообработки увеличивается почти в два раза у немагнитной и в 1.2 раза у магнитной фракции, что хорошо прослеживается на графиках (рис. 4). Максимальные значения прочности возрастают у обеих фракций, наиболее сильно, до 841.7 Н у магнитной фракции. Просмотр каждого зерна под бинокуляром непосредственно перед определением разрушающей нагрузки позволил сопоставить прочностные и магнитные свойства алмазов с их габитусом, а также проследить влияние термообработки на отдельные морфологические группы зерен. Из табл. 2 следует:

(1) При изменении габитуса алмазных зерен от октаэдрического к кубическому в исходном шлифпорошке происходит ожидаемое последовательное увеличение средней разрушающей нагрузки, связанное с большей площадью кубических граней по сравнению с октаэдрическими [2].

(2) В магнитной фракции наблюдается больший процент кристаллов октаэдрического и кубооктаэдрического габитуса и меньший процент кристаллов кубического габитуса во всех группах прозрачности, чем в немагнитной, что может говорить о преимущественном захвате неметаллических включений кристаллами с хорошо выраженными гранями куба.

(3) Термообработка немагнитной фракции приводит к явному росту средней разрушающей нагрузки у прозрачных и полупрозрачных зерен октаэдрического габитуса и небольшому падению $P_{ср}$ у аналогичных зерен кубического габитуса. При этом соотношение показателей $P_{ср}$ для различных морфологических групп становится иным, чем в исходном порошке: наибольший показатель наблюдается у зерен кубооктаэдрического габитуса, а наименьший — у зерен кубического габитуса. Прочность непрозрачных зерен кубического габитуса, напротив, резко возрастает.

(4) После термообработки магнитной фракции происходит рост показателя статической прочности у полногранных кристаллов всех габитусных форм независимо от прозрачности за исключением двойников.

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

1. Алмазный порошок марки АС80 800/630 содержит в своем составе зерна с широким диапазоном разрушающей нагрузки от 23.5 до 924 Н.

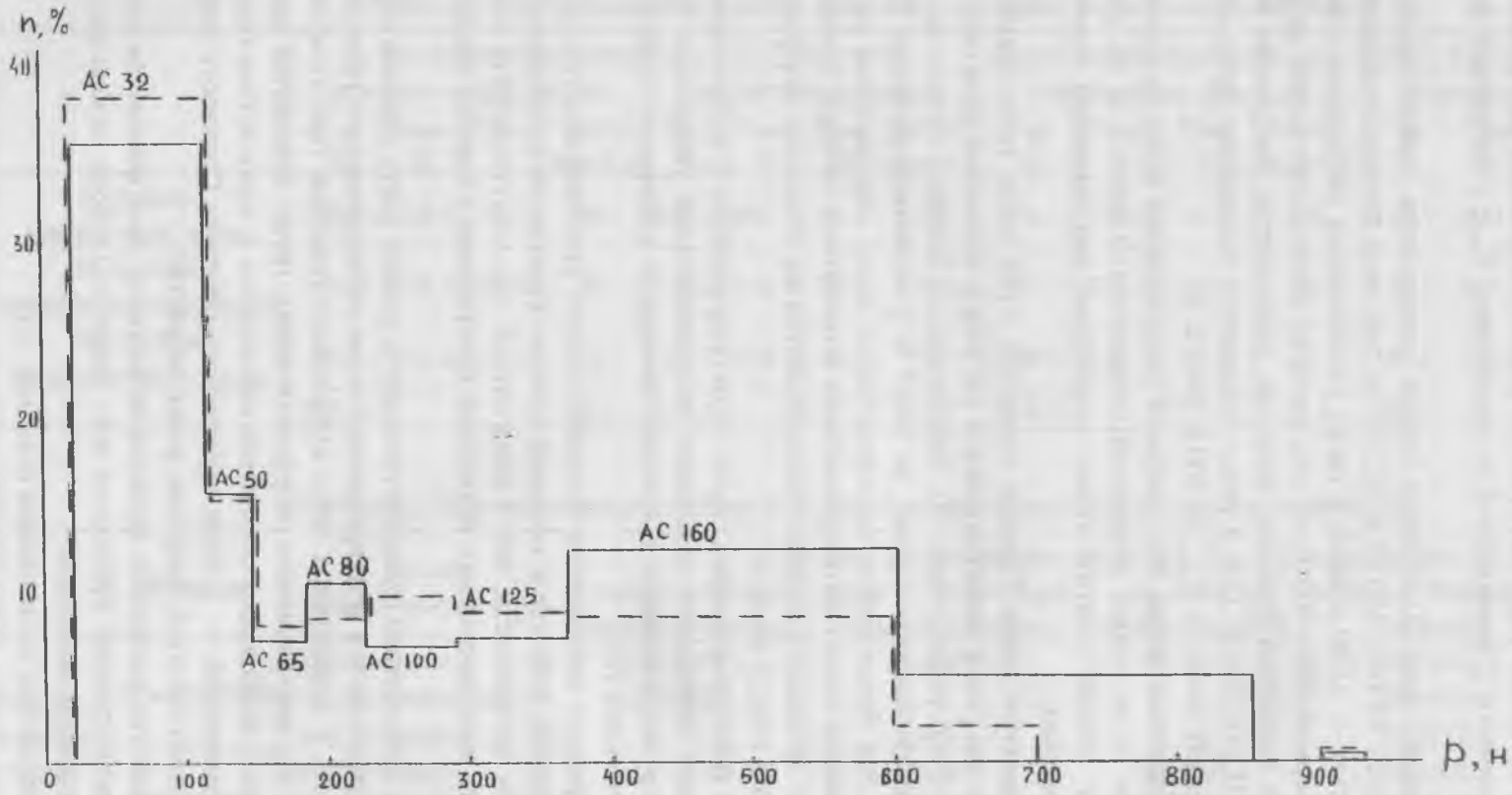


Рис. 1. Влияние термообработки при 700°С на распределение алмазных зерен 800/630 по прочности.
– – – – – — без термообработки, ——— — после термообработки.

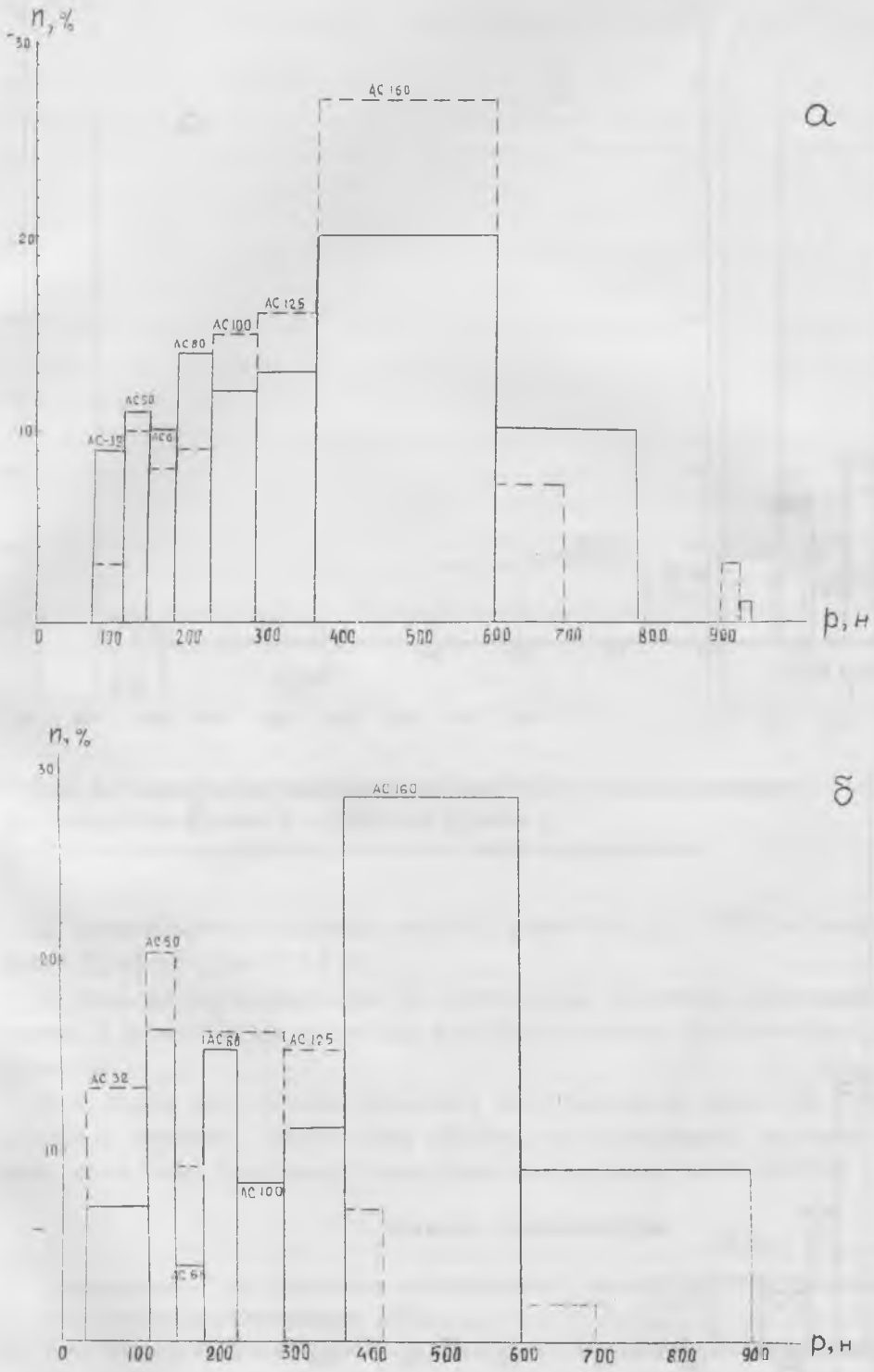


Рис. 2. Распределение прозрачных зерен (I группа) по прочности.

а — немагнитная фракция, *б* — магнитная фракция.

– – – – – — без термообработки, ———— — после термообработки.

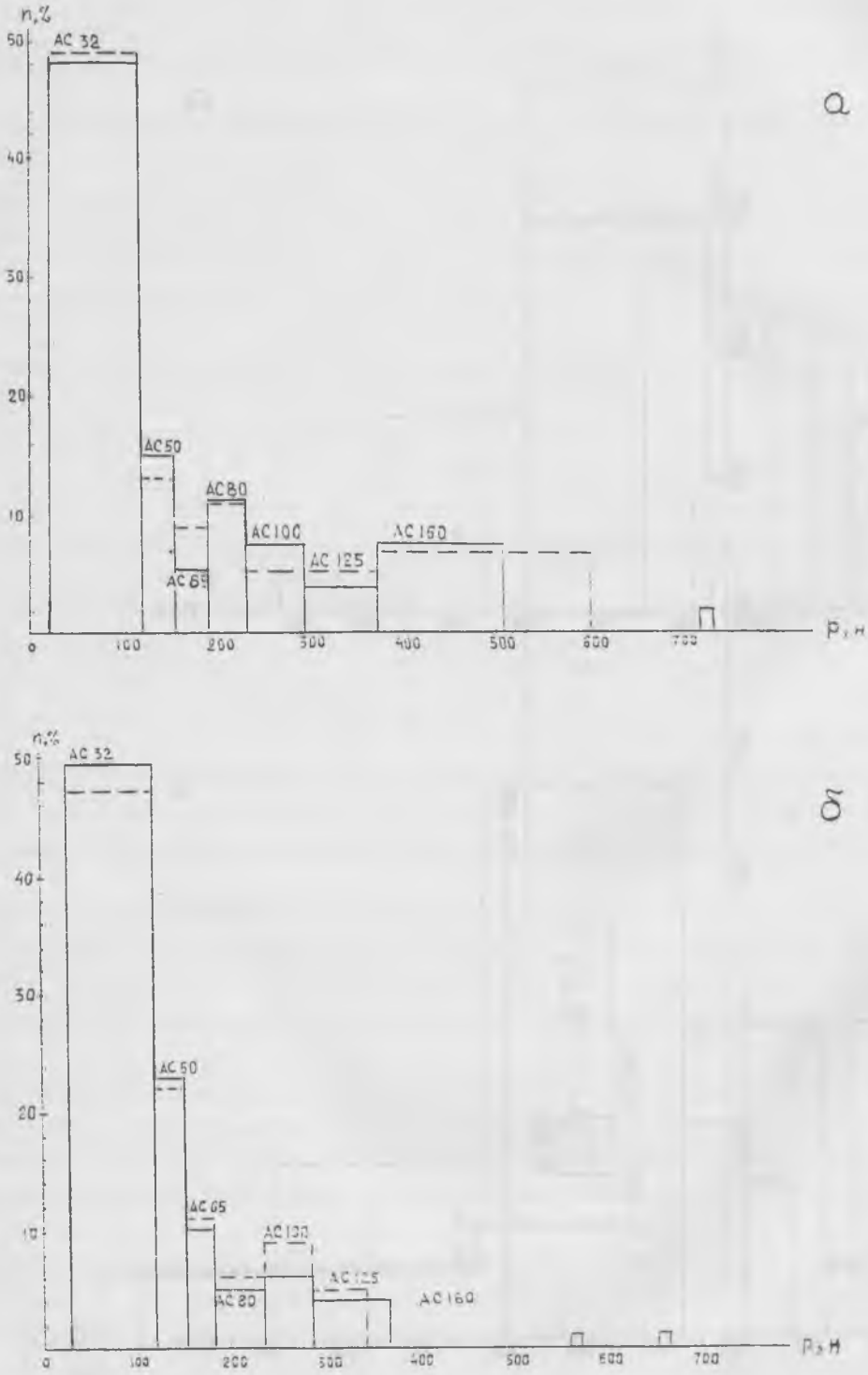


Рис. 3. Распределение полупрозрачных зерен (II группа) по прочности.

а — немагнитная фракция, *б* — магнитная фракция.

– – – – – — без термообработки, ———— — после термообработки.

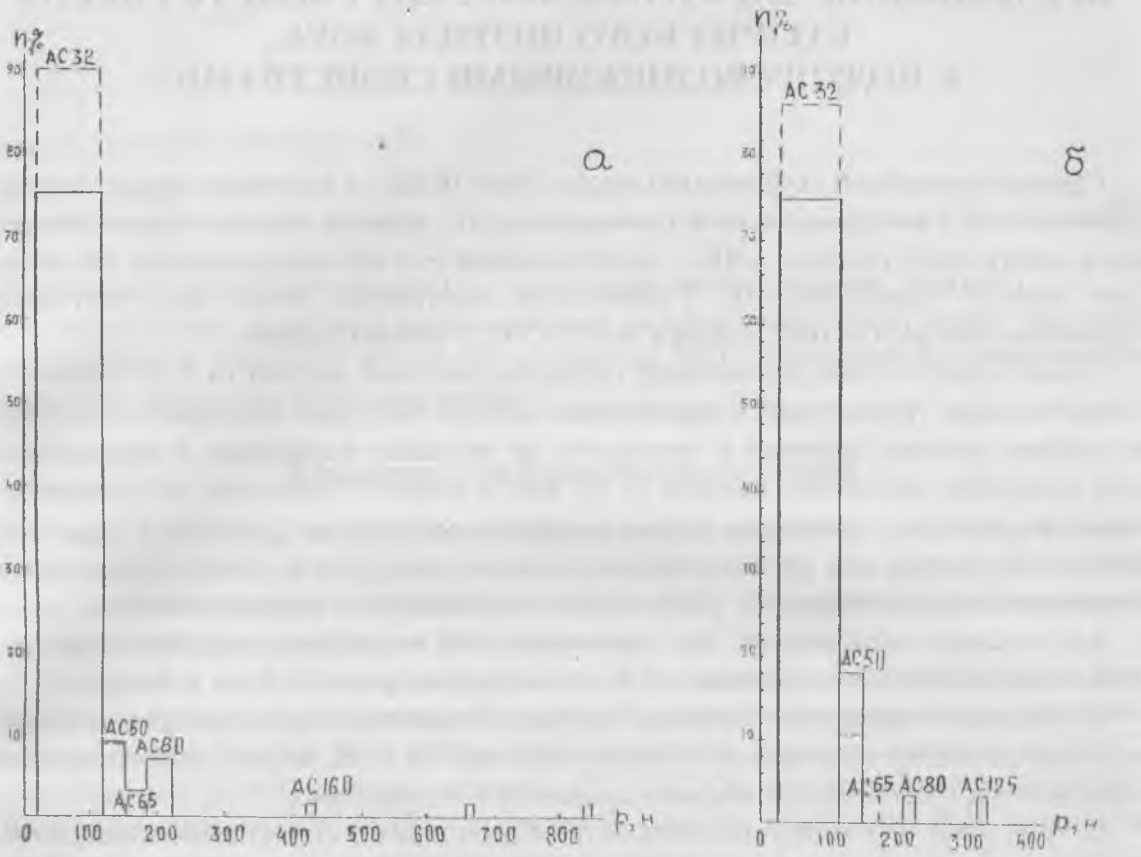


Рис. 4. Распределение непрозрачных зерен (III группа) по прочности.
а — немагнитная фракция, *б* — магнитная фракция.
– – – – – — без термообработки, ——— — после термообработки.

2. Термообработка порошка данной зернистости при 700°С на воздухе приводит к росту $P_{ср}$ от 187.7 до 211.2 Н.

3. Влияние термообработки на статическую прочность отдельных зерен неоднозначно и зависит от их магнитных и морфологических (прозрачность, габитус) характеристик.

В процессе изготовления алмазного инструмента на связке М–1 прочность зерен меняется, вероятно, аналогичным образом, что необходимо учитывать при составлении схемы более тщательной классификации порошка АС80 800/630.

Список литературы

1. *Хателишвили Г. В.* Онтогения синтетического алмаза. Дисс. на соискание уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Александров. 1972
2. *Хателишвили Г. В., Лаптев В. А., Хван В. А., Варагин В. С.* Оценка механической прочности синтетических алмазов по морфологическим признакам // Сб. Алмазы. 1973. В. II. С. 1—5.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

С. А. Перфилов, В. А. Муханов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Сфалеритоподобный (кубический) нитрид бора (КНБ), в настоящее время широко применяемый в инструментальной промышленности, является перспективным материалом электронной техники. КНБ — широкозонный (~ 6 эВ) полупроводник. Он обладает высокой термостойкостью и химической инертностью, может быть получен с проводимостью *p*– и *n*–типа (добавки Be и Si, Ge, S соответственно).

Однако практическое изготовление полупроводниковых изделий из КНБ связано с определенными трудностями. Существующие методы получения монокристаллов КНБ в условиях высоких давлений и температур не позволяют выращивать в промышленных масштабах достаточно крупные (~ 0.2 мм), а главное, стабильные по электрофизическим свойствам кристаллы. Формы вхождения легирующих примесей в структуру КНБ и образуемые ими уровни дефектов изучены недостаточно. Мало исследована и роль примесных элементов (O, C, H), также захватываемых в процессе синтеза.

Как показали исследования, для кристаллов КНБ не решена проблема омичности контактов (исследования проводились на образцах размерами 3 × 3 мм и более).

По нашему мнению, ряд указанных проблем можно решить, используя в качестве полупроводникового материала поликристаллический КНБ, полученный спеканием легированных порошков при высоких давлениях и температурах.

В этом случае на электрические свойства образцов могут существенно влиять межзеренные границы, образующиеся в процессе спекания. С учетом определенных успехов, достигнутых при использовании спеков на основе КНБ в инструментальной промышленности, важное значение приобретает задача управления свойствами границ зерен.

Электрические свойства межзеренных границ (МЗГ) определяются согласно [1] хемосорбированными на них примесями, образующими "ловушечные" уровни для электронов проводимости. Степень заполнения этих уровней, наряду с их энергетическими характеристиками, определяет проницаемость МЗГ для потока электронов. Перенос электронов через МЗГ при условии, что толщина барьера мала по сравнению с длиной свободного пробега носителей, происходит путем термоэлектронной эмиссии, при этом ток определяется согласно [3]:

$$j = A T^2 \exp\left(-\frac{e\Delta\varphi}{kT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)\right], \qquad (1)$$

где A — постоянная Ричардсона; T — температура; $\Delta\varphi$ — высота барьера; U — напряжение на МЗГ.

В достаточно сильных электрических полях (локализованных на МЗГ) наблюдается снижение высоты барьера $\Delta\varphi$, обусловленное ионизацией ловушек (эффект Френкеля–Пула).

Ток при этом [1, 2]:

$$j \sim E \exp\left(\frac{\Delta\varphi(E)}{kT}\right), \qquad (2)$$

где E — напряженность поля на МЗГ.

Зависимость $\Delta\varphi$ (E) определяется формулами Френкеля–Пула: либо

$$\Delta\varphi = \left(\frac{e^3}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon}\right)^{1/2} E^{1/2}, \qquad (3)$$

при кулоновской ловушке, либо

$$\Delta\varphi = \frac{e\, d\, E}{2} \qquad (4)$$

при большой плотности ловушек (d — расстояние между центрами ловушек).

Следовательно, из анализа вольт–амперных характеристик (ВАХ) можно получить информацию о природе и плотности ловушек на МЗГ, определяющих проводимость поликристаллических полупроводников.

Измерение электропроводности спеков

Спеки, полученные из порошков, легированных кремнием и бериллием, а также смеси таких порошков исследовали с помощью тераомметра при напряжении на образце 10 В. Определяли электрическое сопротивление образцов в интервале температур 20—600°С при термическом циклировании.

Обнаружена нестабильность зависимости $R(T)$, особенно в первых циклах. При первом измерении сопротивление образца слабо зависит от температуры и определяется величиной порядка 10^7—10^8 Ом. При охлаждении образцов, нагретых до 550°С, сопротивление растет, достигая значений 10^{12}—10^{14} Ом при комнатной температуре. В последующих циклах нагрев—охлаждение характер изменения $R(T)$ изменяется слабо и может быть описан активационной зависимостью $R = A \exp(-U/RT)$. Зависимости $R(T)$ и числовые значения R для исследованных образцов мало зависят от легирующей добавки (Si, Be, смесь порошков).

Высокие значения электрического сопротивления спеков и наблюдаемые изменения R свидетельствуют об определяющем влиянии электрических свойств МЗГ на проводимость спека. Действительно, суммарное сопротивление зерен в спеке размерами 4×2 мм при комнатной температуре не должно превышать 10^4 Ом (сопротивление отдельных зерен, измеренное омметром, не превышает 10^3 Ом).

Значения энергии активации проводимости, рассчитанные из зависимостей $\lg R$ ($1/T$), составляют 0.3—0.4 эВ в интервале температур 20—300°С и 0.7—0.8 эВ при 300—550°С. Согласно [4] величина энергии активации проводимости монокристаллов КНБ, легированных Be, составляет 0.23 эВ и до 600°С не зависит от температуры. Для нелегированных кристаллов значение энергии активации ~ 1.1 эВ определяется глубокими примесными центрами.

Таким образом, все приведенные данные свидетельствуют о том, что вкладом проводимости отдельных зерен спека в интегральную проводимость можно пренебречь.

В процессе работы было установлено, что изменение давления при спекании в интервале 7.0—7.7 ГПа не оказывает заметного влияния на характер ВАХ и абсолютные значения проводимости. Поэтому в дальнейшем процедуру спекания проводили при давлении 7.7 ГПа, соответствующем переходу Bi IV → Bi V.

Не обнаружено также влияния материала контактов (многокомпонентный состав ОФИ ВНИИСИМС, медь, нихром Х20Н80) на величину сопротивления и зависимости $R(T)$, что также свидетельствует об определяющей роли проводимости МЗГ в спеке.

Список литературы

1. *Вигдев К. С., Кваскоп В. Б.* Неметаллические металлооксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
2. *Кваскоп В. Б.* Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. М.: Энергоатомиздат, 1988. 128 с.
3. Поликристаллические полупроводники / Под ред. Г. Харбеке.— М: Мир, 1989. 344 с.
4. *Mishimi O., Tanaka J., Jamaoka S.* Be–doped Cubic Boron Nitride Monocrystal // Science. 1987. V. 238. № 4824.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

С. А. Перфилов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СПЕКОВ ЛЕГИРОВАННОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ПРИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЯХ

Для изучения влияния межзеренных границ (МЗГ) на электропроводность спеков легированного кремнием кубического нитрида бора (КНБ) и установления природы проводимости таких спеков были проведены исследования в широком интервале напряжений и температур. Исследуемые образцы (диаметр 3 мм, высота 3 мм) получали спеканием при давлении 7.7 ГПа и температурах 1400—1600°С в течение двух минут. Использовали напряжения в интервале 25—2000 В/мм, что с учетом среднего размера кристаллов 20 мкм соответствовало 0.5—40 В на одну МЗГ. Согласно [1] при таких напряжениях проводимость в поликристаллических полупроводниках определяется эффектом Френкеля–Пула или даже туннелированием носителей через МЗГ.

Измерения проводили с использованием высоковольтного блока установки ЭС–2, двухкоординатного самописца ПДС–021М, печи сопротивления, термопары с милливольтметром. Вольт–амперные характеристики (ВАХ) определяли в интервале температур от 20 до 700°С. Наблюдавшиеся ВАХ схематически показаны на рис. 1.

Следует отметить, что:

а) влажность окружающего воздуха заметно повышает проводимость образцов, особенно при невысоких (до 300°С) температурах. Предварительная механическая очистка поверхности образцов алмазным инструментом существенно снижает влияние влажности до температур 150—200°С;

б) сплошная очистка поверхности образцов приводит к заметному (40—50%) падению проводимости при температурах выше 300°С;

в) при напряжениях более 500 В/мм наблюдается пурпурное свечение поверхности образцов, характерное для коронного электрического разряда. На очищенной поверхности свечения не наблюдается;

г) при напряжениях, превышающих 1000 В/мм в образцах с незачищенной поверхностью, наблюдается пробой по механизму термической нестабильности, описанной в [2] для образцов поликристаллического оксида цинка. При этом наблюдается своеобразная "диодная" ВАХ (рис. 2). После механической зачистки поверхности происхо-

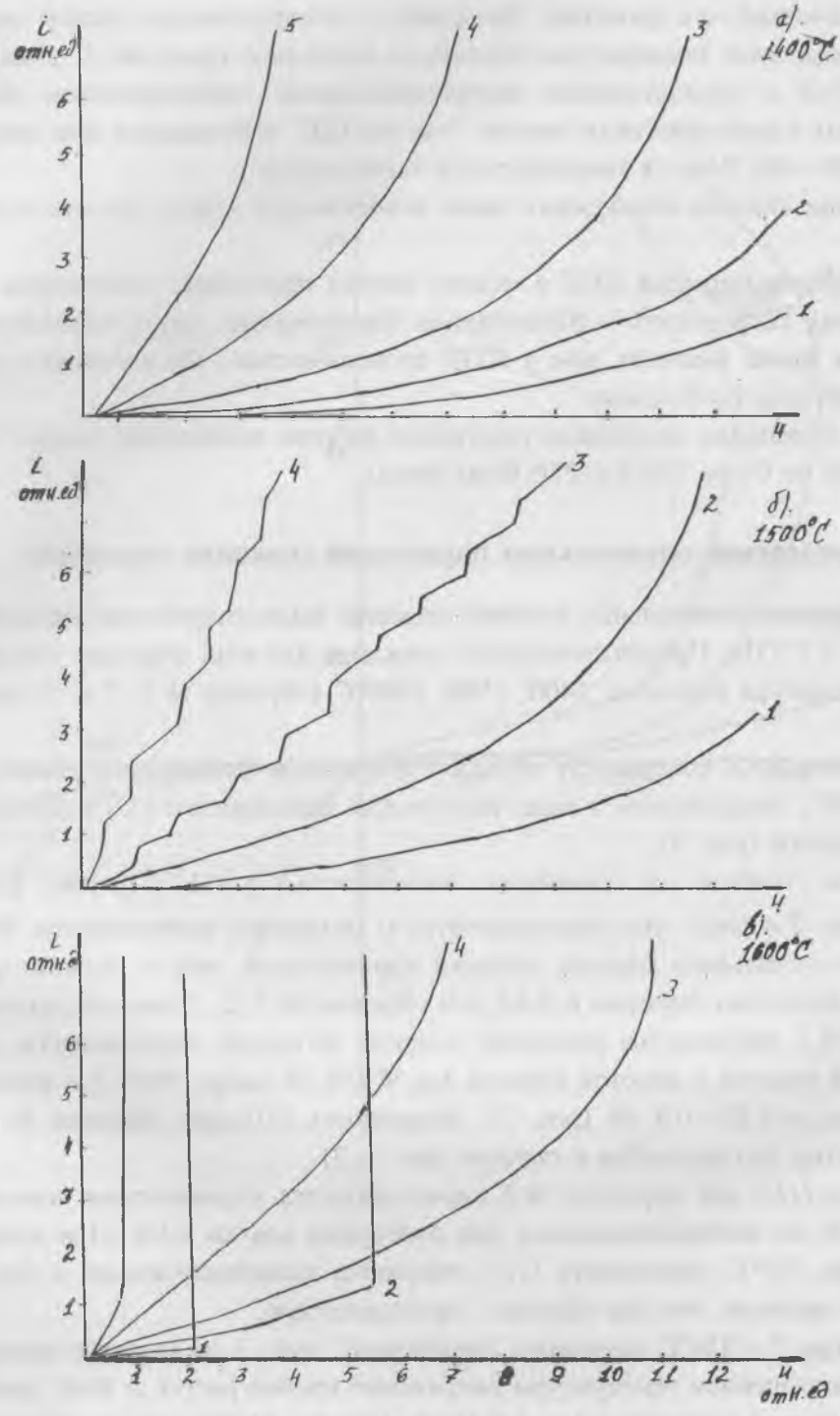


Рис. 1. Общий вид вольт–амперных характеристик образцов, полученных при различных температурах спекания. Температуры измерения $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 \sim 350°C$.

дит восстановление исходной ВАХ. Аналогичного пробоя образцов с зачищенной поверхностью не происходит;

е) при достаточно высокой (~ 1 Вт) мощности тока, пропускаемого через образец, происходит заметный его разогрев. Введенная в измерительную ячейку термопара фиксирует повышение температуры образца на несколько градусов. С этим связано наличие участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС) на вольт–амперных характеристиках спеков. Участки ОДС наблюдаются при напряжениях порядка 300—400 В/мм (в зависимости от температуры).

На основании анализа изложенных выше особенностей можно сделать следующие выводы:

1. При спекании порошка КНБ в медной ампуле происходят химические взаимодействия частиц, скорее всего с образованием боридов меди, легко гидролизующихся и обладающих более высокой, чем у КНБ проводимостью. Механическое удаление поверхностного слоя необходимо.

2. В связи с сильным джоулевым разогревом рабочее напряжение следует ограничить величиной не более 750 В (~250 В/мм спека).

Определение оптимальных параметров спекания порошков

Для установления оптимальных условий спекания была изготовлена серия образцов при давлении 7.7 ГПа. Продолжительность спекания для всех образцов составляет 2 минуты. Температура спекания: 1400, 1500, 1600°С (образцы № 1, 2 и 3, соответственно).

Перед снятием ВАХ поверхность образцов зачищалась. Экспериментальные данные для образцов № 1 представлены в виде графических зависимостей $I(U)$ в полулогарифмическом масштабе (рис. 3).

Установлены близкие к линейным зависимости $\lg\sigma(1/T)$ при $U = const$, $\lg\sigma(U^{1/2})$ при $T = const$, что свидетельствует о механизме проводимости Френкеля (снижение потенциального барьера ловушки кулоновского типа в сильном электрическом поле). Величина барьеров и ВАХ для образцов № 1, 2, 3 заметно различаются.

В образце № 1 наблюдается изменение энергий активации проводимости: высокотемпературный участок с высотой барьера $\Delta\varphi_2 \approx$ 0.8 эВ (выше 300°С) и низкотемпературный с $\Delta\varphi_2 = 0.35$—0.4 эВ (рис. 3). Зависимость $I(U)$ для образцов № 1 имеет плавный характер, без перегибов и скачков (рис. 1, 3).

Зависимость $I(U)$ для образцов № 2 характеризуется ступенчатыми изменениями тока (рис. 1, *б*), не воспроизводимыми при повторном снятии ВАХ. При повышении температуры до 350°С зависимость $I(U)$ становится экспоненциальной с $\Delta\varphi_2 = 0.35$ эВ, но с более высокой, чем для образца 1 проводимостью.

Образцы 3 при Т = 350°С проявляют "пробойный" (рис. 1, *в*) характер проводимости, причем с повышением температуры напряжение пробоя растет, а ВАХ приобретает экспоненциальный характер с $\Delta\varphi_2 = 0.35$ эВ. При Т > 350°С наблюдается возрастание проводимости, которая становится почти омической (линейная зависимость $I(U)$, $\sigma = const$). Такой характер проводимости сохраняется при охлаждении образца до комнатной температуры. Исходная проводимость начинает проявляться лишь после длительной (сутки) выдержки на открытом воздухе или менее длительной (часы) во влажной атмосфере.

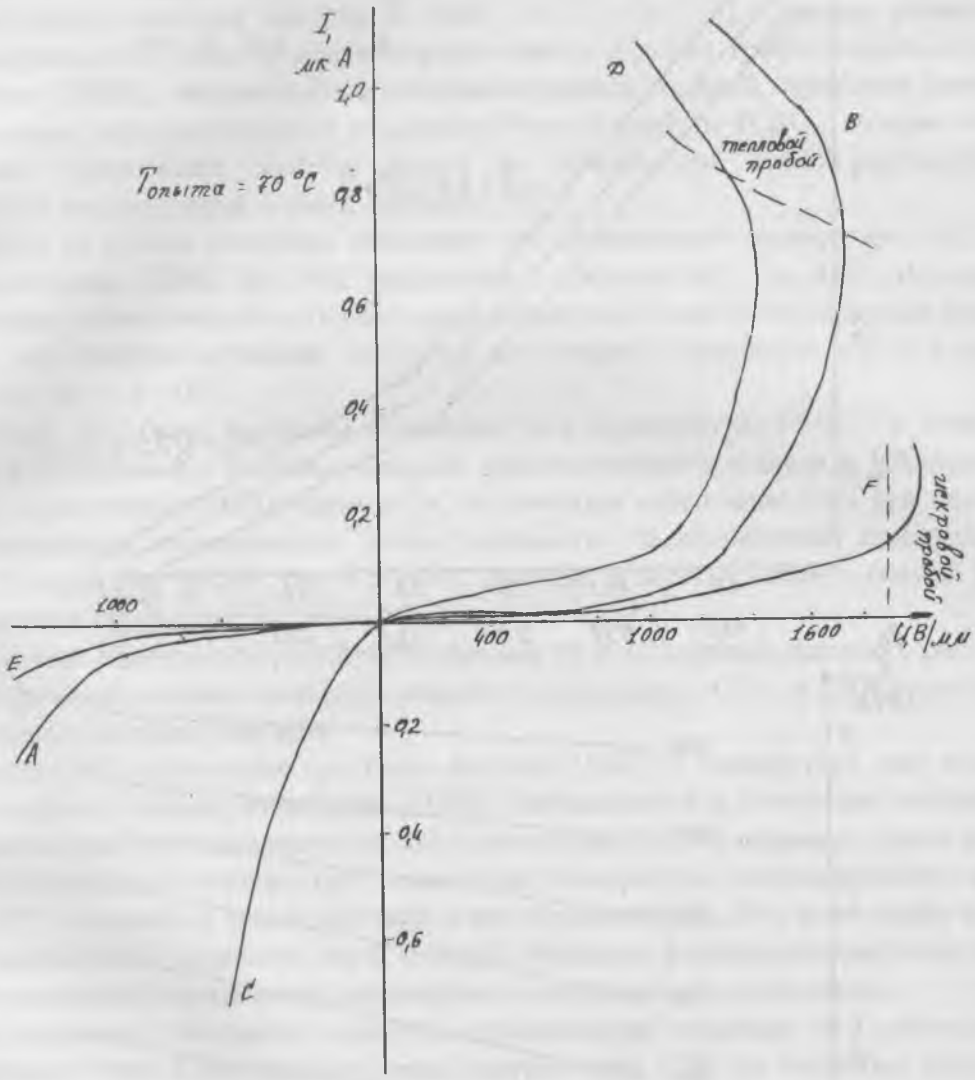


Рис. 2. Вольт–амперная характеристика спека (P = 7.7 ГПа, T = 1400°C, 2 мин.) КНБ, легированного кремнием, с незащищенной от борида меди поверхностью: *AB* — исходная ВАХ, *CD* — после теплового пробоя (в ветви *B*), *EF* — после зачистки поверхности.

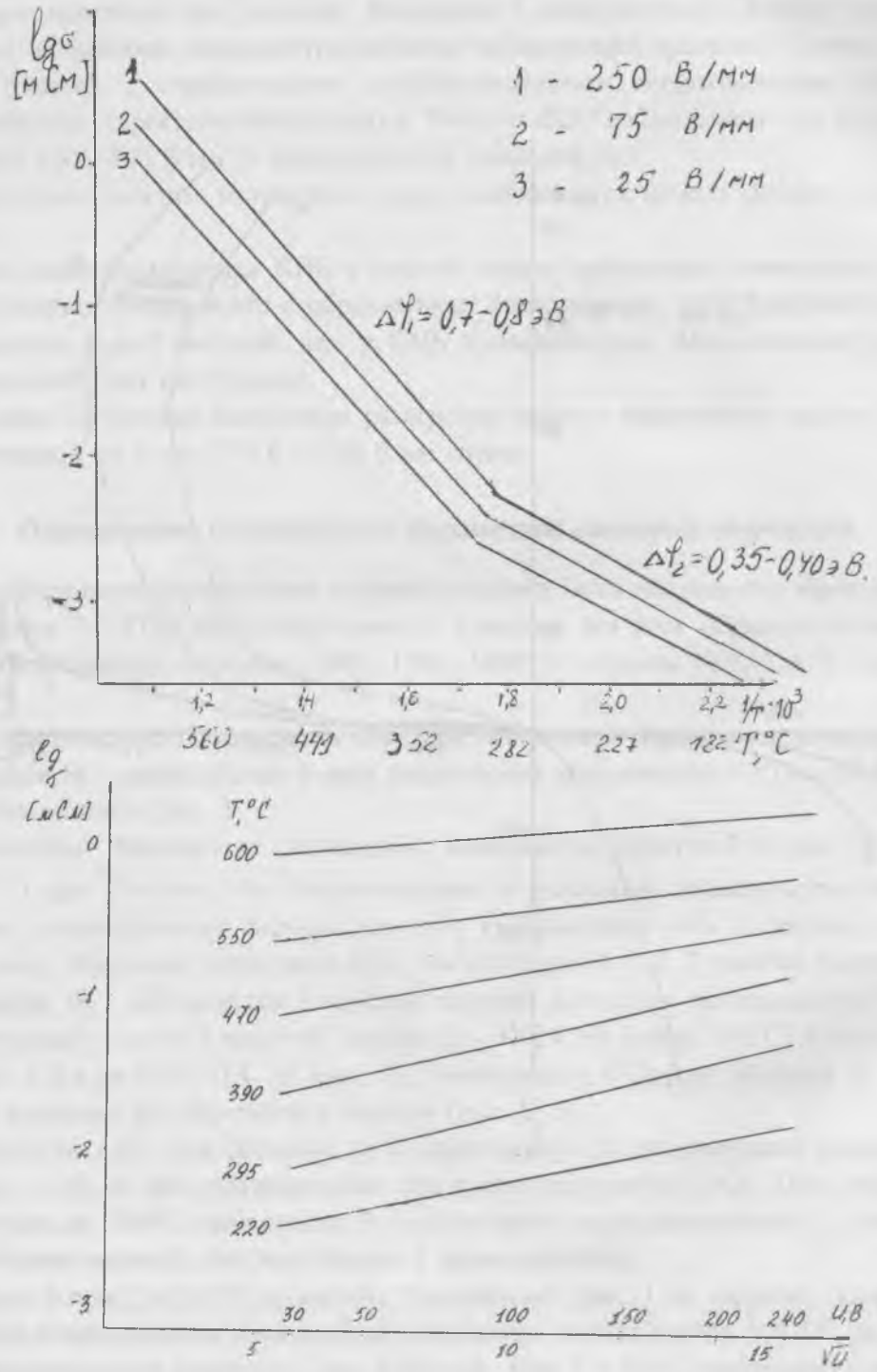


Рис. 3. Зависимость $\sigma(1/T)$ и $\sigma(U^{1/2})$ для спеков, полученных при 1400°С.

Обсуждение результатов

Для решения задачи управления электрическими характеристиками поликристаллического КНБ необходимо выяснить причины, вызывающие нарушения ВАХ.

Известно [1—3], что в поликристаллическом оксиде цинка энергия активации проводимости 0.8 эВ и 0.4 эВ соответствует различным формам кислорода, хемосорбированного на поверхности ZnO (широкозонный полупроводник: 3.2 эВ). Учитывая результаты ИК–спектроскопического анализа поверхности КНБ, можно предположить наличие соответствующих центров на МЗГ: $-O^{2-}-$, $-OH^-$ [4]. Сильное влияние на электропроводность может оказывать присутствие в образцах графитоподобного нитрида бора (ГПНБ), окисляющегося в процессе предварительной обработки спеков с образованием электропроводного соединения борной кислоты H_3BO_3, которая сохраняет свои проводящие свойства вплоть до температуры полной дегидратации (~ 350°C) в непроводящий борный ангидрид.

Образцы № 1 были получены спеканием при оптимальной температуре 1400°C и содержали следы ГПНБ. На МЗГ представлены ловушки $-O^{2-}-$ и $-OH^-$. Из анализа зависимости смены энергий активации проводимостей от температуры можно предположить, что энергия активации $\Delta\varphi_1 = 0.8$ эВ связана с ловушкой $-O^{2-}-$, а $\Delta\varphi_2 =$ 0.35—0.40 эВ — с $-OH^-$.

Образцы № 2 были получены спеканием при температуре 1500°C и содержат ГПНБ, фиксируемый с помощью методов рентгенофазового анализа и ИК–спектроскопии. Присутствие $B(OH)_3$ приводит к ступенчатым изменениям тока при постоянном напряжении, по–видимому, из–за локального "закорачивания" кристаллов в спеке. Дегидратация $B(OH)_3$ при T > 350°C приводит к восстановлению плавной ВАХ, определяемой проводимостью через МЗГ.

Отсутствие барьера с $\Delta\varphi_1 = 0.8$ эВ в образцах № 2 и 3, видимо, связано с растворением в процессе спекания хемосорбированного кислорода $—O^{2-}—$ в ГПНБ и отсутствием соответствующей ловушки.

Образцы № 3, полученные при более высокой (1600°C) температуре, чем образцы № 2, содержат большое количество ГПНБ, наблюдаемого с помощью оптического микроскопа уже при небольшом (× 100) увеличении, $B(OH)_3$ образует почти непрерывные проводящие каналы, при повышении температуры сокращающиеся, а при T > 350°C исчезающие полностью (как и для образцов № 2). При этом также происходит пробой МЗГ, возможно, из–за малой ее толщины, а сопротивление спека начинает определяться суммарным сопротивлением слагающих его кристаллов.

Восстановление исходного характера проводимости образцов № 3 обусловлено "гидратацией" МЗГ с образованием вновь ловушек типа $-OH^-$ по открытым порам образцов.

Можно оценить эффективную толщину образовавшейся МЗГ. Так, согласно [1, 2], для проводимости по Френкелю (кулоновская ловушка, зависимость $\sigma = f(U^{1/2})$) энергия активации проводимости соответствует снижению высоты потенциального барьера

$$\Delta\varphi = \left(\frac{e^3 E}{\pi\varepsilon_o \varepsilon}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где $E = U/nd$ — напряженность поля на МЗГ. В наших условиях: напряжение $U = 50$ В/мм, количество границ $n = 50$ мм$^{-1}$, величина диэлектрической проницаемости КНБ

$\varepsilon = 8$, получим толщину МЗГ d для кулоновской ловушки O^{2-} ($\Delta\varphi_1 = 0.8$ эВ, образцы № 1): $d = \dfrac{e^3 U}{\pi\varepsilon\varepsilon_o n\Delta\varphi^2} = 0.5$ нм.

Относительно стабильные значения $\Delta\varphi_1$ (0.7—0.8 эВ), полученные для образцов при различных давлениях спекания (7.0—7.7 ГПа), свидетельствуют о примерно постоянной толщине образующейся в этих условиях МЗГ.

Ловушка –ОН, судя по значительным изменениям $\Delta\varphi_2$, некулоновского типа и к ней уравнения (1) неприменимы.

Список литературы

1. *Валеев К. С., Квасков В. Б.* Неметаллические металлооксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
2. *Квасков В. Б.* Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. М.: Энергоатомиздат, 1988. 128 с.
3. Поликристаллические полупроводники / Под ред. Г. Харбеке. М: Мир, 1989. 344 с.
4. *Перфилов С. А., Сорокин М. Н.* Анализ вюрцитоподобного нитрида бора методом ИК–спектроскопии // Ж. прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 125—127.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, В. С. Коваленко

ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МУЛЛИТА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В последние годы особое внимание уделяется получению и изучению возможности использования в экстремальных условиях различных композиционных материалов. В настоящей работе изучено фазовое превращение муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, часто используемого в качестве армирующего компонента композитов.

Исходный муллит получен во ВНИИСИМС взаимодействием фторида алюминия и двуокиси кремния при высоких температурах. Полученный муллит обладает игольчатой структурой. От примеси α–кристобалита муллит очищали обработкой в 40%–ной фтористоводородной кислоте с последующим кипячением в концентрированной серной кислоте, отмывкой и сушкой.

Изучение фазового превращения проводили в ячейке сверхвысокого давления, показанной на рис. 1 (ячейка аналогична [1] и имеет полезный объем 1.5 см^3). Давление определяли на холоде с помощью датчиков висмут, таллий, селенид свинца в промежуточных точках интерполяцией. Температурную поправку к давлению не учитывали. Температуру определяли с помощью хромель–алюмелевой термопары.

Опыты проводились в интервале давлений 2.00—4.23 ГПа и температуре 20—1400°С. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН–2), инфракрасной спектроскопии (ИК, Specord M80). Были приготовлены шлифы и изучена их микроструктура. Продолжительность спеканий составляла 15 минут, на каждую точку проводили 4—6 спеканий. Опыты проводились при шести базовых давлениях, шаги по температуре составляли 100°С, а после примерного опре-

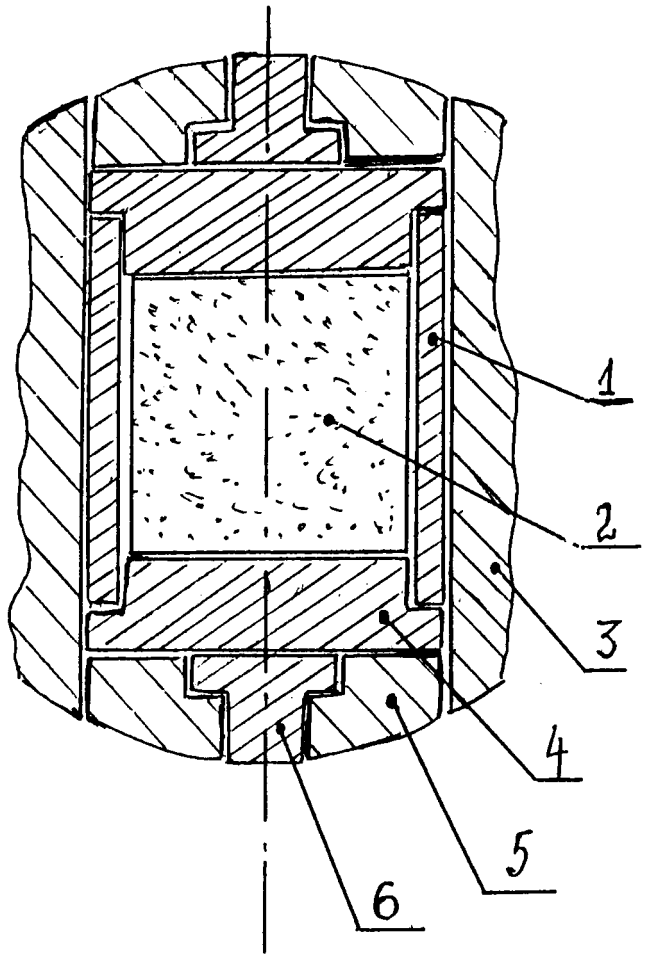


Рис. 1. Ячейка сверхвысокого давления:
1 — графитовый трубчатый нагреватель, *2* — спекаемая масса, *3* — контейнер из литографского камня, *4* — графитовая крышка, *5* — кольцо из литографского камня, *6* — графитовый электроввод.

деления кривой перехода 20—30°С (перепад температуры в реакционном объеме составлял при 1200°С не более ± 25°С). Однако точность определения кривой перехода муллита оценивается нами как ± 50°С, поскольку происходит наложение ошибки определения температуры; невоспроизводимый фактор, связанный с уплотнением вещества в реакционном объеме, также играет определенную роль.

Установлено, что в условиях высоких давлений и температур происходит фазовое превращение муллита в дистен и корунд:

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \rightarrow 2[Al_2O_3 \cdot SiO_2] + Al_2O_3$$

при давлении 2.30 ГПа температура превращения 1200 ± 50°С, при давлении 4.23 ГПа соответственно 850 ± 50°С. Области кинетической стабильности муллита показаны на рис. 2 и в табл. 1. Фазовое превращение протекает через неупорядоченную (стеклообразную) фазу, не определяемую РФА. ИК–спектроскопия указывает на возможное наличие такой фазы, что частично подтверждается данными по определению плотности спеченных образцов (табл. 2) и микроструктурой шлифов спеченных образцов. Нали-

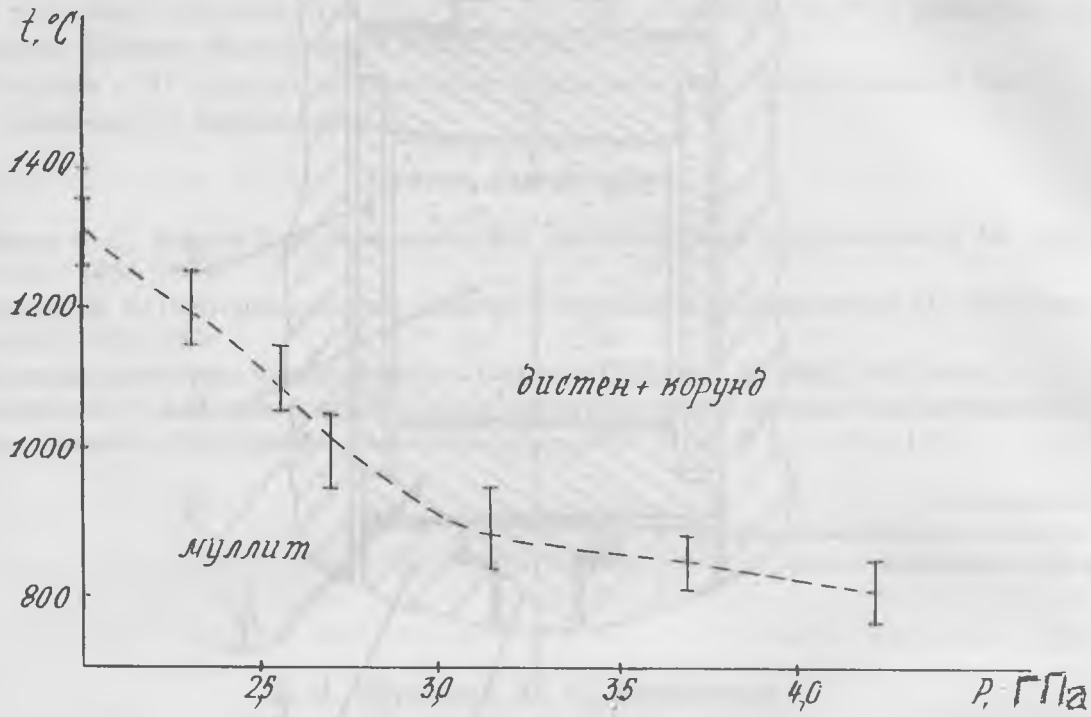


Рис. 2. Область кинетической стабильности муллита при высоких давлениях и температурах.

Таблица 1

P, T–параметры, ограничивающие области кинетической стабильности муллита (продолжительность спекания 15 мин.)

P, ГПа	2.00	2.30	2.50	2.70	3.15	3.70	4.23	7.70
T ± 50°C	1300	1200	1100	1000	890	840	810	770

Таблица 2

Пикнометрическая плотность спеков муллита (продолжительность спекания 15 мин.) в зависимости от *P, T*–условий спекания

№	*P*, ГПа	*T*, °C	Фазовый состав	Плотность ± 0.02 г/см^3
1	2.55	1050	муллит	3.20
2	2.70	1000	муллит, дистен, корунд	3.38
3	2.70	1100	дистен, корунд	3.47
4	4.23	1200	дистен, корунд	3.68

чие большого количества (до 20—30%) полуаморфной массы в образцах, полученных в пограничных *P, T*–условиях, позволяет сделать вывод о переходе муллита в корунд через неупорядоченную аморфную массу, причем в первую очередь идет выделение зерен α–корунда (сначала в виде стяжений).

При 7.7 ГПа фазовое превращение муллита происходит в течение 10 минут при 750—800°С и практически мгновенно при 900°С. При 4.0 ГПа и температуре 1100°С полное превращение требует 60 секунд.

На микропорошках образцов, претерпевших фазовое превращение при 4.23 ГПа, наблюдаются четко выраженные зерна корунда размером до 100 мкм, окруженные пелитоморфной слабо раскристаллизованной массой, представляющей собой по данным РФА и ИКС дистен. На образцах, претерпевших фазовое превращение при 2.3—2.7 ГПа, наблюдаются на фоне слабо раскристаллизованной массы отдельные пластинки дистена (до 50 мкм) и характерные изометричные стяжения корунда (20—100 мкм). Образование силлиманита не было зарегистрировано во всем интервале температур и давлений, даже при малых временах выдержки.

Обратное превращение дистена и корунда в муллит начинает медленно протекать при атмосферном давлении и температуре 1300°С, интенсивно процесс протекает при 1450°С.

Таким образом, диаграмма кинетической стабильности муллита существенным образом отличается от диаграммы термодинамической стабильности системы Al_2O_3–SiO_2 [2].

Областей возникновения андалузита и силлиманита не было обнаружено в диапазоне давлений 2.00—4.23 ГПа (температура до 1300°С).

Список литературы

1. *Литвин Ю. А.* Ячейка аппарата "наковальня с лункой" с полезным рабочим объемом до 1 $см^3$ для исследования минеральных равновесий // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 35—39.
2. *Пугин В. А., Хитаров Н. И.* О равновесиях в системе Al_2O_3—SiO_2 // Геохимия. 1970. № 7. С. 796—800.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, В. С. Коваленко

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ЧАСОВЪЯРСКОЙ ГЛИНЫ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Глинистые минералы составляют значительную часть земной коры, однако их поведение в экстремальных условиях подробно не исследовалось.

Целью настоящей работы было изучение фазовых превращений предварительно термообработанной часовъярской глины в условиях высоких давлений и температур.

Образцы часовъярской глины "ЧО–I", представляющей собой по данным рентгенофазового анализа каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ с небольшим количеством гидрослюд (до

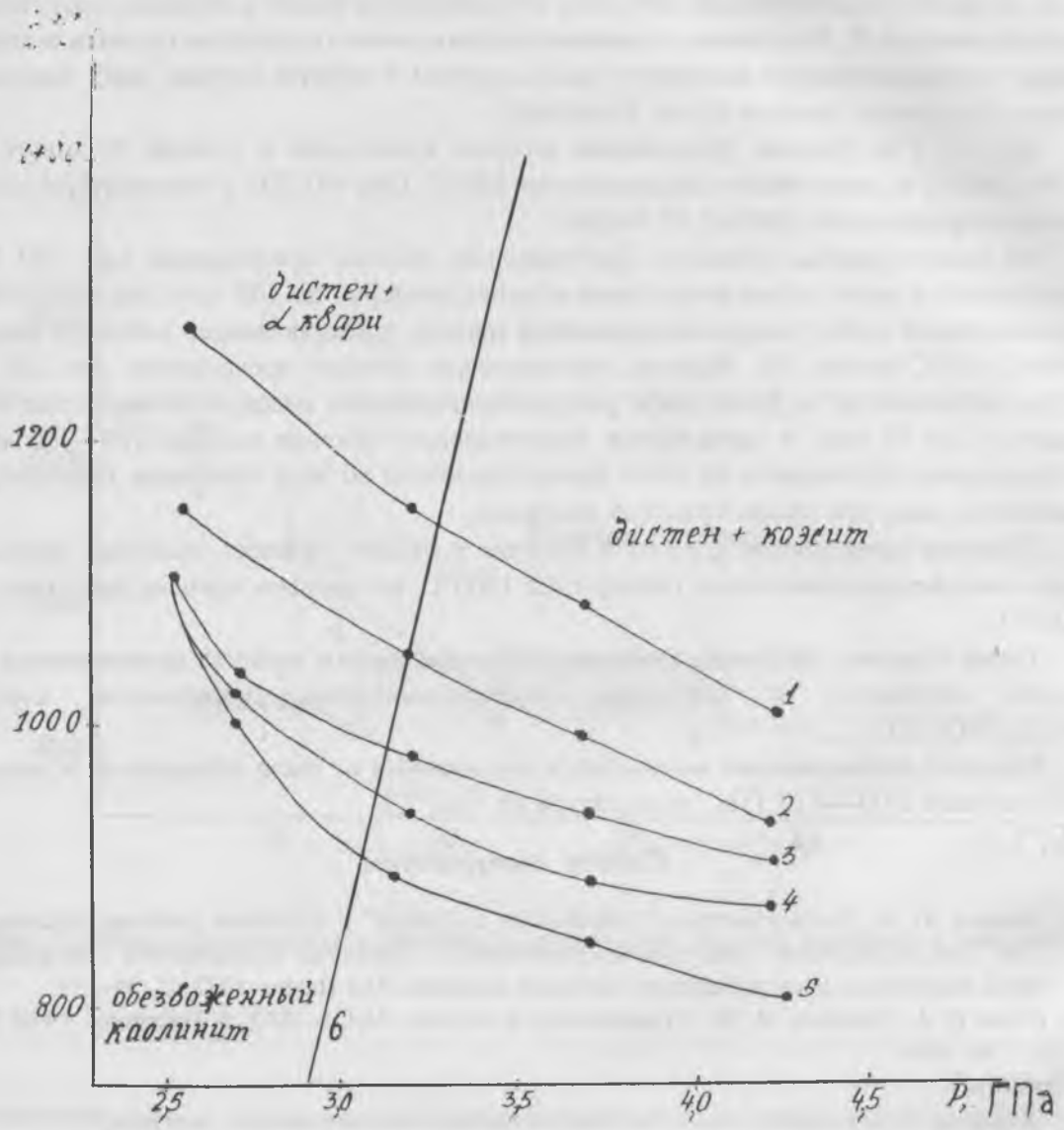


Рис. Граничные *P, T*–параметры образования плотных фаз из термообработанной глины "ЧО–I".

Температура предварительной термообработки при атмосферном давлении в течение 2 часов:
1 — 700°С; *2* — 920°С; *3* — 960°С; *4* — 1000°С. *5* — линии кинетической стабильности муллита (превращение в дистен и корунд); *6* — линия равновесия α – кварц — коэсит.
$T = -2150 + 1000P$ (*T* — в °С; *P* — в ГПа) [1].

10 вес. %) с примесью α–кварца (1—2 вес. %), термообрабатывали при 700—1000°С в течение двух часов. При этом образцы полностью теряли воду и переходили в аморфный метакаолинит, а при 940°С происходило частичное образование муллита. Изучение кинетической стабильности термообработанных образцов глины проводили в ячейке, описанной ранее, в диапазоне давлений 2.55—4.23 ГПа при длительности спекания 15 минут.

Спеки исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН–2.0". Фиксацию фазовых переходов проводили по появлению самых сильных рефлексов дистена (3.18 Å), а также коэсита (3.09 Å) и кварца (3.336 Å).

При высоких *P, T*–параметрах термообработанная глина переходит в дистен и коэсит или в дистен и α–кварц в зависимости от величины давления и температуры по схеме:

$$\underset{\text{метакаолинит}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} \xrightarrow{P,T} \underset{\text{дистен}}{Al_2SiO_5} + \underset{\text{коэсит (α–кварц)}}{SiO_2}$$

Результаты приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

Граничные условия фазового превращения термообработанной глины "ЧО–I" в дистен и коэсит (α–кварц)

Давление, ГПа	Температура (°С) фазового перехода образцов, термообработанных в течение двух часов при				T превращения муллита*, °С
	700°С	920°С	960°С	1000°С	
2.55	1280	1150	1100	1100	1100
2.70	1250	1100	1030	1010	1000
3.20	1150	1060	980	940	885
3.70	1090	1000	940	890	840
4.23	1000	930	900	870	810

*Муллит превращается в дистен и α–корунд.

Степень "кристалличности" продукта спекания возрастает с ростом температуры предварительной термообработки, соответственно повышается склонность получаемого материала к фазовому превращению под высоким давлением в более плотные фазы — дистен и коэсит (α–кварц): температура фазового превращения при этом снижается.

Образцы "ЧО–I", прокаленные при 1000°С, при высоких *P, T*–параметрах, близки к муллиту по способности превращения в более плотные фазы. Скорость фазового превращения у них примерно в 2—3 раза меньше, чем у муллита: при 880°С и 4.23 ГПа превращение полностью не заканчивается даже за 15 минут. Это связано, по–видимому, с неупорядоченной структурой продуктов термообработки глины.

Таким образом, определены *P, T*–условия перехода метакаолинита, продукта термообработки глины "ЧО–I", в более плотные фазы.

Список литературы

1. *Тонков Е. Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Т. 2. М.: Металлургия, 1988. С. 175.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, А. О. Семенкович

ЭПР–ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ЛЕГИРОВАННОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Синтезированный аммонийтермальным способом [1] кубический нитрид бора был изучен методом ЭПР на спектрометре "Bruker ER 200D SRC" при комнатной температуре (при 77 K, т. е. в жидком азоте, ЭПР–спектры получить не удалось вследствие резкого падения добротности резонатора при понижении температуры). Были получены спектры кубической аллотропной формы.

Исследованы четыре различные партии образцов (см. таблицу): I — слаболегированные (с добавками углерода и серы); II — нелегированные (с различными примесями); III — легированные кремнием; IV — легированные бериллием.

Полученные ЭПР–спектры представлены на рисунке. Следует отметить, что они, как и все ЭПР–спектры порошков, вследствие усреднения по всем возможным ориентациям мелких частиц образца, состоят из достаточно широких изотропных линий.

В спектре образцов партии I присутствует лишь одна широкая ($\Delta H \approx$ 360 Гс, g = 2.24) линия, причем, в образце с добавкой серы (BN+S) уровень сигнала близок к уровню шумов.

Таблица

Исследованные образцы легированного кубического нитрида бора

№ серии и образца	Метод получения	Легирующая примесь
Слаболегированные		
I–1	газофазный	C (углерод)
I–2	газофазный	S (сера)
Нелегированные		
II–1	газофазный	Mg
II–2	твердофазный	B (бор), MgB_2
II–3	твердофазный	Mg_3N_2
II–5	газофазный	Mg
II–6	газофазный	Mg
II–7	газофазный	Mg
Сильнолегированные кремнием		
III (I–3)	газофазный	кремний, Si_3N_4 (нитрид кремния)
Сильнолегированные бериллием		
IV–1, 2	газофазный	Be_3N_2 (нитрид бериллия)
IV–3—6	твердофазный	BeO
IV–7	твердофазный	$BeSO_4$

Образцы из партии II характеризуются более сложными ЭПР–спектрами: в образцах 2, 3, 6 зарегистрирована очень широкая (ΔH ~ 1000 Гс, g = 2.43) линия (максимальная интенсивность достигается в образце № 6). Линия g = 2.24 ($\Delta H \approx$ 350 Гс) присутствует во всех образцах (за исключением № 7, который демонстрирует полное отсутствие ЭПР–спектра). Максимальная интенсивность сигнала зарегистрирована у образца № 2. Сравнительно узкая (ΔH = 60 Гс, g = 2.002 линия наблюдается лишь в образцах № 2 и № 3.

ЭПР–спектр образцов III партии состоит из одной линии, интенсивность которой достаточно хорошо коррелирует с весом образца.

Все образцы IV партии дают ЭПР–линию g = 2.22 (ΔH = 300 Гс), а образцы № 6, 7, 8 еще и узкую (ΔH = 10 Гс) линию с g = 2.007.

Таким образом, удалось зарегистрировать 4 вида примесей в нитриде бора, которым отвечают линии: *A* (g = 2.007, ΔH = 10 Гс), *B* (g = 2.002, ΔH = 60 Гс), *C* (g = 2.23, ΔH = 330 Гс), *D* (g = 2.43, ΔH = 1000 Гс).

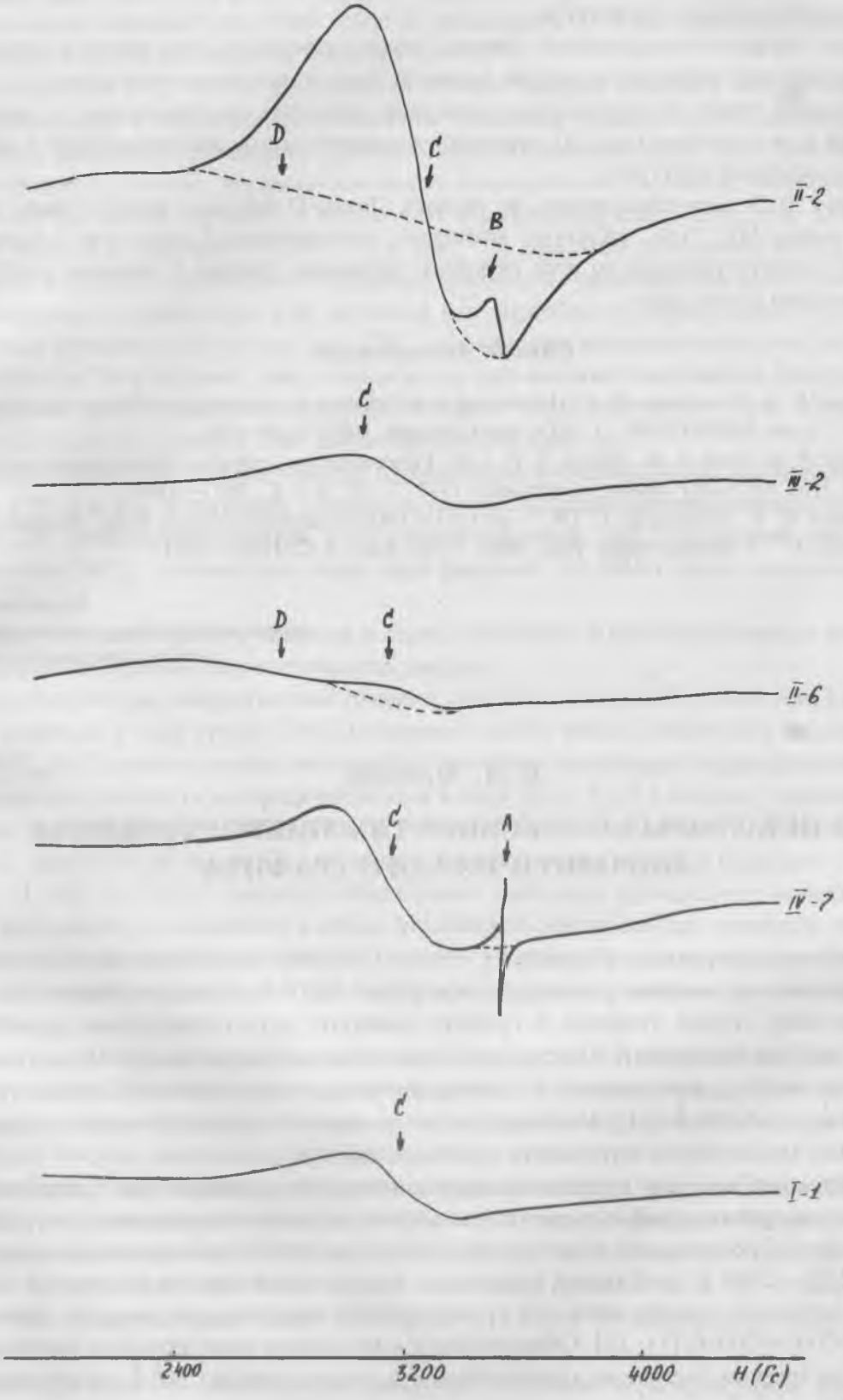


Рис. ЭПР–спектры кубического нитрида бора.

Отсутствие разрешения широких линий не позволяет провести однозначную интерпретацию полученных результатов.

Однако, согласно литературным данным, можно утверждать, что линия *A* обусловлена ассоциацией дефектов на основе вакансий азота и междуузельных атомов [2].

Положение линии *B* и ее ширина позволяют высказать предположение о принадлежности ее к дефектам типа [3]: заряженная вакансия азота, вблизи которой локализован неспаренный электрон.

Линии *C* и *D* идентифицировать не удалось. Линия *D* связана с присутствием в образцах ионов Mg^{2+} (см. таблицу), возможно, замещающих в структуре атомы B. Линия *C*, присутствующая во всех образцах, возможно, связана с атомами углерода, замещающими атомы азота.

Список литературы

1. *Муханов В. А., Коваленко В. С.* Получение и исследование порошков кубического нитрида бора // Труды ВНИИСИМС. Т. XIV. Александров, 1997. С. 87—90.
2. *Шипило В. Б., Рудь А. Е., Дутов А. Г. и др.* Радиационные дефекты сфалеритного нитрида бора // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1637—1640.
3. *Хусидман М. Б., Нешпор В. С.* Об F–центрах в гексагональном нитриде бора, обогащенном изотопом B^{10} // Физика тверд. тела. 1968. Т. 10. Вып. 4. С. 1229—1231.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МИКРОСТРУКТУРЫ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Графит — модификация углерода — обладает анизотропной слоистой структурой: расстояние между атомами углерода в слое равно 1.421 Å, а между слоями 3.354 Å. Плоские слои атомов углерода в графите сдвинуты друг относительно друга (на 1.42 Å) так, что последовательность этих слоев можно записать как ABAB..., а гексагональная ячейка, содержащая 4 атома углерода, характеризуется параметрами a = 2.46 Å, c = 6.708 Å [11]. Монокристаллы природного графита размерами порядка нескольких миллиметров встречаются крайне редко.

Наиболее удобным для изучения физико–химических характеристик графита и соединений внедрения в графит являются квазимонокристаллы пиролитического графита (пирографита), получаемого разложением метана при пониженном давлении на нагретой до 2300—2800 K графитовой подложке с последующей термомеханической обработкой (одноосное сжатие вдоль оси c) полученного материала под высоким давлением при 3000—3300 K [11, 12]. Образующиеся в результате этого процесса квазимонокристаллы графита состоят из кристаллитов с размером порядка 10^5 Å в направлении оси a, 10^3—10^4 Å в направлении оси c и углом разупорядочения кристаллических блоков в направлении оси c менее 1 градуса [9, 11, 12], причем, оси a кристаллитов ориентированы хаотическим образом.

Размер кристаллитов у пироуглеродов, полученных при осаждении углерода на углеграфитовой подложке при 2300—2500 K, примерно в 3—5 раз меньше, а разупорядоченность осей *c* кристаллитов достигает 10—20°.

Как известно [11], между углеродными слоями графита способны внедряться различные вещества с образованием соединений внедрения в графит (СВГ) акцепторного типа (при внедрении галогенидов, галогенов, кислот) или донорного типа (при внедрении в графит щелочных, щелочно-земельных металлов и их сольватов, например, аммиакатов) различных ступеней. Ступень СВГ определяется как число слоев углерода между слоями внедренного вещества [13] (рис. 1). При этом расстояние между углеродными сетками, отделенными внедренным веществом, увеличивается в 2—3 раза.

Интересной особенностью СВГ являются как способность образовывать четко выраженные ступенные структуры (для СВГ с щелочными металлами известны структуры вплоть до 10-й ступени), так и способность под высоким давлением к уплотнению внедренного слоя с повышением номера ступени. Последнее может быть объяснено доменной моделью строения СВГ Дюма–Эролда [10] (рис. 2).

Однако непонятно, как получаются совершенные нерастресканные квазимонокристаллы СВГ 1-й и 2-й ступеней, почему не удается получить крупные квазимонокристаллы СВГ тетрахлорида теллура, хотя порошкообразное СВГ 2-й ступени при взаимодействии $TeCl_4$, в атмосфере хлора (при давлении 2.0 МПа) легко получается [4, 5].

Целью настоящей работы является попытка объяснить вышеперечисленные явления особенностью строения пиролитического графита.

Известно, что все искусственные графиты содержат остаточное количество водорода, в основном в виде групп C–H [3], причем состав таких графитовых соединений $C_{140}H$–$C_{200}H$. Принято считать, что водород находится на границах кристаллитов. Мы предполагаем, что часть водорода находится в виде групп C–H в каналах, перпендикулярных углеродным плоскостям. Размер отверстия составляет минимум 37 атомов углерода, удаленных из сетки. По периметру "дырки" атомы углерода образуют 15 связей C–H (рис. 3). Такое отверстие обеспечивает свободное прохождение молекул метана, выходящих (и входящих) в объем углеродного материала при пиролизе углеводородов. Отверстия размером более 37 атомов углерода, по-видимому, приобретают еще один периферический слой при пиролизе и зарастают до минимально возможного размера.

Один такой канал с диаметром свободной площади до 7 Å способен свободно пропускать простые молекулы галогенидов элементов и галогенов, атомы щелочных, щелочно-земельных металлов и их аммиакатов, с большим трудом способны проходить молекулы бензола, нафталина, нитрометана.

Количество таких каналов, исходя из соотношения C:H в графитах 140—200, составляет не более одного канала на $15 \times 200 = 3000$ атомов углерода. На самом деле, по-видимому, это число в 2—3 раза больше, так как часть атомов водорода размещается на периферии кристаллитов, то есть один канал приходится на 10^4 атомов углерода. Это примерно один канал на квадрат 110×110 Å поверхности графитовых сеток.

Благодаря наличию таких каналов возможно получение нерастресканных квазимонокристаллов соединений внедрения в графит (галогенидов элементов, щелочных металлов и т. д.) при условии, что внедрение происходит при температуре выше точки "плавления в слое" внедренного вещества [4, 5].

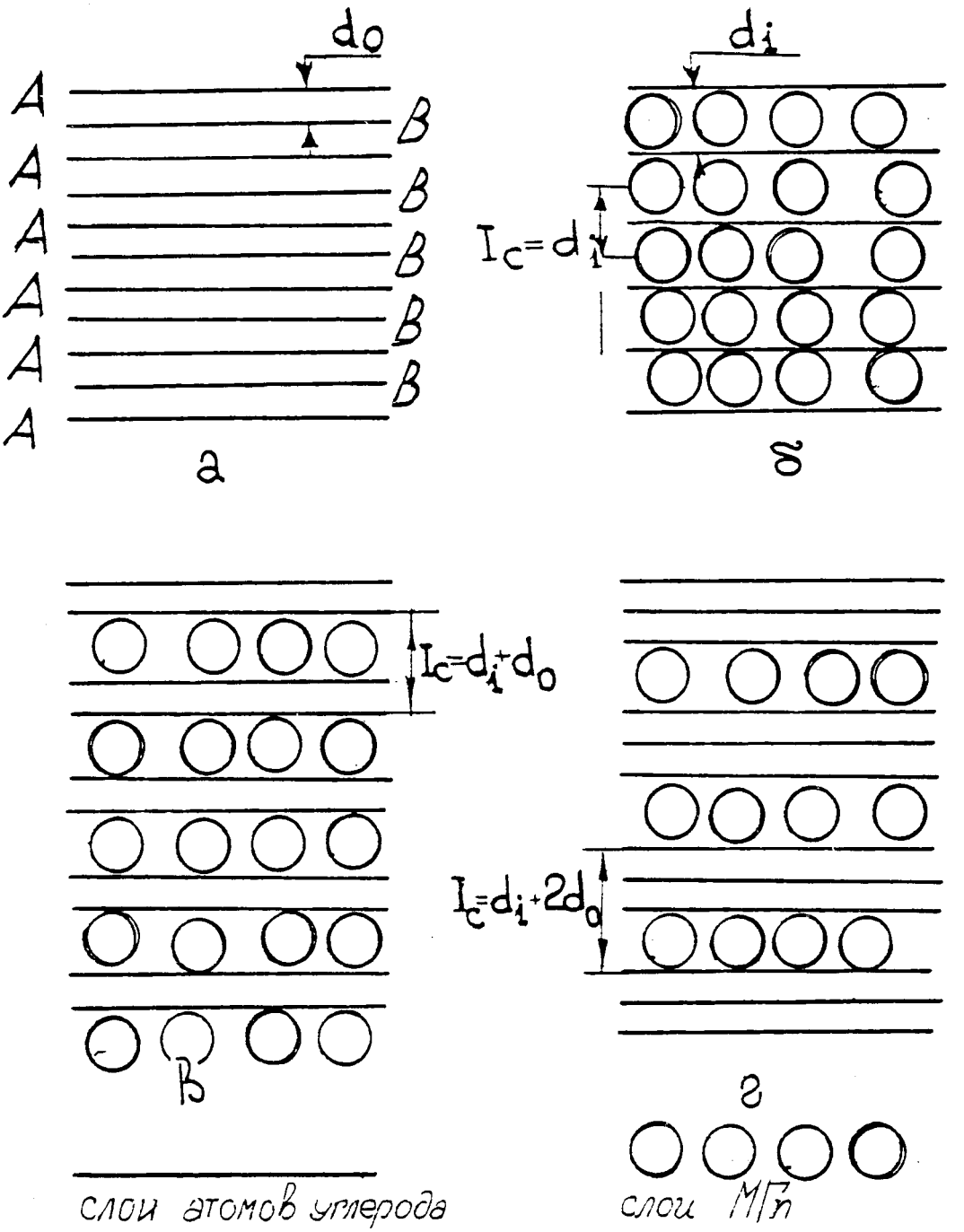


Рис. 1. Ступенная модель строения СВГ галогенидов элементов [13]:
а — графит; *б, в, г* — СВГГЭ 1, 2, 3-й ступеней.

Легко объяснить трудности внедрения в крупные куски квазимонокристалла графита тетрахлорида теллура, состоящего в парах из тетрамерных молекул Te_4Cl_{16} с эффективным диаметром 8.5—9.0 Å. Внедрение тетрахлорида теллура может происходить только с периферии кристаллита графита и сопровождается при этом ломкой квазимонокристаллов из-за возникающих механических напряжений. (В ходе процес-

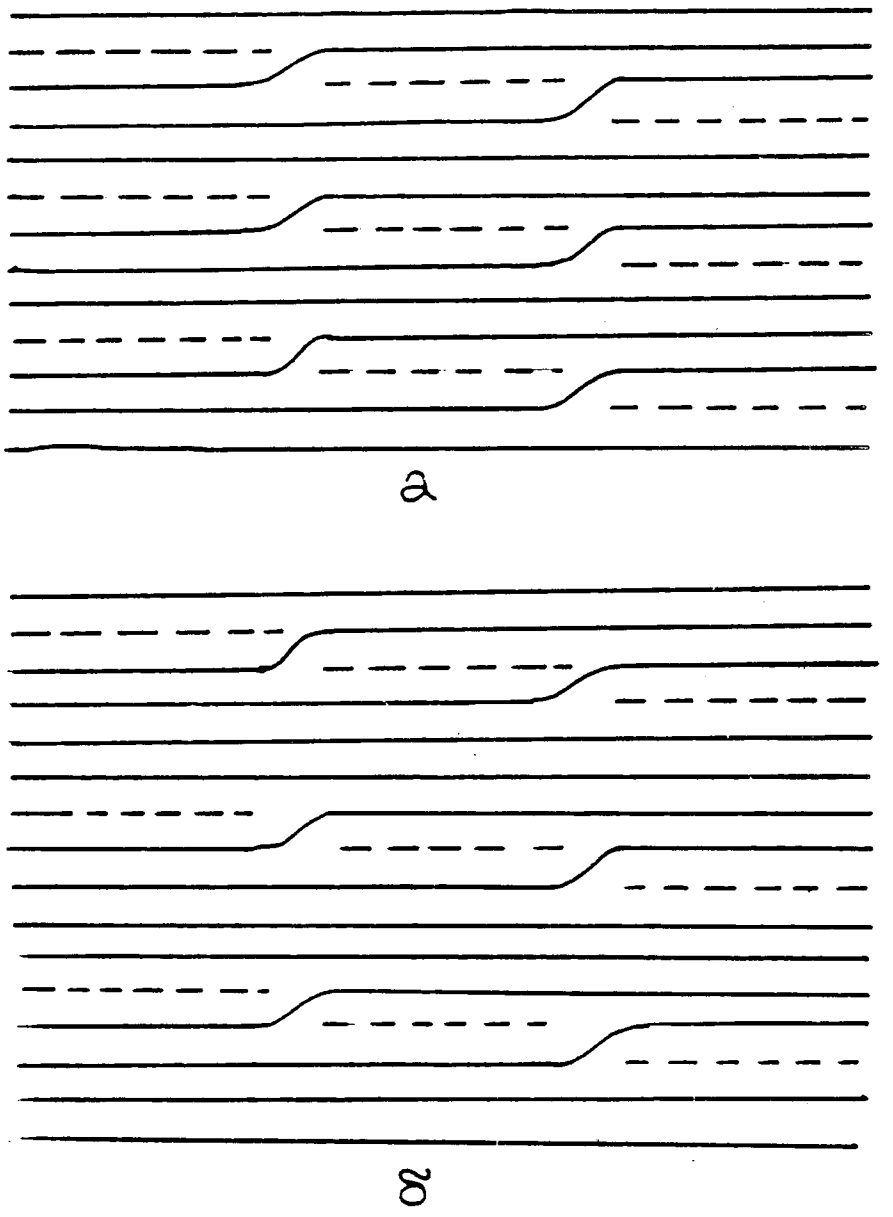


Рис. 2. Доменная модель строения СВГ [10]:
а — СВГ 3-й ступени; *б* — СВГ 4-й ступени.

са внедрения на границе графитовой полости в присутствии хлора происходит превращение Te_4Cl_{16} в комплексы $3TeCl_4 \cdot TeCl_5^-$, толщиной в одну молекулу $TeCl_4$ ~ 6.2 Å, которые и внедряются в графит, постоянно продвигаясь вглубь кристаллита, увеличивая межплоскостное расстояние от 3.354 Å до 9.52 Å. Это вызывает огромные механические напряжения и либо останавливает внедрение, либо приводит к разрушению квазимонокристаллов графита.) Внедрение через каналы в графитовых полостях молекул Te_4Cl_{16} не происходит.

Благодаря наличию каналов в графитовых плоскостях возможны переходы между взаимонекратными ступенями в ходе процесса внедрения и при обработке высоким давлением, например, переходы 5-й ступени в 4-ю ступень, а также легко объясняется образование высокоупорядоченных высоких ступеней с галогенидами алюминия [4] и щелочными металлами [11].

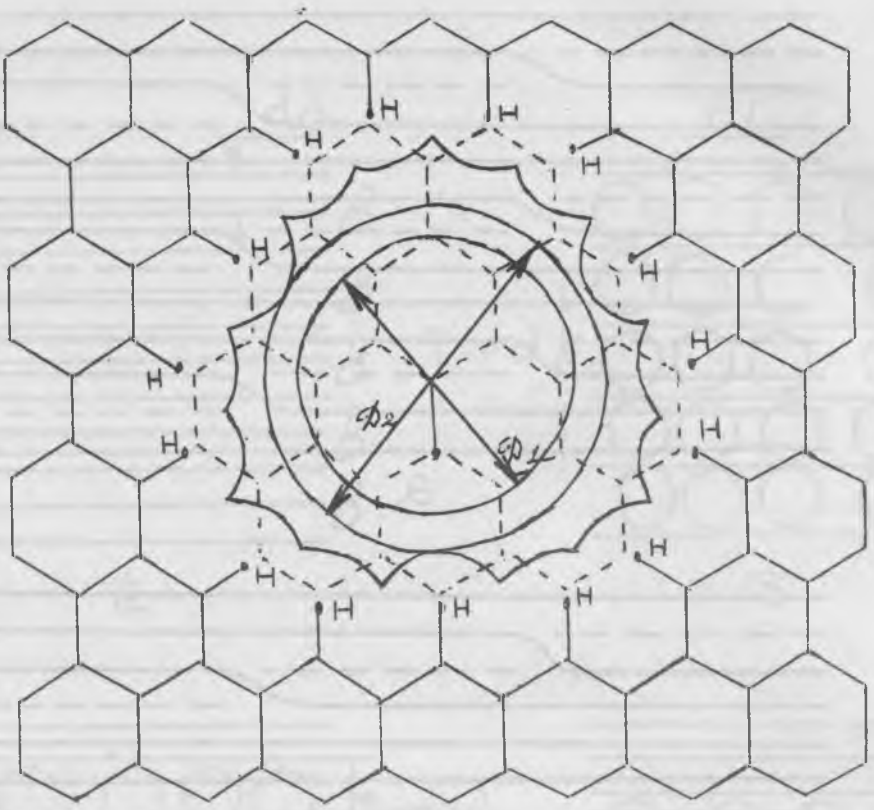


Рис. 3. Внутреннее строение поперечного графитовой сетке канала с диаметром свободной поверхности $D_2 = 7$ Å.
$D_1 = 4.5$ Å — ван–дер–ваальсов диаметр молекулы метана; $r_H = 1.2$ Å, $r_C = 1.7$ Å — ван–дер–ваальсовы радиусы водорода и углерода, соответственно.

Тогда легко объяснить образование углеродных сшивок внутри каналов между графитовыми слоями в пироуглеродах (температура осаждения 2000—2200°C). Сшивки представляют собой, по–видимому, группировки **–CH_2**–CH_2–CH_2–**CH_2**–, **–CH_2**–C=C–**CH_2**–, **–CH_2**–CH≡CH–**CH_2**–, причем атомы углерода крайних групп CH_2 (выделенных жирным шрифтом) лежат в плоскости графитовых сеток, а угол "сетка–CH_2–CH_x–" близок к 109.5°.

Наличие большого числа сшивок в пироуглеродах препятствует внедрению между графитовыми слоями многих веществ, хорошо внедряющихся в графит, но почти не внедряющихся в пироуглерод.

При высокотемпературном отжиге (~ 3000°C) большая часть сшивок улетучивается в виде CH_4. Наиболее благоприятно протекает внедрение в графит, полученный термообработкой СВГ галогенидов первой ступени при 700—800°C и последующей обработкой в вакууме при 1500—2000°C. Такой графит практически свободен от межплоскостных сшивок, свободны от сшивок и его каналы, поэтому внедрение в такой графит требует очень малых энергий активации.

Важным представляется вопрос о возможной величине изгиба графитовой сетки перед фронтом внедрения. Выигрыш энергии при ароматизации составляет ~ 4—6 ккал на г–атом углерода, а взаимодействие атомов углерода между сетками составляет ~ 2 ккал на г–атом [9], с одной стороны углеродной сетки ~ 1 ккал/г–атом, а значит

$\operatorname{tg}\alpha$ равен 0.167—0.250 (α — угол возможного изгиба сетки). Это означает, что в СВГ с хлоридом алюминия и толщиной заполненного слоя $d_i = 9.54$ Å длина изгиба $l_{изг}$ сетки перед фронтом внедрения не более (9.54—9.35) / 0.167 = 37.14 Å, а в СВГ лития с толщиной заполненного слоя 3.71 Å — $l_{изг}$ = (3.71—3.36) / 0.167 = 2.10 Å.

Известно, что при облучении графита быстрыми нейтронами в ядерном реакторе межплоскостное расстояние графита увеличивается на 8%, т. е. до 3.62 Å, однако внедрение в такой графит идет гораздо хуже чем в исходный [9]. Это означает, что между графитовыми плоскостями появилось большое число сшивок, причем сшивки, по-видимому, имеют более сложное строение. Например, при плотностях облучения 10^{21} нейтронов/см^2 ~ 30—50% атомов углерода могут входить в структуры с тетраэдрическим ближним порядком. Эти сшивки могут быть декорированы атомами водорода, кислорода, азота. Особенно легко такие массивные сшивки могут образовываться в местах каналов в графитовых плоскостях. Такой облученный графит может легко по сравнению с необлученным переходить в алмаз как просто при сжатии, так и при сжатии со сдвигом.

Аналогичное явление наблюдается и при облучении нейтронами пиронитрида бора: зародыши кубической фазы увеличивают межплоскостное расстояние до 3.65 Å (пик 002 уширяется в сторону меньших углов) [7], т. е. такой пиронитрид бора под давлением легко может перейти в кубическую фазу.

Пиронитрид бора получается путем осаждения на нагретой до 1500—1800°С подложке одной из реакционных смесей: $BF_3 + NH_3$, $BCl_3 + NH_3$ или $B_2H_6 + NH_3$, причем в основном используется первая смесь. В пиронитриде бора также, по-видимому, есть отверстия в плоскостях из атомов бора и азота, правда, эти отверстия могут быть декорированы молекулами BF_3 (около крайних атомов азота) и аммиака (около крайних атомов бора).

В образцах пиронитрида бора, полученных в неравновесных условиях [8], возможно, по нашему мнению, наличие значительного числа сшивок между боразотными плоскостями **(сетка)N–**BF_2**–**NH_2**–**BF_2**–**NH_2**–B(сетка)**. Эта сшивка смещает одну плоскость относительно другой на 3.5—3.6 Å, что при определенных условиях может благоприятствовать образованию ромбоэдрической фазы. В таких образцах возможно заметное содержание борфторида аммония NH_4BF_4, что способствует превращению ромбоэдрического пиронитрида бора под давлением в более плотные модификации с тетраэдрической координацией бора и азота: вюрцитную и кубическую [1]. В обычном промышленном пиронитриде бора, по-видимому, в каналах имеют место сшивки разных видов, что приводит к неупорядоченности боразотных сеток в направлении оси *a*, то есть турбостратной структуре.

Такой турбостратный пиронитрид бора обычно довольно хорошо упорядочен вдоль оси *c*, имеет межплоскостное расстояние 3.40—3.42 Å, а полуширина рефлекса 002 порядка 1° (Θ). Под действием аммиака при давлении 3.0 ГПа и температуре 1000°С в течение 15 минут полуширина рефлекса 002 уменьшается до 0.20—0.24° (Θ), а величина межплоскостного расстояния до 3.36—3.37 Å. Это может быть легко объяснено проникновением аммиака по каналам в боразотных плоскостях и уничтожением сшивок с помощью аммиака с переводом атомов фтора во фторид аммония. Последний частично удаляется из каналов, а частично остается в них, атомы бора и азота встраиваются в боразотные сетки, уменьшая диаметр каналов. После аммиачной обработки куски пиронитрида бора легко расслаиваются на очень тонкие пластинки, что подтверждает предложенный выше механизм реакции. Среднее межплоскостное рас-

стояние не достигает характерного для гексагонального нитрида бора значения 3.33 Å, по–видимому, из–за того, что осталась часть сшивок, смещающих соседние боразотные плоскости относительно оптимального их расположения. При этом проявляются *hkl* рефлексы, характерные для гексагональной структуры.

Следует отметить, что сжатие вдоль оси *c* до давления 4.2 ГПа и температуры 1200°C лишь уменьшает полуширину 002 рефлекса до 0.50—0.56° (Θ), а межплоскостное расстояние уменьшается незначительно — до 3.39—3.40 Å.

В чистом виде ромбоэдрический нитрид бора получается путем взаимодействия аморфного или α –ромбоэдрического бора с аммиаком при давлении 3.0—3.5 ГПа и температуре 1000—1100°C [6]. При длительных выдержках и при более высоких давлениях и температурах ромбоэдрическая модификация постепенно переходит в гексагональную, что указывает на ее метастабильность. В данном случае образованию ромбоэдрической модификации способствует, по–видимому, большое количество (до 0.1 вес. %) водорода.

Предварительные оценки показывают, что достаточно одной связи B–H или N–H, "торчащей" из боразотной плоскости, чтобы сделать выгодным ромбоэдрическое (ABC ABC) расположение плоских боразотных слоев. Кроме того, также возможны и сшивки в каналах, как описано выше, типа **(сетка)N–BH_2**–NH_2–BH_2–**NH_2–B(сетка)** (выделенные жирным шрифтом атомы бора и азота практически лежат в плоскости боразотных сеток).

При термообработке до температуры 1500—1600°C аммонийтермального ромбоэдрического нитрида бора наблюдается переход в гексагональную модификацию, что объясняется улетучиванием водорода и разрушением боразотоводородных сшивок.

Таким образом, предложенная гипотеза строения пиролитических графита и нитрида бора, допускающая существование поперечных плоскостям каналов, является плодотворной для объяснения накопившихся экспериментальных фактов из области интеркалирования графита и структурных изменений пироуглерода и пиронитрида бора при различных способах обработки. Это явление ждет своего прямого экспериментального подтверждения методами электронной спектроскопии, способной в принципе обнаружить каналы диаметром 7—10 Å.

Следует отметить, что вид каналов может быть и другим: по периметру канала чередование двойных C=C связей, π –электронная плотность которых лежит в плоскости графитовых сеток (ван–дер–ваальсов радиус углерода в этом случае равен 1.7 Å), и отдельных атомов водорода (связи C–H, рис. 4). Для пиронитрида бора вместо связей C–H расположены связи B–F или N–H (для ромбоэдрического BN, полученного взаимодействием бора с аммиаком под высоким давлением [6]).

Можно предположить (из рис. 3 и 4), что дырки в слоях атомов углерода могут быть расположены не строго друг над другом, а смещены на 1.42 Å, т. е. каналы могут быть не перпендикулярны углеродным плоскостям, а находиться либо под углом к нормали $\alpha = arctg\ 1.42 / 3.354 = 22.9°$, либо представлять собой "змейку". При этом далеко не все каналы, по–видимому, проходят через весь кристаллит графита (~ 10^3 Å).

Наличие даже небольшого числа сшивок (не более одной на 1000 атомов) в пироуглероде обусловливает его значительно более высокую твердость и жесткость.

Можно предположить, что создав искусственные прочные сшивки между углеродными (или боразотными) сетками, можно получить более твердый материал, чем алмаз (или кубический нитрид бора). Для этого необходимо "сшить" хотя бы 5—10%

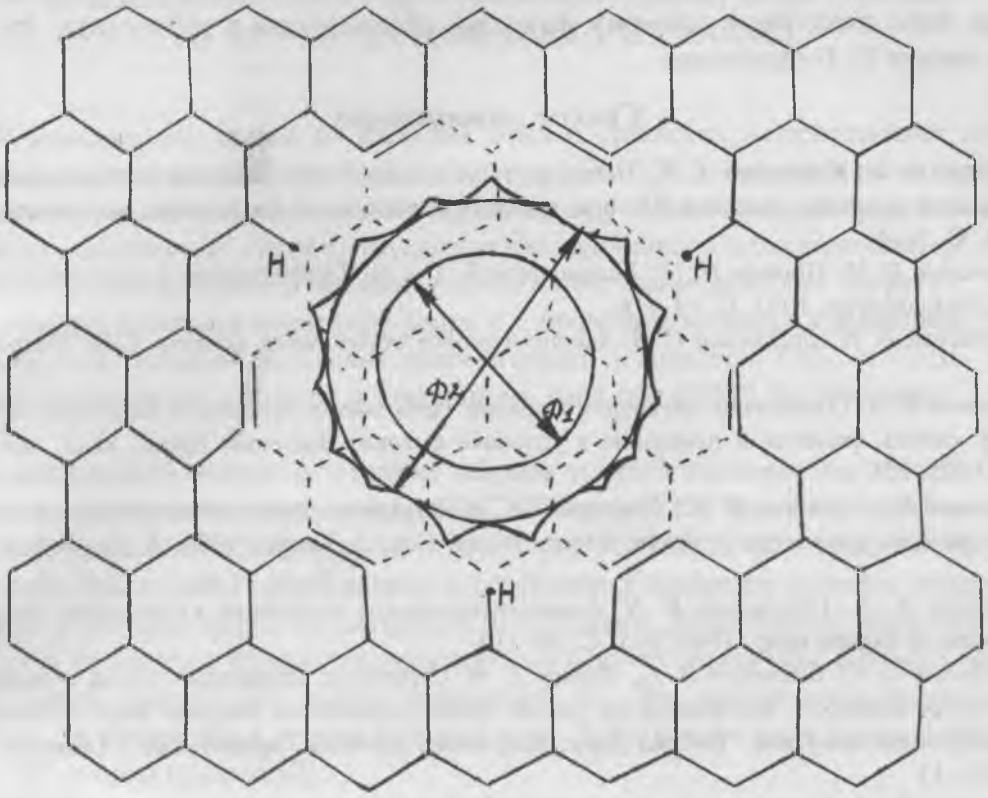


Рис. 4. Внутреннее строение поперечного графитовой сетке канала с диаметром свободной поверхности $D_2 = 7$ Å: канал по периметру декорирован двойными C=C связями.
$r_H = 1.2$ Å, $r_C = 1.7$ Å — ван-дер-ваальсовы радиусы водорода и углерода, соответственно.

атомов одной плоскости с атомами соседних плоскостей либо путем химического взаимодействия (введения атомов или молекул для сшивки), либо бомбардировкой нейтронами или тяжелыми ионами (углерод — ионом C^+, нитрид бора — ионами B^+ и N^+). Однако такие структуры, по-видимому, выше 1000°C будут легко переходить в графитоподобное состояние.

Аналогичным образом можно "сшить" прямые $[-C\equiv C-C\equiv C-]_n$ и $[=C=C=C=C=]_n$ цепи α – и β –карбина и получить сверхтвердый материал (структура α – и β –карбинов описана в [2]). Сшивание карбинов может быть проведено воздействием давления со сдвигом или химическим путем.

Выводы

1. В пирографите и пиронитриде бора возможно существование каналов, поперечных графитовым плоскостям и способных пропускать молекулы размером 7—7.5 Å.
2. В каналах находятся сшивки между плоскостями.
3. Увеличение числа прочных сшивок между плоскостями в пирографите и пиронитриде бора может позволить получить материалы, превосходящие по твердости алмаз и кубический нитрид бора.

4. Сверхтвердые материалы можно получить сшивкой полимерных молекул α–карбина и β –карбина.

5. Облученные нейтронами или тяжелыми ионами пирографит, пироуглерод, пиронитрид бора способны к прямому фазовому превращению в кубическую фазу при более низких *P, T*–параметрах.

Список литературы

1. *Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Петруша И. А., Свирид А. А.* Фазовые и структурные превращения ромбоэдрического BN при высоких давлениях // Сверхтверд. материалы. 1992. № 4. С. 3—6.
2. *Костиков В. И., Шипков Н. Н., Калашников Я. А. и др.* Графитизация и алмазообразование. М.: Металлургия, 1991. С. 14—16.
3. *Дигонский В. В., Дигонский С. В.* Закономерности образования алмазов. СПб: Недра, 1992. 223 с.
4. *Муханов В. А.* Соединения внедрения в графит галогенидов металлов и некоторых металлоидов: синтез, свойства и поведение в условиях высоких давлений. Дисс... канд. хим. наук. М., 1985. 258 с.
5. *Муханов В. А., Авдеев В. В., Семененко К. Н.* Внедрение галогенидов элементов в графит под высоким давлением // Вестн. Моск. ун–та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 1. С. 98—102.
6. *Муханов В. А., Соложенко В. Л.* Аммонийтермальное получение кубического нитрида // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 18—19.
7. *Перфилов С. А., Степанов В. А., Чернов В. М.* Структура, примесный состав и радиационная повреждаемость материалов на основе графитоподобного нитрида бора // Материалы конференции–выставки "Нитрид бора: получение, свойства, применение". Обнинск, 1993. С. 10—11.
8. *Шарупин Б. Н., Кравчин А. Е., Лопатин В. Н.* Пиролитический нитрид бора различных модификаций // Там же. С. 7.
9. *Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
10. *Daumas N., Herold A.* Surles relation entre la les composes d'insertion du graphite // Comp. rend. Acad. sci. 1969. T. 286. № 5. P.373—375.
11. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.* Intercalation Compounds of Graphite // Adv. in Physics. 1981. V. 30. № 2. P. 139—328.
12. *Moore A. U.* Highly Oriented Pyrolytic Graphite / Chemistry and Physics of Carbon.— New York–London: Marcel Dekker Publ., 1973. V. 11. P. 69—87.
13. *Rüdorff W., Shulze H.* Über die Einlangerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit // Z. anorg. allg. Chem. 1940. B245. № 1—2. P. 121—156.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

ВНЕДРЕНИЕ ХЛОРИДА УРАНИЛА, ХЛОРИДА ТОРИЯ И БРОМИДА КОБАЛЬТА В ГРАФИТ

Как известно [4], одним из наиболее важных факторов, определяющих возможность использования соединений внедрения в графит (СВГ) для создания материалов с высокой проводимостью, является их термическая устойчивость, которая может быть достигнута внедрением в графит труднолетучих галогенидов и оксигалогенидов.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия графита с хлоридами уранила и тория в атмосфере хлора и с бромидом кобальта в атмосфере брома. Эти вещества обладают высокими температурами плавления, $ThCl_4$ и $CoBr_2$ имеют высокие температуры кипения, а давление их пара при 600°С не превышает $1.3 \cdot 10^2$ Па.

На возможность внедрения в графит хлорида уранила указывал еще Крофт, однако ни состав, ни толщина заполненного слоя СВГ в работе [5] определены не были. В то же время, по данным Крофта, тетрахлорид тория не внедряется в графит в инертной атмосфере. Какие–либо другие данные о соединениях внедрения в графит тетрахлорида тория и хлорида уранила в литературе отсутствуют. Возможность внедрения труднолетучих бромидов в графит экспериментально не исследовалась. Штумпп рассматривает такой процесс как вполне возможный [6]. Эти предложения подтверждены данными по внедрению в графит бромида меди (II) в присутствии брома с образованием СВГ второй ступени [2].

В работе использовали пластинки высокоориентированного пиролитического графита УПВ–1Т с углом разориентации кристаллитов около 1°. Желтый хлорид урана получали хлорированием двуокиси урана при температуре 435°С; тетрахлорид тория — хлорированием смеси двуокиси тория марки "ч" с древесным углем при температуре 800°С с последующей возгонкой $ThCl_4$; безводный бромид кобальта — медленным обезвоживанием в вакууме с постепенным прогревом до 300°С дигидрата $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ марки "ч".

Синтез СВГ проводили в односекционных ампулах объемом 10—20 $см^3$ при температурах несколько ниже температур плавления внедряемых веществ. В ампулу вносили 100—150 мг пирографита и около 1 г UO_2Cl_2 или $ThCl_4$, заполняли ее хлором и отпаивали, затем ампулу помещали в печь с заранее выставленной температурой. В случае бромида кобальта в ампулу со 100—150 мг графита помещали 0.5—0.7 г бромида кобальта и такое количество брома, чтобы его давление в ампуле при температуре синтеза было около 1.0 МПа. Затем ампулу охлаждали жидким азотом, откачивали до 1.3 Па, отпаивали и помещали в печь. После выдержки при температуре синтеза в течение 48—200 часов ампулы вскрывали и определяли привес графита, который равен количеству внедренного галогенида и галогена, поскольку частиц галогенида в графите не наблюдалось. Полученные СВГ устойчивы к действию влаги воздуха и кратковременной промывке водой, что связано, по–видимому, с малой скоростью "вымывания" галогенида. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре "ДРОН–2" излучение Cu K_α. Химический анализ СВГ UO_2Cl_2, $ThCl_4$, $CoBr_2$ осуществляли сжиганием в токе влажного кислорода и прокаливанием образующихся при этом окислов в токе сухого кислорода. Содержание внедрявшегося галогенида рассчитывали по весу окислов соответственно U_3O_8, ThO_2 и CoO. Общее ко-

Таблица

Синтез соединений внедрения в графит UO_2Cl_2, $ThCl_4$ и $CoBr_2$

Внедряемое вещество	T синтеза, °C	Продолжительность синтеза, час	Состав СВГ	Ступень СВГ	Период идентичности в напр. оси *c*, Å	Толщина заполненного слоя, Å	
						эксперимент	расчет
UO_2Cl_2	520—525	124	$C_{19}UO_2Cl_2$	2	12.26 ± 0.03	8.90 ± 0.03	8.87
	535—545	48	$C_{28}UO_2Cl_2$	3	15.55 ± 0.03	8.85 ± 0.03	8.87
$ThCl_4$	650—700	120	$C_xThCl_{4\ 3\pm0.1}$ (привес 30%)	3—5 +графит	—	9.90 ± 0.1	9.93
$CoBr_2$	650—670	150—200	$C_{20}CoBr_{2\ 15\pm0.05}$	3	16.60 ± 0.03	9.89	10.1

личество галогена определяли по разнице привеса и содержания металла (в случае СВГ хлорида уранила предполагалось, что уран внедрен в виде группировки UO_2^{2+}).

Кроме того, в случае СВГ тетрахлорида тория и бромида кобальта количество избыточного галогена определяли нагреванием навески СВГ с расплавленным иодидом калия при температуре 1000°C в предварительно вакуумированной кварцевой ампуле. Выделившийся иод конденсировался в холодном конце ампулы и, после растворения в растворе иодида калия, оттитровывался тиосульфатом натрия. Оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

В таблице приведены условия синтеза, составы и периоды идентичности в направлении оси *c*, а также толщины заполненных слоев полученных СВГ.

При внедрении UO_2Cl_2 в графит происходит расщепление образца на тонкие пластинки. При взаимодействии СВГ — UO_2Cl_2 третьей ступени в атмосфере хлора при 160°C с хлоридом алюминия образуется смешанное СВГ первой ступени хлорида уранила и хлорида алюминия с периодом идентичности вдоль оси *c* 27.90 ± 0.10 Å:

$$C_{28}UO_2Cl_2 + 2AlCl_3 + 0.3Cl_2 \Rightarrow C_{28}UO_2Cl_2 \cdot 2AlCl_{3\ 3}\ .$$

К сожалению, из-за малой скорости внедрения $ThCl_4$ в графит не удалось получить индивидуальные СВГ — $ThCl_4$ без примеси графита. Следует отметить, что скорость внедрения в порошкообразный графит существенно выше, чем в крупные его пластины.

На основании данных о строении внедряющихся молекул $ThCl_4$ [1], UO_2Cl_2 [3] и строения слоистого бромида кобальта [7], в предположении ван-дер-ваальсового взаимодействия графита с внедренным веществом были рассчитаны теоретические толщины заполненных слоев в СВГ (см. таблицу). При этом ван-дер-ваальсовы радиусы атомов хлора, брома и кислорода принимали равными соответственно 1.80 Å, 1.95 Å и 1.40 Å, а "толщину" графитовой сетки считали равной 3.35 Å. При расчете предполагали, что молекулы внедренных веществ располагаются между графитовыми сетками так, чтобы толщина заполненного слоя была минимальна. Как видно из таблицы, рассчитанные величины удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально.

Полученные СВГ — UO_2Cl_2 вполне устойчивы при кратковременном нагревании до температуры 400°С, а СВГ $CoBr_2$ и $ThCl_4$ — до 500°С.

Таким образом, впервые получены новые соединения внедрения в графит с UO_2Cl_2, $ThCl_4$, $CoBr_2$, обладающие повышенной термической стойкостью.

Список литературы

1. *Краснов К. С., Филлипенко Н. В., Бобкова В. А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник.— Л.: Химия, 1979. С. 276.
2. *Муханов В. А., Авдеев В. В., Семененко К. Н.* Внедрение галогенидов элементов в графит под высоким давлением // Вестн. Моск. ун–та. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 1. С. 98—103.
3. *Debets P. S.* The Structures of Uranylchloride and its Hydrates // Acta Crystallografica. 1968. V. 24B. № 3. P. 400—402.
4. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.* Intercalation Compounds of Grafite // Adv. in Physics. 1981. V. 30. № 2. P. 181—329.
5. *Croft R. C.* New Molecular Compounds of Grafite // Austral. J. Chem. 1956. V. 9. № 2. P. 184—193.
6. *Stumpp E.* The Intercalation of Metal Chlorides and Bromides into Graphite // Mat. Sci. Eng. 1977. V. 31. № 1—3. P. 53—59.
7. *Wickoff R. W. G.* Crystal Structures. New York–London–Sydney, 1963. P. 268.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, Е. М. Чебыкин

ОБНАРУЖЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ В РЕАКТИВНОМ ОКСИДЕ ТАЛЛИЯ

Известно [2], что высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) керамики при температуре ниже T_c в слабых магнитных полях (ниже 100 Гс) поглощают СВЧ–излучение. По величине этого сигнала можно качественно оценивать объемную долю ВТСП–фазы в образце, пользуясь репером (образцом с известным содержанием ВТСП–фазы, определенным методом магнитного взвешивания). Нами был использован репер 123–керамики с содержанием ВТСП–фазы при 77 К 20 об. %.

В работе использован ЭПР–спектрометр "ER 200D SRC" фирмы "Bruker". Аналогичная методика применялась и в [2].

В образце реактивного оксида таллия Tl_2O_3 ОСЧ 8-2 ТУ 6-09-01-554-78 (Ленинградский завод "Красный химик", выпуск 1983 г.) было обнаружено при 77 К небольшое количество (0.01—0.1 об. %) ВТСП–фазы. После отжига образца при температуре выше 300°С ВТСП–фаза исчезла. После термообработки кислородом по методике [1] под давлением 3.0 ГПа при 150°С сигнал ВТСП–фазы (~ 0.1 об. %) появлялся вновь.

Это открывает перспективы получения под высоким давлением кислорода новых ВТСП–фаз, которые принципиально не могут быть получены при обычном давлении.

Список литературы

1. *Муханов В. А.* Разработка методики сжатия газов и жидкостей до сверхвысоких давлений // Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 35—37.
2. *Смирнов С. Н.* Особенности микроволнового поглощения сверхпроводящих соединений $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ в магнитном поле // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 5. С. 11—24.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕНОСА ВБЛИЗИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА МЕТОДОМ ОСЕВОГО ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Введение

Проблема выращивания из расплава крупногабаритных монокристаллов диэлектриков является весьма актуальной. Однако эффективность использования для этих целей традиционных методов остается под вопросом. Во–первых, это связано с большой длительностью оптимизации технологического режима при переходе от выращивания кристаллов небольших размеров (~ 30—50 мм в диаметре) к крупногабаритным (~ 100 мм и более). Изменение геометрического масштаба приводит к изменению характера сложного теплопереноса в системе р а с п л а в — к р и с т а л л, когда меняется соотношение между величинами переноса тепла различными механизмами: кондукцией, конвекцией и излучением. Связанное с этим изменение характера конвективного теплопереноса [8] приводит к изменению однородности растущего кристалла.

С другой стороны, существенно возрастает стоимость получения крупногабаритных монокристаллов. Так, получение качественных монокристаллов методом Чохральского [10] возможно, если используется тигель, диаметр которого превышает диаметр выращиваемого кристалла в 1.5—2 раза. Поэтому с увеличением диаметра кристалла резко увеличиваются затраты на материал для тигля и энергию для обеспечения техпроцесса.

В литературе и на практике неоднократно предпринимались попытки разработать методы выращивания кристаллов, позволяющие формировать фронт кристаллизации и обеспечивать на нем необходимые для роста условия. Еще в работе [9] авторы предлагали создавать расплавленную зону в изотермической части печи при помощи плавающего нагревателя, при этом форму фронта кристаллизации задавать мощностью или формой самого нагревателя. Карпов и др. [6, 7] пытались реализовать в зоне температурного градиента тонкие (1—3 см) слои расплава и стабилизировать вблизи фронта тепловые потоки. Применяемый ими дополнительный нагреватель над расплавом [6] или пассивный нагреватель непосредственно в расплаве [7] обеспечивали, по их мнению, оптимальный температурный градиент в течение всего цикла роста. В

ряде экспериментов для монокристаллов NaJ (Tl) диаметром 40—60 мм ими было получено однородное по высоте (± 2%) распределение активатора.

Дополнительный нагреватель, погруженный в расплав, применяется в последнее время А. Острогорским [17—19] для стабилизации характера конвекции вблизи фронта кристаллизации. Нагреватель используется как экран для создания около границы между расплавом и кристаллом замкнутой области расплава в виде тонкого (~ 1 см) слоя. Это позволяет формировать необходимый режим переноса примеси, варьируя геометрию слоя и граничные (тепловые) условия на нем.

Во ВНИИСИМС предложен и разрабатывается с 1989 г. новый метод выращивания монокристаллов, фактически обобщающий описанные выше схемы [6, 7, 9, 17]. Метод основан на создании осевого потока тепла вблизи фронта кристаллизации и назван ОТФ методом. В отличие от методов [6, 7, 9, 17] он был сразу сориентирован на контроль за положением фронта кристаллизации и поддержания заданных тепловых условий вблизи фазовой границы в течение всего цикла кристаллизации. Основные исходные посылки, технические решения, принцип компьютерного управления процессом роста изложены в [1]. Проведенные при выращивании некоторых кристаллов (NaCl, фторфлогопита, германоэвлитина) исследования показали возможность создания с помощью нового метода необходимых тепловых условий вблизи фронта кристаллизации по всему сечению и высоте растущего кристалла.

Перспективным представляется метод и с точки зрения снижения цены кристаллов, благодаря заметно меньшему потреблению энергии, дорогостоящих материалов (бестигельный вариант метода), повышению воспроизводимости и выхода годной продукции. Учитывая определяющую роль теплопереноса при выращивании монокристаллов, именно задача исследования и создания оптимальных тепловых условий вблизи фронта кристаллизации в методе ОТФ была поставлена во главу угла настоящей работы. Это необходимо для проектирования конструкции теплового узла, разработки режима кристаллизации и самой методики выращивания монокристаллов диэлектриков. При высоких температурах в этих материалах, полупрозрачных для теплового излучения, перенос энергии носит сложный, радиационно–кондуктивный характер.

Изучение теплопереноса при росте кристалла имеет и самостоятельное значение, так как позволяет исследовать связь между образованием дефектов и условиями кристаллизации, что может быть использовано для совершенствования научных основ технологии роста.

1. Исходные условия

Подход к выращиванию кристаллов как к теплофизической задаче означает исследование теплопереноса в системе кристалл—расплав и граничных тепловых условий, включая внешнюю задачу (расчет тепловой изоляции). Задача может считаться решенной, если обеспечивается реализация основных требований, предъявляемых технологами к процессу кристаллизации в течение всего ростового цикла: (а) заданный фронт кристаллизации, (б) заданный перегрев расплава, (в) заданный градиент температуры вблизи фронта и (г) заданная скорость кристаллизации.

Следует отметить, что в такой постановке задача традиционными методами не может быть решена. Не разработан на настоящий момент математический аппарат совместного конвективного и радиационно–кондуктивного теплопереноса для геометрий, соответствующих этим методам выращивания. Новый метод ОТФ как раз и раз-

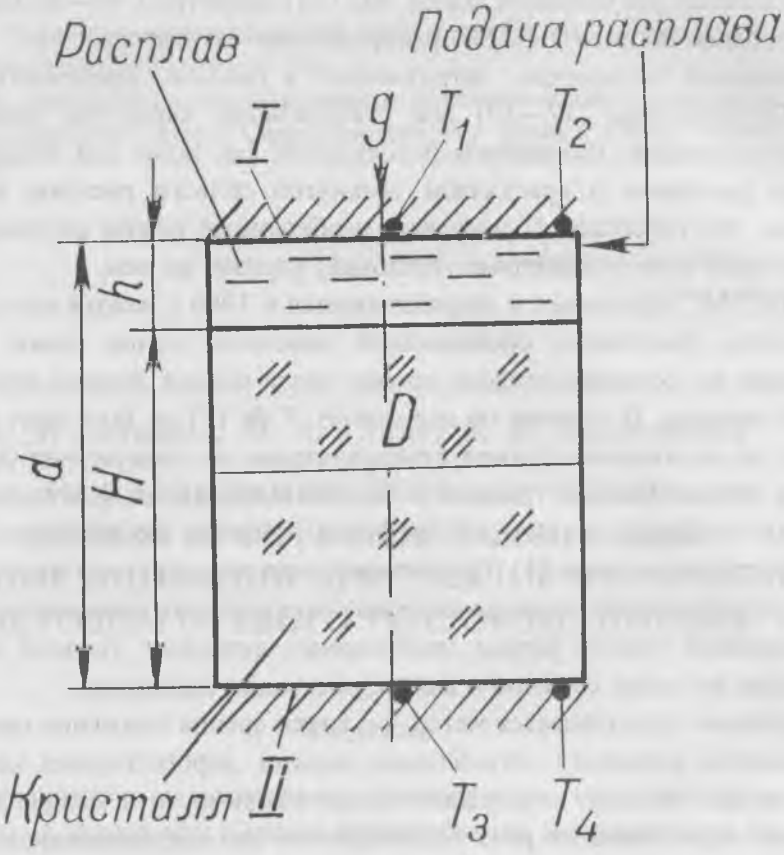


Рис. 1. Тепловая схема метода.

рабатывался как инструмент для точного исследования тепловых условий на фронте кристаллизации, определяющих рост кристалла.

В этом методе создается плоская форма фронта кристаллизации. Это обеспечивает, с одной стороны, идентичность условий роста на всем сечении кристалла, а с другой стороны, позволяет реализовать найденные оптимальные условия кристаллизации в методе ОТФ на кристаллах других (больших) диаметров. В предложенном методе, тепловая схема которого представлена на рис. 1, плоская форма границы расплав — кристалл достигается плоской формой дна основного нагревателя (при этом горячая поверхность *I* горизонтальна) и созданием тонкого слоя расплава:

$$h = (0.1 - 0.15)\, D\,, \tag{1}$$

где h — высота слоя расплава над растущим кристаллом диаметром D; изотермическим распределением температуры по горячей поверхности (T_1 и T_2 — температуры в центре и на краю):

$$T_1 = T_2 = T_{гор}\,. \tag{2}$$

Естественная конвекция в слое, ограниченном плоскими стенками, характеризуется числом Релея:

$$Ra = \frac{g\,\beta\,(T_{гор} - T_{пл})\,h^3}{\alpha\nu}\,, \tag{3}$$

где g — ускорение силы тяжести, β — объемный коэффициент расширения, α — температуропроводность, ν — кинематическая вязкость расплава, $T_{пл}$ — температура межфазной границы. Для случая горизонтально расположенных стенок условием устойчивости гидродинамического равновесия является нагрев сверху. При отклонении от горизонтального положения возникает составляющая g вдоль слоя, равновесие теряется и возникает конвекция. Для достаточно малых значений h, когда величина Ra не более 10^3 [5], влияние конвекции на характер теплообмена несущественно. Условие (1) $K = h / D \leq 0.1 — 0.15$ в таком случае означает совпадение решения тепловой задачи для диска по его оси с решением для бесконечного плоского слоя. Так, при $K = 0.15$ погрешность такого приближения $\delta\theta$ составляет 0.1%, где θ — безразмерная температура [14], а при $K = 0.25$ — $\delta\theta = 1.3\%$.

Реально небольшой градиент температуры вдоль поверхности I существует, поскольку существует погрешность измерения температуры, и конвекция имеет место. Для ее характеристики в ограниченном диаметром D слое жидкости Мюллер [8] вводит видоизмененный параметр — число Релея вдоль радиуса:

$$Ra_{rad} = \frac{g\,\beta\,[2(T_2 - T_1)\ / D\ ]\,h^4}{\alpha\nu}\ , \tag{4}$$

которое в рассматриваемых методах существенно меньше Ra_{axial} (см. фомулу (3)). Таким образом, конвекция в методе на теплоперенос практически не влияет. Однако изучение ее роли в формировании механизма переноса примесей должно являться предметом самостоятельного исследования.

Постоянный перегрев расплава $\Delta T_{пер} = T_{гор} - T_{пл}$ обеспечивается условием:

$$T_{гор} = const\ . \tag{5}$$

Постоянство тепловых условий кристаллизации, соответствующее постоянному градиенту температуры вблизи фронта кристаллизации: $\mathrm{grad}\, T = T / h = const$ — обеспечивается с учетом $T_{пл} = const$ постоянством толщины расплава:

$$h = const\ . \tag{6}$$

Последнее условие при постоянной скорости вытягивания кристалла $V_{выт} = const$ обеспечивает постоянную скорость кристаллизации $V_{кр} = V_{выт}$.

Таким образом, для выполнения требуемых условий кристаллизации в предложенной схеме требуется поддерживать величину h постоянной, для чего необходимо такое изменение температуры T_3 , T_4 холодной границы II во времени:

$$T_3 > T_4 = T_{хол} = f(t)\ , \tag{7}$$

чтобы выполнялось уравнение:

$$\lambda_p\ \frac{T_{гор} - T_{пл}}{h} + \rho J\ V_{кр} + q^{p}_{rad} = \lambda_{кр}\ \frac{T_{пл} - T_{хол}}{d - h} + q^{кр}_{rad}\ , \tag{8}$$

описывающее равенство усредненных тепловых потоков, проходящих через слой расплава и кристалла: λ_p и $\lambda_{кр}$ — теплопроводности расплава и кристалла, ρ — плотность, J — удельная теплота кристаллизации, $d = d_0 + V_{выт}\, t$ — расстояние между поверхностями I и II, q_{rad} — усредненный поток тепла излучением, зависящий от оптических свойств кристалла, расплава и материала границ.

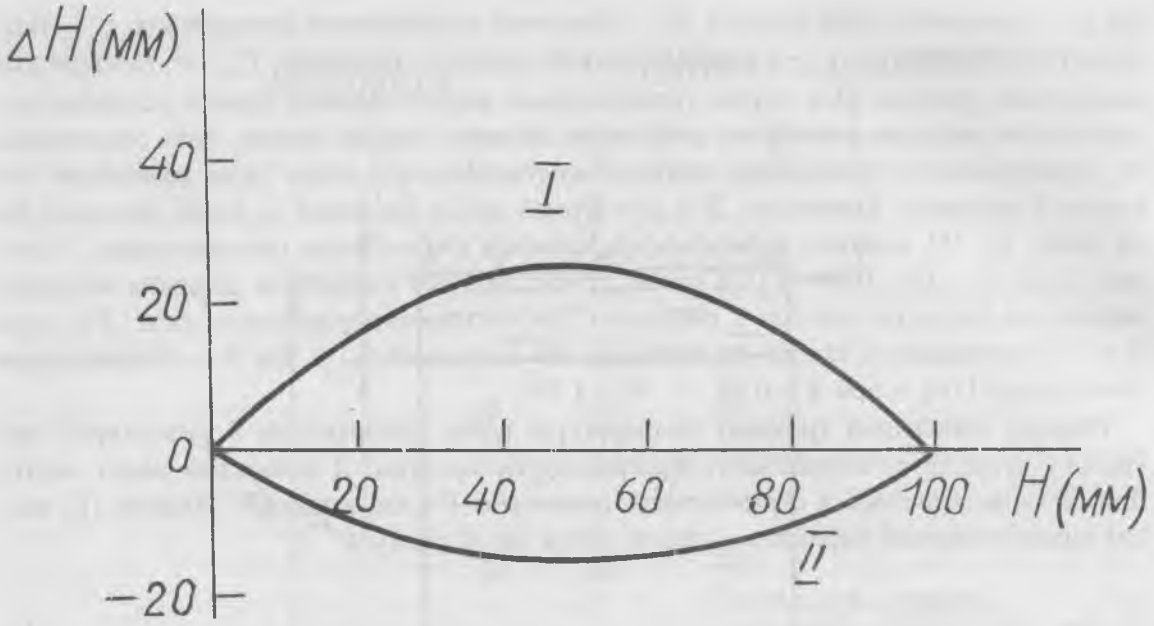


Рис. 2. Отклонение высоты растущего кристалла в градиентной печи (grad t = 10°C/см) от ожидаемой без учета отличия коэффициентов теплопроводности расплава и кристалла: *I* — Ge ($\lambda_p = 40$; $\lambda_{кр} = 20$); *II* — NaCl ($\lambda_p = 0.4$; $\lambda_{кр} = 1.2$).

Как было показано в [15], из выражения (8) следует, что даже для непрозрачных материалов ($q_{rad} = 0$) скорость кристаллизации $V_{кр}$ будет отличаться от скорости вытягивания $V_{выт}$ для отношения $\frac{\lambda_p}{\lambda_{кр}} \neq 1$, если функция $f(t)$ не является решением уравнения (8). Сказанное иллюстрирует рис. 2, на котором для методов кристаллизации в постоянном градиенте печи показана допускаемая ошибка ΔH в величине наросшего кристалла $H = d - h$ из–за неучета отличия теплопроводности расплава и кристалла по мере роста:

$$\Delta H = \frac{\lambda_p - \lambda_{кр}}{\lambda_{кр}} \left(1 - \frac{H}{d}\right) H \,. \qquad (9)$$

2. Модели теплопереноса и характер режима кристаллизации

Одним из условий, обеспечивающих в методе ОТФ рост кристаллов с постоянной скоростью, является требование постоянства толщины слоя расплава $h = const$. Как уже отмечалось, это достигается (при постоянной скорости вытягивания кристалла) изменением с помощью компьютерного управления температуры холодной границы, которая рассчитывается в реальном масштабе времени по тепловой модели, описываемой соотношением (8). Если исключить из рассмотрения излучение и пренебречь теплотой кристаллизации, то уравнение (8) легко решается, и для температуры на холодной границе получается линейно убывающая зависимость от высоты растущего кристалла:

$$T_{хол} = T_{пл} - \frac{\lambda_p}{\lambda_{кр}} (T_{гор} - T_{пл}) \frac{H}{h} \,. \qquad (10)$$

Однако простое соотношение (10) в реальных условиях не всегда применимо. Это зависит от оптических свойств того или иного выращиваемого кристалла. Ниже рассмотрены характерные случаи, связанные с особенностями радиационного переноса энергии в расплаве и кристалле.

2.1. Кристалл и расплав практически прозрачны для теплового излучения (хлорид натрия и другие щелочно-галоидные соединения). Это означает, что радиационные потоки в расплаве и кристалле одинаковы и не взаимодействуют с кондуктивным потоком, модель теплопереноса (8) упрощается и описывается уравнением:

$$\lambda_p \frac{T_{гор} - T_{пл}}{h} + \rho J V = \lambda_{кр} \frac{T_{пл} - T_{хол}}{H}, \qquad (11)$$

которое легко решается относительно $T_{хол}$. Следует отметить, что распределение температуры в оптически прозрачном и непрозрачном материале практически совпадает. Поэтому градиент температуры на фронте кристаллизации будет неизменным при соблюдении условий $T_{гор} = const$ и $h = const$. Радиационный же поток в первом приближении пропорционален величине $(T_{гор} - T_{хол}) \left[\frac{T_{гор} + T_{хол}}{2}\right]^3$. По мере роста кристалла и, соответственно, снижения температуры $T_{хол}$, радиационный поток будет расти по закону T^3. Следовательно, в процессе роста по мере увеличения H через систему кристалл—расплав будет проходить увеличивающийся полный тепловой поток. Это означает, что нужно обеспечить как увеличение подаваемой мощности, так и увеличение теплоотвода с холодной части кристалла.

2.2. Кристалл прозрачен, а расплав практически непрозрачен для теплового излучения (германат висмута — BGO). Теплоперенос в расплаве описывается законом Фурье: $q = \lambda_{эф} \frac{T_{гор} - T_{пл}}{h}$, где $\lambda_{эф} = \lambda_к + \lambda_{рад} = const$, а радиационный поток в кристалле — как $\sigma n^2 (T_{пл}^4 - T_{хол}^4) \Phi(\varepsilon, \tau)$, где сомножитель $\Phi(\varepsilon, \tau)$ рассчитывается либо в приближении оптически тонкого слоя, либо табулируется функцией Польца [11] для различных значений оптической толщины $\tau = kH$, k — коэффициент поглощения кристалла, ε — излучательная способность границ. Теплотой кристаллизации при малых скоростях роста BGO и высоких градиентах температуры можно пренебречь. Окончательно уравнение, описывающее эту модель, принимает вид:

$$\lambda_{рас} \frac{T_{гор} - T_{пл}}{h} = \lambda_{кр} \frac{T_{пл} - T_{хол}}{H} + \sigma n^2 (T_{пл}^4 - T_{кр}^4) \Phi(\varepsilon, \tau), \qquad (12)$$

причем, в кристалле лучистый поток превышает кондуктивный, а при больших толщинах ($H >$ 30 мм) существенно преобладает.

Поскольку в нашей модели $h = const$, $T_{гор} = const$, то и весь левый член в уравнении (12) постоянен. Отсюда следует весьма неожиданный вывод. По мере роста BGO температура холодной границы должна меняться незначительно, а при $H > 30$ мм — даже несколько возрастать. Сказанное иллюстрируется рис. 3.

2.3. Кристалл слабо прозрачен, расплав частично прозрачен (фторфлогопит при изучении дефектообразования). При исследовании влияния тепловых условий на образование дефектов в процессе роста на затравку искусственной слюды (фторфлогопита) возникает необходимость исследования характера теплопереноса, т. е. за-

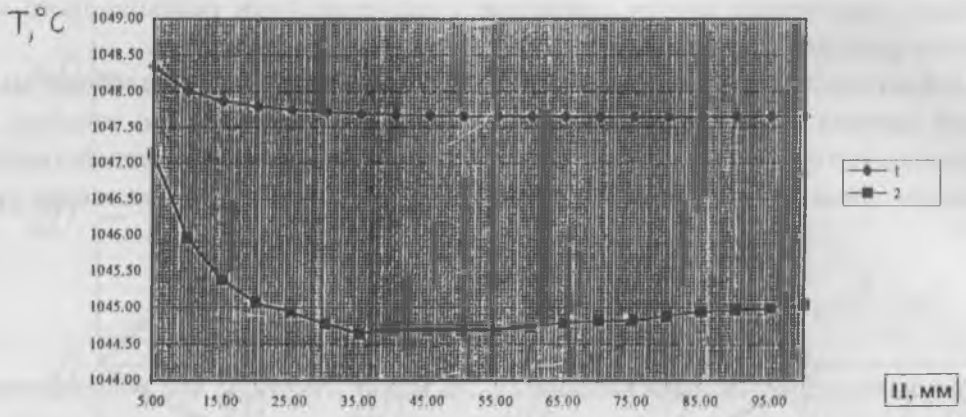


Рис. 3. Изменение температуры холодной границы по мере роста кристалла BGO, обеспечивающее условие $h = const$; 1 — приближение оптически тонкого слоя, 2 — расчеты по Польцу.

дача определения типа тепловой модели, с помощью которой описывается теплоперенос в системе расплав—кристалл. Эта задача возникает из–за того, что неизвестны оптические свойства дефектных монокристаллов. Для того, чтобы решить эту задачу, необходимо использование расчетно–экспериментального метода исследования, основанного на сопоставлении параметрических расчетов радиационно–кондуктивного теплопереноса (РКТ) по вариации величины коэффициента поглощения с результатами экспериментального определения положения фронта кристаллизации в процессе роста.

Расчеты были выполнены совместно с В. И. Дешко на базе программы, разработанной Киевским политехническим институтом [4]. Исследования показали, что тепловая модель при экспериментальном исследовании влияния теплопереноса на характер образуемых дефектов отличается от тепловой модели для бездефектного кристалла слюды. Для этой модели применимо уравнение (11), в котором вместо истинных значений теплопроводности используются эффективные значения. Режим кристаллизации характеризуется линейным изменением температуры холодной границы.

2.4. Расплав и кристалл полупрозрачны (выращивание бездефектной слюды). В этом случае тепловая модель, с помощью которой определяется положение фронта кристаллизации и градиенты температур на фронте, не может быть описана простыми соотношениями. Требуется решать задачу РКТ [12] с использованием численных методов решения уравнений сохранения энергии и переноса излучения в общем виде:

$$\lambda_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} - \frac{\partial E_i}{\partial x} = 0 \qquad \begin{cases} i = 1, & 0 < x < H \\ i = 2, & H < x < d \end{cases} \tag{13}$$

где x — координата, индекс $i = 1, 2$ относится, соответственно, к кристаллу и расплаву, а результирующий радиационный поток E определяется из выражения:

$$E(x) = 2\pi \int \int [I_\nu^+(x, \mu) - I_\nu^-(x, \mu)]\, \mu\, \partial\mu\, \partial\nu \,. \tag{14}$$

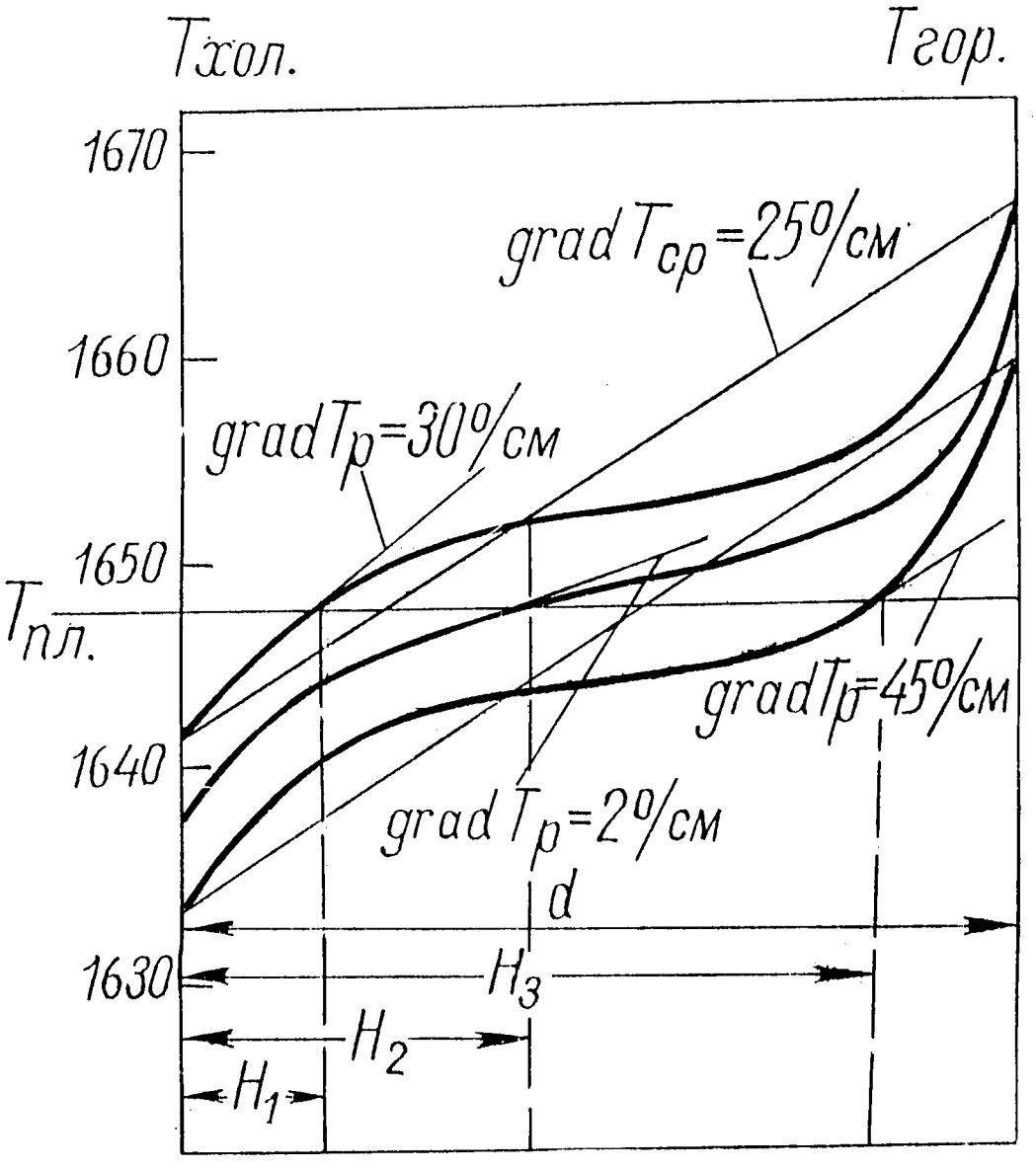


Рис. 4. Распределение температуры в системе кристалл—расплав для фторфлогопита в зависимости от температуры на границах $T_{гор}$ и $T_{хол}$.

Здесь μ — косинус угла φ между направлением координатной оси и излучения, ν — частота электромагнитного излучения; $I_\nu^+(x, \mu)$, $I_\nu^-(x, \mu)$ — интенсивности излучения в положительном и отрицательном направлении, соответственно.

Профиль температуры в слое расплав—кристалл высотой d имеет сложный существенно нелинейный характер. На рис. 4 приведена зависимость распределения температур в системе расплав—кристалл от температуры на границах $T_{гор}$ и $T_{хол}$. Расчеты проводились для бездефектного кристалла, значения $k_{кр}$ и $k_р$ полагались равными величине 0.5 $см^{-1}$. Видно, что градиент температуры на фронте кристаллизации в расплаве и кристалле существенно зависит от положения фронта кристаллизации относительно границ. Он может быть как выше градиента в печи — среднего градиента температуры, определяемого из выражения:

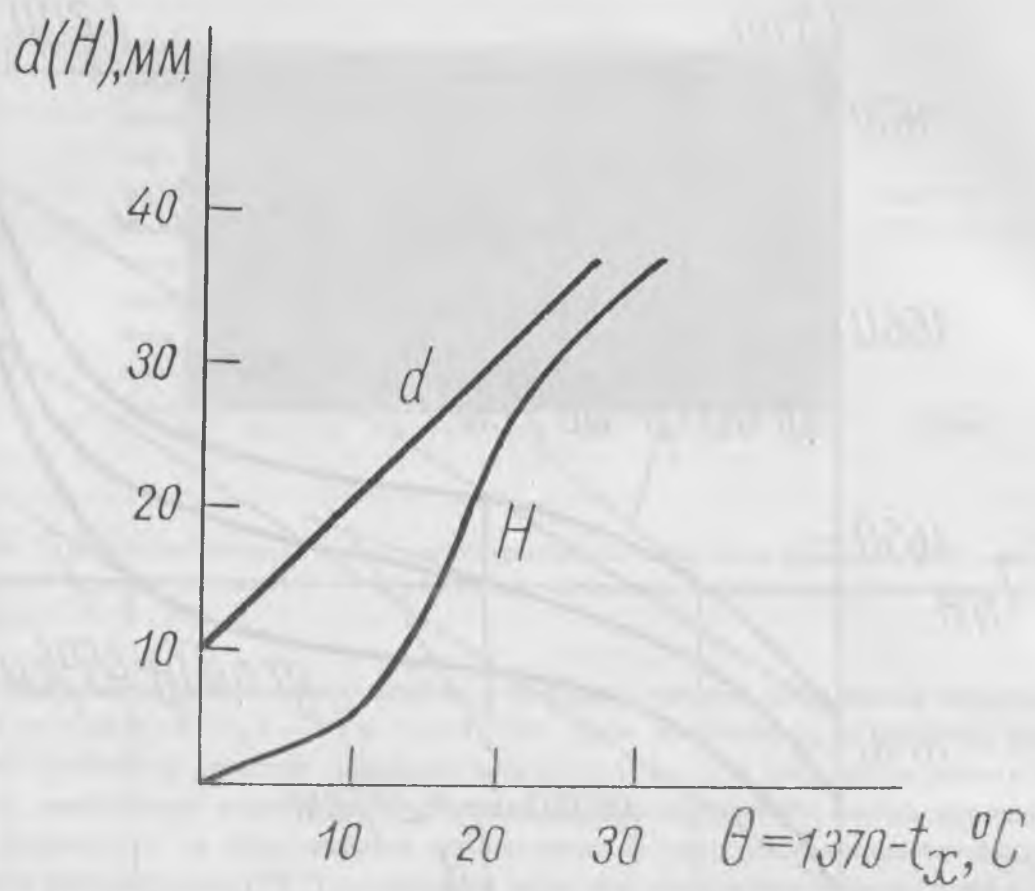


Рис. 5. Зависимость положения фронта кристаллизации H при линейном изменении величины d и температуры на холодной границе $\Theta = 1370 - T_{хол}$ для фторфлогопита.

$$grad\ T_{ср} = \frac{T_{гор} - T_{хол}}{d}\ , \qquad (15)$$

так и существенно ниже этого градиента.

Это приводит к тому, что при использовании традиционного способа охлаждения холодной части кристалла по линейному закону: $T_{хол} = T^{0}_{хол} - V_{кр} \cdot grad\ T_{ср} \cdot t$ скорость роста и градиент температур будут существенно меняться. На рис. 5 показана зависимость положения фронта кристаллизации при линейном изменении величины d и величины $T_{хол}$. Видно, что сначала фронт кристаллизации отстает, а затем быстро догоняет основной нагреватель.

В табл. 1 представлен рассчитанный по описанной в данном разделе модели график изменения $T_{хол}$ в зависимости от величины d, приводящей к постоянству толщины слоя расплава, а значит, к постоянству скорости роста и градиенту в расплаве.

Выявленные закономерности теплопереноса с использованием одномерной модели качественно отражают процессы, происходящие и при выращивании кристаллов другими методами, для которых необходимо решать двумерную задачу. Это объясняется тем, что и в них основной перенос тепла в системе р а с п л а в — к р и с т а л л происходит в осевом направлении.

Таблица 1

Изменение температуры холодной границы,
обеспечивающее постоянный слой расплава при росте фторфлогопита

d, мм	10	20	30	35	40
$T_{хол}$, °C	1360.5	1353.5	1350.5	1349.0	1347.5

Таблица 2

Значения теплопроводности λ и коэффициента поглощения k
вблизи температуры плавления

Материал	Расплав		Кристалл	
	λ , Вт/м · К	k, $см^{-1}$	λ , Вт/м · К	k, $см^{-1}$
NaCl	0.39	0.01	1.18	0
KCl	0.36	0.2	1.4	0
$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$	0.4	1	0.8	1

Таблица 3

Сравнение рассчитанных $H^{рас}$ и экспериментальных $H^{экс}$ данных
о положении фронта кристаллизации

Материал и условия кристаллизации	$T_{хол}$, °C	$T_{гор}$, °C	d , мм	$H^{экс}$, мм	$H^{рас1}$, мм	$H^{рас2}$, мм
NaCl V = 2 мм/час	793	844	7.0	2.8	2.5	2.5
	788	840	7.0	3.7	3.49	3.51
	772	825	7.0	5.7	5.45	5.50
KCl V = 4 мм/час	715	786	10.0	6.0	8.41	8.42
	704	786	20.0	14.0	16.74	17.42
	692	786	39.2	33.5	32.83	34.98
	678	786	50.8	46.3	45.73	46.23

Таблица 4

Сравнение рассчитанных $H^{рас}$ и экспериментально полученных $H^{экс}$ значений
положения фазовой границы при росте фторфлогопита

Метод	$T_{хол}$, °C	$T_{гор}$, °C	d, мм	$H^{экс}$, мм	$H^{рас1}$, мм
Модельный	1365.5	1393	9.6	5.2	5.86
	1363.5	1389	9.6	6.2	6.89
	1360	1386.5	9.6	7.2	7.82
ОТФ	1360	1402	7.3	4.5	4.41
	1355	1402	17	9.8	10.40
	1350	1400	28	18.8	17.63
	1308	1403	46	37.7	36.63

3. Сопоставление расчетов с данными эксперимента

Основная цель разрабатываемого метода ОТФ — это выращивание кристаллов в строго определяемых условиях. Это означает, что поддерживая определенным образом тепловые условия на границах системы расплав—кристалл, можно обеспечить необходимые условия для роста на фронте кристаллизации. Предложена тепловая модель, позволяющая связать параметры роста с граничными условиями. Проверку модели и тестирование технических средств проводили при выращивании монокристаллов NaCl и KCl. Эти материалы допускают использование для расчетов простой модели. Схема кристаллизации методом ОТФ представлена на рис. 6. В настоящем разделе анализируется адекватность выбранных моделей сопоставлением расчетов с данными эксперимента.

С этой целью при выращивании монокристаллов NaCl и KCl (а также фторфлогопита) ставились метки в определенные моменты времени путем резкого увеличения скорости роста. Эти метки в выросшем кристалле наблюдались визуально. Положения меток в выросших кристаллах сопоставлялись с результатами расчетов положения фазовой границы для этих же моментов времени по экспериментальным данным для температуры граничных поверхностей. Использованные в расчетах данные по коэффициенту теплопроводности этих материалов [2, 16] приведены в табл. 2.

Уравнение (11) второго порядка относительно толщины выросшего кристалла $H^{экс}$ имеет стандартное решение (не приводится из–за его громоздкости). Если теплотой кристаллизации можно пренебречь, то положение фронта кристаллизации описывается соотношением:

$$H^{рас2} = \frac{d}{1 + \dfrac{\lambda_{рас}(T_{гор} - T_{пл})}{\lambda_{кр}(T_{пл} - T_{хол})}}. \qquad (16)$$

Данные сравнения экспериментальных значений высоты выросшего кристалла $H^{экс}$ со значениями, полученными расчетом — $H^{рас}$, представлены в табл. 3.

Полученные результаты говорят о достаточно высокой точности определения положения фронта кристаллизации при использовании методов ОТФ. Соответственно, с этой же точностью метод ОТФ позволяет задавать скорость кристаллизации в процессе выращивания. Причем, для малых скоростей роста — 2 мм/час (NaCl), теплотой кристаллизации можно пренебречь. Рис. 7, диаграмма которого построена по данным для NaCl, иллюстрирует влияние на точность рассчитанных данных о положении фазовой границы точности теплофизических данных. В данном эксперименте кристалл NaCl выращивали модельным методом, когда кристаллизация идет в тонком слое ($d = 7$ мм) в постоянном градиенте температуры (см. рис. 6, *а*). Как уже отмечалось выше, скорость роста при этом не является постоянной, а меняется со временем по параболе, что хорошо видно для обеих областей роста ($V_{выт} = 0.3$ мм/час и 3 мм/час) на диаграмме.

В табл. 4 представлены результаты сопоставления расчетных экспериментальных данных для $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$.

Несмотря на чрезвычайно важную роль РКТ в этом материале, экспериментальные данные неожиданно хорошо описываются уравнением (11) и существенно отличаются от результатов, полученных с учетом РКТ [3]. Этот результат объясняется большим

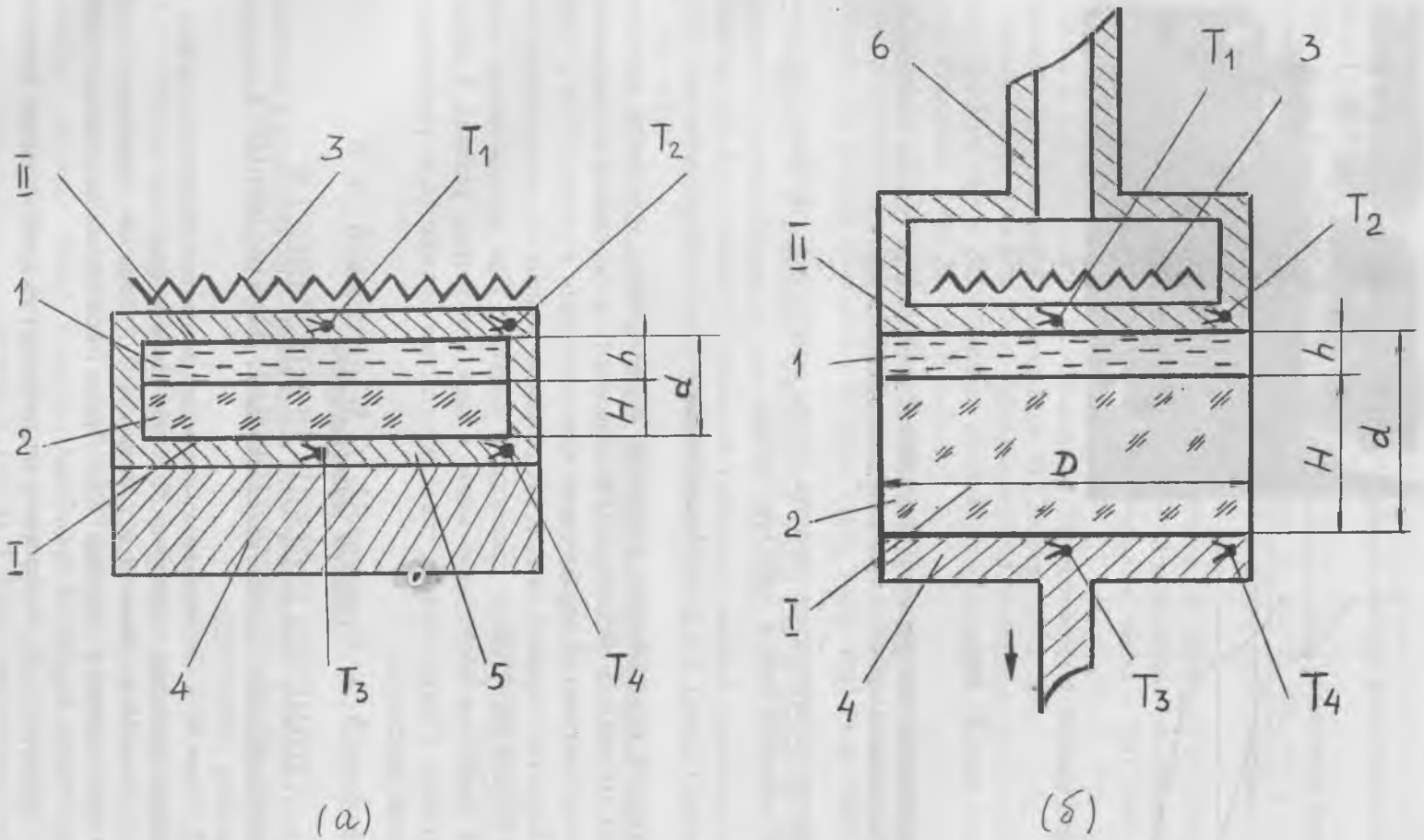


Рис. 6. Схема метода кристаллизации ОТФ: *а* — модельный метод; *б* — бестигельный метод.

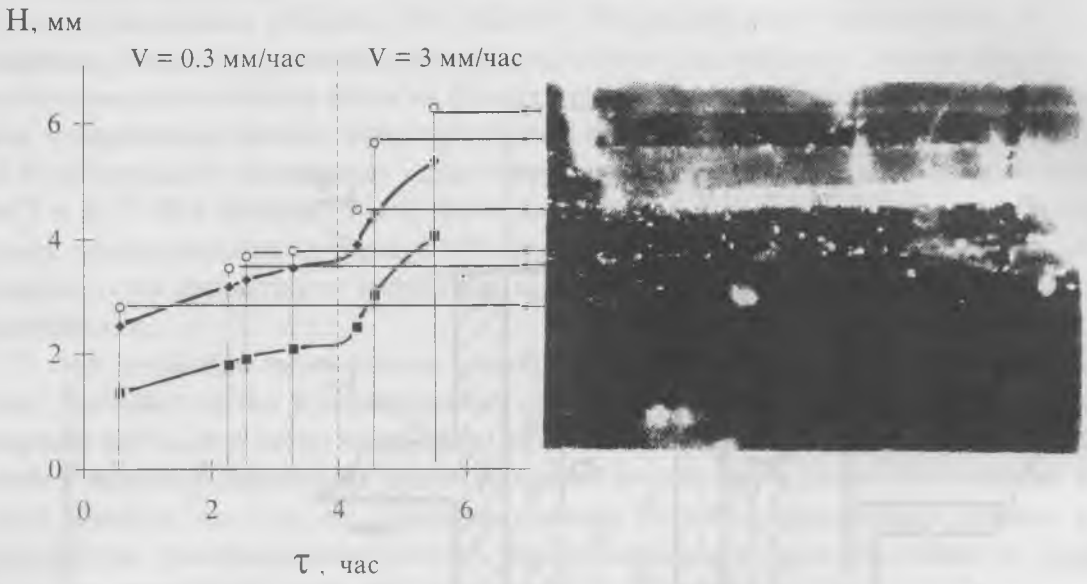


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных данных о положении фронта кристаллизации при росте NaCl с рассчитанными и с использованием данных из работ [2, 13].

влиянием дефектов на оптические свойства слюды и показывает актуальность предварительного исследования типа и характера модели.

4. Заключение

Эксперименты по исследованию характера теплопереноса при росте кристаллов полупрозрачных материалов методами ОТФ позволяют сделать вывод о принципиальной возможности контроля за параметрами кристаллизации в методе ОТФ с точностью 5—10%. Характер тепловой модели существенно зависит от соотношения теплофизических и оптических свойств кристалла и расплава. При использовании данных по оптическим свойствам необходимо иметь в виду конкретные условия, в которых они были получены. Соответственно, такие же условия должны быть реализованы и при выращивании кристаллов.

Список литературы

1. *Голышев В. Д., Гоник М. А.* Разработать метод выращивания фторфлогопита и эвлитина из расплава с контролируемым фронтом кристаллизации / Отчет ВНИИСИМС. Александров, 1992. № Госрегистр. 01910022233.
2. *Голышев В. Д., Гоник М. А.* Экспериментальное исследование теплофизических свойств высокотемпературных расплавов // Препринт № 255–91. Новосибирск, 1991. 42 с.
3. *Голышев В. Д., Гоник М. А., Дешко В. И., Карвацкий А. Я.* Точность определения положения фронта кристаллизации в условиях РКТ // Труды I Российской национальной конференции по теплообмену. М. 1994. Т. 9. С. 76—51.
4. *Дешко В. И., Карвацкий А. Я.* Исследования теплообмена при кристаллизации фтористого кальция // Пром. теплотехника. 1988. Т. 10. № 1. С. 60—65.
5. *Еккерт Е. Р., Дрейк Р. Л.* Теплообмен. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1961. 680 с.

6. *Карпов Ю. М.* Устройство доя выращивания монокристаллов. Патент СССР № 1248330А. 1984.
7. *Карпов Ю. М., Люблинский В. Р.* Устройство для выращивания монокристаллов. Патент СССР № 1401931. 1985..
8. *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности. М.: Мир, 1991. 143 с.
9. *Рыбкин Ю. Ф., Заславский Б. Г., Соломаха Ю. А.* Способ выращивания монокристаллов. Патент СССР № 374901. С30 В11/00. 1971.
10. *Чернов А. А., Гиваркизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.* Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.
11. *Сергеев О. А., Мень А. А.* Теплофизические свойства полупрозрачных материалов. М.: Изд-во стандартов, 1977. 288 с.
12. *Спэрроу Э. М., Сесс Р. Д.* Теплообмен излучением. Л.: Энергия, 1971. 294 с.
13. *Хохлов В. А., Смирнов М. В., Филатов Е. С.* Молекулярный теплоперенос в расплавленных галогенидах щелочных металлов и их бинарных смесях // ТВТ. 1983. Т. 21. № 2. С. 260—263.
14. *Шашков А. Г., Волохов М. В., Абраменко Т. Н., Козлов В. П.* Методы определения теплопроводности и температуропроводности. М.: Энергия, 1973. 336 с.
15. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* A Temperature Field Investigation in Case of Crystal Growth from the Melt with a Plane Interface under Exact Determined Thermal Conditions // Cryst. Prop. Preparation. 1991. 36—38. P. 623—630.
16. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* High-Temperature Thermophysical Properties of Nonscattering Semitransparant Materials I: Methods and Instrumentation for the Determination of Spectral Absorbivity and Thermal Conductivity of Melts // High Temp.-High Press. 1992. V. 24. P. 367—377.
17. *Ostrogorsky A. G.* Numerical Simulation of Single Crystal Growth by Submerged Heater Method // J. Crystal Growth. V. 104. 1990. P. 233—238.
18. *Ostrogorsky A. G., Mozel F., Schmidt M.* Diffusion-Controlled Distribution of Solute in Sn-1%Bi Specimens Solidified by Submerged Heater Method // J. Crystal Growth. V. 110. 1991. P. 950—954.
19. *Ostrogorsky A. G., Dragovic Z.* Model of Convection and Segregation During Growth by the Submerged Baffle Method // J. Crystal Growth. 1995.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. С. Коваленко, В. А. Муханов, А. А. Смирнов

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕРЛИНИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Как известно [1], фосфат алюминия $AlPO_4$ образует ряд тетраэдрических кристаллических структур, соответствующих структурам минералов кремнезема: β -кварцу, тридимиду, кристобалиту. При воздействии высоких давлений (ВД) и температур кремнезем образует более плотную, но тоже тетраэдрическую кристаллическую структуру коэсита. Резонно предположить, что при соответствующих *P, T*-условиях берлинит (структурный аналог β -кварца) будет переходить в некую плотную кристаллическую структуру.

И действительно, мелкокристаллический берлинит (плотность 2.618 г/см^3) при давлении 4 ГПа и температуре 1100°С преобразуется в материал высокого давления (МВД) с пикнометрической плотностью 2.78 г/см^3. Межплоскостные расстояния (d/n, нм) и интенсивности (I/I_0, %) отражений на дифрактограмме полученного МВД приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, порошкограмма МВД $AlPO_4$ достаточно далека от эталонной порошкограммы коэсита и в общем характерна для низкосимметричных кристаллических структур с довольно большими параметрами элементарных ячеек.

О том, что МВД $AlPO_4$ не содержит структурных аналогов коэсита, свидетельствуют и результаты исследований термической устойчивости этих соединений. В табл. 2 приведены данные дифрактограммы продуктов термического разложения после проведения дифференциального термического анализа (дериватограф "Orion" до 1000°С).

Как видно из табл. 2, термообработанный остаток исходного берлинита, кроме собственно берлинита (d/n = 0.4283, 0.3983, 0.3650, 0.3366, 0.2471 нм и т. д.), содержит до 30—35 вес. % фосфата алюминия, изоструктурного кристобалиту (d/n = 0.4077, 0.3534, 0.3164, 0.2870, 0.2502 нм и т. д.).

После термообработки коэсита при 1000°С образуется остаток, состоящий на 90% из собственно коэсита (d/n = 0.6168, 0.4362, 0.3422, 0.3098, 0.2760 нм и т. д.), остальная часть пробы представлена слабо раскристаллизованным кристобалитом (d/n = 0.4067, 0.2495 нм и т. д.) и следами кварца (d/n = 0.4262, 0.3341 нм и т. д.). МВД $AlPO_4$ после термообработки до 1000°С практически целиком превратился в структурный аналог тридимита (d/n = 0.4345, 0.4123, 0.3824, 0.3666, 0.3485 нм и т. д.), причем уже при 480—510°С плотный $AlPO_4$ начинает распадаться с образованием берлинита и тридимита. Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу берлинита в тридимитовую структуру (без кристобалитовой). Это свидетельствует о значительном различии структур плотного МВД $AlPO_4$ и коэсита.

Таблица 1

Данные дифрактограммы материала высокого давления $AlPO_4$

№	d/n, нм	I/I_0, %	№	d/n, нм	I/I_0, %
1	0.4426	30	19	0.2183	3
2	0.4370	12	20	0.2122	6
3	0.4055	2	21	0.2028	2
4	0.3952	3	22	0.1979	1
5	0.3684	2	23	0.1961	4
6	0.3610	4	24	0.1836	9
7	0.3386	80	25	0.1810	10
8	0.3348	100	26	0.1745	3
9	0.3210	4	27	0.1700	3
10	0.3108	24	28	0.1671	3
11	0.2900	13	29	0.1659	2
12	0.2831	1	30	0.1593	2
13	0.2622	1	31	0.1574	1
14	0.2516	2	32	0.1557	4
15	0.2429	6	33	0.1528	6
16	0.2309	5	34	0.1478	1
17	0.2285	12	35	0.1465	1
18	0.2216	1			

Полученные результаты подтолкнули нас к мысли о неоднофазности образцов МВД $AlPO_4$. Проведенные минералогические исследования показали, что МВД $AlPO_4$ содержит две фазы:

1. Основная фаза: от почти мономинерального состава большей части зерен до 60—70% объема в отдельных зернах. Эта фаза представлена прозрачными зернами угловатой формы, иногда округлыми с зазубренными краями размером от 0.01 до 0.03 мм. Это вещество имеет n_g = 1.533 ± 0.001 и n_p = 1.526 ± 0.001, кристалл двуосный, отрицательный (–) $2V \sim 60$°С.

Таблица 2

Данные дифрактограмм "огарков" исследуемых минеральных фаз (ДТА, 1000°C)

Материал высокого давления $AlPO_4$			Коэсит			Исходный берлинит		
№	d/n, нм	I/I_0, %	№	d/n, нм	I/I_0, %	№	d/n, нм	I/I_0, %
1	0.4345	100	1	0.6168	2	1	0.4283	21
2	0.4123	71	2	0.4362	2	2	0.4077	66
3	0.3834	56	3	0.4262	1	3	0.3983	4
4	0.3666	1	4	0.4067	10	4	0.3650	1
5	0.3485	1	5	0.3422	37	5	0.3534	1
6	0.3344	4	6	0.3341	2	6	0.3366	100
7	0.3269	12	7	0.3098	100	7	0.3164	6
8	0.3187	5	8	0.2760	7	8	0.2870	6
9	0.3142	2	9	0.2692	10	9	0.2502	9
10	0.2986	15	10	0.2495	1	10	0.2471	11
11	0.2856	2	11	0.2337	3	11	0.2402	1
12	0.2675	2	12	0.2291	5	12	0.2305	8
13	0.2564	2	13	0.2087	3	13	0.2252	4
14	0.2503	11	14	0.2030	4	14	0.2135	5
15	0.2460	2	15	0.1842	2	15	0.2037	1
16	0.2402	3	16	0.1790	5	16	0.1993	4
17	0.2323	7	17	0.1714	6	17	0.1947	2
18	0.2098	4	18	0.1698	5	18	0.1883	3
19	0.2060	2	19	0.1656	4	19	0.1834	12
20	0.1993	2	20	0.1583	4	20	0.1705	1

2. Сопутствующая фаза: округлые зерна размера 0.05—0.07 мм в поперечнике, сложенные агрегатами тонкозернистых зерен зеленоватого цвета с волокнистым погасанием, с извилистыми краями размером от 0.003 до 0.001 мм, содержание этой фазы колеблется от долей об. % до 30—40 об. % различных зерен, $n_m = 1.620$, двулучепреломление ~ 0.006.

Полученные данные позволяют предположить, что при термобарообработке берлинит претерпевает фазовое превращение (дисмутацию), а именно переходит в две сосуществующие фазы: фазу, обогащенную Al_2O_3, и фазу, обогащенную P_2O_5.

В результате превращения по возможной схеме:

$$2\,AlPO_4 \longrightarrow \frac{4}{5}\,AlP_{0.5}O_{2.75} + [AlPO_4 \cdot \frac{1}{5}\,Al(PO_3)_3]$$

конечный продукт представляет собой, возможно, смесь фосфорного аналога силлиманита и вещества, промежуточного по составу между метафосфатом алюминия $Al(PO_3)_3$ и берлинитом $AlPO_4$.

Для уточнения состава и структуры образующихся фаз необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, в результате проведенной работы показана неустойчивость берлинита при высоком давлении и возможность его распада, по крайней мере, на два соединения.

Авторы выражают благодарность инженеру Соловьевой Т. Б. за проведение дериватографических измерений.

Список литературы

1. *Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

О. В. Репина, М. И. Самойлович

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ — ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА И НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Введение

Использование природных кристаллов и их синтетических аналогов представляет одно из направлений материаловедения. По областям назначения природные соединения условно можно разделить на 4 группы: ювелирные, технические, биомедицинские и сырьевые источники получения различных материалов. Каждую группу можно классифицировать по ряду признаков: структуре (монокристаллы, керамика, пленки), составу (окислы, фториды, фосфаты) и т. п. Ряд материалов одного химического состава принадлежит практически всем четырем группам назначения — SiO_2, Al_2O_3, C, $Me_x(PO_4)_y$. Для них в зависимости от способа получения существует несколько структур или типов. Например, SiO_2: гидротермальный метод выращивания применяют для получения монокристаллического кварца, криоосаждение — для тонких порошков SiO_2 (зерна менее 1 мм), плазмо-химические, золь-гель методы — для пленок, волокон, наноструктур.

В конечном итоге, установление соотношения химический состав — структура — свойства составляет предмет материаловедения. Это соотношение определяет комплекс понятий: тип химической связи, присутствие свободных или локализованных электронов, наличие и размеры составных структурных элементов и их взаимное расположение, особенности примесных элементов и фаз, наличие и тип дефектов, изучение физических параметров. При наложении тех или иных внешних воздействий могут происходить изменения этих свойств. В результате материал приобретает способность генерировать, поглощать, разделять, модулировать, т. е. преобразовывать различные виды энергии. По характеру наблюдаемого отклика на внешнее воздействие различают следующие технические материалы: абразивные, магнитные, огнеупорные, оптические, пьезоэлектрические, полупроводниковые, теплоизоляционные, твердые и сверхтвердые, эмиссионные и некоторые другие. В данном обзоре будут рассмотрены некоторые классы материалов, различающиеся по функционально-

му назначению с учетом химического состава за исключением металлов, классических полупроводников, халькогенидов и органических соединений.

Следует отметить существование полифункциональных материалов, обладающих комплексом характеристик, пригодных для нескольких направлений использования. Это, как правило, хорошо изученные материалы (кварц, алмаз, корунд, гранат), обладающие известными экстремальными свойствами, проявляющимися при определенном изменении состава и / или структуры под влиянием конкретных технологических факторов. Поэтому на практике при выборе материала поиск начинают с более изученных и по принципу кристаллохимического подобия переходят к новым соединениям с уточнением комплекса свойств — физических, механических, химических, экологических.

Многие фирмы–потребители материалов предпочитают использовать традиционные материалы, усовершенствованные до необходимого качества, чем рисковать с новыми разработками, требующими проверки на надежность в эксплуатационных условиях. Причем существует постоянная тенденция к возрастанию доли синтезируемых материалов по сравнению с природными. Практически лишь алмаз, кварц, корунд, кальцит, флюорит, прустит, турмалин, цеолиты, мусковит находят применение в промышленности без проведения физико–химических операций, подвергаясь только механической обработке. В промышленности используют синтезированные материалы. Это вызвано либо экономическими причинами (например, стоимость природного кальцита на порядок выше синтезированного при недостаточных объемах добычи из–за высокой стоимости всего комплекса разведочных, добычных и обогатительных работ), либо возможностью достижения высоких служебных характеристик и их воспроизводимости путем корректировки состава и структуры материала. Поэтому, говоря об областях применения минералов в современной технике, необходимо иметь в виду, что практически всегда речь идет об их синтетических аналогах. Даже в случае таких широко распространенных минералов (и добываемых в сравнительно больших объемах) как кварц и алмаз использование выращенных кристаллов в настоящее время составляет 92—98% общего объема потребления, а отношение себестоимости производства для природных и синтезированных аналогов выражают величинами от 10:1 до 50:1. Ниже будут рассмотрены лишь те типы материалов, которые имеют природные аналоги (хотя бы по структурному типу) и достаточно широко используются.

Теплоизоляционные материалы

Особый класс материалов составляют теплоизоляционные, применяемые для предотвращения теплообмена работающего объекта с окружающей средой. Основные их параметры — рабочая температура и величина коэффициента теплопроводности (λ) — тесно взаимосвязаны со структурой и химической устойчивостью. Структуры, обеспечивающие получение высокой пористости (из–за значительного теплового сопротивления), обладают низкой теплопроводностью. Кроме этого, такие материалы должны быть устойчивы к окислению и иметь минимальное испарение (потери веса менее 20%) при рабочей температуре, а также быть экологически безопасны, а именно — не выделять при начале разложения токсичных соединений.

При невысоких рабочих температурах — до 2000 K — теплоизоляционные материалы должны иметь $\lambda < 0.2$ Вт/(м · K) и $\lambda < 2$—6 Вт/(м · K) для типичных диапазонов 273—1000 K и 300—2000 K, соответственно. Для первого диапазона температур применяют минеральную вату (стекловолокно) — при 20°C $\lambda = 0.035$—0.045 Вт/(м · K),

асбесты: серпентиновый $[(Si_4O_{11})(OH)_6H_2OMg]$ — $\lambda = 0.033$ Вт/(м · К), хризолитовый $(3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ — $\lambda = 0.101$ Вт/(м · К) [7], каолиновые составы. Для второго диапазона температур используют порошковые пористые керамические комбинации из Al_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2. Высокочистый муллит $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ насыпной плотности 3.15 г/см^3 имеет при комнатной температуре $\lambda = 6.1$ Вт/(м · К), теплоемкость 0.18 кал/г · град, коэффициент термического расширения (КТР) $5.0 \cdot 10^{-6}$1/°С, модуль упругости 216 ГПа, твердость $H_v = 1.1$ кг/мм^2 [30]. При использовании муллитовых волокон диаметром 3 мм рабочая температура достигает 1900 К. Однако чаще нитевидный муллит применяют для армирования керамик (Al_2O_3, AlN), различных керметов. При введении в глиноземистую керамику 10—15% муллита возрастает устойчивость к термоударам (число теплосмен с 3 до 20) [8]. Мелкоразмерная слюда (вспученная) с размером частиц 100—600 мкм обладает $\lambda = 0.0018$ Вт/(м · К), тогда как у плавленого глинозема размером 0.1—10 мкм $\lambda = 0.0023$ Вт/(м · К) [7]. При температурах выше 2500 К находят применение волокнистые, ячеистые, пенистые тугоплавкие оксиды — Al_2O_3, ZrO_2, MgO, карбиды — ZrC, TiC, нитриды. Создание "рыхлой" структуры и кислородных вакансий в беспористых оксидах Al_2O_3, BeO, MgO переводит их в класс теплоизоляционных, т. к. при воздействии на структуру теплопроводность изменяется в 3—6 раз [6]. Беспористые тугоплавкие соединения — Al_2O_3, BeO, BN, SiC — следует рассматривать как теплопроводные материалы, служащие для передачи потока тепловой энергии. В изделиях электронной техники они выполняют роль тепловодов от объекта. При этом к ним предъявляют требования высоких электроизоляционных свойств ($\operatorname{tg}\delta < 0.001$ на частоте 10^{10} Гц). Высокий коэффициент теплопроводности отмечают у простых кристаллических структур с низкой атомной массой (табл. 1).

Таблица 1

Свойства теплопроводных материалов [10, 11, 23]

Наименование показателя	Алмаз синтетический	BN (теплонит)	BeO	Al_2O_3	AlN	SiC
λ при комнатной температуре Вт/(м · К)	900 700—1600	350—450 2—60	210 290—300	35 15—35	120 120—320	400—500
КТР, ppm/K, 1—1000 K	3.5—4.7	3.0—3.6	8.0—9.0	7.5	4.2—5.3	5.15
ε (20°С; 5.5 МГц)		5.0; 9.8	6.6	9.0	10	
Твердость по Кнуппу (500 г)		90—380	1250	2100	1200	

Для подложек электронных устройств используют, как правило, высокопрочные диэлектрические монокристаллы или керамики с низкой пористостью, получаемые методами горячего прессования. Содержание примесей должно быть минимальным (< 3%), т. к. примеси значительно снижают теплопроводность. Из рассмотренных в табл. 1 материалов наибольшее коммерческое распространение получили BN, AlN, Al_2O_3. Широкое использование алмазов ограничено недостаточной воспроизводимостью свойств. Детали из BeO (кроме токсичности изготовления) характеризуются высокой стоимостью. Плохие диэлектрические параметры SiC ограничивают его применение в качестве теплоотводящих элементов.

Электроизоляционные материалы

Электроизоляционные и твердотельные конденсаторные материалы относятся к пассивным диэлектрикам, предназначенным для разделения контактирующих объектов с разными электрическими потенциалами. При наложении внешнего электрического поля в этих материалах происходит поляризация с образованием внутренних электрических полей. Часть энергии при этом переходит в тепловую, а мерой этого рассеяния может служить величина диэлектрических потерь. Для хороших электроизоляционных материалов величина удельного объемного сопротивления должна быть более 10^{10} Ом · м, относительная диэлектрическая проницаемость — невысокая: $\varepsilon = 1.9—2.5$ для высокочастотных устройств, $\varepsilon = 4—8$ для низких частот, высокое значение напряжения пробоя ($E_{пр} > 100$ МВ/м) и низкие величины тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta < 0.1$ — для низких частот, $\operatorname{tg}\delta < 0.001$ — для высокочастотной составляющей. Для низкочастотных конденсаторных материалов определяющее значение имеет величина относительной диэлектрической проницаемости, необходима $\varepsilon > 100$ при низком температурном коэффициенте изменения этого параметра. Т. к. на электропроводность материала влияет температура и влажность, электроизоляционные материалы должны быть гидрофобны (абсорбция влаги не более 1%), нагревостойки, иметь однородную структуру (малые структурные дефекты), а также широкую запрещенную зону (>3 эВ). В качестве электроизоляционных материалов широко применяют фарфор, керамику, стекло, слюды, пленки окислов, нитрид кремния, перовскиты. Свойства некоторых из них приведены в табл. 2 [16, 27]. Слюды для электроизоляции используют в разной форме: пластинки, композиты, микропорошки. Выпускают гибкие листовые, ленточные, формовочные элементы, специальные сорта бумаги, композиты типа микалекса, миканита, ситаллы типа макерита. Свойства слюд различного химического состава различают по рабочей температуре, диэлектрическим потерям. Например, величина диэлектрической проницаемости при 250°C на частоте 1 МГц для калиевых слюд составляет 5—7, для бариевых 6—8, для стронциевых 5—6 [32]. Для фтористых слюд рабочая температура выше на 250—450 K по сравнению с гидроксилсодержащими. Пластины слюды размером 6—15 см состава $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ плотностью 2.879 г/см^3 характеризуются величиной удельного сопротивления $\rho(v)$ при 20°C $10^{12}—10^{16}$ Ом · см, при 773 K — 10^{12} Ом · см, диэлектрической проницаемостью при 20°C на 1 МГц 5.5, $\operatorname{tg}\delta = 0.0002$ (1 МГц, 20°C) [32]. Тот же состав в матрице стекла — торговая марка "Macerite" — плотностью 2.55 г/см^3 обладает объемным сопротивлением $0.7 \cdot 10^{15}$ Ом · см, диэлектрической постоянной на 10 МГц равной 6, напряжением пробоя 30 кВ (2 мм, 500 Гц), максимальной рабочей температурой 1473 K [30].

Пьезоэлектрические материалы

К классу так называемых активных диэлектриков относят материалы, в которых внешним воздействием можно осуществить генерацию, передачу или преобразование электрических сигналов. Материалы, преобразующие механическую энергию в электрическую и наоборот, называют пьезоэлектрическими. Это нецентросимметричные структуры с ионными или ионно-ковалентными связями, дипольные текстуры, как правило, с высоким электрическим сопротивлением (широкой запрещенной зоной). Для характеристики пьезоматериалов используют соответствующие тензоры деформации, диэлектрической проницаемости и матрицу пьезомодулей. На практике в зависимости от назначения — для радиотехники, акустики или электроники используют

Таблица 2

Электрические свойства некоторых пассивных диэлектриков [16, 27]

Материалы	ε (20°C)	tg δ 10^4 (20°C)	ρ, Ом · м (20°C)	$E_{пр}$, МВ/м
Низкочастотные диэлектрики				
Керамика фарфоровая	6.5	200	10^{11}	25
пьезоэлектрическая Т–1700	1700	300	10^6	2.5
перовскитовая (Ba,Sr,Ca,Zr)TiO_3	14—40 (1 МГц)	10—65 (1 кГц)	10^8—10^{10}	—
Рутил (TiO_2)	90 (1 МГц)	10 (1 МГц)	—	—
Высокочастотные диэлектрики				
Керамика ультрафарфор	8.5	2—10	10^{10}	20
корундовая (Al_2O_3)	9.5	2	10^{13}	15
стеатитовая ($3MgO \cdot 4SrO_2 \cdot H_2O$)	6.5	3—9	10^9	20
тиконд Т–150	150	3	10^8	10
Стекло	3.5—1.6	18—175	10^{11}—10^{16}	30—100
Ситаллы	5—7	3—20	10^{12}—10^{16}	28—48
α-BN (гексагон.)	4.2 (1 МГц)	2 (1 МГц)	10^{13}	—
Пленки				
Оксиды	(1 кГц)	(1 кГц)		
Ti_2O_5	22—50	5—10	10^{12}—10^{14}	100—600
Nb_2O_5	11—44	10—20	10^{12}—10^{13}	100—500
TiO_2	40—150	5—50	10^9—10^{12}	10—90
Al_2O_3	3—11	3—30	10^{13}—10^{15}	100—600
SiO_2	2—8	1—10	10^{13}—10^{14}	650—700
$BaTiO_3$	13—420	10—100	—	40—100
Нитрид кремния (Si_3N_4)	5.7—7.0	10	10^{13}	100—900

ранжированные параметры. Общие требования к пьезоматериалам включают в себя структурную однородность, достаточную твердость (более 5 по шкале Мооса), малый коэффициент термического расширения, низкую гигроскопичность и низкую стоимость. Для электромеханических преобразователей в режиме приема, резонаторов на объемных акустических волнах важно иметь высокую добротность ($Q = 10^5$—10^7), минимальную температурную зависимость и нелинейность изменения упругих и пьезоэлектрических характеристик в диапазоне 0—523 К, температурный коэффициент частоты (ТКЧ), близкий к нулю, высокую частотную стабильность во времени (10^{-5}—10^{-12}), малые коэффициенты термического расширения.

Для материалов, использующихся в акустоэлектронных устройствах, важное значение имеет фазовая скорость распространения акустической волны (как минимальная, так и максимальная), коэффициент электромеханической связи k (иногда оцениваe-

мый по относительной величине изменения скорости волны — $2\,\Delta v/v_0$ [2]), температурные зависимости изменения скорости (TK_v), времени задержки (TK_τ), а также уровень затухания акустической волны. Причем, если для широкополосных фильтров приоритет имеют высокие коэффициенты электромеханической связи, то для узкополосных фильтров — минимальная температурная зависимость параметров, особенно ТКЧ = 0. Для высокочастотных устройств на поверхностных акустических волнах (ПАВ) и больших значений времени задержки следует учитывать плоскостность и чистоту обработки поверхности материала. Класс пьезоэлектрических материалов включает в себя 20 кристаллографических групп, в том числе и ряд полупроводниковых соединений — ZnO, CdS, алмаз. Свойства некоторых наиболее применяемых пьезоматериалов приведены в табл. 3. Исторический приоритет принадлежит кварцу, его широко используют в виде монокристаллов для узкополосных фильтров и резонаторов, линий задержки и т. п. устройств, отметим также применение в виде плавленого стекла для подложек ПАВ–устройств.

К преимуществам монокристаллов SiO_2 относят наличие кристаллографических срезов с нулевым ТКЧ, низкий уровень внутреннего трения (высокая добротность, $Q = 10^6$—10^7), минимальный уход резонанса частоты (10^{-8}—10^{-12}), достаточная твердость и отсутствие растворимости в разных средах, кроме HF, в нормальных условиях. Структурным аналогом кварца служит берлинит $AlPO_4$, относящийся к классу фосфатов типа $MePO_4$ (Me = Al, Ga, Mn, Fe, B), обладающих пьезосвойствами. Выращенные гидротермальным методом эти фосфаты имеют лучшие по отношению к кварцу коэффициенты электромеханической связи, но из–за вхождения гидроксильных групп пьезосвойства несколько снижаются, кроме этого размеры получаемых монокристаллов существенно ниже. Значительно меньшее содержание OH^-–групп наблюдают у $GaPO_4$, высокую добротность и стабильность характеристик в широком интервале температур обнаруживают у фосфата бора (BPO_4). Выращиваемый методом Чохральского $LiPbPO_4$ имеет хорошие пьезоэлектрические свойства, аналогичные турмалину.

Из класса боратов, обладающих сложной структурой, наиболее исследован тетраборат лития. $Li_2B_4O_7$ имеет коэффициент электромеханической связи почти на порядок превышающий параметр кварца ($K_{15} = 0.21$; $K_{31} = 0.093$; $K_{33} = 0.42$), существуют срезы с нулевым ТКЧ. Скорость объемной акустической волны вдоль [100] составляет 6880—7440 м/с, вдоль [001] — 5310 м/с, скорость ПАВ Рэлея — от 3100 до 4300 м/с, TK_τ — от –20 до +110 ppm/°C (X–срез, Z–направление) [34]. Выращивание бездвойникового $Li_2B_4O_7$ методом Чохральского не представляет чрезвычайных трудностей, но кристаллы, синтезированные по методу Бриджмена, в 10 раз дешевле [21]. При производстве изделий из $Li_2B_4O_7$ следует учитывать его растворимость почти во всех кислотах. Из других боратов интерес для акустоэлектроники СВЧ–диапазона представляет $YAl_3(BO_3)_4$.

Силикаты в качестве пьезоэлектрика представляют: лангасит ($La_3Ga_5SiO_{14}$), на кристаллах некоторых ориентаций которого отмечают достаточную величину $k \approx 0.17$, но малую добротность $Q = (5—15) \cdot 10^3$ и большие уходы частоты (100—200) $\cdot 10^{-6}$ [24], и силикат висмута ($Bi_{12}SiO_{20}$), характерной особенностью которого считают низкие значения скорости распространения ПАВ (1622 м/с) и, соответственно, затухания — 0.17 дБ/см (1 ГГц) [2]. Структурный и химический аналог последнего — германат висмута — $Bi_{12}GeO_{20}$ также обладает низкой скоростью распространения акустических волн и благодаря кубической структуре позволяет конструировать компактные линии задержки.

Таблица 3

Традиционные пьезоэлектрические материалы [1, 2, 5, 13, 16, 26, 30]

Материал, срез	Плотность, кг/м^3	КТР, 10^{-6} К$^{-1}$	Твердость по Моосу	$T_{Кюри}$, °С	ε (25°С)	Фазовая скорость, м/с$^{-1}$	$\frac{\Delta v}{v_0}$	k	$ТК_\tau$, 10^{-6} град$^{-1}$	$ТК_v$, 10^{-6} град$^{-1}$	tg δ	Затухание в материале (1 ГГц), дБ/мкс^2
SiO_2 YX//42°45′	2649	15.4 9 ∥ оси 14.8 ⊥ оси	7	573	4.5	3158	$5.8 \cdot 10^{-4}$ $1.1 \cdot 10^{-3}$	0.09	0	0	<0.0002	2.15 2.6
$AlPO_4$ ZX//–80°	2566	0.16		584		2754	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.22		–2.9		
$LiNbO_3$ YZ	4630 4640	14	5.5	1150 1210	36 38.5	3488	$2.41 \cdot 10^{-2}$ $2.8 \cdot 10^{-2}$	0.68	94	–170.2 –143.4	<0.001 (10^5 Гц)	1.0 0.88
$LiTaO_3$ YZ	7454 7450	16.1	5.5—6.7	610 618	44 54	3230	$3.3 \cdot 10^{-3}$ $8.7 \cdot 10^{-3}$	0.31 0.44	35 69	–45.4 –52		0.1
$Li_2B_4O_7$	2439	11.1			10	3450		0.26	0			1.0
ZnO X [010]	5640 5720	5.85	4	8.3—8.8	2838	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.27 0.408					
$Bi_{12}GeO_{20}$ (110) [001]	9200 9232	15 13.5	4.5		38	3400 1620	$3.7 \cdot 10^{-3}$ $8.0 \cdot 10^{-3}$	0.17 0.32 0.24	100	–123	0.04 (700 кГц)	1.45 1.6
$Gd_2(MoO_4)_3$ Z [100]	4600 4576			200	10	2140		0.06	200	220		

Сложные боросиликаты, например, турмалин общего состава $XY_3Z_6(BO_3)Si_3O_{12}(OH, F_4)$ (где X = Na, K, Ca, Mg; Y = Mg, Fe, Li, Al; Z = Al, Fe), находят ограниченное применение из–за отсутствия срезов с малым ТКЧ, гигроскопичности и химической нестойкости при повышенных температурах.

Сульфосоли типа Tl_3BX_4 (B = V, Ta; X = S, Se) благодаря большой плотности (Tl_3VS_4 — 6140 кг/м^3, Tl_3TaS_4 — 6790 кг/м^3) имеют невысокие скорости распространения звуковых волн ($v_{l[001]}$ = 2810 м/с, $v_{s(100)[001]}$ = 873 м/с) существуют срезы с нулевым ТКЧ, но из–за сложности получения бездефектных кристаллов и химической чувствительности в кристаллах наблюдают большие затухания и $TK_\tau \approx -54.10^{-3}$ K^{-1}, кроме этого, сульфосоли достаточно мягкие — твердость по Моосу 2—3 [1], экологически небезопасны при производстве.

Алюминаты и галлаты, принадлежащие к классу гранатов и шпинели, рассматривают в качестве пьезоматериалов высокочастотного диапазона, особенно в сочетании с пленками пьезополупроводников. Возможность управления прохождением звуковых волн путем изменения скоростей и потерь за счет дифференциального легирования при расплавном выращивании представляет преимущество гранатов перед другими материалами акустоэлектроники. Скорость звука в чистом $Y_3Al_5O_{12}$ составляет по $[001]_l$ 8563 м/с, по $[001]_s$ — 5029 м/с и по $[110]_l$ — 8602 м/с; затухание по $[110]_l$ — 23 дБ/мкс и по $[110]_s$ — 13 дБ/мкс [1]. В моноалюминате иттрия $v_{прод} \approx$ 7940 м/с, $v_{сдв}^{быстр}$ = 5440 м/с, $v_{сдв}^{медл}$ = 4390 м/с при $TK_\tau \approx$ (2—3) · 10^{-5} K^{-1}.

Однако преимущественное использование для широкополосных устройств имеют ниобат и танталат лития, характеризующиеся высокими значениями k. Недостаточная температурная стабильность $LiNbO_3$, почти вдвое превышающая показатель танталата лития, компенсируется малыми акустическими потерями. Сочетание пленки $LiNbO_3$ и подложки $LiTaO_3$ улучшает условия распространения ПАВ [36]. Использование пленочных устройств из пьезоматериалов имеет преимущества не только в конструкторском и экономическом смысле, но и в увеличении технических возможностей. Сильные пьезоэлектрики в форме пленок работают при повышенных частотах (частоты возрастают в 20—30 раз по сравнению с монокристаллами). Использование пленок пьезополупроводников (ZnO, CdS, AlN, алмазоподобных структур) на подложках из непьезоэлектрических кристаллов и стекол (сапфир, плавленый кварц, кремний, боросиликатное стекло) или на подложках из пьезоматериалов с высоким коэффициентом электромеханической связи ($LiNbO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$) позволяет увеличить ширину пропускания с достаточно малыми потерями. Пленки CdS, ZnO, AlN, алмаза кроме высоких скоростей распространения ПАВ, высоких рабочих частот (> 1 ГГц) обладают химической стабильностью и механической прочностью.

Особое место среди пьезоматериалов занимают пьезокерамики. Получаемые высокотемпературным синтезом керамические материалы имеют заданный размер и форму, способны работать в широком диапазоне частот (от сотен Гц до ГГц). Их характеризуют высокими значениями плотности, диэлектрической проницаемости (ε > 150), коэффициента электромеханической связи (0.20—0.80), низкими температурными коэффициентами частоты, однако рабочие температуры невысокие, в больших полях наблюдают нелинейность изменения диэлектрических свойств. Хрупкость пьезокерамики исправляют либо органическими связующими, либо переходом в качестве исходных компонентов от порошков к волокнам. Наиболее популярную пьезокерамику представляет перовскит с добавками Sr, Ca, Bi, W, окислов РЗМ (у чистого $BaTiO_3$ низкая температура Кюри) и цирконат–титанат свинца — $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. Пос-

ледний, в зависимости от химического состава и соотношения тетраэдрических и ромбических фаз в продукте, имеет температуру Кюри от 180 до 300°С, $\varepsilon = 1100—2400$, $\operatorname{tg}\delta$ от $7 \cdot 10^{-3}$ до $2.5 \cdot 10^{2}$, добротность от 200 до 500, $k \approx 0.50$, $v_{пав} = 2370$ м/с [1, 13, 25].

Оптические материалы

Класс оптических материалов объединяет в себе несколько специфических групп материалов, предназначенных для передачи, преобразования, накопления световой энергии. Общими показателями всех групп служат: прозрачность и коэффициент поглощения в определенных диапазонах спектра, показатели оптической однородности (отсутствие включений и газовых пузырей), механические, термические свойства, малые КТР, высокая теплопроводность, твердость и низкая стоимость. Для традиционных пропускающих оптических линз, окон используют стекла различного состава, монокристаллы кварца и лейкосапфира. Монокристаллы кварца сохраняют высокую прозрачность в диапазоне от УФ до ИК–области спектра (0.1—0.8 мкм), но из–за относительно невысокой $T_{пл} = 1883$ К и теплопроводности (4.5 Вт/(м · К)) находят применение в маломощных системах. Высокие диэлектрические свойства кварцевого стекла ($\rho = 10^{15}—10^{16}$ Ом · м, $\varepsilon = 3.8$, $\operatorname{tg}\delta < 5 \cdot 10^{-4}$), химическая стойкость, низкий коэффициент термического расширения (КТР $\approx 5.4 \cdot 10^{-7}$ град$^{-1}$), высокая теплопроводность выделяют его из ряда стекол для видимого диапазона на первое место. Так как наличие железа и тяжелых металлов снижает свойства кварцевого стекла, для него вводят показатель на их содержание (менее 1 ppm). Используемые для передачи информации оптические волокна на основе кремнезема работают в области длин волн от 0.4 до 2.4 мкм, при этом оптические потери в лучших образцах не превышают 0.16 дБ.

Тенденция развития коммуникационных и лазерных систем в область ИК–диапазона спектра (более 3 мкм) выдвигает требования по сочетанию прозрачности при $\lambda > 3$ мкм и высоких термомеханических свойств до температур порядка 1300 К. В эту группу материалов входят фториды ЩЗМ и свинца, оксиды (MgO, Al_2O_3, Y_2O_3, $MgAl_2O_4$), оксинитриды (AlON), а также не рассматриваемые здесь халькогениды (ZnS, ZnSe) и классические полупроводники (Ge, Si, алмаз) — табл. 4 [18, 31]. Хлориды, бромиды, иодиды из–за плохой химической и термической устойчивости практически не используют.

Привлекает внимание предложение по использованию в ИК–области спектра керамики из высокочистого муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), синтезируемого уплотнением геля из бемита и тетраэтоксисилана. Прочность и прозрачность керамики обусловлена образованием пор размером порядка нанометра при зернах менее 1.0 мкм [33]. Часть соединений находит применение в виде горячепрессованных поликристаллических материалов, например, MgF_2 Irtran 1.

Для оптических окон в диапазоне $0.25 < \lambda < 3$ мкм (солнечная радиация) используют различные пленочные структуры: пленки TiN на TiO_2, полупроводниковые пленки ZnO, In_2O_3, SnO_2 на CaF_2, пленки VO_2, WO_3, V_2O_5, VO_xO_4 [19]. Для селективно отражающих элементов солнечных батарей хорошо подходят покрытия из TiN: КТР $= 9.3 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, $T_{пл} = 3223$ К, теплопроводность 0.03 Вт/(м · К) минимальное отражение при толщине (h) TiN 1 мкм 23 700 см$^{-1}$, отражение при h = 0.2 мкм составляет 80% [3, 10]. Метод получения оптических покрытий приобретает особое значение, т. к. технология определяет структурную и химическую однородность материала.

Таблица 4

Оптические материалы ИК–диапазона спектра [18, 31]

Материал	$T_{пл}$, °C	KTP · 10^{-6}, °C	Теплопроводность, Вт/(м · К)	Твердость по Кнуппу, кг/ мм^2	Поглощение (5 мкм), см$^{-1}$
Al_2O_3	2040	8.8	24.06	1600—2200	0.92
MgO	2800	11.5	50.19	640	0.1
Y_2O_3	2464	7.1	14.07	660	< 0.1
$MgAl_2O_4$	2135	8.0	15.03	1300	0.5
MgF_2	1255	13.7	29.82	415	
CaF_2	1423	19.7	9.74	160	
SrF_2	1400	15.8	—	140	
BaF_2	1355	20.3	11.76	90	
PbF_2	822	—	—	—	
Алмаз	—	0.8	2000	9000	

Особую группу представляют оптические материалы, способные к поляризации световых лучей в различных направлениях. Основным показателем служит величина двулучепреломления (желательно иметь большое Δn) в широкой области спектра. Стабильное положение в этой группе занимают рутил (TiO_2, $\Delta n \approx 0.287$), каломель (Hg_2Cl_2, $\Delta n \approx 0.683$), нитрат натрия ($NaNO_3$, $\Delta n \approx -0.251$), кальцит ($CaCO_3$, $\Delta n \approx -0.172$). Меньший эффект поляризации проявляют ниобат лития ($LiNbO_3$, $\Delta n \approx 0.09$), дигидрофосфат калия (KH_2PO_4, $\Delta n \approx 0.041$), дигидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$, $\Delta n \approx 0.045$), кварц ($\Delta n \approx 0.009$) и селлаит (MgF_2, $\Delta n \approx 0.01$) [28]. Последние материалы находят применение благодаря увеличению области прозрачности до вакуумной области УФ и твердости, превышающей показатель "мягкого" кальцита. Если для $CaCO_3$ край абсорбции составляет 200 нм, то для SiO_2 — 160 нм, а для MgF_2 — 110 нм (для MgF_2 сложно получить регулярную структуру).

Для материалов, способных вращать плоскость поляризации при наложении магнитного поля, характеристикой служит угол поворота на единицу длины — постоянная Verdet. В эту группу входят кубические, одноосные фториды (LaF_3, EuF_2, CeF_3, $LiTbF_4$), различные гранаты типа $Me_3Al_eO_{12}$, германат висмута ($Bi_4Ge_3O_{12}$). Постоянная Verdet, измеренная при комнатной температуре для $\lambda = 633$ нм, составляет: EuF_2 –262, CeF_3 –114, LaF_3 –3.5, $Bi_4Ge_3O_{12}$ –29.8, $Tb_3Al_5O_{12}$ –180, $LiTbF_4$ –128 радиан/(Тл · м) [35]. Железоиттриевый гранат ($Y_3Fe_5O_{12}$:Bi) обеспечивает 45°–вращение, необходимое для работы в качестве оптического изолятора на $\lambda = 2$ мкм. Хорошие программируемые свойства обнаруживают пленки висмут–замещенных гранатов на галлий–гадолиниевом гранате (от 0.5 до 40 град/см в зависимости от состава) для высокочастотных коммуникаций.

В современной оптике особую роль занимают материалы с нелинейными оптическими свойствами. Кроме перечисленных выше свойств оптических материалов, они должны иметь высокую лазерную прочность и низкие оптические потери. При выращивании этих кристаллов особую роль играет вхождение примесей, изменяющих локально параметры решетки и приводящих к изменению коэффициентов преломления. Как правило, оптическая неоднородность в двулучепреломлении таких материалов должна быть не более (7—8) · 10^{-7}. Хорошие нелинейные оптические свойства наблю-

дают у различных фосфатов и боратов, а также иодатов, несколько лучшие — у фторидов. Калий титанил фосфат — $KTiOPO_4$ — прозрачен в диапазоне 0.35—4.5 мкм, имеет высокую нелинейность, значительную лучевую плотность (пороговый пробой 3 ГВт/см^2), не гигроскопичен и химически устойчив до 1000°С. Водорастворимый иодат лития (α–$LiIO_3$) технологичен, прозрачен в той же области спектра, $\Delta n \approx -0.13$, нелинейные свойства превышают $LiNbO_3$, но ниже чем у $Ba_2NaNb_5O_{15}$. Борат бария (β–BaB_2O_4) предназначен для работы в диапазоне от УФ до ближней ИК–области спектра (190 нм—3.5 мкм). Его нелинейные свойства аналогичны $KTiOPO_4$, однако оптические потери меньше ($\alpha < 0.005$ см$^{-1}$), пороговая прочность высокая (13.5 ГВт/см^2), а фазовращение имеет слабую чувствительность к изменению температуры. Для УФ области спектра представляет интерес калий–бериллий фторборат — $KBe_2(BO_3)F_2$ — для которого край абсорбции лежит вблизи 155 нм, а коэффициент нелинейности в 2.75 больше значения, характерного для $KTiOPO_4$ на $\lambda = 1.06$ мкм. Аналогичные свойства наблюдают у (Cs, Li)B_3O_5 и $CsLiB_6O_{10}$.

Материалы, изменяющие оптическую активность (частоту, поляризацию, поглощение) под действием электрических полей называют электрооптическими. Кроме обычных параметров λ, ε, Δn их свойства характеризуют — величиной полуволнового напряжения ($U_{\lambda/2}$, желательно наименьшее значение), а также критериями конкретных назначений: для модуляторов лазеров — лучевой прочностью, оптическими потерями, для транспарантов и оптических запоминающих устройств — электрическим сопротивлением, пробивным напряжением.

К электрооптическим материалам относят танталат и ниобат лития, дигидрофосфат калия, калий титанил фосфат, германат и силикат висмута, обладающие в диапазоне своей прозрачности значением $U_{\lambda/2}$ на $\lambda = 0.63$ мкм соответственно — 2.5, 3.5, 7.4, 2.0,...,1.95 кВ. Лучшие свойства обнаруживают у перовскита ($BaTiO_3$, $U_{\lambda/2} = 0.6$ кВ), танталата–ниобата калия–лития ($K_3Li_2(Nb, Ta)_5O_{15}$, $U_{\lambda/2} = 0.7$ кВ), ниобата бария–натрия ($Ba_2NaNb_5O_{15}$, $U_{\lambda/2} = 1.2$ кВ), ниобата бария–стронция ($(Ba,Sr)Nb_2O_6$, $U_{\lambda/2} = 0.45$ кВ) [22].

Следует отметить, что в диапазоне частот 100 кГц—150 МГц предпочтение имеют акусто–оптические, а не электрооптические устройства, которые используют материалы способные изменять оптический поток при прохождении ультразвуковых волн. Выбор акусто–оптических материалов осуществляют по комплексному показателю качества M_2 (включающего в себя показатель преломления, коэффициент фотоупругости, плотность материала и скорость звука), по величине акустических потерь и быстродействию. Лучшие акусто–оптические свойства наблюдают у материалов низкой плотности с высоким показателем преломления и малой скоростью распространения звуковой волны. Для видимого диапазона спектра используют плавленый кварц ($M_2 = 1.0$ усл. ед., $\alpha = 12$ дБ/(см · ГГц^2)), парателлурит (TeO_2, $M_2 = 510$ усл. ед., $\alpha = 290$ дБ/(см · ГГц^2)), иодат лития ($LiIO_3$, $M_2 = 27$ усл. ед., $\alpha = 930$ дБ/(см · ГГц^2)), молибдат свинца ($PbMoO_4$, $M_2 = 23$ усл. ед., $\alpha = 15$ дБ/(см · ГГц^2)), германосилленит ($Bi_{12}GeO_{20}$, $M_2 = 6.4$ усл. ед., $\alpha = 0.5$—2.5 дБ/(см · ГГц^2)), ниобат лития ($LiNbO_3$, $M_2 = 4.5$ усл. ед., $\alpha = 0.15$ дБ/(см · ГГц^2)). Преимуществом $LiNbO_3$ (кроме низких потерь) является возможность работы на частотах выше 1 ГГц. Недостатком парателлурита является сложность получения бездефектных кристаллов. Для ИК–диапазона спектра подходят материалы с высокими показателями преломления ($n > 2.5$), в частности это сложные галоиды, халькогениды и бромид свинца с $M_2 > 100$. Следует отметить, что для этого диапазона величина оптического затухания не имеет решающего

значения [17]. По сравнению с акустическими материалами для акусто–оптических возрастают требования к качеству обработки и оптическому совершенству кристаллов, т. к. от чистоты и плоскостности зависит степень когерентности оптического луча.

Материалы квантовой электроники, сцинтилляторы и люминофоры

Класс материалов квантовой электроники объединяет в себе вещества, способные генерировать когерентное излучение при воздействии внешнего электромагнитного поля. Материалы твердотельных лазеров представляют собой матрицу с равномерно распределенными активными ионами, определяющими спектр излучения. Матрица играет пассивную роль, но чтобы не препятствовать процессам поглощения и излучения света, она должна быть оптически однородной и прозрачной (изменение показателя преломления не более 10^{-6}, прозрачность не ниже 80%), с высокой теплопроводностью, нагревостойкостью, химической стойкостью и механической прочностью. Кроме этого, матрица должна обеспечивать кристаллохимическое вхождение активатора в заданной концентрации, обладать фотохимической стойкостью против излучения накачки, обеспечивать получение заданных размеров и технологичность устройств [14]. Если в качестве активаторов выбор осуществляют в пределах переходной группы железа и редкоземельных элементов с незаполненными $3d$– и $4f$–электронными оболочками (чаще — Nb^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}, Ce^{3+}), то выбор матрицы — в широком классе соединений [12, 16, 29]: от простых фторидов и окислов до сложных солей. Для активатора Ti^{3+} в качестве матрицы подходят рубин (Al_2O_3), алюминат иттрия ($YAlO_3$), шпинель ($MgAl_2O_4$), для Ce^{3+} — перовскиты, ортосиликаты ($CaLa_4(SiO_4)_3O$), для Nd^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+} — фториды, ортоалюминаты, молибдаты, гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $BeAl_2O_4$, $NaLa(MoO_4)_2$, $LiYF_4$, CaF_2, $NaGd(WO_4)_2$, YVO_4, BaF_2—LaF_3).

Особый класс материалов представляют люминофоры и сцинтилляторы, способные при воздействии различных видов излучений (электроны, ионы, α–, β–, γ–радиация) генерировать излучение в видимом диапазоне спектра. Механизм преобразования энергии связан с электронно–фотонными процессами, протекающими, как правило, на примесных центрах или на собственных дефектах кристаллической решетки. Многие люминофорные материалы получают в форме тонкодисперсных порошков, реже — в форме монокристаллов и монокристаллических пленок. Преимущество монокристаллических экранов перед порошковыми отражают высокие коэффициенты теплопроводности (на 3—4 порядка выше), высокая яркость послесвечения (может возрасти вдвое), радиационная устойчивость. Широкое использование в настоящее время "зернистых" люминофоров обусловливает недостаточная отработанность технологии получения монокристаллических экранов. Материалы класса сфалерита (ZnS:Mn, CdS) обладают большой длительностью не только свечения, но и послевечения (до десятка секунд), диапазоном свечения по всему видимому спектру: ZnS:Ag — синее различных оттенков, ZnS—CdS:Ag(Ni) — желтое, ZnS(Se):Ag — белого цвета. Однако у сульфидов низкая стойкость к тепловым и химическим воздействиям. Силикаты, например, цинка (виллемит $ZnSiO_4$:Mn), иттрия (Y_2SiO_5) имеют небольшую светоотдачу зеленого и желтого цвета, но длительность послесвечения составляет 10^{-4}—10^{-9} с, а благодаря термической устойчивости и стойкости к электронной бомбардировке возрастает долговечность. Вольфраматы ($PbWO_4$, шеелит $CaWO_4$), ванадаты (YVO_4), фосфаты ($(Mg,Sr)PO_4$:Pb) из–за большой яркости, узкого спектрального состава, короткого послесвечения находят применение в устройствах, фиксирующих

быстропротекающие процессы. Материалы класса боратов — $Sr(F)B_4O_7$:Eu(Mg) не меняют своей яркости при температурах 300—570°С, обладают максимальным излучением на $\lambda = 370$ нм. Сложные соли типа содалита — $Na_4Al_3Si_3O_{12}$:Ce, фторхлорапатита — $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaClF$:Sb,Mn имеют незначительный спад (до 4%) световых параметров при эксплуатации, радиационную стойкость (более 95%) и хорошую термостабильность. Радиационную стойкость обнаруживают также эпитаксиальные пленки гранатов ($Y_3Al_5O_{12}$:Ce, Eu, Tb; $Ga_3Gd_5O_{12}$:Ce, Tb, Eu) [4, 9, 15].

Сцинтилляционные материалы кроме чувствительности к конкретным видам радиации характеризуются световым выходом, быстродействием, прозрачностью (оптической однородностью). Преимущественное использование имеют монокристаллы как активированные редкоземельными ионами, так и нелегированные. Экономически выгодные по производству галогениды щелочных и щелочно–земельных металлов (NaI, CsI:Tl, LiI:Eu, CaF_2, BaF_2, BaFCl, $BaThF_6$:Ce, $KMgF_3$) уступают германатам ($Bi_4Ge_3O_{12}$), вольфраматам ($CaWO_4$, $PbWO_4$) по стабильности к внешним воздействиям, по малому времени послесвечения. Следует отметить, что при усложнении состава фторидов и введении добавок окислов чувствительность к радиации возрастает в несколько раз [20]. Гранат $Y_3Al_5O_{12}$:Ce уступает в 1.5—2 раза по световому выходу галоидам щелочно–земельных металлов, но на 1—1.5 порядка превосходит их по быстродействию, что важно при регистрации импульсов излучения малой длительности. Современные поколения сцинтилляционных датчиков разрабатывают на монокристаллических пленках типа сэндвич–структур (с двумя пленками с разным типом примесей на подложке из монокристалла) для регистрации смешанных ионизирующих излучений.

Из рассмотренных выше классов материалов можно сделать два заключения:

1) при создании материалов необходимо проводить комплексное изучение всего набора параметров;

2) кристаллохимический подход не исчерпывает принципа выбора материала.

Популярность полифункциональных материалов (SiO_2, Al_2O_3, C, $Y_3Al_5O_{12}$) можно объяснить степенью их изученности, начиная от структуры (размеров ячеек, пористости, дефектов, субмикродвойникования и т. п.) и химических свойств (фазовые соотношения, примеси, однородность на микроуровне, термодинамическая стабильность) до физических параметров (от простейших плотности и твердости до набора показателей конкретных назначений). Само по себе знание соотношения состав — структура — свойства не позволяет однозначно осуществить выбор оптимального материала. Только их сочетание с технологическими показателями (в том числе технико–экономическими балансами при получении этих материалов) позволит обоснованно осуществить подбор материала для конкретного использования.

Список литературы

1. Акустические кристаллы / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982.
2. *Зеленка И.* Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: материалы, технология, конструкция, применение.— М.: Мир, 1990.
3. *Л. А. Иванченко и др.* Исследование структуры и физико–химических свойств карбонитрида титана переменного состава // ФХОМ. 1992. № 4. С. 83—87.
4. *Карась В. Р., Люблинский В. Р., Корсунова С. П.* Патентно–технические и конъюнктурные исследования в области производства сцинтилляционной продукции за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1987.
5. *Карбань В. И., Борзаков Ю. И.* Обработка монокристаллов в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1988.

6. *Кац С. М.* Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981.
7. *Кожевников В. Г., Новицкий Л. А.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. М.: Машиностроение, 1982.
8. *Масленникова Г. Н., Харитонов Ф. Я.* Электрокерамика, стойкая к термоударам. М.: Энергия, 1977.
9. Материалы для источников света и светотехнических изделий. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 1993.
10. *Семенов А. П. и др.* Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии. М.: Наука, 1992.
11. *Мушкаренко Ю. Н.* Высокотемпературные материалы в электронике СВЧ. М.: ЦНИИ-Электроника, 1988.
12. *Осико В. В., Каминский А. А.* Неорганические лазерные материалы с ионной структурой // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6. № 4, С. 629—696.
13. *Рез И. С., Поплавко Ю. М.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989.
14. *Рябцев Н. Г.* Материалы квантовой электроники.— М.: Сов. радио, 1972.
15. Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке. Черкассы: ОНТИ ГЭХИМ, 1986.
16. Справочник по электротехническим материалам в 3-х т. / Под ред. Корицкого Ю. В. и др. М.: Энергоатомиздат, 1988.
17. *Фурухата Е.* Акустооптические материалы и устройства / Пер. ТПП Каз. ССР. Алма-Ата, 1985. № 465/1611.
18. *Gentilman R. L.* Current and Emerging Materials for 3—5 Micron IR Transmission // SPIE, 1986. V. 683. P.21.
19. *Granqvist C. G.* Window Coating for the Future // Thin Solid Films. 1990. V. 193/194. P. 730—741.
20. *Komar V. K., Gektin A. V., Ivanov N. P. et al.* Growth and Study of Properties of Pure and RE-Doped $KMgF_3$ Crystals // ICCG—II. Hague. 1995. P. 727.
21. Growth of LBO Crystal for Use in SAW Devices // Electronic Materials. 1990. V. 2. № 10. P. 4.
22. *Günter P.* Electro-Optical Effects in Dielectric Crystals // Ferroelectrics. 1987. V. 75. P. 5—23.
23. *Hill B.* Berillia: the High-Perfomance Substrate // Materials Enginering. 1992. V. 109. № 3. P. 12—13.
24. *Ilyaev A. B., Umarov B. S., Shabanova L. A., Dubovic M. G.* Temperature Dependence of electrochemichal Properties of LBS Crystals // Phys. Status Solidi. 1986. V. A98. № 2. P. k109—k114.
25. *Jaffe D., Cook W., Jaffe H.* Piezoelectric Ceramics. N.Y.: Academic Press, 1971.
26. *Jain J. D.* Ferroelectric Materials: Trends, and Applications // JETE Technical Review. 1985. V. 2. № 7. P. 238—247.
27. Materials Science / Ed. by Arzamasov B. M.: Mir Publishers, 1989.
28. *Miles G. M.* Practical Prism Polarizers // SPIE. 1981. V. 307. P. 2—4.
29. *Morris R. C.* Crystal Growth and the Future of Solid State Lazers // SPIE. 1986. V. 681. P. 45—49.
30. New Materials Developed in Japan 1987 / Ed. by Kamada N., Gomi T., Shindo S. Tokyo: Toray Res. Center, Inc. 1987.
31. *Savage A.* Crystalline Optical Materials for Ultraviolet, Visible and Infrared Applications // Optical Materials. 1990. V. 1. P. 323—420.
32. *Shell H., Ivey K.* Fluorine Micas // U. S. Bureau of Mines, 1969.
33. *Shinohara N., Dabbs D. M., Aksay J. A.* Infrared Transparent Mullite Through Densification on Monolitic gels at 1250°C // SPIE. 1986. V. 683. P. 19—124.

34. *Shiosaki T., Adachi M., Kawabata A.*Growth and Properties of Piezoelectric Lithium Tetraborate Crystals of BAW and SAW Devices // ISAF–86. 1986. P. 455—464.
35. *Weber M. J.* Faraday Rotator Materials for Laser Systems // SPIE. 1986. V. 681. P. 75—90.
36. *Yukio S. Hideo S.* Preparation and Characterization of $LiNbO_3$ // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 11. P. 5995—5999.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

МЕТОДИКА, ТЕХНИКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ю. А. Детчуев, В. А. Крячков, С. Е. Хряпенков, Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К АЛМАЗАМ

Более 85% мировой добычи природных алмазов и практически все 100% синтетических используются в промышленности в абразивных инструментах: буровых коронках, шлифовальных кругах, резцах, карандашах, волоках и др. [4, 5].

В связи с появлением и развитием нового полупроводникового направления в алмазной технологии возникла острая необходимость получения механически прочных омических контактов на поверхности алмаза. Традиционные способы металлизации алмаза, применяемые в абразивном инструменте, оказались непригодными в полупроводниковой алмазной технологии.

В алмазном инструменте для удержания абразивных частиц или крупных кристаллов алмаза в матрице широко применяются металлические связки и припои. До сих пор при изготовлении алмазного инструмента часто пользуются металлическими матрицами и припоями на основе меди, бронз, серебра.

Однако эти металлы не смачивают поверхность алмаза и не обеспечивают прочного крепления алмазного зерна в металлической матрице. Крепление алмаза осуществляется простым его охватом металлом связки — механическим зацеплением. Уже небольшой износ металлической связки приводит к выкрашиванию зерен. Для надежного удержания в буровых коронках алмаз должен быть погружен в матрицу не менее чем на 70% своего объема. При большем обнажении происходит выпадение отдельных зерен, еще не потерявших своей работоспособности, что приводит к низкой стойкости инструмента и непроизводительной потере алмазов.

Разработка адгезионно–активных к алмазу металлических связок и припоев, дающих прочное химическое сцепление металла с поверхностью алмаза и обеспечивающих резкое увеличение прочности крепления алмазного зерна к металлу, предполагает решение не только проблемы омических контактов, но и ряда важных народно–хозяйственных задач, таких как повышение производительности алмазного инструмента и создание нового поколения однокристальных алмазных инструментов (сверл) малого размера для применения в энергонасыщенном производстве.

Современное состояние проблемы создания высокопрочных соединений металл—алмаз

Обзор отечественной и зарубежной литературы [6, 7] показывает, что на данное время наиболее фундаментальные поисковые исследования в области получения химических связей на границе раздела металл–алмаз (М–А) относятся к алмазной полупроводниковой технологии, т. е. к решению проблемы создания механически прочных омических контактов к полупроводниковым (п/п) алмазам. Как известно, первые природные п/п алмазы *p*–типа проводимости были обнаружены в месторождениях Южной Африки в 1954 г. Последующие успехи в технологии синтеза алмаза позволили разработать технические приемы и методы его легирования в процессе роста и получать монокристаллы как *p*–, так и *n*–типа проводимости. В связи с этим возникла острая необходимость создания омических контактов на границе М–А, а успехи, достигнутые при этом, могут служить основой для разработки технологии пайки алмазов в инструменте путем формирования химических связей на границе раздела М–А. Поэтому представляет интерес анализ общего состояния проблемы получения таких контактов к алмазу.

Первые попытки получения омических контактов к полупроводниковым алмазам относятся к 50–м годам. Создание надежных механически прочных омических контактов на основе соединений металла с алмазом представляет сложную технологическую задачу из–за особенностей алмаза: исключительная химическая стойкость; малая работа адгезии большинства металлов к алмазной поверхности [4]; малый коэффициент диффузии атомов в алмазе из–за плотной упаковки (в 1 $см^3$ алмаза содержится $1.76 \cdot 10^{23}$ атомов); слабые эффекты внедрения из–за большой энергии связи атомов в кристалле; большая ширина запрещенной зоны (5.5 эВ); высокий потенциальный барьер на контакте М–А и его независимость от химической природы металла. Поэтому традиционные методы получения омических контактов к полупроводниковым материалам малоэффективны в применении к алмазу. Тем не менее, в настоящее время разработаны и успешно применяются различные способы получения контактов к полупроводниковым и диэлектрическим алмазам [2]. Методы их создания условно можно разделить на четыре группы:

а) жидкофазные способы металлизации поверхности алмаза, связанные с химическими реакциями, в результате которых образуются слои карбидов на границе раздела М–А [2, 6];

б) методы, основанные на термической активации твердофазных реакций на поверхности раздела М–А, в результате которых также образуются переходные слои карбидов;

в) способы уменьшения высоты потенциального барьера на границе М–А путем создания сильнолегированного алмазного слоя или снижения высоты барьера посредством изготовления сложных структур типа алмаз—карбид кремния—кремний с последующей металлизацией поверхности;

г) способы получения контактов путем нанесения на дефектную поверхность алмаза различных токопроводящих паст или использование прижимных контактов к предварительно графитизированной при высокой температуре (1500°С) поверхности кристаллов.

Характерной особенностью приведенной классификации является снижение механической прочности соединения М–А в последовательности от первой к четвертой группе. Поэтому практическую ценность представляют две первые группы способов

металлизации алмазной поверхности. Методы, объединенные в эти группы, требуют получения промежуточного слоя карбидов на границе раздела М–А. Следовательно, для технической реализации этих методов необходимо выполнение по крайней мере двух условий: присутствие в зоне создаваемого контакта активных к углероду алмаза металлов; создание определенных энергетических, термодинамических и временных условий, обеспечивающих активное взаимодействие реагирующих атомов.

Физические основы получения высокопрочных соединений металл—алмаз

При взаимодействии углерода с металлами в зависимости от свойств последних могут устанавливаться различные типы связей между атомами металла и углерода [3]. Электронная структура углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$ — четыре валентных электрона) такова, что в зависимости от электронной структуры атома металла углерод при взаимодействии с ним может проявлять либо донорные, либо акцепторные свойства.Последнее обстоятельство играет важную роль в формировании так называемых омических контактов к алмазу, т. е. в понижении потенциального барьера на границе раздела М–А. Поэтому выбор металла при химическом взаимодействии с углеродом алмаза имеет первостепенное значение.

Экспериментально установлено [4], что металлы побочных В–подгрупп (Cu, Ag, Au, In, Ge, Sn и т. д.) периодической системы элементов четвертого и шестого периодов практически инертны к углероду и не смачивают его поверхность, а энергия связи (работа адгезии) жидкий металл—углеродная поверхность низка: 70—300 эрг/см^2 при нагреве до 1000—1150°С в вакууме. С другой стороны, переходные металлы (Ti, Cr, V, Mn, Mo, Fe и т. д.) проявляют высокую активность к углероду и образуют соединения — карбиды, обладающие металлическими свойствами. Однако высокие температуры плавления этих металлов в чистом виде не позволяют применять их для получения контактов к алмазной поверхности вследствие интенсивной графитизации алмаза.

Следует отметить, что температура начала и интенсивного протекания графитизации алмаза зависит от многих факторов: дисперсности алмазных кристаллов, состояния их поверхности, окружающей среды, применения сильных катализаторов. Общепринятым следует считать, что в вакууме самопроизвольная графитизация алмаза начинается заметно при температурах выше 1200°С. Поэтому для металлизации алмазных поверхностей переходные металлы можно использовать только в сильно разбавленном виде в качестве небольших добавок к металлам–растворителям (например, меди). При этом достигаются хорошие результаты в металлизации алмазов. Причем работа адгезии достигает 2500—3000 эрг/см^2 при нагреве до 1000—1150°С в вакууме, что на порядок выше, чем для непереходных металлов побочной В–подгруппы элементов четвертого–шестого периодов [4].

По мнению автора [4], химическая активность переходных металлов к углероду определяется "дефектностью" *d*–электронной полосы металла и убывает в ряду Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zr и т. д. При этом первые элементы ряда (Ti, Cr, V) образуют устойчивые карбиды с прочными химическими связями и металлической проводимостью. Последнее обстоятельство позволяет полагать, что углерод в соединении с этими металлами проявляет донорные свойства (положительная ионизация углерода), отдавая часть валентных электронов в *d*–полосу металла. В пользу такого вывода говорят и другие факты и экспериментальные данные [3], в частности: высокая подвижность

ионов углерода в карбидах; экспериментальные значения теплоты образования карбидов титана и ванадия, отличающиеся от расчетных для ионной связи.

Металлоидные свойства углерода проявляются при его взаимодействии с сильными электроположительными щелочными и щелочноземельными металлами, имеющими низкий потенциал ионизации и, как правило, в таких типах связи основным является ионная составляющая, образующаяся при внедрении атома щелочного металла в окружение углеродных атомов [4]. Очевидно, что для создания подобных связей к углероду алмаза применение щелочных металлов неперспективно из–за слабого эффекта внедрения в алмаз.

Наконец, достаточно прочные ковалентные связи с углеродом образуют металлические элементы, имеющие внешние *p*–электроны на энергетических уровнях с главным квантовым числом 2 и 3, например, бор и кремний [4]. Но высокие температуры плавления этих элементов и слабая растворимость в металлах В–подгрупп также препятствуют их применению для создания контактов к алмазу.

Анализ изложенного показывает, что для достижения механически прочных омических контактов к алмазам наибольший интерес представляют переходные металлы в составе сплавов непереходных металлов, имеющих низкую температуру плавления.

Жидкофазные методы получения соединений металл — алмаз

Для металлизации алмазной поверхности нами разработаны два жидкофазных способа получения механически прочных соединении М–А: вакуумный и лазерный, отличающиеся энергетическими, термодинамическими и временными параметрами, обеспечивающими условия протекания химических реакций на границе раздела М–А. Если вакуумный способ пайки контактов к алмазам условно можно отнести к статическим медленно протекающим (в течение нескольких минут) процессам, то импульсный лазерный метод следует рассматривать как динамический процесс, занимающий во времени менее 1 с. В том и другом случае применяли медно–серебряный сплав с добавками карбидообразующих компонентов, в частности, титана. Как известно [4], эти сплавы хорошо смачивают поверхность алмаза и обеспечивают высокую работу адгезий. При этом температура разогрева алмаза сравнительно невысокая — 950°С.

Исходные компоненты припоя использовались в виде порошков крупностью не более 50 мкм и тщательно перемешивались. Порошковую смесь в виде суспензий на органическом клее, легко выгорающем в вакууме при 400°С, наносили на соответствующие грани монокристалла алмаза и наклеивали на металлическую основу.

Соединение монокристалла алмаза с металлической основой осуществлялось при температуре 930—950°С в вакууме $1.3 \cdot 10^{-2}$ Па, время выдержки составляло 2—3 минуты. При этой температуре происходит расплавление припоя, сопровождающееся протеканием химической реакции и образованием на межфазной границе слоя карбида адгезионно активного металла. Толщина слоя регулируется температурой, временем выдержки и количеством активного карбидообразующего компонента в расплаве. Механическая прочность соединения достигает 5—7 кгс/мм^2.

Вместе с тем вакуумный способ металлизации алмаза припоем на основе медно–серебрянного сплава с титаном имеет недостаток, связанный с трудностью локализации контакта на определенном участке грани монокристалла из–за хорошей смачиваемости алмазной поверхности. Эта же проблема создает технические сложности получения контактов на монокристаллах малого размера (менее 0.3 мм). Однако она может быть решена путем подбора такого элементного состава припоя, который повысит

вязкость сплава в жидком состоянии. Другое решение проблемы может быть получено при применении высококонцентрированных источников тепловой энергии, обеспечивающих локальное осаждение металла сплава на определенные грани монокристаллов. В качестве такого источника энергии может рассматриваться лазерное излучение [1].

Лазерный луч как источник нагрева имеет черты, свойственные всем другим высококонцентрированным источникам, но вместе с тем обладает определенными особенностями и преимуществами.

1. Высокая концентрация подводимой энергии и локальность действия позволяют проводить нагрев и охлаждение обрабатываемого материала с исключительно высокими скоростями при коротком времени воздействия. В результате получаются уникальные структуры и свойства материала в зоне обработки.

2. Возможность регулирования параметров лазерного излучения позволяет направленно изменять свойства и структуру облучаемого вещества.

3. При действии лазерного луча механические усилия минимальны.

4. Можно проводить обработку материалов в воздушной или иной газовой среде без вредных отходов.

5. Лазерное излучение можно транспортировать на значительные расстояния и таким образом обеспечивать подвод энергии в труднодоступные участки обрабатываемого материала.

Совокупность достоинств лазерной технологии позволила разработать способ металлизации алмазных поверхностей. Технически этот процесс осуществляется следующим образом: на алмазную грань (для нанесения контакта) наклеивается навеска припоя и после сушки эта сборка переносится в зону действия лазерного излучения, затем одиночным лазерным импульсом производится пайка контакта.

Было установлено, что при длине волны импульсного лазерного излучения 1.06 мкм технологический процесс нанесения контактов на алмаз занимает определенную область в координатах энергия—время [1]. Качество контактов, их механическая прочность, смачиваемость поверхности алмаза припоем и т. п. определяются несколькими факторами: плотностью мощности лазерного излучения, его распределением в фокальном пятне, направленностью облучения, углом сходимости излучения, временем действия импульса, состоянием поверхности припоя и его толщиной, размером и состоянием поверхности алмаза, кристаллографическим направлением, интенсивностью теплообмена системы М–А с окружающей средой. При пайке контактов на алмазную поверхность доминирующее значение имеют четыре параметра: плотность мощности излучения, время действия импульса, количество материала припоя и размер кристаллов алмаза. Кроме того, существенное влияние на форму контакта и кинетику процесса металлизации оказывало присутствие электрических и магнитных полей в зоне действия луча. В частности, приложение положительного потенциала к алмазу в момент действия лазерного импульса приводит к интенсивному обугливанию кристалла алмаза, сопровождающемуся образованием кратера в зоне металлизации и, наоборот, при отрицательном потенциале на кристалле алмаза образуется механически прочное соединение М–А без разрушения монокристалла. Важную роль при этом играет величина напряженности электрического поля, амплитуда и длительность импульса тока в зоне газо–плазменного факела лазерного луча. Такие результаты косвенно подтверждают отмеченное выше положение о донорной роли углеродных атомов алмаза при металлизации его поверхности медно–серебряным припоем с добавками титана.

Влияние магнитного поля на процесс металлизации алмаза в настоящее время до конца не исследовано, но можно отметить, что варьируя направление поля и его напряженности, можно заданным образом изменять форму контактов и их локализацию на алмазной поверхности.

Все перечисленные параметры процесса металлизации алмазной поверхности взаимосвязаны и определяются конкретными требованиями получения контактов заданной формы, размера и свойств.

Особый интерес представляет возможность направленного изменения свойств сплава припоя путем вариации временных и энергетических характеристик процесса пайки. Экспериментально установлено, что на диаграмме лазерной технологии [1] процесс металлизации алмаза перекрывает, в основном, две зоны: аморфизации и сварки с кинжальным проплавлением. Это обстоятельство открывает возможности направленного изменения антикоррозионных и механических свойств металлических контактов, так как известно [1], что аморфные сплавы обладают повышенной механической и химической стойкостью. Исследования временной зависимости потерь веса контактов, полученных по вакуумной и лазерной технологиям, в кипящей смеси соляной и азотной кислот (3:1), показали повышение коррозионной стойкости "лазерных" контактов минимум в три раза. Это обстоятельство позволяет полагать, что в процессе быстрого охлаждения сплава припоя происходит его частичная аморфизация [1]. Эффективность получения аморфного сплава может быть повышена путем интенсификации процесса охлаждения расплава припоя на поверхности алмаза, оптимизации времени лазерного воздействия на припой и уменьшения навески припоя.

В случае нанесения контактов на алмазную поверхность, длительность лазерного импульса ограничена как сверху, так и снизу. Сокращение времени действия импульса ограничено, в основном, двумя факторами. Во–первых, скоростью протекания химических реакций на границе раздела М–А и, во–вторых, временем проникновения теплового потока до границы раздела М–А. Вероятно, второе ограничение является доминирующим. Для больших длительностей импульса продолжительность воздействия лазерного излучения на систему припой — алмаз лимитируется процессами окисления компонентов припоя, их испарением и графитизацией алмаза и, следовательно, зависит от свойств внешней среды. Энергетические границы процесса пайки определялись, с одной стороны, энергетическими параметрами химических реакций на поверхности алмаза, с другой — термостойкостью монокристаллов алмаза и испарением материала припоя.

Разработанная лазерная технология [7] металлизации алмазной поверхности отличается тем, что процесс пайки производится на воздухе при атмосферном давлении, а его продолжительность составляет доли секунды.

Лазерная технология металлизации алмазов не конкурирует с другими методами, а дополняет их в зависимости от конечных целей создания изделий на основе алмаза. Например, при изготовлении различных датчиков или малогабаритных инструментов на алмазах предпочтение следует отдать лазерному методу, а при производстве подложек для ЧИПов, теплоотводов и т. п. "масштабных" структур экономически и технически целесообразнее применять вакуумную пайку. Испытания механической прочности соединений М–А путем отрыва показали удельные значения 5—7 кгс/мм^2 при пайке жидкофазными методами.

Список литературы

1. *Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н.* Методы поверхностной лазерной обработки.— М.: Высшая школа, 1987. 191 с.
2. *Детчуев Ю. А., Иванов В. Ф., Фотченков А. А.* Метод получения омических контактов к кристаллам алмаза // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка, 1979.
3. *Ивановский А. Л., Жуков В. П., Губанов В. А.* Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990. С. 222.
4. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. С. 196.
5. *Бокий Г. В., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др.* Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. С. 232.
6. *Колесниченко Г. А., Найдич Ю. В., Детчуев Ю. А. и др.* Припой для пайки тугоплавкого полупроводникового кристалла. А. с. СССР № 682032. 1979.
7. *Детчуев Ю. А., Крячков В. А., Хряпенков С. Е. и др.* Способ получения омических контактов к кристаллам алмаза. А. с. СССР № 1686974. 1989.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, С. А. Перфилов

СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Спекание легированных порошков кубического нитрида бора (КНБ), полученных аммонийтермальным способом, проводили при давлениях 7.0—8.0 ГПа и 1400—1600°С в камере высокого давления (КВД) типа "тороид". Для предотвращения возможного проникновения неконтролируемых примесей в спек порошки помещали в медную ампулу, в некоторых случаях с дополнительными контактами.

Градуировки КВД по давлению и температуре проводили по обычным методикам: с помощью реперных веществ (Bi и Tl), термопары ВР5/20 и милливольтметра.

Рабочий объем исследуемой КВД позволяет получать спеки диаметром 3—4 мм и высотой 1—3 мм в зависимости от размеров ампулы и количества загруженного порошка. Длительность процесса спекания 1—3 минуты.

После спекания ампулы отделяли от остатков контейнера КВД и растворяли в азотной кислоте полностью или частично: с сохранением части медной ампулы на торцах спека. Как показали дальнейшие исследования, полученные таким образом медные контакты обеспечивали стабильное протекание электрического тока через спеки. В ряде случаев в ампулу помещали контакты из нихрома Х20 Н80, которые, наряду со стабильностью, позволяли получать контакты, стойкие к высокотемпературному нагреву (до 650°С) на воздухе.

После растворения ампулы (ее частей) спеки промывали в дистиллированной воде и сушили при 100°С. На образцы, полностью освобожденные от ампулы, наносили контакты многокомпонентного состава, разработанного во ВНИИСИМС. Токоподводные (медные) проволоки приваривали к контактам с помощью ИК–лазера ($\lambda = 1.06$ мкм).

Исследование распределения легирующих примесей в спеке КНБ проводили на электронном сканирующем микроскопе "JEOL" JSM–50. Шлифы спека, полученного

Таблица

Зависимость минимума поглощения линии LO для различных образцов КНБ (ИК–область)

№*	Легирующая добавка	θ , $см^{-1}$	Смещение θ – 1364, $см^{-1}$	θ_l поглощ., $см^{-1}$
387	MgB_2	1356	–8	—
КТ (–40 мкм) (образец ИСМ АН Украины)	Li_3N	1365	0	1088
388	$Mg_3N_2 + BN$	1364	0	—
КНБ	Mg	1368	+4	1092
394а	S	1352	–12	1096
408	Si	1360	–4	1072
400	Si	1360	–4	1092
396	Si	1344	–20	1088
399	Si	1356	–8	1092
395	Be	1356	–8	1092
396	Be	1356	–8	1076

*Нумерация образцов та же, что и в [1].

из порошка КНБ, легированного кремнием (содержание в исходной шихте ~ 5 мас. %), исследовали в отраженных электронах и в характеристических лучах кремния. Распределение Si в отдельных частях спека определяли с помощью приставки DDS–35 по интенсивности характеристического излучения Si K_α. Концентрация кремния в зернах: 0.5—0.8 ат. %, на границах зерен — 1.0—2.4 ат. %, встречаются включения, содержащие до 8 ат. % Si. Такие включения следует связывать с присутствием в исходных порошках силиконитрида магния $MgSiN_2$, обнаруживаемого также рентгенофазовым анализом. Это соединение образуется при синтезе порошков в системе BN—Mg—Si. Видимо, $MgSiN_2$ захватывается растущими кристаллами и, вследствие высокой стабильности и устойчивости к химическому воздействию, может сохраняться в спеках КНБ.

При спекании также возможно протекание процесса сегрегации легирующих примесей с их выделением по межзеренным границам в виде нитрида кремния. Si_3N_4 обладает невысокой проводимостью [3] (10^{-11}—10^{-12} См при комнатной температуре и $2 \cdot 10^{-5}$ См при 600°С) и может оказать существенное влияние на проводимость спека в целом.

К сожалению, аналогичное исследование образцов, легированных бериллием, невозможно из–за нечувствительности микроскопа "JEOL" к этому элементу.

Ряд порошков КНБ был исследован с помощью ИК–спектроскопии (съемка на пропускание) с целью установления возможной связи степени легирования порошков с их спектральными характеристиками. Образцы готовили по стандартной методике: смесь 1 мас. % порошка КНБ прессовали с KBr до получения полупрозрачного образца и снимали на спектрофотометре "Specord M–80".

Максимум пропускания (минимум поглощения) КНБ в области 1350—1320 $см^{-1}$ примерно соответствует частоте продольного фонона колебаний решетки КНБ, явля-

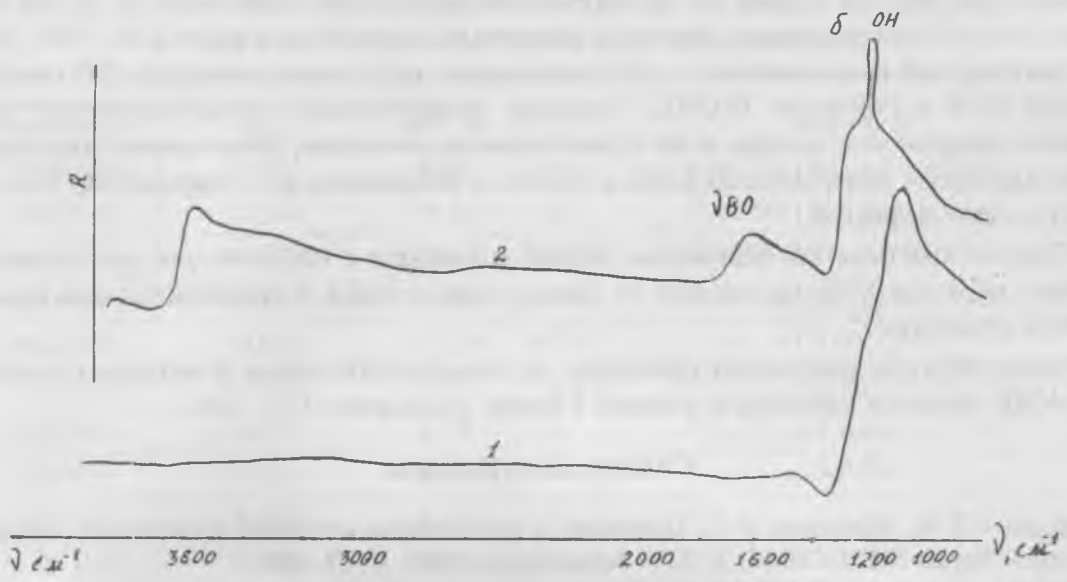


Рис. ИК–спектры отражения КНБ.
1 — угол падения 10°; *2* — угол падения 80°.

ющейся важной характеристикой твердого тела. В образцах КНБ, полученных при наибольших концентрациях легирующих компонентов в исходной шихте, зафиксированы следующие значения максимума пропускания (LO): 1336 $см^{-1}$ (0.1 мас. % Be); 1344 $см^{-1}$ (0.2 мас. % Si). Для образца КНБ, полученного в аналогичных условиях без легирующих добавок, частота максимума пропускания — 1364 $см^{-1}$ (см. таблицу). Таким образом, зафиксировано смещение частоты продольного фонона (без учета влияния рассеяния, поглощения и отражения на положение максимума) в сторону меньших частот, независимо от относительной массы легирующей добавки: Be ($\Delta m_{Be} = -0.167$) или Si ($\Delta m_{Si} = +1.58$);

$$\Delta m_{Be} = \left(\frac{A_{Be}}{A_B} - 1\right), \; \Delta m_{Si} = \left(\frac{A_{Si}}{A_B} - 1\right),$$

где A_{Be}, A_B, A_{Si} — атомные веса Be, B, Si. Поскольку частота колебаний в этом случае, видимо, слабо зависит от массы замещающего атома, следует предположить, что легирование указанными элементами КНБ уменьшает величину коэффициента жесткости колебаний k ($\omega \sim \sqrt{k/m}$). Анализ поверхности кристаллов КНБ проводили методом ИК–спектроскопии, съемки на отражение [1]. Исходные порошки компактировали при $T = 1400°C$, $P = 4.5$ ГПа, t = 2 минуты. С помощью алмазных кругов и паст получили шлифы спеков с достаточной отражающей поверхностью (30—100 $мм^2$). Съемку проводили на спектрофотометре ИКС–29. Условия съемки: диапазон 500—4200 $см^{-1}$, скорость развертки 16 и 100 $см^{-1}$/мин; углы падения излучения 10° и 80° (близкие к нормальному и касательному падению) позволяли получать дополнительную информацию об ориентации наблюдающихся полос валентных и деформационных колебаний относительно плоскости шлифа.

Полученные спектры приведены на рисунке. Наряду с интенсивной полосой отражения с максимумом около 1100 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям атомов в струк-

туре КНБ, в спектрах, полученных при угле падения 80°, наблюдаются интенсивные полосы при 3500 $см^{-1}$, 1650 $см^{-1}$ и острый пик — 1200 $см^{-1}$. Согласно [2, 3] эти полосы следует соответственно отнести к валентным колебаниям в радикалах –OH, –BO (в тригональной координации), к деформационным колебаниям радикала –OH относительно бора в структуре $B(OH)_x$. Радикалы ориентированы преимущественно нормально поверхности шлифа и их существование, очевидно, обусловлено хемосорбцией кислорода поверхностью КНБ, а также ее гидролизом или гидратацией уже существующих дефектов.

Следует отметить, что описанные полосы наблюдали в ИК–спектрах всех исследованных образцов КНБ независимо от легирующей добавки и предварительной термической обработки.

Таким образом, основными примесями на поверхности спеков и исходных порошков КНБ являются кислород и водород в форме радикалов –O и –OH.

Список литературы

1. *Муханов В. А., Коваленко В. С.* Получение и исследование порошков кубического нитрида бора // Труды ВНИИСИМС. Т. XIV. Александров, 1997. С. 87—90.
2. *Перфилов С. А., Сорокин М. Н.* Анализ вюрцитоподобного нитрида бора методом ИК–спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 125—127.
3. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 378 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, Н. Г. Санжарлинский

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПО НОВОМУ КРИТЕРИЮ

Производство алмазов в бывшем СССР — одно из крупнейших в мире, однако алмазная промышленность производит в основном алмазы низких марок (АС2, АС4, АС6, АС15) и мелких зернистостей.

Целью настоящей работы явилось определение реальной оценки качества монокристаллов алмаза путем выявления взаимосвязи между выходом алмаза с одного пресс–спекания, распределением по зернистостям и прочностью на сжатие каждой зернистости.

Получение алмаза проводили на прессе усилием 20 МН (ДО 043) в камере высокого давления УОС–40 с полезным реакционным объемом 4.5 $см^3$ (сжимаемый объем около 12 $см^3$). При получении алмаза задавалось различное начальное давление, что позволило получать спеки с различным выходом кристаллов в наиболее оптимальных температурных условиях (в которых происходит кристаллизация алмаза кубооктаэдрического габитуса). Продолжительность пресс–спеканий составляла от 20 до 40 минут, серии пресс–спеканий обычно по 10 опытов. С целью выделения кристаллов алмаза спеки обрабатывали расплавом $KOH–KNO_3$. Результаты пресс–спеканий по 20—40–минутным циклам приведены в табл. 1—15.

Таблица 1

Результаты эксперимента по синтезу алмаза
с использованием композиционных электровводов.

Трехслойка, ∅ 17 мм, УОС–40, 20 минут, средний выход 0.773 г. со спека, ПМД = $5.92 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость	Вес, г	Вес, %	P, H	Марка, H
1000/800	0.051	6.60	176.2	AC50(144) AC65(193)
800/630	0.121	15.65	127	AC50(115) AC65(149)
630/500	0.212	27.43	145.9	AC65(127) AC80(157)
500/400	0.181	23.42	199.0	AC125(198)
400/315	0.095	12.29	142.4	AC100(136)
315/250	0.052	6.72	79.5	AC65(73)
250/200	0.023	2.98	—	не ниже
200/160	0.014	1.81	—	AC50
160/125	0.010	1.29	—	
125/100	0.005	0.65	—	
–100	0.009	1.16	—	
Итого	0.773	100	—	

Примечание. При расчете ПМД учет вклада мелких зернистостей проводили путем удвоения при суммировании последнего значимого члена, в данном случае — для 315/250 мкм.

Таблица 2

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмазов,
полученных с использованием композиционных электровводов.

∅ 20, УОС–40, 20 минут, средний выход 0.309 г со спека, ПМД = $4.272 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	P, H	Марка, H
800/630	0.10	3.23	148.7	AC65(149)
630/500	0.053	17.15	343.7	AC160(313)
500/400	0.128	41.42	387.4	AC250(AC160, 254H)
400/315	0.055	17.80	365.1	AC270(AC160, 217H)
315/250	0.019	6.15	292.3	AC280(AC160, 179H)
250/200	0.003	0.97	176.8	AC190(AC160, 157H)
200/160	0.002	0.65	—	не ниже AC160
160/125	0.001	0.32	—	
–125	0.002	0.65	—	
Итого	0.309	100	—	

Таблица 3

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмаза, полученных при использовании композиционных электровводов.

∅ 20 мм, УОС–40, 20 минут, средний выход 2.178 г со спека, ПМД = 4.94 $\cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
800/630	0.032	1.47	62	АС20(62)
630/500	0.085	3.90	66	АС32(71.2)
500/400	0.352	16.16	75.5	АС50(79.4)
400/315	0.572	26.26	71.9	АС50(68.0)
315/250	0.638	29.29	72.8	АС65(73.0)
250/200	0.257	11.80	64.0	АС65(64.0)
200/160	0.13	5.97	—	не ниже
160/125	0.06	2.75	—	АС32
125/100	0.020	1.33	—	
100/80	0.007	0.32	—	
80/40	0.016	0.74		
Итого	2.178	100		

Таблица 4

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмазов, полученных с использованием композиционных электровводов.

∅ 20 мм, УОС–40, 20 минут, средний выход 0.995 г со спека, ПМД = 5.124 $\cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
800/630	0.70	100.7	АС32(84)
630/500	4.80	135.7	АС65(127)
500/400	27.84	155.5	АС100(159)
400/315	35.0	145.6	АС100(136.0)
315/250	21.81	115.9	АС100(112)
250/200	6.01	101.0	АС100(98.6)
200/160	2.11	—	не ниже
160/125	1.11	—	АС80
125/100	0.40	—	
–100	0.22	—	
Итого	100		

Таблица 5

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза.

∅ 20 мм, УОС–40, 20 минут, выход 0.623 г со спека, ПМД = $6.472 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
800/630	0.0105	1.69	152.0	АС65(149.0)
630/500	0.0225	3.61	235.4	АС125(245)
500/400	0.1400	22.41	311.3	АС160(254)
400/315	0.2310	37.08	299	АС220(АС160, 217Н)
315/250	0.1610	25.84	319.3	АС300(АС160, 179Н)
250/200	0.0370	5.93	171.9	АС180(АС160, 157Н)
200/160	0.0110	1.77	—	не ниже АС100
160/125	0.0050	0.80	—	
–125	0.0050	0.80	—	
Итого	0.6230	100		

Таблица 6

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмазов, полученных с использованием композиционных электровводов.

∅ 20 мм, УОС–40, 20 минут, выход 1.618 г со спека, ПМД = $5.435 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
800/630	0.02	1.23	84.0	АС32(84.0)
630/500	0.15	9.27	99.9	АС50(98)
500/400	0.505	31.21	93.6	АС50(79.4)
400/315	0.460	28.43	84.0	АС50(68.0) АС65(88.0)
315/250	0.310	19.16	88.8	АС80(89.0)
250/200	0.10	6.18	—	не ниже
200/160	0.040	2.47	—	АС50
160/125	0.018	1.11	—	
125/100	0.010	0.62	—	
–100	0.005	0.32	—	
Итого	1.618	100		

Таблица 7

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмазов, полученных с использованием композиционных электровводов.

∅ 20 мм, УОС–40, 40 минут: 30 минут + 10 минут подкачки, выход 0.7318 г со спека, ПМД = $10.43 \cdot 10^{-5}$ Дж кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
+1250	0.0166	2.27	140.0	—
1250/1000	0.0622	8.50	143.0	АС32(125)
1000/800	0.1072	14.65	130.7	АС32(100)
800/630	0.1829	24.99	204.1	АС80(184) АС100(230)
630/500	0.2542	34.74	282.3	АС125(245) АС160(313)
500/400	0.0751	10.26	259.4	АС160(254)
–400	0.0336	4.59	—	не ниже АС125
Итого	0.7318	100		

Таблица 8

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмаза, полученных с использованием композиционных электровводов.

∅ 20 мм, УОС–40, 40 минут: 30 минут + 10 минут с подкачкой, выход 0.3256 г со спека, ПМД = $6.8 \cdot 10^{-5}$ Дж кг

Зернистость, мкм	Вес, г	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
1250/1000	0.0117	3.59	135.4	АС32(125)
1000/800	0.0550	16.89	165.9	АС50(144), АС65(183)
800/630	0.1095	33.63	414.5	АС180(АС160, 368)
630/500	0.0950	29.18	356.0	АС180(АС160, 313)
500/400	0.0349	10.29	315.6	АС200(302.5)
–400	0.0195	5.99	—	не ниже АС160
Итого	0.3256	100		

Было установлено, что независимо от выхода монокристаллов алмаза в камере УОС–40 с диаметром реакционного объема 20 мм и высотой его 14.3 мм при послойном снаряжении реакционного объема за 20 минут синтеза выполняется соотношение:

$$\sum_i P_i m_i d_i = (5.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-5} Дж \cdot кг , \qquad (1)$$

где P_i — средняя прочность монокристаллов i–ой зернистости, m_i — масса i–ой зернистости, d_i — средний размер монокристаллов алмаза i–ой зернистости, например, для зернистости 315/250 мкм $d_{ср} = (315 + 250) / 2 = 282.5$ мкм.

Последующими исследованиями был установлен обобщающий критерий, связанный с длительностью процесса τ. Этим критерием является:

$$\sum \frac{m_i P_i d_i}{\tau} = const .$$

Найденный критерий математически характеризует процесс кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления типа “наковальня с лункой”. Из него следует прибли-

Таблица 9

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие кристаллов алмазов.

∅ 20 мм. УОС–40. 30 минут. выход 1.37 г со спека. ПМД = 11.5 10^{-5} Дж кг

Зернистость, мкм	Вес, %	P, Н	Марка, Н
1250/1000	1.69	85.9	АС15
1000/800	4.77	111.8	АС32(100)
800/630	24.56	151.5	АС65(149)
630/500	28.96	146.4	АС65(127) АС80(157)
500/400	22.21	177.8	АС100(159) АС125(198)
400/315	8.34	168.3	АС125(170)
315/250	4.74	157.4	АС125(140)
–250	4.70	—	
Итого	100		

Таблица 10

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмазов.

УОС–40 ∅ 20 мм. 40 минут: 15 минут + 25 минут подкачки. выход 1.008 г со спека. ПМД = 10.1 10^{-5} Дж кг

Зернистость	Вес, %	P, Н	Марка, Н
+1250	0.27	100.0	АС15
1250/1000	0.27	100.0	АС20(96)
1000/800	6.57	102.8	АС32(100)
800/630	23.53	154.6	АС65(149)
630/500	33.98	210.3	АС100(196)
500/400	24.96	192.7	АС100(159) АС125(198)
400/315	6.45	187.6	АС100(136) АС125(170)
315/250	1.98	138.1	АС100(112) АС125 (140)
–250	1.98	—	—
Итого	100		

женный критерий оценки качества единицы массы алмаза $P \cdot d$, т. е. цена карата алмаза. Прейскурант цен 1987 года отвечает критерию: цена ~ Р. Отмеченное несоответствие является ярким примером игнорирования научно обоснованного подхода к политике цен. Это приводит в свою очередь к нежеланию производителей осваивать и выпускать алмазы более высокого качества. Так, для предприятий выпуск алмазов марки АС2 зернистостью 50/40 мкм был в 1987 в 19.7 раза выгоднее, чем производство алмазов марки АС80 зернистостью 630/500 мкм.

Кроме того, при продолжительности пресс–спекания в интервале $\tau = 2$—20 минут справедливо соотношение:

$$A_0 = \frac{\sum_i P_i m_i d_i}{V_{опт} \cdot \tau} = (0.96 \pm 0.22) \cdot 10^{-2} \frac{Дж \cdot кг}{м^3 \cdot с}, \qquad (2)$$

Таблица 11

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмаза.

УОС–40. ∅ 20 мм. 40 минут: 15 минут + 25 минут с подкачкой. выход 0.420 г со спека. ПМД = 6.9 · 10^{-5} Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, %	Р, Н	Марка, Н
1250/1000	1.67	119.7	АС32(125)
1000/800	16.11	170.5	АС50(144), АС65(183)
800/630	37.81	284.3	АС125(287)
630/500	30.81	390.4	АС200(391)
500/400	10.19	343.4	АС215
400/315	1.72	160.8	АС100(136) АС125(170)
315/250	0.85	131.5	АС100(112) АС125(140)
–250	0.85	—	—
Итого	100	100	

Таблица 12

Распределение по зернистостям в зависимости от выхода монокристаллов алмаза при часовой выдержке.

∅ 20 мм. УОС–40. пятислойка

Зернистость, мкм	Выход 0.80 г, вес. %	Выход 0.66 г, вес. %
1600/1250	1.69 (сростки)	3.03
1250/1000	5.03	6.21
1000/800	14.05 АС50	26.10 АС50
800/630	34.20 АС125	31.50 АС125
630/500	25.32 АС160	18.78 АС160
500/400	10.75 АС125	6.97 АС125
400/315	3.53	3.03
315/250	2.30	1.82
–250	3.77	1.52
Итого	100	100

где $V_{опт}$ — оптимальный реакционный объем, составляющий ~ 40% от сжатого объема.

Таким образом, A_0 можно считать постоянной для всех камер типа "наковальня с лункой". Однако соотношение (2) выполняется только при следующих условиях:

1. Синтез алмаза протекает во всем реакционном объеме в наиболее благоприятных температурных условиях: образуются кристаллы кубооктаэдрического габитуса, причем температура должна поддерживаться постоянной оптимальной в течение всего процесса.

При отклонении температуры от оптимальной на ΔT (°С) изменение $\sum_i P_i m_i d_i$ (ПМД) от оптимального значения $\left(\sum_i P_i m_i d_i\right)_{опт}$ $(ПМД)_{опт}$ может быть описано как

Таблица 13

Распределение по зернистостям и прочности алмазов.

Партия из 13 спеков, УОС-40, ∅ 20 мм, 20 минут, средний выход 1.54 г со спека, ПМД = $5.860 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость	Вес, %	Р, Н	Марка, Н
1000/800	0.10	80.4	АС20(77)
800/630	1.25	95.0	АС32(90)
630/500	8.08	93.8	АС32(71.2) АС50(98)
500/400	23.33	118.7	АС65(103) АС80(127)
400/315	28.55	132.2	АС100(136)
315/250	17.21	87.1	АС80(89)
250/200	11.19	74.6	АС65(64) АС80(78.0)
200/160	5.72	60.0	АС65(56)
–160	4.57	—	—
Итого	100		

$$\text{ПМД} = (\text{ПМД})_{\text{опт}} \cdot \left[1 - \left(\frac{\Delta T}{100}\right)^2\right]^2 . \qquad (3)$$

2. Постоянство A_0 и, соответственно, ПМД соблюдается по полученным нами экспериментальным данным лишь при выполнении следующего соотношения:

$$0.5 \cdot 10^{-1} \frac{кг}{м^3 \cdot с} \le \frac{M}{\tau V_{опт}} \le 4.5 \cdot 10^{-1} \frac{кг}{м^3 \cdot с} , \qquad (4)$$

где M — выход алмаза с одного пресс–спекания, τ — продолжительность пресс–спекания, $V_{опт}$ — оптимальный реакционный объем для данной камеры высокого давления ($0.27 \le M \le 2.43$ г для $V_{опт} = 4.5$ см^3 и Т = 20 минут).

При малом значении превышения давления R в реакционном объеме над равновесным $\Delta R = R - R_e$, где R_e — равновесное давление, процесс роста алмаза быстро прекращается, вследствие снижения давления и стремления R к R_e. При более высоком значении ΔR образуется большое количество сростков, причем кристаллы, находящиеся внутри сростков, перестают расти. Это приводит к снижению скорости роста ПМД.

3. A_0 сохраняет постоянство только при использовании реакционной ячейки с оптимальной величиной реакционного объема, составляющего по нашим оценкам 40 ± 5% от сжимаемого (сжатого) объема. При превышении оптимального объема ПМД не увеличивается, а уменьшается из–за возникающих термоградиентов в реакционном объеме, при $V < V_{опт}$ хорошо выполняется соотношение:

$$(\text{ПМД})_V = (\text{ПМД})_{V_{опт}} \cdot \left(\frac{V}{V_{опт}}\right)^K , \qquad (5)$$

где $(\text{ПМД})_V$ — значение ПМД при использовании реакционной ячейки с полезным реакционным объемом $V \le V_{опт}$, при малых временах выдержки $K = 1$, при больших временах пресс–спекания $K < 1$.

Таблица 14

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмаза, полученных в системе железо : кобальт : никель : марганец = 4 : 2 : 1 : 2 Екимовым Е. А.

УОС–40, ∅ 20 мм, 20 минут, средний выход 0.550 г со спека, ПМД = $5.11 \cdot 10^{-5}$ Дж · кг

Зернистость, мкм	Вес, %	$P_{ср}$, Н	Марка, Н
+1250	2.87	93.6	АС15(83)
1250/1000	3.85	52.4	АС15(66)
1000/800	8.91	89.9	АС20(77), АС32(100)
800/630	17.33	132.9	АС50(115) АС65(149)
630/500	23.64	202.7	АС100(196)
500/400	25.33	173.6	АС100(152)
400/315	14.15	161.8	АС100(136)
315/250	6.80	122.9	АС100(112)
250/200	3.39	—	—
200/160	1.52	—	—
–160	1.13	—	—
Итого	100		

Таблица 15

Распределение по зернистостям и прочности кристаллов алмаза, полученных в системе железо : кобальт : никель : марганец = 4 : 2 : 1 : 2 Екимовым Е. А.

УОС–40, ∅ 20 мм, 20 минут. Спеки получены с отклонением от оптимальной температуры.

Средний выход 0.684 г со спека, ПМД = $3.78 \cdot 10^{-5}$ Дж кг

Зернистость, мкм	Вес, %	Р, Н	Марка, Н
+1250	0.06	90	АС15(83)
1250/1000	2.16	90.1	АС15(66) АС20(96)
1000/800	8.28	78.9	АС20(77)
800/630	25.67	94.4	АС20(62) АС32(84)
630/500	25.72	100.8	АС50(98)
500/400	18.04	112.4	АС65(103)
400/315	9.57	91.2	АС65(88) АС50(68)
315/250	4.32	98.4	АС80(89)
250/200	2.68	—	не ниже АС50
200/160	1.25	—	
–160	1.68	—	
Итого	100		

Следует отметить, что $V_{опт}$ зависит от конструкции камеры, а также от длительности процесса: чем короче процесс, тем $V_{опт}$ может быть больше и наоборот. Для камеры УОС–40 $V_{опт}$ — 4—4.5 см^3.

4. Соотношение (2) справедливо только, если имеют место процессы:

а) превращение графита в алмаз;

б) превращение кальцита в более плотный арагонит.

При использовании прессованных контейнеров резкое снижение ПМД обусловлено протеканием дополнительных процессов — уплотнением этих контейнеров и выгоранием органической связки, что приводит к резкому падению давления в реакционном объеме: снижается выход и прочность кристаллов алмаза. ПМД падает в 1.5—2.0 при использовании контейнеров, прессованных на поливиниловом спирте (ПВС).

5. Из вышеизложенного вытекает и наличие некоего оптимального времени проведения процесса $V_{опт}$, на отрезке которого сохраняется прямо пропорциональная зависимость ПМД от времени.

Для точеных контейнеров в отсутствие корректировки давления в процессе синтеза оптимальное время не превышает 20 минут, при корректировке (увеличение давления в гидросистеме) в ходе кристаллизации оптимальную длительность можно увеличить до 30—40 минут. Для контейнеров, прессованных на бакелитовом лаке, оптимальное время синтеза оценивается в 1.5—3 минуты. При использовании ПВС в качестве связки оптимальное время синтеза возрастает до 5—7 минут. При более длительных пресс–спеканиях ПМД становится пропорциональной τ^n, где $n = 2/3 \pm 1/3$ в зависимости от интенсивности увеличения давления в гидросистеме.

В общем случае $n \to 0$ при увеличении длительности процесса кристаллизации. С другой стороны, $V_{опт}$ увеличивается с уменьшением доли полезного реакционного объема. При этом показатель степени n также возрастает, поэтому при больших временах выдержки происходит некоторое выравнивание ПМД.

6. Еще одним фактором, влияющим на ПМД, является способ снаряжения контейнера. Он должен быть оптимальным, чтобы не было задержки алмазообразования, обусловленной кинетикой растворения углерода.

Имеется еще ряд менее важных факторов, поддержание которых на оптимальном уровне способствует получению высоких значений ПМД. В частности, обеспечение высокой чистоты графита и металла–растворителя приводит к росту ПМД.

Следует отметить, что даже при замене традиционного металла–растворителя (никель : марганец = 0.46 : 0.54) более сложной системой (железо : кобальт : никель : марганец = 4 : 2 : 1 : 2), существенно улучшающей растворимость углерода, значения ПМД при выполнении условий 1—6 сохраняются (см. табл. 14, 15).

При использовании данной реакционной смеси возрастает невоспроизводимость оптимальных температурных условий синтеза, так как обнаруживается склонность к образованию сростков (гроздьев) кристаллов, что связано, по–видимому, с ликвацией этого сплава. Данные испытаний (табл. 14, 15) показывают, что отклонение от оптимальной температуры синтеза на 10—15°С приводит к снижению ПМД почти на 30%. В то же время на смеси или сплаве никель–марганец в этих условиях снижение ПМД составляет не более 5%.

Следует отметить, что при работе, приближающейся к промышленным условиям, и связанной с этим возрастанием невоспроизводимости P, T–параметров, ПМД составляет 80—90% от расчетного значения. Это указывает на воспроизводимость, оптимальной температуры процесса с точностью ± 20—25°С.

В ходе работы были проведены серии опытов с использованием точеных контейнеров с различным соотношением величин сжатого и реакционного объемов. Было установлено, что и в этом случае при выполнении условий 1—6, значения ПМД с точностью ± 15—20% совпадают с рассчитанными по формуле (2).

Все вышеизложенное позволило сделать вывод о том, что ПМД может служить критерием оценки качества спека и получаемых алмазов.

Согласно лемме о среднем можно представить сумму произведений $\sum_i P_i m_i d_i$, как

$$\sum_{i} P_i m_i d_i = M \cdot P_j d_j , \qquad (6) .$$

где M — масса всех кристаллов алмаза партии, P_j, d_j — прочность на сжатие и средний размер некоторой j–ой зернистости.

Таким образом, произведение Pd (ПД) для единицы веса данной зернистости есть критерий качества, который должен быть пропорционален цене этих кристаллов.

Был проведен расчет цен на алмазные порошки по критерию. За единицу взята стоимость 1 карата алмаза марки АС20 зернистостью 200/160 мкм. Эта марка и зернистость были выбраны как среднее геометрическое марок и зернистостей, заложенных в ГОСТ 9206-80.

Результаты расчетов представлены в табл. 16, где приведены также и прейскурантные цены на эти порошки. Цена одного карата алмазов марки АС20 200/160 мкм равна 1 руб. по прейскуранту 1987 года. Из приведенных в таблице данных следует, что прейскурантные цены для крупных кристаллов высоких марок гораздо ниже расчетных, и наоборот — прейскурантные цены для низких марок алмаза (АС2—АС6) мелких зернистостей существенно выше расчетной цены.

С другой стороны, введение цен на алмазные порошки по критерию Pd стимулирует в определенной степени производство крупных и высокопрочных кристаллов алмаза. При таких соотношениях цен соблюдается примерная равновыгодность получения алмазов разных марок и зернистостей.

Строго говоря, с увеличением размера и прочности кристаллов выгодность (даже при расчете цен по Pd–критерию) будет падать из–за недостаточной воспроизводимости P, T–параметров вблизи линии равновесия и из–за неблагоприятного временного фактора ($\tau^{2/3}$).

Может показаться, что себестоимость алмазов можно снизить, используя более мощное прессовое оборудование. Действительно, из принципа геометрического подобия следует, что

$$V_{опт} \sim F^{1.5} , \qquad (7)$$

где F — усилие пресса, необходимое для проведения синтеза алмаза в условиях соблюдения ПМД–критерия, для получения спека в оптимальных условиях.

Однако стойкость камер высокого давления больших объемов невысока, что связано с низким качеством крупногабаритных деталей из твердого сплава и быстрорежущей стали типа Р6М5.

Кроме того, с увеличением мощности прессов и при использовании больших камер высокого давления необходимо снижение скорости нагружения для предотвращения самопроизвольной разгерметизации, что удлиняет общую продолжительность цикла синтеза.

Таблица 16

Рассчитанные по критерию ПД цены на алмазные порошки (за единицу принята цена 1 карата алмазов марки АС 200/160).

Верхнее число — рекомендуемая цена в относительных единицах, нижнее — старая прейскурантная цена (1981—87 гг) руб/карат

Марка зернист.	АС2	АС4	АС6	АС15	АС20	АС32	АС50	АС65	АС80	АС100	АС125	АС160
800/530	—	—	—	7.85 —	10.62 —	17.30 —	22.18 3.60	28.73 4.50	35.48 5.00	41.35 —	55.34 —	70.96 —
630/500	—	—	—	4.92 1.80	6.77 —	10.85 2.00	14.93 3.00	19.35 3.50	23.92 4.00	29.87 —	37.33 —	47.69 —
500/400	—	—	—	3.54 1.60	4.76 1.90	7.06 2.00	9.64 2.50	12.50 2.70	15.41 3.40	19.30 —	24.03 —	30.83 —
400/315	—	—	—	2.39 1.20	3.21 1.40	4.78 1.50	6.56 1.80	8.48 2.00	10.51 2.80	13.11 —	16.39 —	20.92 —
315/250	—	—	—	1.56 1.20	2.09 1.40	3.12 1.50	4.27 1.80	5.56 2.00	6.78 2.80	8.53 —	10.67 —	13.64 —
250/200	—	—	0.56 0.18	1.05 0.80	1.43 1.00	2.09 1.00	2.91 1.20	3.88 1.40	4.73 1.80	5.94 —	7.46 —	9.53 —
200/160	— —	0.29 0.18	0.39 0.18	0.73 0.80	1.00 1.00	1.51 1.00	2.09 1.20	2.72 1.40	3.35 1.80	4.17 —	5.19 —	6.65 —
160/125	0.1038 0.06	0.1922 0.10	0.261 0.12	0.50 0.40	0.676 0.50	1.00 0.70	1.383 0.80	1.806 0.90	2.23 1.10	2.77 —	3.46 —	4.42 —
125/100	0.0607 0.06	0.1244 0.10	0.176 0.12	0.3277 0.40	0.446 0.50	0.655 0.70	0.91 0.80	1.18 0.90	1.46 1.10	1.82 —	2.28 —	2.97 —
100/80	0.0437 0.06	0.0873 0.10	0.119 0.12	0.2354 0.40	0.3203 0.50	0.447 0.70	0.607 0.80	0.777 0.90	0.97 1.10	1.21 —	— —	— —
80/63	0.0328 0.06	0.0559 0.10	0.0848 0.12	0.1658 0.40	0.228 0.30	0.31 0.70	0.426 0.80	0.56 —	0.65 —	—	—	—
63/50	0.0244 0.06	0.0396 0.10	0.0625 0.12	0.1158 0.20	0.157 0.30	0.273 0.30	0.30 0.40	0.38 —	—	—	—	—
50/40	0.0182 0.06	0.0303 0.10	0.0461 0.12	0.0788 0.20	0.1068 0.30	0.149 0.30	0.214 0.40	—	—	—	—	—

Из вышеизложенного можно сделать вывод: стимулирование производства крупных и прочных алмазов возможно лишь в случае проведения мероприятий по сбалансированности цен между различными марками и размерами кристаллов алмаза.

Это позволит также решить задачу более рационального расходования синтетического алмазного сырья и, в конечном итоге, дать годовую экономию в миллиарды рублей.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов, А. И. Чесноков

СПЕКАНИЕ МУЛЛИТА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

В ходе ранее проведенных (совместно с Е. В. Полянским) исследований по спеканию муллита было установлено, что без приложения внешней нагрузки муллит заметным образом спекается при температуре выше 1600°С, причем спеченные образцы обладают высокой пористостью (свыше 10—15%) и малой прочностью вплоть до температуры плавления муллита (около 1850°С).

Целью настоящей работы было определение наиболее оптимальных условий получениия беспористых спеков.

Спекание муллита проводили в аппарате "цилиндр–поршень" (см. рисунок) на прессе ДА–137А усилием 500 т. с. Нагрев осуществляли пропуская ток через реакционную ячейку. Диаметр спекаемого образца был 13 мм.

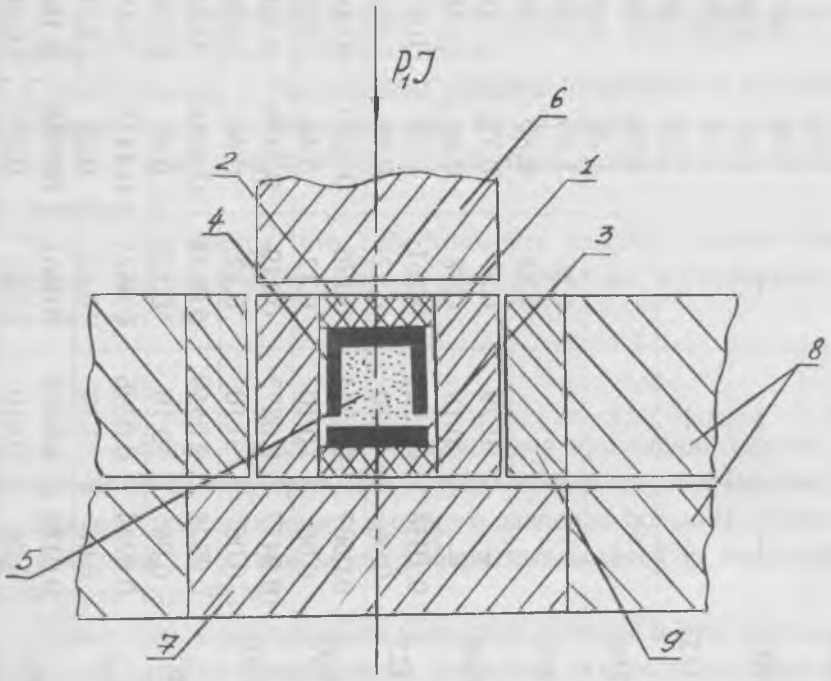


Рис. Аппарат "цилиндр–поршень" для спекания при давлениях до 1.5 ГПа.
1 — контейнер в виде втулки из литографского камня;
2 — композиционные электровводы;
3 — графитовые шайбы; *4* — графитовый нагреватель;
5 — спекаемый материал; *6* — стальной плунжер; *7* — твердосплавная подставка;
8 — поддерживающие стальные кольца;
9 — твердосплавная втулка.

Таблица

Плотность спеков, полученных горячим прессованием муллита.

τ = 5 минут, микротвердость спеков муллита 1320 ± 50 кгс/см^2

№	Добавка	Давление, ГПа	t, °C	Плотность, г/см^3	Пористость, об. %	Прочность, кгс/см^2 (± 30%)	
						сжатие	растяжение
1	—	0.2	1200	3.05	3.0	2180	268
2	—	0.5	1250	3.12	1.0	2620	321
3	13% P_2O_5	0.2	1200	3.05	1.4	1830	242

Было установлено, что муллит хорошо спекается под давлением 0.05—1.0 ГПа уже при 1200°С, при этом получаются образцы практически с нулевой пористостью, имеющие высокие значения прочности на сжатие и растяжение по ГОСТ 211.53.3-85 и 211.53.4-85 (измерения проводились на разрывной машине Р–20) (см. таблицу). Особый интерес представляло спекание муллита в присутствии фосфатного связующего (10%–ная фосфорная кислота) в количестве до 13 вес. % (в пересчете на фосфорный ангидрид) и окрашивающих добавок.

В присутствии 1 вес. % бихромата аммония при давлении 0.05—1.0 ГПа и 1200°С за 5 минут образуется плотноспеченный образец, имеющий декоративную структуру: волокна муллита (волосы Венеры) белого цвета "вплетены" в малиновую массу и наноминают чароит. Это может позволить организовать производство имитации чароита. Путем добавления к спекаемому муллиту с фосфатной связкой 1 вес. % гексагидрата хлорида кобальта были получены голубые спеки с белыми прожилками.

Таким образом, определены наиболее технологичные условия получения плотных и прочных спеков муллита.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

О. В. Репина

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ ТИТАНОМ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ С ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

Обрабатывающие инструменты, в которых рабочим материалом служат алмазы, находят широкое применение в различных отраслях: шлифовальные и отрезные круги, пилы, хоны, буровые коронки, сверла, правящие карандаши и т. д. Возрастающее их потребление вызывает поиски повышения долговечности и надежности алмазоудержания. Одним из методов повышения прочности закрепления алмазов в связке инструмента служит металлизация поверхности абразивного материала. Металлизацию относят к методам поверхностного упрочнения материалов за счет создания износостойкого покрытия. В результате повышения смачиваемости материалом связки, удельной контактной поверхности и прочности удержания в матрице возрастает ресурс инструментов. Покрытие алмазных зерен тонкой пленкой металлов способствует снижению

Таблица 1

Параметры плазменно–дугового и гальванического процессов нанесения по данным [5]

Технические характеристики	Процесс нанесения	
	гальванический	плазменно–дуговой
Скорость нанесения никеля, мкм/мин	0.24	0.4
Толщина покрытия, мкм	40	15
Длительность нанесения покрытия заданной толщины, час	3	1
Количество операций в техпроцессе	до 20	4
Удельный расход электроэнергии на перенос 1 г вещества, кВт · ч/г	90	45
Материал покрытия	Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Ag, Au	Любые металлы и сплавы
Экологические характеристики	Используются токсичные вещества, требуются очистные сооружения	Не влияет на экологию

выкрашивания первых в инструментах на органических связках за счет высоких сил сцепления фенол–формальдегидной смолы с металлами, рассеиванию тепла от зоны резания [1]. Для металлических связок наблюдают сближение коэффициентов термического расширения абразивных частиц и материала связки, что в дальнейшем снижает образование трещин [2, 3]. Напряжения в алмазном зерне и в месте его заделки в связку ниже в 1.8 и 3—5 раз соответственно, чем в алмазных зернах без покрытия [18].

Для металлизации алмазов используют адгезионно–активные металлы и их сплавы. Как правило, это элементы I группы (Cu, Ag, Au) и IV—VIII групп (Mo, Mn, Pb, Sn, W, Pt, Zr, Nb) периодической системы химических элементов. Наиболее подходят для нанесения покрытий на алмаз элементы с незаполненным *d*–электронным слоем — Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni. Карбидообразующие металлы — Cr, Ti, Mo, V обладают сильными адгезионными свойствами и, взаимодействуя с алмазом, образуют прочные химические связи (~ 10 ккал/моль). В некоторых случаях применяют многослойные покрытия, например, первый металл обеспечивает адгезию с алмазом, второй — смачивание и взаимодействие с материалом связки [10]. В ряду карбидообразующих металлов титан обладает на порядок большей диффузионной подвижностью, чем Mo, W. Значение сродства к углероду для Ti составляет $\Delta H = -44$ ккал/моль при 25°, причем образующийся слой карбида служит диффузионным барьером [20]. К преимуществам титана следует также отнести минимальную пористость конденсата, полученного вакуумным методом. Металлизированные титаном алмазы выпускают различные зарубежные фирмы, это марки EMB, EMB–S, SDAT, SDA85, SDA100 [6, 13].

Для металлизации алмазных зерен различные авторы предлагают методы, отличающиеся друг от друга по принципу воздействия на абразивный материал, по экономическим и экологическим показателям [10, 13]. Обычно способ создания пленки определяет толщину, структуру и состав покрытия, а в конечном итоге — функциональ-

ные показатели. Сравнительные характеристики гальванического и плазменно–дугового процессов нанесения Ni по данным [5] свидетельствуют в пользу второго (табл. 1).

Промышленный электролитический метод не позволяет получать покрытия титана на алмазе. Поэтому для Ti и титановых сплавов, например, Ag–Cu–Ti, Cu–Sn–Ti применяют жидкофазное спекание или вакуумные плазменно–химические методы [12, 13, 17]. К последним относят метод КИБ — конденсации веществ, испаренных электрической дугой с ионной бомбардировкой. Метод КИБ имеет экологические и экономические преимущества, а также обеспечивает формирование тонкого качественного покрытия, повторяющего сложный рельеф зерна при относительно низких температурах (600—830 К) [16, 19].

Реализацию метода КИБ проводят на установках типов "Пуск", "Юнион", "Булат" с испаряемым водоохлаждаемым катодом. Авторы [8] после нанесения покрытий Cr, Mo, W на алмазы зернистостью 630/500 и 400/315 наблюдали увеличение средней проходки буровых коронок О2 ИЗГ и кольцевых сверл СКА2–2, а также снижение удельного расхода алмазов по сравнению с базовыми образцами.

Эффективность использования металлизированных алмазов зависит ст правильного сочетания свойств инструмента и обрабатываемого материала, особенностей эксплуатации и качества металлизированного абразивного сырья. Последнее зависит от свойств качества обезжиривания исходных алмазов, от выбора режимных параметров процесса. Настоящая работа имеет своей целью выяснение влияния технологических параметров метода КИБ (скважности импульса дугового разряда, напряжения смещения $U_{см}$, тока дуги $I_д$, тока фокусировки $I_ф$) на степень металлизации синтетических алмазов.

Нанесение металлического покрытия осуществлялось на установке "Булат–6" с катодом из титана марки ВТ1–О. Прошедшие преварительлое обезжиривание в ацетоне и этаноле алмазные микропорошки россыпью помещались на вращающийся подложкодержатель, осаждение проводилось по нормали к его плоскости от одного катода. Расстояние до среза анода выбиралось равным 260 мм. Предварительный вакуум поддерживался на уровне $1.16 \cdot 10^{-3}$ Па. Степень металлизации определялась по проценту привеса к массе исходных алмазных зерен для двух контрольных навесок, толщина пленки — по измерению толщины покрытия на сколе контрольного стекла с помощью микроскопа МЕТАМ Р–1.

За основу выбирался импульсный режим горения дуги, позволяющий регулировать тепловое состояние на подложке. В контрольном цикле с непрерывным режимом разряда источник питания перегревается и приходится проводить отключение через каждые 10 минут работы. На этапе ионной очистки наблюдается наибольшая скорость подъема температуры [18], т. е. увеличивается скорость десорбции газов и выхода примесей на поверхность алмазных зерен. Поэтому при недостаточной продолжительности паузы к импульсу, кроме эффекта ухудшения вакуума и возникновения микропробоев, отрицательно влияющих не только на катод, но и на обрабатываемый материал из–за эрозии и образования рыхлого буферного слоя, становится возможным перегрев алмазных зерен, приводящий к созданию разупрочненного поверхностного слоя, склонного к графитизации. При малом отношении продолжительности импульса и паузы горения разряда очистка затягивается на длительный период, что экономически неоправданно. С учетом этого факта очистка начиналась с коротких импульсов и длинных пауз, а завершалась на выбранных режимах для нанесения покрытия. На этапе конденсации соотношением импульса и паузы, вероятно, в большей мере чем температурные градиенты определяется величина потока вещества, условия его массо-

переноса: изменяется миграция частиц и коалесценция островков титана на поверхности алмазных зерен. Результаты экспериментальных циклов на приблизительно одинаковых по массе навесках АС32 250/200, обработанных в одинаковых условиях ($I_д$ = 100 А, $I_ф$ = 0.25 А, τ = 1 час) приводятся в табл. 2.

Для серии циклов без приложения напряжения смещения заметного влияния скважности не обнаруживается. При $U_{см}$ = 50 В однозначной зависимости степени металлизации для проведенного числа экспериментов не фиксируется. Возможно, сказываются другие факторы, нелинейно влияющие на поток частиц и на кинетику процессов конденсации. В первую очередь — это температура. Непосредственное регулирование температуры в методе КИБ осуществляется изменением напряжения смещения на подложкодержателе, опосредованное — величиной магнитного поля, состоянием потока плазмы, местоположением в камере нанесения [2, 7, 11].

Таблица 2

Степень металлизации АС32 250/200 при различной скважности импульсного режима

Импульс× пауза, с	$U_{см}$ = 0 В	$U_{см}$ = 50 В
5× 6	11	8.6
4× 4	9.8	15.6
8× 4	12.1	12
6× 3	11	—
10× 3	—	13.5

Таблица 3

Влияние тока дугового разряда на степень металлизации (М) и толщину (h) покрытия на зернах АС100 400/315 при $U_{см}$ = 100 В, τ=1 час, имп. 5× 6 с

$I_д$, А	М, %	h, мкм
80	3.5	6.3
90	5.3	8.4
100	7.0	4.1
110	10.5	5.9
115	5.9	6.0

Влияние $U_{см}$, $I_д$ и $I_ф$ на степень металлизации (М) и толщину покрытия (h) при изменении только одного из параметров приводятся в табл. 3, 4 и на рис. 1, 2.

Изменение степени металлизации при увеличении $U_{см}$ характеризуется однотипной нелинейной зависимостью для обеих марок микропорошков. Абсолютное повышение напряжения смещения до 100 В сопровождается уменьшением толщины покрытия, вероятно, за счет его уплотнения. При дальнейшем повышении $U_{см}$ и, согласно [2, 11], интегральной температуры ускоряются как процессы десорбции с зерен алмаза, так и химические реакции на поверхности раздела, которые при насыщении замедляются. В этот период образуется более "пористая"

Таблица 4

Степень металлизации (М) алмазных микропорошков и толщина (h) титанового покрытия, полученного в режиме 5 × 6 с, $I_д$ = 100 А, L = 260 мм, $I_ф$ = 0.25 А, τ = 1 час

$U_{см}$, В	АС32 250/200		АС100 400/315	
	М, %	h, мкм	М, %	h, мкм
—	11	14	8.5	11.4
50	8.6	9	5.7	8.4
100	10	7.5	7	4.1
150	7.8	7.8	5.5	6
200	—	—	7.5	6

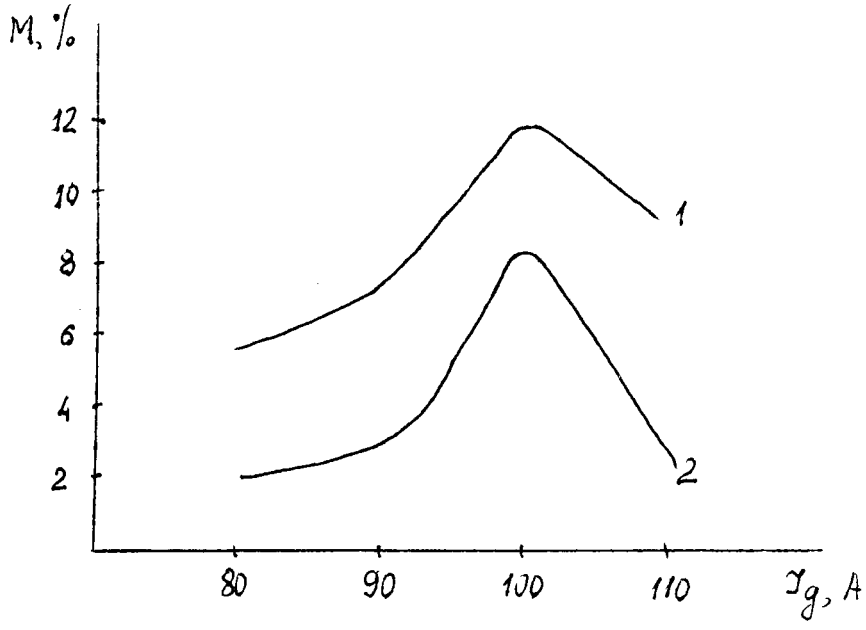


Рис. 1. Изменение степени металлизации АС32 250/200 в зависимости от тока дуги импульсного режима 5× 6 с, τ= 1 час: *1* — $U_{см}$ = 0 В; *2* — $U_{см}$ = 50 В.

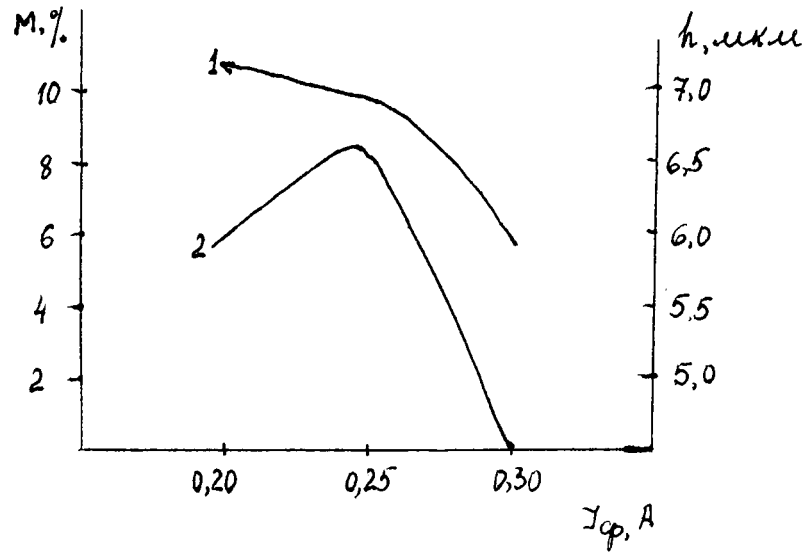


Рис. 2. Взаимосвязь степени металлизации (М) и толщины титанового слоя (h) для АС100 400/315 с током фокусирующей катушки в режиме 5× 6 с, $I_д$ = 110 А; $U_{см}$ = 100 В: *1* — М; *2* — h.

(разупрочненная) структура, приводящая к незначительному росту толщины слоя, также возможно образование карбида титана.

Аналогичное изменение титанового покрытия, но на металлических подложках (Cu и сталь 08 КП) наблюдалось авторами [15] при изменении $U_{см}$ и $I_д$: увеличение параметра кристаллической решетки титана *a* при возрастании $U_{см}$ до 120 В и $I_д$ до 100 А и неизменность отношения *a/c* при более высоких значениях режимных параметров. Авторами [14] также отмечается, что химическое взаимодействие между C и Ti начинается при определенной толщине слоя титана.

Изменение степени металлизации с ростом тока дуги характеризуется нелинейной зависимостью. В области малых значений тока дуги (75—90 А) количество конденсата увеличивается несущественно, но при дальнейшем повышении $I_д$ (до 120 А) изменяется по экстремальной кривой. Наблюдаемая зависимость степени металлизации, вероятно, объясняется изменением взаимодействия потока конденсируемого титана с поверхностью алмаза. Известно, что возрастание тока дуги сопровождается увеличением капельной составляющей в потоке частиц [2, 9, 11]. Поэтому по мере роста $I_д$ до 110 А наблюдается увеличение степени металлизации за счет капель, превышающих по массе и размерам другие частицы потока плазмы. Но по достижении критического содержания капель в потоке число свободных активных точек на поверхности зерен становится минимальным, крупные капли в условиях ионной бомбардировки движутся с меньшей подвижностью, изменяется порядок заполнения поверхности роста слоя из–за образования пористой структуры, в результате начинается снижение доли конденсируемого титана. Немонотонное изменение толщины пленки Ti также, вероятно, определяется вначале уплотнением структуры покрытия, а затем, из–за критически возросшей доли крупных капель, разрыхлением текстуры слоя и ростом шероховатости.

Изменение условий магнитной фокусировки плазменного потока, т. е. кинетической энергии конденсируемых частиц, также сказывается на величине степени металлизации: при увеличении тока фокусировки степень металлизации снижается, а толщина слоя изменяется по нелинейной зависимости.

Следует отметить, что при высоких значениях $U_{см}$ (> 150 В), $I_д$ (> 110 А), $I_{ср}$ (> 0.3 А), малой скважности дугового разряда покрытие характеризуется довольно значительной шероховатостью.

Суммируя полученные данные, можно сделать заключение о наличии многофакторной зависимости степени металлизации от параметров процесса: $U_{см}$, $I_д$, $I_ф$ и скважности импульса. Получение однородных титановых покрытий на алмазных порошках наблюдается в импульсном режиме горения разряда при значениях $U_{см}$ в диапазоне 0—150 В, $I_д$ от 80 до 100 А и $I_ф$ от 0.2 до 0.3 А.

Список литературы

1. *Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. и др.* Агрегированные металлизированные алмазные порошки в инструменте на антифрикционной органической связке. Киев: ИСМ АН УССР, 1974.
2. *Барвинок В. А.* Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990. 384 с.
3. *Верещагин В. А., Журавлев В. В.* Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия.— Минск: Навука і тэхніка, 1991. 208 с.
4. *Кебко В. П., Кизиков Э. Д. и др.* Влияние вакуумной технологии на прочность изделий // Проблемы прочности. 1987. № 10. С. 59—65.

5. *Ивановский Г. Ф., Гринченко В. Т.* Дуговой разряд в вакууме — альтернатива гальваническому нанесению покрытий // Электр. промышл. 1992. № 1. С. 67—72.
6. *Чистяков Е. М., Шепелев А. А. и др.* Инструмент из металлизированных сверхтвердых материалов. Киев: Наукова думка, 1982. 204 с.
7. *Кустов В. В., Марахтанов М. К.* Пространственная неравномерность технологических характеристик дугового испарителя установки "Булат–6" // ФХОМ. 1994. № 6. С. 155—157.
8. *Лебедев В. С., Отопков П. П., Неволина М. Д.* Металлизация методом КИБ для использования в инструментах. М.: ВНИИАЛМАЗ, 1982. С. 20—25.
9. *Лунев В. М., Овчаренко В. Д., Хороших В. М.* Исследование некоторых характеристик плазмы вакуумной металлической дуги // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 7. С. 1487—1490.
10. *Ашинов С. А., Беров Э. Ж. и др.* Металлизация алмазов для буровых коронок. М.: ВНИИЭМС, 1989. 27 с.
11. *Внуков Ю. Н., Марков А. А. и др.* Нанесение износостойких покрытий на быстрорежущий инструмент. Киев: Тэхника, 1992. 143 с.
12. *Чистяков Е. М., Кухаренко С. А. и др.* Нанесение покрытий на порошки алмаза в инертной среде / Новые СТМ и прогрессивные технологии их применения. Киев: ИСМ АН УССР, 1985. С. 81—82.
13. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. и др.* Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наукова думка, 1977. 186 с.
14. *Смехнов А. А.* Начальные стадии роста металлических пленок на поверхности монокристаллов синтетического алмаза // 8 Всес. конф. по росту кристаллов. Харьков, 1992. Т. 1. С. 80—81.
15. *Вершина А. К., Изотова С. Д. и др.* Структура и защитные свойства титановых покрытий, полученных из сепарированных потоков низкотемпературной плазмы // ФХОМ. 1994. № 2. С. 53—58.
16. *Уманский В. Д., Литвин В. Л., Сабалдырь В. Я.* Исследование процесса нанесения и прочности сцепления танталового покрытия с поверхностью алмаза // Адгезия распл. и пайка матер. 1993. Вып. 30. С. 90—93.
17. *Алешин В. Г., Смехнов А. А.* Химия поверхности алмаза. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
18. *Чистяков Е. М., Коробко В. Р., Мазур К. И.* Влияние металлизации на напряженно–деформированное состояние алмазоносного слоя инструмента // Сверхтв. материалы. 1989. № 4. С. 30—34.
19. *Чуприна В. Г.* Физико–химическое взаимодействие и структурообразование при формировании металлических газотранспортных покрытий на алмазе // Порошк. металлургия. 1992. № 7. С. 34—40.
20. *Tachibana T., Williams B. E., Glass I. T.* Correlation of the Electrical Properties of Metal Contacts on Diamond Films with the Chemical Nature of the Metal–Diamond Interface // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 20. P. 11975—11981.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ТИПА "КАРБОНАДО" С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОВВОДОВ

Традиционным путем спеки "карбонадо" получают при давлениях 8.0 ГПа и выше и температурах 1500—1700°С перекристаллизацией графита в среде движущегося вдоль реакционного объема расплава металла–растворителя (обычно нихрома) [1]. Важным в получении "карбонадо" является наличие направленного температурного перепада в реакционном объеме.

С целью создания благоприятного температурного перепада синтез "карбонадо" проводили в ячейке, показанной на рисунке.

В контейнер *1* типа "тороид" из литографского камня помещали графитовую заготовку диаметром 8 мм и толщиной 6 мм с центральным отверстием диаметром 2 мм и высотой 3 мм, в которое помещали пруток нихрома *3*. На торец реакционного объема помещали композиционный электроввод *4* из смеси 16 вес. % графита и 84 вес. % диэлектрика (α–корунд или эквимолярная смесь α–корунда и периклаза: размер частиц менее 100 мкм).

Снаряженный контейнер сдавливали между двумя твердосплавными матрицами до давления 8.0 ГПа и нагревали до 1700°С в течение 20—25 секунд, затем нагрев прекращали, снижали давление до атмосферного и извлекали спек, отмывали его после дробления от излишков металла и графита соляной кислотой и хромовой смесью, затем проводили рассев и определение прочности полученного материала. Выход "карбонадо" с одного пресс–спекания составил 220 мг, потребляемая мощность — 2.1 кВт (по традиционной технологии без композиционного электроввода выход продукта — 200 мг, потребляемая мощность 2.6 кВт).

Было проведено измерение прочности на сжатие полученных зерен (по ГОСТ 9206-80). Оказалось, что зерна материала зернистостью 1000/800 мкм имеют прочность на сжатие 360 Н, а у зерен 800/630 мкм соответственно 250 Н, что соответствует значениям ГОСТ 9206-80 для материала АРК–4.

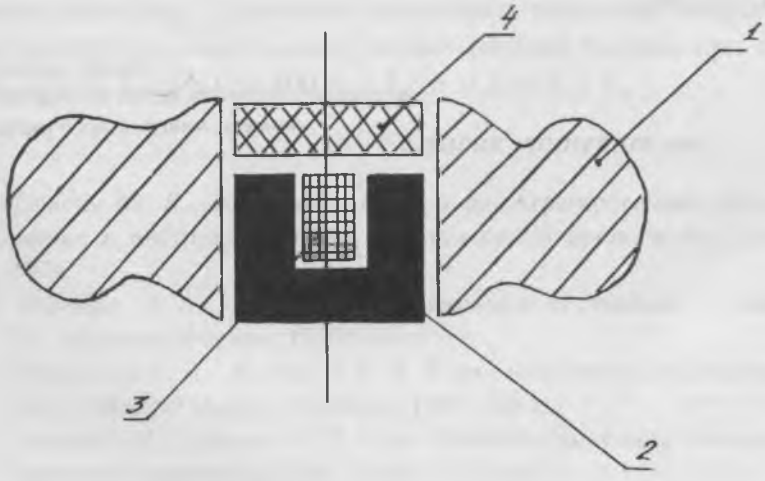


Рис. Реакционная ячейка для получения поликристаллических спеков "карбонадо":
1 — контейнер типа "тороид" из литографского камня;
2 — графитовая заготовка;
3 — металл–растворитель;
4 — композиционный электроввод.

Таким образом, благодаря использованию торцевого электроввода, удалось создать в реакционном объеме направленный перепад температур, увеличить выход продукта "карбонадо" на 10%, снизить потребляемую мощность нагрева до 20%, что позволит снизить износ твердосплавной оснастки.

Список литературы

1. *Vereschagin L. F., Yakovlev E. N.* et ctr. Procede pour la preparation d'agregats polycristallins de diamants / Патент 2074520 Франция, МКИ C01B 31/00. Опубл. 12. 03. 71.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

С. А. Перфилов, В. А. Муханов

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ЛЕГИРОВАННОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Исследованные ранее спеки кубического нитрида бора (КНБ) обладают существенным недостатком, препятствующим их практическому использованию: при нагреве–охлаждении образцов в интервале 20—600°С, в них образуются и развиваются трещины, вносящие значительную нестабильность в вольт–амперные характеристики (ВАХ) образцов, или даже разрушающие их после нескольких циклов. Для предотвращения этого явления были проанализированы работы по исследованию термостойкости и термопрочности образцов инструментальных материалов на основе КНБ.

В работе [1] показано, что введение в исходную шихту до 15 мас. % нитрида алюминия AlN приводит к значительному повышению прочности и термостойкости спеков КНБ (а также вюрцитоподобного BN).

В соответствии с этим (при $P = 7.7$ ГПа, $T = 1400$°С) были приготовлены спеки из КНБ с добавкой 10 мас. % AlN (порошок с размером частиц 0.5—5 мкм). Большие количества AlN, обладающего невысокой проводимостью [2], могут значительно снизить абсолютные значения проводимости спеков легированных порошков КНБ, меньшие не оказывают значительного положительного влияния.

Снятие ВАХ полученных образцов производили ранее описанным методом. Основные характеристики ВАХ — $\Delta\varphi_1$, $\Delta\varphi_2$, проводимость — практически не отличаются от аналогичных характеристик образцов, спеченных при 7.7 ГПа, 1400°С без добавки нитрида алюминия ($\Delta\varphi_1 = 0.7$—0.8 эВ, $\Delta\varphi_2 = 0.4$—0.5 эВ).

После многократного (до 20 раз) термоциклирования в интервале температур 20—650°С образование трещин в образцах не зафиксировано. При температурах выше 400°С наблюдается сильное окисление медных контактов. Окисление нихромовых контактов при длительных выдержках до 650°С не обнаружено.

Из анализа ВАХ определены коэффициенты $a = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{U=const}$, $b = \left(\frac{\partial i}{\partial U}\right)_{T=const}$ (рис. 1). Наибольший интерес для использования в качестве термочувствительного элемента

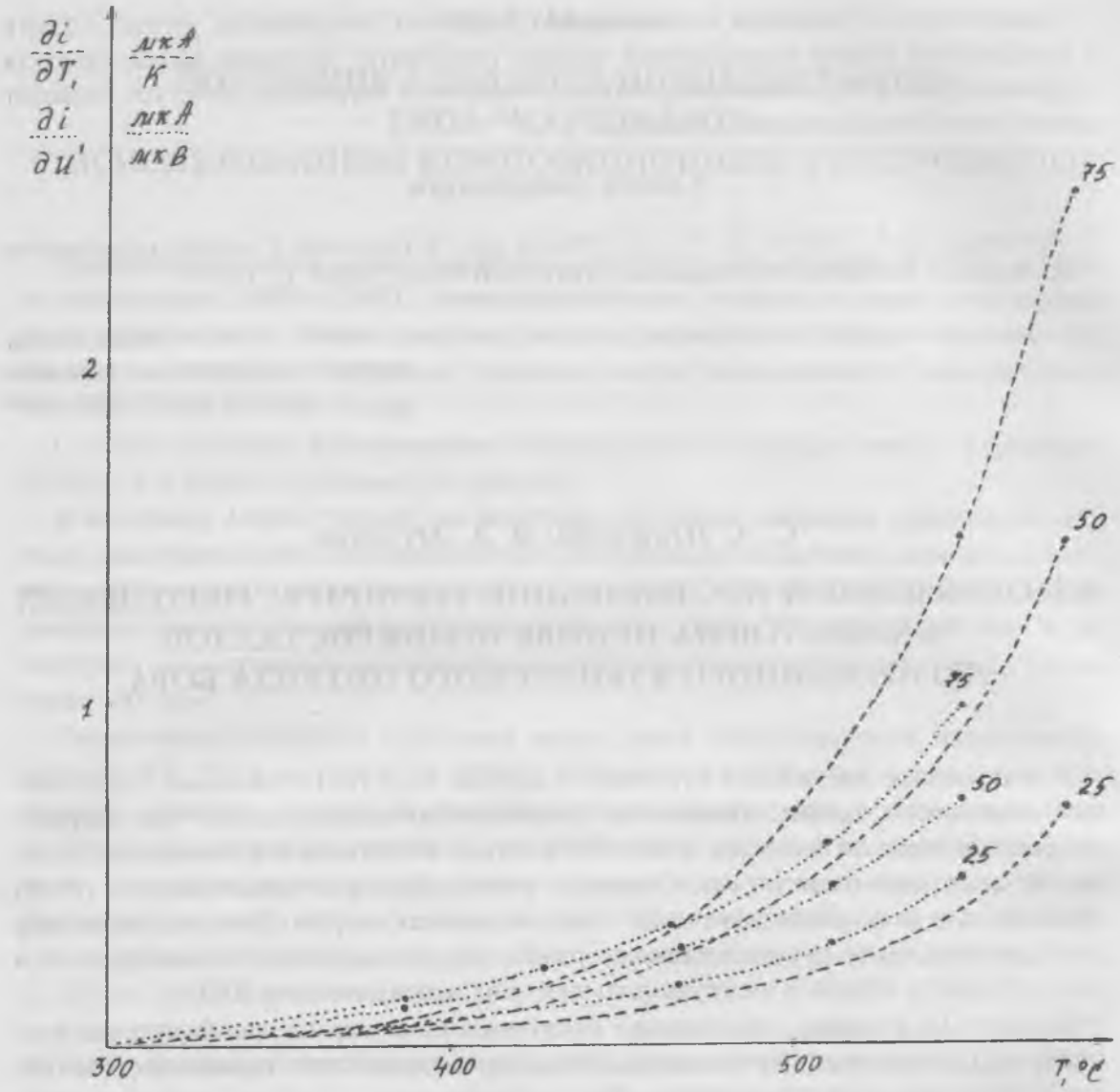


Рис. 1. Вольт–амперные характеристики спека КНБ.
Цифры у кривых — удельное напряжение на образцах В/мм.

представляет величина $\frac{\partial i}{\partial T}$. Поскольку ВАХ образцов имеет экспоненциальный вид, указанные коэффициенты также экспоненциально зависят от напряжения и температуры (точнее от T^{-1}). Так, при 500°С и напряжении 50 В/мм величина $\frac{\partial i}{\partial T}$ составляет 0.45 мкА/К и резко возрастает при 600°С до 2.5 мкА/К. Таким образом, при включении последовательно со спеком сопротивления нагрузки 1 кОм, можно получить элемент термочувствительностью 0.45 мВ/К при 500°С и 2.5 мВ/К при 600°С. При этом величина сопротивления нагрузки ограничена входным сопротивлением регулирующих или измерительных приборов, которые, как правило, составляют десятки—сотни кОм.

Одна из наиболее чувствительных термопар — хромель–алюмель имеет чувствительность 0.04 мВ/К.

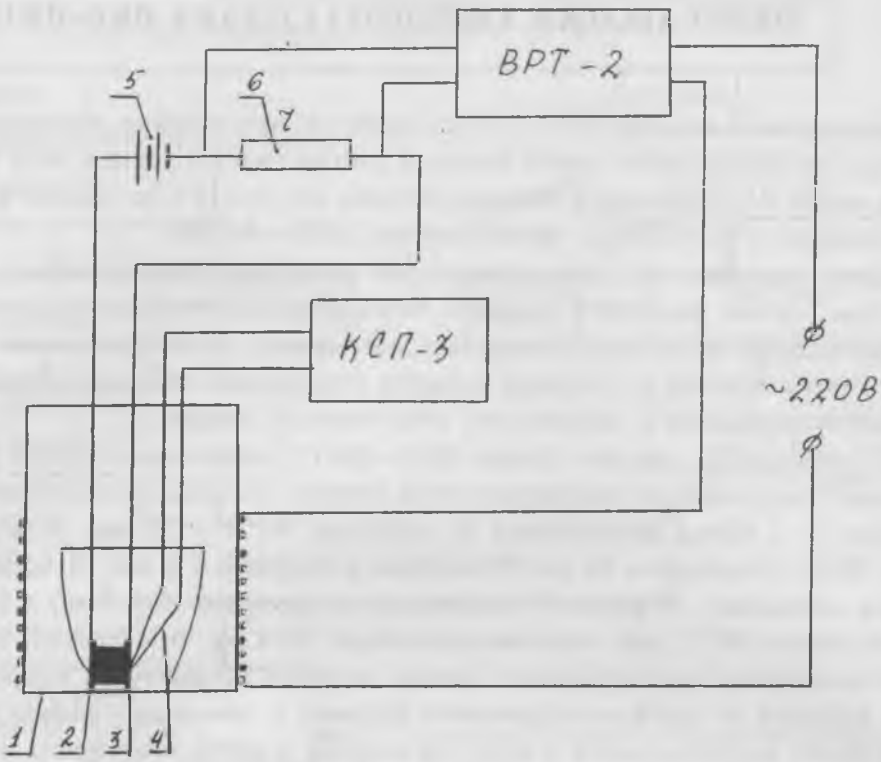


Рис. 2. Схема контрольной установки:
1 — муфельная печь; *2* — тигель; *3* — спек КНБ; *4* — термопара хромель–алюмель; *5* — батарея гальванических элементов (30—35 В); *6* — шунтирующее сопротивление.

Для проверки возможности практического использования спеков в качестве термосопротивлений была собрана схема, показанная на рис. 2. Спеки на основе КНБ, легированного кремнием, при использовании сопротивлений нагрузки от 1 до 100 кОм позволяли поддерживать температуру 250—650°С в лабораторной печи с точностью не хуже ± 2 К в течение 1000 часов.

Список литературы

1. *Перфилов С. А., Сорокин М. Н., Поляков В. П.* Влияние примесей вюрцитоподобного нитрида бора на процесс его спекания в условиях высоких давлений / III Всес. совещание. Химия высоких давлений. М.: МГУ, 1990. С. 81.
2. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 378 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК6–ВК15

Производство синтетических алмазов является чрезвычайно материалоемким процессом, в частности, имеет место большой расход твердого сплава: от 0.7 г на 1 карат алмаза марки АС20 размером меньше 200 мкм, до 10—15 г на 1 карат кристаллов алмаза размером 400—630 мкм средней марки АС80—АС100.

Следует отметить, что цена металлолома твердого сплава примерно в 20—30 раз ниже, чем готовых изделий. Стоимость твердосплавных изделий практически полностью переносится на стоимость синтетического алмаза, резко увеличивая его себестоимость. Представляется актуальным наладить переработку твердого сплава с целью повторного его спекания и удешевления себестоимости алмаза.

Как известно [1], твердые сплавы ВК6—ВК15 представляют собой плотно спеченую массу из сросшихся микрокристаллов карбида вольфрама (плотностью 15.7 г/см^3) размером 1—2 мкм с прослойками из эвтектики WC–Co (36 вес. % WC). В твердом сплаве ВК6, содержащем 94 вес. % карбида вольфрама и 6 вес. % кобальта, доля эвтектики составляет ~ 9.36 вес. % (плотность ее примерно 10.6 г/см^3) и 13.2 об. %, а в твердом сплаве ВК15 доля эвтектики составляет 23.4 вес. % и 31.2 об. %.

Мы попытались рекуперировать отходы твердого сплава путем химического извлечения кобальта из карбидвольфрамовой матрицы с помощью соляной кислоты. При этом кобальт выщелачивается в виде его хлорида, а карбид вольфрама практически не претерпевает химических превращений и выделяется в виде микрокристаллов или их сростков, которые в дальнейшем могут быть легко перетерты. Полученный порошок карбида вольфрама может быть повторно использован для спекания готовых твердосплавных изделий.

Переработка твердого сплава включает в себя следующие основные стадии:

1. Первичное дробление отходов.
2. Вторичное дробление.
3. Химическая обработка.
4. Истирание.
5. Отмучивание, промывка, сушка.

Схема переработки отходов твердого сплава представлена на рис. 1.

С целью дробления крупных частиц отходов твердого сплава их раздавливали в твердосплавной ступке первичного дробления с последующим рассевом. Фракции 2000/500 мкм и –500 мкм направляются на кислотную обработку, фракция 5000/2000 мкм — на вторичное дробление на конусной инерционной дробилке типа КИД 150М.

После вторичного дробления фракцию +2000 мкм направляется повторно на КИД 150М, а фракции 2000/500 мкм и –500 мкм — на кислотную обработку.

Кислотную обработку проводили в установке, показанной на рис. 2.

В пластмассовую емкость помещали до 3 кг дробленного твердого сплава, 2 литра 20%–ной соляной кислоты. Доводили воду в водяной бане до кипения (температура реакционного смеси была при этом 92—94°С) и выдерживали 12 часов. В ходе химобработки происходит удаление кобальта по реакции:

$$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2 \uparrow$$

Карбид вольфрама практически нерастворим в этих условиях.

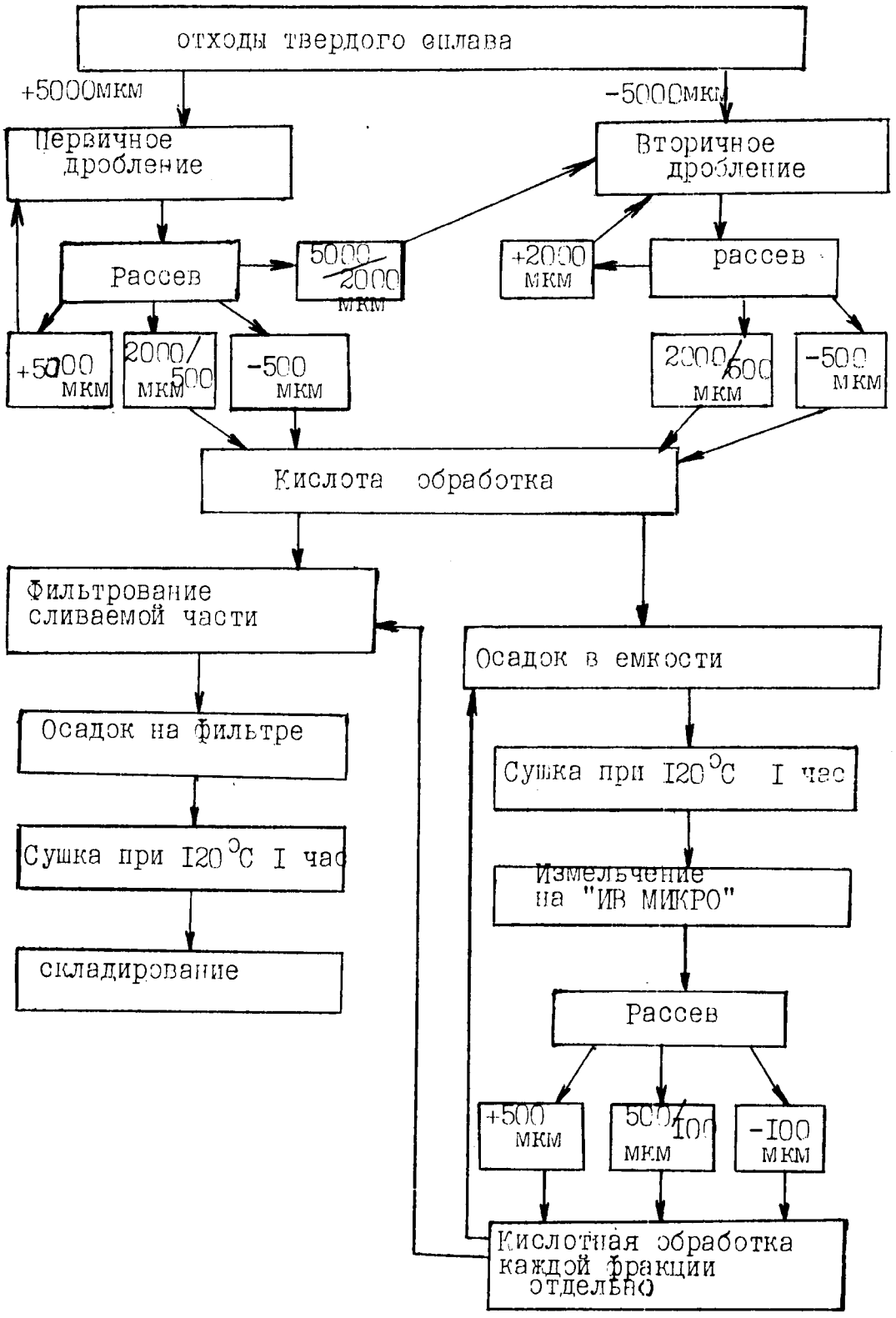


Рис. 1. Схема переработки отходов твердого сплава

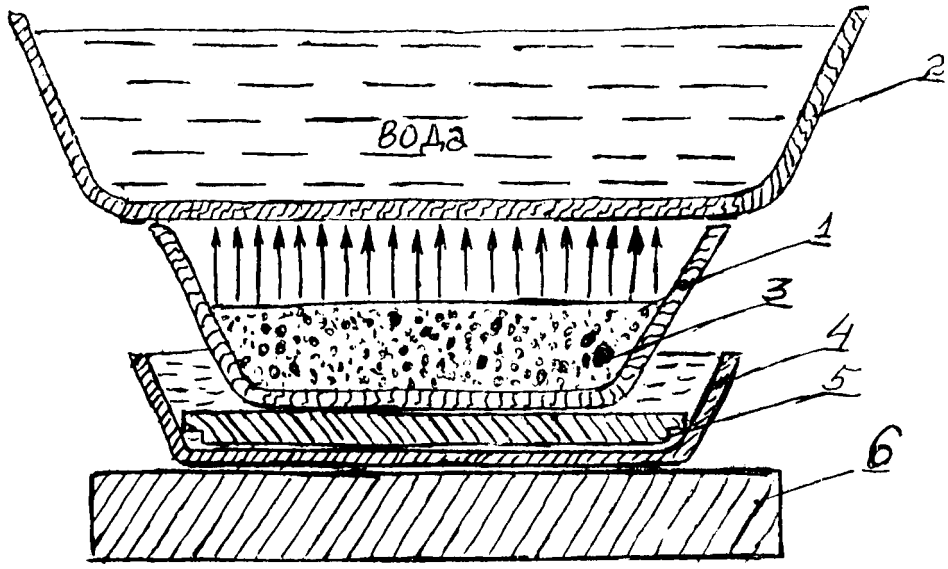


Рис. 2. Устройство для химической переработки твердого сплава.
1 — пластмассовая емкость для проведения взаимодействия соляной кислоты; *2* — емкость с холодной водой для охлаждения паров соляной кислоты; *3* — отходы твердого сплава в соляной кислоте; *4* — емкость с кипящей водой; *5* — подставка; *6* — электроплита.

Затем переносили реакционную массу в пластмассовое ведро, разбавляли водой и проводили отмучивание и слив отмученной массы на нутч–фильтр.

Отфильтрованный осадок промывали дистиллированной водой, сушили при 120°С, затем сгребали в герметично закрывающуюся тару. Размер частиц карбида вольфрама в основном составлял 1—4 мкм, встречались отдельные слабые сростки размером до 10—15 мкм.

Полученный порошок по данным рентгенофазового анализа представляет собой чистый карбид вольфрама WC, доля кобальта и железа менее 0.1 вес. % (по данным спектрального анализа).

Порошок карбида вольфрама в смеси с порошком кобальта может быть использован для спекания твердосплавных изделий.

Следует отметить, что выход годного мелкого порошка карбида вольфрама из отходов твердого сплава ВК6 составляет после химобработки для исходной фракции –250 мкм до 90 вес. %, для фракции 500/250 мкм до 60 вес. %, для фракции 1000/500 мкм до 30—35 вес. %, для фракции 2000/1000 мкм до 15—20 вес. %.

Крупные неотмучиваемые кусочки химически обработанного твердого сплава представляют собой с поверхности пористые частицы: кобальт извлечен из них на глубину примерно 150 мкм, поэтому такие недоработанные кусочки твердого сплава подвергали после промывки и сушки истиранию на измельчителе "ИВ–Микро" в течение 10—15 минут, затем просеивали на ситах 100 и 500 мкм. Фракцию +500 мкм еще раз подвергали измельчению и рассеву. Затем фракции –100 мкм, 500/100 мкм, +500 мкм снова подвергали химическому выщелачиванию соляной кислотой, как описано выше.

При этом кобальта извлекается гораздо меньше и происходит частичное растворение вольфрама (до 2 вес. % от веса ВК6) с помощью кислорода воздуха по схеме:

$$WC + O_2 + 2HCl \longrightarrow WO_2Cl_2 + CH_4\uparrow\ (C_{сажа}) + H_2\uparrow + H_2O$$

По-видимому, при этом растворяется карбид вольфрама из эвтектики WC–Co.

Фракция –100 мкм после повторной химобработки прорабатывается практически полностью, доля неотмучиваемой части от фракции 500/100 мкм составляет после химобработки 50—60 вес. %, от фракции +500 мкм (1250/500 мкм) остается 65—75 вес. %. Эти остатки измельчались в "ИВ–Микро" и обрабатывались с новыми порциями твердого сплава, как описано выше.

Следует отметить, что при дроблении отходов твердого сплава ВК6 фракции 5000/2000 мкм в дробилке КИД–150М выход фракции –2000 мкм составляет за каждый цикл дробления в среднем не более 0.20—0.25, т. е. через 8 циклов дробления остается 10—17 вес. % фракции 5000/2000 мкм от исходного количества. В случае твердого сплава ВК15 выход фракции –2000 мкм составил в среднем не более 0.05—0.10 за один цикл дробления за счет большей доли вязкой связки, т. е. за 8 циклов дробления выход фракции –2000 мкм был 40—65 вес. % от веса исходного твердого сплава.

Химическое выщелачивание кобальта из отходов ВК15 протекало примерно втрое быстрее.

Отходы твердых сплавов ВК8, ВК10 занимают промежуточное положение между ВК6 и ВК15 по склонности к дроблению и выщелачиваемости кобальта.

Утилизацию соляно-кислых растворов хлорида кобальта проводили путем их нейтрализации раствором углекислого натрия до pH 9, с последующим отфильтровыванием гидроокиси и основного карбоната кобальта и промыванием. Из смеси оксидов, гидроксидов карбонатов кобальта прокаливанием в токе водорода при 600—700°С получали металлический кобальт с выходом до 95% от исходного, содержащегося в твердом сплаве.

Таким образом, можно в принципе получить с выходом 90—95% от веса исходных отходов твердого сплава смесь порошков карбида вольфрама и металлического кобальта, пригодной для спекания изделий из твердых сплавов. Себестоимость 1 кг такой смеси в 10 раз ниже, чем ее рыночная цена.

Четыре человека в две смены способны переработать до 30—40 кг отходов твердого сплава в сутки, т. е. до 7.5—10 тонн в год, обеспечив переработку твердосплавных отходов производства 7.5—10 млн. карат мелкого алмаза в год.

Следует отметить, что перед переработкой отходы твердого сплава должны быть очищены от всех примесей.

Попытка продробить твердый сплав в НПО "Союз" с помощью взрыва в замкнутом объеме к успеху не привели — щековая или конусная дробилка гораздо эффективнее. Выход фракции –2000 мкм из 5000/2000 мкм составлял в каждом цикле для ВК6 не более 5—8%, при этом продробленные отходы твердого сплава сильно загрязнялись медью и ртутью (от капсюлей) и сажей (от взрывчатки — бластита).

Твердый сплав ВК6 практически не дробится методом электрогидравлического удара в воде, содержащей поверхностно-активные вещества.

Исследования по рекуперации твердого сплава следует продолжить. В случае положительного комплексного промышленного решения этой проблемы себестоимость алмаза можно будет снизить в 1.5—2 раза.

Список литературы

1. *Третьяков В. И.* Металлокерамические твердые сплавы. М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 592 с.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗА ИЗ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ СПЕКОВ

Вскрытие алмазосодержащих спеков

Алмазосодержащие спеки гомогенного снаряжения, получаемые на опытном заводе ВНИИСИМС, содержат обычно 14 вес. % графита, 14 — алмаза и 72 — металла-растворителя углерода (МРУ), насыщенного углеродом. Исходный размер частиц графита 1250/315 мкм, металла — менее 315 мкм, графитовые частицы в значительной степени на глубину до 100—200 мкм пропитаны МРУ.

Целью этой части работы было исследование возможности механического и магнитного разделения компонентов алмазосодержащих спеков.

Сначала алмазосодержащие спеки дробились на щековой дробилке до размера частиц менее 1250 мкм. Затем проводилось первичное разделение на магнитном сепараторе СМС и рассев магнитной части на фракции — 315 мкм (64—65 вес. %) и 1250/315 мкм (30—33 вес. %, здесь и далее приводятся цифры в вес. % от веса исходных спеков). Фракцию –315 мкм рассыпали по 12.5—15 г вместе с 5—10 мл 0.4%-ного раствора стирального порошка "Лотос" в 4 ячейки измельчителя "ИВ-микро" и дробили по 15 минут, затем содержимое переносили в стакан, давали отстояться (3—5 минут), промывали, сушили и разделяли на магнитном сепараторе СМС. Далее с магнитной фракцией еще 2 раза повторяли вышеперечисленные операции. В итоге получали 32 вес. % магнитной фракции, примерно 25 вес. % немагнитной, остальное уходило в слив (6—7 вес. %).

Крупную фракцию снова дробили в измельчителе "ИВ-микро", магнитной же сепарации подвергали только фракцию –315 мкм.

Немагнитная часть фракции –315 мкм отбиралась для дальнейшей переработки.

Затем накопленную магнитную фракцию –315 мкм 2 раза по 15 минут обрабатывали аналогично описанному выше. В итоге получалось примерно 14 вес. % немагнитной фракции и 10—12 вес. % магнитной, остальное попадало в накопитель для слива. Обычно в итоге получали 40—42 вес. % немагнитной фракции, 42—45 вес. % магнитной и 13—18 вес. % микропорошка из слива. Из первой фракции после химической обработки получали 11.0—12.0 вес. %, из второй — 0.1—0.5 вес. %, из слива — 1.8—2.2 вес. % алмазов (в виде фракции –50 мкм).

Магнитная фракция, представляющая собой чистый насыщенный углеродом МРУ (доля алмаза 0.2—1.0 вес. %, доля графита не более 1 вес. %), может быть использована в синтезе алмаза при гомогенном и послойном снаряжении. Этот МРУ содержит примесь оксидов, поэтому прочность полученных кристаллов алмаза примерно в

1.2—1.3 раза ниже, чем при использовании чистого МРУ. Немагнитная фракция представляет собой обычно на $^1/_4$—$^1/_3$ по весу алмаз, остальное — графит, графит, пропитанный металлом, слабомагнитный металл.

В табл. 1 представлены сравнительные данные по обработке одинаковых навесок одной партии спеков, обработанных по обычной щелочно–солевой технологии и по технологии с глубоким измельчением спеков с кислотной доработкой.

Как видно из табл. 1 методика глубокого измельчения приводит к увеличению доли мелких зернистостей, особенно зернистости — 40 мкм, куда переводится $^1/_5$ часть от веса всех алмазов. В зернистостях 250/160 мкм присутствует примерно половина сростков, поэтому данные по ним несколько завышены.

Таблица 1

Распределение по зернистостям алмазов, обработанных по обычной технологии и с помощью глубокого дробления

Зернистость, мкм	I	II	III	IV	V
+250	0.09	0.61	—	0.50	0.49
250/200	1.08	2.85	—	2.32	2.28
200/160	11.07	9.93	—	8.09	7.97
160/125	14.78	9.92	—	8.08	7.96
125/100	26.46	19.91	—	16.22	15.57
100/80	18.44	16.88	—	13.75	13.54
80/63	13.95	14.20	—	11.57	11.39
63/50	7.98	12.35	—	9.98	9.82
50/40	3.31	8.01	13.73	9.08	8.94
–40	2.81	5.44	86.27	20.41	21.72
	100	100	100	100	
масса, г	38.63	30.42	6.92	37.34	37.96

Примечания:

I — распределение кристаллов алмаза 300 г спеков (обычная технология выделения алмаза), выход 38.63 г; II — распределение кристаллов алмаза из немагнитной части (145.5 г), выход 30.42 г; III — распределение кристаллов алмаза, полученных из слива, выход 6.92 г; IV — общее распределение, выход 30.42 + 6.92 = 37.34 г. В 139 г магнитной фракции доля алмаза составила 0.488 вес. %, т. е. всего 0.67 г. Потери при манипуляциях, особенно в виде микронных порошков, составили, как минимум 0.62 г. V — распределение по зернистостям с учетом потерь (0.62 г), считывая потери фракцией –40 мкм.

Следует отметить, что большинство (70—80%) алмазных зерен в немагнитной фракции практически чисты от МРУ, что свидетельствует о срабатывании эффекта Ребиндера. Измельчение в чистой воде, а также в 5%–ных растворах соляной кислоты и хлорида никеля такого эффекта не дало, выделяемость немагнитной фракции была в 1.8—2.5 раза ниже. При обработке спеков из более мелких зернистостей графита и МРУ, доля выделяемой магнитной фракции снижается в 1.3—1.5 раза из–за высокой окисляемости марганца, поэтому эффективно выделение магнитной фракции при размере частиц металла больше, чем 100 мкм, при меньших размерах МРУ значительное его количество окисляется водой до оксидов. Примерно $^1/_3$ часть МРУ впиталась в графит в ходе синтеза, а в процессе дробления перешла частично в мелкодисперсную фракцию слива, частично — в слабомагнитную часть немагнитной фракции. По–видимому, долю МРУ выше 70% от веса металла в исходной шихте возвратить вообще

нельзя. В шихтах, где доля МРУ ниже 70 вес. %, возврат МРУ еще более снижается, но он может повыситься при увеличении размера частиц металла и графита в шихте.

Таким образом, после некоторой доработки, позволяющей этой технологии стать менее длительной и трудоемкой, а также менее разрушительной для алмазов, она может быть использована для вскрытия спеков и частичного выделения МРУ, а также для одновременного получения некоторого количества микронных порошков алмаза. Это возможно при получении алмазов марок АС15—АС50 при гомогенном снаряжении реакционного объема. Алмазы низких марок АС2—АС6 слишком непрочны, поэтому при их выделении по выше описанной технологии, по-видимому, будут слишком сильно дробиться и переходить во фракцию –40 мкм.

В последнее время были проведены предварительные исследования по усовершенствованию вышеописанной технологии путем предварительной термообработки в инертной атмосфере раздробленных (–1250 мкм) спеков при 750—780°С в течение 30 минут с последующим обжигом на воздухе при 580—600°С в течение 30—60 минут и обработкой в установке электрогидравлического удара (ЭГУ) в 0.5%-ном растворе стирального порошка "Лотос" (дробление на установке ЭГУ проводил А. Ю. Литвиненко). После сушки полученной смеси порошков ее удалось разделить на магнитную и немагнитную часть (примерно 70 вес. % и 30 вес. % соответственно), причем в немагнитной части практически все алмазы были чистыми от МРУ, отсутствовали мелкодисперсные алмазы, что свидетельствовало об отсутствии эффекта "передробления" кристаллов алмаза, но примерно 30—40% алмазов осталось в магнитной части спеков, и требуется дальнейшая доработка метода дробления на установке ЭГУ.

Усовершенствование щелочно-солевого способа выделения алмазов из спеков

Основная масса алмазов выделялась на опытном заводе ВНИИСИМС в последние годы щелочно-солевым способом, разработанным в конце семидесятых годов [1]. 400—500 г дробленых (–3 мм) алмазосодержащих спеков обрабатывали при 540—550°С в течение 1—2 часов расплавом 2.0 кг калиевой щелочи и 0.6—1.0 кг калийной селитры в тигле из нержавеющей стали. При этом окислялось до 70—80% МРУ (до 50% всего марганца и до 2% всего никеля переходило в расплав, остальной окисленный металл находился на дне тигля в виде оксидов) и до 60—70% графита. Расплав размывали водой, щелочные растворы сливали и образовавшуюся бурую густую массу заливали соляной кислотой для нейтрализации и удаления металлов и их оксидов и проводили кипячение полученной смеси. После слива кислых растворов и отмучивания большей части неокисленного графита на дне стакана оставалась смесь алмаза с небольшим количеством графита и МРУ (в сростках). Эту массу дорабатывали хромовой смесью и получали алмазный порошок, который дробили для удаления сростков в шаровой стальной мельнице. Затем полученный алмазный порошок обрабатывали соляной кислотой, хромовой смесью, промывали и сушили. Метод неплохой, однако требует большого расхода реагентов при выделении алмаза и эффективно может использоваться при выделении кубического нитрида бора из спеков, а также алмаза из инструмента на высокооловянистых связках.

Калиевая щелочь довольно хорошо растворяет марганец в виде манганатов и очень плохо — никель [1], поэтому прорабатываемость спеков, особенно крупнодробленных (+2000 мкм) была невелика, и основное удаление МРУ происходило на второй стадии — кислотном удалении металла.

В НПК ВД с июля 1990 г. периодически, а с сентября 1992 г. постоянно производили слив горячего щелочного расплава после окончания щелочно–солевой обработки, при этом сливалось до 95% расплава после обработки спеков послойного снаряжения и до 80—85% расплава гомогенного снаряжения. Многочисленные контрольные проверки показали наличие в слитом расплаве алмазов мелких зернистостей в количестве 0.2—1.0 карата на 1 кг слитого расплава.

Вторичной переплавкой и путем медленного сливания расплава выделяли и эти ранее слитые кристаллы алмаза.

Благодаря сливу расплава резко снизился расход соляной кислоты на нейтрализацию: хватало кислых растворов с последующих операций переработки спеков на нейтрализацию щелочных растворов.

Уделялось внимание переработке слитого расплава. При его термообработке с порошком графита (–100 мкм, 20% от веса расплава) при температуре 700—800°С и последующего остывания под "шапкой" графита или в среде азота или аргона, размыва на холоде и отфильтровывания получался бесцветный 20%–ный раствор поташа и калиевой щелочи с содержанием марганца 0.25—0.30 мг/л, никеля, железа и хрома менее 0.15 мг/л каждого. Такой раствор может служить хорошим калийным минеральным удобрением на кислых почвах.

Однако наилучшее применение щелочных слитых расплавов — это нейтрализация кислых производственных стоков.

Было установлено, что одна тонна щелочного плава заменяет по нейтрализующей способности 800—850 кг кальцинированной соды, правда, в случае отсутствия в промышленных кислых стоках восстановителей требует внесения 15—30 кг сульфита натрия (или 75—150 кг железного купороса) на каждую тонну щелочного плава для восстановления шестивалентного марганца до четырехвалентного.

Кроме того, слитый щелочной расплав можно было использовать повторно для обработки спеков, добавив небольшое количество калийной селитры. Однако после повторной обработки спеков горячий расплав так сильно загустевал, что его почти невозможно было слить, приходилось размывать и, следовательно, тратить впоследствии большее количество соляной кислоты на нейтрализацию.

Все вышеперечисленные меры позволяли только лишь несколько снизить экономическую неэффективность щелочно–солевого метода, поэтому возникла необходимость разработки более дешевого и эффективного метода выделения алмазов из спеков.

Разработка модифицированного кислотного с щелочной доработкой способа выделения алмаза из алмазосодержащих спеков

У кислотного способа выделения алмаза из спеков имеется много недостатков:

1. Большие выбросы хлористого водорода и окислов азота в атмосферу.
2. Использование большого количества стеклянной посуды.
3. Необходимость использования для обработки смеси графита и алмаза, получившейся после кислотного удаления МРУ, хромовой смеси для удаления графита.

Целью этой части работы была разработка технологии выделения алмаза из спеков, исключающая использование экологически вредных реагентов: азотной кислоты и хромовых соединений с серной кислотой, а также по возможности сократить использование стеклянной посуды.

Указанная цель достигается за счет термообработки спеков на воздухе, обработки дробленых спеков отдельно по фракциям в пластмассовых емкостях, выжигания гра-

фита на воздухе и щелочной доработки алмазного концентрата с добавлением калийной селитры.

Спеки дробятся на щековой дробилке и рассеиваются на фракции -630 мкм, 2000/630 мкм, +2000 мкм, причем желательно довести долю фракции +2000 мкм до менее чем 10% от веса исходных спеков, затем две крупные фракции объединяют, и обработку мелкой и крупной фракции кислотой ведут отдельно, так как травимость сильно зависит от размеров частиц спеков.

Для ускорения взаимодействия дробленых спеков с соляной кислотой они термообрабатываются в муфельной печи при 560—600°С в течение 30—90 минут: при этом вес фракции –630 мкм может уменьшиться на 10—12% за счет окисления частиц графита. Вес фракции 2000/630 мкм и 3000/2000 мкм при термообработке возрастает на 1—3% и 0.5—1.2% соответственно за счет окисления части металла, выгорание графита незначительно. Термообработанные спеки реагируют с соляной кистой примерно в 1.5 раза быстрее, чем нетермообработанные. Обработка ведется только соляной кислотой (30)–37%–ной (без добавки азотной кислоты) в пластмассовых 13–литровых ведрах, поверх которых помещают пластмассовые тазы с холодной водой для предотвращения выделения паров соляной кислоты. В ведро помещают 1.5—2 кг спеков, и заливают соляной кислотой из расчета 2.5 л 37 %–ной или 3 л 30 %–ной кислоты на 1 кг спеков (30 вес. % углерода и 70 вес. % МРУ). Смесь разогревается за счет химических реакций:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow,$$

$$Ni + 2HCl = NiCl_2 + H_2\uparrow.$$

Дополнительного подогрева не требуется, причем фракция спеков –630 мкм практически полностью заканчивает взаимодействие через 1—1.5 часа, а фракция 2000/630 мкм — через 3—4 часа. Фракция спеков +2000 мкм требует взаимодействия с соляной кислотой при загрузке 2000 г не менее 24 часов, при этом магнитный остаток составляет 7—8% от исходного веса. При выдержке до 72 часов доля магнитного остатка падает до 3—5%.

После окончания взаимодействия крепкие кислые растворы солей никеля и марганца сливают в пластмассовые ведра и оставляют на 1—2 дня. Затем осветленный раствор аккуратно сливают, фильтруют и добавлением кальцинированной соды доводят pH раствора до двух (на 10 л раствора требуется обычно 300—600 г соды). Полученный слабокислый раствор хлоридов никеля и марганца упаривают до температуры кипения раствора 123—124°С и сливают в изложницы из нержавеющей стали, где раствор кристаллизуется в смесь хлористого натрия и кристаллогидратов солей $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Затвердевшую смесь солей герметично упаковывают в полиэтиленовые пакеты, которые запаивают. Такая смесь кристаллогидратов может быть сырьем для получения чистых металлов — никеля и марганца, а также сплава никель–марганец.

После сливания крепких растворов осадок, состоящий из смеси алмаза и графита с небольшой примесью металла, промывается водой. Разбавленные кислые растворы направляют на нейтрализацию.

Промытый остаток сушат, прокаливают до 500°С, затем легко перетирают и отсеивают фракцию –315 мкм, которую направляют на операцию "выжигание графита". Фракцию +315 мкм (не более 5% от веса исходных спеков) направляют на кислотную обработку вместе со следующей партией спеков. Выжигание графита проводят на ме-

таллических поддонах в муфельных печах при температурах 560—580°С в течение 1—2 часов. При этом графит выгорает.

Следует отметить, что просто механически измельченный графит ГМЗОСЧ плохо реагирует с кислородом воздуха, и интенсивно реакция окисления происходит при 650°С и выше. Графит же в спеке, как правило, на глубину до 100—200 мкм пропитан металлом, который, в основном, удаляется при кислотной обработе, а в порах остаются небольшие количества хлоридов никеля и марганца, которые плохо вымываются. При нагреве происходит обезвоживание кристаллогидратов хлоридов, в присутствии кислорода воздуха происходит частичное окисление хлоридов до оксидов с выделением хлора, а в присутствии хлора происходит внедрение (интеркалирование) хлоридов металлов в графит с образованием соединений внедрения в графит:

$$MnCl_2 + 11.2C + 0.05Cl_2 = C_{11.2}MnCl_{2.1}.$$

$$NiCl_2 + 11.2C + 0.05Cl_2 = C_{11.2}NiCl_{2.1}.$$

При температуре выше 560—580°С интеркалированные соединения разлагаются, "вспучивая" при этом графит, удельная поверхность сильно возрастает и активируется, что резко увеличивает скорость окисления графита.

Таким образом, для обеспечения процесса окисления графита из спеков необходимо следующее:

1. Хорошая пропитанность графита в опеках МРУ; нежелательны "недогретые" спеки, спеки с крупными частицами графита;

2. Необходим пористый графит; плотные искусственные графиты и особенно природный графит плохо пропитываются МРУ;

3. Необходима равномерная прогреваемость реакционного объема. В высокоградиентных по температуре камерах высокого давления значительная часть реакционного объема (до 50%) не прогревается до температуры плавления МРУ, и графит из холодных зон реакционного объема трудно впоследствии окисляется кислородом воздуха.

Для активизации процесса окисления таких частиц графита их подвергают интенсивному дроблению и истиранию, а также химическому разрыхлению, путем образования сульфата графита, через взаимодействие графита с 98.3%–ной серной кислотой в присутствии окислителя: нитрата калия. При нагревании сульфата графита $C^{+}_{24}HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$ происходит его разложение, сопровождающееся вспучиванием реакционной массы. Образовавшийся вспученный графит легко окисляется кислородом воздуха уже при 560°С.

Следует отметить, что в ходе сушки и прокаливания до 500°С смеси графита и алмаза, ощущается характерный сильный камфорный запах, что может.свидетельствовать о наличии адсорбированных на графите углеводородов полициклоалканов типа адамантана, диадамантана и их производных. Следует наладить их улавливание и выделения, так как подобные соединения чрезвычайно дефицитны и дороги как химреактивы, а также могут быть использованы как исходное сырье для получения широкой гаммы фармацевтических препаратов. По нашим оценкам из 1 кг алмазосодержащих спеков можно получить от 0.1 до 1.0 г этих соединений.

В некоторых случаях перед процессом окисления смесь графита и алмаза можно подвергнуть истиранию в течение 1—1.5 минут в измельчителе "ИВ–микро" (по 40 г в каждую из четырех ячеек).

Из такой массы легко выделить сильноизмельченный графит методом отмучивания (седиментации), причем в остатке находится алмаз с небольшой примесью графита.

Высушенный остаток может идти сразу на щелочную доработку, а выжиганию в печи может быть подвергнут только отмучившийся графит с примесью алмаза, причем процесс выгорания графита в этом случае идет гораздо интенсивнее.

После выгорания в муфельной печи основной массы графита получается алмазосодержащий концентрат с примерным составом 70—75 вес. % алмаза, до 5—15 — графита, до 5—10 — двуокиси кремния, до 5—10 — оксидов никеля и марганца, следы металлов.

Для выделения алмаза наиболее оптимальна щелочная доработка по технологии, близкой к используемой во ВНИИСИМС для выделения алмазов из спеков по щелочно–солевой технологии.

Отличие от этой технологии заключается в том, что для предотвращения бурной реакции при 540°С в щелочной расплав, состоящий из 1.2—1.5 кг КОН и 600—700 г концентрата, калийную селитру следует добавлять осторожно по 15—20 г при постоянном помешивании вплоть до окончания бурной реакции (обычно уходит 200—500 г KNO_3 в течение 1 часа). Затем добавить в расплав 30 г KNO_3, перемешать и выдержать 30 минут при 540°С. После чего масса размывается по стандартной технологии, алмазы промываются от щелочи сначала водой, а для удаления оксидов металлов обрабатываются соляной кислотой. Иногда в случае обнаружения в полученном алмазе следов графита бывает необходима обработка алмаза небольшим количеством хромовой смеси.

Таким образом, был разработан модифицированный кислотный с щелочной доработкой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков гомогенного снаряжения, характеризующийся значительно меньшими затратами химреактивов, исключающий использование экологически вредных азотной кислоты и хромовых соединений, в значительной степени сокращающий использование и расход стеклянной посуды, так как основная операция удаления МРУ производится в пластмассовых емкостях.

Примерные затраты химреактивов при использовании различных способов выделения алмаза из алмазосодержащих спеков представлены в табл. 2.

Усовершенствование химического выделения алмазов из спеков послойного снаряжения

Применяемый с конца семидесятых годов и в настоящее время щелочно–солевой способ химического выделения алмазов из спеков послойного снаряжения заключается в обработке 400—500 г спеков в расплаве 2 кг калиевой щелочи и 0.1—0.2 кг калийной селитры при 540—550°С в течение 1—2 часов, последующем размыве расплава водой и обработке оставшейся после слива щелочных растворов массы соляной кислотой с добавлением азотной кислоты [1].

Причем в основном удаление металла происходит именно при обработке соляной кислотой с добавлением азотной кислоты, а щелочно–солевая обработка лишь способствует некоторому разрыхлению спеков и благоприятствует удалению металла.

Затем проводят с помощью сита отделение графитовых шайб от выпавших из них кристаллов алмаза, после чего графитовые шайбы с оставшимся небольшим количеством вросших в них кристаллами алмаза обрабатывают хромовой смесью, при этом основная часть вросших кристаллов алмаза выпадает из графитовых шайб, шайбы отделяются на ситах, а алмазы отмывают от частиц графита хромовой смесью.

В итоге в графитовых шайбах все–таки остается до 5% всех алмазов, содержащихся в спеке, и фактически эти алмазы теряются.

Таблица 2

Затраты химреактивов на выделение 1000 карат алмаза АС20 (выход из спеков 14 вес. %) с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5

Химреактив	Способы выделения алмаза			
	щелочно-солевой, кг	кислотный с использованием HNO_3, кг	кислотный без использования HNO_3, кг	модифицированный с щелочной доработкой, кг
KOH	8	—	—	0.8—1.0
KNO_3	3.5	—	—	0.2—0.25
HCl (в пересчете на 100%)	4.0	2.8	2.0	1.35—1.4
HNO_3 (58%)	—	2.6	—	—
H_2SO_4 (96%)	1.0	4.25	4.5	—
$K_2Cr_2O_7$	0.2	1.35	1.5	—
Na_2SO_3	0.2	1.35	1.5	—
Na_2CO_3 (NaOH)	—	11.0	7.5	1.0—1.2 (0.8—1)

Таблица 3

Затраты химреактивов с учётом нейтрализации до pH 9.5 на выделение 1000 карат алмаза марки АС32—АС50 из спеков послойного снаряжения (выход алмаза 10% от веса спеков)

Химреактив	Способы выделения алмаза			
	щелочно-солевой, кг	кислотный с большим использованием HNO_3, кг	кислотный с малым использованием HNO_3, кг	Усовершенствованный кислотный способ, кг
KOH	8.0	—	—	1.6
KNO_3	0.5	—	—	0.5
HCl (в пересчете на 100%)	3.5	4.8	5.0	1.8
HNO_3 (58%)	0.2—0.6	8	2.0	—
H_2SO_4 (96%)	2.0	2.3	2.5	—
$K_2Cr_2O_7$	0.5	0.6	0.65	—
Na_2SO_3	0.5	0.6	0.65	—
Na_2CO_3 (NaOH)	—	13.6	11.0	1.2 (1.0)

Целью этой части работы является изучение возможности снижения расхода химреагентов и потерь алмаза при выделении его из спеков, а также исключение использования экологически вредных реагентов: азотной кислоты и хромовых соединений.

Указанная цель достигается следующим образом. Расколотые на 8 частей спеки необходимо термообрабатывать в течение 30 минут в инертной атмосфере при 780—800°С, затем в течение 30—60 минут при 580—600°С в муфельной печи на воздухе, после чего обрабатывать их 37%-ной соляной кислотой в пластмассовых ведрах в течение 24 часов без подогрева. При этом практически весь металл растворяется, и ос-

новная масса алмазов вываливается из графитовых шайб, графитовые шайбы отделяются от алмазов с небольшой примесью графита. Оставшиеся графитовые шайбы, содержащие до 5% от содержания всех алмазов в спеках, измельчают в вибрационном измельчителе "ИВ–микро" и прокаливают 1—2 часа при 580—590°С на воздухе в муфельной печи, графит при этом в основном выгорает, а оставшуюся смесь алмаза с небольшим количеством графита вместе с ранее выпавшими кристаллами алмаза очищают щелочной доработкой, как описано выше. При этом расход щелочи на 1 карат алмаза снижается в 5 раз, и исключается необходимость использования соединений шестивалентного хрома (см. табл. 3).

Представляется актуальным провести переработку спеков послойного снаряжения методом электрогидравлического удара в водных растворах поверхностно–активных веществ, при этом возможна высокая степень выделения кристаллов алмаза из графитовых шайб и слоев металла.

Список литературы

1. *Петрова Н. И.* Физико–химические основы выделения алмазов из спеков в расплаве солей // Синтез минералов. Т. 1. М.: Недра, 1987. С. 462—484.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

А. В. Плыкин, В. П. Пронин, М. В. Шаталина, В. И. Шевченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ДЕФЕКТОСКОПИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫМИ СИСТЕМАМИ

Для определения диэлектрической проницаемости, проводимости, толщины и рельефа поверхности диэлектрических слоев, а также распределения электрического заряда и потенциала естественно применение элек троемкостных методов [1]. Они позволяют получить достаточно высокую чувствительность по каждому из измеряемых параметров при разрешающей способности до 20 $мм^{-1}$ и, в случае соответствующей конструктивной реализации, обеспечивают наблюдение панорамы распределения параметров на определенной траектории сканирования.

Исследование диэлектрических и полупроводниковых слоев требует создания определенных модификаций электроемкостных систем, принципиально отличающихся друг от друга тем, что в одних поле возбуждается с помощью "постоянных" поверхностных распределений заряда на слое, а в других — посредством электродов, подключенных к генераторам переменного напряжения радиочастоты. Однако в обоих случаях производятся зондовые неразрушающие измерения. Ниже приводятся общие соотношения, рассматриваются вопросы технического решения и анализируются некоторые экспериментальные результаты.

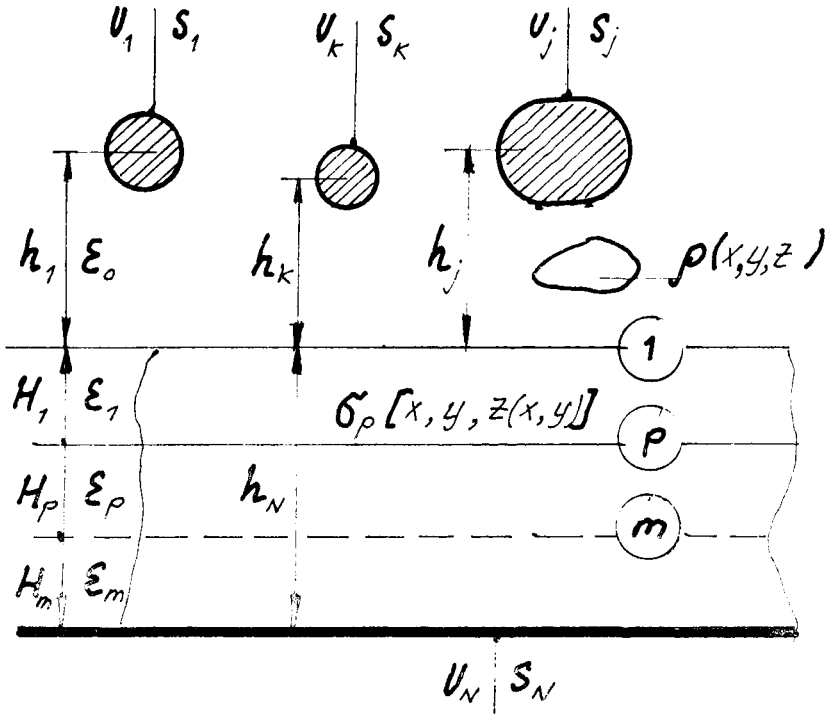


Рис. 1. Электроемкостная система

1. Основные соотношения

Электростатическая система характеризуется источниками электрического поля и физическими параметрами среды его существования. Источниками поля являются поверхностные и объемные заряды, электроды с известными потенциалами.

Индуцированный на каждом электроде системы заряд (потенциал) (рис. 1), зависящий от источников поля и среды, может быть определен на основании формулы Грина [4] следующим образом:

$$q_k = \sum_{i=1, j\neq k}^{N} \varepsilon_0 \varepsilon_j V_j \int_{s_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j - \int_V \rho \Phi \, dV - \sum_{p=1}^{m} \int_{S_p} \sigma_p \Phi_{k_p}$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε_j — диэлектрическая проницаемость j–го слоя; V_j — напряжение, действующее на j–ом электроде; Φ_k — поле, образуемое в среде при действии на каждом электроде относительного потенциала +1, а на остальных ноль; ρ — плотность пространственного заряда; σ_p — плотность поверхностного заряда на p–ой границе раздела диэлектриков. Первые (N–1) слагаемых зависят от напряжений на электродах системы и могут быть представлены в виде парциальных зарядов, обусловленных действием напряжений V_j на частичных емкостях

$$C_{jk} = -\varepsilon_0 \varepsilon_j \int_{s_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j$$

N–ое слагаемое определяет вклад вследствие наличия пространственного заряда, распределенного с плотностью (x, y, z). Последние m слагаемых обусловлены действием поверхностных зарядов на границах раздела диэлектриков.

Индуцированный на каждом электроде системы заряд зависит от всех источников поля. Как правило, поле возбуждается заданным распределением потенциала и поверхностью зарядов на границах раздела сред с различными электрофизическими свойствами. В этом случае имеем:

$$q_k(t) = \sum_{j=1;\, j\neq k} \varepsilon_0 \varepsilon_j V_j(t) \int_{s_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j - \sum_{p=1}^{m} \int_{s_p} \Phi_p G_p dS_p$$

Если напряжения V_j изменяются, а источники поля и электроды системы имеют относительное перемещение, то целесообразно рассматривать индуцированный в цепи каждого электрода ток

$$i_k(t) = \frac{dq_k(t)}{dt} = \sum_{j=1;\, j\neq k} I_j\left(\frac{dV_j}{dt}\right) + I_j(V_j) + I_j(\Phi_k) ,$$

где

$$I_j\left(\frac{dV_j}{dt}\right) = \frac{dV_j}{dt} \int_{s_j} \varepsilon_0 \varepsilon_j \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j$$

$$I_j(V_j) = V_j \frac{d}{dt} \int_{s_j} \varepsilon \varepsilon_j \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j$$

$$I_j(\Phi_k) = -\frac{d}{dt} \sum_{p=1}^{m} \int_{s_p} \Phi_{kp} \sigma_p dS_p$$

Φ_k — распределение потенциала k–го электрода на p–ой границе раздела диэлектриков.

Для установления метрологических характеристик электроемкостного метода — разрешающей способности и чувствительности — необходимо определить поле Φ, которое удовлетворяет уравнению Лапласа в кусочно–однородной среде

$$\nabla(\varepsilon \nabla \Phi) = 0$$

и граничным условиям

$$\Phi\Big|_{s_k} = 0 \; ; \; \Phi\Big|_{s_{j\neq k}} = 0 \; ; \; \varepsilon_p' \frac{\partial \Phi'}{\partial n'}\Big|_{s_p} - \varepsilon_p'' \frac{\partial \Phi''}{\partial n''}\Big|_{s_p} = 0 .$$

Здесь n', n'' — единичные векторы–нормали с двух сторон p–й границы раздела слоистой среды.

Практически оправдано применение электродных систем, для которых это поле может быть определено сравнительно просто. К ним, в частности, относится система двух параллельных электродов с однородным слоем, расположенным на одном из них, а также система копланарных электродов над слоем с проводящей подложкой (рис. 2, *а*).

В системе параллельных электродов, при $\delta \to 0$, емкость между сигнальным электродом и подложкой с достаточно высокой степенью приближения можно выразить как емкость плоского конденсатора с диэлектрическими слоями толщиной h и H:

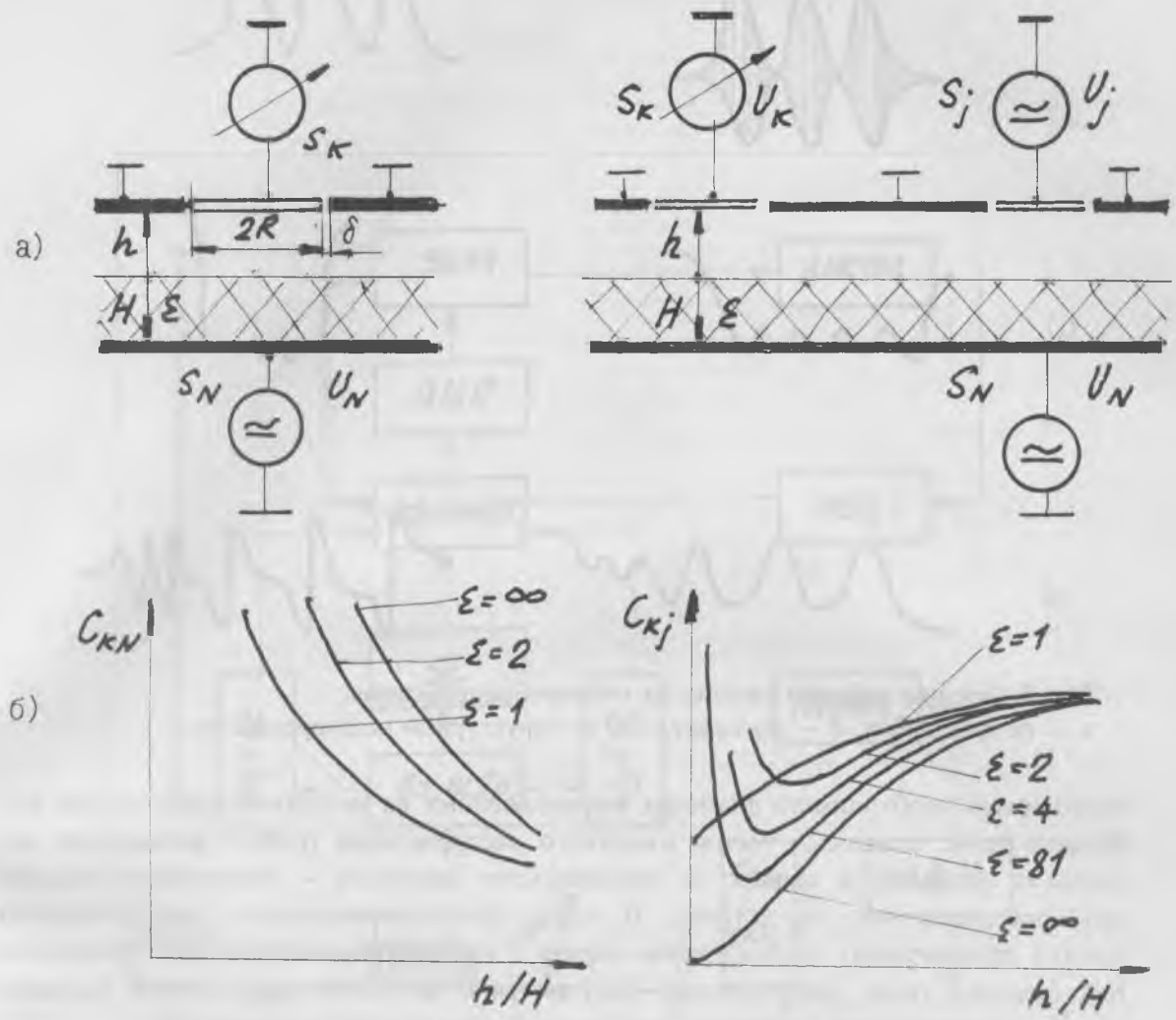


Рис. 2. Зонды. *а* — модели, *б* — изменение емкости.

$$C_{k0} = \int_{S_0} \varepsilon\, \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_0}}{\partial n_{S_0}} dS_0 = -\int_{S_0} \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_0}}{\partial n_{S_0}} dS_k = \frac{\varepsilon\, \varepsilon_0 \pi R^2}{H + \varepsilon h}$$

Емкость копланарных электродов определяется более сложными выражениями и в виде рядов [2]. Изменение этих емкостей в зависимости от отношения h/H показано на рис. 2, *б*.

2. Техническая реализация

Для контроля основных метрологических свойств зондовых систем используются различные потенциальные, зарядовые и структурно–неоднородные тесты. Одномерное гармоническое распределение потенциала с заданным пространственным периодом создается проводниками круглого сечения, расположенными в одной плоскости и подключенными соответствующим образом к источнику постоянного или переменного напряжения. Потенциальные тесты выполнены в виде бифилярных изолированных

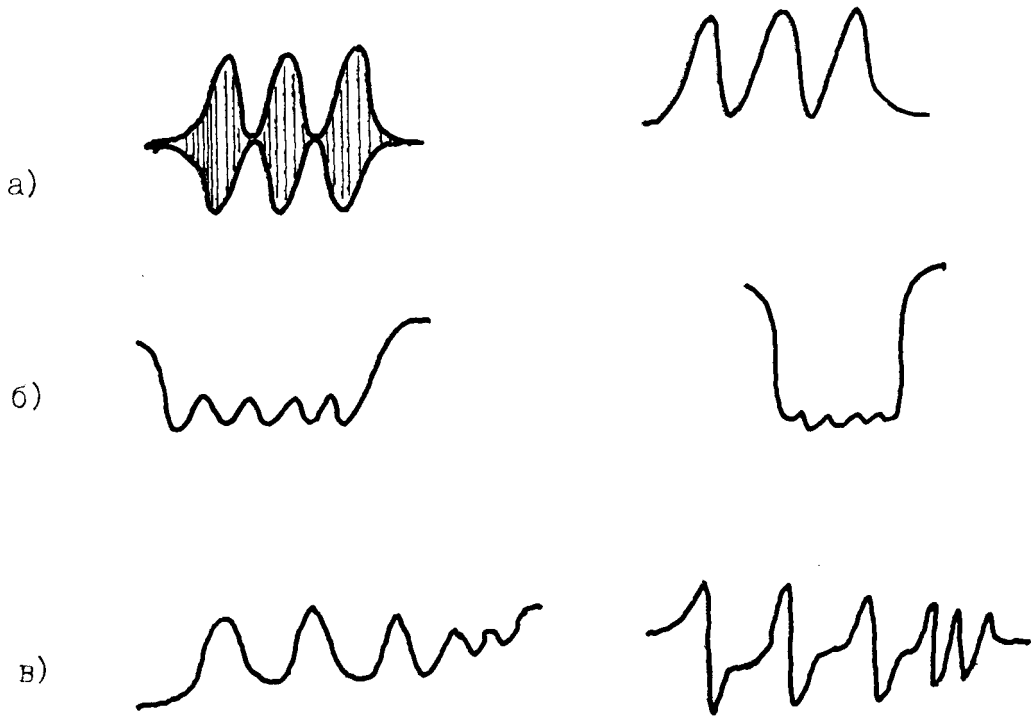


Рис. 3. Отклики зондовой системы на тестовые распределения:
а — по потенциалу, *б* — по заряду, *в* — по структурным неоднородностям.

проводников необходимого диаметра, расположенных на металлической пластине [3]. Формирование зарядовых тестов известного распределения требует выполнения нескольких операций и зависит от применяемого материала — фоточувствительного полупроводника или диэлектрика. В случае фоточувствительного полупроводника удается сформировать распределения заряда с достаточно контрастными границами. Как правило, такие распределения получаются в результате равномерной разрядки слоя и экспонирования требуемой светотеневой маски высокого контраста.

Если слой изготовлен из диэлектрика, то тесты реализуются с помощью коронного разряда и проводящих заземленных масок, а также посредством нанесения заряда в локальных областях слоя с помощью игольчатого коронирующего электрода, расположенного на близком расстоянии от слоя.

Тесты, имитирующие структурные неоднородности, могут быть выполнены различным образом. В частности, в виде диэлектрического диска толщиной 0.1 мм с отверстиями разного диаметра, расположенными на траектории сканирования. Диск находится на проводящей основе. Отверстия заполнены диэлектриком, относительная диэлектрическая проницаемость которого отличается от проницаемости диска. Проводящая основа может быть подключена к генератору переменного напряжения. Типичные отклики зондовых систем на тестовые распределения показаны на рис. 3.

Для экспресс–исследований распределений заряда и потенциала наиболее пригодны модификации, в которых используется продольное относительное перемещение зонда и слоя. Они позволяют реализовать два режима работы — "зарядовый" и "градиентный".

В первом режиме сигнал на входе усилительной схемы пропорционален распределению заряда вдоль траектории перемещения зонда (или потенциалу), а во втором — распределению градиента заряда в направлении движения (или составляющей напря-

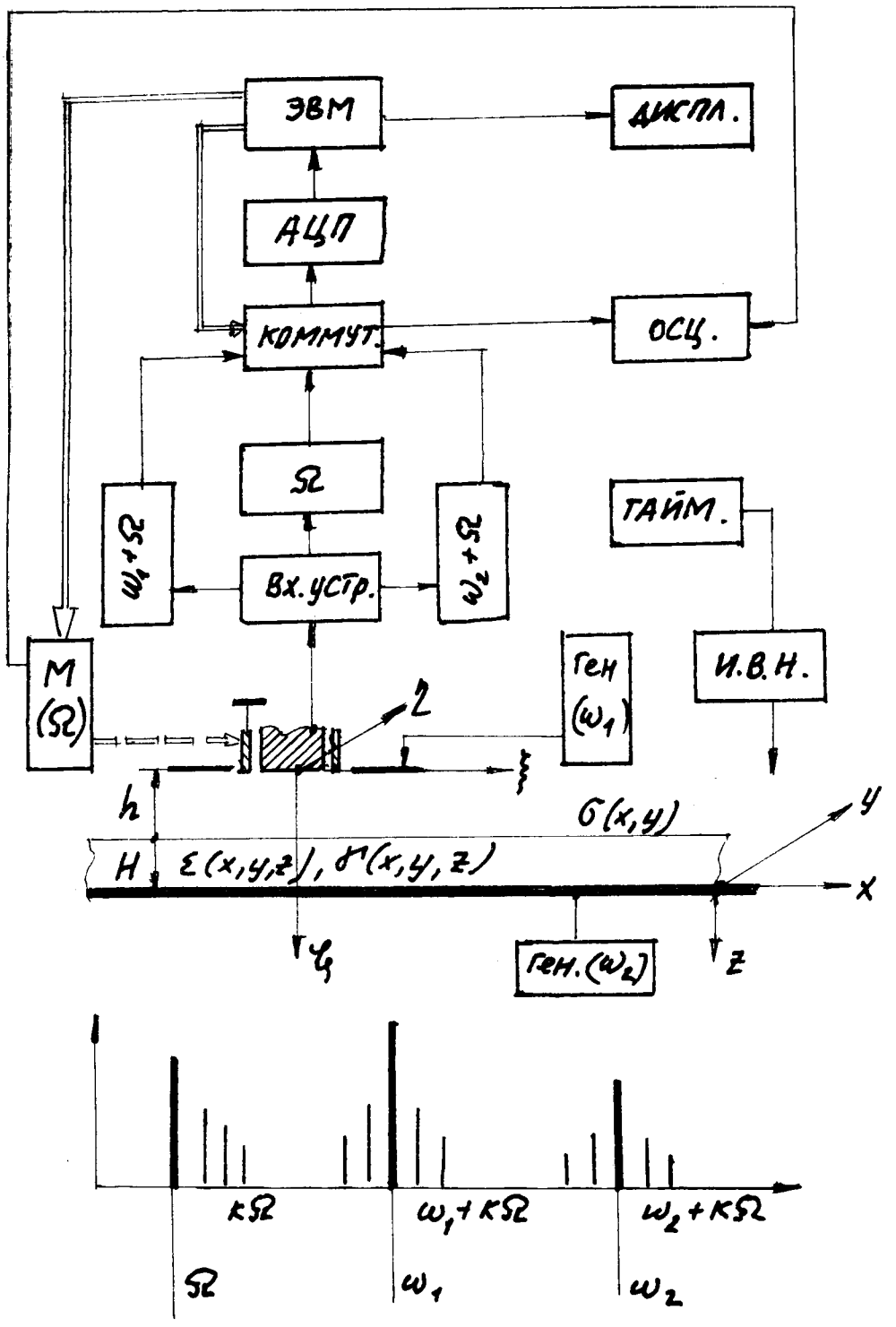


Рис. 4. Структурная схема установки для исследования диэлектриков.

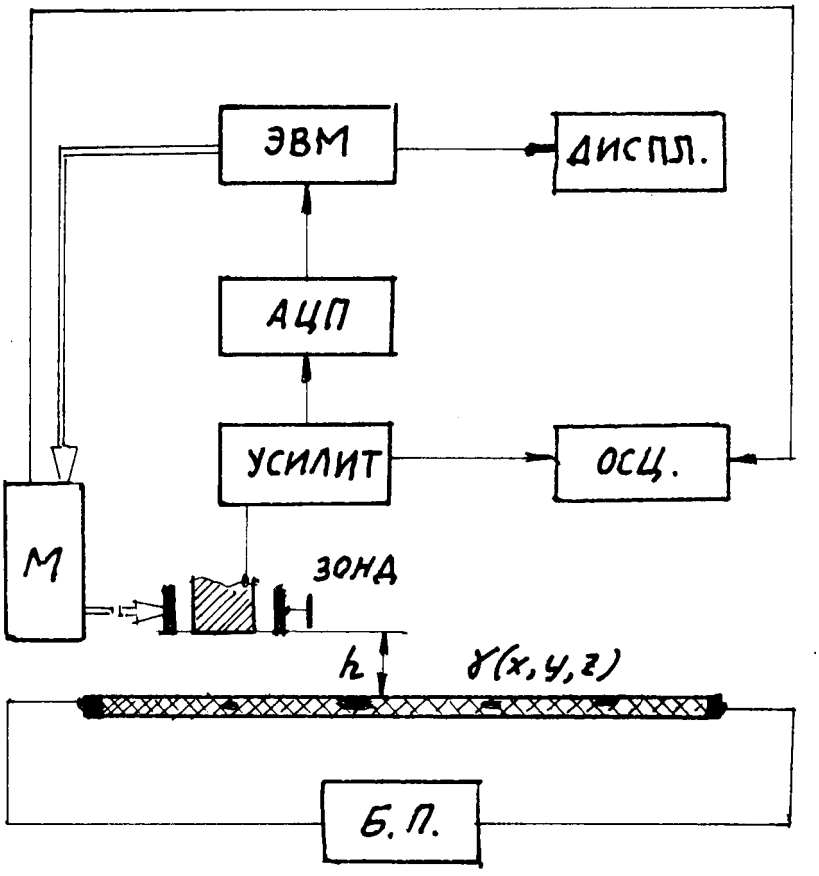


Рис. 5. Структурная схема установки для исследования низкоомных материалов.

женности поля). Одним из главных достоинств устройств с продольным сканированием является их высокая информативность, которая позволяет наблюдать панораму исследуемого распределения. Это открывает возможность исследования взаимного влияния параметров соседних областей слоя на распределение заряда и позволяет наблюдать динамику процессов накопления и релаксации заряда, играющих большую роль при создании новых и выборе существующих материалов для различных электрофизических и электротехнических аппаратов.

Существует два пути построения устройств с продольным относительным сканированием зонда и слоя: 1) неподвижен зонд, а перемещается слой, 2) зонд перемещается относительно неподвижного образца. Конструкция основных элементов установок зависит от требуемых чувствительности и разрешающей способности. Так, разрешающая способность накладывает ограничения на размеры измерительного электрода зонда и на расстояние траектории его перемещения от слоя. В свою очередь, поперечные размеры измерительного электрода зонда и его расстояние до слоя определяют чувствительность зондовой системы. Структурные схемы приборов для исследования диэлектрических и высокоомных полупроводниковых слоев, а также исследования однородности электрических свойств низкоомных полупроводниковых и композиционных материалов представлены соответственно на рис. 4 и 5. Во втором случае схема значительно проще, поскольку нет необходимости использовать многоэлектродный зонд при постоянном расстоянии от поверхности, а кроме того, невозможно в сигнале выделить информацию о толщине слоя и его диэлектрической проницаемости.

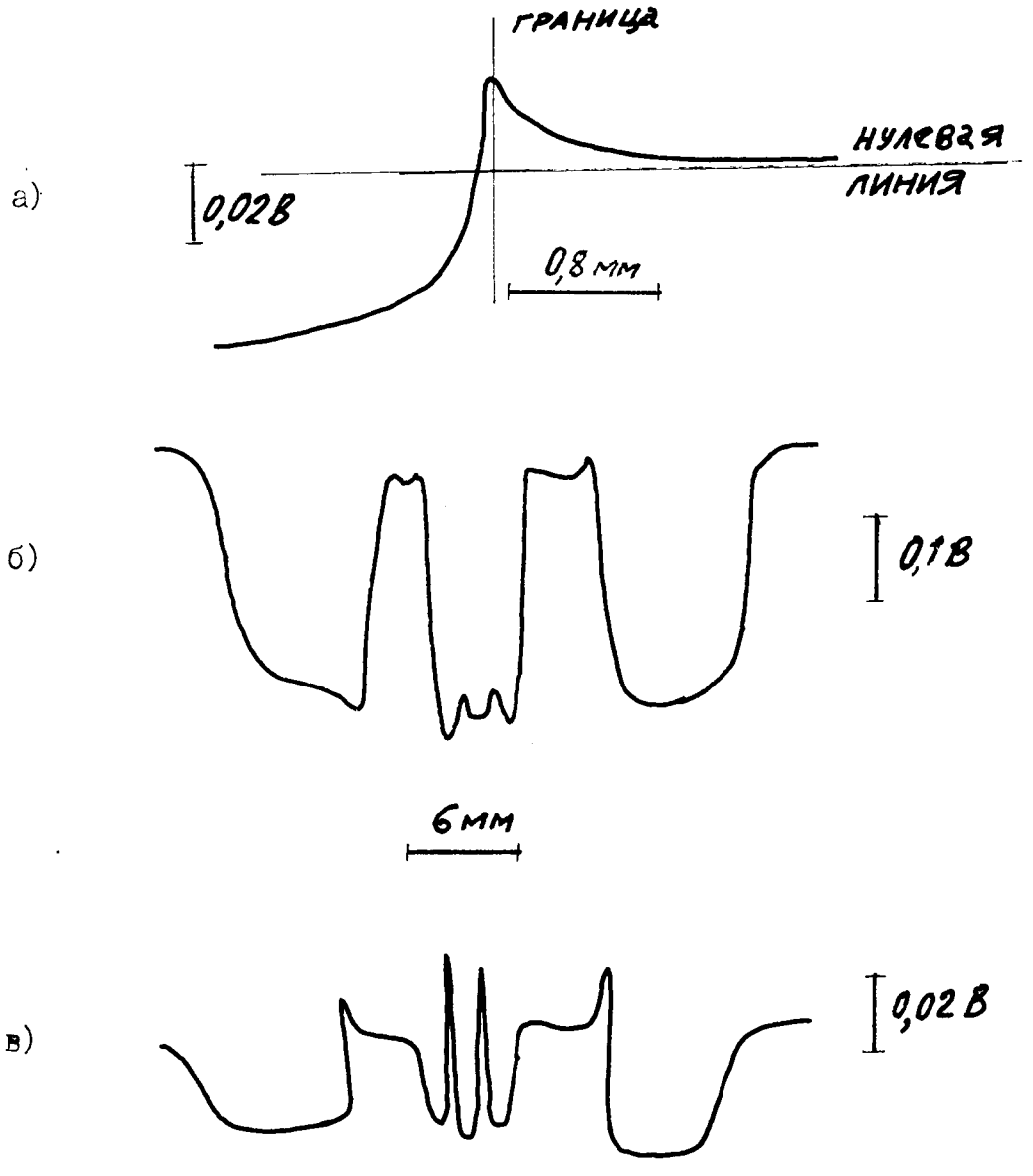


Рис. 6. Типичные панорамы распределений:
а — заряда на границе раздела диэлектриков, *б* — на кусочно–однородных диэлектриках с разрешением 2 мм$^{-1}$, *в* — это же распределение с разрешением 20 мм$^{-1}$.

Некоторые типичные распределения поверхностного заряда и диэлектрической проницаемости приведены на рис. 6.

Таким образом, электроемкостные методы позволяют обеспечить исследование различных материалов на однородность электрических свойств с линейным разрешением до 20 мм$^{-1}$ без непосредственного механического контакта с поверхностью. Конструкции установок сравнительно просты и надежны и допускают сопряжение с ЭВМ для программной обработки и интерпретации результатов.

Список литературы

1. *Пронин В. П.* Одновременное определение электростатического заряда и параметров диэлектрических слоев // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8. С. 1479—1487.

2. *Пронин В. П., Шевченко В. И.* Многопараметровый электроемкостный контроль диэлектрических слоев // Дефектоскопия. 1988. № 2. С. 117—123.
3. *Пронин В. П.* Потенциальные тесты для бесконтактных емкостных методов дефектоскопии // Дефектоскопия. 1985. № 8. С. 88—93.
4. *Смайт В.* Электростатика и электродинамика. М.: ИЛ, 1954. С. 604.

Саратовская сельскохозяйственная академия,

АО "Троллейбусный завод"

О. Л. ЖУРАВЛЕВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧИЙ В АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КВАРЦА И ПОЛЕВОГО ШПАТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОНТРАСТНОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Для успешного обогащения кварцевой крупки электрофизическими методами необходимо повышать контрастность электрофизических свойств кварца и примесных минералов, прежде всего, полевых шпатов [4,5]. В данной работе сделана попытка помочь решению этой задачи путем исследования адсорбционных свойств минералов. Полевые шпаты обладают более рыхлой по сравнению с кварцем структурой, а следовательно, большей удельной поверхностью. Кроме того, из–за вхождения алюминия у них более высокий pH нулевого заряда и, соответственно, более низкая кислотность поверхности [3]. По этим причинам полевые шпаты должны иметь лучшую, чем у кварца, адсорбционную способность, по отношению к катионам или положительно заряженным комплексам.

В качестве адсорбата использовался катионный краситель малахитовый зеленый $[C_{23}H_{25}N_2]C_2O_4$, который традиционно используется в химии при изучении адсорбции [1], а также в петрографии при экспресс–анализе группы полевого шпата и кварца [2]. Адсорбция осуществлялась из водного раствора на монопробах крупки кварца и микроклина (фракция –0.5+0.4). Равновесные концентрации растворов определяли на колориметре SPECOL, знак заряда зерен после обработки и высушивания — на электрометрическом вольтметре ВК2–16. Данные измерений представлены в таблице, а построенные изотермы адсорбции красителя на кварце и микроклине — на рисунке.

Как показали эксперименты, значение предельной адсорбции для микроклина ($A_m^{Mc} = 65.0 \cdot 10^{-9}$ моль/г) почти в пять раз превышает это значение для кварца ($A_m^{Q} = 13.7 \cdot 10^{-9}$ моль/г). Предельные значения адсорбции на кварце достигаются при более низких концентрациях раствора, чем на микроклине. Максимальное различие значений удельной адсорбции наблюдается в области очень малых равновесных концентраций раствора (2—2.5 10^{-6}моль/л), где A^{Q} близка к 0, а $A^{Mc} = 2.5—5 \cdot 10^{-9}$ моль/г.

Адсорбируя малахитовый зеленый, зерна кварца и полевого шпата меняют свой отрицательный заряд на положительный, сохраняя его и после высушивания. Причем у микроклина изменение заряда происходит при более низких равновесных концентра-

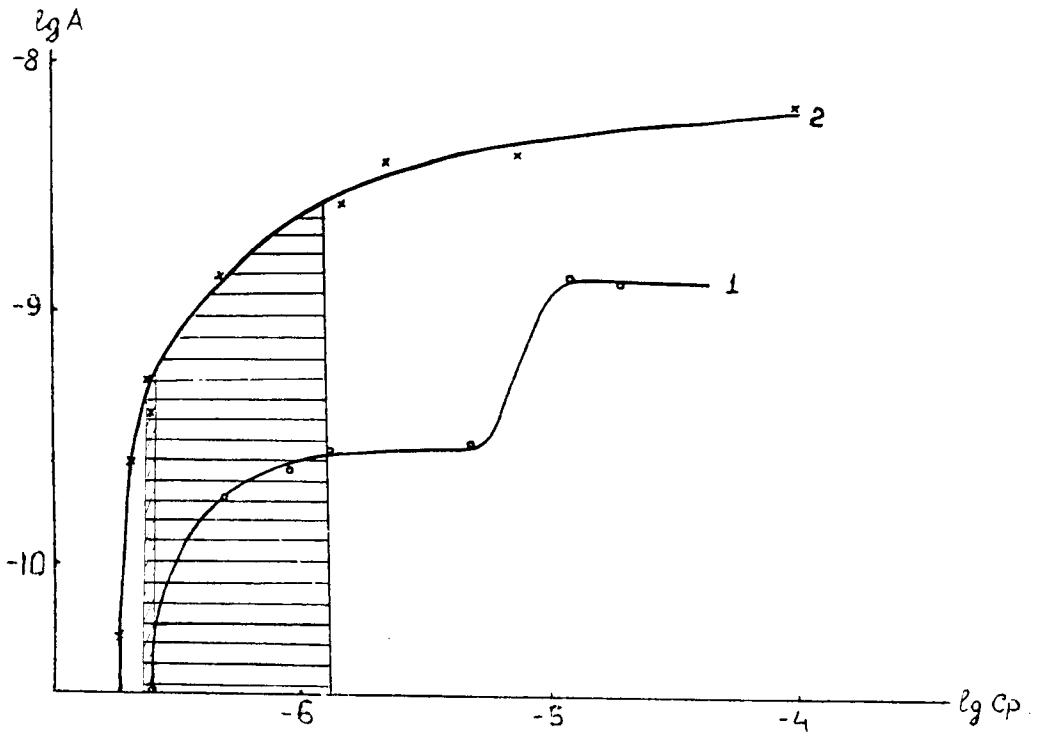


Рис. Изотермы адсорбции красителя малахитовый зеленый на кварце (кривая *1*) и микроклине (кривая *2*).

— область равновесных концентраций растворов, после обработки которыми сухие зерна кварца имеют отрицательный заряд, а микроклина — положительный заряд;

— область с максимальным различием в удельной адсорбции кварца и микроклина.

циях. При обработке природной кварцевой крупки, содержащей примесь полевого шпата в количестве 0.5%, адсорбцией на его зернах можно пренебречь. Тогда равновесная концентрация раствора над такой пробой будет равна концентрации равновесного раствора над монопробой кварца. В области равновесных концентраций от $2.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $1.3 \cdot 10^{-5}$моль/л зерна кварца и примесные зерна микроклина приобретают разные знаки. Эта область соответствует концентрации исходного раствора от 0.0001 до 0.001 вес. % для монопробы кварца. Максимальная разница в зарядах, по–видимому, должна наблюдаться при тех же равновесных концентрациях, при которых существует наибольшее различие в значениях удельной адсорбции, т. е. около $2.4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что соответствует концентрации раствора для обработки 0.0001 вес. %. Поэтому для обработки кварцевой крупки с примесью микроклина, производимой перед сепарацией этой крупки по знаку заряда, целесообразно использовать растворы малахитового зеленого с низкими концентрациями.

Экспериментальная проверка дала следующие результаты: после обработки кварцевой крупки с примесью микроклина раствором красителя с концентрацией 0.005 вес. % сепарация в камерном электростатическом сепараторе дала извлечение полевого шпата в хвосты, равное лишь 39%, а при неполной отмывке этой пробы извлечение повысилось до 84% (при выходе концентрата 78%). Действительно, используя раствор с концентрацией 0.005%, мы попадаем в область равновесных концентраций с одноименным положительным зарядом зерен кварца и микроклина, а

Таблица

Концентрация исходного раствора C_0		Обработка монопробы кварца				Обработка монопробы микроклина			
вес. %	моль/л $\cdot 10^{-6}$	Равновесная концентрация моль/л $\cdot 10^{-6}$	ΔC моль/л $\cdot 10^{-6}$	Адсорбция моль/г $\cdot 10^{-9}$	Заряд сухих зерен, Кл $\cdot 10^{-7}$	Равновесная концентрация моль/л $\cdot 10^{-6}$	ΔC моль/л $\cdot 10^{-6}$	Адсорбция моль/г $\cdot 10^{-9}$	Заряд сухих зерен, Кл $\cdot 10^{-7}$
0.0001	2.4	2.4	0	0	–3.7	1.8	0.6	0.2	–0.5
0.0005	12	4.9	7.1	1.8	—	2.0	10	2.5	?
0.00075	18	8.9	9.1	2.3	—	2.3	16	3.9	?
0.001	24	13	11	2.8	–1.7	2.4	22	5.4	+0.3
0.0025	60	48	12	3.0	?	4.6	55	13.9	+
0.005	120	79	41	10.3	+1.1	14.4	105	26.4	+12
0.0075	180	129	55	13.7	+	21.4	158	39.6	+
0.01	240	188	51	12.8	+4.3	72.1	167	41.9	+4.7
0.05	1198				+	940	257	65.0	+

при частичной отмывке пробы сдвигаемся в область, где знаки минералов разноименны, что и отражается на извлечении.

Подобную методику, основанную на построении адсорбционных кривых и параллельном измерении электрофизических свойств минералов, можно применять и при работе с другими адсорбатами для определения их пригодности и выбора наиболее подходящих концентраций растворов для обработки, а также при работе с другими примесными минералами.

Автор выражает признательность профессору А. А. Абрамзону и доценту Р. А. Дегтяреву за содействие в проведении экспериментальных работ и консультации.

Список литературы

1. *Кияновская Ю. Л.* Адсорбция и массоперенос ПАВ в системе двух несмешивающихся жидкостей. Дисс... канд. хим. наук. Л. 1965.
2. Минералогическая энциклопедия. Л.: Недра, 1985.
3. *Попов С. В.* Адсорбция Fe(III) и энергетическая неоднородность поверхности кварца. Дисс... канд. хим. наук. Л. 1988.
4. *Ревнивцев В. И.* Обогащение полевых шпатов и кварца. М.: Недра, 1970. 128 с.
5. *Ревнивцев В. И.* О теоретических основах направленного изменения технологических и технических свойств минералов при первичной переработке полезных ископаемых / Проблемы направленного изменения технологических и технических свойств минералов. Л.: Механобр, 1985. 6. 3.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Л. Г. Царева, *В. А. Крячков*

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДВУХ СФЕР В НЕСЖИМАЕМОЙ МАЛОВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

Акустическая кавитация представляет собой эффективный механизм концентрации энергии. В процессе кавитации относительно низкая средняя плотность энергии звукового поля трансформируется в высокую внутри и вблизи захлопывающегося пузырька. Благодаря концентрации энергии кавитация может вызывать эрозию, люминесценцию, коррозию и т. д.

Для установления зависимости между типом поля полостей и характером их движения предложены несколько моделей полостей, две из которых: стабильная полость и неустойчивая — характеризуют два важных типа пузырьковых полей.

В рассматриваемой математической модели принимается сферическая форма границы раздела. Полость содержит смесь пара и газа, давление которого определяется выражением:

$$P_c = P_н + P_v = P_0 + \frac{2\sigma}{R_н},$$

где $P_н$ — начальное давление газа, P_v — равновесное давление газа, σ — поверхностное натяжение, $R_н$ — равновесный радиус.

Существует, по крайней мере, 4 типа аппроксимаций, по–разному учитывающих сжимаемость жидкости и приводящих к определенному дифференциальному уравнению.

1. Аппроксимация, предполагающая несжимаемость жидкости, при которой плотность жидкости постоянна, а скорость звука велика, дает полуколичественную информацию о стабильных полостях:

$$\ddot{R} + \frac{3\dot{R}^2}{2R} = \frac{1}{\rho \cdot R}\left[P_L(t) - P_\infty(t)\right],$$

где R — радиус полости, $P_L(t)$ — давление в жидкости на границе раздела, $P_\infty(t)$ — давление в жидкости на бесконечности.

Так как пристутствие второй сферы нарушает граничные условия первой, введено отображение диполя мощности $\mu_0 = \frac{R^3}{2}$ относительно второй сферы, ориентированного также вдоль линии BA. В отсутствие сферы B потенциал скорости имеет вид:

$$\varphi_1 = -\frac{U a^3 \cos\theta_1}{2r_1^2} - \frac{U a^3 b^3 \cos\theta_2}{c^3 r_2^2} + \frac{a^2 \dot{a}}{r_1} + \frac{a^2 \dot{a} b^3 \cos\theta_2}{2c^2 r_2^2} + \frac{a^2 \dot{a} b^4}{c^3 r_2^2}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2}\right)$$

Аналогичное соотношение получено для другой сферы. Результирующий потенциал скорости $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$.

Выведено выражение для кинетической энергии полостей с точностью до членов порядка $(R/L)^3$:

$$T = \pi\rho\left[\frac{a^3\dot{x}_1^2}{3} + 2a^3\dot{a}^2 + \frac{4a^2b^2\dot{a}\dot{b}}{c} + \frac{b^3\dot{x}_2^2}{3} + 2b\dot{b}^2 - 2\dot{x}_1\dot{x}_2\frac{a^3b^3}{c^3} + \frac{2a^2b^3\dot{a}\dot{x}^2}{c^2} - \frac{2a^3b^2}{c^2}\right]$$

Движения сферических полостей описаны с помощью уравнений Лагранжа второго рода и теоремы Грина. Составлена система из четырех дифференциальных нелинейных уравнений поступательного движения и изотермических пульсаций для каждой из сфер:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = Q_i ,$$

где q_i — обобщенная координата ($q_1 = x_1$, $q_2 = x_2$, $q_3 = a$, $q_4 = b$); $\dot{q}_i$ — обобщенная скорость ($\dot{q}_1 = \dot{x}_1$, $\dot{q}_2 = \dot{x}_2$, $\dot{q}_3 = \dot{a}$, $\dot{q}_4 = \dot{b}$); Q_i — обобщенная сила.

$$2\pi\rho\left[\frac{a^3\ddot{x}_1}{3} + a^2\dot{a}\dot{x}_1 - \frac{a^3b^3\ddot{x}_2}{c^3} - \frac{5a^2b^3\dot{x}_2\dot{a}}{c^3} - \frac{a^3b^2\dot{x}_2\dot{b}}{c^3} - \frac{a^3b^2\ddot{b}}{c^2} - \frac{5a^2b^2\dot{a}\dot{b}}{c^2} - \frac{2a^3b\dot{b}^2}{c^2}\right] = Q_1$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{a}}\right) - \frac{\partial T}{\partial a} = Q_2$$

$$\pi\rho\left[4a^3\ddot{a}_1 + \frac{2a^2b^3\ddot{x}_2}{c^2} + \frac{2a^2b^2\dot{x}_2\dot{b}}{c^2} - \frac{4a^2b^3\dot{x}_2^2}{c^3} + \right.$$
$$\left. + \frac{10a^2b^3\dot{x}_1\dot{x}_2}{c^3} + \frac{4a^2b^2\ddot{b}}{c} + \frac{8a^2b\dot{b}^2}{c} - a^2\dot{x}_1^2 + 6a^2\dot{a}^2\right] = Q_3$$

Аналогичный результат получен для второй сферы.

Уравнения решены методом Рунге–Кутта с преобразованием дифференциального уравнения n–го порядка в систему n уравнений первого порядка.

2. Акустическая аппроксимация, предполагающая конечность и постоянство скорости звука, но не учитывающая закона сохранения энергии при сжатии жидкости:

$$\ddot{R} + \frac{3\dot{R}^2}{2R} = \frac{1}{\rho R}\left[P_L(t) - P_\infty(t) + \frac{R}{A_0}\left(1 - \frac{\dot{R}}{A_0}\right)\cdot\frac{dP_L}{dt}\right],$$

где A_0 — постоянная скорости эвука в жидкости.

3. Аппроксимация, предполагающая коиечность и постоянство скорости звука и учитывающая закон сохранения энергии при сжатии жидкости:

$$\left(1 - 2\frac{\dot{R}}{A_0}\right)\frac{dR}{dt}\cdot\left(1 - \frac{4\dot{R}}{3A_0}\right)\frac{3\dot{R}^2}{2R} = \frac{1}{\rho R}\left[P_L(t) - P_\infty(t) + \frac{R}{A_0}\left(1 - \frac{\dot{R}}{A_0}\right)\cdot\frac{dP_L}{dt}\right],$$

4. Аппроксимация Кирувуда–Бете, при которой скорость звука является функцией движения:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{A}\right)\frac{d\dot{R}}{dt} + \left(1 - \frac{\dot{R}}{3A}\right)\frac{3\dot{R}^2}{2r} = \left(1 + \frac{\dot{R}}{A}\right)\cdot\frac{H}{R} + \left(1 - \frac{\dot{R}}{A}\right)\frac{1}{A}\cdot\frac{dH}{dt}$$

где $H(t)$ — удельная энтальпия в жидкости у границы раздела, $A(t)$ — скорость звука.

В данной работе исследуется безвихровое движение жидкости в случае, когда форма парогазовых полостей сферическая. Тогда задача сводится к определению потенциала скорости, удовлетворяющего краевым условиям: $\nabla^2\varphi = 0$. Решение уравнения Лапласа имеет вид:

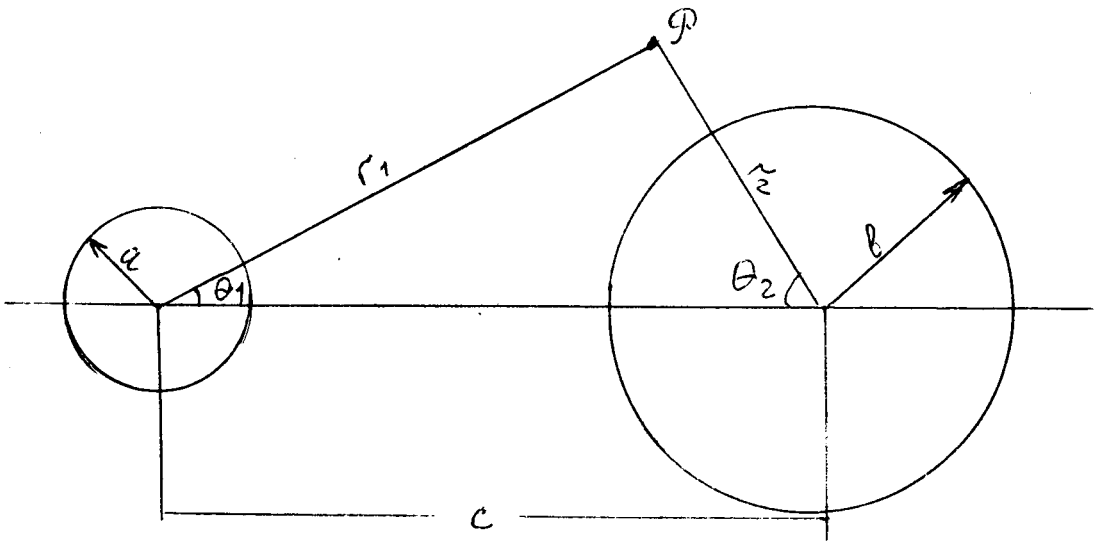


Рис. Расположение фазовых зародышей в фокальном пятне излучателя при воздействии: *1* — статистического давления P_0 ; *2* — акустического давления $P_a \sin \omega t$; *3* — $C << \lambda$.

$$\varphi = \frac{A}{r} + \frac{B \cdot \cos \theta}{r_2} .$$

Движение сферы рассматривается как результат наложения радиальной пульсации сферы на перемещение ее со скоростью переноса центра (см. рисунок). Движущая сфера представляется в виде диполя с потенциалом скорости поступательного движения в любой точке U. Для двух сфер с центрами в точках A и B, которые движутся навстречу друг другу по линии, соединяющей их центры, одновременно пульсируя, потенциал скорости φ_i вычисляется по формуле: $\varphi = \psi_{R_i} + \psi_{z_i}$ где $i = 2$, ψ_{R_i} — потенциал скорости радиальных пульсаций, ψ_{z_i} — потенциал скорости поступательного движения.

Получено выражение потенциала скорости φ с точностью до членов порядка $(R/L)^3$, исходя из движения жидкости, обусловленного диполем в точке A при отсутствии сферы B.

Численно решения выполнены с использованием ЭВМ. С помощью этих уравнений получены зависимости скоростей поступательного движения и времени сближения сфер для изотермических пульсаций в фазе и в противофазе от различных факторов: от начальных радиусов и начальных расстояний между центрами полостей, от частоты и амплитуды звукового поля, от вязкости.

Проведенные с точностью до членов порядка $(R/L)^3$ теоретические расчеты нашли экспериментальное подтверждение.

АО "ЭЛЕКС"

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Л. Г. Царева, *В. А. Крячков*

СВЧ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

Прогресс электронной техники привел к широкому применению твердотельных приборов, принцип действия которых основан на квантовых явлениях.

Постулаты квантовой механики лежат в основе идеологии создания СВЧ твердотельных приборов на квантовых размерных эффектах: квантование квазиимпульса в узкой потенциальной яме (тонкой пленке), особенности рассеяния электронов в тонких пленках, резонансная прозрачность системы барьеров.

В тонкой пленке, физической моделью которой служит узкая потенциальная яма, уровни дискретны (квазиимпульс квантуется); расстояние между этими метастабильными уровнями регулируется изменением ширины ямы(толщины пленки); при толщине пленки порядка 100 Å расстояние между энергетическими уровнями приблизительно составляет 0.1 эВ; нижний уровень полностью заполнен, остальные — пусты. Так как квантуется лишь квазиимпульс, соответствующий направлению, в котором пленка тонка, а остальные его компоненты могут принимать любые значения непрерывного спектра, то поверхностная плотность квантовых состояний в слое достаточна, чтобы обеспечить плотность тока порядка 100 А/см^2. Квантование квазиимпульса имеет место при изменении потенциала, описываемом различными функциями, в том числе кулоновской, экранированной кулоновской и т. д.

Когда в резонаторе существуют четко выраженные квазиуровни, резонансный ток всегда с учетом рассеяния преобладает над нерезонансным. При достижении насыщения: $j_{нас} = j_{рез}$ возникает вопрос — остаются ли уровни неразмытыми, т. е. будет ли выполняться условие $E_{s+1} - E_s > \frac{h}{\tau}$, где τ — время релаксации. Для ответа необходимо рассмотреть рассеяние электронов на электронах, на дефектах поверхности и на фононах. При длине свободного пробега электрона $\Lambda >> a$, что много больше толщины пленки, и при $a \approx \lambda$— длине волны де Бройля, имеем $\Lambda >> \lambda$.

Это подтверждает возможность пользоваться понятием квазиимпульса. Допустим, что высота шероховатости Δh и размеры других дефектов пленки малы в сравнении с ее толщиной $\frac{a}{\Delta h} << 1$, $\Delta h << \lambda$ В этом случае отражение электронов проводимости от поверхности пленки имеет преимущественно зеркальный характер, т. е. коэффициент диффузности мал: $\rho << 1$ и электроны в пленке образуют своеобразный газ Кнудсена, специфические особенности которого обусловлены квантованием поперечного движения электронов (рис. 1).

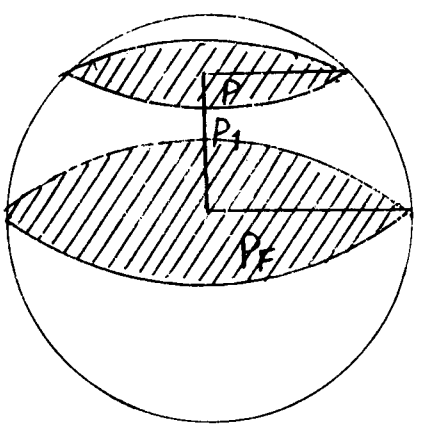


Рис. 1. Квантование квазиимпульса: P_F — квазиимпульс, соответствующий энергии Ферми; P — квазиимпульс, соответствующий некоторому уровню (диску) квантования.

Известно, что по мере увеличения электронной концентрации увеличивается число заполненных подзон. Заполнение второго слоя начинается при условии, что продольная энергия электронов в первом слое достигает величины,

равной разности поперечной энергии первого и второго слоев.

Для электронов, принадлежащих нижнему слою, существует лишь продольное упругое рассеяние, которому соответствует поворот продольного квазиимпульса. Поперечный квазиимпульс измениться не может. Электроны в таком случае ведут себя как двумерный газ.

Электрон, принадлежащий второму слою, не участвует в продольном движении, но в результате упругого рассеяния может перейти в первый слой с изменением величины поперечного импульса с на $\frac{\pi h}{a}$. При этом в силу сохранения энергии одновременно возникает продольный импульс $P_{\parallel} = \frac{\sqrt{3}\pi h}{a}$, что соответствует рассеянию на угол $\pi/3$. Упругое поперечное рассеяние на меньшие углы невозможно, т. к. при этом не могут быть одновременно выполнены законы сохранения энергии и импульса. В общем случае электрон, лежащий во втором или более высоком слое, может испытывать как продольное, так и поперечное рассеяние. Если продольное рассеяние может происходить на произвольно малые углы, то поперечное рассеяние всегда связано с поворотом квазиимпульса на большой угол и, следовательно, может быть вызвано лишь теми механизмами, которые способны обеспечить достаточно большие углы рассеяния. При поперечном рассеянии электронов на электронах матричный элемент экранированного межэлектронного взаимодействия можно записать в следующем виде [1]:

$$< \vec{k_1}'; (1); \vec{k_2}'; (1); | \hat{H}u | \vec{k_1}; (1); \vec{k_2}; (2) > = l^2 \int \psi_{k_1}; (\vec{r_2})\, \psi_{k_2}; (\vec{r_2}) \frac{\exp(-|\vec{r_1} - \vec{r_2}|/r_2)}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}'|} \psi_{k_1}; |\vec{r_1}|\, \psi_{k_2}$$

здесь $\vec{k_i}'$ и $\vec{k_i}$ — предельные импульсы i–го электрона, до и после рассеяния соответственно; r — радиус экранирования Дебая, причем, радиус экранирования много меньше толщины пленки.

В силу симметрии задачи волновые функции электронов относительно отражения в плоскости, проходящее посередине пленки, в нечетных слоях симметричны, а в четных — антисимметричны, т. е. в пленке с одинаковыми условиями на обеих поверхностях матричный элемент для переходов между слоями разной четности, и, следовательно, для переходов между соседними слоями обращается в нуль. Таким образом, для электронов второго слоя поперечное межэлектронное рассеяние запрещено.

Если считать второй и высшие слои незаселенными, то продольный импульс электрона $hk_{1F}\frac{\sqrt{3}\pi h}{a}$, тогда при T = 0 и $r << a$ (толщина пленки) вероятность рассеяния пропорциональна числу электронов, заселяющих первый слой.

Полученные по модели Борна результаты завышают эффект электронного рассеяния на электронах, и время релаксации будет еще меньшим. При этом продольное рассеяние для электрона с достаточно малым продольным квазиимпульсом $k_2 << k_{1F}$ несущественно. Если эти электроны к тому же лежат во втором слое, то поперечное рассеяние для них запрещено.

При конструировании полупроводниковых приборов оптимальным будет зеркальный характер отражения, ибо зеркальность или диффузность зависят от соотношения между длиной волны де Бройля и размерами шероховатостей.

Анализ углового распределения интенсивности отраженной волны с учетом рассеяния на углы, большие, чем $\pi/3$ дает сильную подавляемость поперечного рассеяние для шероховатостей.

Из–за квантования квазиимпульса электрона в тонкой пленке на законы сохранения квазиимпульса и энергии при рассеянии электронов накладываются дополнительные ограничения, приводящие к подавлению некоторых механизмов рассеяния. Это приводит к преимущественно зональному характеру отражения электронов от границ пленки. К тому же уровни энергии не размываются и легко устанавливается стоячая волна.

Хотя туннельная прозрачность диэлектрических слоев (потенциальных барьеров) мала и составляет около 10^{-8}, существует высокая резонансная прозрачность системы из нескольких потенциальных барьеров, разделенных тонкими проводящими слоями. Прозрачность при определенном соотношении между величинами, характеризующими барьеры, может обратиться в единицу. Меняя форму барьера приложенным напряжением, можно вводить или уводить систему от состояния резонанса.

Используя эти эффекты, можно конструировать различные твердотельные тонкопленочные приборы, структурную основу которых составляют разнообразные сочетания металлических диэлектрических слоев.

В WKB–приближении для структуры, изображенной на рис. 2, 3, *а*, имеет место коэффициент прозрачности, равный:

$$D = \frac{P_1}{P_5 (1 + s^2 + \delta^2)},$$

где

$$s^2 = \sin h^2 (\theta_4 - \theta_2);$$

$$\delta^2 = \frac{1}{4}\left\{\left[4\exp(\theta_4 + \theta_2) + \frac{1}{4}\exp(\theta_2 - \theta_4)\right]^2 - 4\cos h^2(\theta_4 - \theta_2)\right\}\sin^2\beta;$$

$$P_1 = \sqrt{2m(E - \Phi_2)}; \quad P_2 = \sqrt{2m(\Phi_2 - E)};$$

$$P_3 = \sqrt{2m(E - \Phi_3)}; \quad P_4 = \sqrt{2m(\Phi_4 - E)};$$

$$P_5 = \sqrt{2m(E - \Phi_5)};$$

$$\theta_2 = \int P_2 \frac{dx}{h} \text{ (по области 2);}$$

$$\theta_4 = \int P_4 \frac{dx}{h} \text{ (по области 4);}$$

$$\beta = \frac{1}{2}\left[\pi - 2\int P_3 \frac{dx}{h}\right] \text{ (по области 3);}$$

E — полная энергия, Φ_K — потенциальная энергия в области K.

Из анализа соотношений видно, что θ_2, θ_4, P зависят от потенциала области 3; следовательно, s и δ зависят от сигнала.

Из соотношения для D видно, что он максимален при $s = 0$ и $\delta = 0$, когда $\theta_2 = \theta_4$. Следовательно, область 4 должна быть толще области 2, так как Φ_4 ниже Φ_2. Из–за

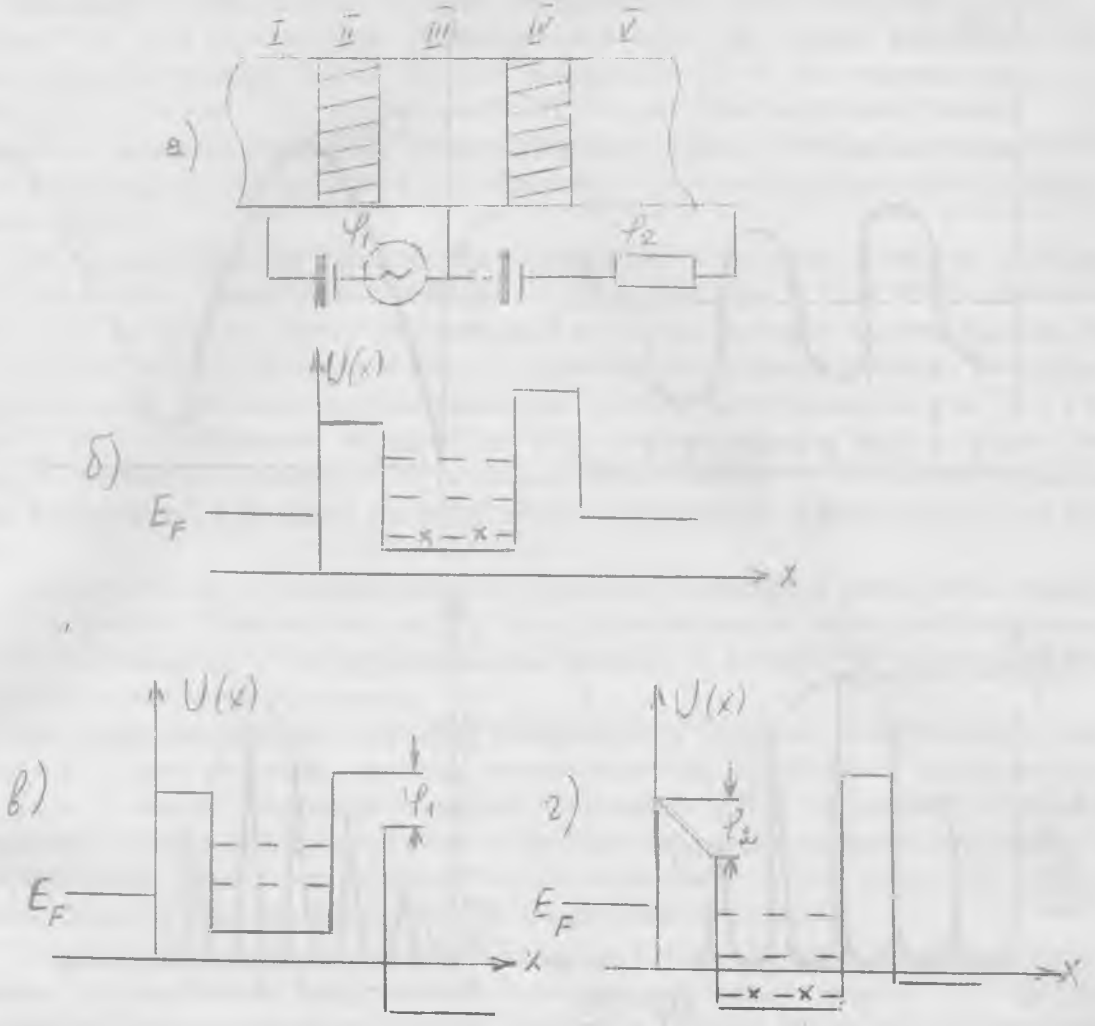


Рис. 2. Схема структуры и потенциальная диаграмма резонансного усилителя.

экспоненциального характера гиперболических функций малое отклонение от условий симметричного резонанса ($\theta_2 = \theta_4$) приводит к изменению D на много порядков. Таким образом, $\delta = 0$ есть следствие размерного резонанса, при котором длина пути электрона в области 3 равна целому числу полуволн. Для очень тонких управлжющих пленок размерные резонансы отделена друг от друга интервалами в 1 эВ. При возрастании толщины области 3 резонансы сливаются в континуум и в выражение для ние для D войдет среднее значение δ^2. Ширина размерного резонанса растет, если θ_2 и θ_4 убывают. Форма коэффициента передачи для усилителя с толстой управляющей областью, когда размерные резонансы не разрешаются, показана на рис. 3, *б*. Симметричный резонаес имеет место при $\theta_2 = \theta_4$. Выше симметричного резонанса (направо) коэффициент передачи быстро уменьшается вплоть до вершины второго барьера (область 4). Коэффициент передачи изменяется быстрее, чем коэффициент прохождения через барьер области 4, а обрыв кривой (переход в пунктир) говорит о качественных изменениях коэффициента прозрачности. На рис. 3, *в* пунктирная линия представляет

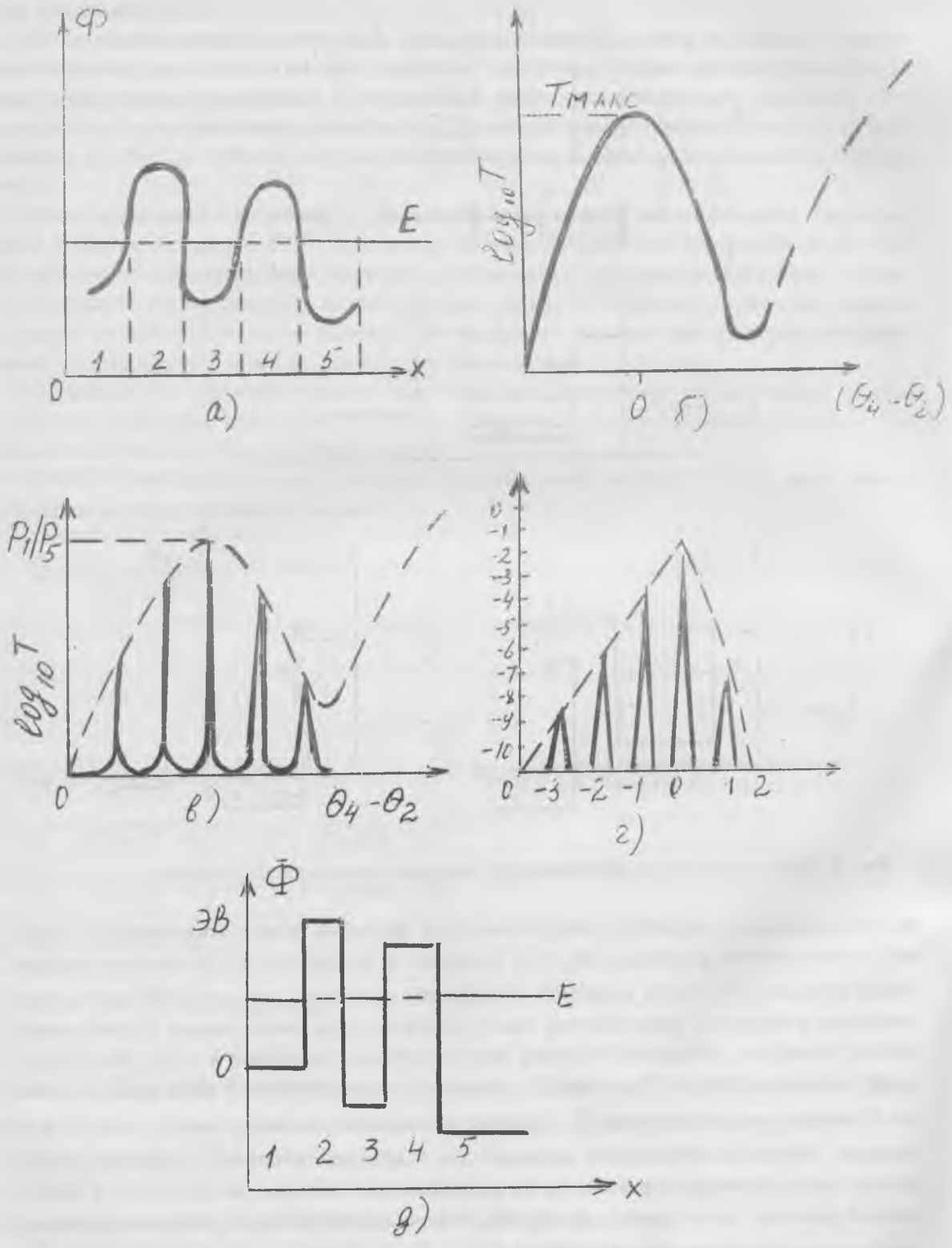


Рис. 3. Иллюстрация управляемости работы резонансного усилителя.

собой огибающую кривых симметричного резонанса, а сплошные линии — размерный резонанс.

Максимум коэффициента передачи (прозрачности) имеет место при $s = \delta = 0$ и равен P_1/P_5. Для значительного туннелирования через оба барьера идеальным будет использование прибора вблизи двойного резонанса $s = \delta = 0$. На практике проще использовать условие $s = 0$, чем условие $\delta = 0$, так как легче изготовить пленки с толщинами в заданном отношении, нежели изготовить пленки с толщинами около 100 Å для полуметаллов или около 10 Å для металлов, со строгими требованиями к однородности пленок.

Для оценки эффектов симметричного размерного резонансов проведены вычисления для модели прямоугольного барьера из–за его простоты. И хотя WKB–приближение здесь не является строго обоснованным из–за бесконечного наклона барьера, но достаточно большая толщина не вносит существенной ошибки в величину коэффициента передачи. Потенциальная диаграмма для этого случая приведена на рис. 3, *г*, а на рис. 3, *д* — коэффициент передачи для этой идеализированной модели. Видно, что высота огибающей симметричного резонанса сильно зависит от напряжения сигнала и что разрешенный размерный резонанс делает коэффициент передачи предельно резким.

Неоднородности по толщине области 3 должны приводить к расширению размерного резонанса. Относительно малые токи, туннелирующие через двойной барьер, могут реализоваться в полупроводниковом приборе, в котором не удовлетворяются условия симметричного резонанса.

Для полупроводниковых приборов, работающих в условиях симметричного, либо близкого к нему резонанса, величина туннельного тока определяется условиями размерного резонанса. Плотность размерных резонансов может регулироваться за счет изменения толщины базовой области, если будет соблюдена однородность пленки; а ширина пиков размерного резонанса может управляться за счет изменения толщин обоих барьеров при сохранении условий симметричного резонанса.

Туннелирование горячих электронов из толщи коллектора имеет тенденцию маскировать туннелирование через двойной потенциальный барьер, поэтому при конструировании полупроводниковых приборов, структура которых представляет собой более сложные потенциальные барьеры, необходимо принимать в расчет поляризацию диэлектрических слоев, размещение атомов в пленках и структуру атомов.

Результаты данной работы положены в основу методик расчета СВЧ твердотельных приборов.

Список литературы

1. *Тиходеев Ю. С.* Физические основы микроэлектроники. Курс лекций. М.: ЭТ, 1980. 65 с.

АО "Элекс"

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Л. М. Штеренлихт, Д. В. Переверзев, М. С. Пыров

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АВТОКЛАВНАЯ УСТАНОВКА

Создана высокотемпературная автоклавная установка для проведения поисковых исследовательских работ по гидротермальному синтезу новых минералов, таких как изумруд, циркон, каситерит, КТП и др. Установка предназначена для эксплуатации с агрессивными средами при температурах 600—650°С и давлении 150—200 МПа.

Одним из существенных этапов создания установки явились работы по выбору материалов для высокотемпературного автоклава. Выбор проводился по литературным данным, по рекомендациям специализированных организаций и результатам собственных исследований и испытаний. Дело в том, что нормативно–техническая литература по сосудам высокого давления в основном ориентирована на материалы (жаропрочные стали), предназначенные для длительной работы при температуре до 500—550°С. Для длительной работы под нагрузкой при более высоких температурах данные материалы по своим физико-механическим характеристикам не пригодны.

Основными критериями выбора материалов для создания автоклава, предназначенного для работы при температурах 600—650°С и давлениях 150—200 МПа, являлись:

- оптимальное сочетание служебных механических характеристик (как длительных, так и кратковременных прочностных и пластических свойств при комнатной и рабочих температурах);
- промышленный выпуск материала в сортаменте до 400 мм;
- высокие жаростойкие свойства;
- относительно низкая стоимость материала.

С учетом этих требований для дальнейших исследований были рекомендованы жаропрочные сплавы на никелевой основе. Выбор конкретной марки сплава проводился совместно с основным отечественным изготовителем таких сплавов — заводом "Электросталь". В качестве основных характеристик для проведения поиска были приняты:

- ударная вязкость при 20°С и 700°С не менее 5 кгс · м/см^2;
- относительное удлинение при разрыве при 20°С и 700°С не менее 10%;
- длительная прочность при 700°С на базе 10 000 часов не менее 30 кгс/мм^2;
- технологичность сплава, обеспечивающая изготовление из него поковок диаметром до 400 мм и его механическую обработку.

Исходя из этого, было выбрано восемь жаропрочных никелевых сплавов: ЭП199, ЭИ698, ЭК57, ЭП708, ВЖ153, ЭК79, СЖЛ800 и ЭК61, для каждого из которых определялись:

- механические свойства при комнатной и рабочей температурах;
- длительная прочность при 700°С;
- технологическая пластичность;
- микроструктура;
- структурная стабильность;
- служебные и технико–экономические показатели.

Установлено, что наиболее оптимальное сочетание механических, технологических и технико–экономических характеристик у сплава ЭИ698 (ХН73МБТЮ). Этот сплав выпускается в наиболее широком сортаменте, достаточно хорошо изучен и имеет самую низкую цену. Поэтому жаропрочный сплав на никелевой основе ЭИ698 был выбран для создания высокотемпературных исследовательских автоклавов.

С целью получения оптимального сочетания кратковременных и длительных механических характеристик проведено изучение влияния различных режимов термической обработки на свойства этого материала. По результатам исследования рекомендован следующий режим термической обработки сплава ЭИ698:

- закалка с температуры 1100°С при выдержке в печи 8 часов и охлаждение на воздухе;
- первое старение при температуре 1000°С с выдержкой в печи в течение 1 часа и охлаждением на воздухе;
- второе старение при температуре 775°С с выдержкой в печи в течение 16 часов и последующим охлаждением на воздухе.

Поскольку сплав обладает достаточно высокими жаростойкими показателями, его термообработка проводилась без применения вакуума и защитных сред. В табл. 1 приведены механические свойства сплава ЭИ698 (поковка диаметром 200 мм) до и после термообработки.

Таблица 1

Влияние термообработки (Т/О) на механические свойства сплава ЭИ698

№	Состояние металла	Механические свойства при 20°С				Время до разрушения при температуре 700°С и нагрузке 724 МПа, час
		Предел прочности, МПа	Условный предел текучести, МПа	Остаточное удлинение при разрыве образца, %	Сужение площади поперечного сечения, %	
1	Без Т/О (исходное)	1108	674	25.2	30.9	56
		1218	721	30.4	30.6	51
2	После Т/О	1250	795	23.6	32.2	114
		1275	815	24.0	31.1	113
		1302	825	24.0	31.1	105

Из приведенной таблицы явно видно, что после выбранного режима термической обработки немного возрастают кратковременные прочностные показатели (предел прочности при разрыве образца и условный предел текучести), пластичность материала (остаточное относительное удлинение образца при разрыве и относительное сужение площади поперечного сечения образца при разрыве) практически не изменяется, а показатель длительной прочности (в данном случае время до разрушения при испытании на растяжение при температуре 700°С под нагрузкой 724 МПа) возрастает в два раза.

Поскольку сосуды высокого давления относятся к оборудованию с большим сроком службы, особое внимание было уделено изучению фактических длительных механических свойств сплава ЭИ698. Испытывались образцы, отобранные от поковки диаметром 200 мм, термообработанной по вышеприведенному режиму. Механические свойства поковки приведены в табл. 2.

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10145-81 “Металлы. Методы испытания на длительную прочность”, ГОСТ 3248-81 “Металлы. Методы испытания на ползучесть”, ОСТ 108.901.102-78 “Котлы, турбины и трубопроводы. Методы определения жаропрочности металлов” на машинах АИМА-5-2 и 2147П-20/1000 на стандартных образцах с расчетной длиной 60 мм. Целью испытания явилось определение предела длительной прочности и предела 1% ползучести сплава ЭИ698 при темпера-

Таблица 2

Механические свойства сплава ЭИ698

Температура испытания, °С	Предел прочности при разрыве, МПа	Условный предел текучести, МПа	Остаточное удлинение образца при разрыве, %	Сужение площади поперечного сечения образца при разрыве, %
20	1160	780	22.0	29.0
650	1070	760	13.5	21.5
	970	670	16.5	23.0
700	920	700	8.5	13.5

Таблица 3

Результаты испытаний сплава ЭИ698 на длительную прочность

№ исп.	Уровень напряжения	Температура испытания, °С	Напряжение, кгс/мм^2	Время до разрушения, час	Время достижения 1% ползучести, час	Остаточное удлинение при разрыве, %	Сужение площади поперечного сечения, %
158	σ_1	650	71.2	340	222	0.0300	0.0460
165	σ_1		71.39	200	173	0.0134	0.0171
160	σ_2		66.60	448	118	0.0183	0.0184
175	σ_2		65.84	580	502	0.0158	0.0083
168	σ_3		62.23	900	867	0.0125	0.0181
173	σ_3		60.00	746	741	0.0016	0.0280
176	σ_4	700	54.92	159	118	0.0225	0.0183
177	σ_4		54.95	99	49	0.0375	0.0791
170	σ_5		49.94	307	271	0.0183	0.0133
171	σ_5		49.98	249	188	0.0282	0.0366
172	σ_6		44.99	678	384	0.0282	0.0366
174	σ_6		45.01	814	434	0.0400,	0.0561

туре 650°С и базовом времени 50 000 часов. Для значительного ускорения работы в соответствии с ОСТ 108.901.102-78 (далее ОСТ) испытания проводились по плану сокращенных испытаний. Согласно этому плану одна половина образцов испытывалась при трех уровнях напряжений σ_1, σ_2, σ_3 и температуре 650°С, а другая при напряжениях σ_4, σ_5, σ_6 и 700°С. При каждом уровне напряжений испытывалось не менее двух параллельных образцов. В ходе испытаний проводились замеры удлинения образцов цифровыми индикаторами типа МИГ с периодичностью 2—6 часов. Все результаты замеров обрабатывались в соответствии с ОСТ. В часности, определялись относительное удлинение образца при разрушении и относительное сужение площади поперечного сечения после разрыва образца. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

По итогам этих испытаний была проведена обработка результатов по ОСТ и построена условная параметрическая диаграмма длительной прочности сплава ЭИ698. Построенная диаграмма изображена на рис. 1. Анализ диаграммы свидетельствует:

- линия диаграммы не имеет расслоения и точно проходит через точки, полученные в результате испытаний при уровнях $\sigma_1 \div \sigma_6$;
- линия диаграммы не имеет перелома в пределах заданного ресурса и поэтому в дальнейших расчетах следует учитывать данные всех проведенных испытаний;
- предварительный условный предел прочности при температуре 650°С на базе 50 000 часов соответствует 40.5 кгс/мм^2.

Результаты проведенных испытаний были обработаны на ПК по программам "Жаропрочность–1А", "Жаропрочность–2А", "Жаропрочность–3А".

По программе "Жаропрочность–1А" для каждого испытания определялись значения минимальных скоростей ползучести и времен их достижения. Полученные результаты явились исходными данными для определения уравнения состояния сплава ЭИ698 при помощи программы "Жаропрочность–3А". Уравнение состояния имеет вид:

$$\delta_b^n = \exp(64.6628) \cdot T^2 \cdot \sigma \cdot \frac{2400}{T} \cdot \left(\delta_n + \delta_b^n\right)^{0.1795} \cdot exp\left(\frac{94.7461\,\sigma - 72772.1481 + 52759.71076 \cdot \delta_b^n}{T}\right)$$

Основные характеристики ползучести и пределы длительной прочности определялись с помощью программы "Жаропрочность–2А". Эти параметры жаропрочности определялись в зависимости от температуры и напряжения испытаний. В качестве исходных данных использовались непосредственные результаты испытаний.

Если предположить, что характер разрушения сплава ЭИ698 при температурных выдержках под нагрузкой и времени большем, чем при испытаниях, не изменяется, то можно на основании полученных по программе "Жаропрочность–2А" данных оценить жаропрочные характеристики сплава для заданных условий.

При заданном ресурсе работы 50 000 часов и температуре 650°С предел прочности составляет 35.7 кгс/мм^2 и предел 1% ползучести — 35.7 кгс/мм^2.

По результатам проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

- сплав ЭИ698 имеет достаточно высокие прочностные свойства при температуре 650°С;
- сплав имеет низкие пластические свойства при этой температуре;
- равенство предела длительной прочности при температуре 650°С и заданным временем до разрушения 50 000 часов с пределом 1% ползучести при этих же температуре и заданном времени до разрушения означает, что материал разрушается не достигая деформации более 1%.

Полученные результаты исследования жаропрочных характеристик сплава ЭИ698 подтвердили его пригодность для создания высокотемпературных автоклавов, позволили выполнить необходимые прочностные расчеты и разработать конкретную конструкцию такого автоклава со следующими характеристиками:

рабочая температура, °С	до 600—650;
рабочее давление: при Т=600°С, МПа	до 200;
при 650°С, МПа	до 150;
срок службы, час	50 000;
вместимость, л	0.5;
отношение внутреннего диаметра рабочего пространства к его высоте	1:15;

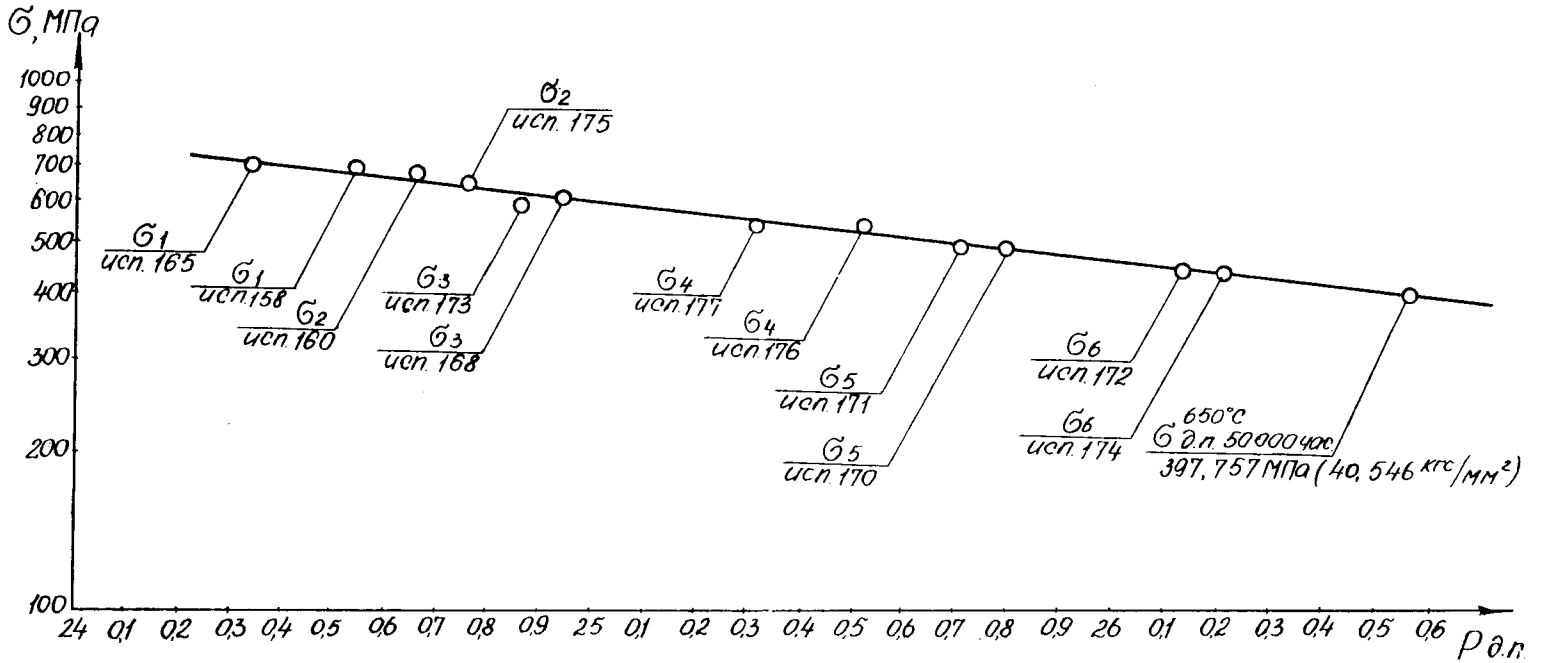


Рис. 1. Параметрическая диаграмма длительной прочности сплава ЭИ698.

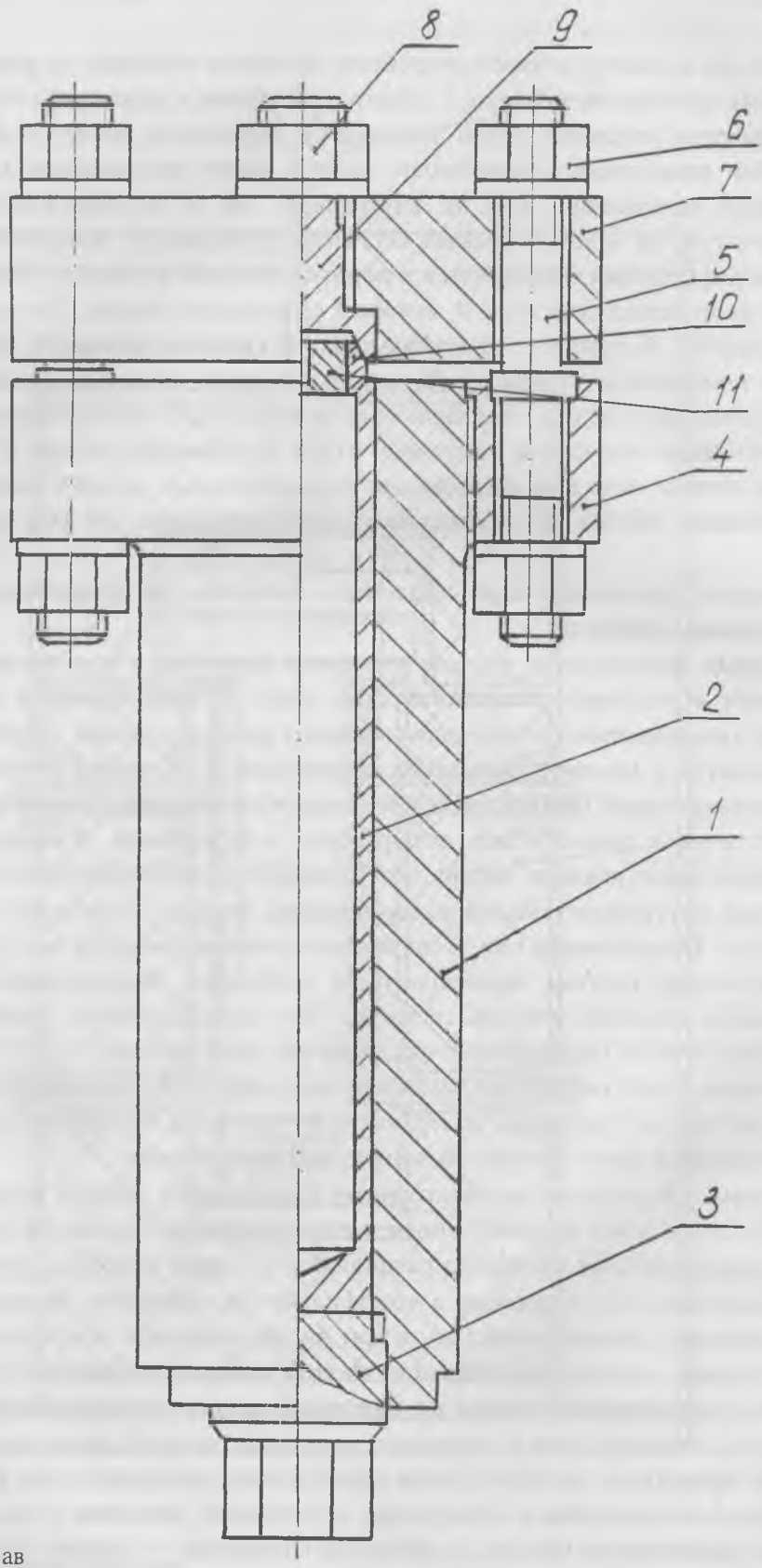


Рис. 2. Автоклав

габаритные размеры, мм	180 × 720;
масса, кг	60.

Общий вид и конструктивное устройство автоклава показаны на рис. 2.

Автоклав состоит из корпуса *1*. Корпус выполнен в виде толстостенной трубы с коэффициентом толстостенности (отношение наружного диаметра к внутреннему) $\beta = 2.0$. Для повышения долговечности корпус имеет минимальное количество концентраторов напряжений, как на внутренней, так и на наружней поверхностях. Внутрь корпуса на ходовой посадке вставлена футеровка *2*, выполненная в виде стакана. Снизу футеровка фиксируется в корпусе упорной втулкой *3*. На верхнюю часть корпуса наворачивается фланец *4*, который с помощью шпилек *5* и гаек *6* соединяется с крышкой *7*. В крышке с помощью гайки *8* крепится вставка *9*, между ней и футеровкой помещается обтюратор *10*, внутрь которого вставлено опорное кольцо *11*. Детали, контактирующие с агрессивной технологической средой, изготовлены из коррозионностойкого материала, например, стали аустенитного класса 12Х18Н10Т. Все остальные детали автоклава изготовлены из жаропрочных сплавов на никелевой основе (в основном ЭИ698), что обеспечивает длительный срок службы данного автоклава.

Основными преимуществами созданного автоклава, по сравнению с известными конструкциями, являются:

Во–первых, возможность прямого измерения давления, в том числе и в случае использования агрессивных технологических сред. В этом случае в крышку вместо вставки устанавливается специальная вытяжка с разделительным устройством, которая присоединяется к манометрической коммуникации. В качестве разделительного устройства использована тонкостенная мембрана, изготовленная из коррозионностойкого материала и размещаемая между обтюратором и футеровкой. В данном случае манометрическая коммуникация полностью заполняется дистиллированной водой, а для уменьшения внутреннего объема коммуникации, внутрь ее вставляется проволочный вытеснитель. Возникающая при эксплуатации разность давлений внутри автоклава и в манометрической системе компенсируется свободным перемещением мембраны до выравнивания давлений в обоих системах. Тем самым давление, показываемое манометром практически соответствует давлению внутри автоклава.

Во–вторых, удобство монтажа и демонтажа коррозионнозащитной футеровки. Это достигается тем, что наружняя поверхность футеровки и внутренняя поверхность корпуса сопрягаются друг с другом по конической поверхности.

В–третьих, обеспечение дополнительной герметизации затвора при разогреве автоклава. Это достигается использованием в конструкции автоклава материалов с различными коэффициентами линейного расширения. С одной стороны, футеровка и вставка изготавливаются из материала с коэффициентом линейного расширения бóльшим, чем у остальных деталей автоклава, в том числе, корпуса и крепежных элементов. С другой стороны, крепежные элементы, то есть шпильки и гайки, изготавливаются из материала (жаропрочного сплава на никелевой основе) с коэффициентом линейного расширения меньшим, чем у материала остальных деталей автоклава. При разогреве автоклава происходит дополнительная герметизация затворного узла в месте контакта футеровки с обтюратором и обтюратора со вставкой, связанная с тем, что футеровка и вставка удлинняются больше, а крепежные элементы — меньше остальных деталей автоклава из–за различных коэффициентов линейного расширения.

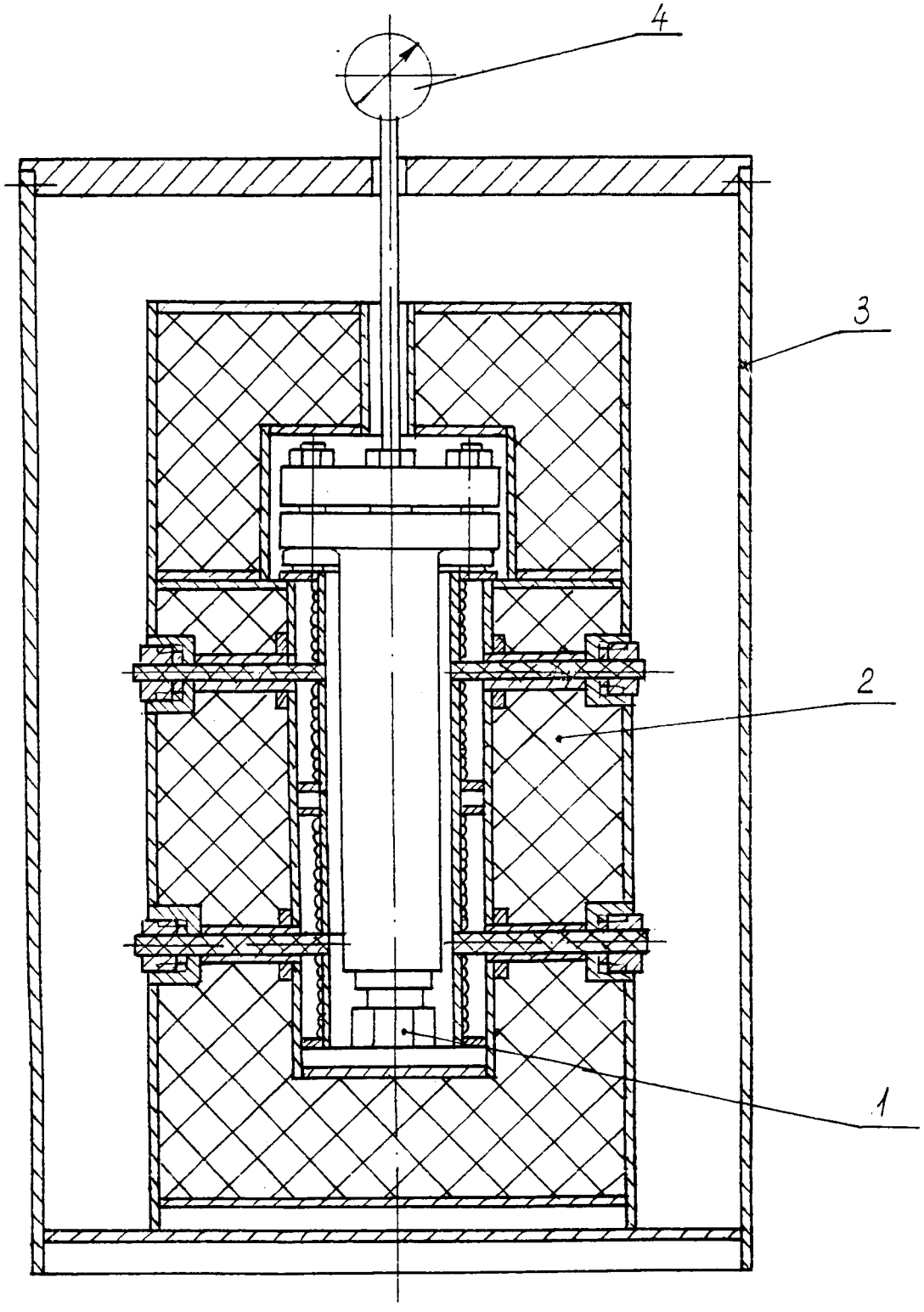


Рис. 3. Автоклавная установка.

В автоклаве предусмотрена возможность измерения распределения температур по высоте рабочего пространства. В этом случае в крышке вместо вставки размещается специально разработанный карман термопар.

Собранный автоклав помещается в нагревательную камеру, имеющую следующие технические характеристики:

рабочая температура, °С	до 750
количество секций нагревателя, шт	2
мощность каждой секции, кВт	1.5

Нагревательная камера оснащена легкосъемным нагревателем, имеет основные и дублирующие радиальнорасположенные термопары. В качестве теплоизоляции использовано базальтовое волокно.

Для обеспечения безопасной эксплуатации автоклав вместе с нагревательной камерой помещаются в защитную камеру.

Автоклав *1*, нагревательная *2* и защитная *3* камеры, а также манометрическая система *4* составляют высокотемпературную автоклавную установку, общий вид которой показан на рис. 3.

Изготовлены и находятся в эксплуатации несколько автоклавных установок вместимостью 0.5 л. На их основе разработаны укрупненные установки вместимостью от 1.0 до 3.0 л на температуру до 650°С и давление до 200 МПа.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Д. Г. Малова, Л. М. Штеренлихт, Ю. А. Попов, Н. В. Переверзева

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СОСУДЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ПОВЫШЕННЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 500°С

Для гидротермального выращивания монокристаллов кварцевой группы (пьезокварц, цветной кварц, аметист и др.) создано специальное автоклавное оборудование, работающее при давлении 50—200 МПа и температуре стенки до 400°С. Этот диапазон рабочих параметров позволяет полностью обеспечить все технологические режимы выращивания указанных кристаллов — по существу, единственных, получаемых гидротермальным методом в промышленных масштабах.

Внедрение в производство перспективных технологий гидротермального выращивания ряда новых минералов (мелкокристаллический кварц, гидротермальный асбест, обогащение кристаллического сырья и др.) сдерживается, в основном, из–за отсутствия промышленного автоклавного оборудования, работающего при повышенных температурах до 500—550°С и давлениях 50—100 МПа.

Основным препятствием для непосредственного использования технических решений, разработанных для температур до 400°С, является то обстоятельство, что при более высоких температурах материал сосуда начинает работать в условиях ползучести, что требует принципиально новых подходов к материалам, к оценке прочности и долговечности конструкций.

Во ВНИИСИМС проведено комплексное исследование возможности повышения температуры стенки серийных промышленных сосудов емкостью 1.5 $м^3$ с 400°С до

500°С (рис. 1). Сосуды эти были выбраны не случайно. Дело в том, что материалы из которых изготовлены их основные детали — стали 25Х2МФА и 25Х3МФА, являются теплоустойчивыми и потенциально пригодными для долговременной работы при повышенной температуре.

Ниже рассмотрены основные аспекты, связанные с определением возможности и условий эксплуатации упомянутых сосудов на повышенные температуры: материаловедческий, прочностной и теплотехнический.

Для определения допустимых параметров ресурса и условий эксплуатации сосуда при 500°С выполнены следующие работы:

- проанализированы условия эксплуатации сосуда при повышенной температуре;
- определена модель поведения материала деталей;
- выполнены расчеты напряженного и деформированного состояния деталей сосуда;
- выбраны критерии работоспособности узлов конструкции;
- выполнена оценка деталей на длительную прочность, ползучесть, релаксацию, малоцикловую усталость.

Первоначально был проведен анализ предполагаемых условий эксплуатации сосуда при температурах выше паспортных 400°С. Температура деталей может достигать 500—550°С. Возможны перепады температур как по толщине деталей, так и по высоте. Продолжительность технологических циклов от 10 до 50 суток. При температурах (500—550°С) в деталях сосуда будет иметь место явление ползучести и релаксации материала, а ввиду кратковременности технологических циклов возможна малоцикловая усталость.

В настоящее время отсутствует нормативная документация по расчету сосудов при ползучести материала. Для оценки напряженного и деформированного состояния с использованием литературных источников необходимо знать модель поведения материалов при температурах 500°С.

С этой целью был проведен комплекс исследований, которые включали: определение кратковременных механических свойств (σ_b, $\sigma_{0,2}$, δ_5, ψ, KCU) при температурах 20, 400, 500, 550°С, характеристик жаропрочности (σ_{on}, $\sigma_{\%}$, δ_k, ψ_k) при температуре 500°С, характеристик тепловой хрупкости и металлографическое обследование образцов в исходном состоянии и после тепловой выдержки от 3000 до 10 000 часов. Испытания выполнены на стандартных образцах, вырезанных в тангенциальном направлении из пробы металла, взятой из серединной части поковки. Металл корпуса, соответствовал категории прочности КП 685 (см. табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства материала корпуса

Температура испытаний, °С	Предел прочности σ_b, МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение образца при разрыве δ_5,, %	Относительное сужение площади поперечного сечения при разрыве ψ, %	Ударная вязкость KCU, кДж/м^2
20	765	657	18.5	70.0	815
400	642.5	584	14.25	61.0	1500
500	535	498	17.5	76.5	1535
550	488	461	22.0	82.5	1285

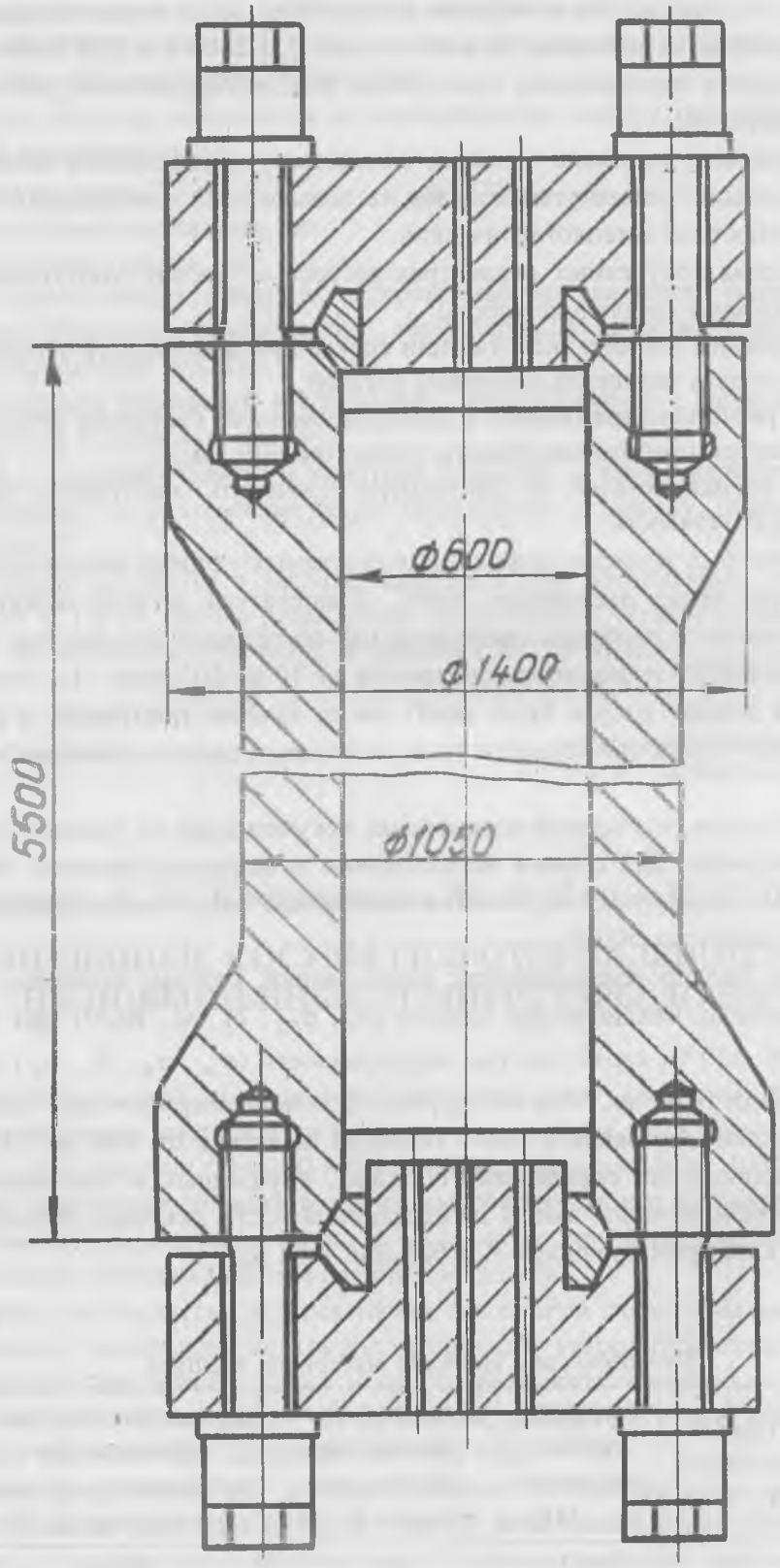


Рис. 1. Промышленный сосуд синтеза.

Таблица 2

Механические свойства материала корпуса после тепловой выдержки

Продолжительность тепловой выдержки при 500°С, час	Временное сопротивление σ_b, МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Остаточное относительное. удлинение δ_5, %	Относительное остаточное сужение площади поперечного сечения ψ, %	Ударная вязкость KCU, кДж/м^2
при 20°С					
3000	750.5	618	15.5	69	1130
5000	761.3	605.3	17.5	66	695
10000	742.6	636.7	19.5	58.5	685
при 500°С					
3000	532.2	493.9	15.25	58.5	1665
5000	502.5	434.1	20.5	46.5	1540
10 000	498.3	429.2	18.0	35.5	1530

Изучение механических характеристик стали 25Х2МФА после тепловой выдержки при 500°С в течение 3000, 5000 и 10 000 часов показало, что сталь обладает достаточно высокой тепловой стойкостью (см. табл. 2). На предел прочности и условный предел текучести при 20°С изометрическая выдержка при указанных сроках и температуре практически не влияет (разница в значениях не превышает 3%, что лежит в пределах точности измерений). Влияние изотермической выдержки на предел прочности и условный предел текучести при 500°С также незначительно, хотя более заметно, чем при 20°С (для σ_b — 7%, для $\sigma_{0.2}$ — 14%). Также несколько снижаются пластические характеристики стали. Твердость и ударная вязкость, практически не меняются.

Механизм разрушения после тепловой выдержки не меняется. При 20°С — чисто хрупкое разрушение во всех случаях (доля волокна в изломе 0% для всех образцов) и чисто вязкое разрушение при 500°С (доля волокна в изломе 100%).

Подтверждают отсутствие влияния тепловой выдержки на состояние и свойства металла результаты металлографического анализа. Структура во всех случаях — зернистый перлит. Выделения на границах зерен отсутствуют, размеры и форма зерен не изменяются, возникновение рассеянной пористости, сфероидизация, коагуляция не наблюдались.

Испытания на длительную прочность проведены по ОСТ 108.901.102-78 "Котлы, турбины и трубопроводы. Методы определения жаропрочности металла" на машинах ДИМА-5-2.

В результате испытаний на длительную прочность для исследуемых сталей 25Х2МФА и 25Х3МФА при температуре 500°С (включая продолжительные отрезки времени) получены характеристики: длительной прочности $\sigma_{дп}$ и ползучести $\sigma_{\%}$, длительной пластичности δ_k, ψ_k (см. табл. 3).

Сталь 25Х2МФА испытывалась при температурах 500, 550, 575, 600 и 620°С с доведением образцов до разрушения (уровень напряжений 100...400 МПа, длительность отдельных испытаний до 10^4 час). Кроме того, выполнены при 500°С испытания при низком уровне напряжений длительностью до 10^4 час.

Таблица 3

Жаропрочные характеристики при заданных ресурсах и 500°С

Материал	$\sigma_{дл}$, МПа	$\sigma_{1\%}$	δ_k, %	ψ_k, %	$V_{min}10^6$, мм/мм
		$\tau_{зад}$ = 10 000 часов			
25Х2МФА	218	200	0.07	0.29	0.14
25Х3МФА	234	190	0.11	0.44	0.38
		$\tau_{зад}$ = 50 000 часов			
25Х2МФА	234	216	0.08	0.33	0.31
25Х3МФА	251	206	0.12	0.47	0.47

Наиболее характерные кривые ползучести исследованной стали представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что сталь в интервале рассматриваемых температур для высокого уровня имеет явно выраженные все три стадии ползучести.

Первый и третий участки ползучести составляют от 10 до 20% времени до разрушения, установившийся участок является довольно развитым и составляет более 70% от τ_p. Последнее подтверждается расчетами минимальной скорости ползучести v_{min}, время достижения которой составляет (13—20%) от времени разрушения.

Сравнение условных пределов ползучести ($\sigma_{1\%}$), рассчитанных по накопленной деформации, средней к скорости на базе 1000—3000 часов, показывают несостоятельность оценки сопротивляемости ползучести по средней скорости.

Испытания с низким уровнем напряжений 180 и 150 МПа представлены в основном первым участком неустановившейся ползучести. По расчетным данным для этих напряжений время до разрушения может достигать соответственно до $3 \cdot 10^5$ и 10^6 часов, а первый участок неустановившейся ползучести до $3 \cdot 10^4$ и 10^5 часов.

При обработке кривых ползучести на ЭВМ по ОСТ 108.901.102-78 получена функциональная зависимость скорости ползучести ξ от напряжений σ, температуры T и деформации ε, зависящей от времени, т. е.

$$\xi = f(\sigma, T, \varepsilon)$$

Для расчетов по теории течения для конкретной температуры закон для установившейся стадии был упрощен до вида

$$\xi = B \cdot \sigma^m,$$

что позволяет использовать его непосредственно при расчете. На рис. 3 представлены кривые сопротивляемости ползучести для исследованной стали при температуре 500°С, 550°С, 575°С.

Как видно показатель ползучести m практически зависит только от напряжения. При напряжениях выше 220 МПа (что соответствует 1% пределу ползучести на базе 10^5 час.) наблюдается более высокая величина показателя $m = 12$, при пониженных значениях напряжений величина показателя уменьшается до $m = 5$.

Это, очевидно, связано со сменой механизма процесса полэучести. Из–за довольно длительного по времени первого участка при низком уровне напряжений корректное определение показателя ползучести при малых напряжениях требует проведения весьма длительных испытаний. Так, при $\sigma < 220$ МПа ветви кривых сопротивляемости

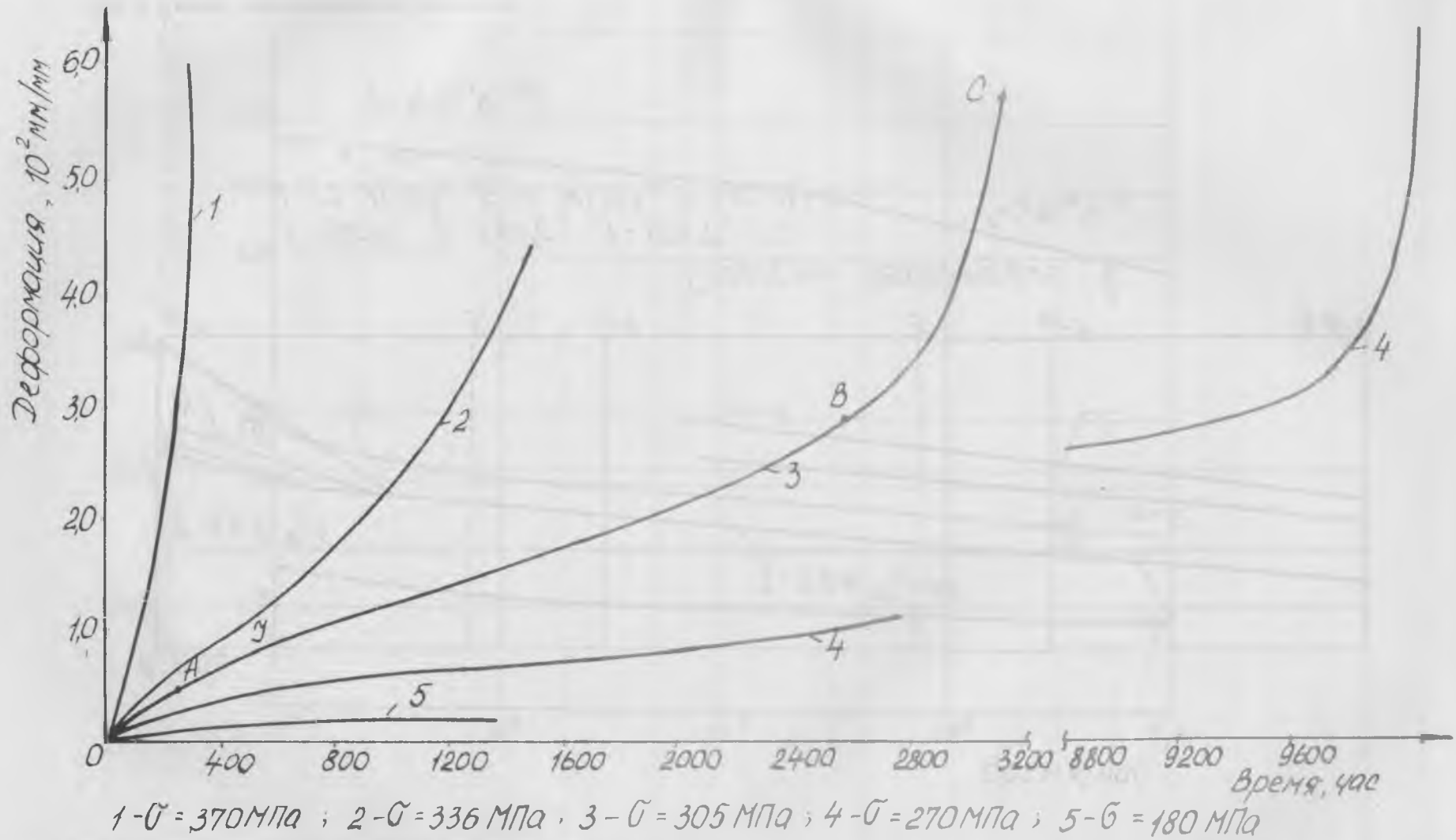
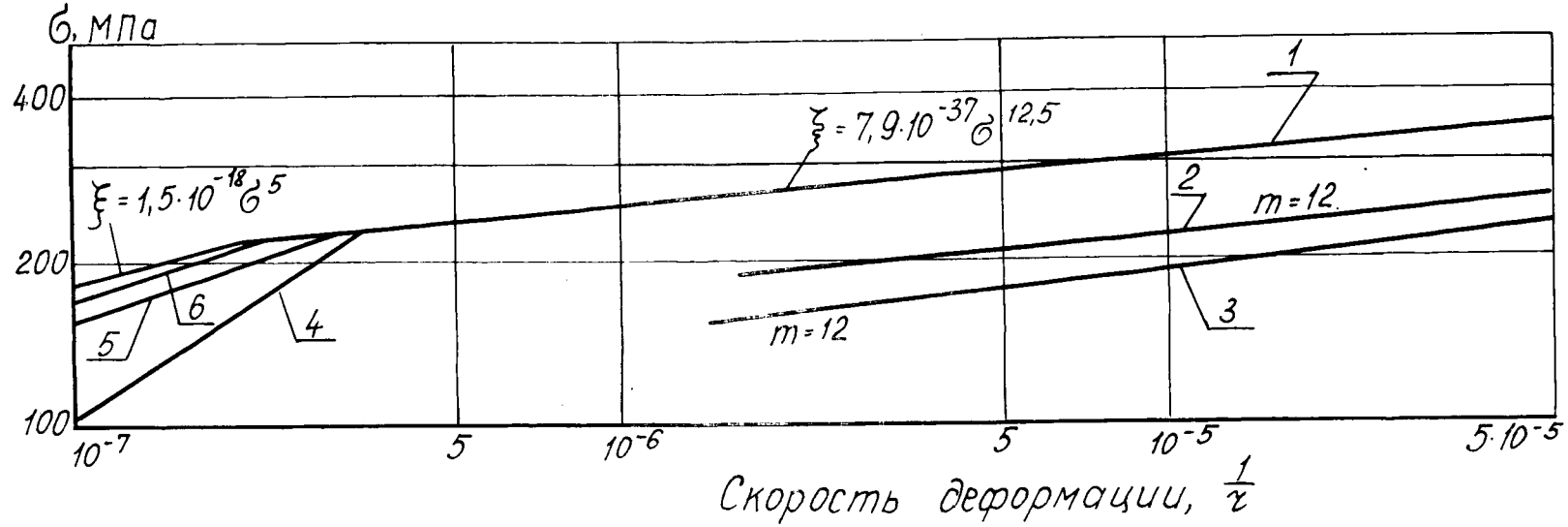


Рис. 2. Первичные кривые ползучести стали марки 25Х2МФА.



1 - 500°C; 2 - 550°C; 3 - 575°C;
4 - (7...8)·10³ч; 5- (10...11)·10³ч, 6- (12...13)·10³ч

Рис. 3. Кривые сопротивляемости ползучести.

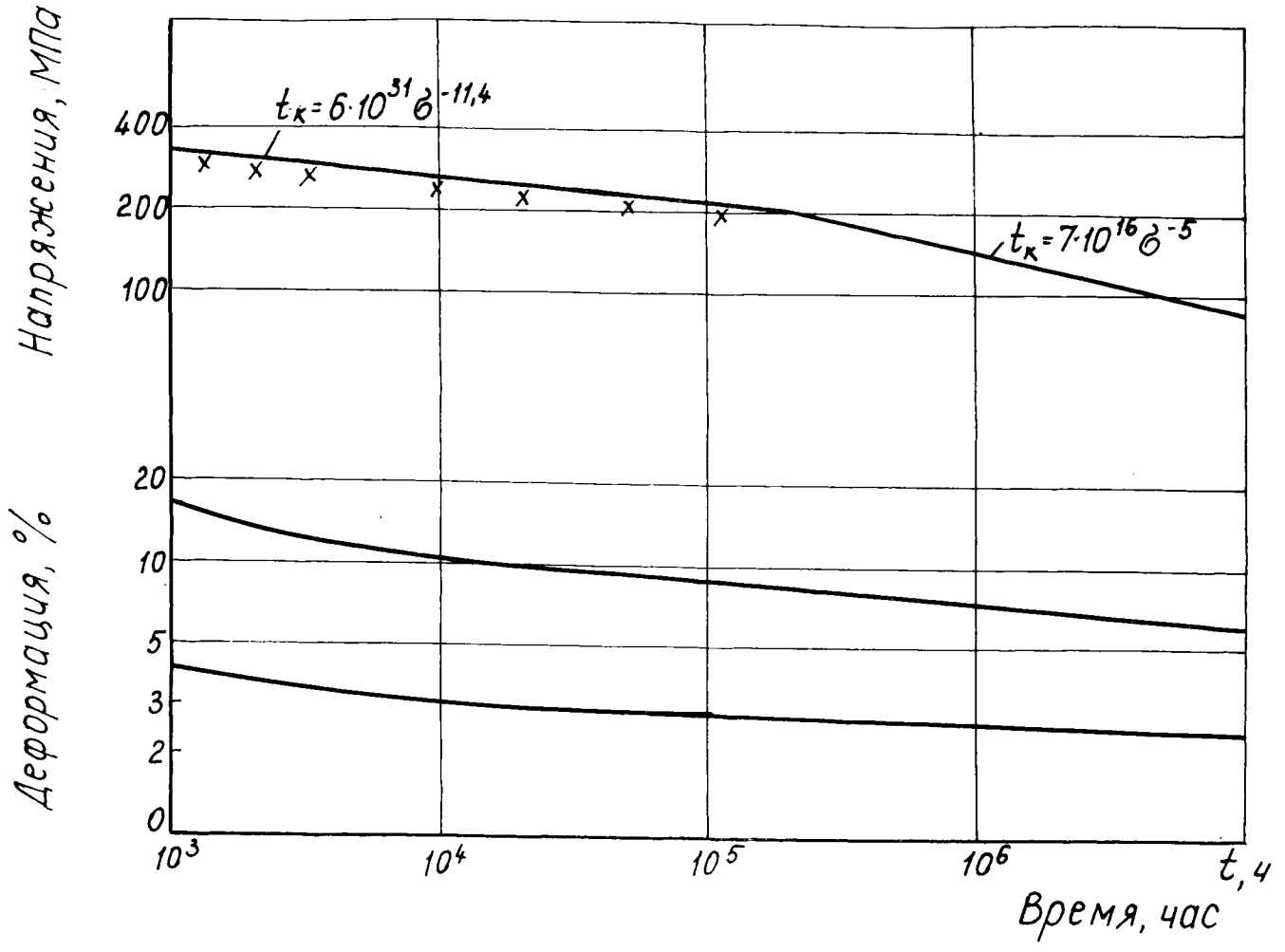


Рис. 4. Кривые длительной прочности и пластичности.

ползучести приближаются к действительному значению с увеличением времени испытания от $7 \cdot 10^3$ до $14 \cdot 10^3$ час.

Итак, при 500°С закон ползучести

$$\begin{aligned} &\text{при } \sigma > 220\text{МПа: } \xi = 7.9 \cdot 10^{-37} \sigma^{12.5} \\ &\text{при } \sigma < 220\text{МПа: } \xi = 1.5 \cdot 10^{-18} \sigma^{5} \end{aligned} \qquad (1)$$

На рис. 4 приведены кривые длительной прочности и длительной пластичности исследуемой стали при температуре 500°С. Кривые длительной прочности представляют собой ломаную линию с точкой перегиба при($\sigma \approx$ 200 МПа, которая соответствует переходу от вязкого характера разрушений к хрупкому. При обработке первичных кривых ползучести на ЭВМ по ОСТ 108.901.102-78 получена функциональная зависимость времени разрушения от напряжения и температуры. Для расчетов при конкретной температуре принята упрощенная аналитическая зависимость

$$\tau_k = A \cdot \sigma^{-n} \qquad (2)$$

Из рис. 4 видно, что показатель длительной прочности зависит от величины напряжения. При более высоком уровне $n = 11.4$ и с уменьшением падает до $n = 5$. Для исследуемой стали переход от вязкого к хрупкому характеру разрушения происходит при большом времени испытания $\tau_k = 2 \cdot 10^5$ часов. Здесь же нанесены точками величины 1% ползучести металла $\sigma_{1\%}$. Итак, закон длительной прочности при 500°С для стали 25Х2МФА

$$\begin{aligned} &\text{при } \sigma > 220 \text{ МПа: } \tau_k = 6 \cdot 10^{31} \sigma^{-11.4} \\ &\text{при } \sigma < 220 \text{ МПа: } \tau_k = 7 \cdot 10^{16} \sigma^{-5} \end{aligned} \qquad (3)$$

Сталь при исследуемой температуре 500°С на базе 10^5 часов имеет сравнительно невысокую длительную пластичность $\sigma_k \approx$ 6—8%, а при малых уровнях напряжений она будет еще меньше, но не ниже 5%. Относительное сужение ψ_k при 500°С составляет 27—30%, а при малом уровне напряжений падает до 17—20%.

По первичным кривым ползучести построены кривые релаксации напряжений в стали при 500°С для двух установленных механизмов деформации.

В аналитическом виде закон релаксации

$$\begin{aligned} &\text{при } \sigma > 220 \text{ МПа:} \quad \varepsilon^c = \frac{\sigma_0}{E}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0}\right)^{12.5}\left(\rho^{-11.5} - 1\right) \\ &\text{при } \sigma < 220 \text{ МПа:} \quad \varepsilon^c = \frac{\sigma_0}{E}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0}\right)^{5}\left(\rho^{-4} - 1\right) \end{aligned} \qquad (1)$$

Здесь $\rho = \dfrac{\sigma}{\sigma_0}$, σ и σ_0 — соответственно текущее и начальное напряжения, σ_i — первичная кривая ползучести, близкая к σ_0.

Полученные данные по модели поведения стали 25Х2МФА в условиях ползучести были использованы для проведения прочностных расчетов деталей сосуда при действии внутреннего давления, с учетом температурных перепадов и цикличности нагружения.

Анализ условий эксплуатации сосуда позволил при расчете деталей ограничиться установившейся стадией ползучести материала.

Ниже приводится расчет и анализ напряженного и деформированного состояния корпуса сосуда, находящегося в рабочем состоянии под действием внутреннего давления P, температурного поля и цикличности нагружения. Ввиду того, что материал корпуса при таких видах нагружения будет находиться в сложном напряженном состоянии, то в расчетах принимается закон ползучести (1) в обобщенном виде

$$H = B_1 T^m , \tag{5}$$

где T и H — соответственно интенсивности касательных напряжений и скоростей деформации,

$$B_1 = 3^{(m+1)/m} B ,$$

m — показатель ползучести, равный таковому при одноосном растяжении.

Для материала корпуса

$$\begin{aligned} &\text{при } \sigma > 220 \text{ МПа: } H = 1.3 \cdot 10^{33} T^{12.5} \\ &\text{при } \sigma < 220 \text{ МПа: } H = 4 \cdot 10^{17} T^{5} \end{aligned} \tag{6}$$

Температурное поле принимается стационарным, осесимметричным, изотермичным в осевом направлении и описывается уравнением вида:

$$\theta(r) = \theta(r_{вн}) + \frac{\theta(r_{нар}) - \theta(r_{вн})}{\ln r_{нар} - \ln r_{вн}} \ln \frac{r}{r_{вн}}$$

где $r_{нар}$ и $r_{вн}$ — соответственно наружный и внутренний радиусы корпуса.

В зависимости от типа обогрева (внутреннего или наружного) возможны следующие случаи распределения температуры по толщине стенки:

$$\theta_{вн} = \theta_{нар} , \ \theta_{вн} > \theta_{нар} \text{ или } \theta_{вн} < \theta_{нар} .$$

В случае равномерного прогрева толщины стенки используется закон ползучести, описываемый уравнениями (6). При температурном перепаде по толщине закон ползучести видоизменяется и становится зависимым от температуры θ, при этом показатель ползучести считаем постоянным в интервале температур.

Расчет напряжений в корпусе выполнен для установившейся стадии ползучести материала по теории течения. Максимальная температура корпуса 500°С, перепад температур по толщине принят $t = \pm 50$°С. Формулы расчета напряжений для всех рассматриваемых случаев температурного поля имеют вид:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= s\left[1 - \left(\frac{r_{нар}}{r}\right)^{2\mu}\right], \\ \sigma_t &= \sigma_r + 2\mu s \left(\frac{r_{нар}}{r}\right)^{2\mu}, \\ \sigma_z &= \sigma_r + \mu s \left(\frac{r_{нар}}{r}\right)^{2\mu}. \end{aligned} \tag{7}$$

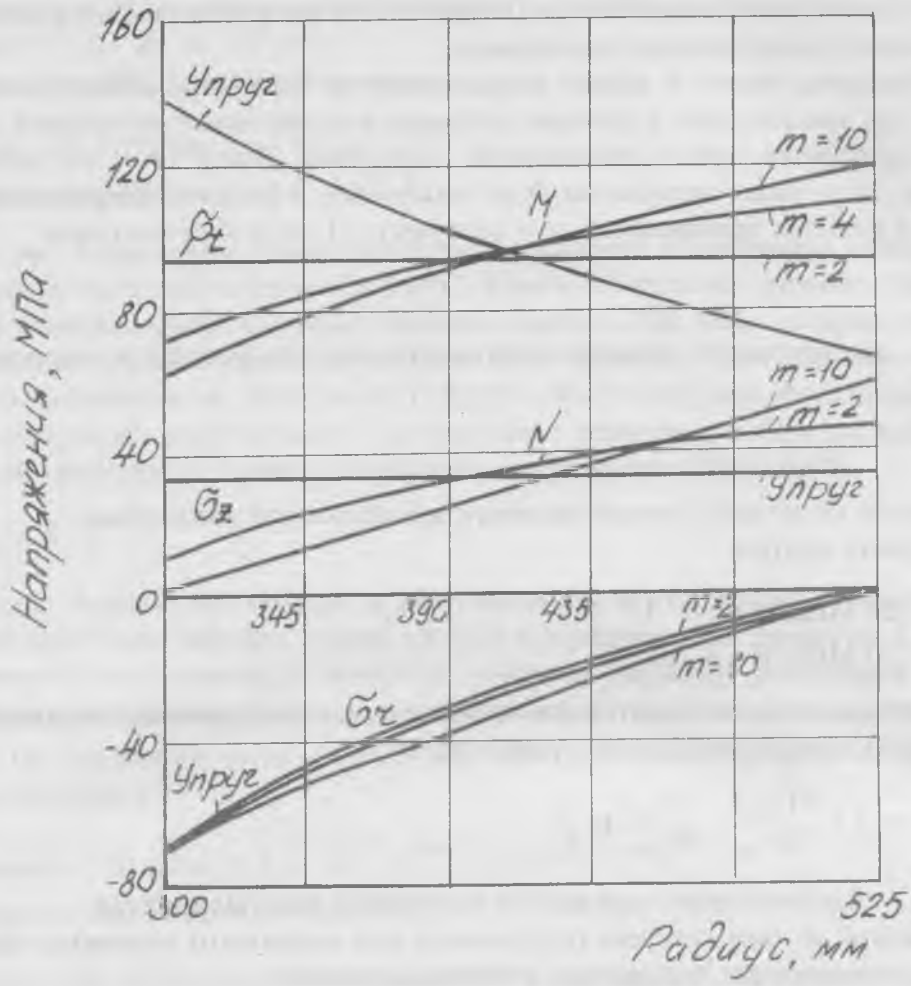


Рис. 5. Расчетные напряжения для разных m.

где $\beta = \frac{r_{нар}}{r_{вн}}$ — коэффициент толстостенности цилиндрической части корпуса, $s = \frac{P}{\beta^{2\mu} - 1}$.

Для анализа характера изменения напряженного состояния корпуса ($\beta = 1.75$) при упругом деформировании материала и в состоянии ползучести, описываемом зависимостью (σ) при разных значениях $m > 1$, на рис. 5 построены графики радиальных σ_r, окружных σ_t и осевых напряжений σ_z по толщине стенки. Значения напряжений на графиках соответствуют величине внутреннего давления, равной 70 МПа.

Характер распределения σ_r меняется незначительно. Распределение напряжений σ_t существенно меняется не только при изменении условий деформирования от упругости к ползучести, но и при разных показателях ползучести. При $m = 2$ напряжение σ_t постоянно по толщине стенки. Если же $1 < m < 2$, то максимальные величины σ_t имеют место, как и при упругом распределении, на внутренней поверхности. При $m > 2$ максимум, σ_t смещается на наружную поверхность. Отметим, что графики на-

пряжений σ_t при разных значениях m пересекаются в точке M, величина σ_t в ней равна величине постоянного напряжения σ_t при $m = 2$.

Равномерное распределение напряжения σ_z по толщине стенки в упругом состоянии меняется при ползучести на неравномерное, характеризуемое уменьшением величин растягивающих σ_z на внутренней и увеличением их на наружной поверхности. Графики напряжений σ_z также пересекаются в одной точке N, величина осевых напряжений в них равна таковой при упругом распределении.

Расположение точек M и N по радиусу совпадает и соответотвует середине толщины стенки. Это так называемое "опорное сечение" цилиндра. Значения напряжений σ_t и σ_z в этом сечении можно принять равными усредненным величинам σ_t и σ_z по толщине при упругом распределении.

На рис. 6 приведены графики радиальных σ_r, окружных σ_t и осевых σ_z напряжений по толщине цилиндрической части корпуса при действии внутреннего давления $P = 60$ МПа для трех случаев распределения температуры по толщине стенки ($\theta_{вн} = \theta_{нар}$, $\theta_{вн} > \theta_{нар}$ на 50°С, $\theta_{вн} < \theta_{нар}$ на 50°С). Максимальная температура стенки не должна превышать 500°С.

Кривые *1, 2, 3* соответствуют распределению напряжений при равномерном нагреве стенки $\theta_{вн} = \theta_{нар}$, кривые *4, 5, 6* — распределению напряжений при $\theta_{вн} > \theta_{нар}$, кривые *7, 8, 9* — $\theta_{вн} < \theta_{нар}$ на 50°С. Во всех случаях максимальные растягивающие напряжения σ_t (кривые *3, 6, 9*) имеют место на наружной поверхности, что противоположно упругому распределению напряжений при тех же условиях эксплуатации.

Наибольшие величины напряжений σ_t при значительной неравномерности (до двух раз) распределения их по толщине (кривая *6*) наблюдаются для случая $\theta_{вн} > \theta_{нар}$.

Оценка работоспособности корпуса в условиях повышенных температур производится на длительную прочность по разрушению на основе анализа его сложного напряженного состояния. Для этого необходимо это напряженное состояние свести к действию эквивалентных напряжений, а затем сравнить их с соответствующей заданному ресурсу величиной длительной прочности, полученной в испытаниях при одноосном растяжении. В настоящее время существует несколько критериев оценки длительной прочности материалов конструкций, находящихся в сложном напряженном состоянии.

Установлено, что если разрушение материала в условиях эксплуатации будет хрупким, то в качестве эквивалентного напряжения целесообразно принять максимальное главное напряжение

$$\sigma_{экв} = \sigma_t = \sigma_1 \, . \tag{8}$$

В случае вязкого разрушения материала возможно использование эквивалентных напряжений по энергетической теории прочности, либо по теории О. Мора. Для корпуса сосуда они выражаются зависимостями вида:

$$\sigma_{экв} = \frac{\sqrt{(\sigma_r - \sigma_t)^2 + (\sigma_t - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}}{2} = \sigma_i \, , \tag{9}$$

$$\sigma_{экв} = \sigma_t - \sigma_r \, .$$

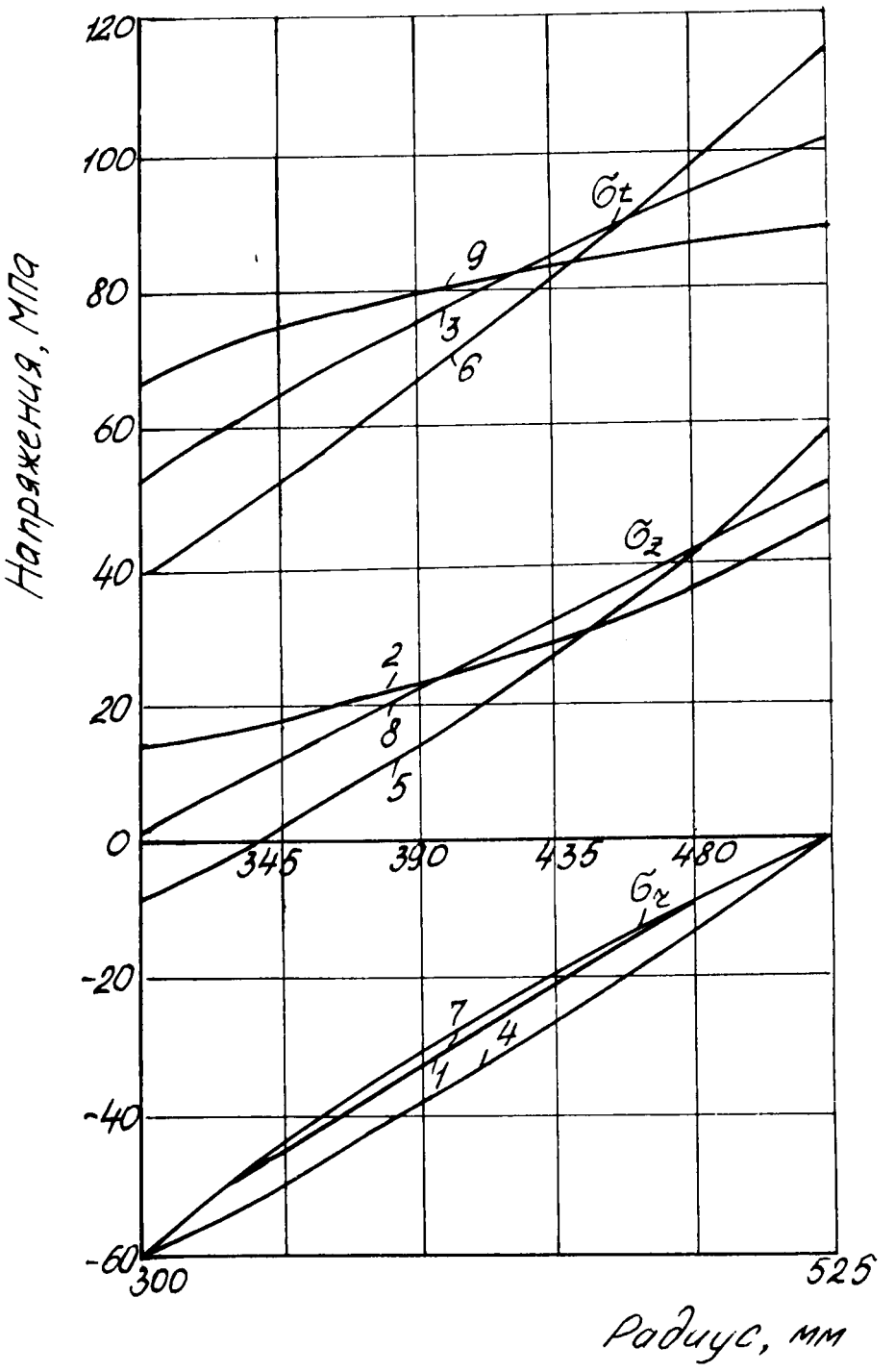


Рис. 6. Распределение напряжений по толщине корпуса при P = 60 МПа.
1, 2, 3 — $\theta_{вн} = \theta_{нар}$; *4, 5, 6* — $\theta_{вн} > \theta_{нар}$; *7, 8, 9* — $\theta_{вн} < \theta_{нар}$.

В случае вязко–хрупкого разрушения используются эффективные эквивалентные напряжения, позволяющие свести действие напряженного состояния любого типа к действию одноосного растягивающего напряжения при сохранении единой диаграммы длительной прочности:

$$\sigma_{экв} = \frac{\sigma_1 + \sigma_t}{2} \qquad (10)$$

Ввиду отсутствия в настоящее время однозначного представления о характере разрушения материала корпуса, работающего в условиях повышенных температур, величины эквивалентных напряжений были рассчитаны по формулам, выражающим разные критерии прочности.

Анализируя данные расчета можно отметить, что величины соответствующих эквивалентных напряжений, вычисленные по разным критериям прочности, существенно различаются между собой. В то же время максимальные величины $\sigma_{экв}$ различаются на 10—20%, но сечения, в которых они имеют место, могут не совпадать. С точки зрения хрупкого разрушения для всех рассматриваемых случаев опасной является наружная поверхность. При вязком характере разрушения в случае равномерного обогрева нельзя сделать однозначный вывод о наиболее опасном сечении корпуса. В случае $\theta_{вн} > \theta_{нар}$ максимальные величины $\sigma_{экв}$ имеют место на наружной поверхности, а в случае $\theta_{вн} < \theta_{нар}$ — на внутренней поверхности корпуса.

Оценка запаса прочности корпуса выполнена по пределу длительной прочности на базе 10^5 часов, равном $\sigma_{дп10^5} = 218$ Мпа. При этом коэффициент запаса определяется формулой

$$n_{\partial} = \frac{\sigma_{дп10^5}}{\sigma^{\max}_{экв}}$$

Величины коэффициента запаса прочности корпуса, находящегося под действием внутреннего давления p = 60 МПа и температурных полей при $\theta_{вн} = \theta_{нар}$, $\theta_{вн} > \theta_{нар}$, $\theta_{вн} < \theta_{нар}$ находятся в пределах 1.7—2.4, что является допустимым с точки зрения прочности.

Если же принять за критерий работоспособности ограничение по деформации ползучести, равной 1% на внутренней поверхности, то расчетное время достижения ее составит около $6 \cdot 10^5$ часов для случая p = 60 МПа и δt = О.

При заданных параметрах эксплуатации (P = 60 МПа, $\delta t = \pm$ 50°С , t = 500°С) величины напряжений в корпусе ниже 200 МПа. Поэтому рассмотрена возможность хрупкого разрушения. Определена продолжительность скрытого разрушения (до появления трещин на наружной поверхности)

$$t^* = \frac{[m\,(\beta_0^{2/m} - 1)]^n}{A\,(2p)^n} \quad ,$$

где $m = 5$, $n = 5$, $\beta_0 = 1.75$ Время скрытого разрушения для корпуса составляет $9 \cdot 10^6$час.

Кроме того, выполнена оценка долговечности корпуса сосуда при малоцикловой усталости и ползучести по ОСТ 108.031.105–77. В расчете учтены действующие нагрузки: внутреннее давление и температурные перепады $t = \pm$ 50°С при вводе (выводе) в режим и в самом режиме. Расчет произведен для всех этапов, на которых ожидается

наибольший размах напряжений. Допускамое число циклов лежит в пределах 10^4—$6 \cdot 10^4$ в зависимости от характера распределения температур на различных этапах нагружения.

Требования к теплотехническому оснащению сосуда для эксплуатации его при повышенных температурах до 500°С определялись особенностями соответствующих технологических процессов (гидротермальный синтез волокнистых материалов, корунда, перекристаллизации кварца для плавки и др.). Большинство этих технологий предусматривает нулевой или отрицательный осевой термоперепад, а некоторые — быстрый (в течение не более нескольких десятков часов) разогрев до рабочей температуры. Для оценки требующихся мощностей проведен анализ с помощью разработанной численной модели теплобаланса. В результате этого анализа было установлено, что общая мощность должна быть не менее 200 кВт, чтобы время ввода сосудов в рабочий режим не превышало 40—50 час. Для более быстрого разогрева (20 час) требуется еще большая мощность — свыше 300 кВт.

По результатам прочностного и теплотехнического расчетов были выданы рекомендации на эксплуатацию сосудов емкостью 1500 л при рабочей температуре до 500°С и давлении до 60 МПа при заданном ресурсе 10^5 часов, а также разработан рабочий проект реконструкции обогрева и теплоизоляции сосуда для работы при температуре до 500°С.

Список литературы

1. *Качанов Л. М.* Теория ползучести. М.: Физматгиз, 1960. 455 с.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

В. А. Муханов

ПОЯВЛЕНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИЯХ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

С помощью рентгенметра "ДП-5Б" было проведено измерение гамма-фона около прессовых установок усилием 630 тонн (ДО-138Б) и 2000 тонн (ДО-043) при проведении процесса синтеза алмазов путем сжатия контейнера из литографского камня с размещенной в нем смесью графита и алмаза. Зонд рентгенметра находился на расстоянии ~ 0.5 м от сжимаемого контейнера, напротив щели между двумя сжимающими металлическими матрицами. От рабочего пространства зонд отделяла стальная плита толщиной 1 см.

При этом в момент сжатия наблюдалось повышение значения γ-фона на 20—90% , в момент разогрева реакционного объема на 20—60%. После ввода мощности некоторое превышение наблюдалось в течение первых 2—3 минут, а затем до окончания процесса спекания и при сбросе давления уже не наблюдалось.

Эти превышения γ-фона наблюдались статистически в большом количестве экспериментов и не могут быть случайными.

Наблюдаемое явление, по-видимому, вызывается механическими деформациями в твердом теле при высокой плотности энергии сжатия, как при фазовых переходах,

так и без них: при образовании трещин происходит местное разделение электрических зарядов и в небольшом объеме создаются высокие значения напряженности электрического поля, вызывающие ускорение электронов и ионов, и часть энергии при торможении выделяется в виде γ–излучения.

Первое появление γ–излучения вызвано просто высокой степенью деформации литографского камня (в основном кальцита), при нагреве происходят как деформации в сжатом объеме, так и переход кальцит—арагонит, сопровождаемый также сильными внутренними деформациями. В течение 2—3 минут после ввода необходимой мощности идет догрев сжатого объема с плавлением металла–катализатора, после этого образование трещин в сжатом объеме уже невелико, то есть превышение γ–фона отсутствует.

При разгрузке сжатого объема (сбросе давления) превышение γ–фона обычно укладывается в среднестатистическое отклонение величины обычного γ–фона (20—30%).

Аналогичное явление наблюдается и при проведении химических реакций под высоким давлением, как твердофазовых (кварц— коэсит), так и реакций во флюидных средах ($Mg + H_2O$; $B + H_2O$; $B + NH_3$) в медных ампулах, причем превышение обычно γ–фона в опытах во флюидных средах в среднем в 1.3 раза выше, чем при твердофазовых процессах.

В исследованных взаимодействиях во флюидных средах в ходе химической реакции имеет место выделение водорода и его диффузия через медь. Об окончании химического превращения условно можно судить по окончании превышения γ–фона.

Приняв средний естественный фон за 12 мкР/час, можно оценить выделение энергии в виде γ–излучения как 1 мкДж в час.

Для реакций во флюидных средах нельзя исключить полностью протекания в сверхсжатом состоянии при высоком давлении и температуре ядерной реакции между протием и дейтерием ${}_1^1H + {}_1^2D = {}_2^3He + 5.7$ МэВ.

В водороде на один атом дейтерия приходится 6700 атомов протия. Энергия активации для проведения термоядерного процесса возникает в ходе химического взаимодействия, например, $Mg_{тв} + 2H_2O_{газ} = Mg(OH)_2 + H_{2газ} + Q$, $Q = 440$ кДж при 400—500°С. Предположив, что эта энергия преобразуется в кинетическую энергию молекул водорода, можно оценить эффективную температуру, которую имеют молекулы водорода в сверхсжатом состоянии в момент их появления $T = 2Q / 3R = 36\,000$ K, где $R = 8.31$ Дж/моль · град.

Однако более существенного превышения обычного γ–фона не наблюдалось при использовании тяжелой воды или ее смеси с обычной водой (1:1) при взаимодействии с магнием. Это косвенно подтверждается тем, что при реакциях во флюидных средах с выделением водорода превышение γ–фона связано, скорее всего с деструктивными процессами в меди ампулы при проникновении через нее водорода, а возможный вклад в это явление термоядерной реакции незначителен.

Методика контроля γ–фона при превращениях под высоким давлением позволит определять относительную скорость и момент окончания этих процессов.

Следует отметить, что γ–излучение проявляется и при термообработке частично растресканных кусков кварца при температуре выше точки фазового перехода α–кварц $\rightleftarrows$ β–кварц (573°С), проходящего с увеличением объема на 2% и сопровождающегося из–за этого сильным растрескиванием. 150 г кварца в виде кусков размером 0.5—2 см, помещенные в фарфоровой чашечке в муфельную печь с температу-

рой 640°С, через 2.5—3 минуты начинают потрескивать, при этом появляется дополнительное γ–излучение (30—50% от естественного фона) и имеется явная корреляция между потрескиванием и скачками γ–фона.

Через 15—17 минут γ–фон приходит в норму. После выемки кварца из печи, при охлаждении в течение 3—4 минут, также наблюдается потрескивание материала, сопровождающееся небольшими "всплесками" γ–фона. Куски кварца полностью становятся непрозрачными белого цвета.

При повторной термообработке этого кварца эффекта появления γ–излучения не наблюдается.

Таким образом, можно предположить, что при любых сильных деформациях,сопровождаемых растрескиванием (дробление, истирание, фазовые переходы, различные химические реакции в твердом теле), очень небольшая часть энергии выделяется в виде γ–, β– и других излучений, которые в принципе можно зарегистрировать.

γ– и β–излучения могут быть результатом ядерных реакций, инициированных возникающими при образовании трещин электростатическими полями в твердых телах.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, В. И. Терентьев, Н. Б. Царева, С. Ю. Степанов

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА В КАЧЕСТВЕ ТИГЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ЛЕЙКОСАПФИРА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

При выращивании лейкосапфира материал, использующийся для изготовления тиглей, должен удовлетворять следующим условиям:

- иметь более высокую температуру плавления и быть инертным по отношению к содержащемуся в нем расплаву окиси алюминия и газообразным примесям, образующимся в процессе термической диссоциации последнего;
- быть инертным по отношению к атмосфере, в которой производится выращивание, и к тем элементам теплового узла, в непосредственном контакте с которыми он находится;
- внутренняя поверхность тигля не должна смачиваться расплавом;
- иметь более низкую, чем Al_2O_3, теплопроводность. В табл. 1 на основе данных [1, 7, 8] указаны некоторые свойства, которые представляют интерес с точки зрения использования материалов в качестве технологической оснастки для выращивания лейкосапфира.

Согласно [6] и данным табл. 2, активность Al_2O_3 по отношению к тугоплавким металлам возрастает в ряду Ir, W, Mo, Nb, Ta слева направо. Поэтому наиболее устойчивыми композициями являются: Al_2O_3—Ir; Al_2O_3—W; Al_2O_3—Mo.

Целью нашей работы было исследование возможности использования вольфрама в качестве тигельного материала при выращивании лейкосапфира. По нашему заказу на

Таблица 1

Свойства материалов

Материал тигля	$T_{пл}$, K	Теплопроводность λ, Вт/(м · K)	Температура начала взаимодействия с Al_2O_3, K	Характер взаимодействия
Ir	2720	100—175 500—139	—	—
W	3673	100—189.5 375—154.0	973—2223	Взаимодействует, начиная с 2173 K с образованием окислов W и пор в металле
Mo	2895	100—162 375—154.0	1473—2223	Взаимодействует, начиная с 2173 K с образованием окислов W и пор в металле
Nb	2742	1400—62.8 2000—70.6	1873—2073	Взаимодействует слабо с образованием Nb_2O_5
Ta	3270	273—45.2 1473—59.2	1363—2173	Выше 1873 K взаимодействует без касания, происходит разложение окисла

Таблица 2

Зависимость температур (T) начала взаимодействия от давления окружающей среды (P) в системе Al_2O_3–W

P, Па	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
T, K	1980	2100	2250	2300

НПО "Луч" были изготовлены вольфрамовые тигли методом "газофазного формования". Суть метода заключается в водородном восстановлении гексафторида (WF_6) и осаждении металлического вольфрама на медной подложке, имеющей форму тигля[4]. Затем медь удаляют от покрытия растворением в кислоте или выплавкой. Изготовленные тигли имели диаметр 90 мм, высоту 105—110 мм и толщину стенки 5 мм. Согласно данным [5], Al_2O_3 не взаимодействует с W вплоть до 2200 K, о чем свидетельствуют потери веса чистой Al_2O_3 и в смеси (Al_2O_3–W). Не обнаружено новообразований на границе W–Al_2O_3. При дальнейшем увеличении температуры начало взаимодействия между Al_2O_3 и W будет зависеть от давления окружающей среды. В табл. 2 [5] приведена зависимость температур начала взаимодействия (K) от давления окружающей среды в системе Al_2O_3–W.

Необходимо отметить, что приведённые в таблице данные получены путем расчета равновесных давлений всех газообразных компонентов взаимодействия Al_2O_3 и W. И, как отмечают авторы работы, расчетная температура начала взаимодействия занижена по сравнению с экспериментально определенной, которая > 2200 K при вакууме 10^{-2} Па. Эти данные хорошо согласуются с работой [8], в которой взаимодействие Al_2O_3 с W начинается с 2173 K с образованием окислов W и пор в металле. Взаимодействие Al_2O_3 с W относится к классу "ложных процессов", т. е. процессов, определяемых параллельным протеканием нескольких реакций, термодинамическая возможность которых и реальное осуществление зависит от многих факторов. Согласс-

но [9], можно предположить, что на первой стадии химического взаимодействия между Al_2O_3 и W происходит термическая диссоциация Al_2O_3, в ходе которой выделяется молекулярный кислород по следующим возможным реакциям:

$$Al_2O_3 \rightleftarrows 2AlO + \frac{1}{2}O_2 , \quad (1)$$

$$Al_2O_3 \rightleftarrows Al_2O + O_2 , \quad (2)$$

$$Al_2O_3 \rightleftarrows 2Al + \frac{3}{2}O_2 . \quad (3)$$

Выделившийся кислород окисляет вольфрам и диссоциирует на атомы:

$$W + \frac{1}{2}O_2\ (г) \rightleftarrows WO_2\ (г), \quad (4)$$

$$W + O_2\ (г) \rightleftarrows WO_2\ (г), \quad (5)$$

$$W + \frac{3}{2}O_2\ (г) \rightleftarrows WO_3\ (г), \quad (6)$$

$$O_2\ (г) \rightleftarrows 2O\ (г). \quad (7)$$

Но ввиду того, что при диссоциации Al_2O_3 образуются соединения AlO, Al_2O и Al (реакции (1)—(3)), которые обладают резко выраженными восстановительными свойствами, WO, WO_2, попадая со стенок тигля в расплав, вновь восстанавливаются до металлического вольфрама. Это обстоятельство и могло послужить причиной, по которой мы не могли провести затравливание в атмосфере аргона.

Определенный интерес при использовании вольфрама (W), как тигельного материала при выращивании лейкосапфира на установках "Кристалл–3М" с индукционным нагревом, представляет "водяной цикл вольфрама". Дело в том, что вода постоянно испаряется, даже изо льда при очень низких температурах и всегда в значительном количестве присутствует в обычном атмосферном воздухе. Это одно из наиболее распространенных загрязнений, создающих особые трудности при получении рабочего вакуума в ростовой камере кристаллизатора. В нашем случае, вода не только присутствует в газах, которые необходимо удалить из системы, но и чрезвычайно прочно связана с материалом внутренней поверхности ростовой камеры, которая вместе со штоком и индуктором является водоохлаждаемым элементом установки. Поэтому необходимо тщательно следить за тем, чтобы температура охлаждающей воды не превышала температуру окружающей среды. В противном случае происходит её конденсация на внутренней поверхности ростовой камеры с последующим испарением и возникновением так называемого "водяного цикла". "Водяной цикл" вызывает окисление материала тигля. Пары воды, приходя в контакт с W, разлагаются: кислород соединяется с W, а водород выделяется в свободном состоянии, согласно уравнению реакции:

$$W + H_2O \rightleftarrows WO_3 + H_2\uparrow \quad (8)$$

Данное равновесие, с точки зрения термодинамики, очень неустойчиво, что подтверждается данными [3], и окись вольфрама, переходя со стенок тигля в расплав,

восстанавливается до металлического вольфрама атомарным водородом, выделившимся в результате разложения паров воды при взаимодействии с раскаленным тиглем. Одновременно с этим вновь образуется водяной пар по реакции:

$$WO_3 + 3H_2 \rightleftarrows W + 3H_2O, \qquad (9)$$

т. е. реакция (8) протекает справа налево.

Таким образом, даже при ограниченном количестве воды, "водяной цикл" может повторяться бесконечно долго, что требует принятия мер и поиска технологических решений для его устранения. Это, прежде всего, предварительный отжиг всех компонентов теплового узла, самого тигля, предварительний разогрев установки, быстрая сборка теплового узла и использование вакуума в качестве среды для выращивания лейкосапфира из W–тиглей. Только при строгом выполнении этих технологических приемов можно добиться минимального остаточного содержания H_2O в узлах ростовой камеры и тем самым свести к минимуму "водяной цикл". Вышеперечисленные требования достаточно четко определяются на основе анализа констант равновесия реакции [2] при различных температурах. В самом деле, о возможности и направлении протекания реакции при определенных начальных концентрациях реагирующих веществ необходимо судить по изменению энергии Гиббса, рассчитываемой по уравнению изотермы Вант–Гоффа [2]:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \, lg \, q \, , \qquad (10)$$

где $K_p = \dfrac{P^3_{H_2O}}{P^3_{H_2}}$ — отношение равновесных давлений H_2O и H_2,

$q = \dfrac{P^3_{H_2O}}{P^3_{H_2}}$ — отношение начальных или текущих парциальных давлений H_2O и H_2,

R — универсальная газовая постоянная.

В стандартных условиях:

$$\Delta G_T = \Delta G^0_T = -RT \ln K_p \qquad (11)$$

Поскольку K_p согласно [3] при 1173 K равно 0.465, тогда $\Delta G > 0$ и реакция (9) будет протекать справа налево, т. е. предпочтительней будет реакция (8).

Но, сводя к минимуму содержание паров воды в ростовой камере, т. е. осушая ее и тем самым уменьшая P_{H_2O} и добиваясь, что q будет меньше K_p , можно получить $\Delta G < 0$ и предпочтительней будет реакция (9), т. е. не будет происходить окисление W.

Именно наличием "водяного цикла" объясняется присутствие металлического вольфрама в расплаве Al_2O_3, что подтверждается данными спектрального анализа на начальном этапе наших исследований. Также "водяным циклом" вольфрама объясняется невозможность затравливания в атмосфере аргона. Видимо, для его использования необходима система эффективной осушки.

Всего нами было проведено 20 циклов по выращиванию лейкосапфира из W тиглей. При этом потери W как тигельного материала за цикл при средней его продолжительности 65—75 ч составили 0.4—0.5%, что свидетельствует о его хорошей надежности и коррозионной устойчивости к расплаву Al_2O_3.

Необходимо отметить, что важным преимуществом использования W в качестве тигельного материала является его несмачиваемость расплавом Al_2O_3, а следовательно, отпадает необходимость очистки тигля после каждого цикла от остатков расплава.

Таким образом, вольфрам, как тигельный материал, вполне может использоваться в качестве технологической оснастки при выращивании лейкосапфира методом Чохральского.

Список литературы

1. *Бялобжеский А. В., Цирлин М. С., Красилов Б. И.* Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. М.: Атомиздат, 1977. 224 с.
2. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Физическая химия. М.: Металлургия, 1976. 543 с.
3. *Зеликман А. Н.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1980. 328 с.
4. *Зеликман А. Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 236 с
5. *Мархолия Т. П., Юдин Б. Ф., Воронин Н. И.* О взаимодействии тугоплавких металлов с глиноземом и кремнеземом // Химия высокотемпературных материалов. Труды II Всесоюзного совещания по химии окислов при высоких температурах. Л.: Наука, 1967. С. 203—208.
6. Рубин и сапфир / Под редакцией Классен-Неклюдовой М. В. и Багдасарова Х. С. М.: Наука, 1974. 236 с.
7. Свойства элементов: Справ. изд. Под ред. Дрица М. Е. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
8. *Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др.* Физико-химические свойства оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
9. *Юдин Б. Ф.* К вопросу о термодинамическом анализе твердофазных реакций / Химия высокотемпературных материалов. Труды II Всесоюзного совещания по химии окислов при высоких температурах. Л.: Наука, 1967. С. 30—35.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

К. П. Семенов

НОВАЯ АКСИОМАТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ МАТЕМАТИКИ И ФИЗИКИ

Введение

Еще в 1930 г. философ Ортега-и-Гассет прозорливо констатировал в "Восстании масс" кризис машинной цивилизации и научного знания [45]. К концу века о глубоких кризисах экологии, этики и фундаментальной науки заговорили уже многие ученые и философы [18, 23, 26, 29, 42, 57, 58]. Однако удовлетворительного анализа причин кризиса науки и, особенно, конкретных путей его преодоления пока нет. Ликвидировать этот пробел в рамках точных наук, являющихся базисом естествознания— цель данной работы.

Современная математика расколота на четыре конкурирующих направления: логицизм, формализм, теоретико-множественное и интуиционизм [10, 26]. Несмотря на впечатляющие успехи использования математики в физике и технике, итогом ее развития является ныне утрата коллективной веры:

во всемогущество и непогрешимость разума, не раз заблуждавшегося в исходных постулатах мышления;

в логическую доказуемость математических истин;

в существование вне сферы опыта убедительного для всех критерия истинности математических утверждений;

в полноту и фундаментальность существующих аксиом;

в независимость имеющих смысл абстракций от реальности [10, 26, 27, 57, 59].

Тем не менее многие "чистые" математики, совершенно утратившие связь с реальностью, продолжают верить в эти иллюзии, играя в интеллектуально–схоластические игры с непредставимыми понятиями по правилам, установленным ими, а не природой. Плоды игры их изобретательного ума некритично используют физики–теоретики со столь же заформализованным мышлением. Утратив критерии истинности того, чем она занимается, царица наук давно уже находится в ситуации затянувшегося кризиса, неопределенности. Здорового эмпиризма видных математиков [10, 26, 27, 57, 59] явно недостаточно для кардинального обновления базиса математики, четкого осознания ее места и роли в естествознании. Поэтому автор, не будучи профессионалом–математиком, берет на себя смелость совершения первых шагов в этих направлениях.

Физика, разделившаяся на экспериментальную и теоретическую (фактически математическую), придерживается одного господствующего формально–описательного направления. Курс теоретической физики Ландау и Лифшица является типичным итогом его деятельности. Однако с середины 60–х годов и, особенно, с началом свободы печати Россию захлестнула лавина десятков оппозиционных официальной физике альтернативных концепций, теорий, например: [2, 3, 5—7, 12, 14, 19, 21, 28, 31, 41, 46, 51, 61, 72]. Выявилось расхождение методологических установок официальной физики и авторов ряда альтернативных теорий [1, 2, 14, 18, 22, 23, 33, 69]. Вместо критического анализа хотя бы наиболее профессиональных, универсальных из этих теорий представители официальной физики объявили их квази– и лженаучными [18, 33]. Критика же последней рядом авторов альтернативных теорий [2, 14, 22, 43, 51], как правило, вполне справедлива. Феномен альтернативной физики стал возможным лишь вследствие неосмысленности, неопределенности базиса физики — понятий пространства и времени, массы и заряда, физических полей и силовых взаимодействий и т. д. [10, 22, 40, 53, 66, 70]. Любой творчески, критически мыслящий ученый и даже не ученый (см. "Фонд новаторов" в журнале "Техника — молодежи", начиная с 1990 г.) может истолковывать эти и производные от них понятия как ему заблагорассудится. Пока не явится единая аксиоматика физики, из которой выводится вся иерархия ее базовых понятий, поток альтернативных теорий не иссякнет, и физика не выйдет из состояния кризиса [23].

Возникает вопрос — почему, располагая гигантским объемом описаний физических объектов, явлений, ученые до сих пор не имеют четкой иерархии этих понятий, ничего определенно не знают об их сути? Дело в том, что пойдя с Галилея по пути исключительно математического описания, "прагматично" не тратя время и силы на поиски объяснения ("гипотез не измышляю" Ньютона), возможного только при наличии аксиоматики, физика до поры до времени успешно развивалась. Но с проникновением в микро– и мегамир стало стремительно расти число необычных объектов с новыми свойствами и названий–ярлыков для них. Отсутствие единой иерархии понятий и структур объектов реальности привело к лоскутной картине мира, состоящей из слабосвязанных теорий, феноменологичной, наглядно не представимой. Знание сотен ярлыков–названий и тысяч их связей потребовало узкой специализации ученых.

Эксперимент дал такую обильную пищу теории, что та перестала справляться с ее перевариванием. Свою неспособность дать адекватные эксперименту геометро–динамические модели объектов микромира теоретики стали объяснять принципиальной невозможностью сделать это (вероятностные трактовки квантовой механики, принцип неопределенности). Некритично принимая за истинные первые же, часто крайне неудачные интерпретации эксперимента (кварковые модели, взрыв Вселенной из точки, электронное облако) они строили на них еще более далекие от истины представления, доходя до совсем абсурдных (принцип шнуровки, согласно которому каждая элементарная частица состоит из всех остальных частиц, в том числе и более тяжелых [4]). Видные механицисты (А. Зоммерфельд, Л. де Бройль, Д. Бом и др.), оспаривая вероятностные трактовки квантовой механики, не сумели предложить убедительные геометро–динамические. Наглядно представимые трактовки альтернативных механицистов либо не свободны от ложных понятий [51], либо неубедительны в исходных посылках [2]. Несмотря на ряд плодотворных идей, содержащихся в некоторых альтернативных теориях, ни одна из них не может ныне претендовать на достойную замену также крайне несовершенной официальной теоретической физики [40, 64—66].

Новая физическая парадигма настоятельно требует построения всех теорий на базе одной концепции физической реальности [75], в которой все понятия, представления, интерпретации, являются закономерными следствиями аксиоматики, представляющей, как мы полагаем, формально выражаемые свойства единого строительного элемента этой реальности. Эта концепция должна быть предельно простой, экономной, но и столь же глубокой, универсальной и обязана качественно, без искусственных натяжек объяснять комплекс ключевых экспериментальных данных микро–, макро– и мегамира, очищенных от ложных теоретических трактовок.

В данной работе предпринята попытка построения такой концепции, могущей служить ариадниной нитью в грандиозном лабиринте фактов и закономерностей, накопленных экспериментальной физикой. Акцент в ней сделан на понимание, т. е. знание места и взаимосвязей любого физического понятия, объекта со всеми остальными понятиями, объектами в единой их иерархии, образующей реальность (объекты) и ее осмысление разумом (понятия). Достижение понимания требует более высокого уровня сознания, чем нахождение адекватного формального описания. Недаром мы имеем очень много описаний и очень мало понимания того, что описывается.

1. Свойства нуля — неколичественный базис естествознания. Строительные элементы реальности — движущиеся точки, центры масс, зарядов

Законы, которым подчиняется физическая реальность, вносят порядок, гармонию в практически бесконечное многообразие ее объектов, явлений. Наука формально выражает эти законы в виде равенств или уравнений, независимые переменные которых символизируют бесконечные множества их конкретных значений. Все уравнения сводятся к равенствами типа 0 = ..., в которых лишь знак 0 один и тот же. Это наблюдение заставило нас обратить пристальное внимание на "особое число" 0 в базисе математики — арифметике [36].

Использование знаков "+" и "–" для обозначение и операций суммирования, вычитания и свойства полярности чисел, геометрических векторов, физических векторных величин и зарядов более недопустимо в силу принципиального различия этих понятий. Условимся везде в дальнейшем обозначать суммирование и вычитание знаками "$\oplus$ " и "$\ominus$", соответственно, а полярность чисел, векторов, зарядов — знаками "+" и

"–". Знак вычитания "$\ominus$" — символ операции только с нейтральными числами — означает удаление из большего количества меньшего ($a \ominus b = c$) или равного ему ($0 = a \ominus a$). Удаление из меньшего нейтрального числа большего смысла не имеет. На суммирование нейтральных чисел подобных ограничений не накладывается.

В основе полярных чисел лежит равенство

$$0 = (+a) \oplus (-a) . \qquad (1)$$

Для них применима только операция суммирования "$\oplus$".

Знаки 0 и ∞ ($+\infty$, $-\infty$) понимаются обычно, как символы отсутствия количества и бесконечно большого количества. Отнесение этих "особых чисел" к классу действительных чисел [35] было ошибочным. Покажем, что операции с ними плохо определены. Согласно принятым определениям [35], равенство $+\infty \oplus 0 = +\infty$ или $0 = (+\infty) \oplus (-\infty)$ имеет смысл, поскольку из тождества $+\infty \oplus (+a) \equiv +\infty \oplus (+a)$ согласно (1) следует равенство $(+a) \oplus (-a) = (+\infty) \oplus (-\infty) = 0$. Но тогда из равенства $+\infty \oplus (+a) = +\infty$ [35] следует, что $+a = (+\infty) \oplus (-\infty) = 0$, тогда как $a \neq 0$ по определению. Улучшить определения операций с 0 и ∞, относя их к действительным числам, нам не удалось. Эти знаки потому так упорно сопротивляются втискиванию их в прокрустово ложе чисел, что числами не являются.

Нами было замечено, что чисто формальная операция $0 \cdot a = 0$ [35] приобретает неожиданно глубокий смысл, если вместо любого действительного числа a умножать 0 на любое целое нейтральное число $n = 1, 2, 3,...$ Равенство $0 = 0 \cdot n = 0 \oplus 0 \oplus ... \oplus 0$, где число идентичных слагаемых равно n, естественно обобщается на бесконечное множество этих слагаемых

$$0 = 0 \cdot \infty = ... \oplus 0 \oplus 0 \oplus 0 \oplus ... \qquad (2)$$

Скромное, на первый взгляд, неколичественное равенство (2) обладает потрясающе важным и столь же необычным свойством — каждый член бесконечного множества идентичных членов равен, эквивалентен всему этому множеству! Никакого количественного аспекта в этом равенстве нет, и тем не менее, нуль обладает вполне определенным, формально выражаемым свойством. Колоссальное значение для математики и физики этого удивительного свойства нуля мы постараемся раскрыть в этой работе.

Каждый 0 исходного бесконечного множества (2) можно заменить бесконечным множеством нулей, каждый нуль нового бесконечного множества — также бесконечным множеством нулей и т. д. до бесконечности. Пирамида бесконечной иерархии бесконечных множеств нулей полностью аналогична пирамиде бесконечной иерархии бесконечных множеств точек бесконечномерного Пространства. Последнюю пирамиду можно получить заменой всех точек исходного безграничного непрерывного бесконечного множества точек прямой ортогональными ей взаимно параллельными прямыми (что дает плоскость); всех точек бесконечного множества точек плоскости ортогональными плоскости взаимно параллельными прямыми и т. д. до бесконечности.

Понятие нуля является идеализацией понятия геометрической точки, которая, как и нуль, не имеет никакого количественно измеримого аспекта (длины, площади, объема). Однако, в отличие от нуля, положение которого относительно остальных нулей бесконечного множества (2) никак не задано, каждая точка имеет координаты, радиус–вектор до любой точки 0 пространства. В идеализированном понятии нуля это конкретное свойство точки не сохранено, а оставлен лишь неколичественный аспект, имеющийся и у точки. Но и статическая геометрическая точка трехмерного пространства является лишь идеализацией реального, движущегося в физическом пространст-

ве–времени центра масс, заряда. Помимо статической, геометрической характеристики радиус–вектора $\vec{R}$ у движущегося центра есть еще и векторные кинематические характеристики скорости $\dot{\vec{R}}$, ускорения $\ddot{\vec{R}}$ и связанные с ним динамические характеристики импульса $m \cdot \dot{\vec{R}}$, силы $m \cdot \ddot{\vec{R}}$. В то же время он сохраняет и неколичественные свойства нуля, заключающиеся во взаимосвязи его (аналог равенства (2)) со всеми остальными движущимися центрами масс, зарядов нашей Вселенной и бесконечного множества других Вселенных физического трехмерного пространства движущихся центров посредством универсальных уравнений взаимодействий этих центров типа 0 = ... (см. раздел 5). Трехмерный физический мир, конечный объем которого доступен восприятию наших приборов, образован закономерным движением строительных элементов физической реальности — движущихся центров масс, зарядов, каждый из которых, согласно (2), является вершиной пирамиды бесконечной иерархии связанных с ним движущихся центров.

Наличие полярных бесконечных множеств положительных и отрицательных чисел, полярных полуосей координат пространства, полярных полуосей времени и антивремени (прошлого и будущего относительно настоящего, см. раздел 4), частиц и античастиц свидетельствует о том, что в основе количественно измеримой физической реальности лежит полярное равенство (1), являющееся следствием неколичественного полярного равенства

$$0 = (+0) \oplus (-0) , \qquad (3)$$

которое конкретно означает, что каждый нейтральный центр масс, заряда расщепляется в нейтральный момент вечного настоящего, в котором реализуется жизнь, на два полярно движущихся центра и два реликта этих центров (см. раздел 4). Синтез равенств (2) и (3) дает равенство

$$0 = (+0 \cdot +\infty) \oplus (-0 \cdot -\infty) , \qquad (4)$$

соответствующее бесконечному множеству полярно движущихся центров–реликтов физики, точек полярной относительно точки 0 оси геометрии. Символ $\infty(+\infty, -\infty)$ означает уникальное свойство неограниченной делимости нейтральной (2) и поляризованной (4) неколичественной сущности точки–центра — строительного элемента всех реальностей.

Сходную задачу построения модели физической реальности из идентичных строительных элементов пытались решать и ранее [5, 15]. Однако очень ранняя попытка [15] оказалась преждевременной, а вторая [5] — безнадежно заформализована.

2. Аксиомы геометрии. Геометрические и реальные n–мерные пространства. Поля точек в геометрических пространствах. Неприменимость в геометрии понятия движения

В громоздкой (20 аксиом) аксиоматике геометрии Гильберта [35], выросшей из опыта решения практических задач, фундаментальнейшие принципы однозначности задания и аналогии одно–, двух– и трехмерных пространств бесконечных множеств точек отсутствуют. Не дав определений этих основных объектов геометрии и их главного свойства — мерности, Гильберт совершил не формально–логическую, а гораздо более серьезную по последствиям смысловую ошибку. Результатом ее стало появление множества псевдопространств: Лобачевского, Римана, свернутых Калуцы, рассло-

енных и т. д., в равной степени претендующих на роль пространств физической реальности [14, 35, 52, 70].

Расплывчатое, чрезмерно общее определение пространства в математике [35] сыграло злую шутку с физикой, которая без должной осмотрительности использует самые головоломно–нелепые конструкции царицы наук. Не имея в руках ариадниной нити — неколичественных равенств (2), (3) и не осмыслив в должной мере универсальность и важность принципов однозначности и аналогии, геометры были не в состоянии отличать фундаментальные свойства геометрических объектов от частных, таких, например, как свойство параллельности прямых, положенного в основу аксиомы группы V [35], которая в аксиоматике, базирующейся на равенствах (2) и (3), является теоремой, следующей из аксиомы I_2 мерности (см. ниже).

Для плодотворного дальнейшего развития геометрии n–мерных пространств необходимо построить единую аксиоматику всей бесконечной иерархии этих пространств, дав сначала аксиомы–определения основных объектов геометрии — пространств и их главного свойства — мерности, а затем — аксиомы отношений между геометрическими объектами. Все эти объекты (пространства, их конечно протяженные части, поля точек, фигуры) образуются бесконечными множествами точек — идентичных первичных строительных элементов геометрии, что красной нитью должно пройти сквозь всю аксиоматику. Не ставя задачу создания полной аксиоматики n–мерных пространств, дадим лишь важнейшие для физики аксиомы.

Аксиомы группы I определений

Аксиома I_1. *n–мерное m–пространство есть непрерывное (нет ближайших, соседних точек), безграничное, бесконечное множество точек:*

1) каждая точка которого принадлежит бесконечному множеству идентичных $(n \ominus 1)$–мерных $(m \ominus 1)$–пространств, принадлежащих первому множеству;

2) которое само является общим для бесконечного множества идентичных $(n \oplus 1)$–мерных пространств;

3) для однозначного задания которого достаточно $m = n \oplus 1$ точек, одна из которых не принадлежит одному $(n \ominus 1)$–мерному пространству.

Аксиома I_2. *Мерность m–пространства есть максимальное число $n = 1, 2, 3,...$ взаимно ортогональных одномерных безгранично протяженных (содержащих бесконечное множество гранично протяженных отрезков любой длины) 2–пространств — прямых, принадлежащих m–пространству, таких, что любая точка каждой из этих n прямых однозначно (одним отрезком) задана относительно только одной точки остальных $n \ominus 1$ прямых — точки пересечения n прямых — любой в m–пространстве.*

Аксиомы группы II принадлежности и порядка

Аксиома II_1. *Любые k точек прямой делят ее на $k \oplus 1$ бесконечных множеств точек, два из которых (лучи прямой), лежащих вне этих k точек, безгранично протяженны, а остальные $k \ominus 1$ имеют конечную протяженность (являются отрезками, содержащими конечное множество отрезков меньшей длины) и лежат между двумя соседними из k точек каждое.*

Аксиомы группы III равенства

Аксиома III_1. *Два отрезка прямых 1 и 2 в m–пространстве равны, если их ортогональные проекции на n взаимно ортогональных прямых — координатных осей, откалиброванных одним единичным отрезком, удовлетворяют равенству*

$$0 = \sum_{i=1}^{n} \Delta l_{1i}^2 \ominus \sum_{i=1}^{n} \Delta l_{2i}^2 ,$$

где Δl_{1i} и Δl_{2i} — числа единичных отрезков в проекциях отрезков 1 и 2.

Аксиома III_2. *Два угла равны, если двум отрезкам от любой точки одной из сторон одного угла α до его вершины и от этой же точки до другой его стороны — ортогональный этой стороне отрезок — или ее продолжения, если $90° < \alpha \leq 180°$, найдутся два равных им аналогичных отрезка угла β.*

Аксиома III_3. *Две n–мерные фигуры равны, если n взаимно ортогональным отрезкам от любой исходной точки A до n точек первой фигуры найдутся равные им аналогичные n отрезков от точки A' второй фигуры, такие, что любому отрезку AC и углам его с n отрезками первой фигуры взаимно однозначно соответствуют равные им отрезок A'C' и углы его с n отрезками второй фигуры.*

Геометрические m–пространства являются лишь идеализациями реальных пространств движущихся точек–центров (для физического 4–пространства — центров масс, зарядов), каждая из которых, в отличие от геометричеких точек, имеет ближайшие, соседние движущиеся точки–центры. Уравнения–законы 0 = ... взаимодействия движущихся точек–центров отличаются для реальных пространств разной мерности. Однозначноть задания их строго в рамках n–мерного m–пространства достигается тем, что относительно радиус–вектора $\vec{R}_{12}$ от любого центра 1 до любого центра 2 этого пространства радиус–вектор $\vec{R}_{13}$ до любого другого центра 3 этого пространства имеет максимум $n \ominus 1$ ортогональных вектору $\vec{R}_{12}$ проекций в любой момент движения. Бесконечное множество движущихся точек–центров каждого реального m–пространства можно, для упрощения понимания, считать единой сетью соединенных друг с другом уравнениями взаимодействия центров 0 = ... бесконечного множества бесконечно (т. е. чисто функционально) быстродействующих компьютеров с бесконечным, согласно (2), объемом памяти, которые сами себе задают этими уравнениями программу развития, изменения этой сети. Любой отрезок R_{12} между соседними движущимися точками–центрами m–пространства всегда пересекает бесконечное множество точек–центров реальных пространств других мерностей. Во всеобъемлющей Реальности бесконечного множества измерений, так же как и в бесконечномерном геометрическом Пространстве статичных точек — мгновенной фотографии первого, ближайших, соседних точек–центров нет. Бесконечная иерархия бесконечных множеств движущихся центров–компьютеров также составляет единую согласованную Сеть. Ее предельной идеализацией является бесконечная иерархия (2).

Каждое геометрическое m–пространство (исключение — 2–пространство прямой) содержит в себе бесконечное множество различных непрерывных замкнутых (например, окружность, эллипсоид) или незамкнутых (например, парабола, гиперболоид) бесконечных множеств точек: кривых плоскости, криволинейных поверхностей 4–пространства и т. д. Назовем их полями точек. Кроме пространств, полей точек, их комбинаций (например, поверхность бесконечно протяженного цилиндра), комбинаций конечно протяженных частей пространств, частей полей точек и, наконец, конечных множеств отдельных точек ничего в геометрии нет. Фундаментальный характер

понятия m–пространства и более частный — поля точек следует из принципиального различия их свойств. Во–первых, m–пространства однозначно заданы конечными множествами m точек, тогда как поля точек — лишь бесконечными множествами точек, задаваемых уравнениями, переменные которых имеют бесконечные множества значений. Во–вторых, все пространства одной мерности идентичны (например, 3–пространства $z = a \cdot x \oplus b \cdot y$), тогда как существует бесконечное множество неидентичных полей точек, задаваемых уравнениями одного типа (например, бесконечное множество эллиптических параболоидов $z = (x^2/a^2) \oplus (y^2/b^2)$ имеют разные кривизны). В–третьих, любое m–пространство ($m > 2$) содержит бесконечное множество разных полей точек, тогда как ни одно m–пространство не содержится ни в одном поле точек. В–четвертых, у m–пространств нет кривизны и их конечно протяженные, ограниченные пространствами меньшей мерности части имеют длину, площадь, объем и т. д., а у всех полей точек в каждой точке есть кривизна, но нет длины, площади, объема и т. д. у их конечных частей в принятых единицах измерения (отрезки прямой). Кривизна каждой точки поля с одной стороны его положительна, а с другой имеет ту же, но отрицательную величину, согласно (1), т. е. кривизна — сугубо односторонняя характеристика поля. Нет полей точек (или, как часто ошибочно считают, пространств) положительной или отрицательной кривизны. Конечные части полей точек апроксимируют вписанными или описанными многоугольниками, многогранниками и т. д., определяя их длины, площади, объемы и т. д., а не полей точек. То, что у вписанного в окружность n–угольника при возрастании числа n длина периметра бесконечно стремится к некоему пределу, установить который невозможно на количественном уровне, вовсе не означает, что окружность имеет длину. Законы природы однозначно реализуются только в m–пространствах движущихся центров.

Непонимание принципиального отличия пространств и полей точек в них обусловило появление псевдопространственных, полевых геометрий: Лобачевского, Римана и многих других [35]. Аксиома Лобачевского: "*через точку вне прямой на плоскости проходят две прямые, не пересекающие данную*" [47] ошибочна. Лишь заменив слова "*две прямые*" на "*две гиперболические кривые*" мы получаем корректную, но весьма частную аксиому гиперболических полей точек на плоскости. Она применима, например, к описанию полей напряжений связей атомов в структуре гиперболического кристаллоида [9]. Полевая аксиоматика Римана применима к описанию некристаллических "водных" структур [9] и в ряде других частных случаев. Физики, использующие в своих теориях не евклидово 4–пространство, а другие псевдопространства полей точек в четырех– и более мерных пространствах [5, 14], создают не физические, а математические и, к тому же, ошибочные теории, не имеющие отношения к реальности.

Самыми симметричными полями точек являются n–мерные сферы C^n в n–мерном пространстве E^n (в сферах $S^{n\Theta 1}$ в E^n число координат точек ошибочно занижено [35]). C^n представляют все точки E^n, соединенные с центром O сферы отрезками одинаковой длины: в E^1 — две точки C^1, в E^2 — точки окружности C^2, в E^3 — точки сферы C^3 и т. д. Используя фундаментальный принцип аналогии, несложно понять, что, если C^2 и C^3 состоят из бесконечных множеств одинаковых C^1 и C^2 соответственно с одним центром O, то C^4 и C^n состоят из бесконечных множеств одинаковых C^3 и $C^{n\Theta 1}$ соответственно с одним центром O. Проекцией C^2 на E^1 является отрезок, C^3 на E^2 — круг, а C^4 на E^3 — шар.

Физические понятия движения, деформации были неправомерно применены в разделах геометрии — теории симметрии [54] и топологии [10, 35]. Чисто формальные

аргументы против использования этих понятий в геометрии приведены в [54]. Однако существуют и другие, более важные понятийные, смысловые доводы.

Существование объемов пространства, не занятых атомами, позволяет двигать эти атомы. В геометрическом же пространстве E^3 областей не занятых точками нет. Не существует ближайших, соседних точек, как и вакансий точек, междуузельных точек. Само это пространство и есть бесконечно протяженное непрерывное множество точек, к которым не применимы понятия скорости dR/dt, ускорения d^2R/dt^2 движения, они не имеют массы, понятие времени к ним не относится. В множестве точек E^3 можно лишь мысленно выделять бесконечные подмножества точек полей, многогранников, фигур.

Двигать точки через бесконечные множества точек некуда. На дисплее мозга мы передвигаем лишь световые, внутренним зрением воспринимаемые физические образы точек, фигур. Статичная геометрия сохраняет от физической реальности лишь взаимное расположение объектов, исключив все динамические понятия. Эклектичное смешение геометрических и физических понятий в топологии [35] обусловило ошибочность ряда ее выводов, в частности, о возможности C^3 деформировать в тор T^3. Пластилиновый шар можно деформировать в бублик, но между бесконечным множествами точек C^3 и T^3 нет взаимно–однозначного соответствия.

3. Число и бесконечность. Аксиоматики умножения чисел и векторов. Ошибочность конструкций мнимых, комплексных, гиперкомплексных чисел и функций от них

Если 0 является идеализацией внутренней неколичественной сущности строительного элемента всех реальностей — движущейся точки–центра, то квант количества 1 характеризует его внешнее свойство отличности от других таких же центров. Если оперировать конечными множествами m центров, то квант 1 может характеризовать одно такое множество, а дробь 1/m — минимальную часть этого множества. На практике все количественные оценки выражаются всегда только рациональными — целыми и дробными числами.

Пределы бесконечно сходящихся сумм рациональных чисел типа π, e в принципе не существуют на количественном уровне и числами не являются, поскольку бесконечность — неотъемлемое свойство лишь объектов неколичественного уровня. Отрезок длиной $l = \sqrt{2}$ можно отложить точно, как гипотенузу прямоугольного треугольника ($l^2 = 1^2 \oplus 1^2 = 2$). Однако геометрические числа $\sqrt{2}$, $\sqrt{5}$ несоизмеримы с рациональными, производными от 1, которыми только пользуются в расчетах. Полагая, что $... \oplus 1 \oplus 1 \oplus 1 \oplus ... = \infty_1$ есть беспредельно большое, особое число, количество [35], совершают грубую смысловую ошибку. Сумма $... \oplus 2 \oplus 2 \oplus 2 \oplus ... = \infty_2 \neq 2\infty_1$, т. к. $\infty_2 = ... \oplus (1 \oplus 1) \oplus (1 \oplus 1) \oplus (1 \oplus 1) \oplus ... = \infty_1 = \infty_n$. Любое количество содержится в одной всеобъемлющей сумме бесконечного множества квантов количества. Количественно разные бесконечные множества точек: отрезка, прямой, 4–пространства, бесконечномерного Пространства можно соотносить, различать, но не на количественном, а на чисто качественном уровне. Необычные свойства бесконечной (2) и полярной (3) делимости нуля ясно указывают на принципиальное отличие объектов неколичественного уровня от состоящих из бесконечных множеств их объектов, изучаемых физикой. Наделив бесконечность счетностью, создатель теории бесконечных мно-

жеств Кантор совершил смысловую ошибку, результатом которой явились неустранимые парадоксы этой теории [10, 26].

По определению [35]:

1) $(+a)\cdot(+b)=+d$,

2) $(+b)\cdot(-a)=(-a)\cdot(+b)=-d$,

3) $(-a)\cdot(-b)=+d$,

где действительные числа без знаков — нейтральные или модули. Этими аксиомами руководствуются при всех количественных расчетах.

Полярно–симметричные им аксиомы:

4) $(+a)\cdot(+b)=-d$,

5) $(+b)\cdot(-a)=(-a)\cdot(+b)=+d$,

6) $(-a)\cdot(-b)=-d$.

на практике на используются. Пытаясь понять — почему из двух полярно–симметричных аксиоматик умножения чисел для нашего мира верна первая 1)—3), мы установили, что знаки результатов умножения чисел выбраны в соответствии с опытно установленным физическим законом Кулона [74]

$$0 = m_2 \cdot \vec{\ddot{R}}^{q}_{12} \oplus k_q\,(-q_1\cdot q_2)\cdot (R^q_{12})^{-2}\cdot \frac{\vec{R}^{q}_{12}}{R^q_{12}}, \qquad (5)$$

где m_2 — нейтральная масса заряда q_2, $k_q=(4\pi\varepsilon_o\varepsilon)^{-1}$, а $\vec{R}^{q}_{12}$ — радиус–вектор от центра заряда q_1 до центра заряда q_2. Согласно (5), заряды одного знака отталкиваются (знак ускорения $\vec{\ddot{R}}^{q}_{12}$ "+"), а разного знака — притягиваются (знак ускорения "–"). Аксиомы арифметики 1)—3) являются идеализацией, неполной копией этого эмпирического закона. Реальность диктует все применимые к ней правила оперирования математическими объектами, являющимися лишь идеализациями реальных объектов. В разделах 4 и 5 мы покажем, что закон (5) и его обобщение (8) справедливы для всей физической реальности прошлого (времени) и будущего (антивремени), т. е. аксиомы 4)—6) к описанию этих реальностей неприменимы, ими нельзя пользоваться ни в одной числовой конструкции.

Однако, не зная этого, математики давно уже используют аксиому 6) в конструкциях мнимого числа i ($(-1)\cdot(-1)=-1$, откуда $i=\sqrt{-1}=\sqrt{-1\cdot-1}=-1$ и $i^2=-1$) и комплексного числа $a\oplus i\cdot b$. Геометрическая интерпретация последнего несостоятельна. В 3–пространстве плоскости обе ортогональные оси абсолютно идентичны, т. е. отличия действительной и мнимой осей в действительности не существует. Смысл имеют лишь геометрический $\vec{R}=a_x\oplus b_y$ и физический $\vec{R}(t)=a_x(t)\oplus b_y(t)$ двумерные векторы. Они подчиняются скалярному закону умножения, а результатом умножения комплексных чисел–векторов является комплексное число–вектор. При этом произведения их действительных членов подчиняются аксиомам 1)—3), а мнимых — аксиоме 6), т. е. сразу двум разным аксиоматикам, одна из которых к тому же неприменима к физической реальности. Произведение комплексных чисел не имеет поэтому никакого вразумительного геометрического или физического смысла.

Комплексное число не удалось обобщить на трехмерное 4–пространство [36]. Однако стремление во что бы то ни стало обобщить его привело к созданию очередного математического уродца — кватерниона [35, 36]: $z = a \oplus i \cdot b \oplus j \cdot c \oplus k \cdot d$, где $i^2 = j^2 = k^2 = -1$, а $i \cdot j = +k$, $j \cdot i = -k$. Анализ показывает, что мнимая часть кватерниона является вектором в "мнимом" 4–пространстве: $\vec{s_i} = \vec{i} \cdot b \oplus \vec{j} \cdot c \oplus \vec{k} \cdot d$, где единичные мнимые орты–векторы удовлетворяют и скалярному $\vec{i} \cdot \vec{i} = \vec{j} \cdot \vec{j} = \vec{k} \cdot \vec{k} = -1$ и векторному $\vec{i} \times \vec{j} = +\vec{k}$; $\vec{j} \times \vec{i} = -\vec{k}$ законам умножения. Мнимый вектор $\vec{s_i}$ к реальности естественно неприменим. Невекторный "довесок" a к нему делает конструкцию кватерниона бессмысленной. Столь же бессмысленна и конструкция другого "обобщения" комплексного числа на "воображаемое" восьмимерное псевдопространство — чисел Кэли [36]. Смысл имеют n–мерные векторы $\vec{R_n} = a_1 \oplus a_2 \oplus .. \oplus a_n$, где числа a_i относятся к взаимно ортогональным осям.

Хотя функция e^x никак не связана с функцией $\sin x$ [35], была предложена функция e^{ix}, насильственно связанная с тригонометрическими функциями. Ошибочно предполагается, что $e^{ix} \cdot e^{-ix} = x^2 \oplus y^2 = 1$. Для того, чтобы выполнялось это равенство, предположили [62], что: 1) $e^{ix} = x \oplus i \cdot y$ и 2) $e^{-ix} = x \oplus (-i \cdot y)$. Однако для равенства 1) нет абсолютно никаких оснований, оно принимается, как совершенно неочевидная аксиома. Во–вторых, даже если 1) верно, $e^{-ix} = (e^{ix})^{-1} = (x \oplus i \cdot y)^{-1}$, а совсем не $x \oplus (-i \cdot y)$. Равенство $x^2 \oplus y^2 = 1$, лежащее в основе определения тригонометрических функций, не возникает. Используемые в расчетах мнимые, комплексные числа и функции от них на последней стадии всегда заменяются тригонометрическими функциями, являясь лишь символами последних.

Как известно [8, 35], в 4–пространстве наряду со скалярными реализуются и векторные произведения векторов. Обобщение экспериментальных данных побудило ввести два разных правила умножения векторов, хотя причина этой двойственности неизвестна. В разделе 5 будет показано, что взаимодействия всех центров масс, зарядов физической реальности осуществляется уравнениями–законами (7), (8) и (12), (13). Скалярных произведений векторов в них нет, а векторные произведения есть в уравнениях (12), (13). Следовательно, непосредственно отражает силовую реакцию реального центра на любой другой центр лишь результат векторного произведения. Однозначность векторных результатов взаимодействия двух центров достигается полярной симметрией и ортогональностью их векторным характеристикам $\vec{a}$ и $\vec{b}$ этих центров: $+\vec{d_b} = \vec{a} \times \vec{b}$ (результат действия центра с вектором $\vec{a}$ на центр с вектором $\vec{b}$ приложен к последнему центру) и $-\vec{d_a} = \vec{b} \times \vec{a}$, где, согласно (1), $0 = (+\vec{d_b}) \oplus (-\vec{d_a})$. Но векторные произведения ошибочно имеют в физике и формальные, ничему реальному не соответствующие смыслы — псевдовекторы (например, спина электрона $\vec{s_{e^-}} = m \cdot \vec{V_R} \times \vec{R}/2$, моментов импульса, силы, силовые реакции центров в направлении которых отсутствуют). В разделах 7, 11 мы покажем, что существуют реальные векторные величины, делающие эти псевдовекторы ненужными.

Считается [36], что векторное произведение не обобщается, подобно скалярному на четырех– и более мерные пространства, чем подвергается сомнению его фундаментальность. Между тем с помощью принципа аналогии удается естественно реализовать данное обобщение. В n–мерном m–пространстве, как и в 4–пространстве, $d_b = d_a = a \cdot b \cdot \sin\alpha$, где α — угол между проекциями $\vec{a}$ и $\vec{b}$ на параллельную им плоскость (3–пространство). Этой плоскости в точках начала векторов $\vec{a}$ и $\vec{b}$ в m–

пространстве ортогональны $n \ominus 2$ оси. Однозначность задания векторов $+\vec{d_b}$ и $-\vec{d_a}$ диктует равенство проекций этих векторов на все эти оси:

$$+\vec{d_b} = \sum_{i=1}^{n\ominus 2} +\vec{d_i}$$

и

$$-\vec{d_a} = \sum_{i=1}^{n\ominus 2} -\vec{d_i} \ ,$$

где $d_a = \sqrt{d_1^2 \oplus d_2^2 \oplus \ldots d_{n\ominus 2}^2} = \sqrt{n \ominus 2} \ \cdot d_1 = d_b$. Знаки "+" и "–" полуосей $(n \ominus 2)$ –ух осей, ортогональных плоскости умножаемых векторов, задаются правилом n–мерного винта. Как и для скалярного произведения, величины d_b и d_a не зависят от мерности пространства.

В скалярном произведении умножаемые векторы приложены к одному центру в один ($E = m \cdot \vec{V} \cdot \vec{V} / 2$) или в разные моменты времени (заменяющий псевдовектор момента импульса радиус–импульс колебания кванта массы в электроне $\Phi_{\max} = m \cdot \vec{V}_{\max} \cdot \vec{R}_{\max} / 2$, где амплитудные значения умножаемых векторов достигаются через четверть периода одно после другого). Ненаправленный, скалярный результат этого произведения является однозначно заданной характеристикой движущегося центра.

4. Природа времени

В настоящее время существуют следующие обобщения опытных данных, помогающие понять природу времени. Движение в физическом 4–пространстве вдоль каждой из трех независимых осей описывается, как функция одной независимой переменной — времени $+t$. В отличие от пространственных координат x, y, z, которые могут расти, уменьшаться, менять знак, координата $+t$ события только увеличивается от момента настоящего $t = 0$ (событие удаляется в прошлое). Живя в момент вечного настоящего, мы получаем информацию только о событиях прошлого, но не будущего, т. е. имеет место явная асимметрия восприятия нами сигналов только от одной половины полярной бесконечной длительности — прошлой. Каждый из непрерывного бесконечного множества моментов прошлого $+t$ был когда–то моментом настоящего $t = 0$. Этих наблюдений недостаточно, чтобы умозрительные спекуляции о природе времени [75] имели шанс отражать истину. Лишь с появлением экспериментальных данных астронома Козырева [30], подтвержденных группой академика Лаврентьева [32], появилась реальная возможность конкретизировать смысл понятия времени (длительности). Чувствительным пленочным датчиком в фокусе телескопа–рефлектора были обнаружены три разных сигнала от каждой из наблюдаемых звезд [30]: 1) обычный световой, посланный звездой за t_0 лет до момента наблюдения, 2) почти мгновенный, посланный звездой практически в момент наблюдения, 3) посланный из того положения на небе, куда звезда попадет только через t_0 лет после момента наблюдения. Зеркало телескопа экранировалось светопоглощающим материалом.

Чтобы анализ природы времени был наглядно представимым, воспользуемся принципом аналогии — заменим физическое 4–пространство xyz аналогичным 3–пространством xy. Пусть наблюдатель с телескопом находится в начале координат $x = y = 0$, а

центр массы звезды движется относительно него по окружности радиуса t_0 световых лет с орбитальной скоростью $+\vec{V}_{xy}^{+t}$ (рис. 1). За t_0 лет звезда смещается из положения *1* в положение *2*, в момент достижения которого производится наблюдение. В этот момент фиксируется световой сигнал 1) от звезды, испущенный ею в положении *1* t_0 лет назад. Одновременно фиксируется сигнал 3) от той же звезды из положения *3*. Полярная симметрия этих двух сигналов заставляет предположить, что в момент вечного настоящего имеет место полярно симметричное расщепление нейтрального центра масс звезды на два центра, согласно (3): один имеет мгновенную скорость $+\vec{R}_{xy}^{+t} = +\vec{V}_{xy}^{+t}$, а второй $-\vec{R}_{xy}^{-t} = -\vec{V}_{xy}^{-t}$, где, согласно (1), $0 = (+\vec{V}_{xy}^{+t}) \oplus (-\vec{V}_{xy}^{-t})$, $0 = (m \cdot +\vec{V}_{xy}^{+t}) \oplus (m \cdot -\vec{V}_{xy}^{-t})$.

Ускорение полярно движущихся, совпадающих в момент настоящего $t = 0$, центров имеет одинаковый знак

$$\ddot{\vec{R}}_{xy}^{+t} = \frac{d^2\vec{R}}{d(+t \cdot +t)} = \frac{d^2\vec{R}}{d(-t \cdot -t)} = \ddot{\vec{R}}_{xy}^{-t}$$

(рис. 1), т. е. аксиоматика 1)—3) умножения чисел справедлива для них обоих. Кинетические энергии этих центров также положительны и равны.

Общая траектория движения полярных центров звезды и антизвезды (и центров любого другого физического объекта и его антиобъекта) реализуется посредством суммирования сил парных взаимодействий (7), (8), (12), (13) их с центрами всех остальных объектов 4–пространства, в уравнениях которых независимыми переменными, одинаково растущими для всех объектов, являются время $+t$ и антивремя $-t$. Равномерный с постоянной скоростью рост этих переменных от любого момента настоящего обеспечивает синхронизацию, причинно–следственную связь непрерывного изменения пространственных координат всех центров масс, зарядов. Чтобы реализовывались потоки времени и антивремени, эти нейтральные центры в каждый из бесконечного множества моментов $t = 0$ расщепляются, согласно (3), помимо двух полярных центров в пространстве *xyz*, еще на два центра–реликта, также совпадающих в этот момент и имеющих постоянные, одинаковые для всех центров масс, зарядов ортогональные данному пространству абсолютные скорости $+\vec{V}_{+t}$ и $-\vec{V}_{-t}$. Согласно (1), $V_{+t} = V_{-t} = const$. Величина $+t$ измеряется в секундах, а отрезок $\Delta t_{1c}\,(\text{м}) = V_{+t} \cdot 1\text{c}$ в метрах. Если мы сумеем измерить величину V_{+t} (м/с), то переменную $+t$ (с) в уравнениях (7), (8), (12), (13) можно будет заменить переменной $+t$ (м). Единственную физически правильную в настоящее время систему размерности LT—м, с [17, 43] можно будет тогда заменить системой L—м и даже вообще безразмерной, чисто количественной системой с переменными $+t = \dfrac{+t\,(\text{м})}{1\text{м}}$ и $R = \dfrac{R\,(\text{м})}{1\text{м}}$ в этих уравнениях. В отличие от центров масс, зарядов, имеющих изменяющиеся во времени и антивремени направления и величины векторов скоростей и ускорений в пространстве *xyz*, их реликты не ускоряются, не имеют массы, импульса, энергии. Реликты центров, движущиеся вдоль полуоси $+t$ пространства *xyzt*, синхронизируют изменения системы центров масс, заряда в нашем мире прошлого, а полярные им реликты, движущиеся вдоль полуоси – t, — в антимире будущего (для нас). Для этого антимира наша прошлая история является еще не случившимся будущим, но антивремя течет не навстречу времени, а в противоположную сторону от него в реликтовом четырехмерном пространстве.

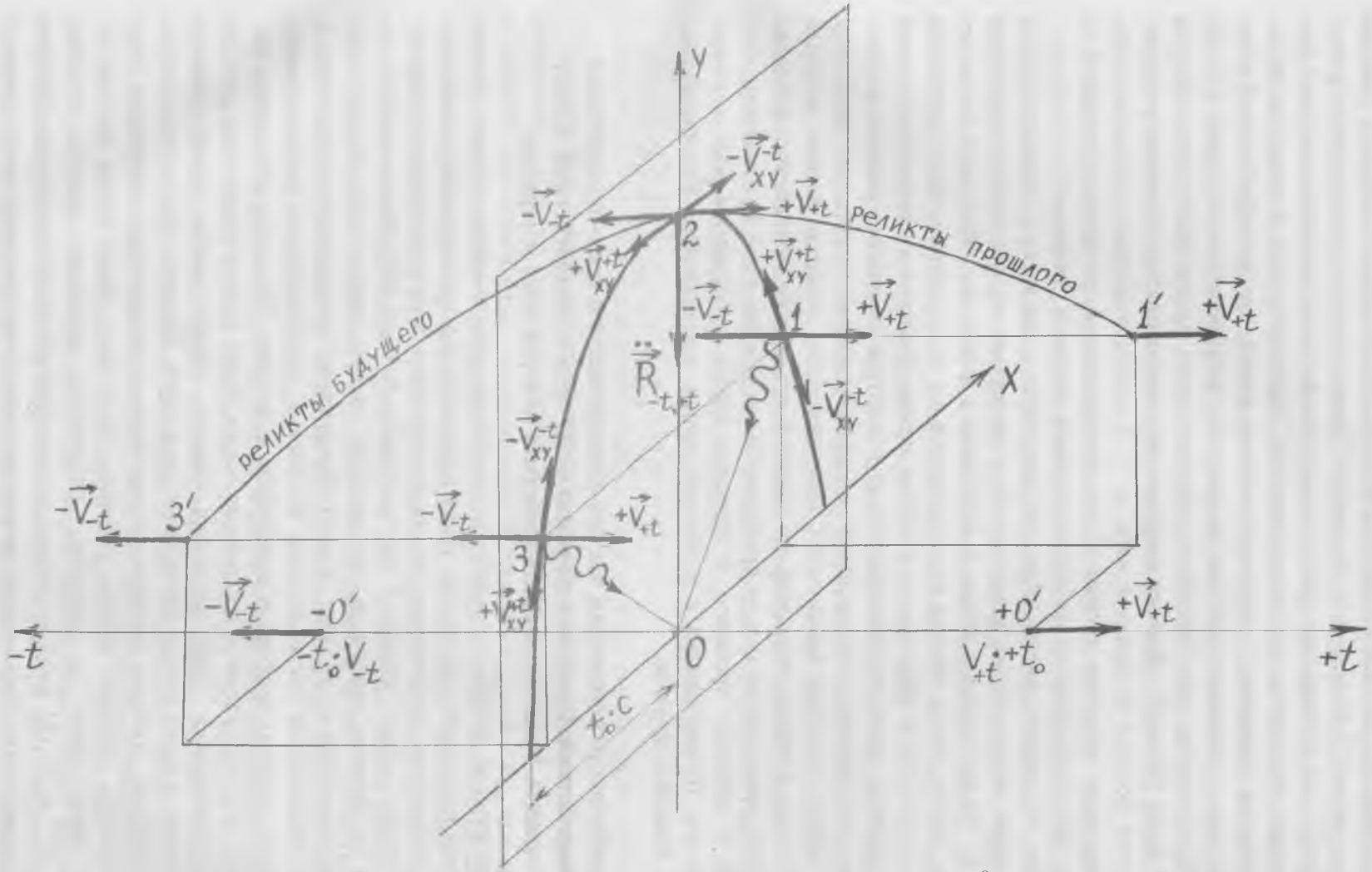


Рис. 1. Движение центра звезды в плоскости xy физической реальности вечного настоящего ($t = 0$ по окружности радиуса t_0 световых лет относительно наблюдателя в начале координат ($x = y = t = 0$) и реликтов этого центра вдоль полуосей $+t$ времени и $-t$ антивремени. В момент наблюдения звезда находится в положении *2* и фотоны, испущенные ей из положений *1* (прошлое) и *3* (будущее), достигают наблюдателя и антинаблюдателя соответственно.

Согласно (1), реакция датчика на световой сигнал 1) от звезды в момент настоящего *2* вызовет полярную реакцию антидатчика в антимире будущего и, наоборот, реакция антидатчика на световой сигнал 3) в этот же момент вызовет полярную реакцию датчика — сигнал 3) Козырева из будущего. Почти мгновенно фиксируемый датчиком сигнал 2) (все направленно фиксируемые сигналы имеют конечные скорости распространения) обусловлен, как мы предполагаем, наличием у всех физических объектов генетически связанных с ними многомерных копий, аур из нефизической материи, образуемых движением центров, не имеющих физической массы, заряда [44, 50, 55, 60]. Предположив, что ближайшие эфирные копии частиц физического вакуума образуют более "тонкий" эфирный вакуум и что скорость распространения в последнем аналогов фотонов по меньшей мере на 7—8 порядков больше c, мы можем объяснить фиксацию датчиком сигнала 2) его запаздывающей по времени реакцией на сигнал от "фотонов" эфирной звезды, полученный эфирным "датчиком".

За время $+t_0$ реликт центра звезды из положения *1* сместится в положение *1′* , а реликт центра антизвезды из положения *3* за антивремя $-t_0$ сместится в положение *3′* (рис. 1). От положения *2* звезды и антизвезды в момент их наблюдения линии реликтов их центра массы тянутся вдоль полуосей $+t$ и $-t$, проходя через положения *1′* и *3′* , до моментов образования и гибели звезды. Движущиеся равномерно линии реликтов квантов массы не пересекаются друг с другом и являются записью в четырехмерном пространстве всей прошлой и будущей истории физического мира. Эту историю можно уподобить бесконечной ленте полностью отснятого фильма, который "оживает" лишь в момент попадания его кадров в луч вечного настоящего в фиксированном срезе пространства $xyzt$ — пространстве xyz в точке $t = 0$. По–видимому, информация о событиях прошлого и будущего (срезы пространства $xyzt$ в точках $+t \neq 0$ и $-t \neq 0$) считывалась с реликтовой записи ясновидящими: Нострадамусом, Э. Кэйси, Вангой и другими.

5. Ошибочность концепций частиц–переносчиков и сред–передатчиков взаимодействий. Единый потенциал $\varphi(R)$ всех взаимодействий. Квант массы. Уравнения взаимодействия центров масс и зарядов

В теоретической физике господствует концепция существования четырех различных силовых взаимодействий частиц: гравитационного, электромагнитного, сильного и слабого, реализуемых посредством частиц–переносчиков этих взаимодействий: гравитонов, фотонов, восьми глюонов и трех массивных бозонов [63]. Взаимодействие запаздывает во времени, требуемом для движения частицы–переносчика от испускающей до поглощающей ее частицы. Анализ обнаруживает непреодолимые трудности, с которыми сталкивается эта концепция. Во–первых, все физические частицы имеют массу и несут поэтому импульс и кинетическую энергию. По закону сохранения импульса акты их испускания и поглощения всегда будут только отталкивать друг от друга обменивающиеся этими частицами объекты. Однако массы, заряды разного знака, нуклоны в ядрах атомов притягивают друг друга. Попытки обойти это "затруднение" концепции, сообщая частицам–переносчикам криволинейные траектории (частицы–бумеранги), выглядит жестом отчаяния. Во–вторых, самая легкая частица — электрон через сферу с радиусом, значительно меньшим радиуса протона $r_{p+} = 1.5 \cdot 10^{-15}$ м [2, 74], каждую секунду должна излучать и поглощать невообразимо огромное, практически бесконечное множестве гравитонов, фотонов, чтобы взаимодействовать с массами и зарядами всех частиц Вселенной. При этом частицы–пере-

носчики, обладая массами (безмассовые частицы не являются физическими) и зарядами (бозоны), должны взаимодействовать друг с другом. В–третьих, в любой момент времени для каждой стабильной частицы Вселенной должен строго соблюдаться баланс равенства массы, заряда, энергии и импульса, уносимых от нее и приносимых к ней частицами–переносчиками. В противном случае частица теряет свою индивидуальность, становясь другой частицей. Механизма реализации такого баланса для каждой частицы Вселенной не существует. В–четвертых, до сих пор нет конкретных моделей: структур частиц–переносчиков, процессов их образования в структурах частиц (которые также неизвестны), испускания и поглощения. Короче, нет ничего, кроме "высосанных из пальца" домыслов, которые рушатся, как карточный домик, столько только до них дотронуться.

Вторая концепция запаздывающего взаимодействия частиц через среду–передатчик взаимодействия — эфир [2] лишь немногим лучше первой. Во–первых, частицы передающей среды, обладающие массой, сами должны взаимодействовать с объектами и друг с другом через какую–то другую среду, а частицы той среды — через третью среду и т. д. до бесконечности, с полным основанием именуемой дурной. Во–вторых, одна среда должна обеспечивать одновременно передачу четырех (по меньшей мере) качественно разных типов взаимодействий, что для нее явно "не по зубам". В–третьих, невозможно обеспечить строгий баланс оттока и притока энергии через среду–передатчик для каждой частицы Вселенной. Удивительна близорукость научного сообщества, отмахивающегося от неразрешимых, на уровне здравого смысла, проблем концепции запаздывающих взаимодействий, в то время как еще в середине XVIII века была создана концепция мгновенного, функционального взаимодействия масс [15], фактически следующая из закона Ньютона [74]

$$0 = m_2 \cdot \ddot{\vec{R}}_{12}^{m} \oplus \gamma_m \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot (R_{12}^{m})^{-2} \cdot \frac{\vec{R}_{12}^{m}}{R_{12}^{m}}. \qquad (12)$$

Согласно Бошковичу, все тела Вселенной состоят из одинаковых квантов массы — физических точек, не имеющих объема. Взаимодействие этих точек в диапазоне всех возможных расстояний между ними в нашей Вселенной $R_{\min} < R < R_{\max}$ и в бесконечном множестве меньших и бóльших, чем наша, Вселенных обеспечивается единственной знакопеременной периодично–иерархичной в диапазоне расстояний $0 < R < \infty$ функцией силы $F(R)$. Разрыв этой функции на границах периода делает невозможным касание двух физических точек ($R_{\min}$) и двух Вселенных одного радиуса ($R_{\max}$). При отрицательных значениях $F(R)$ массы отталкиваются, а при положительных — притягиваются. Уравнение (6) является апроксимацией склона одного из отрицательных максимумов функции $F(R)$.

Концепция Бошковича [15] не лишена недостатков. В ней отсутствует взаимодействие зарядов (закон Кулона еще не был тогда известен). Для каждого периода–Вселенной физические точки имеют существенно разные массы, не имея размеров, что невозможно разумно объяснить. Но основная идея мгновенного, чисто функционального характера силовых взаимодействий масс в 4–пространстве, изменяющихся в нем, как функция одной независимой переменной — времени $+t$ для всех масс [15], по существу верна. Недостатки этой концепции вполне преодолимы. Следует признать, что автор данной работы пришел к идее мгновенного характера всех взаимодействий и установил качественный вид знакопеременной функции единого потенциала взаимодействий центров масс, зарядов $\varphi(R)$ (рис. 2), не зная еще о существовании концеп-

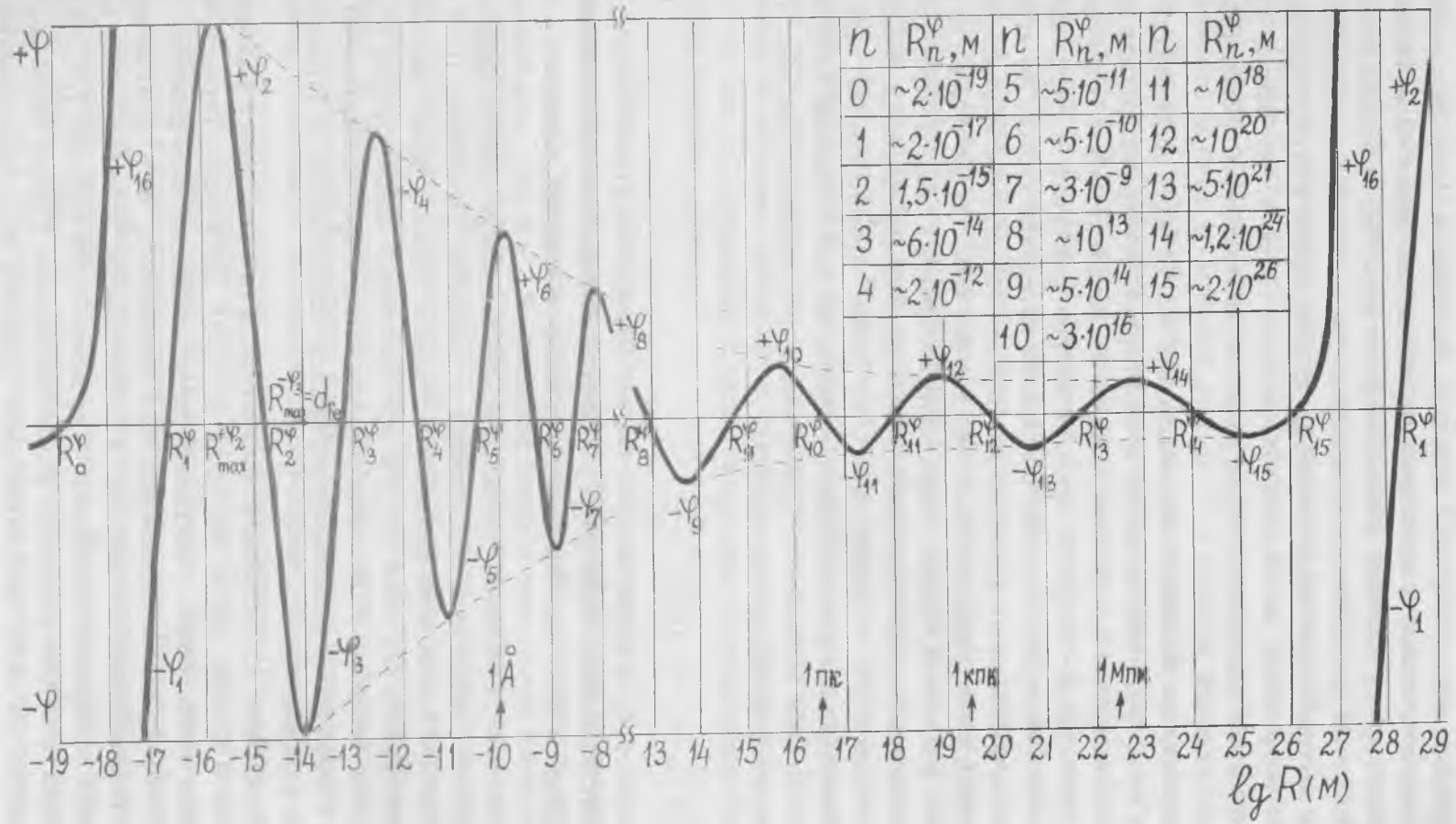


Рис. 2. Один период бесконечной ($0 < R < \infty$) периодично–иерархичной безразмерной знакопеременной силовой функции $\varphi(R)$ единого потенциала всех взаимодействий центров масс и зарядов физической реальности. Величины максимумов $\pm\varphi_n$ в действительности с ростом n убывают на много порядков величины ($\varphi_2^{max} / \varphi_6^{max} \cong 2 \cdot 10^{10}$).

ции Бошковича, анализируя причину притяжения протонов в ядрах атомов и исходя из закона Кулона (5). Приходится удивляться силе интуиции гениального естествоиспытателя, не имевшего данных о микро– и мегамире и, на базе очень скудных данных, создавшего концепцию, опередившую время на 240 лет!

Квантом массы является, как мы полагаем, не лишенная размера точка Бошковича [15], а сферическая Вселенная в $\sim 10^{45}$ раз меньшего ($r_k \cong 10^{-19}$ м), чем наша Вселенная ($R_B \cong 10^{26}$ м [68]) радиуса. Центр масс кванта–Вселенной сосредоточен в центре ее шара. Структуру нашей Вселенной образуют движения $\sim 10^{119}$ квантов–Вселенных одинаковой массы и радиуса, но разных динамичных внутренних структур (см. раздел 7). Каждый шар кванта массы образуют движения $\sim 10^{119}$ квантов еще в $\sim 10^{45}$ раз меньшего радиуса ($r_k \cong 10^{-64}$ м) и т. д. до бесконечности. Таким образом, любая Вселенная представляет бесконечную иерархию Вселенных меньших радиусов и сама является квантом массы для Вселенной большего радиуса (иерархия шаров–Вселенных бесконечна в сторону роста их радиусов). В физической реальности, образуемой движущимися центрами масс, нет минимальных квантов: длин, интервалов времени, масс, как, впрочем и максимальных. Сферическая симметрия потенциала $\varphi(R)$ (рис. 2) обусловливает аналогичную симметрию распределения масс относительно центра шара (точки 0 абсолютной физической системы координат в ее пределах), в котором ее масса концентрируется при учете взаимодействий ее со Вселенными той же массы. Масса частицы представляет сумму содержащихся в ней квантов массы. Величина кванта массы определяется экспериментально. В системе LT размерность массы и заряда одинакова — $м^3 \cdot с^{-2}$ [43], поскольку динамичная структура квантов заряда образуется иерархией колебаний кванта массы (см. раздел 6). В законах (5) и (6) функция R_{12}^{-2} одна и та же. Мгновенные значения $\vec{R}$ центров масс и зарядов в "статических" уравнениях (5), (6) определяются только величиной $\vec{R}$ между центрами, независимо от их значений $\vec{R}$. Функция $(R_{12}/R_0^{\varphi})^{-2}$ является хорошей апроксимацией правого склона максимума $+\varphi_8$ (рис. 2). Естественно поэтому обобщить уравнения Кулона (5), Ньютона (6) на весь дипазон расстояний $0 < R < \infty$, реализуемый в физическом 4–пространстве:

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}_{12}^{m} \oplus G_m \cdot m_1 \cdot m_2 \varphi(R_{12}^{m}) \cdot \frac{\vec{R}_{12}^{m}}{R_{12}^{m}}, \qquad (7)$$

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}_{12}^{m} \oplus G_q \cdot (-q_1 \cdot q_2) \varphi(R_{12}^{q}) \cdot \frac{\vec{R}_{12}^{q}}{R_{12}^{q}}, \qquad (8)$$

где $0 = m_2 \ddot{\vec{R}}_{12}^{m} \oplus m_1 \ddot{\vec{R}}_{21}^{m}$, $G_m = \frac{\gamma_m}{(R_0^{\varphi})^2}$ и $G_q = \frac{k_q}{(R_0^{\varphi})^2}$, а R_0^{φ} — диаметр кванта массы в нашей Вселенной.

Определим влияние на взаимное ускорение масс взаимодействий массовых $m \cdot \vec{R}$ и зарядовых $q \cdot \vec{R}$ импульсов, измеряемых относительно неподвижной системы координат. Известно, что на заряженную частицу с массой m_2, движущуюся в магнитном поле $\vec{B}_{12}^{q}$, действует сила Лоренца [74]

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}_{12}^{q} \oplus q_2 \cdot \vec{B}_{12}^{q} \times \dot{\vec{R}}_{2}^{q}, \qquad (9)$$

где $\vec{B}^{q}_{12}$ — индукция магнитного поля, создаваемого в центре движущегося заряда q_2 движущимся зарядом q_1. Величина $\vec{B}^{q}_{12}$ определяется уравнением [74]

$$0 = \vec{B}^{q}_{12} \oplus \frac{\mu_0 \mu}{4\pi (R^{q}_{12})^2} \cdot \frac{\vec{R}^{q}_{12}}{R^{q}_{12}} \times q_1 \cdot \dot{\vec{R}}^{q}_{1}, \tag{10}$$

где μ_0 — магнитная постоянная, а $\mu = 1$ для вакуума. Подставив значение $\vec{B}^{q}_{12}$ из (10) в (9), мы получим столь же фундаментальное, как и уравнение (5), уравнение силового электромагнитного взаимодействия зарядовых импульсов

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}^{q}_{2} \oplus \frac{\mu_0 \mu}{4\pi (R^{q}_{12})^2} \cdot q_1 \cdot \dot{\vec{R}}^{q}_{1} \times \frac{\vec{R}^{q}_{12}}{R^{q}_{12}} \times q_2 \cdot \dot{\vec{R}}^{q}_{2}, \tag{11}$$

где $\vec{R}^{q}_{12} \oplus \vec{R}^{q}_{1} = \vec{R}^{q}_{2}$. Множитель $(R^{q}_{12})^{-2} = (R^{\varphi}_{0})^{-2} \cdot (R^{q}_{12} / R^{\varphi}_{0})^{-2} = (R^{\varphi}_{0})^{-2} \cdot \varphi_8 (R^{q}_{12})$ в нем аппроксимирует правый склон максимума + φ_8 потенциала $\varphi(R)$ (рис. 2). Фундаментальность этого уравнения не была осознана современной электродинамикой [40, 66, 74].

Логично предположить, что уравнение (11) является частным случаем (10^{-7} м $< R^{q}_{12} < 10^{12}$ м) действующего в диапазоне $0 < R^{q}_{12} < \infty$ уравнения динамичного, электромагнитного взаимодействия импульсов зарядов

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}^{q}_{2} \oplus \cdot K_q \cdot \varphi (R^{q}_{12}) \cdot q_1 \cdot \dot{\vec{R}}^{q}_{1} \times \frac{\vec{R}^{q}_{12}}{R^{q}_{12}} \times q_2 \cdot \dot{\vec{R}}^{q}_{2}, \tag{12}$$

где $K_q = \frac{\mu_0 \mu}{4\pi (R^{\varphi}_{0})^2}$ — электромагнитный коэффициент. Их аналогии "статичных" уравнений (7) и (8) следует действие в природе аналогичного уравнению (12) уравнения динамичного, гравимагнитного силового взаимодействия импульсов масс (объяснение им явлений механики см. в разделе 11)

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}^{q}_{2} \oplus \cdot K_m \cdot \varphi (R^{m}_{12}) \cdot m_1 \cdot \dot{\vec{R}}^{m}_{1} \times \frac{\vec{R}^{m}_{12}}{R^{m}_{12}} \times m_2 \cdot \dot{\vec{R}}^{m}_{2}, \tag{13}$$

где K_m — гравимагнитный коэффициент. Поскольку для заряженных частиц величина $m_1 \cdot m_2$ меньше, чем $q_1 \cdot q_2$ в системе LT, на десятки порядков, действие уравнения (13) будет хорошо заметным лишь на уровнях макро– ($R_{12} > 10^{-8}$ м) и мегамира ($R_{12} > 10^{13}$ м). Уравнения (7) и (13), (8) и (12) можно попарно объединить, а во многих практически важных случаях совпадения центров масс и зарядов частиц и тел все четыре уравнения можно совместить в одном:

$$0 = m_2 \ddot{\vec{R}}^{q}_{2} \oplus \varphi (R_{12}) \cdot \left[\frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}} \cdot \left(G_m \cdot m_1 \cdot m_2 \oplus \left\{ -G_q \cdot q_1 \cdot q_2 \right\} \right) \oplus \right. \tag{14}$$

$$\left. \oplus \dot{\vec{R}}_{1} \times \frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}} \times \dot{\vec{R}}_{2} \cdot \left(K_m \cdot m_1 \cdot m_2 \oplus K_q \cdot q_1 \cdot q_2 \right) \right].$$

Взаимодействие импульсов масс, зарядов вызывает изменение во времени импульсов масс, скорость которого равна силе $\vec{F} = \dot{\vec{P}}_m = m \cdot \ddot{\vec{R}}$, согласно (12) и (13). Логично предположить, что взаимодействие векторов сил частиц вызывает изменение во времени этих векторов, скорость которого равна $\dot{\vec{F}} = m \cdot \dddot{\vec{R}}$

$$0 = m_2 \dddot{\vec{R}}_2^m \oplus \cdot C_m \cdot \varphi(R_{12}^m) \cdot m_1 \cdot \ddot{\vec{R}}_1^m \times \frac{\vec{R}_{12}^m}{R_{12}^m} \times m_2 \cdot \ddot{\vec{R}}_2^m, \qquad (15)$$

где C_m — гравиускорительный коэффициент. По аналогии с уравнениями (12), (13) должно действовать уравнение взаимодействия векторов $q \cdot \ddot{\vec{R}}$ — зарядовых сил (размерность $m\ddot{\vec{R}}$ и $q\ddot{\vec{R}}$ одинакова — $м^4 \cdot с^{-4}$ в системе LT)

$$0 = m_2 \dddot{\vec{R}}_2^q \oplus \cdot C_q \cdot \varphi(R_{12}^q) \cdot q_1 \cdot \ddot{\vec{R}}_1^q \times \frac{\vec{R}_{12}^q}{R_{12}^q} \times q_2 \cdot \ddot{\vec{R}}_2^q, \qquad (16)$$

где C_q — электроускорительный коэффициент.

Гипотетические уравнения (15), (16) возможно послужат основой описания взрывных, быстропротекающих в микро– (второе) и мегамире (первое).

Никаких физических полей, непрерывно заполняющих пространство вокруг неподвижных (относительно) или движущихся масс и зарядов, статичных и движущихся магнитов и проводников тока нет. В природе существуют лишь взаимные силовые реакции центров масс, зарядов на все остальные центры масс, зарядов физической реальности. Все объекты этой реальности образованы движениями только данных центров. Говоря в дальнейшем о гравитационных, электрических, грави– и электромагнитных полях, мы будем иметь в виду лишь закономерное изменение с расстоянием силовых реакций центров единичных пробных зарядов, масс и их импульсов.

6. Иерархии колебаний. Структуры: квантов заряда — электрона и позитрона, частиц вакуума и среды вакуума

Знакопеременный вид безразмерного потенциала $\varphi(R)$, его линейность около расстояний R_n^φ (для $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$, являющихся дном потенциальных ям для парно взаимодействующих масс и разноименных зарядов, а для $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ — для одноименных зарядов) и вид уравнений (7), (8), сводящихся при $\varphi(R) \cong k \cdot R / R_0^\varphi$ к уравнению колебания $0 = \ddot{\vec{R}} \oplus \omega^2 \cdot \vec{R}$, делает взаимные колебания масс и зарядов универсальным движением во Вселенной. Типичными в физической реальности являются иерархии колебаний: центр масс колеблется относительно центра 0_i, который сам колеблется относительно центра $0_{i\Theta 1}$, а тот — относительно центра $0_{i\Theta 2}$ и т. д. до центра всей иерархии 0_0. Из восьми простейших иерархий колебаний со значениями i = 1, 2, 3, аналитически описанных нами, приведем лишь две важнейшие.

Первой является иерархия двух (i = 1) ортогональных колебаний одинаковой частоты $\omega_1 = \omega_0$, сдвинутых по фазе на угол $\pm \pi/2$. Когда амплитуды колебаний относительно центров 0_1 и 0_0 равны $R_1 = R_0$ имеет место вращение центра масс по окружности, а при $R_1 \neq R_0$ — по эллипсу (рис. 3, *а*). Траектория движения центра масс для этой иерархии колебаний описывается уравнением

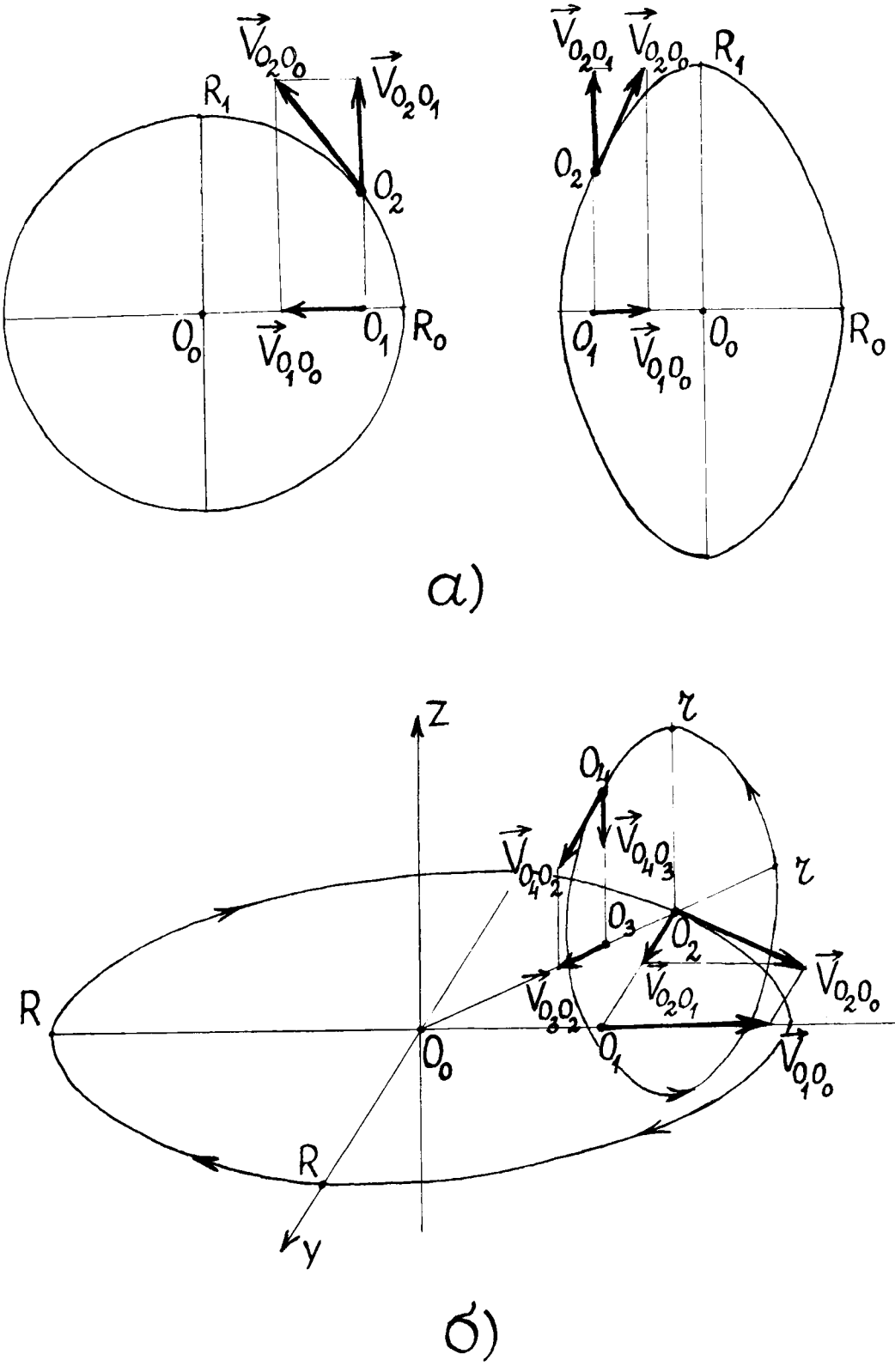


Рис. 3. Иерархии двух (17) — (*а*) и четырех (18) колебаний (двух ортогональных вращений) — (*б*) центров.

$$0 = R(t) \oplus (-R_{0x}) \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \oplus (-R_{1y}) \cdot \cos\left[\omega_0 \cdot t \oplus \left(\pm \frac{\pi}{2}\right)\right], \qquad (17)$$

где знаки у фазового угла $\pi/2$ дают движения по одной траектории в двух противоположных направлениях. Хотя сложение двух ортогональных, сдвинутых по фазе на угол $\pi/2$ поляризованных световых колебаний, дающих круговое или эллиптически поляризованное движение, известно давно [66, 74], применить это знание к колебаниям центров масс физики не смогли, рассматривая вращения, как отличные от колебаний типы движения [40].

Во второй иерархии четырех колебаний или двух ортогональных вращений (i = 3, рис. 3, *б*) периоды колебаний $T_{O_3O_2} = T_{O_4O_3} = T_{O_2O_1}/n_k = T_{O_1O_0}/n_k$, где n_k — целое число витков спирали, $R_{O_2O_1} = R_{O_1O_0} > r_{O_4O_3} = r_{O_3O_2}$; $\omega_{O_4O_3} \cdot t = \omega_{O_3O_2} \cdot t \oplus (\pm \pi/2)$ и $\omega_{O_2O_1} \cdot t = \omega_{O_1O_0} \cdot t \oplus (\pm \pi/2)$. Две полярно (зеркально) симметричные (правая и левая) круговые спирали представляют траектории этой иерархии колебаний, описываемые уравнением:

$$\begin{aligned} 0 = R(t) \oplus &\left[-R \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \oplus r \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \cdot \cos(n_k \cdot \omega_0 \cdot t)\right]_x \oplus \\ \oplus &\left[-R \cdot \cos\left\{\omega_0 \cdot t \oplus \left(\pm \frac{\pi}{2}\right)\right\} \oplus r \cdot \sin(\omega_0 \cdot t) \cdot \cos(n_k \cdot \omega_0 \cdot t)\right]_y \oplus \\ \oplus &\left[-r \cdot \cos\left\{n_k \cdot \omega_0 \cdot t \oplus \left(\pm \frac{\pi}{2}\right)\right\}\right]_z . \end{aligned} \qquad (18)$$

По каждой из двух траекторий центр масс может двигаться в двух противоположных направлениях в соответствии со знаками $\pm \pi/2$. Никаким движением в 4–пространстве невозможно отождествить две полярно–симметричные траектории (18). Их полярная симметрия является геометрическим эквивалентом физической полярной симметрии квантов электрического заряда — электрона e^- и позитрона e^+, когда по этим траекториям движется центр кванта массы m_k для нашей Вселенной (рис. 4). Другие простейшие иерархии колебаний с $i \leq 3$ не дают траектории, обладающие полярными свойствами траекторий (18). Движение кванта массы по правой спирально–круговой траектории (правовинтовое ввинчивающее по часовой стрелке движение) дает структуру кванта положительного заряда e^+, а по левой — кванта отрицательного заряда e^-. Центры 0_0 двух полярных иерархий колебаний кванта массы являются центрами зарядов e^+ и e^- (рис. 4). Электрон и позитрон имеют массу этого кванта $m_k = m_e = m_{e^+} = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг $= 6.07 \cdot 10^{-41}$ м$^3 \cdot$ с$^{-2}$ в системе LT. Половина квантов массы нашей Вселенной двигается по левым (e^-), а вторая половина — по правым круговым спиралям (e^+), так что заряд ее в целом равен нулю, поскольку она является нейтральным квантом массы Вселенной большего радиуса. Уравнения движения (18) квантов массы в квантах заряда с конкретными величинами амплитуд и частот всех колебаний иерархии жестко заданы центрами O_{e^-} и O_{e^+} (рис. 4). Эти величины не меняются при взаимодействиях квантов заряда, вызывая лишь силовую реакцию их центров. Масса любого объекта Вселенной кратна массе m_{e^-}. Движение массы объекта, его скорость, ускорение никак не влияют на величину массы при одном условии — число квантов массы, заряда (электронов и позитронов) в составе объекта не меняется. Величина кванта заряда [40] $q_{e^-} = q_{e^+} \cong 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл$\cong 1.24 \cdot 10^{-19}$ м$^3 \cdot$ с$^{-2}$

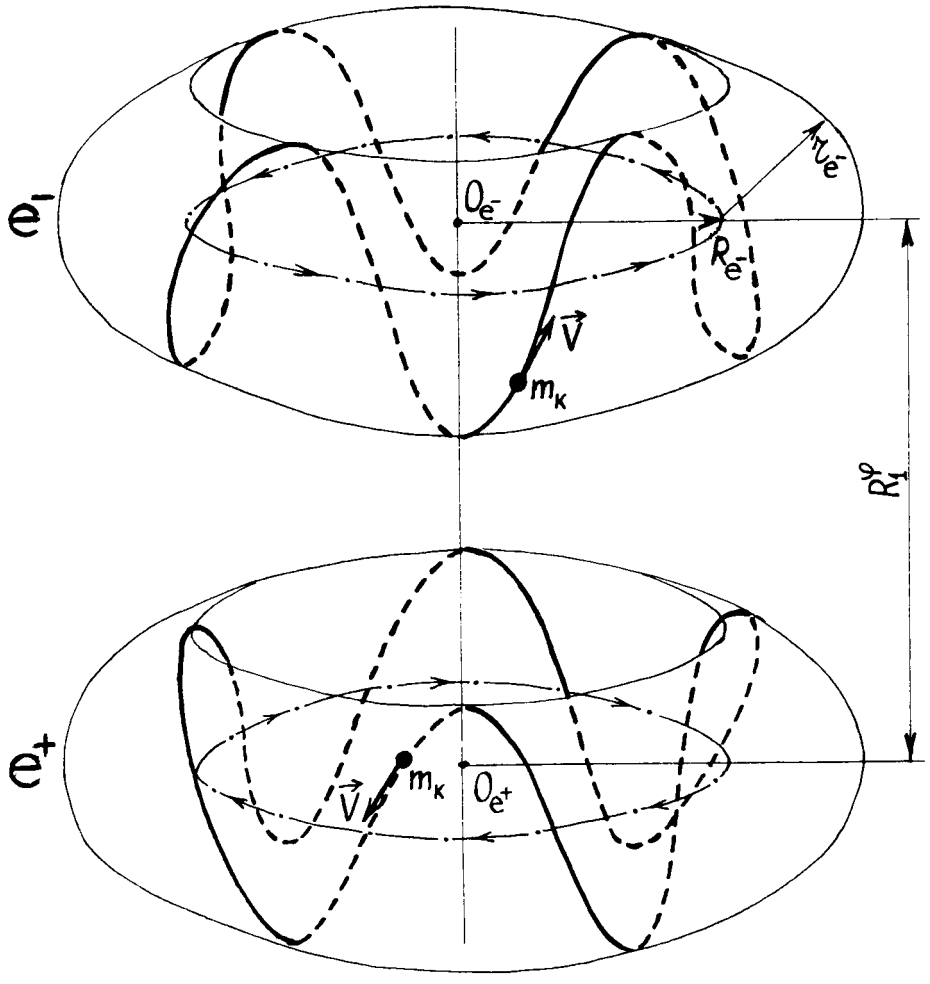


Рис. 4. Спиральные лево– (e^-) и правовинтовые (e^+) траектории движения (18) квантов массы $m_к$ в квантах заряда частицы вакуума. Центры квантов заряда колеблются относительно расстояния между ними R_1^φ, когда их силовые взаимодействия (8), (12) равны нулю.

$\cong 2.04 \cdot 10^{21} \cdot m_e$. Для заряженных частиц в микромире членами $G_m \cdot m_1 \cdot m_2$ и $K_m \cdot m_1 \cdot m_2$ в уравнении (14) можно смело пренебречь по сравнению с членами $G_q \cdot q_1 \cdot q_2$ и $K_q \cdot q_1 \cdot q_2$.

Экспериментальных оценок радиуса большой спиральной окружности электрона R_{e^-} (рис. 4) пока нет. Предполагается лишь [4], что радиус электрона $R_{e^-} \lesssim r_{p^+} \cdot 10^{-3}$, где $r_{p^+} \cong 1.5 \cdot 10^{-15}$ м [2, 74]. Согласно [50], $R_{e^-} \cong r_{p^+} \cdot 10^{-2}$ и существует частица (у нас — квант массы), радиус которой равен $r_k \cong \frac{2}{3} \cdot 10^{-2} \cdot R_{e^-}$. Последние оценки хорошо согласуются с закономерным изменением функции $\varphi(R)$ (рис. 2). До получения надежных экспериментальных данных примем величину $R_{e^-} \cong 1.0 \cdot 10^{-17}$ м и радиус кванта массы $r_k = R_0^{\varphi}/2 \cong 1 \cdot 10^{-19}$ м.

Впервые функция $\varphi(R) = 0$ на нашем периоде–Вселенной при $R_1^{\varphi} \cong 2 \cdot 10^{-17}$ м (рис. 2) — дно первой пары, самых глубоких потенциальных ям. На этом расстоянии располагаются центры колебаний квантов зарядов e^- и e^+ в основном, невозбужденном состоянии в частице вакуума (рис. 4). Переменные электромагнитные поля колеблющихся соосно e^- и e^+ суммируются, четырежды за период колебания принимая нулевое значение, согласно (12). Кванты массы вращаются по левой и правой спиралям e^- и e^+ в противоположных направлениях, обеспечивая минимальное результирующее гравимагнитное взаимодействие (13) с квантами массы других частиц вакуума. Периодично сближаясь и удаляясь, они взаимодействуют друг с другом, согласно (7), (13), в диапазоне потенциалов $-\varphi_1$ и $+\varphi_2$ (левый склон максимума), вызывая в $\sim q_e \cdot q_{e^+} / m_e \cdot m_{e^+}$ меньшие амплитуды колебания центров зарядов. Частица вакуума имеет нулевой заряд и массу $2 \cdot m_{e^-}$. Работа удаления e^- и e^+ частицы вакуума до ее распада, совершаемая против сил потенциала $+\varphi_2$ до расстояния $R_2^{\varphi} \cong 1.5 \cdot 10^{-15}$ м, равна $A \cong \int_{R_1^{\varphi}}^{R_2^{\varphi}} \vec{F} \cdot d\vec{R} \cong G_q \cdot q_{e^-}^2 \cdot \int_{R_1^{\varphi}}^{R_2^{\varphi}} \varphi_2(R) \cdot dR \cong 1.022$ МэВ — минимальному гамильтониану γ– кванта, образующего пару e^- ,e^+ в поле ядра атома [40].

Среда вакуума однородна и изотропна [64—66]. Знакопеременный характер потенциала $\varphi(R)$ позволяет искать аналогичную среду среди атомных структур. Наиболее распространенной и исследованной однородной, изотропной атомной структурой является структура кварцевого стекла, аморфного SiO_2, состоящая из тетраэдров SiO_4, соединенных общими кислородными вершинами [34]. Каждый атом О трехмерной кислородной сетки имеет шесть ближайших атомов О на расстоянии $r_{O\text{-}O} = 2.65$ Å (ребро тетраэдра SiO_4) [34]. Деформация О–О связей вызывает упругую реакцию системы связанных атомов, стремящуюся вернуть их в исходное положение. Мы полагаем, что каждая частица вакуума также имеет в ближайшем окружении (первой координационной сфере) шесть частиц вакуума, центры колебаний которых расположены в вершинах тетраэдров с ребрами длиной $R_3^{\varphi} \cong 6 \cdot 10^{-14}$ м, где $\varphi(R_3^{\varphi}) = 0$. Изотропность трехмерной сетки из таких тетраэдров, соединенных общими вершинами, аналогична изотропности структуры кислородной сетки кварцевого стекла (см. раздел 10). Частица вакуума относительно шести ближайших соседей колеблется на дне потенциальной ямы со стенками $-\varphi_3$ (правый склон) и $+\varphi_4$ (левый склон), (рис. 2). Поскольку длина диполя e^-—e^+ $l_{e^-e^+} = R_1^{\varphi} \cong 2 \cdot 10^{-17}$ м в $\sim 3 \cdot 10^3$ раз меньше расстояния

между центрами диполей $l_{\partial\text{-}\partial} = R_3^{\varphi}$, диполь–дипольное взаимодействие очень слабо. Оно, в силу знакопеременности потенциала $\varphi(R)$, имеет отличный от взаимодействия диполей в области кулоновского потенциала $+\varphi_8$ характер, вызывая растягивание, сжатие и поворот диполей (рис. 5). Устойчивые положения частиц вакуума в вершинах тетраэдров с ребрами длиной R_3^{φ} (ловушка для масс) обеспечивается упругой реакцией центров масс этих частиц (7), притягиваемых друг к другу потенциалом $+\varphi_4$ и отталкиваемых потенциалом $-\varphi_3$. С ростом $R > R_3^{\varphi}$ от центра масс частицы вакуума до центров масс частиц вакуума второй, третьей и т. д. координационных сфер величина $+\varphi_4$ растет до расстояния $R = R_{\max}^{+\varphi} \cong 3 \cdot 10^{-13}$ м (рис. 2), т. е. взаимодействие центров масс усиливается, но одновременно растут: отношение $l_{\partial\text{-}\partial} / R$ (уменьшается диполь–дипольное взаимодействие) и сферическая симметрия окружения частицы, т. е. результирующее взаимодействие уменьшается. Чем дальше координационная сфера от частицы, тем лучше скомпенсировано взаимодействие частиц на ней с центральной частицей. У каждой частицы вакуума имеется суммарная нескомпенсированность ее взаимодействий со всеми окружающими ее частицами вакуума, приводящая к незатухающим колебаниям: центра ее масс, сжатия–растяжения диполя e^-—e^+ и колебательного вращения относительно этого центра (рис. 5). Гауссово распределение частот (энергий) этих постоянных колебаний, вызывающих максимум при 2.7 K [65, 66], ошибочно связывается с несуществующим "реликтовым" излучением Вселенной, абсолютно однородным и изотропным, как и среда вакуума. Зная концентрацию атомов O в кварцевом стекле ($N_O^{SiO_2} = 4.46 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$ [34]), расстояния $r_{O\text{-}O} = 2.65$ Å и $l_{\partial\text{-}\partial} = R_3^{\varphi} \cong 6 \cdot 10^{-14}$ м, несложно оценить концентрацию частиц вакуума $N_e \cong 3.83 \cdot 10^{39}$ м$^{-3}$ и плотность среды вакуума $\rho_e \cong 7.0 \cdot 10^9$ кг $\cdot$ м$^{-3}$.

При такой колоссальной плотности вещество звезд и планет является лишь легкой рябью на поверхности океана вакуума (приняв $l_{\partial\text{-}\partial} \cong R_5^{\varphi}$, имеем $\rho_e \cong 23.6$ кг $\cdot$ м$^{-3}$, но тогда трудно объяснить ряд фактов). Ни о каком увлечении этой среды веществом движущихся звезд и планет [2] не может быть и речи. Лишь релятивистские частицы присоединяют к себе частицы вакуума, образуя "шубы" из них. Ядра атомов и электроны движущихся относительно среды вакуума тел проходят между частиц вакуума. Их взаимодействие с этими частицами происходит в режиме автоколебания [51], без передачи гамильтониана за период колебания. Колебания всех стабильных микро–, макро– и мегаобъектов квантованы в сверхплотной среде колеблющихся частиц вакуума. Эта среда при ~3 K [73] находится в сверхпроводящем состоянии, обусловливающем отсутствие вакуумного "трения". Предположив, что эта среда однородна не только в центральной части Вселенной (сфера с радиусом $R = 10^{24}$ м), но и на ее периферии в слое 10^{24} м $< R < 10^{26}$ м (что на самом деле не так, см. раздел 12), мы можем очень грубо оценить число квантов массы в видимой Вселенной ($R_B \cong 10^{26}$ м [68]) $N_B \cong 10^{119}$ в составе среды вакуума. Модуль упругости этой среды $\mu_B = c^2 \cdot \rho_e \cong 6.3 \cdot 10^{26}$ кг $\cdot$ м$^{-1}$ $\cdot$ с$^{-2}$, т. е. в ~10^{22} раз больше, чем кварцевого стекла [34]. Диэлектрическая проницаемость вакуума [74] $\varepsilon_0 \cong 8.85 \cdot 10^{-12}$ Кл^2 $\cdot$ Н$^{-1}$ $\cdot$ м$^{-2}$ $\cong 7.96 \cdot 10^{-2}$ в системе LT.

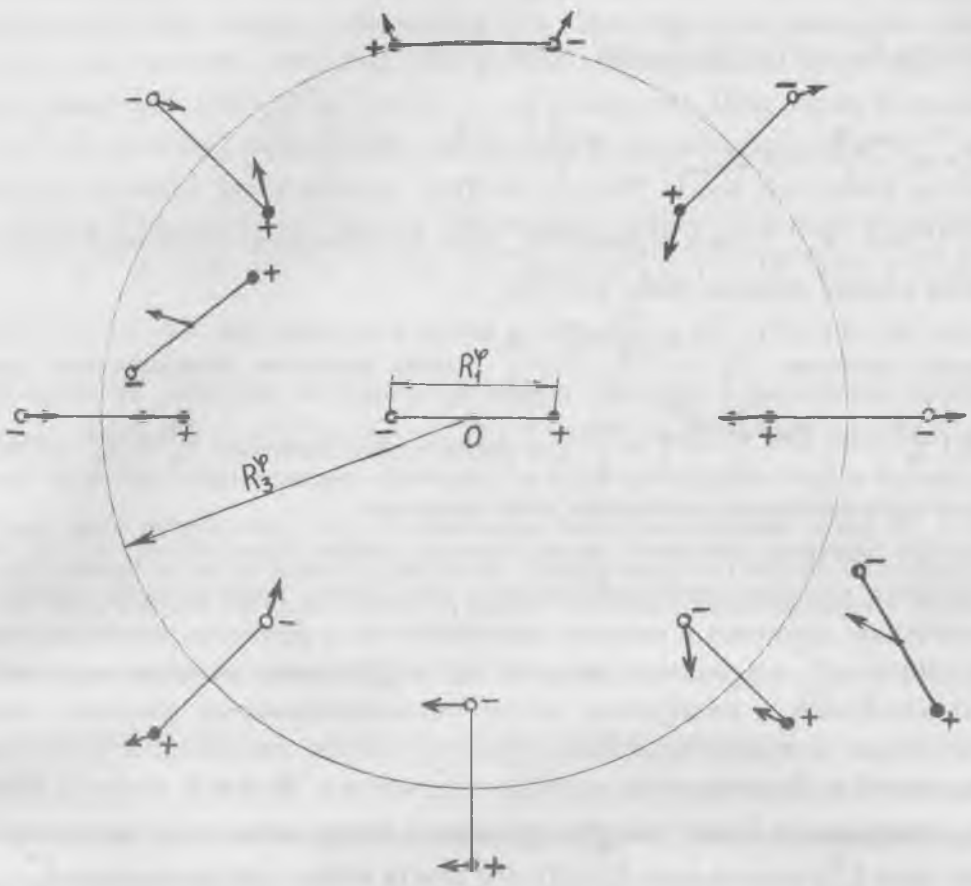


Рис. 5. Силовое воздействие диполя e^-—e^+ частицы вакуума в центре сферы радиуса R_{φ}^3 на по–разному ориентированные относительно него аналогичные диполи, расположенные на поверхности этой сферы.

7. Квантование колебаний микрообъектов в среде вакуума. Собственные вращения кванта массы–Вселенной. Атом водорода, фотоны, электромагнитные волны, нейтрино. Волновые траектории движения частиц в вакууме

Квант массы в e^- движется одновременно по двум ортогональным окружностям — большой и малой (радиусы R_{e-} и r_{e-} соответсвенно, рис. 3, *б*, 4). Для одного из двух ортогональных колебаний иерархии, дающей вращение по большой окружности, этот квант имеет следующие параметры движения:

$$\vec{R}^{\,\vec{\tau}} = \vec{R}_{e-} \cdot \sin\left(\omega\, t \oplus \frac{\pi}{2}\right);$$

$$\Phi_R^k = \frac{m_k \vec{R}^k \vec{R}^k}{2} = \frac{m_k R_{e-}^2 \cdot \sin^2\left(\omega\, t \oplus \frac{\pi}{2}\right)}{2};$$

$$\dot{\Phi}_R^k = \omega \cdot m_k R_{e-}^2 \cdot \sin\left(\omega\, t \oplus \frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos\left(\omega\, t \oplus \frac{\pi}{2}\right) \text{ и}$$

$$\dot{\Phi}_{R\max}^k = \omega \cdot \frac{m_k R_{e-}^2}{2} = \omega\ \Phi_{R\max}^k = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{m_k V_R^2}{2} = \frac{E_{\max}^k}{\omega} = \frac{m_k \cdot \vec{V}_R^k \cdot \vec{R}_{e-}}{2},$$

поскольку $V_R^k = \omega \cdot R_{e-}$. Сумма величин $\dot{\Phi}_R^k$ **двух** ортогональных колебаний иерархии (17) в любой момент времени равна $\dot{\Phi}_R^{\Sigma} = \dot{\Phi}_{R_{max}}^k$.

Скалярная величина $\dot{\Phi}_R^{\Sigma} = \frac{m_k \vec{V}_R^k \cdot \vec{R}_{e-}}{2} = \frac{\hbar}{2}$ равна величине псевдовектора спина электрона $\left|\vec{S}_R^k\right| = \left|\frac{m_k \vec{V}_R^k \times \vec{R}_{e-}}{2}\right| = \frac{\hbar}{2}$, где амплитудные значения $\vec{V}_R^k$ и $\vec{R}_{e-}$ относятся к разным ортогональным колебаниям этой иерархии.

В структуре электрона действует таким образом условие Бора [40] $m_k \cdot \vec{V}_R^k \cdot \vec{R}_{e-} = \hbar$, которое является условием автоколебательного (без потерь кинетической энергии за период колебаний) движения в вакууме микрообъектов в основном, невозбужденном состоянии. Поскольку все частицы вакуума, все элементарные частицы, ядра, атомы состоят из электронов и позитронов, жестко регламентированное движение кванта массы в последних навязывает всем микрообъектам условие стабильности существования в сверхплотной среде вакуума $m_k \cdot \vec{V}_{\max} \cdot \vec{R}_{\max} = n \cdot \hbar$, где $n = 1, 2, 3, \ldots$ [40]. В центре O_{e-} электрона не может находиться никакой центр массы, т. е. там нет гравимагнитного поля $\vec{B}^m$ (аналога поля $\vec{B}^q$ (10)) его кванта массы, как нет и спина $\vec{S}_{e-}$.

По малой окружности спирали (18) квант массы вращается со скоростью $V_r^k = \frac{n_k \cdot r_{e-}}{R_{e-}} \cdot V_R^k$, где n_k — число витков спирали. Отсюда:

$$m_k \cdot V_r^k \cdot r_{e-} = n_k \cdot \left(\frac{r_{e-}}{R_{e-}}\right)^2 m_k \cdot V_R^k \cdot R_{e-} = n_k \cdot \left(\frac{r_{e-}}{R_{e-}}\right)^2 \frac{\hbar}{2}.$$

Следовательно, $n_k \cdot (r_{e-}/R_{e-})^2 = 1$ и при $n_k = 4$ $(r_{e-}/R_{e-}) = 2$ (рис. 4). За период вращения кванта массы по большой окружности $T_R = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_{e-}}{V_R^k} \cong 0.53 \cdot 10^{-29}$ с (где из условия Бора $V_R^k = \frac{\hbar}{m_k R_{e-}} \cong 1.8 \cdot 10^{13}$ м/с $= 6 \cdot 10^4 \cdot c$) результирующее гравимагнитное взаимодействие (13) его с другими квантами массы, обусловленное вращением по малой окружности, будет равно нулю. Поэтому экспериментально фиксируется лишь величина $\dot{\Phi}_R^{\Sigma} = \left|\vec{S}_R^k\right| = \frac{\hbar}{2}$, хотя $\dot{\Phi}_{e-} = \dot{\Phi}_R^{\Sigma} \oplus \dot{\Phi}_r^{\Sigma} = \hbar$. Суммарная кинетическая энергия кванта массы в электроне при $n_k = 4$ равна

$$E_{e-}^k = E_R^k \oplus E_r^k = \frac{m_k}{2} \cdot (V_R^2 \oplus 4V_R^2) \cong 1.8 \cdot 10^{10} \cdot m_{e-} c^2,$$ а не $m_{e-} c^2$ [40, 64].

Шар кванта массы–Вселенной вращается по большой и малой ортогональным окружностям спирали (рис. 4) таким образом, что орбитальные скорости ближайшей $V_{бл}$ и наиболее далекой $V_{дал}$ точек шара от центров окружностей равны скоростям вращений центра шара. Из условия $V_{бл} \oplus V_c = V_{дал} \ominus V_c$, где V_c — скорость вращения точек поверхности шара вокруг собственной оси, ортогональной плоскости окружности, следует, что частоты этих двух собственных ортогональных друг другу вращений шара равны $\nu_R^k \cong 1.90 \cdot 10^{29}$ с$^{-1}$ и $\nu_r^k \cong 4 \cdot \nu_R^k$ (для $n_k = 4$). Шар нашей Вселенной имеет в $\sim 10^{45}$ раз больший радиус ($R_B \cong 10^{26}$ м), чем его квант массы $r_k \cong 10^{-19}$ м (рис. 2). Масштаб времени (расстояния до полуоси $+t$, рис. 1) для Вселенной во столько же раз больше. Следовательно, частоты собственного осевого вращения шара Вселенной: $\nu_R^B = \nu_R^k \cdot 10^{-45} \cong 1.90 \cdot 10^{-16}$ с$^{-1}$ $\cong 6.0 \cdot 10^{-9}$ год$^{-1}$ ($T_R^B \cong 1.7 \cdot 10^8$ лет) и $\nu_r^B \cong 2.4 \cdot 10^{-8}$ год$^{-1}$ ($T_r^B \cong 4.2 \cdot 10^7$ лет) при $n_k = 4$, а при $n_k = 3$ и $\frac{R_{e^-}}{r_{e^-}} = \sqrt{3}$ $T_r^B \cong 5.6 \cdot 10^7$ лет.

В атоме H^1 электрон не вращается вокруг протона, а колеблется соосно с ним. Центры колебаний e^- и p^+ отстоят на $R_5^\varphi \cong 5 \cdot 10^{-11}$ м = 0.5Å. Они колеблются с одинаковой частотой, одновременно сближаясь в поле потенциала $-\varphi_5$ и удаляясь друг от друга в поле потенциала $+\varphi_6$. Переменные электромагнитные поля $\vec{B}_{p+}^q$ и $\vec{B}_{e^-}^q$, четырежды равные нулю за период колебания, суммируются в центрах не параллельно оси p^+—e^- движущихся зарядов. Работа отрыва e^- из точки максимального удаления от p^+ в основном состоянии равна $A_{отр}^{n=1} = 13.6$ эВ, а для $n > 1$ $A_{отр}^n = \frac{m_{e^-} \cdot q_{e^-}^4}{2\hbar^2 \cdot n^2}$ [40]. Амплитуды колебаний e^- для $n \geq 2$ лежат на правом склоне максимума $+\varphi_6$, который уменьшается с ростом R, как R^{-2} в центре склона. Но у расстояния $R_6^\varphi \cong 5$ Å зависимость от R становится линейной и при значении $n_{кр}$ $A_{отр}^{n_{кр}} = 0$, когда амплитуда колебания e^- достигает величины $R_{max}^{n_{кр}} = R_6^\varphi \ominus R_5^\varphi \cong 4.5$ Å. Согласно Бору [40], $R_{max}^n \sim n^2$, т. е. бесконечно растет с ростом n, что явно бессмысленно. Из условия Бора для протона $m_{p+} \cdot \vec{V}_{max}^{p+} \cdot \vec{R}_{max}^{p+} = \hbar$ и равенства частот колебаний e^- и p^+ $\omega = \frac{V_{max}^{p+}}{R_{max}^{p+}} = \frac{V_{max}^{e^-}}{R_{max}^{e^-}}$ следует, что $R_{max}^{p+} = \sqrt{m_{e^-}/m_{p+}} \cdot R_{max}^{e^-}$. Условие стабильности автоколебаний в среде вакуума $m \cdot \vec{V}_{max} \cdot \vec{R}_{max} = nh \geq \hbar$ ошибочно истолковывалось Гейзенбергом, как соотношение неопределенностей. В этом условии для электрона и протона амплитудные значения $\vec{V}_{max}$ и $\vec{R}_{max}$ достигаются в разные моменты времени (через четверть периода колебаний частицы). С ростом числа n работа отрыва $A_{отр}^{e^-}$ уменьшается, а максимальные кинетические энергии $E_{max}^{e^-}$ и E_{max}^{p+} растут.

При сближении e^- и e^+ до расстояния R_2^φ они ускоряются друг к другу силами потенциала $+\varphi_2$. Частицы вакуума, лежащие на оси x (рис. 6, *а*) в сфере действия потенциала $+\varphi_4$ от центров аннигилирующих e^- и e^+, испытывают действие силы (8), растягивающей короткие диполи e^-—e^+ этих частиц. Когда вся кинетическая энергия аннигилирующих e^- и e^+ перекачается в работу растяжения и энергию коротких диполей e^-—e^+, первые колеблются в основном состоянии ($n = 1$) в частице вакуума и завершается первый этап образования двух импульсов поперечного волнового возбуждения среды вакуума — фотонов (γ–квантов). Максимально растянутые диполи фотона

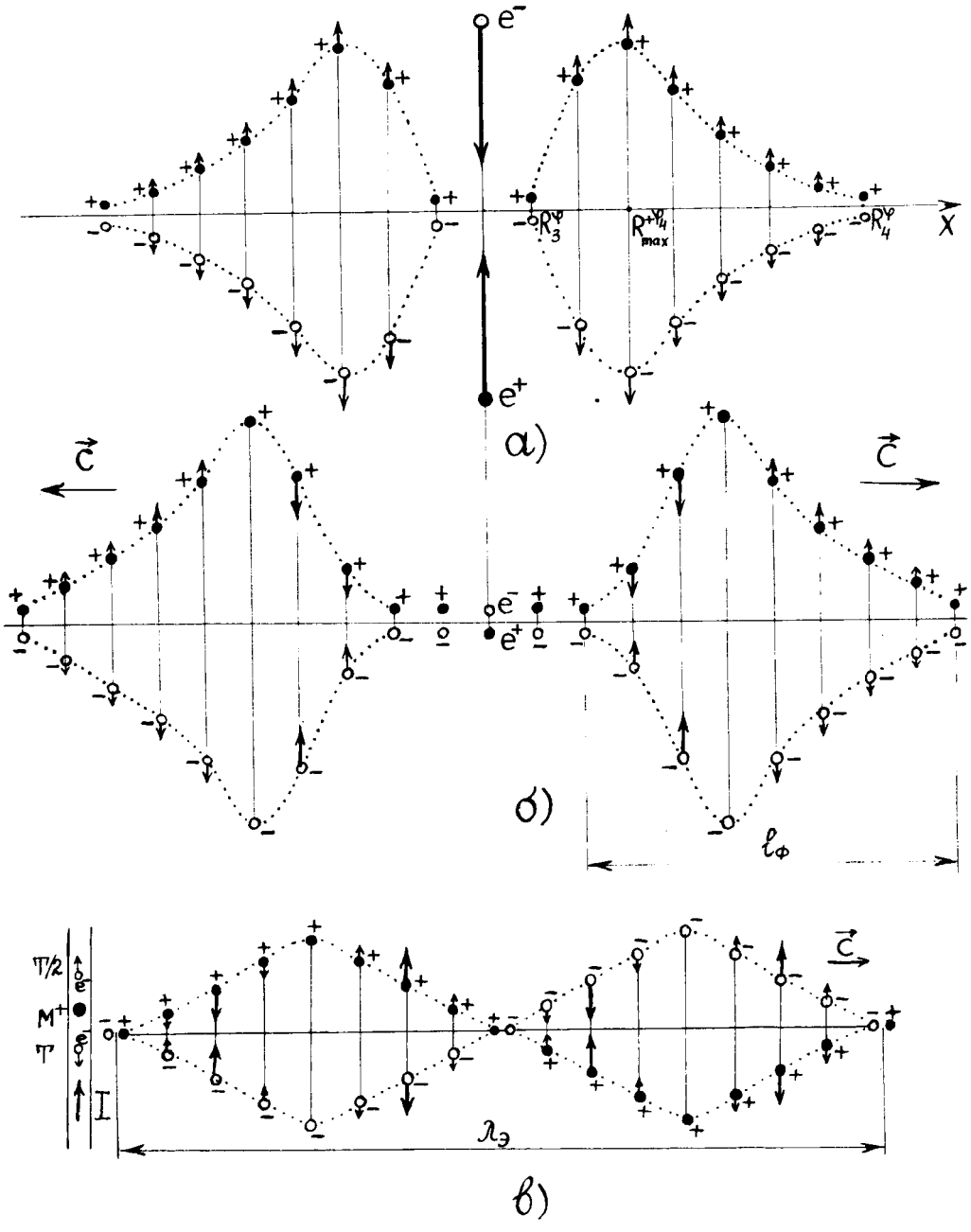


Рис. 6. Схема образования: двух фотонов при аннигиляции e^- и e^+:
а — начальный этап растяжения диполей e^-—e^+ частиц вакуума, *б* — заключительный этап сжатия–растяжения этих диполей; *в* — периода $\lambda_э$ электромагнитной волны — цепочки из двух полярно-симметрично поляризованных фотонов у проводника с переменным током I.

на расстоянии $R_{\max}^{+\varphi_2}$ от центра аннигиляции начинают под действием сил потенциала $+\varphi_2$ сжиматься, перекачивая по эстафете избыток кинетической энергии в работу растяжения менее растянутых соседних диполей фотона. Достигнув максимальной амплитуды растяжения, последние также начинаются сжиматься, перекачивая энергию следующим соседним растянутым диполям e^-—e^+ и т. д. Когда вся избыточная энергия первого максимально растянутого диполя перекачается в работу растяжения последующих, лежащих на оси фотона диполей, заканчивается второй этап образования двух фотонов (рис. 6, *б*), удаляющихся друг от друга со скоростью $2c$.

При переходе возбужденных e^- и p^+ в атоме H^1 с $n \geq 2$ в основное состояние, сопровождаемом уменьшением амплитуд их колебаний в сфере действия потенциала $+\varphi_6$, возбуждается лишь один в ~ 200 раз более длинный фотон. Эстафетная перекачка кинетической энергии в работу происходит в упругой среде вакуума со скоростью $c = \sqrt{\mu_в / \rho_в} \cong 3 \cdot 10^8$ м/с. Длина фотона $l_ф$ и амплитуда максимального растяжения его центрального диполя e^-—e^+ $R_{\max}^{ф}$ уменьшаются с ростом гамильтониана фотона $H_ф = E_ф \oplus A_{раст}$. Кинетические энергии максимально растянутого и краевых диполей фотона равны нулю и максимальны в центрах между ними (рис. 6, *б*). Сильнее всего взаимодействуют, согласно (8), заряды e^- и e^+ максимально растянутого диполя фотона, что условно соответствует максимуму собственного электрического поля $\vec{\mathcal{E}}_ф^q$ фотона. Две раздвинутые друг от друга цепочки "+" и "–" зарядов образуют слабое внешнее электрическое поле $\vec{\mathcal{E}}_ф^q$ фотона в центрах зарядов q_2, поскольку поля $\vec{\mathcal{E}}^q$ "+" и "–" цепочек антипараллельны. Поля $\vec{B}^q$ антипараллельно соосно колеблющихся зарядов e^- и e^+ фотона параллельны, суммируются в центрах движущихся зарядов q_2. Эти поля двух половин фотона — сжимающейся задней и растягивающейся передней — антипараллельны, т. е. результирующее поле фотона $\vec{B}_ф^q$ слабо.

Гамильтониан максимально растянутой пары e^-—e^+ фотона, согласно условию Бора, равен

$$H_{e^- e^+} = 2 \cdot E_{\max}^{e^-} = m \cdot V_{\max}^2 = m \cdot V_{\max} \cdot R_{\max} \cdot \nu_{p-c}^{e^- e^+} = n \cdot \hbar \cdot \nu_{p-c}^{e^- e^+},$$

где частота растяжения–сжатия этой пары $\nu_{p-c}^{e^- e^+} = \dfrac{c}{l_ф}$. Ясно, что эта частота намного меньше некой эффективной частоты фотона $\nu_ф$ в формуле Планка $H_ф = \hbar \cdot \nu_ф$, физического смысла не имеющей. С ростом $H_ф$, величины максимума $+\varphi_n$, формирующей фотон, уменьшается $l_ф$ и растет $\nu_{p-c}^{e^- e^+}$.

Если по проводнику течет переменный ток с частотй ν_I, то вынужденное изменение амплитуды продольного колебания в течение полупериода каждого электрона проводимости (см. раздел 11) вызовет в сверхплотной среде вакуума, пронизывающей проводник, образование фотона. В следующий полупериод колебания тока ориентация растянутых диполей e^-—e^+ станет полярно симметричной (рис. 6, *в*), потом вновь исходной и т. д. Непрерывные цепочки из полярно симметричных пар фотонов, распространяющиеся по всем направлениям, ортогональным оси проводника, образуют электромагнитную волну, у цепочек фотонов которой нет собственного электромагнитного поля. Длина этой волны $\lambda_э = c / \nu_I = 2 \cdot l_ф$. С ростом частоты ν_I величина $\lambda_э$ уменьшается в соответствии с существующими представлениями. Наличие у электромагнитной волны синфазно изменяющихся по синусоидальному закону собственных

Частица, движущаяся со скоростью $\vec{V}$ в среде вакуума, под влиянием колебаний частиц этой среды, колеблется а автоколебательном режиме в плоскости, ортогональной вектору $\vec{V}$. Из условия $m_ч \cdot \frac{V_{max}^2}{2} = \frac{3}{2} k \cdot T_p$, где $T_р = 2.7$ К, максимальная скорость этого колебания частицы $V_{max} = \sqrt{3 \cdot k\, T_p / m_ч}$. Из условия квантования $m_ч \cdot V_{max} \cdot R_{max} = \hbar$ определяем амплитуду колебания частицы $R_{max} = \hbar / \sqrt{3k \cdot T_p \cdot m_ч}$. Длина периода траектории частицы $\lambda_ч = V \cdot T = \frac{V \cdot 2\pi \cdot R_{max}}{V_{max}} = h \cdot \frac{V}{3 \cdot k \cdot T_p}$, тогда как из соотношения де Бройля $\lambda_ч = \frac{h}{m_ч \cdot V}$ [40]. Чем больше скорость V частицы, тем менее выражен на типичных межатомных расстояниях синусоидальный (волновой) характер траектории ее движения. С учетом двух степеней свободы в плоскости, ортогональной вектору $\vec{V}$, траектория движения частицы представляет в общем случае не синусоиду, а спираль (иерархия двух ортогональных колебаний (вращение) в этой плоскости). Колебание ортогонально движению и частицы, и e^-, e^+ фотона обусловливает аналогичность результатов дифракции частиц и фотонов на узких щелях [40].

Туманное понятие волновой функции Ψ ничему реальному не соответствует. Хорошее соответствие результатов расчетов по волновому уравнению Шредингера — следствие правильного учета волнового, вернее колебательного характера движения микрообъектов. Квантовая механика должна учитывать не только "статические" законы (7), (8), но и динамические законы (12), (13) взаимодействия импульсов масс и зарядов. Экспериментальные данные и закономерности ее очень ценны, но их интерпретации просто беспомощны, абсурдны. Суть всей квантовой механики заключается в том, что автоколебания частиц сверхплотной среды вакуума навязывают всем объектам в этой среде лишь жестко ограниченный набор возможных параметров автоколебаний, обеспечивающий возможность существования объектов в вакууме.

8. Структуры протона и нейтрона. Релятивистский рост массы

Известно [40], что γ–квант с минимальным гамильтонианом H_γ = 1876 МэВ образует в поле ядра атома пару p^+, p^-. Мы полагаем, что перекачав 1.022 МэВ в работу освобождения пары e^-_{p-} и e^+_{p+} из ближайшей к ядру частицы вакуума, совершенной против сил потенциала $+\varphi_2$, оставшаяся часть гамильтониана γ–кванта распределяется поровну на образование из среды вакуума двух сферически симметричных систем из 918 растянутых диполей e^-—e^+, каждая, притянутых ядрами протона e^+_{p+} и антипротона e^-_{p-} (рис. 8). Сближение двух электронов или двух позитронов в структуре протона до расстояния $R^q_{12} \lesssim R^\varphi_1$ вызывает притяжение потенциалом $-\varphi_1$ центров их зарядов, но при этом уже действуют силы отталкивания двух квантов массы, периодично ($\frac{T^k_{Re-}}{2} \cong 2.7 \cdot 10^{-30}$ с) сближающихся до расстояния $R^m_{12} \lesssim R^q_{12} \ominus 2 \cdot r_{e-}$ (рис. 4). Поскольку величина потенциала $-\varphi_1$ растет очень быстро с уменьшением расстояния между центрами, сила отталкивания масс при некотором R^q_{12} будет больше, чем притяжения зарядов. В протонном сферическом "мешке" максимума $+\varphi_2$ ядра e^+_{p+} стабильно колеблются 918 электронов и 918 позитронов — партонов динамической структуры протона. Партоны, расположенные на сфере радиуса $R^\varphi_2/2 \cong 7.5 \cdot 10^{-16}$ м

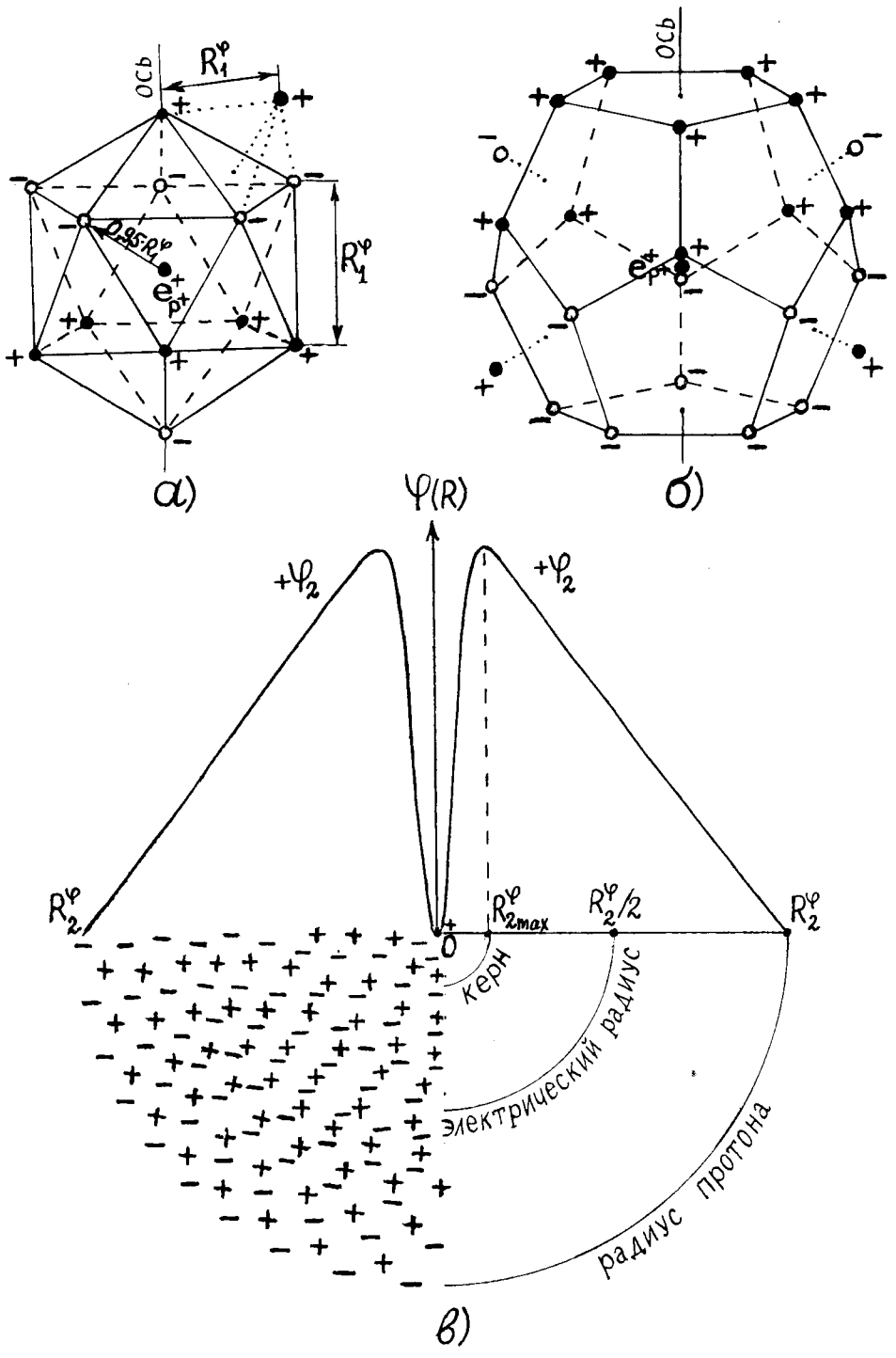


Рис. 8. Схематическое представление структуры протона: расположение центров колебания электронов (–) и позитронов (+) на первой (икосаэдр) (*а*) и второй (додекаэдр) координационных сферах (*б*) относительно ядра ; заполнение электрон–позитронной "плазмой" протонной сферы с радиусом R_2^φ (*в*).

не взаимодействуют "статически" с противоположными партонами (электрический радиус p^+); на сфере радиуса $R_{max}^{+\varphi_2}$ — максимально взаимодействуют с ядром e_{p+}^+ (керн протона), а на сфере радиуса R_2^{φ} — не взаимодействуют с ядром, но притягиваются противоположными партонами того же знака заряда (радиус p^+) [74] (рис. 8, *в*). Сферическая симметрия распределения относительно ядра e_{p+}^+, взаимодействующих друг с другом и со средой вакуума партонов (колеблются в режимах автоколебаний); зарядовая нейтральность партонной "шубы" на ядре e_{p+}^+; сбалансированность квантованных колебаний всех партонов лишь при полном заполнении ими сферы максимума $+\varphi_2$ относительно e_{p+}^+ обеспечивают исключительную стабильность структуры протона. Масса протона $m_{p+} = m_{e_{p+}^+} \oplus 1836 \cdot m_{e-} = 1837 \cdot m_{e-}$, а не $1836.153 \cdot m_{e-}$ [64]. Аналогично, масса нейтрона $m_{no} = m_{p+} \oplus m_{e-} = 1838 \cdot m_{e-}$, а не $1838.684 \cdot m_{e-}$ [64]. Массы всех частиц и атомов, кроме m_{e-}, определены неточно. При оценке этих масс физики исходили из ошибочных постулатов:

- эквивалентности массы и энергии (внутренней кинетической энергии электрона, равной не $m_{e-} \cdot c^2$, а $E_{e-}^k \cong 1.8 \cdot 10^{10} \cdot m_{e-} \cdot c^2$ (см. раздел 7);
- растворения массы в энергии связи (в действительности работе отрыва) частиц (несуществующий дефект массы);
- неверной оценке энергетики реакций частиц.

Неполное заполнение растянутыми диполями e^-—e^+ протонного "мешка" ядра e_{p+}^+ или, наоборот, наращивание на протоне (антипротоне) сферических слоев этих растянутых диполей дает нестабильные заряженные частицы — легкие и тяжелые, соответственно. Никаких кварков и глюонов в природе не существует.

Захват протоном электрона на расстоянии между центрами их соосных колебаний $R_3^{\varphi} \cong 6 \cdot 10^{-14}$ м (образование нейтрона n^0) вызывает деформацию сферически симметричного расположения партонов при максимальном сближении e^- и p^+ в поле действия потенциала $-\varphi_3$ (рис. 2). При каждом таком сближении e^- получает прирост гамильтониана и амплитуды максимального удаления от p^+ в поле действия потенциала $+\varphi_4$. Когда (через ~ 15 минут после образования нейтрона [38]) эта амплитуда достигает $R_{max} = R_4^{\varphi} \ominus R_3^{\varphi} \cong 1.9 \cdot 10^{-12}$ м, e^- ускоряется от протона потенциалом $-\varphi_5$, т. е. происходит β–распад нейтрона, сопровождаемый перекачкой кинетической энергии электрона в гамильтониан нейтрино. Переменные электромагнитные поля антипараллельно колеблющихся p^+ и e^- нейтрона параллельны, суммируются, так что никакой аномалии отсутствие у него заряда и наличие магнитного момента (правильнее — поля $\vec{B}^q$) [38] не представляет. При захвате заряженными нестабильными мезонами, барионами электрона или позитрона на расстоянии $\sim R_3^{\varphi}$ от их центров образуются нейтральные нестабильные мезоны и барионы.

Поскольку электро– и гравимагнитные взаимодействия всех электронов и позитронов в протоне, кроме центрального e_{p+}^+, взаимно скомпенсированы в его центре, протон имеет только одно нескомпенсированное гравимагнитное поле $\vec{B}^m$ ядра e_{p+}^+. В структуре нейтрона p^+ и e^- имеют величины $\Phi = \hbar/2$. Никакого спина $\hbar/2$ у нейтрона нет, а расщепление пучка медленных нейтронов в неоднородном магнитном поле на два пучка [64] объясняется тем, что собственные поля $\vec{B}^m$ протона и электро-

на направлены у одних нейтронов антипараллельно (основное состояние), а у других — параллельно (возбужденное состояние).

Атом H^1 отличается от нейтрона тем, что e^- колеблется в атоме относительно центра, расположенного от центра соосного колебания протона в 830 раз дальше, чем в нейтроне. Поэтому деформация e^-—e^+ "шубы" протона при сближении его с электроном в атоме H^1 отсутствует и он, в отличие от нейтрона, стабилен. Гамильтониан нейтрино $H_н \geq 1.022$ МэВ, сталкивающегося в лоб с протоном, перекачивается в работу растяжения ближайшего к протону диполя частицы вакуума до расстояния $R \geq R_2^{\varphi}$. Освободившийся из ловушки R_1^{φ} e^- захватывается протоном, образуя n^0, а e^+ остается свободным.

Когда скорость движения частицы V относительно среды вакуума приближается к скорости распространения в этой среде поперечных волн с (рис. 6), экспериментально определяемая масса частицы увеличивается на величину [40]

$$\Delta m = m \ominus m_0 = m_0 \left[\left(1 \ominus \frac{V^2}{c^2} \right)^{-1/2} \ominus 1 \right],$$

где m_0 — масса не движущейся относительно среды вакуума частицы. Величина Δm есть масса налипших на частице растянутых диполей частиц вакуума. Обладая большой энергией, релятивистская частица освобождает из ловушек R_1^{φ} электроны и позитроны частиц вакуума около траектории движения, одеваясь в нейтральную "шубу" из растянутых диполей e^-—e^+. Поэтому $\Delta m = 2 \cdot m_{e^-} \cdot n_{\partial}$, где n_{∂} — число таких диполей e^-—e^+ в вакуумной "шубе" частицы. Частица в этой "шубе" превращается в другую частицу с большей массой, тем же зарядом и другим временем жизни. Нестабильная частица, ускоренная до релятивистской скорости, может стать относительно более стабильной, что проявится в большей, чем расчетная, длине ее пробега. Никакого замедления течения времени или изменения длин объектов не существует. Все релятивистские эффекты сводятся к росту масс вакуумных "шуб" частиц и возбуждению ими волновых импульсов фотонов (γ–квантов) в среде вакуума, вследствие нестабильности этих "шуб".

9. Принципы формирования структур ядер и атомов

Строительными элементами ядер вещества являются стабильные протоны и электроны, а антивещества — антипротоны и позитроны. Метастабильные нейтроны, попав в ядро, быстро распадаются на p^+ и e^-. В существующей протон–нейтронной концепции структуры ядра приводятся различные доводы против присутствия в нем электронов [38, 39, 71]. Все они — следствия ошибочных интерпретаций экспериментальных данных.

У электрона нет псевдовектора внутреннего момента зарядового импульса $\vec{S}_q = q_{e^-} \cdot \vec{V}_R \times \frac{\vec{R}_{e^-}}{2} = \frac{q_{e^-}}{m_{e^-}} \cdot \vec{S}_{e^-}$. Поэтому магнетон Бора $\vec{\mu}_{e^-} = \frac{\vec{S}_q}{c}$ физического смысла не имеет. Но вращение кванта массы в электроне (рис. 4) обусловливает его гравимагнитное (13) взаимодействие с квантами массы других частиц. Нескомпенсированное гравимагнитное поле $\vec{B}^m$ вращающегося со скоростью $\sim 6 \cdot 10^4 \cdot c$ кванта массы в ядре протона e^+_{p+} обусловливает его силовую реакцию (ускорение) на внешнее гравимагнит-

ное поле магнита, которая в 1837 раз слабее, чем у свободного позитрона, поскольку e^+_{p+} нагружен в протоне массой 1836 партонов. Суммарные электро– и гравимагнитные поля партонов равны нулю в центре протона, но не вполне скомпенсированы вне протона. Поэтому реакция протона на внешнее магнитное поле сильнее, чем только его ядра: $\mu_{p+} = \frac{2.79 \cdot \mu_{e^+_{p+}}}{1837}$ [64]. Как известно [39, 71], магнитные моменты ядер имеют тот же порядок величины, что и μ_{p+}, т. е. вращение масс и зарядов ядер, взаимодействующее с полем магнита, отсутствует. Чтобы лучше понять принципы формирования ядерных структур, рассмотрим структуры простейших ядер.

При столкновении протона и нейтрона образуется самое простое, после протона, ядро — дейтрон. Протоны ускоряются друг к другу потенциалом $-\varphi_3$ "сильных" взаимодействий и отталкивают этим потенциалом электрон нейтрона. При сближении центров протонов до расстояния $R_{p+_p+} \cong 2 \cdot R_2^{\varphi} \oplus R_{\max}^{+\varphi_2}$ силы притяжения потенциалом $-\varphi_3$ зарядов протонов и отталкивания более сильным потенциалом $+\varphi_2$ партонов одного знака заряда внешних оболочек протонов уравновешиваются и начинается торможение протонов. В момент их остановки электрон, ускоренный от них потенциалом $-\varphi_3$, также останавливается, заторможенный потенциалом $+\varphi_4$, притягивающим его к протонам. Протоны начинают ускоряться друг от друга, а e^- — сближаться с одним из протонов. Так устанавливаются соосные колебания одной частоты трех частиц в основном $1s$–состоянии ($n = 1$, $l = 0$) в линейной системе дейтрона p^+—p^+—e^-, где протоны и электрон колеблются в среде вакуума, согласно условию Бора:

$$m_{p+} \cdot \vec{V}^{p+}_{\max} \cdot \vec{R}^{p+}_{\max} = m_{e-} \cdot \vec{V}^{e-}_{\max} \cdot \vec{R}^{e-}_{\max} = \hbar$$

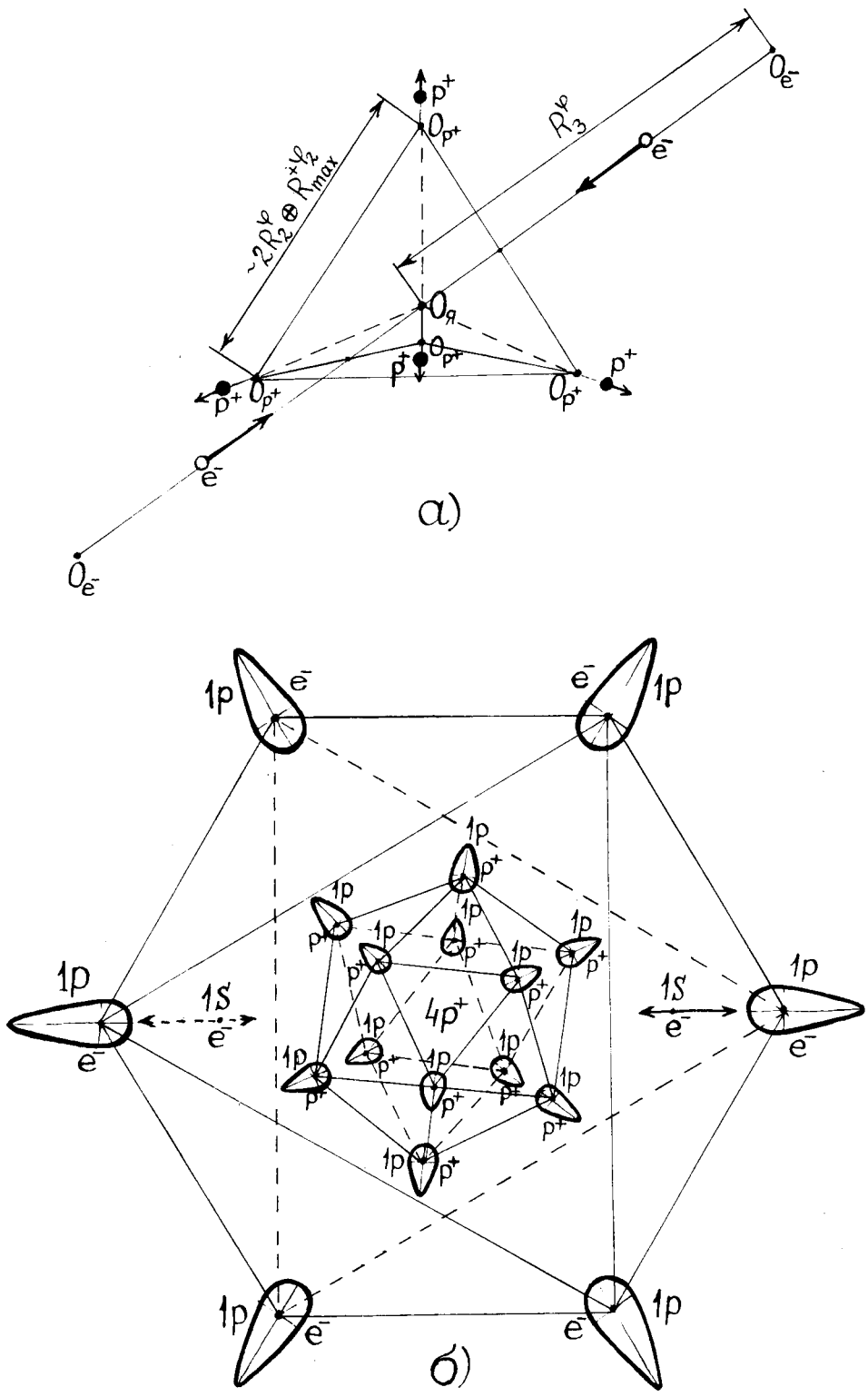
В гравимагнитном поле магнита дейтрон может иметь $k = 3$ различные комбинации взаимных ориентаций полей $\vec{B}^m$ протонов и электрона:

$$+ \longrightarrow \longleftarrow + - \longrightarrow, + \longrightarrow + \longrightarrow \longleftarrow - \text{ и } + \longrightarrow + \longrightarrow - \longrightarrow.$$

Поэтому пучок дейтронов расщепляется на три в этом поле, что вовсе не означает, что у дейтрона есть спин $J = (k \ominus 1)/2 = 1$ [39]. Приписывание ядрам постоянных спинов является одним из основных заблуждений протонно–нейтронной концепции структуры ядра.

При слиянии двух дейтронов образуется ядро $_2He^4$ (рис. 9, *а*), работа отрыва протона из которого почти на порядок величины больше, чем из дейтрона [40, 71]. Центры колебаний протонов располагаются в вершинах правильного тетраэдра, где каждый p^+ симметрично взаимодействует с тремя остальными. Протоны синхронно сближаются с центром ядра (тетраэдра) и удаляются от него. В момент максимального удаления (когда реализуется работа отрыва протона из ядра) каждый p^+ притягивается потенциалом $-\varphi_3$ не одним, как в дейтроне, а сразу тремя протонами. При этом в дейтроне электрон отталкивает этим потенциалом далекий от него p^+ от центра ядра, а в $_2He^4$ это отталкивание двух электронов взаимно компенсируется. Векторы $\vec{B}^m$ четырех протонов взаимно скомпенсированы в центре ядра $_2He^4$, как и двух электронов.

В чисто формальной квантовой механике принцип Паули — набор квантовых чисел каждой частицы в ядре, атоме строго индивидуален — трактуется столь же формально. У четырех протонов ядра $_2He^4$ (рис. 9, *а*) все квантованные параметры колебаний совершенно идентичны, т. е. принцип Паули к ним не применим. Они идентичны относительно центра ядра и для двух электронов, которые только с формаль-


p+
Op+
R3φ
Oe-
e-
~2R2φ ⊗ Rmax φ1+φ2
Oя
Op+
p+
p+
Op+
p+
Op+
e-
Oe-
a)
1p
e-
e-
1p
1p
1p

ной точки зрения имеют разные числа m_s: +1/2 и −1/2. Истинный энергетический смысл принципа квантования колебаний частиц ядра, атома заключается в заполнении ими максимально допустимого геометрически числа симметричных относительно центра ядра, атома состояний (ловушек) с одинаковой минимальной энергией колебаний и максимальной работой отрыва, прежде, чем начать заполнение состояний с большей энергией, также квантуемой условием Бора. Не парная антипараллельность спинов, а взаимная компенсация их грави– и электромагнитных взаимодействий, реализуемая при тетрадрическом, октаэдрическом, кубическом и т. д. расположении частиц в одинаковом состоянии,— результат симметричного расположения их в сферическом слое.

Протоны и электроны ядер находятся в существенно разных геометро–энергетических состояниях. При удалении друг от друга и центра ядра протоны притягиваются друг к другу потенциалом $-\varphi_3$, а электроны, наоборот, отталкиваются друг от друга потенциалом $+\varphi_4$, но притягиваются им к протонному ядру. Протоны сильнее взаимодействуют друг с другом в ядерном "мешке" потенциала $-\varphi_3$, чем с ядерными электронами, которые сильнее взаимодействуют с протонным ядром (заряд которого вдвое больше, чем электронов, в легких ядрах и на ~40% больше в тяжелых), чем друг с другом. Сильное взаимное отталкивание электронов не позволяет реализоваться исключительно симметричному ядерному атому $4p^+–4e^-$, где вершины тетраэдра $4e^-$ проектируются на центры граней тетраэдра $4p^+$. Из условия равенства работ сил торможения прямолинейно колеблющихся 1*s*–протонов и электронов при сближении их с центром ядра и удалении от него (равенства $\int_{R_3^{\varphi}}^{R^{сбл}} -\varphi_3 \cdot dR = \int_{R_3^{\varphi}}^{R^{уд}} +\varphi_4 \cdot dR$ для электрона) следует, что амплитуда $R_{max}^{сбл} < R_{max}^{уд}$ (рис. 10). В ядре $_2He^4$ геометро–симметрийные возможности расположения протонов и электронов в основном 1*s*–состоянии исчерпаны. Частицы следующего 1*p* сферического слоя с бóльшим радиусом участвуют в иерархиях колебаний: соосного с центром ядра (n = 1) и ортогонального ему, сдвинутого по фазе на угол $\pi/2$ ($l = 1$), обусловленного невозможностью центросимметрично взаимодействовать со всеми 1*s*–протонами. Вращение электронов по булавоподобным *p*–, *d*–, *f*–,... орбитам в ядрах и атомах вызывает их орбитальное электромагнитное взаимодействие. В суммарных полях $\vec{B}^q$ ядер, атомов реализуются незатухающие квантованные колебания этих орбит вокруг *n*–осей (рис. 10, см. раздел 11), в результате которых траектории движения данных электронов покрывают поверхности трехмерных "булав". Квантово–химические размытые "облака" *p*–орбиталей напоминают по форме траектории движения *p*–, *d*–, *f*–,.. протонов и электронов, хотя тупые концы "булав" у нас обращены к центру ядра, а "облаков" — от центра.

В ядре $_6C^{12}$ центры иерархий колебаний 1*p*–протонов располагаются в вершинах куба, а 1*p*–электронов — в вершинах тетраэдра, т. е. платоновых тел, что придает большую устойчивость этому ядру. В ядре $_8O^{16}$ (рис. 9, *б*, табл. 1) двенадцать протонов (икосаэдр) и шесть электронов (октаэдр) полностью заполняют сферический 1*p*–слой. Расстояние между ближайшими протонами (электронами) в слое при этом минимально возможное. Заполнение следующего 1*d*–слоя ($n = 1$, $l = 2$) с бóльшим радиусом и, соответственно, более толстыми "булавами" орбит двенадцати протонов и шести электронов завершается в ядре $_{14}Si^{28}$ (табл. 1). Четвертый 1*f*–слой полностью заполнен в ядре $_{20}Ca^{40}$. Эти сферические слои (четыре для протонов и четыре для электронов) можно рассматривать как $n = 1$–оболочку. Увеличение радиуса следую-

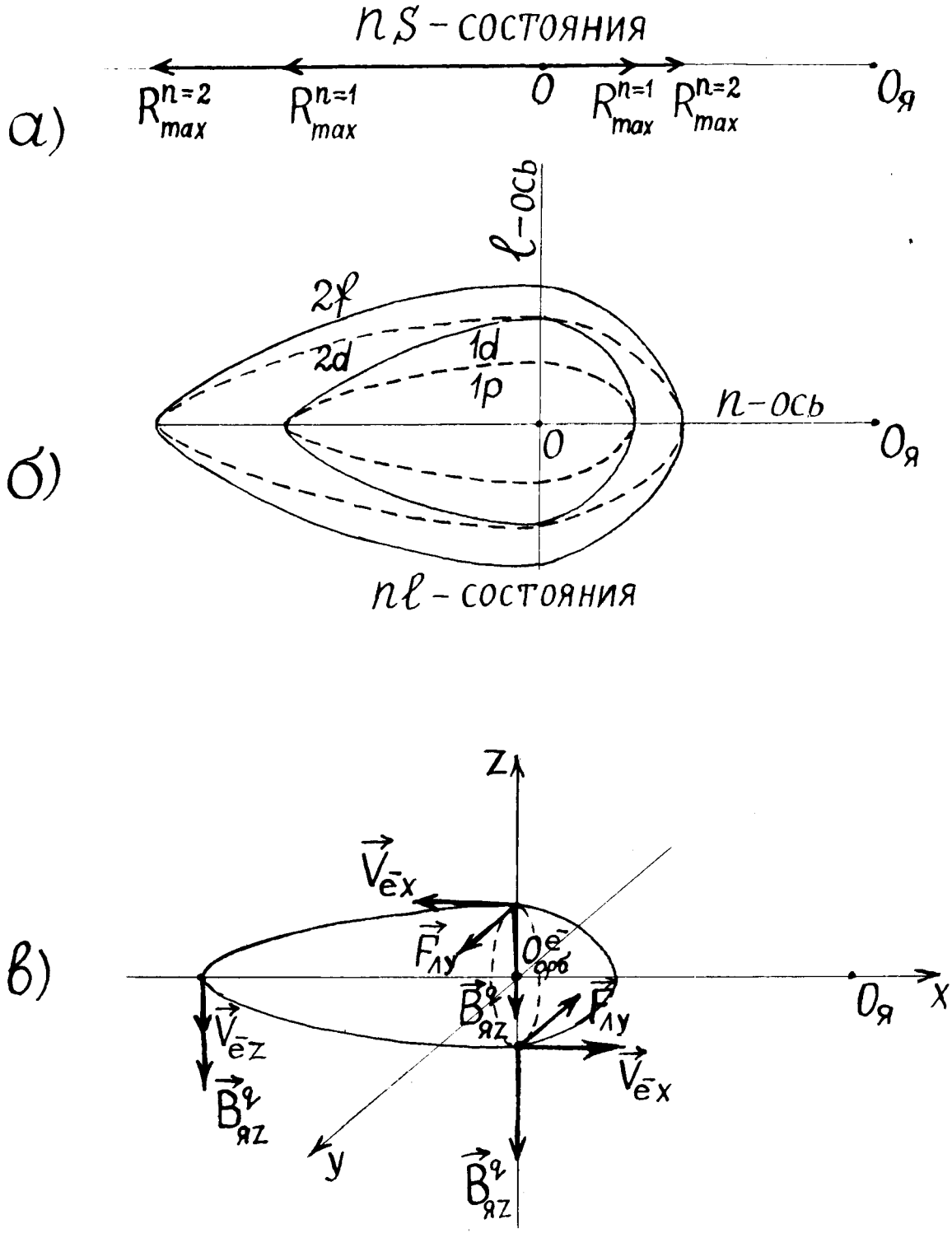


Рис. 10. Траектории колебаний и иерархий колебаний протонов и электронов относительно центра ядра атома $O_я$ в: *ns*–состояниях ($l = 0$, $n = 1, 2, 3,...$) — *а*; *nl*–состояниях ($l = 1(p–), 2(d–), 3(f–), ...$) — *б*. Орбиты *nl*–протонов и электронов вращаются относительно *n*–осей под действием сил Лоренца $\vec{F}^{q}_{л}$ в электромагнитном силовом поле $\vec{B}^{q}$ ядра или атома — *в*.

Таблица 1

Ядра атомов с полностью заполненными сферическими слоями протонов и электронов.

Обозначения: N_{e-}^{Σ} и N_{p+}^{Σ} — числа электронов и протонов в ядре, $N_{e-}^{сл}$ и $N_{p+}^{сл}$ — числа электронов и протонов в наружных слоях

Ядро	$_2He^4$	$_8O^{16}$	$_{14}Si^{28}$	$_{20}Ca^{40}$	$_{30}Fe^{56}$	$_{40}Ge^{72}$	$_{50}Sr^{88}$	$_{66}Cd^{114}$	$_{82}Ce^{140}$	$_{98}Er^{166}$	$_{126}Pb^{208}$
N_{e-}^{Σ}	2	8	14	20	30	40	50	66	82	98	126
N_{p+}^{Σ}	4	16	28	40	56	72	88	114	140	166	208
$N_{e-}^{сл}$	2	6	6	6	10	10	10	16	16	16	28
$N_{p+}^{сл}$	4	12	12	12	16	16	16	26	26	26	42
квантовое число n слоя	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
квантовое число l слоя	0	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
состояние e^- и p^+ слоя	1*s*	1*p*	1*d*	1*f*	2*p*	2*d*	2*f*	3*p*	3*d*	3*f*	4*p*

щего 2*p*–слоя с более тонкими "булавами" орбит частиц требует для полного заполнения его шестнадцати протонов и десяти электронов в ядре $_{30}Fe^{56}$. После заполнения трех слоев второй $n = 2$–оболочки заполняются три слоя третьей $n = 3$–оболочки (табл. 1). В четвертой $n = 4$–оболочке завершается только первый 4*p*–слой на последнем стабильном ядре $_{126}Pb^{208}$. Ядра с заполненными слоями протонов и электронов относятся к наиболее распространенным на Земле и во Вселенной [65, 71]. Если руководствоваться формальной магией чисел протонов N_{p+} и электронов N_{e-} в ядре ($Z = N_{p+} \ominus N_{e-}$), то магическими для протонов являются 4, 16, 28, 40, 50, 72, 88, 114, 140, 166, 208, а для электронов 2, 8, 14, 20, 30, 40, 50, 66, 82, 98, 126. Согласно периодической системе заполнения в ядрах сферических слоев протонов и электронов (табл. 1), одиннадцать протонных и одиннадцать электронных состояний в ядре $_{126}Pb^{208}$ должны давать 22 уровня работ отрыва частиц из ядра. Именно столько уровней дается для этого ядра в литературе [39, 40, 64, 71]. Грубой ошибкой оболочечной модели ядра является утверждение о расщеплении каждого *p*–, *d*–, *f*–уровня на два вследствие двух противоположных ориентаций спинов нуклонов [39, 71]. Во–первых, расщепление пропорционально величине $2l \oplus 1$ [39], тогда как спин протона (гравимагнитное поле его ядра) постоянен и величина спинового гравимагнитного расщепления уровня работы отрыва вообще не может зависеть от орбитального числа l. Во–вторых, сверхтонкое гравимагнитное расщепление уровней неизмеримо слабее зеемановского электромагнитного орбитального расщепления уровней во внешнем магнитном поле. Помимо ядер с заполненными слоями, стабильными и широко распространенными являются те ядра, центры орбит протонов и электронов незаполненных слоев которых расположены в вершинах высокосимметричных многогранников, прежде всего платоновских.

В ядре $_{30}Fe^{56}$ 2*p*–протоны на противоположных концах диаметра ядра $d_{Fe} = R_{\max}^{-\varphi_3} \cong 1.2 \cdot 10^{-14}$ м наиболее сильно притягивают друг друга потенциалом $-\varphi_3$ "сильных" взаимодействий (работа их отрыва $A_{отр}^{p+}$ максимальна). Из кривой зависимости $A_{отр}^{p+}$ от N_{p+} (рис. 15.6 в [40]) следует, что левый склон максимума $-\varphi_3$ в ~ 5

раз уже правого. Отсюда $R_3^{\varphi} \cong 6 \cdot 10^{-14}$ м. В тяжелых ядрах, где N_{p+} велико, квантованность колебаний частиц становится менее заметной, и капельно–жидкая модель ядра, базирующаяся на коллективных, статистических свойствах большого числа частиц, хорошо объясняет ряд фактов [39, 71]. Ядерные электроны, в силу меньших, чем у протонов, массы и глубины ловушек, имеют значительно бóльшие размеры p–, d–, f–,... орбит. Выбивание $1s$ ядерного электрона из атома Na^{24} сопровождается перескоком на его место ядерного $1p$–электрона, а на место последнего перескакивает ядерный $1d$–электрон. Возбудив в вакууме два γ–кванта, атом Na^{24} становится атомом Mg^{24} [40]. В зеркальных ядрах ${}_6B^{11}$ и ${}_5C^{11}$ протонные ядра одинаковы и лишь на один $1p$–электрон отличаются электронные ядерные системы.

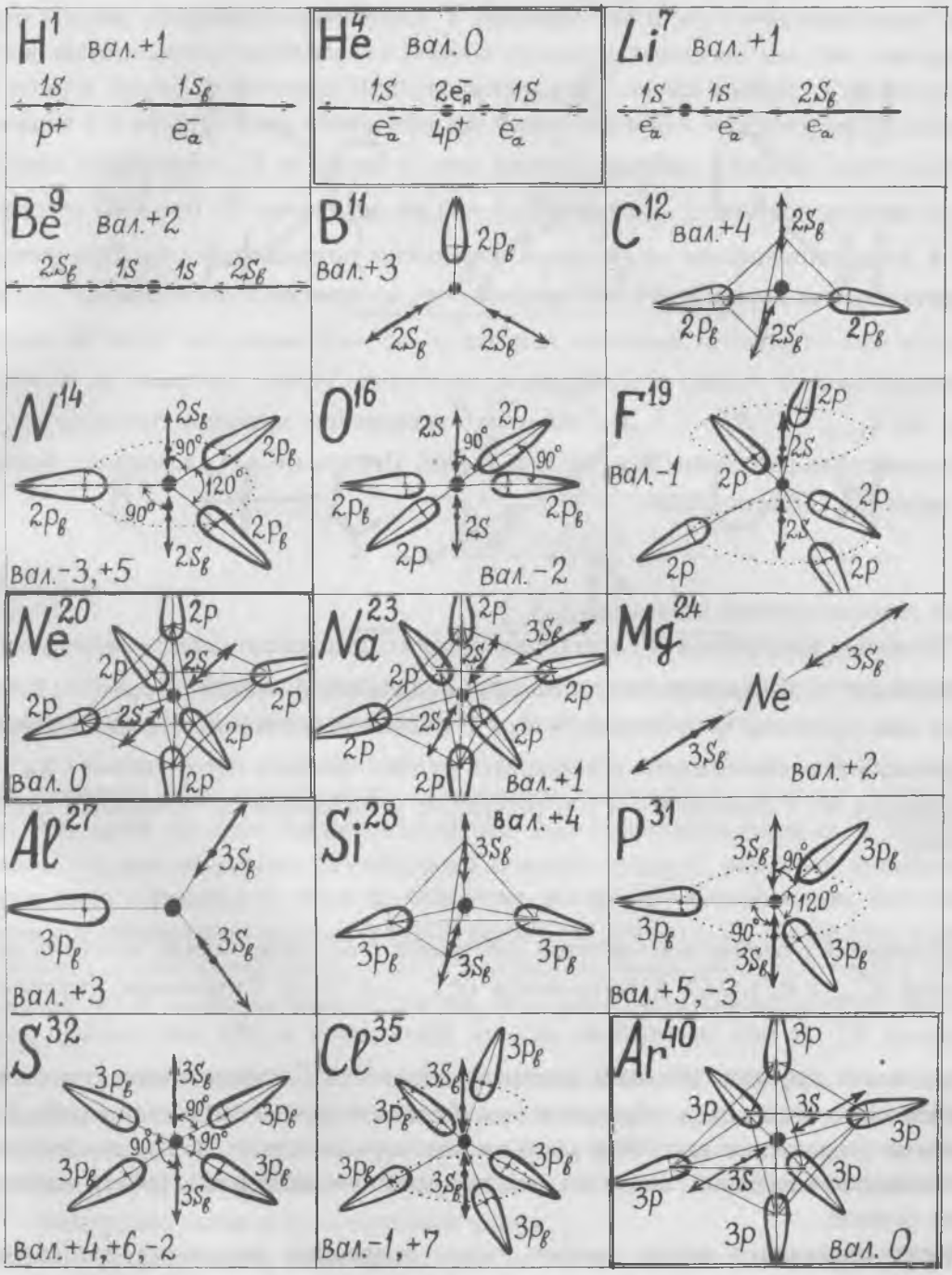
Положительный заряд ядра компенсируют атомные электроны, которые вследствие парного взаимодействия с ядром стремятся колебаться относительно последнего в ловушках R_5^{φ}, которые расположены от центра ядра в $\sim \dfrac{R_5^{\varphi}}{R_3^{\varphi}} \cong 830$ раз дальше, чем ловушки R_3^{φ} ядерных электронов (рис. 2). Поэтому симметрия расположения частиц в ядре не определяет симметрию положения на сферических слоях центров колебания атомных nl–электронов. "Булавы" nl–орбит этих электронов (рис. 10) намного больше, чем ядерных электронов. Взаимное отталкивание атомных электронов потенциалом $+\varphi_6$ стремится расположить их в ловушках $R_6^{\varphi} \cong 5$ Å для пар "e^-—e^-", а притяжение их ядром — в ловушках R_5^{φ}. Поскольку последнее сильнее, расстояние между центрами колебаний соседних электронов слоя заметно меньше R_6^{φ}. Образовать первый $1s$–слой из четырех атомных электронов в вершинах тетраэдра нельзя, т. к. в отличие от ядерных протонов этого слоя, атомные электроны взаимодействуют и друг с другом и с ядром. В атоме He^4 два атомных электрона могут находиться в одном $1s$–состоянии, а в атоме Li^7 расположение трех $1s$–электронов в вершинах правильного треугольника менее энергетически выгодно, чем линейное расположение двух $1s$– и одного $2s$– электронов (табл. 2). После заполнения $2s$–слоя в атоме Be^9 начинается заполнение сферы $2p$–слоя, завершаемое в атоме Ne^{20} и т. д. [25].

Поскольку ловушки для атомных электронов на 4—5 порядков величины мельче, чем для ядерных электронов, слабое гравимагнитное расщепление уровней для первых проявляется достаточно заметно (вектор $\vec{B}^m$ самого электрона параллелен и антипараллелен его "орбитальному" вектору $\vec{B}^m$). Электромагнитное расщепление каждого nl–уровня на $2l \oplus 1$ подуровней (эффект Зеемана) свидетельствует о переориентации nl–орбит движения атомных электронов при действии на них внешнего электромагнитного поля таким образом, что колебания их, обусловленные результирующим взаимодействием с этим полем и полем самого атома, квантуются, согласно условию Бора, в сверхплотной среде колеблющихся частиц вакуума. Проекция "орбитального" вектора $\vec{B}^q$ электрона в центре иерархии колебаний орбиты на любое направление пространства принимает $2l \oplus 1$ значений, лишь если в этом направлении действует внешнее магнитное поле $\vec{B}^q_{вн}$, а не в отсутствие его, как ошибочно полагает квантовая механика [64].

Таблица 2

Геометрия расположения *nl*–орбит атомных электронов в наружных слоях атомов первых трех периодов таблицы Менделеева.

Индексы означают: "*в*" — валентные электроны, "*вал*" — основные валентности атомов



10. Химические связи атомов. Формирование потенциалом $\varphi(R)$ тетраэдрических структур твердых, жидких и газообразных сред

Сближение атомов вызывает взаимодействие внешних, наименее сильно связанных электронов каждого атома друг с другом. Находясь между двух ядер, эти электроны могут захватываться в новые межатомные ловушки, работа отрыва из которых больше, чем из свободного атома. Расположения траекторий колебаний (*s*–состояния) и иерархий колебаний (*p*–, *d*–, *f*–состояния) валентных электронов в атомах (табл. 2) легко перестраиваются (если это приводит к увеличению суммарной работы отрыва электронов системы связанных атомов) в зависимости от числа и типа атомов, взаимодействующих с данным атомом. Все основные типы химических связей атомов обусловлены электрическим взаимодействием (8) электронов друг с другом и с ядрами.

Простейшей является одноэлектронная связь в молекуле H_2^+, образуемой при сближении центров протона p_1^+ и атома H^1 (p_2^+—e^-) до расстояния R_7^φ. Протоны ускоряются друг к другу потенциалом $-\varphi_7$ и взамно тормозятся потенциалом $+\varphi_6$. При этом p_1^+ и e^- притягиваются друг к другу потенциалом $+\varphi_6$ и тормозятся потенциалом $-\varphi_5$, в результате чего образуется линейная цепочка p_1^+—e^-—p_2^+ молекулы. Если бы протоны взаимодействовали только с электроном, расстояние между центрами их колебаний было бы $R_{p^+-p^+} = 2 \cdot R_5^\varphi = 1$ Å. Но взаимное отталкивание протонов потенциалом $+\varphi_6$ увеличивает это расстояние $R_{p^+-p^+} = 1.06$ Å [40]. Протоны и e^- колеблются с одинаковой частотой, согласно схеме:

$$+ \longrightarrow \longleftarrow - + \longrightarrow \quad \text{и} \quad \longleftarrow + - \longrightarrow \longleftarrow +.$$

Такая одноэлектронная связь слаба.

Сближение двух атомов H^1, электроны которых преодолели барьер максимума $+\varphi_6$ сопровождается ускорением последних друг к другу потенциалом $-\varphi_5$ и отталкиванием от них протонов потенциалом $+\varphi_6$. Торможение электронов потенциалом $+\varphi_4$ сопровождается торможением удаляющихся от них протонов потенциалом $+\varphi_6$, притягивающим их к системе e^-—e^-. В результате устанавливается стабильная линейная система

$$+ \longrightarrow \longleftarrow - - \longrightarrow \longleftarrow + \quad \text{и} \quad \longleftarrow + - \longrightarrow \longleftarrow - + \longrightarrow$$

колеблющихся с одинаковой частотой электронов (расстояние между центрами их колебаний $R_{e^--e^-} \cong R_4^\varphi \cong 0.02$ Å) и протонов ($R_{p^+-p^+} = 0.74$ Å). Спаривание электронов в ловушках R_4^φ, где они значительно сильнее притягивают к себе максимально удалившиеся от них протоны, чем один электрон в молекуле H_2^+, соответствует чистой ковалентной связи. Такая связь образуется при сближении одинаковых атомов (рис. 11, *а*). При этом спариваемые валентные *p*–, *d*– и *f*–электроны теряют, возбуждая фотоны, *l*–составляющие колебаний, становясь межатомными *s*–электронами, работа отрыва которых больше.

Когда сближаются атомы разных типов, спаренные электроны располагаются ближе к ядру того атома, чье сродство к электрону выше. Так возникают ионно–ковалентные Si^{2+}–O^-, O^-–H^+–связи, которые вместе с чисто ковалентными и одноэлектронными относятся к типу линейных направленных σ–связей.

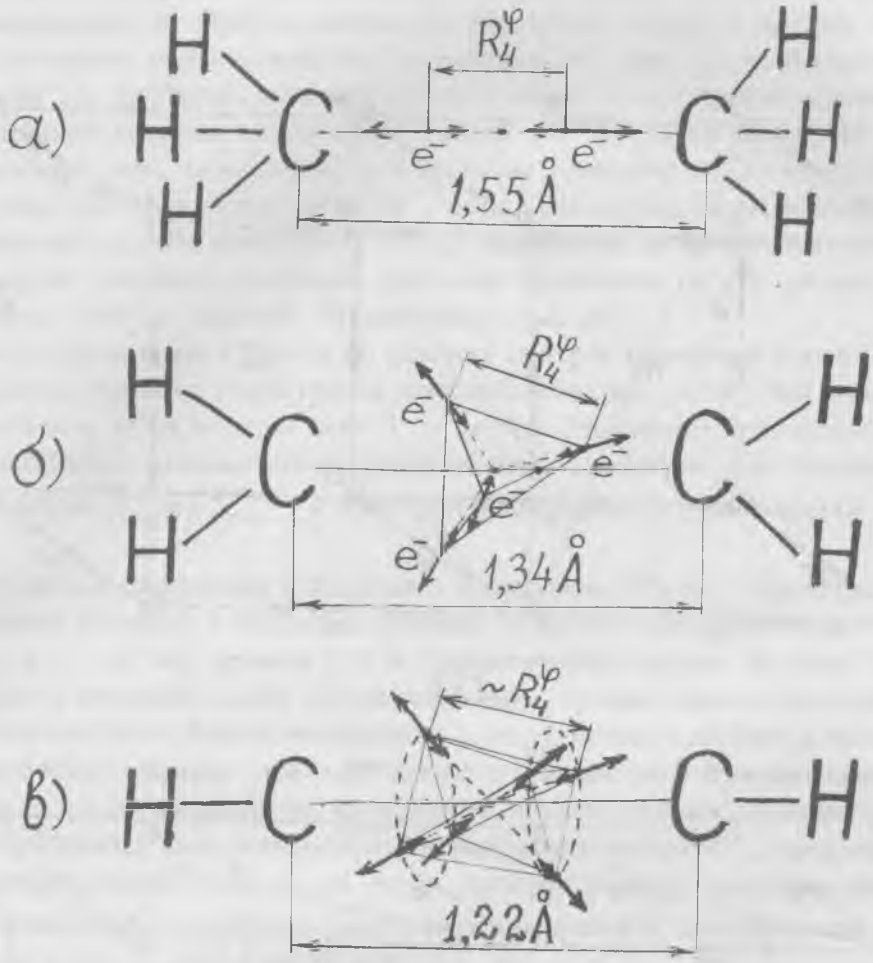


Рис. 11. Схемы одинарной (линейной) — *а*, двойной (тетраэдрической) — *б* и тройной (октаэдрической) — *в* ковалентных связей атомов углерода в молекулах.

Как известно [24], атомы могут образовывать одинарные, двойные и тройные связи. Эти связи по сути также ковалентные или ионно–ковалентные. В молекуле этилена C_2H_4 два валентных 2*s*–электрона каждого атома С образуют ионно–ковалентные связи с атомами Н, а два 2*p*–электрона, потеряв $l = 1$ компоненты колебаний, участвуют в образовании тетраэдрической связи С=С (рис. 11, *б*), где центры колебаний четырех *s*–электронов располагаются в вершинах правильного тетраэдра с ребрами длиной R_4^φ. В молекуле ацетилена C_2H_2 образуется октаэдрическая С≡С π–связь (рис. 11, *в*).

При сближении атомов Li^7 и F^{19} (табл. 2) первый отдает 2*s*–электрон, становясь гелиеподобным ионом Li^+, а второй включает этот электрон в 2*p*–слой, становясь неоноподобным ионом F^-. Так возникает ионная связь Li^+F^-, где притяжение ионов потенциалом $+\varphi_6$ уравновешивается отталкиванием этим же потенциалом самых близких 1*s*–электронов лития и 2*p*–электронов фтора.

Природу металлической связи рассмотрим на примерах кристаллов Na и Cu. Ионы натрия расположены в объемноцентрированной кубической решетке с октаэдрическими пустотами [25]. Мы полагаем, что структура данного металла состоит из двух кубических решеток ионов Na^+ и Na^{2+} (рис. 12, *а*). Казалось бы образование фторопо-

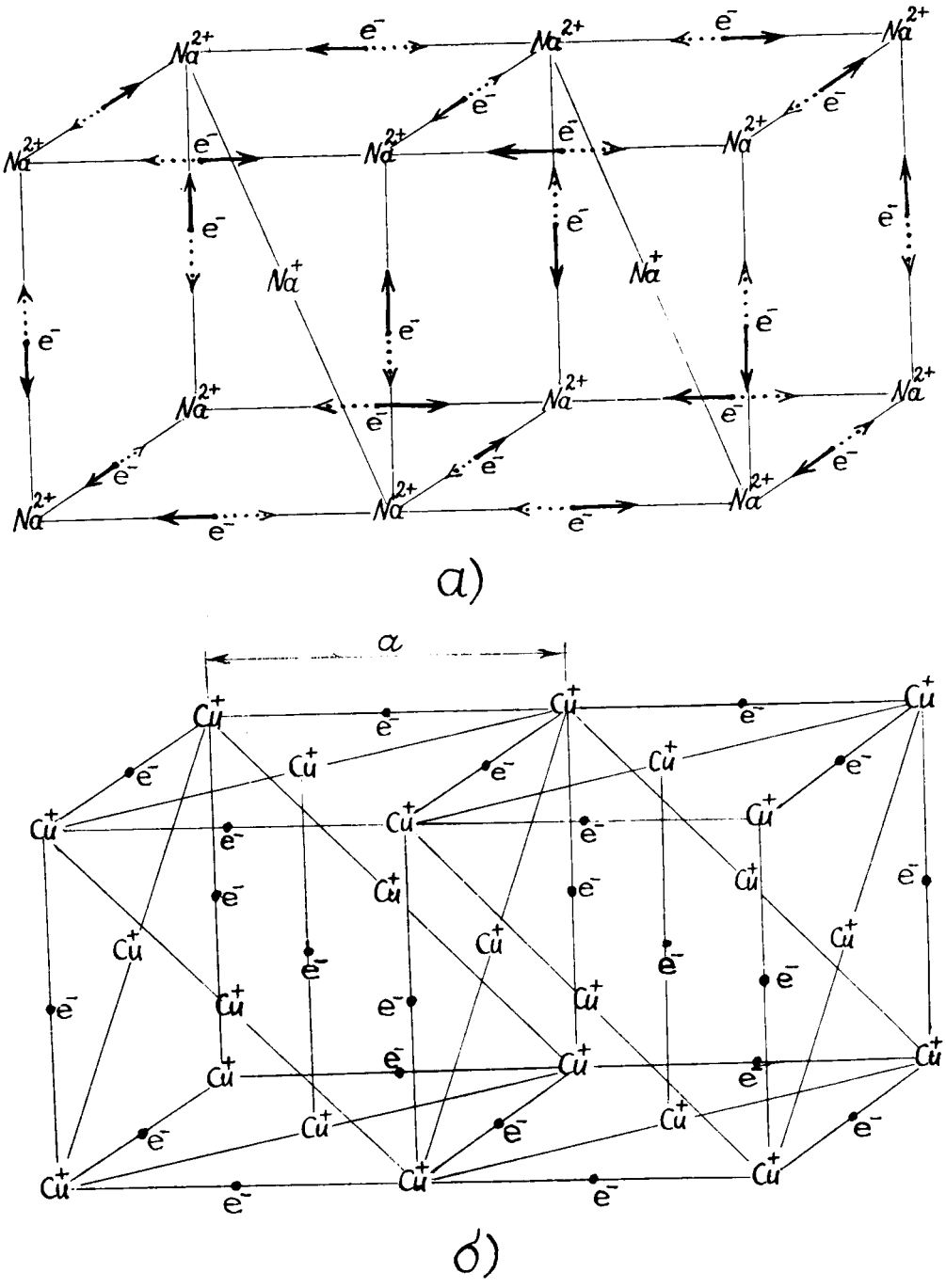


Рис. 12. Металлическая связь *s*–электронами проводимости ионов Na^+, Na^{2+} в кубической объемноцентрированной решетке металла натрия (*а*) и ионов Cu^+ в кубической гранецентрированной решетке металла меди (колебания ионов Cu^+ и e^- вдоль осей 3 не показаны) (*б*).

добных ионов Na^{2+} энергетически невыгодно. Однако данный проигрыш с лихвой возмещается выигрышем от обобществления $2p$–электронов натрия в центрах октаэдрических пустот между двумя ионами Na^{2+} и четырьмя Na^{+} (рис. 12, *а*). В кристаллической структуре эти электроны становятся межатомными s–электронами проводимости, центры колебаний которых между двумя ионами Na^{2+} образуют три кубические решетки. Колебания всех межатомных s–электронов проводимости этих решеток синхронизированы. При этом ионы Na^{+} и Na^{2+}, в силу симметрии их расположения относительно системы колеблющихся межатомных электронов, не испытывают колебаний, т. е. вся энергия тепловых колебаний кристалла приходится на эту систему. Металл натрий обладает поэтому высокой теплопроводностью [67].

В гранецентрированную кубическую решетку центров колебаний ионов Cu^{+} вставлена аналогичная решетка *s*–электронов проводимости (рис. 12, *б*). Эти ионы и электроны колеблются вдоль четырех осей 3 на центры ближайших треугольников $3e^{-}$ и $3Cu^{+}$, соответственно. Динамическая трансляционная симметрия этих тепловых колебаний (амплитуды $R^{e^-}_{max} >> R^{Cu+}_{max}$) в кристалле реализуется в кубе решетки с длиной ребра $2a$.

Согласно данным дифракции нейтронов и электронов [37], p^{+} в структуре льда половину времени проводит у одного, а половину у другого иона кислорода в цепочке O_1^{-}–H^{+}...O_2^{-} и O_1^{-}...H^{+}–O_2^{-} длиной 2.76 Å. Статистическая модель Полинга [37], говоря о перескоках протонов между ионами кислорода, предполагает неупорядоченность расположения протонов. В действительности каждый протон колеблется между двумя ионами кислорода, образуя при сближении с каждым до 1 Å ионно–ковалентную O^{-}–H^{+}–связь и тут же разрывая ее. В условный момент $t = 0$ все протоны кристалла высокотемпературного льда находятся посредине между ионами O^{2-}, имея максимальные скорости колебаний (рис. 13, *а*). Через четверть периода колебания расстояние протона до спаренных межатомных электронов в ловушке R_4^{φ} будет меньше 1 Å, а до дальнего иона кислорода — $1.76Å \approx R^{+\varphi_6}_{max}$ (рис. 13, *б*). В результате притяжение p^{+} к последнему будет сильнее, O^{-}–H^{+}–связь разрывается, p^{+} ускоряется к дальнему иону кислорода и все повторяется в обратном порядке. Имеет место строгая динамическая упорядоченность колебаний всех протонов и статическая — расположения центров этих колебаний в идеальной структуре льда. Работа разрыва водородной связи равна разности между работой разрыва p^{+} <— 1.76 Å —>O^{-}–связи против сил потенциала $+\varphi_6$ и работой этого потенциала, отталкивающего спаренные электроны O^{-}–H^{+}–связи и ион O^{-} системы e^{-}—$e^{-}p^{+}$...O^{-}.

Основные природные структуры на Земле: кристаллическая (лед) и расплавная (жидкая) фазы H_2O, кристаллические и аморфная (застывший расплав) фазы кремнезема и газ атмосферы могут заполнять большие объемы пространства без внутренних напряжений, а смоделированные, но еще не идентифицированные в природе некристаллические, но упорядоченные тетраэдрические структуры [9] имеют быстро растущие с ростом их объема напряжения связей. Какие геометро–силовые факторы обеспечивают отсутствие внутренних напряжений в первых структурах и сильные напряжения уже на расстояниях ~ 15 Å от центра во вторых, реализуемых, по–видимому, в органическом мире? Какова структура твердого расплава SiO_2? На эти вопросы мы попытаемся ответить.

Рассмотрим рыхлые шарнирные тетраэдрические структуры SiO_2 и H_2O, имеющие множество модификаций в разных термодинамических условиях. Наличие для силовой функции $\varphi(R)$ (рис. 2) ловушек $R_6^{\varphi} \cong 5$ Å для ионов одного знака заряда во всех

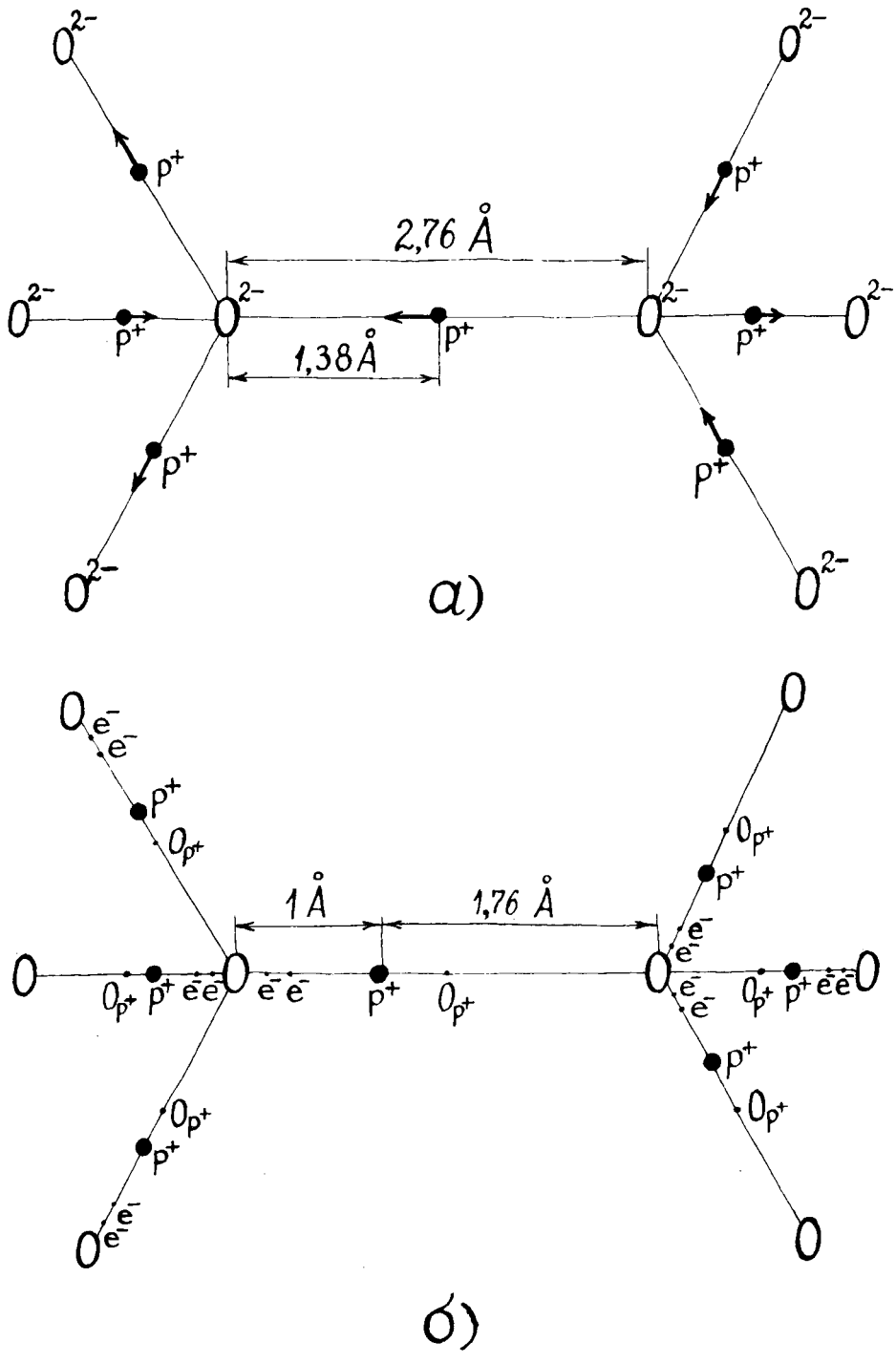


Рис. 13. Колебания *s*–протонов, связывающих атомы кислорода в структуре высокотемпературного льда в моменты: *а* — прохождения протонами центров колебаний, *б* — образования ионно–ковалентных $O^{-}H^{+}$–связей при достижении амплитуд колебаний.

модификациях структур SiO_2 (длина ребра тетраэдра SiO_4 2.65 Å [34, 48]) диктует близость расстояний между крайними ионами цепочек Si^{2+}–O^-–Si^{2+}–O^-–Si^{2+} и O^-–Si^{2+}–O^-–Si^{2+}–O^- к величине R_6^{φ}. Проанализировав данные об этих структурах, мы убедились, что это действительно так. В высокотемпературном (в.) кристобалите (ρ = 2.20 г/см^3) они равны 5.03 Å; в низкотемпературном (н.) кристобалите (ρ = 2.32—2.33 г/см^3) — 5.03 Å; в в. тридимите (ρ = 2.20 г/см^3) — 5.04 Å; в в. кварце (ρ = 2.52 г/см^3) — 5.01 Å; в н. кварце (ρ = 2.65 г/см^3) — 4.91 Å; в кварцевом стекле (ρ = 2.21 г/см^3) — 5.1 Å [48]. Все эти кристаллические модификации SiO_2 состоят из одинаковых для каждой структуры замкнутых шестичленных петель из тетраэдров SiO_4, соединенных общими кислородными вершинами. Вариация расстояний Si^{2+}...Si^{2+} и O^-...O^- в структуре стекла около 5.1 Å указывает на неодинаковость форм шестичленных петель в ней. Факт кристобалитизации (кристаллизации) со временем чистого кварцевого стекла [34, 48] ясно свидетельствует о том, что она происходит исключительно за счет шарнирных (низкоэнергетичных) поворотов тетраэдров SiO_4, а не в результате разрыва сильных Si–O–связей. Пяти– и семичленные петли тетраэдров в структуре стекла отсутствуют. В структурах же Бульенкова [9] они есть, что обусловливает наличие сильных напряжений связей в них на сферах радиуса $R_{max}^{-\varphi_1} \cong 15$ Å с центром в каждом ионе.

Электрическое взаимодействие ионов структуры SiO_2 со всеми ионами, расположенными около сфер с радиусом $R_{max}^{-\varphi_1}$ максимально. Помимо уравновешенных химических связей ионы будут испытывать неуравновешенные силовые воздействия (напряжения), если эти дальнодействующие силы между ними взаимно не скомпенсировать. Единственный способ такой компенсации — однородное распределение ионов Si^{2+} и O^- на сферах с радиусами, близкими к $R_{max}^{-\varphi_1}$, проведенных относительно каждого иона в объеме структуры. Явная неоднородность всех структур SiO_2 на сферах с радиусом $R_6^{\varphi} \cong 5$ Å должна достаточно быстро, на сфере с радиусом ~ 3 · R_6^{φ} смениться хорошей однородностью. Анализ показывает, что чем компактнее форма шестичленной петли (больше значение ρ кристаллической структуры), тем лучше однородность на сфере с радиусом $R_{max}^{-\varphi_1}$. Одинаковость формы петель также ускоряет достижение однородности структуры, т. е. снижает ее напряженность. Поэтому кристаллические структуры менее напряжены, более энергетически выгодны, чем застывшие расплавы — стекла, которые имеют тенденцию к кристаллизации. Моделирование структуры кварцевого стекла в объеме сферы с радиусом в 15 Å / 2.65 Å ≅ 5.7 раз больше длины ребра тетраэдра SiO_4 следует производить с учетом четырех условий:

1) расстояния Si^{2+}...Si^{2+} и O^-...O^- в шестичленных петлях разной формы должны иметь максимум у 1.93 · R_{0-0} (5.1 Å [48]);

2) однородность распределения ионов одного знака заряда в сферическом слое с радиусом ~5.7 · R_{0-0} должна быть лишь немногим меньше, чем для в. кристобалита — последней перед плавлением кристаллической модификации SiO_2;

3) анизотропность тетраэдрической структуры стекла на этой сфере должна быть значительно меньшей, чем на сфере с радиусом 1.93 · R_{0-0};

4) плотность структуры (или число ионов в сфере с радиусом 5.7 · R_{0-0}) должна быть практически той же (в 1.005 раз больше), что и плотность в. кристобалита.

Использование мощного компьютера позволит чисто эмпирически подогнать тетраэдрическую структуру из неодинаковых по форме шестичленных петель под эти условия, смоделировав тем самым аморфную структуру кварцевого стекла. Ионы Si^{2+} и

O^- создают для всех ионов того же знака заряда, расположенных около сфер с радиусом $R_7^{\varphi} \cong 30$ Å, более мелкие, чем ловушки R_6^{φ} для ионов разного знака заряда, ловушки. На сфере с радиусом $R_{max}^{+\varphi_8} \cong 100$ Å ион слабее, чем на сфере с радиусом $R_{max}^{-\varphi_7}$, но все же взаимодействует с ионами структуры. Поэтому максимум $+\varphi_8$ дополнительно усиливает однородность структуры стекла.

Структура в. льда, где угол O^-–H^+–O^- равен 180°, аналогична структуре в. кристобалита, где угол Si–O–Si также равен 180° [48]. Ионы O^-, образующие тетраэдр O_4^- вокруг каждого иона O^- структуры льда, отталкивают друг друга на расстояниях 4.52 Å (ребра тетраэдра) потенциалом $+\varphi_6$. Эти взаимодействия слегка растягивают водородные связи. Постоянный разрыв их в расплаве льда — воде разрушает форму разорванных петель из тетраэдров OH_4 (каждый ион O^- в воде имеет в среднем 4.4 соседних иона O^- [37]). Заметное увеличение плотности расплавной структуры H_2O улучшает ее однородность на сфере с радиусом 15 Å. В каких бы термодинамических условиях не находилась тетраэдрическая ионная структура, она использует все геометрические возможности максимального уменьшения напряженности на сферах с радиусами 15 Å и 100 Å. И в жидкой, постоянно меняющейся структуре продолжает действовать мощный силовой фактор потенциала $\varphi(R)$, навязывающий однородность этой структуре.

В аморфной низкотемпературной (3 K) изотропной структуре вакуума, состоящей из шестичленных петель разной формы тетраэдров $(e^-—e^+)_4$, однородность распределения частиц вакуума достигается на сфере с радиусом $R_{max}^{+\varphi_4} \cong 3 \cdot 10^{-13}$ м, т. е. в 5 раз большем длины ребра тетраэдра R_3^{φ}. Дополнительно однородность среды вакуума обеспечивают максимумы $-\varphi_5$, $+\varphi_6$, $-\varphi_7$, $+\varphi_8$.

Однородная и изотропная молекулярная структура газа реализуется при значительно больших температурах (энергиях колебаний молекул). Концентрация молекул в любом газе при нормальных условиях равна $N_r = 2.69 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$ [40, 66]. Это постоянство естественно объясняется, если предположить, что в основе, казалось бы хаотичной, структуры газа лежит тетраэдрическая структура из неодинаковых шестичленных петель тетраэдров (в вершинах которых располагаются центры тепловых колебаний молекул) с длиной ребер $R_7^{\varphi} \cong 30$ Å, аналогичная структурам вакуума и кислородной сетки кварцевого стекла. Эта структура постоянно разрушается сильными тепловыми колебаниями молекул, но столь же постоянно и восстанавливается потенциалом $\varphi(R)$. Поскольку молекулы (инертные атомы) нейтральны, гравитационные ловушки для их масс R_7^{φ} исключительно мелки. Скрытая закономерность пространственного колебания молекул в тетраэдрической структуре этих ловушек проявляется лишь для огромного их числа, статистически в постоянстве концентрации молекул, независимо от их размеров, масс. Зная величины работ перевода единиц объемов газов в жидкое и твердое остояния и расстояние между молекулами в этих состояниях, можно уточнить значения $R_{max}^{-\varphi_7}$ и R_7^{φ}.

11. Основы новых механики и электродинамики

Отсутствие в механике закона (13) взаимодействия движущихся масс, непонимание фундаментальности закона (11) взаимодействия движущихся зарядов в электродинамике и ошибочное наделение масс и зарядов способностью создания вокруг них непрерывной энергетической субстанции полей, действующих на другие массы, заряды

[40, 53, 74], обусловили формально–описательный, феноменологический характер этих разделов физики и несостоятельность интерпретаций ими экспериментальных данных. Критически переосмыслим их основные постулаты, законы, понятия, представления и дадим новые объяснения ключевых фактов макромира с единых позиций — уравнений силовых взаимодействий (7), (8), (12), (13) и принципа суперпозиции сил.

В шаре Вселенной центр ее масс, ось вращения и среда вакуума образуют выделенную абсолютную систему отсчета. В любой движущейся относительно нее со скоростью $\vec{V}$ системе отсчета фотон, испущенный параллельно или антипараллельно $\vec{V}$, имеет относительно последней системы скорость $c \oplus V$ или $c \ominus V$ соответственно, а при $V \lesssim c$ покоящаяся в данной системе частица будет иметь массивную "шубу" из налипших частиц вакуума и излучать γ–кванты.

Мгновенная (кинетическая энергия $E = m \cdot \dot{\vec{R}} \cdot \dot{\vec{R}} / 2 = m \cdot V^2 / 2$) и интегральная (работа сил $A = \int \vec{F} \cdot d\vec{R}$) характеристики движущейся нейтральной массы m связаны равенством

$$E \oplus (-E_0) = \int_{t_0}^{t} \dot{E}\, dt = \int_{t_0}^{t} m \cdot \ddot{\vec{R}} \cdot \left(\frac{d\vec{R}}{dt}\right) \cdot dt = \int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}} \vec{F} \cdot d\vec{R} = A\ , \qquad (19)$$

из которого следует равенство $E \oplus (-A) = E_0$. Отрицательную работу A тормозящей массу силы, взятую со знаком "–", называют потенциальной энергией массы $W = -A$. Она всегда положительна. Сумма $E \oplus W = H = \text{const}$ объекта при неизменности его структуры в среде вакуума является инвариантом — гамильтонианом H. Положительная работа ускоряющей массу силы уменьшает W и увеличивает E. В системе двух взаимодействующих масс $E = E_{\max}$ при $R_{12} = R_n^{\varphi}$ (рис. 2), а $W = W_{\max}$ в момент остановки колеблющихся масс ($E_1 = E_2 = 0$). По аналогии с понятиями кинетической энергии E и скорость–силы $\dot{E} = \dot{\vec{R}} \cdot m\, \ddot{\vec{R}}$ введем понятия статической энергии $\Phi = m \cdot \vec{R} \cdot \vec{R} / 2 = m \cdot R^2 / 2$ и радиус–импульса колебаний $\dot{\Phi} = \vec{R} \cdot m \cdot \dot{\vec{R}}$ (см. раздел 7). Из трех законов Ньютона: первый требует обобщения — если для тела $\dot{E} = 0$, то оно движется с постоянной по величине скоростью либо прямолинейно ($\ddot{\vec{R}} = 0$), либо вращается по окружности ($\dot{\vec{R}} \perp \ddot{\vec{R}}$); второй $m\, \ddot{\vec{R}} = \vec{F}$ является просто определением понятия силы, а третий $0 = \vec{F}_{12} \oplus \vec{F}_{21}$ — прямое следствие законов (7), (8), (12), (13), в которых $\vec{F}_{12}$ и $\vec{F}_{21}$ одинаковы по величине. Следствиями последнего следствия являются законы сохранения импульса

$$\dot{\vec{p}} = \sum_{i,j=1}^{n} (m_j \cdot \ddot{\vec{R}}_{ij} \oplus m_i \cdot \ddot{\vec{R}}_{ji}) = 0$$

и псевдовектора момента импульса замкнутой системы

$$\dot{\vec{L}} = \sum_{i,j=1}^{n} \left(\vec{R}_j \times m_j \cdot \ddot{\vec{R}}_{ij} \oplus \vec{R}_i \times m_i \cdot \ddot{\vec{R}}_{ji}\right) = 0,$$

где ортогональные $\vec{F}_{12}$ и $\vec{F}_{21}$ проекции векторов $\vec{R}_j$ и $\vec{R}_i$ равны из любой точки пространства.

Механика вращающихся масс появление переносной, гироскопической, центробежной, кориолисовой сил связывает с неинерциальностью систем отсчета (которые, яв-

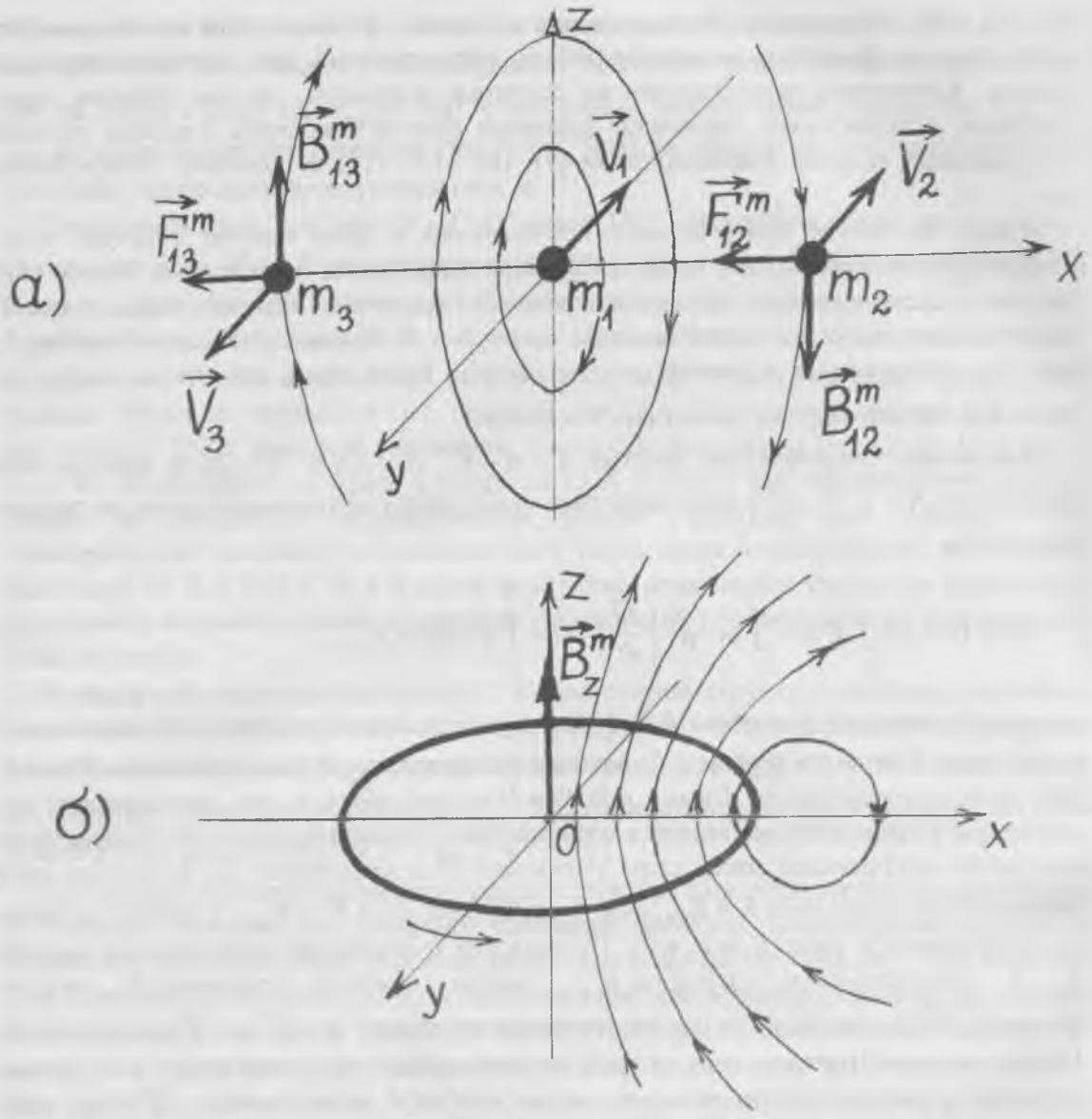


Рис. 14. Силовые гравимагнитные поля $\vec{B}^m$ движущейся массы m_1 (*а*) и вращающегося обруча (*б*).

ляясь умозрительными геометрическими конструкциями,никаких физических сил не создают), строя описание явлений на чисто формальной идеологии взаимодействия псевдовекторов моментов $\vec{L} = \vec{R} \times m\vec{R}$, $\vec{M} = \vec{R} \times m\dot{\vec{R}} = \dot{\vec{L}}$ [67, 74]. Между тем движущиеся массы испытывают только одну динамическую силу — гравимагнитную (13). Говоря в дальнейшем о поле этой силы $\vec{B}^m$, мы будем понимать под ним силу действия движущейся массы m_1 или системы масс на центр массы m_2 с единичным импульсом $\left| m_2 \cdot \vec{R}_2^m \right| = 1$ кг · м/с, параллельном плоскости, $\vec{V}_1$, $\vec{R}^m_{12}$. Движущаяся прямолинейно масса m_1 имеет силовое гравимагнитное поле $\vec{B}^m$, в котором движущаяся рядом в том же направлении с той же скоростью масса m_2 притягивается к m_1 (рис. 14, *а*). Антипараллельно движущиеся массы гравимагнитно отталкивают друг друга (рис. 14, *а*), что объясняет отчасти сплющивание к экватору вращающихся планет [66]. Силовое поле (13) вращающегося обруча (рис. 14, *б*) аналогично электромагнитному

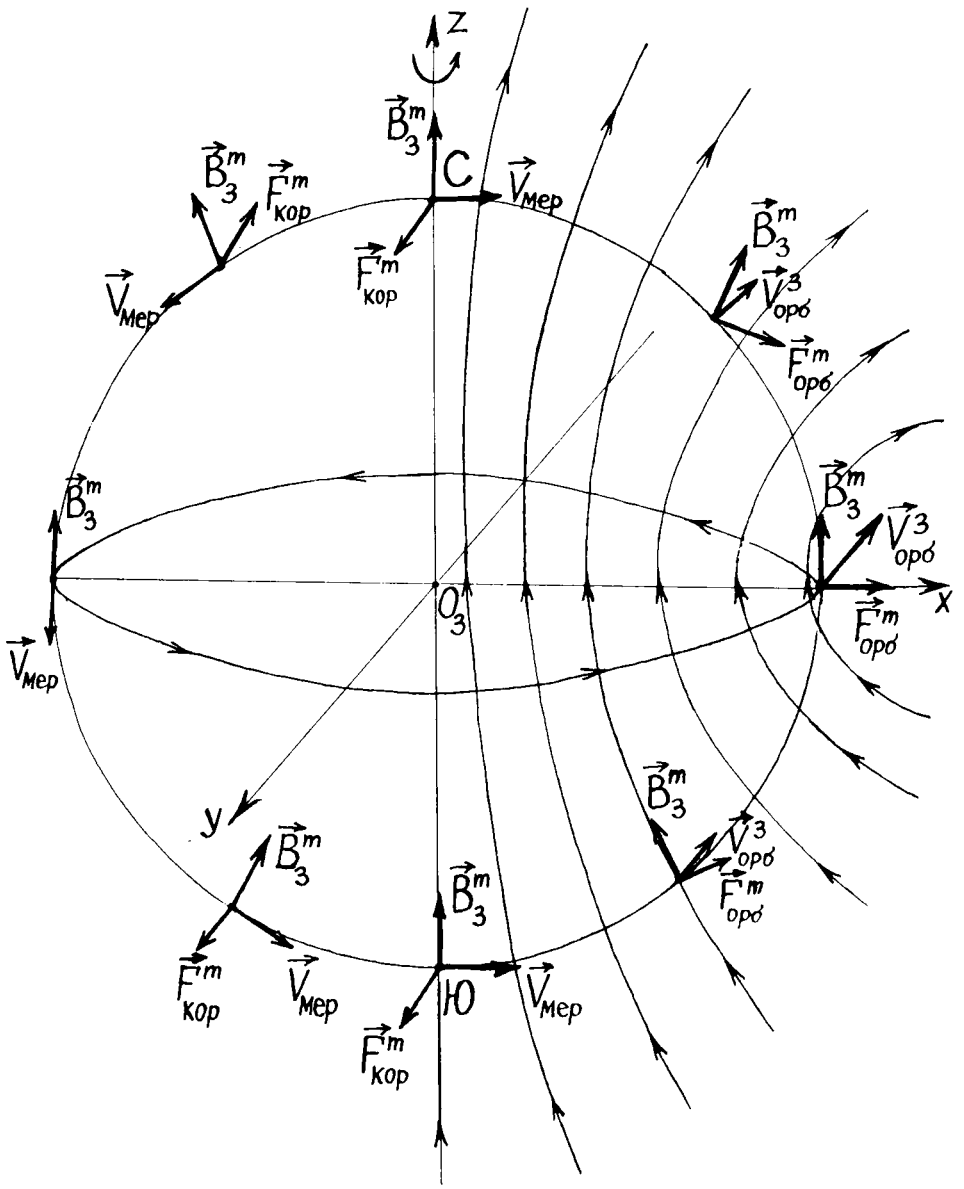


Рис. 15. Действие в гравимагнитном поле $\vec{B}_3^m$ вращающейся вокруг оси СЮ Земли орбитальной $\vec{F}_{орб}$ (на неподвижные относительно поверхности планеты тела) и кориолисовой $\vec{F}_{кор}^m$ (на движущиеся вдоль меридианов тела) сил (11).

полю (12) кругового контура с током, а вращающейся Земли — ее слабому электромагнитному полю (рис. 15), вызванному вращением избыточного отрицательного заряда [74]. Как в электродинамике, векторы $\vec{V}^m$, $\vec{B}^m$, $\vec{F}^m$ связаны правилом правого винта [40]. На неподвижные относительно вращающейся Земли тела действует в ее гравимагнитном поле $\vec{B}_3^m$ орбитальная сила (13) $\vec{F}_{орб}^m$, отсутствующая на полюсах ($V_{орб}^m = 0$), направленная почти по касательной к поверхности Земли в средних широтах, и от ее центра на экваторе (рис. 15). Если тело движется со скоростью $\vec{V}_{мер}^m$ в меридиональном направлении, то помимо силы $\vec{F}_{орб}^m$ действует гравимагнитная

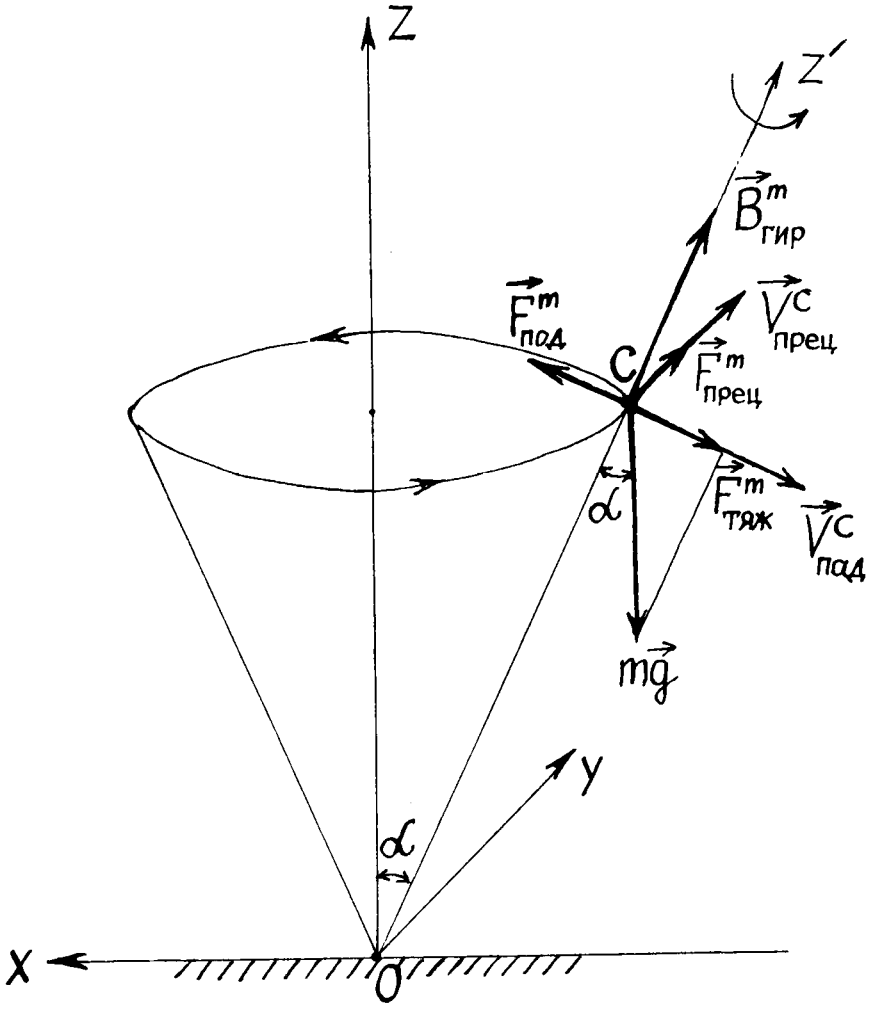


Рис. 16. Гравимагнитные поле $\vec{B}^m_{гир}$ и силы $\vec{F}^m$, возникающие при вращении наклоненного к вертикальной оси z тяжелого гироскопа, вызывающие прецессию его центра масс С вокруг этой оси.

кориолисова сила (13) $\vec{F}^m_{кор}$, равная нулю на экваторе, направленная по ходу вращения Земли при направлении $\vec{V}^m_{мер}$ к полюсам, против хода, когда $\vec{V}^m_{мер}$ направлена к экватору, и максимальная на полюсах (рис. 15).

Раскрученный тяжелый гироскоп, отклонившись от вертикальной оси z на угол α, не падает, а прецессирует вокруг этой оси в конусе с углом 2α (рис. 16). На центр его масс C действует собственное поле $\vec{B}^m_{гир}$ гироскопа, а вращение этого центра вокруг оси y в результате падения гироскопа под действием внешней силы

$F^{m}_{тяж} = m \cdot g \cdot \sin\alpha$, вызывает рост скорости $\vec{V}^{c}_{над}$, который в поле $\vec{B}^{m}_{гир}$ ведет к росту лоренцевой силы $\vec{F}^{m}_{прец}$. Под действием ее гироскоп начинает прецессировать вокруг оси z со скоростью $\vec{V}^{c}_{прец}$, что в поле $\vec{B}^{m}_{гир}$ ведет к росту лоренцевой силы $\vec{F}^{m}_{под}$, уравновешивающей силу $\vec{F}^{m}_{тяж}$ (рис. 16). Тонкое влияние на прецессию гироскопа оказывает гравимагнитное поле Земли (рис. 15). На гироскоп, раскрученный по часовой стрелке, действует на полюсах и в средних широтах слабый момент сил, роняющих его и уменьшающих давление его на весы (рис. 16). Гироскоп, раскрученный против часовой стрелки, наоборот, под действием силы $\vec{F}^{m}_{3}$ в точке О чуть сильнее давит на весы.

Обе теории Эйнштейна — СТО и ОТО базируются на ошибочных постулатах. Наличие абсолютной системы отсчета во Вселенной противоречит первому постулату СТО. Поскольку скорость света (поперечных упругих волн в среде вакуума) постоянна в любом направлении лишь относительно этой системы, несостоятелен и второй постулат СТО. Из предыдущих разделов ясно, что не существует ни замедления хода времени, ни лоренцева сокращения длин тел, ни искривления массами пространства. Скорость света c является энергетически непреодолимым барьером для частиц, движущихся в среде вакуума на расстояниях $l >> R^{\varphi}_{3} \cong 6 \cdot 10^{-14}$ м. Квант массы в электроне (рис. 4) движется по спирали на отрезках $l << R^{\varphi}_{3}$ со скоростью $\sim 1.3 \cdot 10^{5} \cdot c$ и его кинетическая энергия в $\sim 2 \cdot 10^{10}$ раз больше, чем даваемая Эйнштейном $E_{e-} = m_{e-} \cdot c^{2}$.

Силовое электрическое поле заряда q_1 $\vec{\varepsilon}^{q}_{12} = \vec{F}^{q\,ед}_{12}$ в центре заряда $q_2 = 1$ Кл равно нулю на расстояниях $R^{q}_{12} = R^{\varphi}_{n}$ (рис. 2). Потенциальная энергия заряда q_2 $W_{q_2} = -A_{q_2}$ в этом поле всегда положительна и равна работе сил торможения: при сближении зарядов одного знака от расстояния $R^{\varphi}_{8} \cong 10^{13}$ м и удалении зарядов разного знака от расстояния $R^{\varphi}_{7} \cong 3 \cdot 10^{-9}$ м.

Существующее "объяснение" природы электрического тока [74] потребовало введения мифических пятых сторонних сил и создаваемого ими столь же мифического некулоновского электрического поля, однородного по всей длине цепи тока, независимо от ее длины и конфигурации. При этом ошибочно предполагается, что электроны проводимости в металлах свободны и движутся хаотически, как молекулы в газе [74]. Эти обобществленные межатомные электроны в действительности достаточно сильно химически, электрически связаны, синхронно колеблясь в узлах кристаллической решетки (рис. 12). При замыкании цепи тока избыточные дырки анода источника тока притягивают, а избыточные электроды катода отталкивают ближайшие к ним элекроны проводимости силами потенциала $+\varphi_6$ (правый склон), что инициирует распространение продольной волны в упругой среде электронов проводимости цепи от катода к аноду со скоростью $c_{пр} \cong 2.88 \cdot 10^{8}$ м/с, согласно измерениям Дж. К. Максвелла скорости установления в цепи тока [3]. Для меди, где концентрация электронов проводимости $N^{Cu}_{пр} \cong 8 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$, оценка модуля упругости этой среды дает $\mu^{Cu}_{пр} \cong c^{2}_{пр} \cdot \rho^{Cu}_{пр} \cong c^{2}_{пр} \cdot m_{e-} \cdot N^{Cu}_{пр} \cong 6 \cdot 10^{15}$ кг $\cdot$ м$^{-1}$ $\cdot$ с$^{-2}$, т. е. в $\sim 10^{11}$ раз меньше, чем для вакуума, но в $\sim 10^{9}$ раз больше, чем для кварцевого стекла [34]. Несущая энергию продольная волна в упругой среде электронов проводимости и есть электрический ток. Эта волна стимулирует миграцию дырок, возникающих в проводнике в результате рекомбинации электронов проводимости с избыточными дырками анода к катоду со скоростью порядка средней скорости тепловых колебаний этих электронов ($\sim 10^{3}$

м/с при 273 К [74]). Встречная эстафетная миграция дырок к катоду и электронов к аноду охватит весь проводник цепи в $\sim 3 \cdot 10^5$ раз позже, чем в ней установится электрический ток, т. е. сгущение электронов проводимости у катода достигнет анода. В этой миграции участвует в $\sim 10^7$ раз меньше электронов проводимости, чем предполагатся [74], потому, что ее скорость в $\sim 10^7$ раз больше, чем полагают ныне ($V^{e^-}_{др} \le 10^{-4}$ м/с). Поскольку распостранение продольной волны тока противоположно направлению миграции дырок, направление тока было выбрано неверно [74]. Встречная миграция ионов разного знака в жидких электролитах не сопровождается продольной упругой волной тока. Электромагнитное силовое поле $\vec{B}^q$ проводника постоянного тока вызвано не самим током (сгущения "–" и разрежения "+" упругой среды электронов проводимости движутся в продольной волне с одной скоростью $c_{пр}$ в одном направлении), а встречной миграцией электронов и дырок, интенсивность которой пропорциональна силе тока — энергии, переносимой волной. Пока первые дырки от анода не достигнут катода, силовое поле цепи тока $\vec{B}^q$ растет по величине и меняет пространственное распределение.

При движении плоскости замкнутого проводящего контура ортогонально внешнему полю $\vec{B}^q_{вн}$, на электроны проводимости проводника действует электромагнитная сила (9). Составляющие этой силы возбуждают вдоль проводника волны тока, не сопровождаемые встречной миграцией элекронов и дырок (поле $\vec{B}^q$ контуром не создается). В круглом контуре эти волны сталкиваются в одной точке и разбегаются в противоположной. Пока контур движется в поле $\vec{B}^q_{вн}$ тепловое затухание волн тока компенсируется работой электромагнитных сил.

Внешнее электромагнитное поле $\vec{B}^q_{вн}$ действует на *s*–электроны проводимости (рис. 12), колеблющиеся не параллельно ему, сообщая им ортогональные *n*–оси составляющие *l*–колебаний. Орбиты образующихся *p*–, *d*–, *f*–электронов проводимости под действием силы Лоренца $\vec{F}_л$ (рис. 10, *в*) испытывают не ларморовскую прецессию вокруг осей, параллельных $\vec{B}^q_{вн}$ [74], а квантованные колебания вокруг *n*–осей. Изменение величины и направления $\vec{B}^q_{вн}$ вызывает перестройку системы этих электронов, сопровождаемую возбуждением в их упругой среде продольных и поперечных волн, распространяющихся вдоль проводника и несущих энергию тока. До тех пор, пока изменяется поле $\vec{B}^q_{вн}$, продолжается перестройка системы электронов проводимости и возбуждение в ней волн тока.

Формально обобщающая эмпирически установленные правила, законы полевая феноменологическая теория Максвелла ошибочно полагает, что заряды реагируют друг на друга со скоростью света *c*; что изменение магнитного поля создает вихревое электрическое поле (существуют лишь "статическое" электрическое (8) и динамическое электромагнитное (12) силовые взаимодействия центров зарядов); что существуют мифические токи смещения, не выделяющие тепло, т. е. не переносящие энергию, и т. д. Согласно первому уравнению Максвелла $rot\,\vec{\varepsilon}^q = -\dfrac{\partial \vec{B}^q}{\partial t}$, изменение магнитного поля $\vec{B}^q$ вызывает рост электрического поля $\vec{\varepsilon}^q$. В действительности оно вызывает только упругие волны тока в проводнике, а в пустоте, где нет зарядов q_2, нет силовых полей. Согласно его второму уравнению $rot\,\vec{H}^q = \vec{j} \oplus \dfrac{\partial \vec{D}^q}{\partial t}$, электрический ток и изменяющееся кулоновское поле вызывают магнитное поле. Но, как мы уже установи-

ли, сам ток никакого электромагнитного поля не вызывает. Сближение или удаление зарядов вызывает изменение поля $\vec{\mathcal{E}}^{q}_{12}$ между ними, не сопровождаемое, согласно (12), их электромагнитным взаимодействием, т. е. полем $\vec{B}^{q}_{12}$. К тому же использование индукции $\vec{D}^{q} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \vec{\mathcal{E}}^{q}$ и напряженности $\vec{H}^{q} = \dfrac{\vec{B}^{q}}{\mu_0 \cdot \mu}$, исключающих из формул величины ε_0 и μ_0, характеризующие влияние на силу взаимодействия зарядов дипольной среды вакуума, физически неправомерно. Третий закон Максвелла

$$\operatorname{div} \vec{D}^{q} = \rho \quad (\text{в интегральной форме } \oint \vec{D}^{q} \cdot d\vec{S} = q)$$

является простым следствием закона (5):

$$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \frac{F^{q}_{12}}{q_2} \cdot 4\pi \cdot R^{2}_{12} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \mathcal{E}^{q}_{12} \cdot S_{c\phi} = q_1 ,$$

придающим ему тот ошибочный полевой смысл (поток субстанции поля через поверхность), которого этот закон не имеет. Четвертый закон

$$\operatorname{div} \vec{B}^{q} = 0 \quad (\text{в интегральной форме } \oint \vec{B}^{q} \cdot d\vec{S} = 0)$$

не имеет физического смысла по тем же соображениям. Теория Максвелла — яркий пример того, как погоня за формальной красотой при обобщении эмпирических закономерностей, смысл которых неверно истолкован, заводит физику в тупик.

Вне сферы действия ньютоновски–кулоновского потенциала $+\varphi_8$ (10^{-7} м $< R^{\varphi}_{12} <$ 10^{12} м) механика (гравидинамика) и электродинамика микро– и мегамира будут заметно отличаться от привычных. Так, в сферах действия отрицательных максимумов $-\varphi_n$ (рис. 2) электро– и гравимагниты будут притягиваться не разноименными, а одноименными полюсами; на расстояниях $R_{12} = R^{\varphi}_{n}$ движущиеся массы и заряды грави– и электромагнитно не взаимодействуют. Результатом взаимодействия микромагнитов *p*–, *d*–, *f*–протонов и электронов в ядре и атоме будут незатухающие квантованные вращательные колебания их орбит относительно *n*–осей (рис. 10, *в*).

12. Формирование потенциалом $\varphi(R)$ структур макро– и мегаобъектов Вселенной. Нефизические реальности

Вид важнейшей для физики функции $\varphi(R)$ (рис. 2), установленный нами лишь в первом приближении на базе имеющихся экспериментальных данных, требует уточнения. Знание работ преодоления барьеров максимумов $+\varphi_2$ — 1.022 МэВ и $+\varphi_6$ — 13.6 эВ [40] на расстояниях $R^{+\varphi_2} = R^{\varphi}_{2} \ominus R^{\varphi}_{1} \cong 1.5 \cdot 10^{-15}$ м и $R^{+\varphi_6} = R^{\varphi}_{6} \ominus R^{\varphi}_{5} \cong 4.5 \cdot 10^{-10}$ м, соответственно позволяет приближенно оценить отношение высот этих двух максимумов: $\dfrac{\varphi^{\max}_{2}}{\varphi^{\max}_{6}} \cong 2 \cdot 10^{10}$. Мы полагаем, что силовая функция $\varphi(R)$ подчиняется законам гармонии мира, в существовании которых был уверен Кеплер. Попытки обнаружить эти законы в природе, архитектуре, музыке [20] пока еще далеки от цели.

Объекты Солнечной системы: кольца планет, луны, планеты, Солнце взаимодействуют в сфере действия правого склона максимума $+\varphi_8$. Взаимодействие (6) двух масс обеспечивает лишь четверть периода их колебания к центру масс системы.

Чтобы реализовалась иерархия колебаний (17) — вращение масс относительно этого центра, необходимо сообщить массам противоположно направленные импульсы $p_1 = m_1 \cdot \sqrt{\gamma \cdot m_2 / R_{12}}$ и $p_2 = m_2 \cdot \sqrt{\gamma \cdot m_1 / R_{12}}$, ортогональные радиус–вектору $\vec{R}_{12}$. В Солнечной системе, состоящей из десяти масс, где масса Солнца $m_1 = m_C >> \sum_{i=2}^{10} m_i$, мгновенные орбитальные скорости малых масс планет — $V_i^{орб} \cong \sqrt{\gamma \cdot m_1 / R_{1i}}$, а массы Солнца — $\vec{V}_1^{орб} = \sum_{i=2}^{10} \vec{V}_{1i}^{орб}$, где $V_{1i}^{орб} = \sqrt{\gamma \cdot m_i / R_{1i}}$. Движущийся центр масс системы находится на линии, ортогональной вектору $\vec{V}_1^{орб}$. Помимо орбитального движения относительно этого центра Солнце (99.87% массы системы) испытывает собственное осевое вращение с периодом 25.4 суток [66] в том же направлении, создающее гравимагнитное поле $\vec{B}_C^m$. Орбитальные движения планет в этом поле вызывают слабую гравимагнитную центростремительную силу $\vec{F}_{цс}^m$ притяжения их к Солнцу.

В сфере действия потенциала $+\varphi_8$ формируются сверхплотные макрообъекты (ρ около 10^9 кг/м^3) — белые карлики [66]. Мы полагаем, что они — не результат эволюции обычных звезд [66], а изначально имеют не атомные, а ядерно–антиядерные структуры $Я^{n+}Я^{n-}$, подобные ионным структурам типа Na^+Cl^-. Однако, если в последних межионные расстояния — порядка $R_{max}^{+\varphi_6}$, то в первых — порядка $R_{max}^{+\varphi_4}$, т. е. в ~ 300 раз меньше (рис. 2). Ядра и антиядра не аннигилируют в структурах белых карликов потому, что силы отталкивания при сближении их зарядов $n \cdot q_{e+}$ и $n \cdot q_{e-}$ потенциалом $-\varphi_3$ очень велики. К тому же этим потенциалом сильно отталкиваются ближайшие электроны ядер и позитроны янтиядер. Лишь очень сильное ударное сжатие ядерно–антиядерной материи при столкновении с небесным телом может вызвать аннигиляцию (преодоление барьера максимума $-\varphi_3$ "сильных" взаимодействий) квантов заряда в этой материи, сопровождаемую сверхмощным γ–излучением. Материя из атомных и антиатомных ионов типа Na^+Na^- нестабильна, т. к. заряд их мал и барьер максимума $-\varphi_5$, отталкивающего ближайшие электроны и позитроны ионов, значительно меньше, чем максимума $-\varphi_3$.

Во Вселенной существуют, по–видимому, мегаобъекты–сепараторы пар электронов, позитронов и протонов, антипротонов друг от друга. Атомные и антиатомные структуры формируются потом в разных областях пространства. Сверхплотная среда вакуума служит практически неисчерпаемым источником вещества и антивещества. Фотоны, электромагнитные волны, нейтрино, излучаемые в этой среде тем и другим неразличимы. В природе не существует черных дыр, якобы втягивающих в себя излучаемые ими фотоны. Ньютоновский потенциал $+\varphi_8$ не растет неограниченно при уменьшении R_{12}^m, что лишает смысла релятивистские гравитационные теории. Поскольку плотность белых карликов сравнима с плотностью среды вакуума, они заметно возмущают однородность последней около них, сильно искривляя траектории фотонов.

Базируясь на экспериментальных данных астрофизики [49, 65, 66], оценим в первом приближении величины R_n^{φ} для мегамира. Аномальные вытянутость и наклон к эклиптике орбиты Плутона, максимально удаляющегося от Солнца на ~ $8 \cdot 10^{12}$ м [49], а также наличие у большинства галактик и квазаров массивных центральных ядрышек размером меньше 10^{14} м [65] свидетельствуют о смене знака потенциала $\varphi(R)$ на рас-

стоянии $R_8^{\varphi} \cong 10^{13}$ м, где безловушечный макромир переходит в ловушечный мегамир (рис. 2). В центрах галактик сферический "мешок" притягивающего массы потенциала $+\varphi_8$ заполняется полностью до диаметра R_8^{φ}. Расстояние R_8^{φ} (ловушка для зарядов одного знака) не является парной ловушкой для масс. Такими ловушками в мегамире служат расстояния между центрами масс R_9^{φ}, R_{11}^{φ}, R_{13}^{φ}, R_{15}^{φ}. На базе ловушек $R_9^{\varphi} \cong 5 \cdot 10^{14}$ м формируются распространенные во Вселенной системы двойных звезд. Менее распространенные системы из трех, четырех звезд образуются на базе тех же ловушек, когда расстояния R_9^{φ} являются ребрами треугольника и тетраэдра.

В сфере действия отталкивающего массы потенциала $-\varphi_{11}$ формируются рассеянные звездные скопления, минимальный диаметр которых 1.5 пк позволяет оценить величину $R_{10}^{\varphi} \cong 3 \cdot 10^{16}$ м, а максимальный — 15 пк [65] — величину $R_{11}^{\varphi} \cong 10^{18}$ м. Притягивающий массы потенциал $+\varphi_{12}$ формирует имеющие ядра шаровые скопления звезд диаметром от 15 до 200 пк [49, 65]. Сжатию их этим потенциалом препятствует действие отталкивающего массы потенциала $-\varphi_{11}$. Ядра шаровых скоплений образуются в сфере действия потенциала $+\varphi_{10}$. Аналогичную роль играет потенциал $+\varphi_{12}$ для ядер крупных галактик, состоящих из шаровых скоплений, и потенциал $+\varphi_{14}$ для сверхскоплений галактик. Типичный размер галактического ядра ~ 4 кпк [65] дает оценку расстояния $R_{12}^{\varphi} \cong 10^{20}$ м. Противоположные рукава спиральных галактик взаимно отталкиваются потенциалом $-\varphi_{13}$. Осевое вращение этих галактик создает гравимагнитное поле $\vec{B}_{гал}^{m}$. В сфере действия потенциала $+\varphi_{14}$ векторы $\vec{B}_{гал}^{m}$ в центрах гравимагнитно взаимодействующих спиральных галактик стремятся расположиться параллельно, а потенциала $-\varphi_{15}$ — антипараллельно. Максимальный размер сверхгигантских галактик ~ 150 кпк позволяет оценить величину $R_{13}^{\varphi} \cong 5 \cdot 10^{21}$ м, а сверхскоплений галактик ~ 40 Мпк [65] — $R_{14}^{\varphi} \cong 1.2 \cdot 10^{24}$ м. Отталкивающий массы потенциал $-\varphi_{15}$ формирует граничный сферический слой шара Вселенной. Отталкиваясь друг от друга этим потенциалом, галактики, находящиеся с противоположных сторон этого слоя, разбегаются от центра масс Вселенной. Наша Солнечная система находится близко от этого центра. Об этом свидетельствуют одинаковая средняя плотность галактик и одинаковый характер их красного смещения по всем направлениям небесной сферы. Закон Хаббла разбегания галактик $R(z) = \dfrac{c \cdot H_0^{-1} \cdot z}{z \oplus 1}$, где H_0 — постоянная Хаббла, а $z \le 0.02$ — красное смещение [56], работает в начале левого склона максимума $-\varphi_{15}$. Поскольку среда вакуума — "атмосфера" Вселенной испытывает влияние граничных условий, ее однородность и изотропность в краевом слое нарушаются, а плотность также заметно заметно изменяется, что влечет за собой значительное изменение скорости распространения фотонов. Это объясняет наличие релятивистских и сверхрелятивистских величин $0.1 < z < 5$ [56, 65]. Граница видимой в самые мощные телескопы Вселенной (радиус ~ 10^{26} м) близка, по–видимому, к той граничной сфере, за которой отсутствует среда вакуума и атомы вещества. Вселенная в настоящее время расширяется, но не в результате Большого взрыва из точки [56], как полагают теперь [66]. Более разумной представляется близкая к представлениям древних [55] космологическая гипотеза, согласно которой периоды после полной аннигиляции всех частиц и античастиц Вселенной, состоящей из одной среды вакуума (состояние сна, Пралайи), чередуются с периодами активного образования из частиц вакуума ядер и

атомов вещества и антивещества в центральной области Вселенной. По мере образования и сепарации они разгоняются потенциалом $\varphi(R)$ до сфер все большего и большего радиуса. Пока не заполнится весь сферический "мешок" потенциала $-\varphi_{15}$, разбегающиеся галактики будут увеличивать значения z. После чего начнется их торможение быстро растущим потенциалом $+\varphi_{16}$ и они начнут ускоряться к центру Вселенной, давая фиолетовое смещение спектров.

Отсутствие за границей Вселенной среды вакуума, частиц, ядер и атомов вовсе не означает, что до ближайшей Вселенной — кванта массы того же радиуса ничего нет, абсолютное ничто. Там нет лишь движущихся центров масс, зарядов — физической материи, но каждый отрезок в любой момент времени пересекает бесконечное непрерывное множество центров, имеющих от четырех до бесконечного множества степеней свободы (физического аналога мерности геометрических пространств) и подчиняющихся бесконечному множеству разных законов–уравнений взаимодействий движущихся центров. Между любыми двумя центрами квантов массы нашей Вселенной также движется бесконечное множество центров различных тонкоматериальных нефизических реальностей. Движения их синхронизированы, взаимообусловлены единым источником всех реальностей, неколичественные свойства (2), (3) идеализации которого — нуля мы положили в основу предлагаемой концепции мироустройства. Из нее следует, что путь восхождения к познанию единой всеобъемлющей Реальности бесконечен и мы находимся в самом его начале. Взаимосогласованность, взаимозависимость всех реальностей в данной концепции согласуется с йогическими, теософскими представлениями о генетической связи физической реальности с иерархией по меньшей мере шести более "тонких" реальностей, образующих в комплексе плотскую физико–эфирную и эмоционально–ментально–духовную сущности человека [22, 50, 55]. Ближайшие к физическим эфирные структуры органических и неорганических объектов наблюдаются методом Кирлиан (высокочастотной фотографии) [44].

В физической реальности действуют, посредством своих физических тел, субъекты (люди, животные, растения), имеющие иерархии "тонких" тел разной степени сложности и через инстинктивные и сознательные, волевые усилия этих "тонких" тел воздействующие на движение физических объектов [16, 17]. Физика же дает лишь чисто механическую картину взаимодействий этих объектов, где "волевым" началом их движений являются законы (7), (8), (12), (13), т. е. она идеализирует картину полной физической реальности объектов и тел субъектов. Малость нашего разума не позволяет пока охватить, понять и описать иерархию реальностей объектов и субъектов с единых позиций. Наука, игнорирующая чисто эмпирический опыт исследователей нефизических реальностей [17, 50, 55, 60], пошла по тупиковому пути, пытаясь все бесконечное многообразие жизни объяснить чисто физическими причинами. Многомерные тонкоматериальные реальности, выход в которые в принципе (потенциально) доступен каждому человеку (свидетельства самых простых людей, побывавших в состоянии клинической смерти) нуждаются в своих Галилеях, чтобы накопив достаточное число опытных фактов, закономерностей (первым ученым, описавшим "тонкий" мир, был Э. Сведенборг), открыть законы взаимодействия движущихся центров этих реальностей.

Заключение

Итак, предлагаемая концепция естественно объясняет важнейшие экспериментальные данные и закономерности физики, давая им весьма отличные от существующих, значительно более простые, понятные, геометро–динамические интерпретации. Впервые четко определена вся иерархия базовых физических понятий и объектов Вселенной (рис. 17). Из них не следуют: очень многие непредставимые понятия и объекты квантовых механики, теории поля, электродинамики; релятивистские и временные парадоксы Эйнштейна; космология теории Большого взрыва; несуществующие в природе частицы–переносчики взаимодействий, кварки, тахионы, магнитные монополи, гравитационные волны, нейтронные звезды, черные дыры и т. д.

Центральная идея физической части концепции о построении материи из движущихся нематериальных центров, внутренние сущности которых обладают неколичественными свойствами бесконечной и полярной делимости (2), (3), позволяет рассматривать весь физический мир, как аналог сети из бесконечного множества взаимосвязанных законами–уравнениями (7), (8), (12), (13) компьютеров–центров с бесконечными объемом памяти и быстродействием каждого центра, располагающего полной информацией о всей сети, и задающими этими законами программу развития, изменения сети. Таким образом любой центр информационно всеобъемлющ и одновременно, являясь строительным элементом любого объекта реальности, вездесущ. Аналогичными свойствами обладает и сущность Единого, Абсолюта религиозно–философских учений [11, 55], накопивших богатый опыт изучения тонкоматериальных реальностей, далеко еще не осмысленный научным разумом [13, 16, 17, 29, 42, 69]. Законы этих реальностей, установленные духовными лидерами человечества в чисто словесной форме, могут быть, по–видимому, формализованы на языке символов. Синтез мировых религий с позиций разума был предпринят теософией [55], а с позиций духовных — единой религией [11]. Лишь сравнительно недавно начавшееся исследование научными методами тонкоматериальных тел растений, животных и человека [17, 22] неизбежно приведет в конечном счете к взаимообогащению научного и религиозного опытов постижения Реальности.

Логизирующий, формально–интеллектуальный тип мышления, безраздельно господствующий в современной науке, является, как показано здесь на многочисленных примерах, явно недостаточным для понимания реальности. Первые после Бошковича [15], правда неудачные по конкретному результату, но обнадеживающие по духу попытки более зрелого синтезирующего мышления предприняли авторы наиболее универсальных альтернативных теорий, концепций. Этому мышлению присуще умение видеть общее в широком круге частных явлений, находить объединяющие их принципы, законы. Проблема выбора из множества теоретических концепций наиболее близкой к истине требует выработки системы критериев истинности. Мы полагаем, что такими критериями могут служить требования: 1) аксиоматичности; 2) универсальности охвата всех физических объектов, явлений и принципиальной возможности экстраполяции на нефизические реальности; 3) сочетание максимальных простоты, экономности средств и глубины как признаков эстетического совершенства; 4) предпочтение наглядно представимых, геометро–динамических моделей объектов перед непредставимыми, в принципе непознаваемыми представлениями; 5) недопустимость наличия парадоксов, нерешенных узловых проблем типа отсутствия внутренних структур у квантов массы, пространства, времени; 6) естественного согласия со всеми надежно установленными опытными данными, очищенными от ложных теоретических

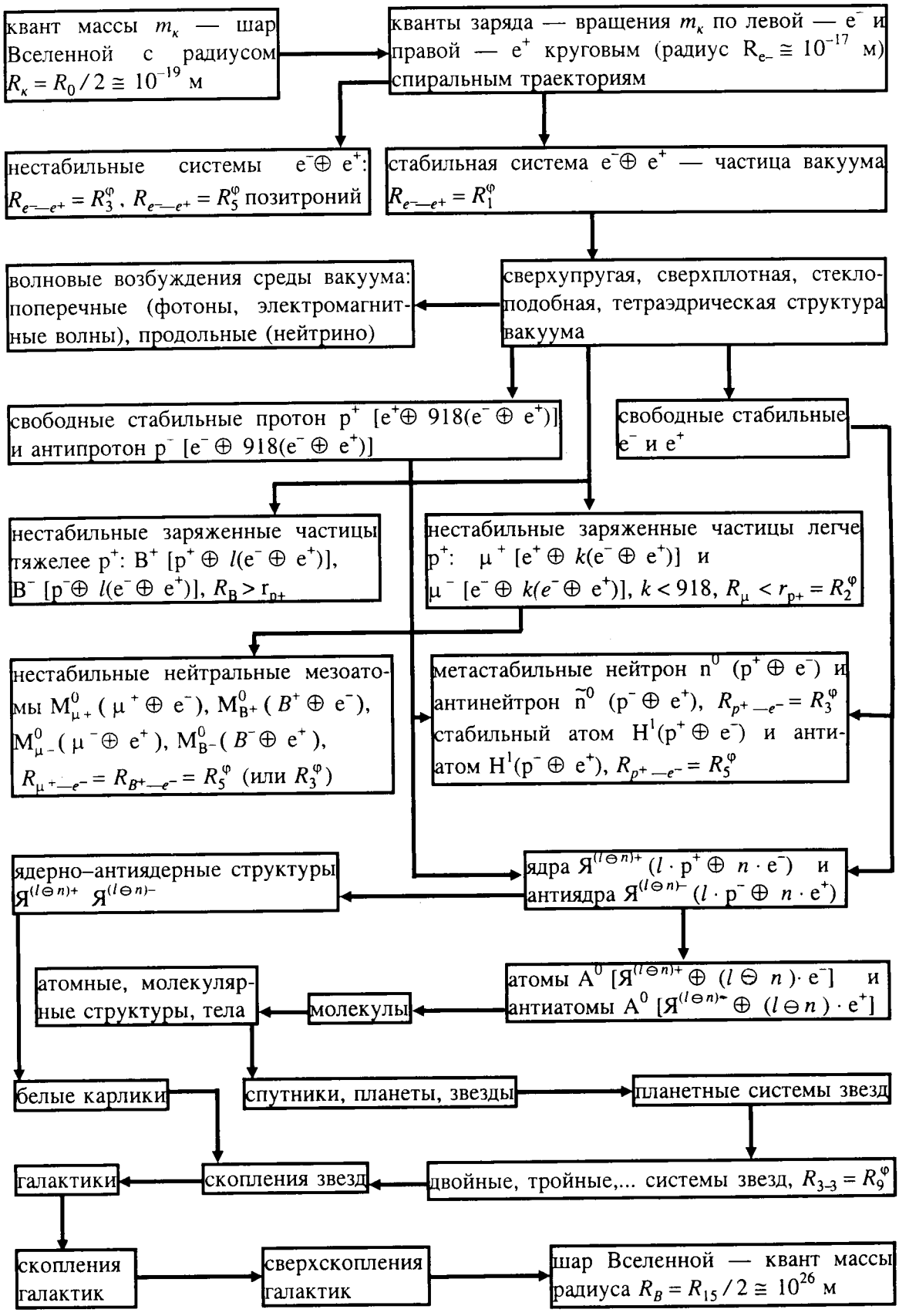


Рис. 17. Иерархия микро–, макро– и мегаобъектов Вселенной.

понятий, интерпретаций. Мы полагаем, что по этим критериям предлагаемая концепция предпочтительнее всех известных нам альтернативных и официальной концепции физики. Если она станет основой новой парадигмы физики 21–го века, то в первую очередь необходимо будет решать следующие задачи: 1) установление точного вида функции $\varphi(R)$, для чего основным должен стать геометрический (расстояния, размеры), а не энергетический аспект экспериментов; 2) компьютерное моделирование динамичных структур и создание новых теорий электрона, протона, нейтрона, ядер, атомов, фотонов, нейтрино, вакуума; 3) перерасчет масс частиц, ядер, атомов и энергий взаимодействий частиц с учетом независимости массы от скорости, отсутствия дефекта массы, неэквивалентности массы и энергии. Не имеет большого смысла дальнейшее наращивание мощностей ускорителей частиц с целью получения новых нестабильных снежных комов частиц вакуума, налипших на стабильных частицах. Неосуществимы часто обсуждаемые ныне прожекты: извлечения энергии из среды вакуума и потока времени; достижения сверхсветовых скоростей на макроуровне; реализации в физическом пространстве *xyz* машины времени [75], реализуемой в срезах $t \neq 0$ четырехмерного пространства *xyzt*. Экспериментальная физика уже близка к пределам имеющих смысл проникновений вглубь микромира и к границам мегамира Вселенной. Необходим этап кардинального переосмысления уже имеющихся данных, создания нового аксиоматического курса физики. О путях построения и облике ее будущей единой теории интересно размышляет один из ведущих современных физиков–теоретиков [76].

Математика, отбрасывая конкретные характеристики динамики движения идентичных строительных элементов бесконечномерной Реальности — центров, идеализирует ее в геометрии, где в любом *n*–мерном пространстве нет ближайших, соседних точек, тогда как в *n*–мерных реальностях движущихся центров они всегда есть. Отбрасывая и координаты, радиус–векторы всех точек Пространства, математики оставляют лишь идеализации их внутренних (нули) и внешних (кванты количества — 1) свойств. Применение к последним операций суммирования и отношения (деления) дает числа арифметики, а символами любых чисел из бесконечных их множеств оперирует алгебра. Применимые к физической реальности законы умножения действительных чисел и векторов возникают при предельной идеализации законов взаимодействия центров зарядов (8), (12). Игнорирование этих законов приводит к появлению умозрительных конструкций типа мнимых, комплексных, гиперкомплексных чисел и функций от них, не применимых к реальности. Поскольку законы *n*–мерных реальностей ($n > 3$) науке пока не известны, следует с большой осторожностью относиться к существующим n–мерным конструкциям, созданным на базе одного только фундаментального принципа аналогии, которым математики не смогли правильно воспользоваться при обобщении понятия сферы на *n*–мерные пространства. Следует ясно понимать, что математика обобщает, деконкретизирует, идеализирует законы и объекты природы, что требует знания этих законов и структуры этих объектов. Труд по очистке математики от огромного количества не согласованных с реальностью чисто умозрительных понятий, конструкций, начатый в данной работе, необходимо довести до конца. Сильно похудев, математика станет много проще, понятнее. Раскол ее на четыре конкурирующих направления — свидетельство непонимания истинного места математики в естествознании.

Эпоху существования множества наук, их разобщенности, все усиливающейся узкой специализации в каждой из них должна сменить эпоха интеграции всех наук в единую науку о природе на базе единой аксиоматики. Автор надеется, что его труд

будет способствовать преодолению глубокого кризиса фундаментальной науки и наступлению этой эпохи.

Список литературы

1. *Андрусенко В. А., Пивоваров Д. В.* Методология научного познания (альтернативность и правильность научной экстраполяции). Оренбург: ИПФ "Южный Урал", 1995. 96 с.
2. *Ацюковский В. А.* Общая эфиродинамика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 280 с.
3. *Базиев Д. Х.* Основы единой теории физики. М.: Педагогика, 1994. 640 с.
4. *Барашенков В. С.* Кварки, протоны, Вселенная. М.: Знание, 1987. 192 с.
5. *Бартини Р. О. ди.* Некоторые соотношения между физическими константами // ДАН СССР. 1965. Т. 163. № 4. С. 861—864.
6. *Буртаев Ю. В.* Фундаменталы и их взаимодействия: набросок феноменологического описания. В 3 частях. М.: МГОУ, 1996. 544 с.
7. *Бриль В. Я.* Кинетическая теория гравитации и основы единой теории материи. СПб: Наука, 1995. 436 с.
8. *Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.* Справочник по математике. М.: Наука, 1980. 976 с.
9. *Бульенков Н. А.* О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. 1991. Т. 36. В. 2. С. 181—243.
10. *Вейль Г.* Математическое мышление. М.: Наука, 1989. 400 с.
11. *Виссарион.* Единая религия (Последний завет) // Цигун и спорт. № 6. 1992.—№ 3. 1996.
12. *Владимиров Ю. С.* Реляционная теория пространства–времени и взаимодействий. 4.1. Теория систем отношений. М.: МГУ, 1996. 262 с.
13. *Владимиров Ю. С.* Фундаментальная физика, философия и религия. Кострома: Междунар. инновац. исслед. центр альтернативных образоват. и социальн. технологий, 1996. 226 с.
14. *Герловин И. Л.* Основы единой теории всех взаимодействий в веществе. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 432 с.
15. *Годыцкий-Цвирко А. М.* Научные идеи Руджера Иосипа Бошковича. М.: Изд. АН СССР, 1959. 96 с.
16. *Джан Р. Г., Данн Б. Дж.* Границы реальности: Роль сознания в физическом мире. М.: Объед. ин–т высок. температур РАН, 1995. 282 с.
17. *Дубров А. П., Пушкин В. Н.* Парапсихология и современное естествознание. М.: Наука, 1990.
18. *Дынич В. И., Ельяшевич М. А., Толкачев Е. А., Томильчик Л. М.* Вненаучное знание и современный кризис научного мировоззрения // Вопросы философии. 1994. № 12. С. 122—134.
19. *Желудев И. С.* Простая симметрийная модель мироздания. М.: МАИК Наука, 1996. 128 с.
20. Золотое сечение: Три взгляда на природу гармонии. М.: Стройиздат, 1990. 343 с.
21. *Иванченко Г. Е.* Физика абсолютного пространства и абсолютного времени. М.: Аслан, 1995. 158 с.
22. *Казначеев В. П., Спирин Е. А.* Космопланетный феномен человека. Новосибирск: Наука, 1991.
23. *Канарев Ф. М.* Кризис теоретической физики. Краснодар: КГАУ, 1996. 144 с.
24. *Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.
25. *Картмелл Э., Фоулс Г. В. А.* Валентность и строение молекул. М.: Изд. "Химия", 1979. 360 с.
26. *Клайн М.* Математика. Утрата определенности. М.: Мир, 1984. 434 с.
27. *Клайн М.* Математика. Поиск истины. М.: Мир, 1988. 295 с.
28. *Клевцов М. И.* Раскрытие тайн мироустройства. М.: ТОО "Петрол М", 1995. 168 с.
29. *Коваленко В. В.* Бифуркации в религиозной философии, естествознании и общественном развитии. СПб.: Гидрометеоиздат, 1994. 160 с.

30. *Козырев Н. А., Насонов В. В.* О некоторых свойствах времени, обнаруженных астрономическими наблюдениями. В кн. "Проявление космических факторов на Земле и звездах". М.—Л., 1980. Сер. "Проблемы исследования Вселенной". Вып. 9, с. 76—84.
31. *Колхир К. Ф.* У вакуума — структура кристалла (опыт оценки физических процессов с позиций классической физики). Чехов (Моск. обл.): Полиграфкомб., 1995. 40 с.
32. *Лаврентьев М. М., Еганова И. А., Медведев В. Г., Олейник В. К., Фоминых С. Ф.* О сканировании звездного неба датчиком Козырева. ДАН РАН, 1992. Т. 323, № 4. С. 649—652.
33. *Леглер В. А.* Наука, квазинаука, лженаука. Вопросы философии, 1993, № 2. С. 49—55.
34. *Леко В. К., Мазурин О. В.* Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
35. Математическая энциклопедия в 5–ти томах. М.: Сов. энциклопедия, 1977—1985.
36. Математика в современном мире. М.: Мир, 1967. 206 с.
37. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
38. *Мостовой Ю. А., Мухин К. Н., Патаракин О. О.* Нейтрон вчера, сегодня, завтра // УФН. 1996. Т. 166. № 9. С. 987—1022.
39. *Мухин К. Н.* Экспериментальная ядерная физика. Т. 1. Физика атомного ядра. М.: Атомиздат, 1974. 584 с.
40. *Мэрион Дж. Б.* Физика и физический мир. М.: Мир, 1975. 623 с.
41. *Науменко Ю. М., Науменко Г. А., Пилипенко Ф. Г.* Эфир и материя: Начало эфирокванто-вой теории материи. М.: Пресс Лтд., 1996. 104 с.
42. *Немировский Л. Н.* Духовные причины глобального экологического кризиса // Цигун и спорт. 1996. № 1. С. 15—27.
43. *Новицкий В.* Камень преткновения в физике? // Техника — молодежи. 1990. № 5. С. 18—21.
44. *Орлов В.* Супруги Кирлиан не просчитались // Техника — молодежи. 1993. № 6. С. 62—63.
45. *Ортега–и–Гассет Х.* Дегуманизация искусства и другие работы. М.: Радуга, 1991. 639 с.
46. *Петров В. В.* Принципы интервальной физики. ННГУ. Н. Новгород: Изд. Волго–Вят. акад. гос. службы, 1996. 92 с.
47. *Погорелов А. В.* Основания геометрии. М.: Наука, 1979. 151 с.
48. *Прянишников В. П.* Система кремнезема. Л.: Изд. лит–ры по строительству, 1971. 239 с.
49. Радость познания. Популярная энциклопедия в 4–х томах. Т. 1. Наука и Вселенная. М.: Мир, 1983. 295 с.
50. *Рогальская П.* Семь планов Солнечной системы // Альманах "АУМ". 1987. № 2. С. 146—165.
51. *Родимов Б. Н.* Автоколебательная квантовая механика. Томск: Изд. Томск. ун–та, 1967. 166 с.
52. *Розенталь И. Л.* Геометрия, динамика, Вселенная. М.: Наука, 1987. 144 с.
53. *Рыдник В. И.* Поле. М.: Знание, 1976. 160 с.
54. *Семенов К. П.* Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов. Докл. II междун. конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров, 1995. С. 104—116.
55. Спираль познания: мистицизм и йога. М.: Прогресс–культура, 1992. 448 с.
56. *Троицкий В. С.* Экспериментальные свидетельства против космологии Большого взрыва // УФН. 1995. Т. 165. № 6. С. 703—707.
57. *Тростников В.* Научна ли "научная картина мира?" // Новый мир. 1989. № 11. С 257—263.
58. *Турчин В. Ф.* Феномен науки. М.: Наука, 1993. 295 с.
59. *Уайтхед А. Н.* Избранные работы по философии. М.: Прогресс, 1990. 718 с.
60. *Файдыш Е. А.* Измененные состояния сознания и цигун: секреты могущества даосских магов // Цигун и спорт. 1992, № 5, 6. 1993, № 1, 2.
61. *Федоров В. В.* Единая теория поля. СПб.: Элмор, 1993. 60 с.

62. *Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Вып. 1—2. М.: Мир, 1976. 440 с.
63. *Фелдман Г., Штайнбергер Д.* Число поколений фундаментальных составляющих вещества // В мире науки. 1991. № 4. С. 16—24.
64. Физика микромира. Маленькая энцикл. М.: Сов. энцикл., 1980. 528 с.
65. Физика космоса. Маленькая энцикл. М.: Сов. энцикл., 1976. 655 с.
66. Физика космоса. Маленькая энцикл. М.: Сов. энцикл., 1986. 783 с.
67. Физическая энциклопедия. Т. 1—4. М.: Сов. энцикл., Большая Росс. энцикл., 1988—1994.
68. *Фридман В. А.* Скорость расширения и размеры Вселенной // В мире науки. 1993. № 1. С. 18—24.
69. *Хюбнер К.* Критика научного разума. М.: Ин-т философии РАН, 1994. 326 с.
70. *Чекин А. Н.* Хроногеометрия в современной картине мира. СПб.: РИО СПбГУ, 1995. 56 с.
71. *Широков Ю. М., Юдин Н. П.* Ядерная физика. М.: Наука, 1980. 728 с.
72. *Шипов Г. И.* Теория физического вакуума. М.: НТЦентр, 1993.
73. *Эдельман В. С.* Вблизи абсолютного нуля. М.: Наука, 1982. 176 с.
74. *Яворский Б. М., Детлаф А. А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1980. 508 с.
75. Time's Arrow Today. Recent Physical and Philosophycal Work the Direction of Time / Ed. by S. F. Savitt. Cambridge University Press. 1995.
76. *Weinberg S.* Dreams of a Final Theory. N. Y.: Pantheon Book, 1992.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

ПРИРОДНОЕ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОЕ И КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

В. А. Морохов

СТРУКТУРНАЯ СХЕМА МОДЕЛИ ЗАПАСОВ РУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЗИЦИЙ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА

Структурная схема объекта исследования является тем фундаментом, на котором разрабатываются и строятся статистические решения по описанию этого объекта. Остановимся на положениях, являющихся основанием для прочно вошедших в практику приемов подсчета запасов (ПЗ), которые могут рассматриваться как аддитивные операции, сопровождаемые комплексом геологических классификаций и в которых центральную роль приобретают задачи по установлению отношений. Теоретическое обоснование их решения разработано Ю. А. Ворониным и Э. А. Егановым [6, 7, 8]. Но это лишь часть задачи ПЗ в общем виде. Ее постановка целиком, равно как и корректные статистические решения, реальны при установлении формализованной структуры объекта исследований.

Исследование недр связано с использованием понятий система, структура, иерархия. Под системой понимается некоторое объединение ее элементов и отношений между ними в единый объект. Система, как правило, структурирована, организована, ее элементы упорядочены и взаимосвязаны. Совокупность отношений и связей между элементами системы определяет ее структуру. Системы, в которых соподчинены объекты, различные по своему рангу, называются иерархиями. В геологии принято выделять пять уровней иерархии: химические соединения, агрегаты, геологические формации, комплексы формаций, геосфера [3, 27, 28]. В соответствии с уровнями иерархии выделяются пять типов геологических тел: минерал, порода (руда), геоформация (рудное тело), геокомплекс, геосфера. На стадии разведки и эксплуатации типизация геологических образований соответствует 1—3 уровням иерархии. В строении тел полезных ископаемых на этих стадиях всегда можно выделить ряд сменяющих "уровней неоднородности", соответствующих различным деталям в их строении [12]. Каждый такой уровень объединяет множество геологических элементов или отдельных геологических тел, подлежащих классификации. Но каждый геологический элемент, как продукт эмпирической злементаризации, в свою очередь, обладает индивидуальными свойствами, на основании значений которых он может быть выделен из этого множества. Кроме этого, такой элемент состоит из целого ряда других элементов, отражающих более детальный уровень строения тела полезного ископаемого (шлиф—штуф—забой—проба и т. д.). Элементы, однородные генетически, несут определенную ин-

формацию о смежных и удаленных подсистемах этих элементов, что можно трактовать как наличие связей по горизонтали [4].

Свойства элементов низшего уровня неоднородности рекурсивно распространяются на элементы вышележащего яруса (пересечения, блоки), и таким образом происходит обеспечение связи по вертикали. Концепцией, заложившей основы такой упрощенной рекурсии, а по сути статистических решений, явилось представление о месторождении как о генеральной совокупности, множестве отдельных, вычленяемых на основании результатов опробования участков объемов недр, которые, в свою очередь, принято рассматривать в качестве выборок из этой совокупности [17, 19]. Представим себе систему "месторождение" как множество W элементов $w_i \in W$ (где $i = \overline{1, n}$). Тогда, введя ограничения по некоторому *f*–му признаку (скажем, по содержанию), модель месторождения, его запасы можно представить выражением $W = \bigcup_{i \in I} w_i$, где $\bigcup$— знак объединения. Оно не противоречит концепции, введенным первоначальным ограничениям и, в целом, отражает структуру объекта.

Введя дополнительное условие об эквивалентности параметров элементов w (равенстве объемов, равных концентрациях в них полезных компонентов), можно утверждать, что это выражение будет эквивалентно традиционному, где в правой части — тройка чисел (объем блока, плотность руды, среднее содержание). Но природа объектов такова, что параметры элементов непостоянны, им свойственна изменчивость, поэтому мы можем говорить, в лучшем случае, только о состоятельной и несмещенной оценке запаса руды, но не полезного компонента. Следовательно, определяемые этими выражениями модели запасов обладают "плохой" структурой, поскольку как в первом, так и во втором элемент множества (проба) представляет из себя одноместный предикат, и их совокупность не может быть "предъявлена для рассмотрения". Это означает также, что на множестве W без определения иных свойств, кроме измеренных объемов v, нельзя установить отношения эквивалентности между $w_i \in W$ и дать ему содержательное толкование [5]. С этой целью каждой пробе помимо ее объема v, вещественного (минерального) состава, используемых ранее для установления отношений при операциях оконтуривания и блокировки, определим массу материала пробы q, ее продуктивность в полезных компонентах g, содержание полезных компонентов ξ и плотности рудной массы d. Напомним, что лишь v, q, g представляют "фундаментальные" измерения. А ξ — как правило, опосредствованные (производные) через параметры навески из гомогенизированного материала пробы. Идентификация продуктивностей проб g как фундаментальных аддитивных измерений имеет логическое продолжение: множество продуктивностей G позволяет представить модель запасов блока в полезных компонентах следующим образом:

$$\bigcup_{i \in I} g_i = G , \qquad (1)$$

где $\bigcup$ — символ объединения. Или, что практически то же самое:

$$P = \sum_{i=1}^{N} g_i , \qquad (2)$$

где под *N* понимается совокупность элементарных продуктивностей всех проб объемом v, образующих блок. При этом подразумевается, что g может быть определена из следующего выражения:

$$g_i = v \cdot d \cdot \xi_i = q \cdot \xi_i \,. \qquad (3)$$

Фактически же ни q, ни тем более g не измеряются. Масса пробы q, равно как и ее объем v, однозначно определяются "единой геометрией", т. е. тройкой измерений q, v, d = const с определенной долей погрешности. Таким образом, на практике огрубленно принимается, что на множестве предикатов q, v, d, определенных для всей совокупности проб W, устанавливаются отношения эквивалентности. Влияние этого огрубления на оценку запасов, очевидно, имеет место, но не столь существенное, оцениваемое отдельными исследователями в первые проценты [16, 23].

При допустимости инвариантности q, v, d установление отношения эквивалентности для подмножества $G_j \subset G$ по сути, представляет основную задачу в операциях ПЗ. Но, как известно, существующая практика опробования сформировалась исходя из предпосылок экономии средств на разведку. Поэтому фактически для всех методик ПЗ одним из основных параметров является среднее содержание полезного компонента, величина производная, не обладающая свойствами аддитивности. Продуктивность пробы q следует рассматривать как функцию среднего содержания ($q_i = \xi_i q$). Отдельные авторы даже определяют основное целевое назначение разведки как "формирование среднего содержания" [4].

Основным методическим приемом успешного использования системного анализа является формализация объекта исследования, создание его модели в условиях конкретной задачи. В простейшем общем случае построение знаковой модели множества W проб, рудных тел, блоков заключается в приписывании этим объектам $w \in W$ некоторых количественных или качественных свойств $x_1, x_2, \ldots x_k; y_1, y_2, \ldots y_m$, затем построение функции вида $F(x_1, x_2, \ldots x_k, y_1, y_2, \ldots y_m)$. Эта функция используется для определения меры сходства между парами объектов w (w_x и w_y) $\in W$, в установлении связей между свойствами, приписываемых объектам $w \in W$.

Пример

Пусть имеется объект *A*, представляющий собой месторождение, разведанное по горно–буровой технологии (системой — по В. М. Крейтеру) работ, в процессе которых было отобрано множество W′ проб $w \in W'$. Обозначим через G(w, g) множество допустимых способов проведения операций над пробами w при условии $g \in G$, а через Q(w, g) — множество результатов $q \in Q(w, g)$, ожидаемых при проведении операций над пробами $w \in W'$; k(g, w, q) — критерий оценки результата $q \in Q(w, g)$ проведения операций $g \in Q(w, g)$.

На практике обычно имеют дело с оптимизационной ситуацией, когда при фиксированном $g \in G$ находят такие краевые по контуру запасов $w \in W'$ и $q \in Q(w, g)$, при которых k(g, w, q) имеет значение, приводящее к некоторой (расчетной) оценке концентрации полезного компонента ξ_{min} в фиксированном объеме руды V(блоке). Последняя операция вычисления оценок может рассматриваться как рекурсивная по дискретным замерам свойств в элементах w, в связи с чем опробованное множество W′ элементов $w \in W'$ является подмножеством множества W, включающего все элементы $w \in W' \subset W$, т. е. конструирующее модель месторождения в целом. Итак, когда общее количество элементов $w \in W'$ составляет весь его набор, должны быть соблюдены следующие соотношения:

$$\bigcup_{k=1}^{K} W_k' \;;\; W_k' \cap W_{k+1}' = \varnothing \;;\; k \neq k+1 \;; \qquad (4)$$

где символы $\in$ и $\subset$ означают принадлежности, $\cup$ — объединение, сложение множеств, $\varnothing$ — пустое множество, $\cap$ — пересечение множеств. Первое выражение соответствует формализованной схеме модели запасов, два других — условиям ее существования.

Но условие (4) не выполняется ни в одном из способов ПЗ. Имеются многочисленные приемы по "обработке" результатов опробования, основной целью которых является снижение дисперсии оценки среднего содержания в выборках, составляющих либо всю совокупность проб, либо ее частей. Фактически же эта цель может иметь и другое истолкование: "приписывание" всем пробам в выборке некоторого среднего значения в предположении о некотором оптимальном смещении его оценки. Здесь важен опыт и интуиция. Что же касается самих приемов "сглаживания", то практически все они являются эмпирическими. Неявно, но фактически теоретическим обоснованием их использования является утверждение постулата о якобы всегда существующей тенденции к аппроксимации распределений геологоразведочных параметров теоретическими моделями. Наибольшая приверженность исследователей к нормальной (логарифмически нормальной) модели. Приняв этот постулат в качестве рабочей гипотезы, а тем более определив соответствие распределения эмпирических наблюдений одной из этих моделей, следовал вывод о том, что структурная модель месторождения укладывается в "прокрустово ложе" теоретической. В итоге сформировалось мнение о фактической универсальности этой разновидности метода аналогии применительно к ПЗ. Обратимся к рассмотрению оправданности этого постулата. При этом будем иметь в виду, что под стабильными, эффективными оценками следует понимать такие результаты статистического анализа, которые при сохранности связей эффективности оказываются слабо чувствительными к колебаниям органических исходных предпосылок математической модели и устойчивыми к некорректности исходной задачи. С учетом последнего приведем замечания отдельных исследователей о применимости "классических" методов математической статистики в экономике и технике. Так, по мнению Ю. А. Алимова, еще статистики 20–х годов отмечали, что "нормальная поверхность в экономической статистике является почти что не правилом, а исключением", классические формы распределения вообще довольно редки в экономических сопоставлениях, и экономисту приходится нередко оперировать в самых примитивных и грубых "предпосылках" [1]. Еще ранее С. П. Бобров пришел к выводу, что концепция "нормально устойчивой связи" мало приложима к исследованиям экономической статистики, так как нет никаких оснований ждать, чтобы в экономических совокупностях "закон связи" оставался неизменным от испытания к испытанию [2] . Очевидно, что все сказанное выше однозначно может быть отнесено к геологии. Вместе с тем отметим, что примерно 50 лет, вплоть до настоящего времени, разработки аппарата статистических приемов, решений развиваются,опираясь на гипотезу нормального распределения. Этот феномен Д. Тьюки объясняет тем, что " предполагаемые достоинства средней арифметической были использованы для введения гауссовского распределения, а предполагаемая "истинность" гауссовского распределения была использована для доказательства оптимальности средней арифметической" [26]. Кстати, К. Гаусс не вводил и не обосновывал применимость закона нормального распределения как нечто абсолютного, универсального. Так П. Хубер, касаясь источников создания этого закона, приводит слова К. Гаусса о том, что не зная функции распределения вероятности неизвестной величины невозможно определить ее наиболее вероятное значение. Но так как функция вероятности ошибок априорно неизвестна, то нет иного

выхода, как принять такую функцию в гипотетическом виде [30]. Еще меньшая адекватность теоретическим распределениям обнаруживается при структурировании моделей месторождений. Поскольку все замеры свойств объекта разведки являются дискретными, их значения в некоторых заданных шкалах на элементах w можно рассматривать как дискретные случайные величины. Следовательно, процедуру ПЗ также можно представлять как задачу о восстановлении неизвестных характеристик (свойств) блока по дискретным замерам (рекурсию). Фактически эта задача является разновидностью задач по распознаванию образов, которая, в свою очередь, состоит в выработке понятия о классе объектов множества W по совокупности признаков R_i $(\iota \in I)$, сходных друг с другом в каком–либо отношении, а также правила классификации этих объектов. Решению этих задач предшествует исследование результатов опробования, представляющих основной статистический материал. Он включает выбор методов преобразования исходной выборки свойств проб с целью получения надежной, "очищенной" информации для последующей обработки. Основные процедуры, сопровождающие эти исследования:

1) усечение выборки;
2) огрубление информации;
3) "взвешивание" исходных данных;
4) доопределение выборки по выявленным зависимостям.

Усечение выборки представляет собой операцию по отбраковке на основании внутреннего и внешнего контроля аналитических работ ненадежных данных и в исключении из выборки содержаний аномальных (ураганных) значений. Основная сложность, как правило, заключается в установлении верхних пределов для "нормальных" содержаний в выборке и "предельно допустимых" в ураганной по сравнению со средним. В операции усечения содержания ураганных проб заменяются иными значениями. Так, И. Д. Коган в сводке по применению методов учета "ураганных" проб приводит 18 вариантов, использовавшихся при подсчете запасов различных месторождений [15]. При этом, как последний автор, так и еще ряд исследователей [11, 17, 21] считают этот прием неоправданным, искусственным. Обозначив через x значение содержаний в исследуемой выборке, эту операцию можно формализовать следующим образом:

$$\tilde{x}_k = \begin{cases} x_m \text{ , если } x' \le x_k \le x'', \\ 0, \quad \text{если } x_k \le x' \quad \text{или} \quad x_m > x''. \end{cases} \tag{5}$$

где $\tilde{x}_k$ — k–е преобразованное содержание x_k, $k = \overline{1, N}$; x' и x'' — пороговые значения x; x_k — ранговая статистика x (соответствует, как правило, среднему по блоку).

В практических ситуациях усечение осуществляется, как правило, на обоих концах распределения, причем нижний интервал $\inf\limits_{x=x'} x'$ определяется равным бортовому содержанию (метропроценту). Эта процедура формализуется так:

$$\tilde{x}_k = \begin{cases} x_k \text{ , если } N' \le R(x_k) \le N'', \\ 0, \quad \text{если} \quad R(x_k) \le N' \quad \text{или} \quad R(x_k) > N''. \end{cases} \tag{6}$$

где $R(x_k)$ — ранговый порядок x_k, N' и N'' — пороговые значения рангов.

Размер усеченной выборки принимается равным $(N - N^0)$, где N^0 — количество отбракованнх наблюдений.

Огрубление исходной информации осуществляется использованием приемов округления или дискретизации в рамках модели ПЗ по уровню разрешающих способ-

ностей аналитических методов или при переходе к качественной типологии элементов множества. Такой переход к качественной шкале обычен при расчленении руды на технологические типы (руды окисленные, первичные, труднообогатимые, легкообогатимые, обладающие массивной текстурой, вкрапленные и т. п.), а затем — на балансовые и забалансовые. Пример формализации загрубления:

$$\bar{x}_k = \begin{cases} 1 \text{ , если } (x_k - x') \geq 0 \text{ ,} \\ 0 \text{ , если } (x_k - x') \geq 0 \text{ .} \end{cases} \qquad (7)$$

где x' — пороговое значение, которое чаще всего выбирается равным центру распределения случайной величины X. Этот прием оправдан в связи с плохой структурой множества проб. Приемы огрубления рассматриваются при разбиении множества на ограниченное количество классов (2, редко 3), что в общем случае порождает возникновение дополнительных сложностей по сглаживанию распределений.

Взвешивание исходных данных опробования является ничем иным, как обобщением процедур усечения выборок и огрубления информации. Весовая функция конструируется, как правило, на основе регрессии между мощностью и содержанием.

Оценка центра распределения выборки по группе свойств (мощности, среднего содержания, плотности руды и т. д.). Эта процедура достаточно подробно освещена в методической литературе [15, 18, 29, 30]. Показано, что средняя арифметическая на практике оказывается весьма ненадежной оценкой центра распределения случайной величины. В литературе можно найти множество примеров, подтверждающих

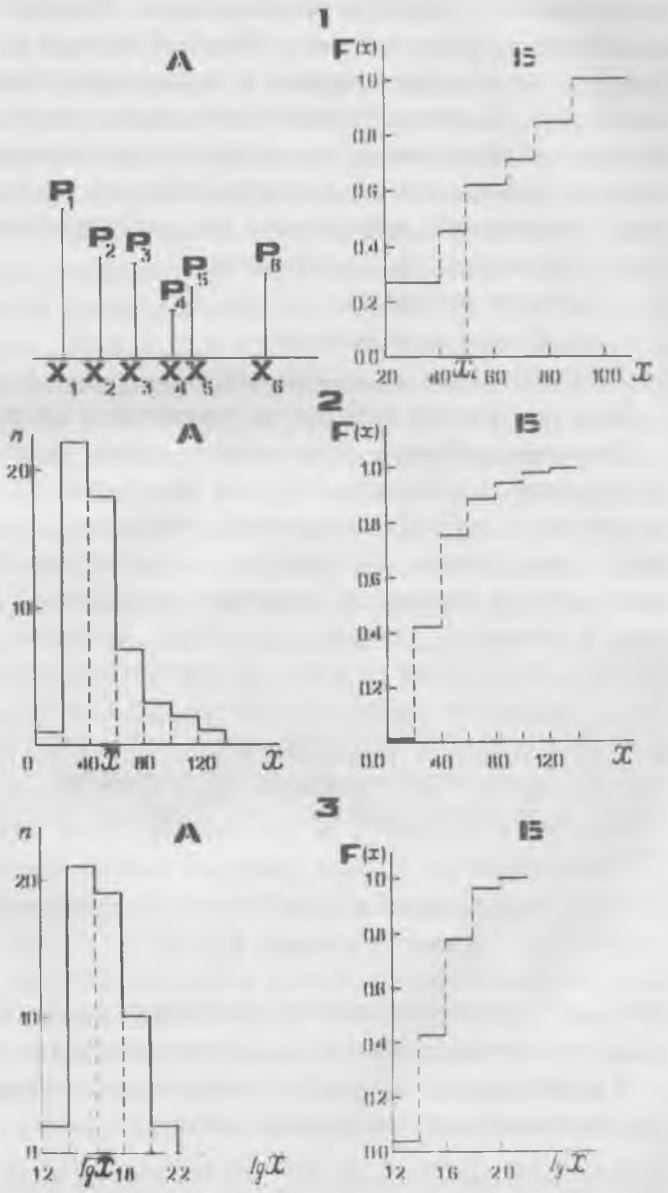


Рис. 1. Графическая аппроксимация закона распределения выборки продуктивности проб пятиокиси тантала исходя из предположений дискретности (**1, А, Б**) и непрерывности (**2, А, Б; 3, А, Б**) распределений.

1А — по оси абсцисс — центроиды кластеров, по оси ординат — частости, **1Б** — функция распределения; **2А** — гистограмма, **2Б** — функция распределения — аппроксимация нормальной моделью, **3** — то же при аппроксимации логнормальной моделью.

этот вывод, когда оценка среднего по "усеченной", "огрубленной" и "взвешенной" выборке значительно отличается от фактической [15, 20, 22]. Следует отметить, что на подобные операции специалисты идут сознательно, в целях страховки. Но сам факт существования задачи, тем не менее, существует.

Здесь следует подчеркнуть, что, помимо всего прочего, к снижению эффективности этой оценки приводят отклонения (даже небольшие) от закона нормального распределения. Так, С. А. Дубровский ссылается на исследования Е. Е. Слуцкого, который для одного специального случая показал, что ошибка вычисления среднего арифметического для выборки, состоящей из неэквивалентных данных, почти в шесть раз (точнее в $\sqrt{20\sqrt{\pi}}$ раз) больше определенной на статистически однородной совокупности [9]. Большинство процедур устойчивого оценивания центра распределения исходит из выражения:

$$\bar{x} = \sum_{k=1}^{N} p(x_k)\, x_k \; ; \quad \sum_{k=1}^{N} p(x_k) = 1 \; , \tag{8}$$

отличаясь лишь способом задания весовой функции $p(x_k)$ в зависимости от m–мерности параметра. Последнее выражение представляет собой обычную среднюю арифметическую:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \tilde{x}_k \; , \tag{9}$$

где x_k вычисляется по усеченной и огрубленной выборке.

Рассмотрим типичную ситуацию на конкретном примере.

Пусть один из блоков месторождения тантала оконтурен по некоторой совокупности проб W". На этом множестве W" произведено определение продуктивностей g полезного компонента. Обозначим вновь полученное множество символом A_i, где i принадлежит счетному множеству индексов I. Произведем "конструктивное" определение этого множества. В нашем примере это означает установить отношение эквивалентности между $w \in W"$, дав его содержательное истолкование. Сказанное также предполагает, что конструктивное определение должно позволять решать проблему перечисления.

Свойства пробы, как элемента множества, могут рассматриваться как исход некоторого испытания. При этом очевидно, что отбор каждой пробы в выделенном из множества W подмножестве W" по свойству g (продуктивность) можно рассматривать как образование подмножества, состоящего из благоприятных событий (пробы с нулевой продуктивностью и ниже бортового оказались за контурами блока). Их детерминация производится по этому свойству g, потому что свойство q, величина постоянная для всех проб (единая геометрия). То есть по свойству g мы получаем новое, по существу замкнутое, счетное множество A или точечное множество, содержащее свои предельные точки. При этом, рассматривая процесс пробоотбора как "испытание", все пробы множества $A \in W$, очевидно, следует считать событием с благоприятным исходом, т. е. пробой с рудой продуктивности g_j, где j — порядок перечисления (несовместимое случайное событие, при котором $g = 0$ в этом множестве не учитывается). Иными словами, в этом случае каждому исходу A_i испытания поставлено в соответствие некоторое действительное число x_i. Учитывая случайную природу процесса пробоотбора, связанного с попаданием зерен танталита в пробу, имеем:

$$A_i \cap A_{i+1} = \varnothing, \quad i \neq i+1, \quad \bigcup_{i \in I} A_i = T, \tag{10}$$

где $\varnothing$ — невозможное событие, $\cap$ — знак пересечения, $\cup$ — знак объединения, T — достоверное событие. В этом случае говорят, что задана дискретная случайная величина.

По условиям примера A_i, A_{i+1} — события случайные и им соответствуют определенные вероятности $p(A_i)$, $p(A_{i+1})$, $i \in I$. Из аксиомы сложения вероятностей следует, что

$$\sum_{i \in I} p(A_i) = 1 . \tag{11}$$

Очевидно, что в данном построении основной интерес представляют вероятности (задача поисков "весов"!), с которыми случайная величина принимает различные числовые значения.

Пусть x — некоторое число, обозначающее продуктивность пробы, измеренной в некоторой шкале. При этом число соответствует некоторому k–му классу эквивалентности ξ. Обозначим через $p_\xi(x)$ вероятность того, что $\xi = x$. Очевидно, событие $\{\xi = x\}$ равносильно тому, что в результате отбора i–й пробы произошло случайное событие A_j, заключающееся в том, что в ее материале оказалось x_j полезного компонента, причем $x_j = x$. Следовательно:

$$p_\xi(x) = \sum_{j:\, x_j = x} p(A_j) . \tag{12}$$

Из последнего выражения следует, что $p_\xi(x)$ может принимать положительные значения при x, принадлежащих, как в нашем примере, конечному или счетному множеству $\{x_i\}_{i \in I}$. В остальных случаях $p_\xi(x) = 0$. Далее будем предполагать, что все x_i принадлежат некоторым различным k–м классам эквивалентности. Тогда по последней формуле

$$p_\xi(x_i) = \sum_{x_j = x_i} p(A_j) = P(A_i) . \tag{13}$$

Таким образом приходим к классическому определению: закон распределения дискретной случайной величины — совокупность пар чисел (x_i, p_i), где x_i — возможные значения случайной величины, а p_i — вероятности, с которыми она принимает это значение.

При этом

$$\sum_{i \in I} p_i = 1 . \tag{14}$$

Изобразим закон распределения дискретной случайной величины графически. Предварительно упорядоченное множество A продуктивностей проб с использованием приемов кластеризации разобьем на некоторые интервалы группирования по значениям g, определим частоты n_j, попавших в эти классы проб, а также оценки средних и частости событий p_j попадания в эти классы (по g):

$$\dot{g}_j = \frac{1}{n_j}\sum_{j=1}^{n_j} g_j\ ;\ p_j = \frac{n_j}{n}\ . \qquad (15)$$

Частости p_j для нашего случая будем считать тождественными вероятностям.

Нанесем на ось абсцисс прямоугольной системы координат точки $\bar{x}_j\,(\dot{g}_j)$ и от каждой из них по оси ординат — отрезок, равный соответствующему значению p_j (рис. 1, **1А**).

Заметим, что задание $(x_i,\ p_i)$ при $i \in I$ равносильно заданию функции $p_\xi\,(x)$ при $a \le x < \infty$, где a — значение нижнего предела продуктивностей проб.

Поскольку используемый цифровой массив представляет дискретные замеры, в нем возможны некоторые "пробелы", т. е. отсутствие части проб, которая не вошла в массив, но фактически может существовать в природе, дополняя множество A. Поэтому такой график полезен для определения вероятностей, связанных с этим классом продуктивностей. Пусть, например, требуется найти вероятность $F_\xi\,(x)$ того, что $\xi < x$, где x — некоторое среднее искомого класса эквивалентности. Тогда $F_\xi\,(x) = P\,(\xi < x) = \sum_{x_i < x} p_i$. На графике (рис. 1, **1А**, **1Б**) эта вероятность будет соответствовать сумме длин вертикальных отрезков, расположенных левее прямой, параллельной оси ординат и проходящей через точку $(x,\ 0)$. Таким образом, функция $F(x)$, как функция переменной $x \in (a, \infty)$. может быть названа функцией распределения продуктивностей проб.

Ее свойства (без доказательства):

1. $F_\xi\,(x)$ неубывающая функция.

2. Функция $F_\xi\,(x)$ продуктивностей проб (в контурах блоков запасов) непрерывна слева.

3. $F_\xi\,(a) = \lim_{x \to a} F\,(a) = P\,(x{=}a)\ ;\ F_\xi\,(\infty) = \lim F_\xi\,(x) = 1\ .$

4. $F_\xi\,(x+0) - F_\xi\,(x) = P\,(\xi{=}x)\ .$

Из последнего свойства следует: в связи с тем, что практически для всех значений x выборки принимается положительная вероятность, $F(x)$ испытывает "скачки" в точках границ интервалов разбиения (интервалов дискретности). Это подтверждается практически всеми исследователями, в той или иной мере использовавшими информацию по опробованию рудных месторождений. Столь очевидное наблюдение приводит к очередному, очень важному для последующей интерпретации результатов опробования выводу: измеренные параметры проб по свойству "продуктивность" (или содержание полезного компонента) являются дискретной смесью распределений (10). То есть практически всегда (или почти всегда) образуется набор функций распределения $F_1\,(x),\ F_2\,(x) \ldots\ F_k\,(x) \ldots$ и соответствующий им набор вероятностей $p_1,\ p_2 \ldots\ p_k \ldots$ Очевидно, что функцию распределения $F(x)$ можно определить с помощью формулы:

$$F\,(x) = p_1\,F_1(x) + p_2\,F_2(x) + \ldots + p_k\,F_k(x)$$

и в свернутом виде

$$F\cdot(x) = \sum_{i=1}^{N} p_i F_i(x)\ , \qquad (16)$$

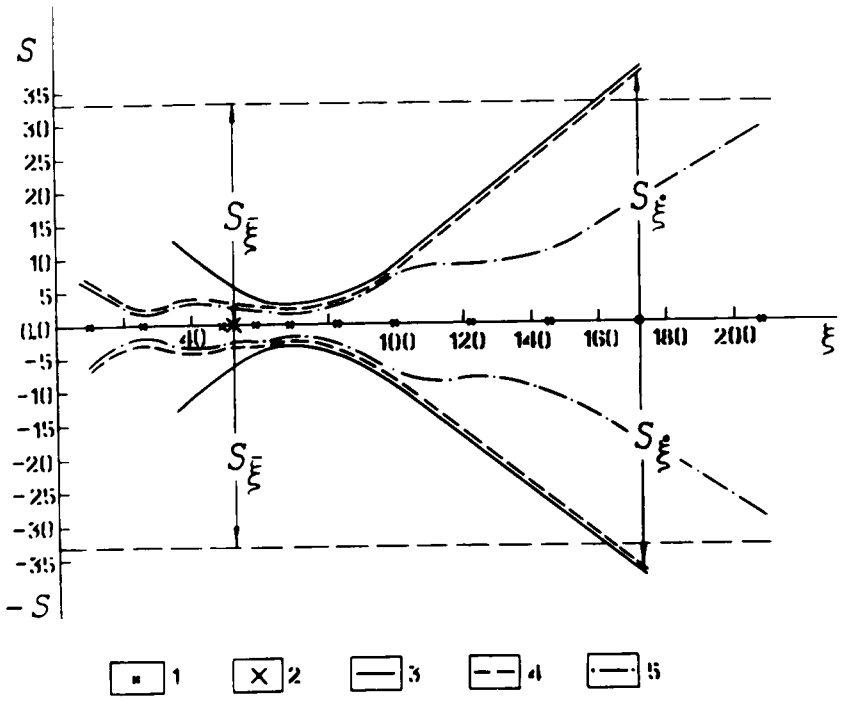


Рис. 2. Кривая стандартов оценок центроидов кластеров S_{ξ} и поле стандарта оценки среднего $S_{\bar{\xi}}$ — для выборки в целом (содержания тантала). По оси абсцисс — содержания тантала г/т; по оси ординат — значения стандартов:

1 — значения центроидов в кластерах, 2 — оценка среднего по выборке в целом, 3 — кривая стандартов оценок центроидов кластеров при разбиении выборки на 6 классов, 4 — то же при разбиении на 9 классов, 5 — то же при разбиении на 10 классов.

которая может быть названа **дискретной конечной смесью функции распределения**, поскольку случайная дискретная величина x удовлетворяет строгому неравенству $a < x < b$, где a и b — действительные числа (концы интервалов). По сути, последнее определяет структурную схему объекта исследований. На рис. 1, **2А—3Б** приводятся гистограммы и функции распределений тех же выборочных данных опробования танталоносного объекта в предположении об их непрерывности. Аппроксимация распределений приведена для содержаний в натуральном, числовом выражении (рис. 1, **2А**, **2Б**) и для логарифмов содержаний $\log \xi$ (рис. 1, **3А**, **3Б**). Обе эти выборки отличаются не только значениями оценок среднего и моды по совокупности выборки (50.5 и 46), но и стандартами этих оценок. Так, для нормализованного распределения (рис. 1, **2А**, **2Б**) интервальную оценку среднего можно записать как 50.5 ± 22.8, а для антилогарифма моды в логнормальном — $30 < 46 < 70$.

Сравнительная эффективность классификации проб по свойству ξ, аппроксимированных нормальной моделью и дискретной смесью распределений, иллюстрируется графиками зависимости между оценками средних и их стандартами (рис. 2). Так, поле стандарта S_{ξ} "точечной" оценки среднего $\bar{\xi}$ (нормальная модель, вся выборка — один класс) значительно превышает поля S_{ξ}, построенные по оценкам статистик кластеров при аппроксимации выборки дискретной смесью распределений и ее разбиении на 6, 9, 10 классов.

Имеющийся громадный фактический материал по опробованию рудных месторождений позволяет утверждать, что каждому объекту свойственна своя изменчивость в

распределении полезных компонентов. Визуально, графически она проявляется в образовании достаточно устойчивых локальных участков сгущения для некоторых интервалов продуктивностей (содержаний) проб. Следовательно, в порядке подведения итогов по построению структурной схемы модели запасов рудного месторождения, можно говорить о том, что множество проб, являясь структурными элементами модели месторождения, образуют несколько классов эквивалентных (по продуктивности) выборок, принадлежащих различным "генеральным совокупностям". То есть, переходя к модели запасов металла P, ее структуру можно представить в общем виде следующим образом:

$$P_f \neq \varnothing, \quad f \in k ; \tag{17}$$

$$f \neq f+1 \Rightarrow P_f \cap P_{f+1} = \varnothing ; \tag{18}$$

$$\bigcup_{f \in k} P_f = P , \tag{19}$$

где P_f — запасы металла, соответствующие классу разбиения, f — номер кластера, $\varnothing$ — пустое множество, $\cap$ — символ, обозначающий пересечение, $\cup$ — знак объединения.

Эта структурная схема отличается существенным образом от идеализированных теоретических моделей. Реализация процедуры ПЗ в рамках этой модели требует создания оригинальных статистических решений. В частности, для их построений могут быть использованы аппараты теории измерений и теории размытых множеств. Таким образом, под структурой объекта исследования понимается пространственное взаиморасположение отдельных элементных составляющих, выделенных на уровне строения геологического объекта на соответствующей стадии исследования. Это всегда множество элементарных геологических объектов (ячеек), на основании замеров свойств которых производятся геологические классификации. По определению Ю. А. Воронина [5] построение классификаций можно трактовать как тройственную задачу по конструктивному определению множества (системы), разбиению множества на семейство множеств и отыскание статистических решений.

Список литературы

1. *Алимов Ю. Н.* Элементы теории эксперимента, измерение моментов случайных величин, векторов и процессов. Свердловск: Изд. УПИ, 1976. С. 103.
2. *Бобров С. П.* Экономическая статистика. М.–Л.: Госиздат, 1930. 517 с.
3. *Букринский В. А.* Практический курс геометрии недр. М.: Недра, 1965. 383 с.
4. *Букринский В. А. и др.* Геометризация месторождений полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1983. 525 с.
5. *Воронин Ю. А.* К математико–логическому освоению геологических классификаций // Геология и геофизика. 1963. № 9. С. 129—133.
6. *Воронин Ю. А.* О новом подходе к подсчету запасов // Применение ЭВМ и мат. мет. в горном деле. Труды 17–го Межд. симп. М., 1982. С. 52—55.
7. *Воронин Ю. А.* Исследования операций при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1983. 286 с.
8. *Воронин Ю. А., Еганов Э. А.* Методологические вопросы применения математических методов в геологии. Новосибирск: Наука, 1974. 85 с.
9. *Дубровский С. А.* Прикладной многомерный статистический анализ. М.: Финансы и статистика, 1982. 216 с.

10. *Елисеева И. И., Рукавишников В. А.* Группировка, корреляция, распознавание образов. М.: Статистика, 1977. 143 с.
11. *Каждан А. Б.* Разведка месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1977. 327 с.
12. *Каждан А. Б.* Методологические основы разведки полезных ископаемых. М.: Недра, 1974. 271 с.
13. *Коган Р. И.* Интервальные оценки запасов полезных ископаемых. М.: Недра, 1972. 142 с.
14. *Коган Р. И., Белов Ю. П., Родионов Д. А.* Статистические ранговые критерии в геологии. М.: Недра, 1983. 136 с.
15. *Коган И. Д.* Способы выявления и замены ураганных проб // Разв. и охр. недр. № 1. 1969. С. 10—17.
16. *Коган И. Д.* Подсчет запасов и геолого-промышленная оценка рудных месторождений. М.: Недра, 1971. 294 с.
17. *Крейтер В. М.* Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1969. 384 с.
18. *Марголин А.М.* Оценка запасов минерального сырья. Математические методы. М.: Недра, 1974. 260 с.
19. *Петров В.А.* О применении способов среднего арифметического и среднего взвешенного для расчета средних параметров при подсчете запасов полезных ископаемых // Сов. геология. 1965. № 2. С. 112—125.
20. *Погребицкий Е. О., Иванов Н. В. и др.* Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1968. 459 с.
21. *Погребицкий Е. О., Терновой В.И.* Геолого-экономическая оценка месторождений полезных ископаемых. Л.: Недра, 1974. 302 с.
22. *Прерис А. М.* Общая методика подсчета запасов месторождений твердых полезных ископаемых. Киев: Вища школа, 1978. 138 с.
23. *Прокофьев А . И.* Практические методы подсчета запасов рудных месторождений. М.: Госгеолиздат, 1953. 134 с.
24. *Родионов Д. А. и др.* Сравнительный анализ алгоритмов и программ для прогнозирования геологических свойств и рудоносных объектов. В кн. "Использование мат. мет. при прогнозе рудоносности". М.: Наука, 1977. С. 67—73.
25. *Родионов Д. А. и др.* Статистические методы классификации геологических объектов. М.: ВИЭМС, 1979 (Обзор "Мат. мет. иссл. в геологии").
26. *Тьюки Дж.* Анализ данных вычисления на ЭВМ и математика. В кн. "Совр. Пробл. математики". М.: Знание, 1977. С. 41—64.
27. *Шарапов И. П.* Проблема научной революции в геологии. СПб.:"Прим. мат. мет. и ЭВМ при поиске пол. иск.", Н., 1973. С.40—61.
28. *Шарапов И. П.* Роль логики и математики в современной геологии. Н.: ВЦ СО АН СССР, 1975. С. 17.
29. *Шурыгин А. М.* Статистика при подсчете запасов месторождений. М.: МГУ, 1978. С. 224.
30. *Huber P. I.* Product statistics: a rewiew // Ann. Math. Statist. 1973. V. 43. P. 1041—1067.

Всероссийский
научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

А. Я. Зюзин, Е. П. Мельников

УРАЛ — ГЛАВНАЯ МИНЕРАЛЬНО–СЫРЬЕВАЯ БАЗА КВАРЦА РОССИИ

Уральский регион является всероссийской кладовой многих видов полезных ископаемых, в том числе кварцевого сырья: жильного гранулированного, прозрачного (стекловидного), непрозрачного (молочно–белого); гнездового пьезооптического и хрусталеносного. В приведенных типах кварца отсутствует единая методологическая основа, разработке которой целесообразно посвятить отдельную статью. В настоящей публикации используются общеупотребительные названия видов кварцевого сырья.

При раскрытии темы статьи авторы поставили перед собой следующие задачи:

1. Объяснить уникальность Уральского кварцево–хрусталеносного региона.

2. Расшифровать дискретность и специфичность кварцево–хрусталеносной минерализации в этом регионе.

3. Связать количество и качество запасов кварцевого сырья с определенными факторами геологического развития Урала.

Уральский кварцево–хрусталеносный регион занимает территорию одноименного складчатого пояса, являясь естественной пограничной зоной между европейской и азиатской частями России. Уральский хребет служит водоразделом рек Усы и Северной Сосьвы, Печоры и Сосьвы, Уфы и Исети; на Южном Урале вдоль гор течет Урал (субмеридиональный отрезок реки). Кроме Южного Урала, согласно атласу СССР 1986г., выделены Средний, Северный, Приполярный и Полярный Урал. Два последних отличаются суровым климатом с продолжительной зимой, коротким летом и почти неосвоенной территорией (в основном бездорожьем). Северный Урал характеризуется неравномерной освоенностью, а Средний и Южный — представляют регион, который принято называть индустриальным Уралом, перенасыщенным разнообразными заводами и промышленными (в т. ч. горно–добывающими и перерабатывающими) предприятиями. Даже в настоящее время, когда работают около 40% производств, Урал, согласно сообщениям космонавтов, — самая экологически грязная зона России. Достаточно назвать такие промышленные вулканы как Екатеринбург, Челябинск, Орск, Гай. Из предприятий, занимающихся поиском, разведкой и эксплуатацией месторождений кварцевого сырья и переработкой последнего, следует перечислить Кожимское, Полярно–Уральское, Новоалексеевское и Степное ГГПП, Кыштымский ГОК и завод "Кристалл" (г. Южно–Уральск).

В геологическом отношении Уральский кварцево–хрусталеносный пояс представляет уникальную сложную (многоярусную складчато–надвиговую) межблоковую систему с группированием эндогенных рудных концентров. Эта сложнозональная эвгеосинклинальная система [7] особенно контрастно выражена в физических полях, состоя в основном из трех субпараллельных линейных полос магнитных и гравитационных аномалий–максимумов (карты ΔT_a и Δg масштаба 1:2 500 000).

Согласно концепции тектоники плит, Урал возник на месте прежнего океана, называемого Палео–Уральским или Тетисом, который имел расчетную ширину от трех до шести тысяч километров. Предполагается, что Восточно–Европейская и Сибирская платформы "приплыли" из южного полушария Земли в середине палеозоя и столкнулись между собой в конце его, образовав в результате этой коллизии Урал [4]. Зарубежные плейт–тектонисты считают, что "горные поясы, лежащие внутри континентов,

такие, как Урал, возникли, вероятно, в результате сложных комбинаций весьма разнообразных по возрасту поясов кордильерского типа, микроконтинентов и вулканических дуг, которые оказались совмещенными при закрытии основного океанического бассейна" [3, с. 218].

На внутреннее строение Уральского складчатого пояса имеются различные точки зрения. Популярна террейновая (блоковая) модель позднего протерозоя [2]. При этом глобальной шовной структурой признается Тагило–Магнитогорская мегазона, считающаяся островной дугой [1], а в качестве краевого шва рассматривается Главный Уральский глубинный разлом (ГУГР), с чем не совсем согласен В. Е. Хаин, предполагая, что краевой шов располагается существенно восточнее, в Зауралье [11]. Мнение Н. Г. Берланда [1] подтверждается региональной геофизикой.

Согласно позиции А. Я. Зюзина, заключающейся в приверженности ринг–тектонической концепции, Урал находится в восточной части полукольцевой структуры, в ее субмеридиональной ветви длиной около 2300 км и шириной от 10 км в районе Лянинского антиклинория до 100 км на широтах городов Воркуты (Полярный Урал) и Уральска (Южный Урал). Полукольцевая структура наиболее четко выделяется в гравитационном поле на картах масштабов 1:5 000 000 и 1:2 500 000 наблюденных значений Δg в виде непрерывного полукольцевого гравитационного максимума, проходящего через север Каспийского моря и чуть севернее Азовского моря. Диаметр полукольцевой структуры равен 2800 км, ее ось вытянута в северо–западном направлении на 1900 км. Максимальная ширина имеет место в районе Азовского моря — 250 км. В геологическом отношении полукольцо является краевым швом Восточно–Европейской платформы, окаймляя ее с юго–запада, юга и востока. Возраст полукольцевой структуры предположительно протерозойский.

В самой полукольцевой структуре содержатся разнообразные твердые полезные ископаемые, в т. ч. кварц Урала и Украинского щита, а на ее периферии — нефтяные и газовые месторождения Печорского, Волго–Уральского, Прикаспийского и Днепровско–Донецкого бассейнов (Восточно–Европейская платформа); Западно–Сибирский, Средне–Азиатский и Кавказский нефтегазоносные бассейны (внешняя область полукольца).

Глубины до верхних кромок возмущающих объектов гравитационного полукольца составляют в среднем около 5 км, что согласуется с сейсмическими данными, утверждающими, что глубинные разломы являются "слепыми", изредка уходят в мантию Земли, как, например, ГУГР, но в основном заканчиваются у поверхности Мохо [10].

В качестве факта следует признать общее постепенное понижение высоты Уральских гор с севера на юг, превращающее их в холмистую местность на Южном Урале. По геофизическим данным в своей приповерхностной части ГУГР ведет себя на Полярном, Приполярном и Северном Урале как типичный надвиг, а на Среднем и Южном Урале — как субвертикальный разлом, что свидетельствует об ослаблении тектонической деятельности и связанных с ней процессов горообразования.

Интересно отметить, что на гравиметрических картах масштабов 1:5 000 000 и 1:2 500 000 Уральский пояс однозначно продолжается в сторону Каспийского моря, а на картах магнитного поля отмечаются две ветви. Одна из них, включая ГУГР и Тагило–Магнитогорский прогиб, окаймляет Восточно–Европейскую платформу; другая ветвь (Восточно–Уральское поднятие и одноименный прогиб) прослеживается в сторону Аральского моря, что указывает на приповерхностную связь восточной части Урала с Тянь–Шанем. Поэтому, на основе совместного анализа гравитационных и магнитных региональных аномалий можно повторить тезис о подтверждении мнения

Таблица 1

Разновидности кварца	Запасы, % от российских		Прогнозные ресурсы, % от российских
	балансовые	забалансовые	
1. Пьезооптический	86.9	97.4	94.1
2. Хрусталеносный	82.9	92.9	95.0
3. Гранулированный	96.2	100.0	60.4
4. Прозрачный (стекловидный)	100.0	—	91.4
5. Непрозрачный (молочно–белый)	84.8	—	—

Н. Г. Берлянда [1] относительно роли Тагило–Магнитогорского прогиба, рассматривая последний в качестве глобальной шовной структуры Восточно–Европейской платформы.

Уникальность Урала объясняется не только его своеобразной геологической позицией, но и уникальной концентрацией различных видов кварцевого сырья, позволяющей считать его главной минерально–сырьевой базой кварца России, что иллюстрируется табл. 1.

Учитывая тяжелое экономическое положение России и резкое снижение спроса на природное кварцевое сырье, Урал в состоянии стать не только главной кварценосной базой страны, но и единственным поставщиком кварца, полностью удовлетворяющим потребности промышленности.

Площадь Уральского кварценосного пояса составляет около 250 тыс. км^2. На ресурсной карте Урала (рисунок), составленной на базе сформировавшихся в последние годы представлений [9, 6], показаны 7 районов и мегазон с утвержденными запасами и прогнозными ресурсами кварцевого сырья. Из рисунка отчетливо видно, что дискретность в распределении запасов кварцевого сырья обусловливается изгибами глубинных разломов, главным образом, ГУГР, при этом площади с наиболее крупными месторождениями кварцевого сырья (Ляпинский кварцево–хрусталеносный район, Средне–Южно–Уральская кварценосная мегазона и Южно–Уральская хрусталеносная мегазона) находятся в участках существенных (резких) изгибов глубинных разломов, а к плавным изгибам последних примыкают Вишерская хрусталеносная мегазона и Сакмарская кварценосная мегазона со средними месторождениями кварцевого сырья.

Другим объяснением дискретности кварценосных районов (мегазон) может служить наличие гнейсо–мигматитовых комплексов, развитых в пределах изгибов глубинных разломов. Особенностью указанных комплексов, перспективных на обнаружение объектов с высококачественным кварцем, является их приуроченность к полукольцевым структурам, выделенным по максимумам силы тяжести [9].

Одна из главных закономерностей пространственного размещения различных разновидностей кварцевого сырья состоит в нахождении абсолютного большинства месторождений и проявлений в областях сопряжения Центрально–Уральского и Восточно–Уральского поднятий с Тагило–Магнитогорским прогибом.

В Центрально–Уральском поднятии зафиксированы Харбейский хрусталеносный район, Ляпинский и Мань–Хамбовский кварцево–хрусталеносные районы, Вишерская хрусталеносная мегазона, Уфалейская зона гранулированного кварца Средне–Южно–Уральской кварценосной (генерализованной) мегазоны и Сакмарская мегазона прозрачного (стекловидного) кварца.

В Восточно–Уральском поднятии располагаются крупнейшие месторождения непрозрачного (молочно–белого) кварца России, крупные месторождения гранулированного кварца, а также генерализованная Южно–Уральская кварцево–хрусталеносная мегазона.

Очевидно, что тектоническим фактором невозможно расшифровать зональность в размещении отдельных видов кварцевого сырья. В гипотетическом аспекте можно, например, концентрацию горного хрусталя Южного Урала отнести на счет магматического фактора совместно с зеленосланцевой и эпидот–амфиболитовой фациями метаморфизма. Наличие горного хрусталя на Приполярном Урале, вероятно, связано с интенсивностью диафтореза — завершающего этапа метаморфизма, проявляющегося совместно с магматическим фактором.

Концентрация месторождений и проявлений гранулированного кварца на Среднем Урале и прозрачного (стекловидного) кварца на Южном Урале (Сакмарская мегазона) вызваны, по–видимому, различными формами и характером метаморфизма: на Среднем Урале — силектитами в гнейсовых ядрах и дистен–сланцевой формацией в сланцевых обрамлениях гнейсо–магматических комплексов [8], на Южном Урале — эклогит–сланцевой формацией.

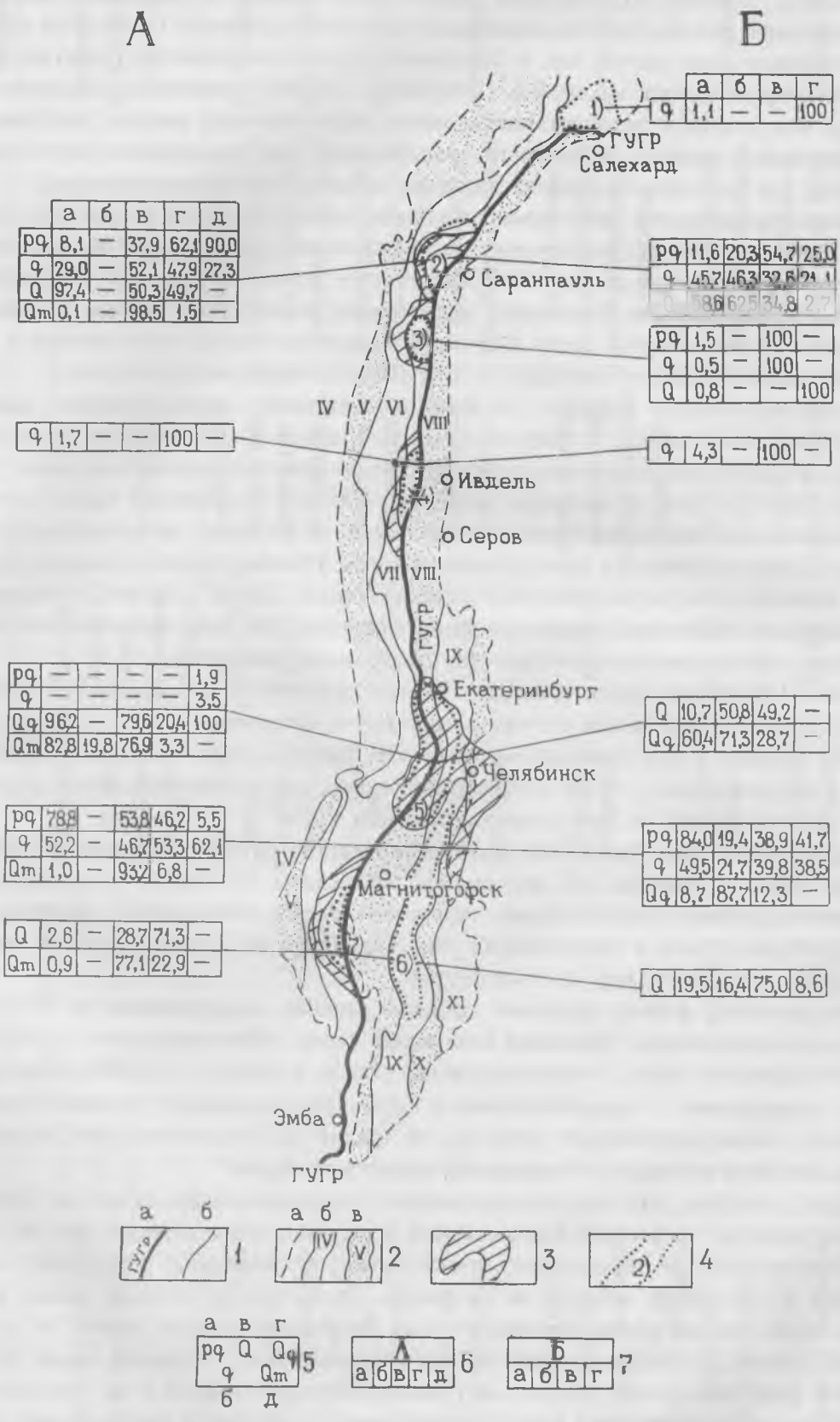
Количество и качество запасов кварцевого сырья определяется набором рудоконтролирующих факторов, основными из которых являются полукольцевые (кольцевые) структуры I—IV порядков [5].

Ассортимент полукольцевых (кольцевых) структур должен быть полным или почти полным (при отсутствии лишь одного порядка). Также обязательным является наличие изгибов глубинных разломов, при этом наиболее крупные скопления кварцевого сырья найдены в участках существенных (резких) изгибов этих разломов с кардинальной сменой их простирания. Роль характера изгибов на величину запасов рассмотрена в начале анализа ресурсной карты Урала.

Самой крупной из полукольцевых структур Урала является Средне–Южно–Уральская. Она "сечет" все пликативные и дизъюнктивные дислокации. Все крупные (7) и средние (3) месторождения жильного кварца располагаются в западном крыле или в апикальной части этой полукольцевой структуры. Другие полукольцевые структуры, как Ляпинская, Вишерская и Сакмарская, примыкают к ГУГР с запада, являясь прерогативой Центрально–Уральского поднятия. Следует отметить, что в последнем, по

Ресурсная карта Урала (А — запасы, Б — прогнозные ресурсы кварцевого сырья):

1 — глубинные разломы: а) ГУГР — Главный Уральский глубинный разлом, контролирующий положение высокобарических зон смятия в участках его сопряжения с гнейсо–мигматитовыми комплексами [9], б) прочие; 2 — общеуральские пликативные структуры (по И. Д. Соболеву, 1983 г.): а) граница сплошного распространения мезокайнозойского покрова, б) поднятия: УП — Центрально–Уральское, IX — Восточно–Уральское, XI — Зауральское, в) прогибы: V — Предуральский, VIII — Тагило–Магнитогорский, X — Восточно–Уральский, VI — Западно–Уральская внешняя зона складчатости; 3 — полукольцевые структуры, выделенные по полукольцевым максимумам наблюденных значений силы тяжести; 4 — кварценосные районы или мегазоны с утвержденными запасами или прогнозными ресурсами: 1) Харбейский, 2) Ляпинский, 3) Мань–Хамбовский, 4) Вишерская, 5) Средне–Южно–Уральская, 6) Южно–Уральская, 7) Сакмарская; 5 — виды кварцевого сырья: а) пьезокварц (pq), б) горный хрусталь (q), в) прозрачный жильный кварц (Q), г) гранулированный жильный кварц (Qq), д) непрозрачный (молочно–белый) кварц (Qm); 6 — запасы, %: а) от общероссийских, б) категории В, в) категории C_1, г) категории C_2, д) забалансовые; 7 — прогнозные ресурсы,% : а) от общероссийских, б) категории P_1, в) категории P_2, г) категории P_3.


А
Б
а б в г
pq 1,1 — — 100
ГУГР
Салехард
а б в г д
pq 8,1 — 37,9 62,1 90,0
q 29,0 — 52,1 47,9 27,3
Q 97,4 — 50,3 49,7 —
Qm 0,1 — 98,5 1,5 —
pq 11,6 20,3 54,7 25,0
q 45,7 46,3 32,6 21,1
Q 5,8 62,5 34,8 2,7
Саранпауль
pq 1,5 — 100 —
q 0,5 — 100 —
Q 0,8 — — 100
IV V VI VIII
q 1,7 — — 100 —
q 4,3 — 100 —
Ивдель
Серов
VII VIII
ГУГР
IX
pq — — — — 1,9
q — — — — 3,5
Qq 96,2 — 79,6 20,4 100
Qm 82,8 19,8 76,9 3,3 —
Екатеринбург
Q 10,7 50,8 49,2 —
Qq 60,4 71,3 28,7 —
Челябинск
pq 78,8 — 53,8 46,2 5,5
q 52,2 — 46,7 53,3 62,1
Qm 1,0 — 93,2 6,8 —
IV
V
Магнитогорск
pq 84,0 19,4 38,9 41,7
q 49,5 21,7 39,8 38,5
Qq 8,7 87,7 12,3 —
Q 2,6 — 28,7 71,3 —
Qm 0,9 — 77,1 22,9 —
XI
IX X
Q 19,5 16,4 75,0 8,6
Эмба
ГУГР
а б
ГУГР
1
а б в
IV V
2
3
2)
4
а в г
pq Q Qq
q Qm
б д
5
А
а б в г д
6
Б
а б в г
7

сравнению с Восточно–Уральским поднятием, заметно преобладают высококачественные объекты, особенно в Сакмарской кварценосной мегазоне и Ляпинском кварцево–хрусталеносном районе. Эти два поднятия отличаются различным характером соотношения геофизических полей: так, в Центрально–Уральском поднятии гравитационное поле (по данным съемок масштабов 1:200 000— 1:50 000) значительно сложнее магнитного, что отрицает принцип униформизма геологического разреза (глубинность магниторазведки меньше глубинности гравиразведки при реализации работ одного масштаба), а в Восточно–Уральском поднятии наблюдается обратная картина.

Особого рассмотрения заслуживает проблема качества запасов кварцевого сырья. М. Ф. Ярмаком (1994 г.) установлено, что наибольший удельный вес высококачественной части кварцевого сырья (76% прозрачного жильного кварца и 55% горного хрусталя) характерен для Ляпинского кварцево–хрусталеносного района, а наибольший выход высоких сортов среди всех видов кварцевого сырья зафиксирован в Сакмарской кварцево–жильной мегазоне — 25% (Новотроицкое месторождение).

Высококачественным кварцем отличаются следующие месторождения: Додо и Пуйва (Ляпинский район); Кузнечихинское, Агордяшское, Кыштымское (отдельные участки) и Ларинское (отдельные участки) Средне–Южно–Уральской мегазоны; упомянутое Новотроицкое (Сакмарская мегазона). Для его образования важно наличие высокобарических метаморфических комплексов и развитие низкотемпературных процессов метаморфических преобразований пород. Поэтому перспективными формациями являются: глаукофан (эклогит)–зеленосланцевая; дистен (эклогит)–сланцевая и дистен(эклогит)–гнейсовая; диафторез–зеленосланцевая. Но действенными они могут быть лишь в сочетании со структурно–тектоническими факторами.

В табл. 2 приведена характеристика кварцево–жильной и хрусталеносной минерализации Урала с точки зрения основных аспектов ее проявления.

Таким образом, структурно–метаморфические факторы имеют главенствующее значение, а магматический — узко специализированное, определяя размещение хрусталеносной минерализации на Приполярном и Южном Урале.

Предполагается, что Тагило–Магнитогорский прогиб служил подводящей структурой гидротерм в участках его деформаций, приведших к изгибам и образованиям верхнепротерозойских полукольцевых структур, которые, по–видимому, распределяли эти гидротермы строго в определенных участках, влияя на величину запасов кварцевого сырья и в какой–то мере на их качество.

Литологический фактор оказывает меньшее влияние, по сравнению со структурным и метаморфическим. Основные комплексы пород, обеспечивающие высококачественное кварцевое сырье, — протерозойские сланцы и гнейсы; с ордовикскими кварцитами, песчаниками, с вулканогенными и туфогенно–осадочными породами преимущественно среднепалеозойского возраста, со средне– и последевонскими диоритами связаны наиболее крупные месторождения кварцевого сырья.

Следует отметить, что высококачественный гранулированный кварц на Среднем Урале истощается. Некоторой компенсацией для плавки ответственных изделий является Новотроицкое месторождение, однако запасы его невелики, а крупных месторождений в Сакмарской мегазоне не ожидается. Определенные надежды можно возлагать на особо чистый кварц Неройского узла Ляпинского района, однако он весьма дорогой (способ доставки кварцевой крупки – вертолетный). Жильный кварц Желаннинского поля Ляпинского района имеет низкое светопропускание и не подходит под понятие "высококачественный кварц", однако горный хрусталь в значительной степени ему соответствует. Довольно высокая химическая чистота жильного кварца спо-

Таблица 2

Кварценосные районы (мегазоны)	Площади, тыс. км^2	Месторождения				Структурно–тектонические факторы		Минерагенические формации		Экономическая освоенность
		крупные	средние	мелкие	всего	изгибы глубинных разломов	Порядки полукольцевых структур	Геологические	Рудные	
Харбейский хрусталеносный	6.5	0	0	0	0	есть (существенный)	III—IV	диафторез–сланцевая	хрусталеносная кварцево–жильная	неосвоенный
Ляпинский кварцево–хрусталеносный	5.5	3	1	10	14	есть (существенный)	I—IV	диафторез–сланцевая	хрусталеносная кварцево–жильная	неосвоенный
Мань–Хамбовский кварцево–хрусталеносный	2.5	0	0	0	0	нет	I—III	диафторез–сланцевая	хрусталеносная кварцево–жильная	неосвоенный
Вишерская хрусталеносная	2.5	0	1	0	1	есть (плавный или незначительный)	I—III	диафторез–сланцевая	хрусталеносная кварцево–жильная	неосвоенная
Средне–Южно–Уральская кварцево–жильная	9.5	7	3	1	11	есть (существенные)	I—IV	гнейсо–мигматитовая, амфиболит (эклогит)–дистен–сланцевая	силектитовая (метасилекситовая) гранулированно–кварцевая	освоенная
Южно–Уральская кварцево–хрусталеносная	5.1	2	4	0	6	есть (существенные)	II—IV	диафторез–сланцевая	хрусталеносная кварцево–жильная	освоенная
Сакмарская кварцево–жильная	2.3	0	2	0	2	есть (существенные)	I—IV	Глаукофан (эклогит)–зелено–сланцевая	То же первично прозрачного кристаллического кварца	освоенная

Примечание. В таблице учтены объекты с утвержденными запасами или прогнозными ресурсами. По комплексу данных, главными поставщиками качественного кварцевого сырья могут быть Ляпинский район, Сакмарская, Южно–Уральская и Средне–Южно–Уральская мегазоны.

собствует его использованию для шихты при синтезе кристаллов. Но в пределах Желаннинского узла есть проявления Левобережное и Черное, перспективные на высококачественное кварцевое сырье различных типов.

Потребности в шихтовочном сырье для синтеза монокристаллов кварца завода "Кристалл" (г. Южно–Уральск) обеспечат Караяновское и Брацлавское месторождения молочно–белого кварца, а ВНИИСИМС — месторождение Желанное, с которого есть автодорога до г. Инты, а далее — железнодорожным транспортом до г. Александрова. По данным Н. П. Пожидаева (1990 г.) однородного кварцевого сырья на шихту хватит на 100 лет, что снимает проблему изменения технологии ростовых режимов.

В итоге краткого анализа состояния минерально–сырьевой базы кварца Урала, отраженного также в табл. 1 и 2, следует сделать следующие выводы:

1. Урал — главная минерально–сырьевая база кварца России, на нем целесообразно сосредоточить дальнейшие геологоразведочные работы, учитывая тяжелое экономическое положение страны и резкое снижение конъюнктуры (в последние годы) на природное кварцевое сырье.

2. В пределах Урала поисково–оценочные и разведочно–эксплуатационные работы рационально сконцентрировать на кварцевых и хрусталеносных объектах Ляпинского района. Средне–Южно–Уральской, Сакмарской и Южно–Уральской мегазон. При этом следует рассчитывать на неосвоенные ресурсы конкретных месторождений и проявлений, а не на общие прогнозные ресурсы.

Список литературы

1. *Берлянд Н. Г.* О палеореконструкциях глубинного строения земной коры Урала // Сов. геология. 1990. № 4. С. 81—91.
2. *Гецен В. Г.* Геодинамическая реконструкция развития северо–востока европейской части СССР // Геотектоника. 1991. № 5. С. 26—37.
3. *Дьюн Дж., Берд Дж.* Горные поясы и новая глобальная тектоника // Новая глобальная тектоника. М.: Мир. 1974. С. 191—219.
4. *Зоненштайн Л. П., Кузьмин М. И., Натапов Л. М.* Тектоника литосферных плит территории СССР. М.: Недра, 1990. Кн. 1. 328 с.; кн. 2. 334 с.
5. *Зюзин А. Я., Коробейникова С. П.* Типы кольцевых геофизических аномалий в связи с прогнозированием полезных ископаемых // Сов. геология. 1988. № 5. С. 49—57.
6. *Зюзин А. Я., Мельников Е. П.* Таксономия кварценосных объектов // Отечеств. геология. 1995. № 7. С. 65—68.
7. *Красный Л. И.* Тектоника СССР и некоторые вопросы минерагении // Сов. геология. 1990. № 4. С. 58—72.
8. *Мельников Е. П.* Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988. 216 с.
9. *Мельников Е. П., Зюзин А. Я., Менчинский В. В., Мельникова Н. И.* Минерагения кварца Урала // Разведка и охрана недр. 1992. № 9. С. 5—8.
10. *Островский Е. Н.* Зональность подземной флюидосферы // Сов. геология. 1990. № 4. С. 108—116.
11. *Хаин В. Е.* Глубинные разломы, геоблоки, террейны и тектоника плит // Сов. геология. 1992. № 6. С. 34—41.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Московская геолого–разведочная академия

Е. П. Мельников, А. Я. Зюзин

КВАРЦЕНОСНОСТЬ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Многолетнее геологическое изучение кварценосности Приполярного Урала привело к обилию информации, которая в то же время характеризуется фрагментарностью, бессистемностью и резким различием теоретических и методических позиций исследователей. Существенным недостатком предыдущих минерагенических работ явилось отсутствие единой методологической основы сбора, систематизации и анализа фактических материалов. Поэтому авторами осуществлена комплексная оценка кварценосности на базе структурно–формационного анализа, типизации кварцевых образований, количественного определения интенсивности их проявления и использования всех имеющихся геофизических данных.

В основу специальной минерагении Приполярного Урала на кварцевое сырье положены следующие представления:

- метаморфогенное происхождение промышленных кварцевых объектов;
- высокобарические условия метаморфических преобразований, ответственные за высокую химическую чистоту большинства кварцевых жил;
- блоковое строение полукольцевых положительных структур, контролирующих кварцевую минерализацию;
- наличие субмеридиальных зон тектоно–метаморфической активизации, проявляющейся в развитии "вязких" разломов, интенсивного рассланцевания, линейного метаморфизма повышенных давлений, максимального диафтореза завершающего этапа, сопровождающего формирование кварцевых жил и хрусталеносных полостей.

Минерагения кварца определяется множеством факторов, главные из которых представлены метаморфическим и структурно–тектоническим.

Метаморфизм был изначальной причиной образования кварцевых жил, обусловившей термодинамические условия и качество кварцевого сырья [5].

Тектонические структуры ответственны за региональные и локальные пространственные позиции кварцевых объектов, зависящие от благоприятного сочетания разнопорядковых пликативных и дизъюнктивных дислокаций.

Кварц Приполярного Урала концентрируется в Ляпинском (5.5 тыс. км^2) и Мань–Хамбовском (2.5 тыс. км^2) районах (рис. 1), расположенных в пределах Центрально–Уральского поднятия и контролируемых в плане одноименными верхнепротерозойскими положительными полукольцевыми структурами. Эти структуры выделены по гравиметрическим данным, они примыкают с запада к Главному Уральскому глубинному разлому (ГУГР). Контуры кварценосных районов проведены по нулевой изолинии участков концентрации кварцевых объектов. В тектоническом отношении их разделяет Шугорский прогиб (синклинорий), в котором кварцевая минерализация отсутствует. Кварценосные районы отличаются между собой типами магматизма и характером минерализации (в Мань–Хамбовском районе наблюдается более широкое развитие рудно–кварцевых объектов, а промышленный потенциал сосредоточен исключительно в Ляпинском районе).

Наиболее важным отличительным признаком различного тектонического положения кварценосных районов является приуроченность Ляпинского кварцево–хрусталеносного района к изгибу ГУГР сложной формы. Этот изгиб обусловлен резкой сменой простирания регионального разлома с субмеридионального на северо–восточное,

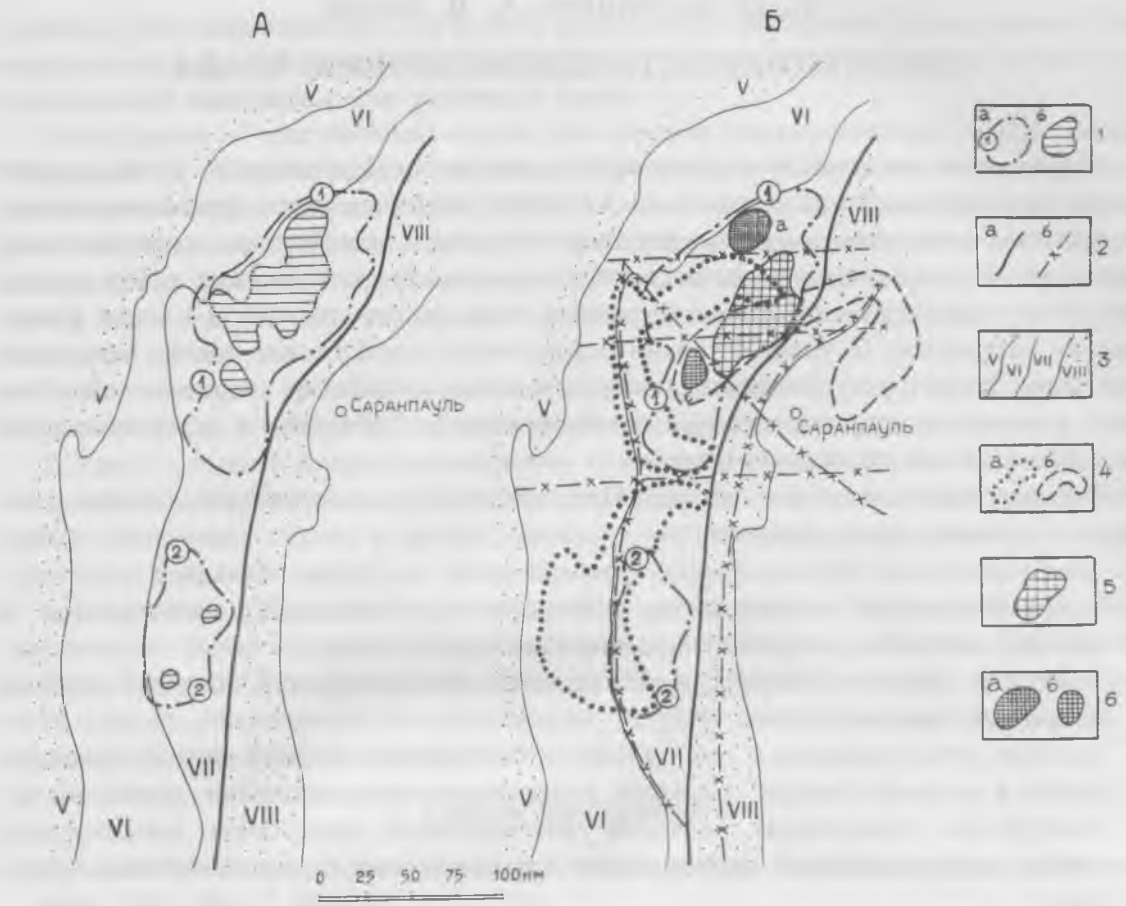


Рис. 1. Карта количественной оценки (А) и структурно–минерагеническая карта (Б) кварценосности Приполярного Урала:

1 — изолинии концентрации кварцевых объектов со значениями: а) 0%, являющимися контурами Ляпинского (1) и Мань–Хамбовского (2) кварцево–хрусталеносных районов; б) 3% и более; *2* — глубинные разломы: а) установленный Главный Уральский (ГУГР), б) выделяемые по геофизическим (аэромагнитным и гравиметрическим) данным; *3* — общеуральские пликативные структуры (по И. Д. Соболеву, 1983): V — Предуральский прогиб, VI — Западно–Уральская внешняя зона линейной складчатости, VII — Центрально–Уральское поднятие, VIII — Тагило–Магнитогорский прогиб; *4* — полукольцевые структуры, выделенные: а) по максимумам наблюденных значений силы тяжести, б) по минимуму магнитного поля; *5* — Хобеинский гнейсово–мигматитовый купол (по Г. А. Кейльману, 1972); *6* — промышленные кварцево–хрусталеносные узлы: а) Желаннинский, б) Неройский.

что в свою очередь вызвано развитием глубинных разломов северо–западной и широтной ориентировки, фиксирующих общее поперечное поднятие пликативных структур Приполярного Урала.

Поскольку промышленную ценность с наличием месторождений высококачественного кварца имеет лишь Ляпинский район, ниже рассматривается его минерагения. При этом авторы использовали опубликованные материалы В. В. Буканова [1, 4], Б. А. Голдина, М. В. Фишмана [2], Г. А. Кейльмана [3] и А. М. Пыстина [6], а также детально знакомились с минерагеническими разработками, содержащимися в фондовых источниках (С. С. Цюцкий, 1984; А. А. Кораго, 1985; М. Д. Плешаков, 1988 и др.).

В отличие от других специалистов авторы считают, что нижний (байкальский) структурный этаж (ярус) Ляпинского мегаблока представлен полукольцевой структурой купольного типа I порядка, примыкающей с запада к ГУГР.

В региональном плане главная закономерность пространственного положения Ляпинского кварцево–хрусталеносного района определяется сочетанием Хобеинского гнейсово–мигматитового купола и его кварцито–сланцевого обрамления с изгибом ГУГР и более древними [6] широтными и северо–западным глубинными разломами. Следствием этого явилось складчато–блоковое строение района, что позволило авторам к ранее установленной северо–восточной и субмеридиональной зональности произвести северо–западную и субширотную блокировку (рис. 2). Именно складчато–блоковым строением объясняется неравномерность развития кварцево–хрусталеносной минерализации.

Основной структурной единицей, вмещающей месторождения горного хрусталя и стекловидного кварца, служит зона III тектоно–метаморфической активизации, расположенная в приосевой полосе ее структурного шва. Промышленными являются северная и южная части зоны, представленные соответственно Желаннинским (216 км^2) и Неройским (150 км^2) кварцево–хрусталеносными узлами в пределах одноименных поперечных геотектонических блоков. Последние разделены сравнительно приподнятым диагональным центральным (Вангырским) блоком, содержащим незначительные хрусталепроявления. Этому блоку присуща минимальная насыщенность его породами кислого состава. Диагональность блока подчеркивается северо–западным простиранием большинства ореолов концентрации кварцевых объектов. Наиболее опущенным предполагается Неройский (южный) блок с одноименной субмеридиональной сланцевой полосой длиной 24 км, вмещающей промышленные объекты и перспективные проявления особого чистого кварца.

Зона III максимальной тектоно–метаморфической активизации фиксирует структурно–тепловой центр завершающего этапа метаморфизма и отличается широким развитием "вязких" разрывов, интенсивным диафторезом и образованием кварцевых жил и хрусталеносных полостей. Она представлена комплексными месторождениями кварцевого сырья: молочно–белого, стекловидного и перекристаллизованного окологнездового кварца, горного хрусталя и пьезооптического кварца. Эти месторождения находятся, как упоминалось выше, в пределах северного и южного тектонических блоков. Коэффициенты кварценосности ($K_{кв}$) варьируют от 0.05 до 4.5%. Качественные показатели кварца Желаннинского и Неройского узлов различаются между собой и составляют соответственно: осредненные суммы элементов–примесей: $\Sigma^{ср}_{э.п} = 23—44 \cdot 10^{-4}$ и $26—39 \cdot 10^{-4}$ мас. %, осредненные суммы щелочей $\Sigma^{ср}_{щел} = 3.6—21 \cdot 10^{-4}$ и $9.1—17.2 \cdot 10^{-4}$ мас. %, содержание алюминия $Al = 6.6—25.5 \cdot 10^{-4}$ и $10.7—13.4 \cdot 10^{-4}$ мас. %, коэффициенты светопропускания T = 37.4—54.7% и 39—65.9%.

Качественные показатели кварца Вангырского блока и площади, находящейся южнее Неройского блока, отсутствуют, что тоже можно считать своеобразным отрицательным "показателем" масштабности и качества кварцеобразования.

Ниже описываются другие тектоно–метаморфические зоны. Так, зона I располагается в западном обрамлении Ляпинского кварцево–хрусталеносного района. Вследствие широкого термодинамического диапазона развития кварцевых образований различных типов в данной зоне возможно обнаружение проявлений кварца, имеющих чисто минералогическое значение, т. е. эта зона является неперспективной на кварцевое сырье.

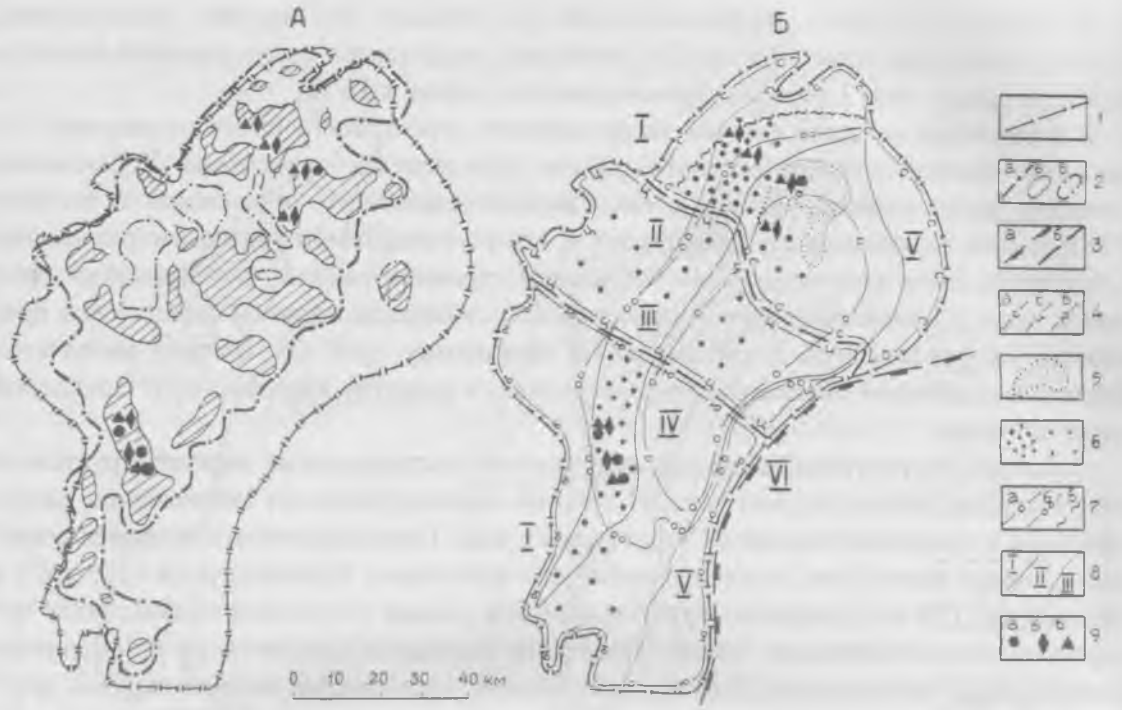


Рис. 2. Карта количественной оценки (А) и прогнозно–минерагеническая карта (Б) кварценосности Ляпинского района:

1 — контур района; *2* — изолинии концентрации кварцевых объектов: а) нулевых значений, б) локальных максимумов и в) минимумов кварценосности; *3* — дизъюнктивные структуры: а) Главный Уральский разлом, б) поперечные разломы, определяющие субширотную зональность метаморфического комплекса; *4* — границы блоков различного строения: а) Северного (Желаннинского) с развитием полукольцевых аномалий мозаичного магнитного поля, б) Центрального (Вангырского) с магнитными и гравитационными аномалиями блокового типа, в) Южного (Неройского) с полукольцевыми магнитными и гравитационными аномалиями; *5* — диафторез раннего этапа метаморфизма повышенных давлений и температур, сопровождающийся грануляцией кварца; *6* — различные степени интенсивности диафтореза завершающего этапа метаморфизма повышенных давлений и низких температур, сопровождающегося перекристаллизацией и хрусталеобразованием; *7* — изограды метаморфических индекс–минералов (с использованием данных Г. И. Крыловой, Ю. М. Соколова), отражающих условия образования, возраст и качество кварцевого сырья: а) раннего граната, б) позднего граната, в) биотита (мусковита); *8* — прогнозно–минерагенические зоны: I — неперспективная, II — ареального типа низких ступеней зеленосланцевого метаморфизма умеренных и низких давлений с развитием мелких хрусталеносных объектов преимущественно цветнокаменной специализации, III —приосевого структурного шва максимальной тектоно–метаморфической активизации с интенсивным диафторезом завершающего этапа высокобарического метаморфизма, перспективная на высококачественное кварцевое сырье для плавки прозрачного кварцевого стекла, IV — ареального типа в диапазоне амфиболитовой–зеленосланцевой фаций умеренных давлений с развитием мелких и средних объектов горного хрусталя, гранулированного кварца и невыясненными перспективами на стекловидный кварц, V — дислокационного высокобарического метаморфизма, перспективная на стекловидный и гранулированный кварц повышенной химической чистоты, VI — предполагаемых зеленокаменных изменений пород эвгеосинклинальной области, неперспективная; *9* — основные объекты с различными типами кварца: а) стекловидного I этапа, б) молочно–белого и перекристаллизованного II этапа, в) хрусталеносного и рекристаллизованного III этапа.

Зона II с запада примыкает к зоне III максимальной тектоно–метаморфической активизации. Она содержит проявления непрозрачного молочно–белого крупнозернистого кварца с $K_{кв} = 0.05—0.1\%$. Качественные показатели следующие:

$\Sigma^{ср}_{э.п.} = 22—35 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $\Sigma^{ср}_{щел} = 1.5—10.4 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $Al = 9.9—17.9 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $T = 34.6—52.5\%$.

Зона не представляет промышленного интереса.

Зона IV метаморфизма ареального типа в интервале амфиболитово–зеленосланцевой фации умеренных давлений с наличием мелких объектов горного хрусталя, гранулированного и стекловидного кварца находится восточнее зоны III максимальной тектоно–метаморфической активизации. Ее северная часть входит в состав Желаннинского блока, фиксируя структурное ядро и тепловой фокус Ляпинского метаморфического комплекса на I этапе его развития. Здесь установлена степень регионального метаморфизма, в целом отвечающая границе эпидот–альбит–амфиболитовой и амфиболитовой фаций. Описываемая территория отличается широким развитием гранулированного кварца и, в меньшей мере, стекловидного и непрозрачного молочно–белого кварца. Проявления горного хрусталя редки и мелкомасштабны, $K_{кв} = 0.1—0.5\%$, $\Sigma^{ср}_{э.п.} = 37—40.9 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $\Sigma^{ср}_{щел} = 2.4—7.5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $Al = 23.5—26.7 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $T = 33—34\%$.

Вангырская часть зоны IV характеризуется низкими значениями $K_{кв} = 0.005—0.04\%$. $\Sigma^{ср}_{э.п.} = 28.4 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $\Sigma^{ср}_{щел} = 12.9 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $Al = 11.7 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $T = 51.6\%$.

Неройская часть зоны IV имеет следующие показатели: $K_{кв} = 0.005—0.1\%$, $\Sigma^{ср}_{э.п.} = 19.9—50.7 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $\Sigma^{ср}_{щел} = 4.6—11.6 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $Al = 11.3—24.6 \cdot 10^{-4}$ мас. %, $T = 32—49.1\%$.

Зона IV в целом (за исключением ее части в Вангырском блоке) перспективна на высококачественное кварцевое сырье, однако обнаружение крупных и средних промышленных объектов маловероятно.

Зона V служит восточной пограничной полосой Ляпинского кварцево–хрусталеносного района. Содержит ряд мелких объектов, которые на высококачественный кварц не изучались. Для зоны типично широкое развитие надвигов.

Зона VI площадных зеленокаменных изменений пород эвгеосинклинальной области бесперспективна на высококачественный кварц для плавки.

Таким образом, изучение минерагении кварца Приполярного Урала позволяет сделать следующий практический вывод: все дальнейшие поисково–разведочные работы на промышленное высококачественное сырье для плавки следует сконцентрировать в южной части прогнозно–минерагенической зоны III приосевого структурного шва максимальной тектоно–метаморфической актиыизации с интенсивным диафторезом завершающего этапа высокобарического метаморфизма. Этот участок располагается в пределах наиболее опущенного Неройского блока, в сланцевой полосе, примыкающей с юга к узлу пересечения северо–западного и широтного глубинных разломов и находящейся во внутренней части полукольцевой структуры I порядка, контролируемой приразломной зоной смятия изгиба Главного Уральского глубинного шва.

Список литературы

1. *Буканов В. В.* Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974.
2. *Голдин Б. А., Фишман М. В.* Интрузивные комплексы центральной части Ляпинского антиклинория. Л.: Наука, 1967.

3. *Кейльман Г. А., Залоев В. К.* Изучение метаморфических комплексов. М.: Недра, 1989.
4. *Кузнецов С. К., Буканов В. В., Юхтанов П. П.* Топоминералогические закономерности хрусталеобразования (Приполярноуральская субпровинция). Л.: Наука, 1988.
5. *Мельников Е. П.* Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988.
6. *Пыстин А. М.* Тектоническая позиция и условия образования эклогитов Приполярного и Полярного Урала // Магматизм и рудные полезные ископаемые Европейского северо-востока СССР. Труды X геологической конференции Коми АССР. Сыктывкар, 1987. С. 89—90.

Московская геолого-разведочная академия

Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья

Ю. А. Шатнов, М. Ф. Ярмак

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ГОРНОГО ХРУСТАЛЯ И ЖИЛЬНОГО КВАРЦА РОССИИ

Кварцевое сырье в различных его видах является одним из сырьевых материалов, определяющих развитие многих направлений современных отраслей промышленности, таких как производство полупроводников, микроэлектроника, пьезооптическая техника, волоконная оптика, светотехника и др. В течение последних десятилетий, в связи с развитием этих отраслей в СССР и непосредственно в России, достаточно интенсивно проводились ГРР на пьезооптический кварц, горный хрусталь, прозрачный кристаллический (рекристаллизованный) и гранулированный кварц, непрозрачный ("молочно-белый") жильный кварц. В результате работ на территории России подготовлена достаточно надежная база кварцевого сырья различных типов, к сожалению, востребуемая в последнее время далеко не в полной мере.

По типам извлекаемого сырья и условиям образования все месторождения с определенной долей условности могут быть подразделены на две основные группы — месторождения горного хрусталя и жильного кварца. Первые являются источниками пьезооптического кварца, горного хрусталя для плавки и частично — огранки и коллекционного материала. Вторые — как правило, разрабатываются на жильный кварц для плавки (прозрачный кристаллический и гранулированный), на сырье для оптического стекловарения и шихту для синтеза монокристаллов (непрозрачные разности). Отдельные типы хрусталеносных месторождений являются и комплексными источниками кварцевого сырья.

В отношении хрусталеносных объектов территория России наиболее изучена, так как исследования в этом направлении проводились (в первую очередь на пьезокварц) с начала 40-х годов, практически во всех потенциально хрусталеносных районах. Основной для России продуктивной формацией являются хрусталеносные кварцевые жилы. До 70-х годов достаточно важное значение имели также россыпные (элювиально-делювиальные) месторождения (типа Светлинского месторождения Южного Урала), однако к настоящему времени эти объекты практически полностью отработаны. Второй продуктивной формацией являются кварцево-апоскарновые образования,

хотя их значение не сопоставимо с ролью хрусталеносных кварцевых жил (известны в двух районах Охотско–Колымской провинции). Хрусталеносные камерные пегматиты (казахстанского подтипа) выявлены в ряде регионов страны (Горный Алтай, Борщовочный кряж, Восточные Саяны, районы Дальнего Востока), однако они не имеют промышленного значения. Не образуют промышленных месторождений хрусталесодержащие грейзены и кварцево–рудные жилы. Эти проявления характерны для многих районов Дальнего Востока и Прибайкалья (Верхне–Буреинский, Нижне–Гилюйский, Иультинский и др.) и известны в Карело–Кольском регионе (проявление Намаварское в связи с карбонатитами, Линнахамари, Териберско–Харловское и др.).

Главные хрусталеносные регионы России — Уральская провинция (с Приполярно–Уральской и Южно–Уральской субпровинциями) и Южно–Якутская провинция(с Верхне–Алданским и Верхне–Тимптонским районами). Промышленные месторождения представлены здесь крупными штокверкообразными зонами (месторождения Астафьевское и Джаман–Акжар на Южном Урале, Желанное на Полярном Урале, Перекатное, Таборное, Курумкан в Южной Якутии) или зонами развития рассредоточенных кварцевых жил (Пелингичей, Додо, Пуйва Полярного Урала). Меньшую роль играют локальные штокверки (Малый Нихот, Килерчи, Бугырыкта Южной Якутии), линейные зоны (Холодное, также в Южной Якутии) или крупные хрусталеносные жилы (Ярута в Мань–Хамбинском узле Северного Урала, Акмулла в пределах Южного Урала). Месторождения являются комплексными источниками пьезооптического кварца и горного хрусталя для плавки, а также прозрачного жильного кварца (приполярно–уральские объекты). Реже они относятся к собственно пьезокварцевым месторождениям (Пелингичей, Малый Нихот, Бугырыкта) или специфично плавочным объектам, с горным хрусталем и прозрачным жильным кварцем (Додо, Пуйва, Николай–Шор на Полярном Урале, Лукинда в Верхне–Тимптонском районе Якутии). В двух названных провинциях сосредоточены все промышленные месторождения России, содержащие 100% балансовых запасов и пьезокварца, и горного хрусталя для плавки, около 94% забалансовых и авторских запасов. С Уральской провинцией связываются и главные перспективы развития базы названных видов сырья — на ее долю приходится более 94% учтенных прогнозных ресурсов пьезокварца и 95% горного хрусталя для плавки. Полностью отработаны (в отношении балансовых запасов) лишь единичные объекты.

Южно–Якутская провинция, к сожалению, относится к практически истощенным регионам и, за исключением известных месторождений Перекатное и Пять Пальцев, не располагает реальными запасами пьезокварца и горного хрусталя. Большая часть ее месторождений почти полностью отработана. Прогнозные ресурсы пьезокварца плавочного горного хрусталя (при низком его качестве) не превышают 2% общероссийского баланса ресурсов.

Второстепенные хрусталеносные регионы России — Кавказская провинция (Дагестанский район), Горный Алтай (с Южно– и Северо–Алтайским районами), Верхоянская провинция (в составе Орулганского района и зоны Томпо), Гонамо–Учурский и Омолонский районы (в пределах Охотско–Колымской провинции). Для них характерно достаточно интенсивное развитие хрусталеносной минерализации, связанной или с хрусталеносными кварцевыми жилами (салический тип по Я. Н. Соколову и А. В. Осинскому), или с хрусталеносными апоскарновыми зонами (в Гонамо–Учурском и Омолонском районах). По масштабам минерализации это проявления или мелкие месторождения, преимущественно пьезокварцевые, как правило, нерентабельные для отработки из–за сложных географо–экономических условий размещения. К наиболее

известным из них относятся Айшат–Кули (Дагестан); Инское, Кара–Каба, Прониха (Горный Алтай); Касалин, Сакындя, Босувчан, Арангас, Хрустальное (Верхоянье); Дальнее, Кет–Кап, Удача (Гонамо–Учурский район); Скарновое, Кедон, Ольдяни (Омолонский район). Часть этих объектов разведывалась или отрабатывалась, с авторским подсчетом запасов или оценкой прогнозных ресурсов пьезокварца и частично — плавочного сырья, с общей долей до 3% от государственного баланса. Однако из–за сложных условий и ограниченных масштабов перечисленные проявления и районы в целом могут в лучшем случае относиться к категории условно–перспективных объектов. Практическое их освоение возможно лишь при резком изменении конъюнктуры с природным пьезокварцевым сырьем (что маловероятно).

Достаточно многочисленные проявления горного хрусталя известны и за пределами выделенных провинций — в Прибайкалье, в районах Дальнего Востока, на Новой Земле, на Таймыре и др. Большей частью эти объекты связаны с проявлением неперспективных хрусталесодержащих формаций — грейзенов и кварцево–рудных (Au, Sn, W) жил, наиболее характерными являются проявления Верхне–Буреинского района (Олгинское, Грейзен, Цирковое, Самыр), Нижне–Гилюйского (Надежда, Экса), о–ва Врангеля (Перкаткун). Частично это и объекты продуктивных хрусталеносных формаций: Песцовое, Водопадное, Промысловое на Новой Земле, проявления Витимского района в Северном Прибайкалье, относящиеся к формации хрусталеносных кварцевых жил; Бекчи–Ул (южное Приохотье Хабаровского края), Заря, Пясинское (п–ов Таймыр), Тустат (Восточные Саяны), представляющие формацию хрусталеносных пегматитов. Реальные перспективы этих объектов на промышленную хрусталеносную минерализацию отсутствуют — ограниченные масштабы, низкое качество сырья, удаленность практически исключают другие оценки. Тем более, что и кварцевые жилы, и пегматиты относятся к сравнительно мало продуктивным формационным типам (подтипам). В частности, пегматиты несут основные признаки казахстанского (кварц–флюоритового) подтипа камерных пегматитов, с ограниченными сырьевыми возможностями.

Освоение объектов **с жильными разностями кварцевого сырья** на территории России проводится с середины 60–х годов, с акцентом на изучение наиболее доступных и удобно расположенных районов. При этом главное внимание уделялось поискам и разведке месторождений жильного кварца, пригодного для плавки (прозрачного рекристаллизованного и гранулированного кварца), а в последние годы — исключительно месторождений высококачественного кварцевого сырья. Из разностей прозрачного жильного кварца этим требованиям удовлетворяет или окологнездовый кварц хрусталеносных кварцевых жил, или метаморфизованный кварц дислокационно–метаморфической формации. Первый тип характерен для месторождений Приполярного Урала (Додо, Пуйва, Желанное). Второй тип связан с метаморфизованными кварцевыми жилами Сакмарского района (Башкирия), Кейвского узла (Кольский полуостров), Олекмо–Становой зоны (Якутия) и ряда районов Дальнего Востока (Могочинский, Чогарский, Срединно–Камчатский и др.). Жилы с кварцем рассматриваемого типа приурочены, как правило, к линейным зонам тектонических дислокаций и диафтореза, где образуют поля рассредоточенных жильных тел различных масштабов. Промышленные месторождения на сегодняшний момент выявлены только в Башкирии (в том числе уникальное по качеству сырья Новотроицкое месторождение). Совместно объекты Приполярного Урала (первый тип) и Башкирии концентрируют все балансовые запасы этого вида сырья, с соотношением 97% и 3% для каждого региона. При этом башкирские объекты выгодно отличаются своим благоприятным географическим

положением и высоким качеством сырья отдельных проявлений (низкое содержание элементов–примесей, повышенный выход — до 40% — сырья высшего — 1 сорта). Для приполярно–уральских месторождений характерно рассредоточение высококачественного прозрачного кварца в объеме отдельных зон и жил (преобладает рядовой прозрачный кварц), что резко снижает их эксплуатационные возможности. С названными районами связаны и основные перспективы расширения базы прозрачного жильного кварца (сосредоточивают 77% всех прогнозных ресурсов), хотя достаточно серьезны и перспективы Кейвского Узла, Олекмо–Становой зоны. Из–за разного уровня изученности уральских и кольских — дальневосточных проявлений реальные перспективы последних далеко не адекватно отражаются цифрами учтенных ресурсов. Такие проявления как Семиостровское и Вюнцпахк в границах Кейвского узла, Тас–Мюель — Олдонгсо в Олекмо–Становой зоне заслуживают пристального внимания. Хотя в экономическом плане они серьезно уступают объектам Уральского региона (особенно Башкирии). Кейвский узел доступен для тяжелой транспортной техники только в зимнее время; Олекмо–Становая зона лишь ее южным фасом попадает в сферу влияния БАМа, так же как достаточно интересный на прозрачный кварц Могочинский район (северо–западная часть Монголо–Охотской провинции). Другие районы с проявлениями высококачественного прозрачного кварца крайне тяжелы для освоения (в частности — Чогарский), что ограничивает реальные возможности расширения базы этого вида кварцевого сырья вышеперечисленными объектами.

Гранулированный жильный кварц связан с метаморфизованными кварцевыми жилами дистен–сланцевой и дислокационно–метаморфической формации, а также с метаморфизованными силекситами и пегматитами. Наиболее высоким качеством характеризуется кварц с объектов первого типа, проявленных на территории Среднего–Южного Урала (месторождения Кыштым, Ларинское, Кузнечихинское, Вязовское и др.) и в пределах Патомского нагорья (проявления Мара–Таймендрского и Анахчи–Чипикетского полей). Месторождения этого типа представлены зонами (полями) развития рассредоточенных жильных тел сравнительно простой формы. Качество кварца — как правило, выдержанное в контурах локальных тел, но не всегда равноценное в границах зон (полей). Из–за постоянного присутствия рассеяниях минеральных примесей (слюды, полевые шпаты, амфиболы) сырье этих объектов требует глубокого обогащения на уровне производимого промпродукта (кварцевой крупки).

Месторождения второго (дислокационно–метаморфического) типа выявлены в ряде зон Прибайкальской провинции (Гоуджекит, Чулбон, Тыйское, Надежное), сходные проявления — на Енисейском кряже (Предивинское, Чернореченское). Гранулированный кварц этих образований — сравнительно невысокого качества (из–за насыщенности ГЖВ и химическими примесями), с невыдержанным составом. Это зоны достаточно крупных по размерам жильных тел, так же сравнительно простой формы. Проявления с более высокими качественными характеристиками сырья выделены в границах Кейвского узла (Семиостровье, Вюнцпахк) и Олекмо–Становой зоны (Колбочи, Тас–Мюель). Последние, как и в отношении прозрачного рекристаллизованного кварца, к настоящему времени недостаточно изучены, и их реальные перспективы могут быть существенно расширены по сравнению с данными прогнозных оценок. По состоянию на 01.01.93 г. на долю объектов Урала приходится 96% запасов и 56 % прогнозных ресурсов гранулированного кварца (преимущественно I тип). Прибайкальской провинции — соответственно 4% и 35% (в основном II тип для запасов; и I и II тип для ресурсов). На долю Кейвского узла и Олекмо–Становой зоны приходится 9% учтенных прогнозных ресурсов страны.

Гранулированный кварц метасилекситов характеризуется сравнительно невысоким качеством и по содержанию химических примесей, и по уровню прозрачности; пригоден в лучшем случае для плавки технического кварцевого стекла. Сложенные им объекты (жилы и зоны) выявлены на Среднем Урале, на площади Енского поля на севере Карелии (месторождение Перчатка), на отдельных полях Енисейского кряжа (Шилкинское, Уволгинское), в Мамско–Чуйском районе Прибайкалья. Количество ресурсов гранулированного кварца этого типа (по авторским оценкам) достигает 5% от общероссийского баланса. Однако из–за низкого качества сырья проявления метасилекситов практически не осваиваются на плавочное сырье, и в обозримом будущем в этом не намечается кардинальных изменений.

Сырьевая база непрозрачного жильного кварца (в основном — сырья для оптического стекловарения) включает месторождения и проявления слюдоносных пегматитов (ядерный кварц), силекситов и безрудных кварцевых жил. Наиболее изучены и освоены пегматитовые месторождения Чупино–Лоухского узла Карелии (Малиновая Варака, Плотина, Слюдоозеро), разрабатывающиеся в течение последних 30—40 лет, силекситовые тела Среднего Урала (Гора Хрустальная, Светлореченское) и др. Запасы этих объектов, исчисляющиеся миллионами тонн жильного кварца, обеспечивают текущие и потенциальные потребности промышленности на многие десятилетия. В связи с этим необходимости расширения базы этого вида кварцевого сырья нет, и специализированных работ на него не проводится. Тем не менее потенциал России в отношении непрозрачного кварца достаточно впечатляющ. Известны крупные объекты (в основном — безрудные кварцевые жилы) с этим сырьем в Северо–Алтайском районе (жила Гигант, проявление Красноярское), в Восточном Саяне (Белый камень), в районах Дальнего Востока (Дубакит, Красивое, Ульбея и др.), в Верхне–Алданском районе (Усть–Амедичи), на Енисейском кряже, с реальными общими ресурсами в десятки млн. тонн. При необходимости эти объекты могут быть быстро освоены в интересах как отечественной промышленности, так и возможных внешних потребителей.

Непрозрачный или полупрозрачный кварц в качестве шихты для синтеза монокристаллов используются с объектов разного типа — из хрусталеносных кварцевых жил (Полярный Урал), метасилекситов (месторождение Перчатка), метаморфизованных кварцевых жил (месторождение Караяновское) и др. Потенциально данное сырье не относится к разряду дефицитных. В то же время актуальна постановка вопроса о выборе источников шихты с детерминированными характеристиками из известных, в какой–то мере подготовленных к освоению месторождений и проявлений. Наиболее интересны в этом отношении объекты Сакмарского района и Полярного Урала, с достаточно подготовленной базой сырья с разными качественными характеристиками, а также Кейвского узла с сырьем разного типа и с достаточными его количествами.

Подготовленная к настоящему времени кварцево–сырьевая база России полностью обеспечивает потребности промышленности в природном пьезооптическом кварце, в сырье для оптического стекловарения и в рядовом кварце для плавки на реально обозримые десятилетия. Это связано или с малым объемом потребления (пьезокварц), или со значительными ресурсами сырья (кварц для оптического стекловарения и плавки рядового кварцевого стекла). По данным М. Ф. Ярмака (1994 г.), при существующем и потенциально возможном уровне потребления обеспеченность промышленности природным пьезокварцем составляет 66 лет (на уровне 2000 г.) рядовыми разностями горного хрусталя для плавки — 25 лет, прозрачного кварца — более 100 лет, гранулированного кварца — 75 лет; при сверхобеспеченности варочным сырьем. В то же время существует пока не восполнимый дефицит в кварцевом сырье для плавки повы-



Схема размещения кварценосных территорий России (на схеме отражены объекты, упоминаемые в данной статье).
Провинции: I — Карело–Кольская; II — Уральская; III — Енисейская; IV — Прибайкальская; V — Южно–Якутская; VI — Верхоянская; VII — Монголо–Охотская; VIII — Охотско–Колымская. **Субпровинции:** IIа — Приполярно–Уральская; II — Южно–Уральская. **Районы (узлы)**1 — Кейвский; 2 — Дагестанский; 3 — Северо– и Южно–Алтайский; 4 — Патомский; 5 — Олёкмо–Становая зона; 6 — Могочинский; 7 — Нижне–Гилюйский; 8 — Чогарский; 9 — Верхне–Буреинский; 10 — Гонамо–Учурский; 11 — Омолонский; 12 — Срединно–Камчатский. а — районы развития жильного кварца; б — хрусталеносные районы.

шенного качества — горным хрусталем 1 сорта, прозрачным жильным кварцам высшего — 1 сорта, гранулированным высококачественным кварцем (составляющим не более 10% имеющихся запасов). По ряду параметров (в частности — химическому составу) даже высококачественное плавочное сырье не удовлетворяет все возрастающие требования промышленности.

Как следует из вышеприведенного материала, потенциальные возможности развития базы высококачественного кварцевого сырья имеются в отношении различных его типов. В отношении горного хрусталя для плавки возможен прирост запасов на 87% за счет известных промышленных месторождений Приполярного Урала, эксплуатирующихся или разведующихся. Здесь же может быть получен определенный прирост запасов высококачественного прозрачного кварца для плавки (до 46% от государственного баланса). Однако основные перспективы совершенствования базы высококачественного прозрачного кварца могут быть связаны с интенсификацией ГРР в Сакмарском районе Южного Урала, на Кольском полуострове; в какой–то мере в пристановых районах Дальневосточного региона и Якутии. Прирост запасов гранулированного жильного кварца повышенного качества реален для районов Южного Урала (на 17% от имеющихся запасов), где необходима по сути ревизия запасов (с ориентировкой на развитие сырья определенного качества) ранее выявленных и оцененных объектов. На более отдаленную перспективу необходимо освоение в этом плане выше называемых кварценосных районов (Патомский район в Северном Прибайкалье, Кейвский узел и та же Олёкмо–Становая зона).

Без значительного совершенствования сырьевой базы высококачественного кварца для плавки и без форсирования технологических исследований по глубокому обогащению и очистке сырья, российская промышленность уже в ближайшие годы ощутит резкое отставание в развитии наиболее современных направлений.

При подготовке статьи использованы фондовые материалы ВНИИСИМС последних лет (Ю. А. Шатнов, А. Я. Зюзин, М. Ф. Ярмак, Б. А. Колбин и др., 1992—1995 гг.), балансы запасов и оценки прогнозных ресурсов, подготовленные корпорацией “Кварцсамоцветы” (В. М. Мусафронов, Л. А. Борисов, В. К. Федотов) и ВНИИСИМС (вышеназванные исполнители).

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

И. В. Коваленко, Р. А. Киселева, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева

МИНЕРАЛЬНО–СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ УЛЬТРАМАФИТОВ РОССИИ

Природные цветные камни — особая группа полезных ископаемых, не потерявших культурного и экономического значения на протяжении всей истории человечества. На территории России расположены месторождения и проявления разных видов самоцветов, в том числе и уникальных по ценности, редкости и масштабам минерализации. К ним относятся знаменитые уральские агаты, аметисты, демантоиды и змеевики, сибирские алмазы, хромдиопсиды, чароиты, саянские нефриты, а также другие камни, известные всему миру. При этом месторождения уральских агатов и демантои-

дов, карельских аметистов, саянских нефритов эксплуатируются более ста лет и до сих пор не утратили своего значения.

Учитывая широкий спектр цветных камней, объединяющий большую группу минералов, пород и органических соединений, принадлежащих к различным геологическим формациям, в настоящей статье рассмотрены минерально–сырьевые ресурсы только цветных камней ультрамафитов. Последние согласно классификации Е. Я. Киевленко [1] включают класс ювелирных камней (демантоид, жадеит, хромдиопсид), ювелирно–поделочных (нефрит, родингит, кахолонг) и поделочных (змеевик).

В основу данной статьи положены результаты работ авторов по составлению "Ресурсной карты цветных камней России (ультрамафиты и группа кремнезема)" масштаба 1:5 000 000, выполненных во ВНИИСИМС. Базой данных послужили сведения о 225 объектах (месторождениях и проявлениях) цветнокаменной минерализации по состоянию на 1.01.95 г.

Цветные камни, пространственно и генетически связанные с ультрамафитами, сосредоточены в Карело–Кольской, Уральской, Восточно–Сибирской, Кавказской, Южно–Сибирской, Дальневосточной и Северо–Восточной камнесамоцветных провинциях. Последним соответствуют крупные тектонические структуры, развивающиеся в определенном режиме [3, 6] и включающие массивы ультрамафитовых пород с обязательной концентрацией в них объектов цветнокаменной минерализации. Существующая взаимосвязь между формационными типами ультрамафитов и локализующимися в них цветными камнями отражена в табл. 1. Из нее следует, что наибольшее видовое разнообразие цветных камней, в том числе и промышленных скоплений (жадеит, корунд, хризопраз, нефрит, родингит, змеевик и др.), связано с породами дунит–перидотитовой (офиолитовой) формации. Месторождения редкого самоцвета демантоида известны в связи с ультрамафитами дунит–клинопироксенит–габбровой и дунит–перидотитовой формаций. Объекты же поделочного змеевика встречаются в ультрамафитах разных формаций, однако месторождения этого камня известны только в связи с офиолитами.

Рассматриваемые цветные камни по генезису в большинстве своем относятся к гидротермально–метасоматическому классу и соответствуют формационному типу апогипербазитовых метасоматитов [1]. Исключение составляют хризопраз и кахолонг, формирующиеся в коре выветривания ультрамафитов, а также змеевик, являющийся продуктом метаморфических процессов.

Распределение месторождений и проявлений цветных камней на территории России неравномерно, и, соответственно, роль отдельных регионов в балансе минерально–сырьевой базы не одинакова. Из 225 проанализированных объектов — 35 являются месторождениями. Степень освоенности последних характеризуется табл. 2. Наибольшая насыщенность месторождениями характерна для Уральской (15) и Южно–Сибирской (14) провинций. Единичные месторождения самоцветов отмечаются в Восточно–Сибирском и Кавказском регионах. При этом Уральскую провинцию отличает видовое разнообразие цветных камней.

Максимальное количество проявлений цветных камней (61) связано с Уральским регионом, далее следуют Северо–Восточный (47), Южно–Сибирский (33), Карело–Кольский (24), Восточно–Сибирский (11), Дальневосточный (9). Из 190 проявлений 63 охарактеризованы прогнозными ресурсами и частично — запасами категории C_2. Структура прогнозных ресурсов и степень изученности проявлений цветных камней отражена в табл. 3, из которой следует, что наиболее слабо изучены проявления ювелирных огранoчных камней: демантоида, корунда, хризолита, хромдиопсида.

Таблица 1

Распределение месторождений (м) и проявлений (п) по ультрамафитовым формациям на территории России

Цветные камни	Рудовмещающие формации					Типовые объекты
	Дунит–перидотитовая	Дунит–клинопироксенит–габбровая	Пироксенит–перидотитовая	Перидотит–орто–пироксенит–норитовая	Щелочно–ультрамафитовая	
Ювелирные камни						
Демантоид	м п	м п				Бобровское (Урал), Чечатваямское (Северо–Восток) месторождения
Корунд	м п					Положиха, Вербанный Лог (Урал) месторождения
Хризолит	п			п	м п	Кугдинское (Восточная Сибирь) месторождение
Хромдиопсид					м п	Инаглинское (Восточная Сибирь) месторождение
Жадеит	м п					Пусьерка (П. Урал), Борусское (Зап. Саяны) месторождения
Хризопраз	м п					Айдербакское (Урал) проявление
Ювелирно–поделочные камни						
Нефрит	м п		п			Оспинское, Горлыкгольское, Хамархудинское (Вост. Саяны) месторождения
Родингит	м п		п			Мунилканское (Северо–Восток) месторождение
Кахолонг	п					Горный Правый (Сахалин) проявление
Поделочные камни						
Змеевик	м п	п	п	п	п	Григорьевское, Шабровское (Средний Урал) месторождения

Далее рассмотрим ресурсы отдельных видов камнесамоцветного сырья и их минерально–сырьевой потенциал в камнесамоцветных провинциях страны. Как известно, минерально–сырьевая база (ресурсы) по степени геологической изученности складывается из разведанных (категории А, В, C_1) и предварительно оцененных (категория C_2) запасов месторождений, а также прогнозных ресурсов (категории P_1, P_2, P_3) перспективных площадей и объектов [5]. Дополнительно нами рассмотрены потенциаль-

Таблица 2

Технико–экономическая характеристика месторождений цветных камней ультрамафитов

Цветные камни	Рудовмещающие формации			
	Эксплуатируемые и подготовленные к освоению	Разведуемые	Законсервированные	Отработанные
Демантоид		3		
Жадеит	2		1	
Корунд		3		
Хризолит			1	
Хризопраз			1	
Хромдиопсид	1			
Нефрит	3	1	10	2
Родингит		1		
Змеевик	2	1	3	

Таблица 3

Распределение объектов цветных камней по уровню обоснованности ресурсов

Цветные камни	Проявления и степень обоснованности их ресурсов						Общее количество проявлений
	C_2	P_1	P_2	P_3	P	Не оцененные ресурсами	
Демантоид	1		3		5	14	23
Хризолит					1	18	19
Хризопраз				1	1	6	8
Хромдиопсид					1	1	2
Жадеит	1	2	2		4	8	17
Корунд						8	8
Нефрит	3	4	2		10	21	40
Родингит					4	23	27
Кахолонг			3				3
Змеевик	1	1	4	1	8	28	43

ные (авторские) ресурсы, не учтенные действующими балансами, а отраженные в отчетах геологических подразделений ГТПК "Кварцсамоцветы".

Демантоид

На территории России промышленно значимые объекты этого редкого и ценного камня расположены на Урале, Северо–Востоке и Дальнем Востоке. Основную часть ресурсов демантоида России составляет коллекционное сырье (97.7%). Запасы сортового камня имеются на Урале и Чукотке. При этом, с учетом прогнозных ресурсов, количество сортового демантоида на уральских объектах составляет 0.26%, а на севе-

ро–восточных — 0.15% от общих ресурсов (запасы, прогнозные и потенциальные ресурсы). Из 97.7% коллекционного демантоида 91.7% приходится на объекты Северо–Восточной провинции, а 7% — на сахалинские проявления Дальневосточного региона.

В настоящее время в России известны три месторождения демантоида: два на Урале и одно на Чукотке. Знаменитые уральские Бобровки относятся к разведуемым месторождениям, а Чечатваямское месторождение Чукотки практически законсервировано. Прирост запасов демантоида возможен за счет доразведки площадей с известными объектами как россыпного, так и коренного залегания. Примером последних может служить Коркодинское проявление, расположенное в одноименном массиве ультрамафитов на Среднем Урале, на котором в недавнем времени выявлено 173 кг прогнозных ресурсов кристаллосырья. В целом, с учетом запасов сортового камня и освоенности территории, в настоящее время Уральская провинция является первоочередной для промышленного освоения на демантоид. Прирост запасов возможен также и на северо–востоке страны, где из известных пятнадцати проявлений восемь имеют суммарные прогнозные ресурсы более четырехсот килограммов, и являются перспективными. Кроме того, Северо–Восточная и Дальневосточная провинции обладают значительными ресурсами коллекционного сырья, пользующегося большим спросом как внутри страны, так и за рубежом.

Жадеит

Промышленные скопления этого достаточно редкого камня находятся в Уральской, Кавказской, Южно–Сибирской и Северо–Восточной провинциях. Месторождения с разведанными и предварительно оцененными запасами расположены на Полярном Урале и в Западном Саяне. Наибольшими ресурсами, в том числе и разведанными запасами, обладает Южно–Сибирская провинция, в которой сосредоточено 98% общего количества жадеита в стране. На ресурсы Урала падает около 1.5%. Сортовое сырье также максимально сконцентрировано на объектах Западного Саяна (1.1%). Ювелирный жадеит содержится лишь на месторождениях Пусьерка (Полярный Урал) и Борусское (Южная Сибирь). При этом Борусское месторождение легко достижимо речным транспортом, в то время как Пусьерка находится в 100 км от ближайшей железнодорожной станции, в экономически слабо развитой части Урала. В связи с этим к первой очереди освоения следует отнести Борусскую жадеитоносную площадь, включающую и одноименное подготовленное к добыче, но в настоящее время законсервированное месторождение.

Проявления Кавказа и Северо–Востока по причине отсутствия на них ювелирного и ювелирно–поделочного сырья в настоящее время практического интереса не представляют, но требуют доизучения.

Здесь следует отметить, что запасы ювелирно–поделочного жадеита могут быть пополнены за счет облагораживания низкосортового камня с использованием технологии, разработанной во ВНИИСИМС [2]. Это весьма актуально для большинства объектов Урала, обладающих значительными запасами такого камня.

Корунд

Разведанными запасами и прогнозными ресурсами корунда располагает Уральская провинция. На Среднем Урале находятся три россыпных месторождения. На самом

крупном из них (Вербанный Лог) сосредоточены две трети запасов рубинов и сапфиров.

Особенностью низкосортовых корундов является их восприимчивость к облагораживанию: сапфиров до ограночного сырья, рубинов — до кабошонного. Продолжение экспериментальных исследований по улучшению качества корундов и последующего вовлечения в производство несортового камня является весьма актуальным, так как может способствовать повышению рентабельности этих месторождений.

Расширение минерально–сырьевой базы корунда на данном уровне изученности весьма ограничено. Некоторые предпосылки для обнаружения ограночного корунда имеются в Южно–Сибирской и Восточно–Сибирской провинциях.

Хризолит

Ресурсы хризолита в связи с ультрамафитами в России ограничены единственным законсервированным в настоящее время Кугдинским месторождением, расположенным в Маймеча–Котуйской зоне Восточно–Сибирской провинции. Предварительно оцененные запасы кристаллосырья в 33 раза превышают прогнозные ресурсы. Перспективные на прирост запасов единичные проявления этого камня имеются в этой же, а также Южно–Сибирской провинциях. Однако, учитывая слабую экономическую освоенность в районах этих проявлений, трудно рассчитывать на прирост ресурсов в ближайшее время.

В Карело–Кольской провинции известно десять проявлений хризолита. Некоторые из них содержат кристаллы оливина с прозрачными участками. Однако все они относятся к объектам с неопределенными перспективами и требуют доизучения.

Хромдиопсид

Единственное месторождение хромдиопсида находится в Южной Якутии, и, соответственно, все ресурсы этого камня связаны с Восточно–Сибирской провинцией. Эксплуатируемое месторождение Инагли обладает значительными запасами кристаллосырья как ограночного, так и кабошонного. К востоку от месторождения выделена перспективная Маймаканская зона с прогнозными ресурсами кристаллосырья — 900 кг.

Хризопраз

Все сколько–нибудь значимые ресурсы хризопраза связаны с никеленосными корами выветривания ультрамафитов Среднего и Южного Урала. Здесь сосредоточено одно законсервированное месторождение и семь проявлений этого самоцвета. Из последних только Шевченковское, Айдербакское и Восточно–Киевское могут рассматриваться как перспективные на прирост запасов. Они содержат сортовой хризопраз, и их прогнозные ресурсы оцениваются в первые десятки тонн. Остальные проявления Урала и единственное проявление в Южной Сибири практического значения не имеют.

Здесь следует заметить, что до распада СССР источником высококачественного хризопраза были казахстанские месторождения. Уральские объекты считались второстепенными и остались недоизученными. Поэтому прирост ресурсов может быть связан с переоценкой этих объектов. Кроме того, представляется необходимым проведение на уральских проявлениях минералогических исследований с целью выявления

возможных природных разновидностей сырья, восприимчивых к облагораживанию с применением известных методик.

Нефрит

Россия богата нефритовым сырьем, в том числе высокосортным. Основные (13 из 16) месторождения с разведанными и предварительно оцененными запасами нефрита сосредоточены в Южно–Сибирской провинции. При этом запасы сортового камня от всего объема сырья составляют около восьми процентов, в том числе ювелирно–поделочного высшего сорта — 0.75%. Прогнозные ресурсы провинции исчисляются в несколько тысяч тонн. Сортовой нефрит составляет около 20% от общего числа ресурсов. Наиболее крупными запасами обладают Восточно–Саянская зона и месторождения юго–западного Прибайкалья. Из 13 месторождений провинции два являются разрабатываемыми, одно разведуется, девять законсервированы и одно отработано. Кроме того, месторождения и проявления нефрита известны на Урале, Северо–Востоке и единичное проявление находится в Восточной Сибири. Но, как показывает анализ данных, ресурсы Южно–Сибирской провинции, составляющие 93% от общих ресурсов России (в т. ч. сортового камня — 28%), в полной мере могут покрыть потребности в этом камне. Поэтому уральские и северо–восточные объекты пока не востребованы.

Родингит

Основные объекты этого камня расположены в Северо–Восточной провинции. Немногочисленые проявления Уральской, Южно–Сибирской и Дальневосточной провинций относятся, в основном, к разряду объектов с неясными перспективами.

Предварительно оцененные запасы везувиан–гроссулярового родингита ограничены Мунилканским месторождением, в настоящее время законсервированным, и составляют более двух тонн сортового сырья. Подобные по составу родингиты обнаружены на полуострове Тайгонос.

В восьмидесятые годы нашего столетия на северо–востоке страны выявлены высокодекоративные ювелирно–поделочные родингиты ксонотлитового и пектолитового состава. Прогнозные ресурсы их составляют около двухсот тонн, из них сортового — 19 т.

Кахолонг

Все известные проявления кахолонга находятся в Дальневосточной провинции.Прогнозные ресурсы этого камня составляют 27.5 т (категория P_2). Декоративные качества камня высоки, встречаются как текстурно однородные, так и рисунчатые разновидности. Объекты с кахолонгом находятся вблизи автотрассы, что повышает их практическую значимость.

Змеевик

В России сосредоточены значительные ресурсы этого камня, широко распространенного на территории страны. Основными разведанными и предварительно оцененными запасами змеевика, исчисляющимися в сотни тысяч тонн, обладает Уральский регион. При этом сортовой камень составляет 16%, а ювелирно–поделочный — 0.01%

от объема сырца. Наибольшими прогнозными ресурсами отличается Южно–Сибирская провинция, максимальные суммарные ресурсы (53.9%) находятся также в Южно–Сибирском регионе, к которому приближается Уральский (44.4%), на Дальневосточный приходится 1%, Кавказский — 0.4% и Восточно–Сибирский — 0.3% от общего объема ресурсов.Несмотря на преобладание ресурсов змеевика в Южно–Сибирской провинции над остальными, Уральский регион остается единственным, обладающим значительными запасами высокосортного сырья. На Урале в настоящее время находится пять месторождений, два из которых разрабатываются, одно разведуется, три законсервированы; а также 21 проявление, из них семь являются перспективными на прирост запасов.

Завершая сравнительный анализ минеральных ресурсов цветных камней ультрамафитов России следует отметить:

- Сравнение запасов сортового сырья по классам камней показало,что ювелирные самоцветы (демантоид, жадеит, корунд, хризолит, хромдиопсид) составляют всего 0.003% ресурсов всех цветных камней ультрамафитов. Наибольший удельный вес имеют поделочные камни (92.3%), остальное приходится на ювелирно–поделочные камни.
- Основные минерально–сырьевые ресурсы цветных камней ультрамафитов сосредоточены в Уральской, Восточно–Сибирской и Южно–Сибирской провинциях, с которыми связана большая часть месторождений самоцветов.
- Южно–Сибирская провинция характеризуется ярко выраженной специализацией на жадеит, нефрит, змеевик. Она уникальна по сосредоточению в ней запасов высококачественного нефрита.
- Восточно–Сибирскую провинцию отличает концентрация редких ограночных камней: хризолита и хромдиопсида.
- Уральский регион уникален локализацией значительных запасов разнообразных цветных камней: демантоида, жадеита, корунда, змеевика и других самоцветов.
- По видовому составу распространенных цветных камней к Уральской приближается Северо–Восточная провинция (демантоид, жадеит, нефрит, родингит), уступающая однако в объеме запасов. Справедливости ради следует отметить, что только в восьмидесятые годы на Северо–Востоке и Дальнем Востоке страны были начаты планомерные работы на цветные камни. В результате было открыто множество объектов, содержащих самоцветы, в том числе и месторождений. Несмотря на то, что в последние годы эти работы были свернуты, и до освоенности этих объектов еще далеко, именно с этими провинциями связаны основные перспективы базы цветных камней России.

Список литературы

1. *Киевленко Е. Я.* Поиски и оценка месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: Недра, 1980. 164 с.
2. *Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Гончарова С. А.* Облагораживание несортовых жадеитов // Труды II Межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 518—523.
3. *Короновский Н. В.* Краткий курс региональной геологии. СССР. М.: МГУ, 1976. 398 с.
4. *Крылова Г. И.* Классификация природных корундов в связи с особенностями технологий их облагораживания // Тез. докл. II Межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 89—90.
5. *Орлов В. П.* Геологическое прогнозирование. М.: Недра, 1991. С. 164.

6. *Спижарский Т. Н.* Составление тектонических карт и основные вопросы тектоники. Обзорные тектонические карты СССР. Л.: Недра, 1973. 240 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Т. Ф. Горева, Г. В. Семенкович, Г. П. Пацкевич

НИОБИЙСОДЕРЖАЩИЙ ЛОРЕНЦЕНИТ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ

Лоренценит (рамзаит, лоренцит) является редким минералом и долгое время не был известен в районе месторождения чароита Сиреневый Камень, которое расположено в бассейне р. Чара в пределах двух административных регионов — Олекминского района Республики Саха и Бодайбинского района Иркутской области. Месторождение приурочено к южному и юго–восточному экзоконтактам Маломурунского щелочного массива в пределах Атбастах–Мурунского района развития мезозойских интрузий.

Впервые лоренценит в этом регионе упоминался Е. И. Воробьевым с соавторами в 1987 г. [7]. В последующие годы различные исследователи отмечали присутствие лоренценита в породах этого месторождения, но никаких конкретных данных по его изученности не было опубликовано.

При минералогическом картировании месторождения авторами настоящей статьи в 1988—1994 гг. был собран геологический и каменный материал по лоренцениту и проведены аналитические исследования. Впервые как лоренцит (1898 г.) и лоренценит (1901 г.) он описан Г. Флинком в нефелиновых сиенитах Нарсарсука (Гренландия) и назван в честь датского минералога И. Т. Лоренцена, исследователя минералов Гренландии. В 1923 г. минерал найден Е. Е. Костылевой в породах Хибинского массива (Кольский п–ов) и принят за новый, названный рамзаитом в честь первого исследователя Хибинских и Ловозерских тундр финского геолога В. Рамзая [3]. Впоследствии О. Краус и Ф. Мусгнут (1941 г.) доказали идентичность лоренценита и рамзаита.

На месторождении чароита лоренценит в качестве акцессорной примеси встречается в ортоклаз–эгириновых метасоматитах на участках Северный, Якутский, Подснежник и Заложник. Эти породы образовались на заключительном этапе третьей стадии прогрессивного метасоматоза. Минерал приурочен к миароловым пустотам в ассоциации с эгирином, ортоклазом, рихтеритом, титанитом, кварцем, микроклином, кальцитом и реже с лабунцовитом.

Лоренценит представлен радиально–лучистыми агрегатами, состоящими из кристаллов тонкоигольчатого габитуса. Размер агрегатов 5—8, реже 10 мм в поперечнике [6]. Цвет минерала светло–коричневый. Характерна спайность в двух направлениях — весьма совершенная по (100) и несколько менее совершенная по (210); блеск на плоскостях спайности сильный, стеклянный. Излом неровный, мелкораковистый. Минерал хрупкий.

Установлен четко выраженный плеохроизм: по N_g — светло–желтый, по N_p — желто–бурый, с $N_g = 0°$, $2V \approx -50° \pm 5°$; показатель преломления высокий — более 2, двупреломление > 0.100.

Поскольку в опубликованной литературе нет данных по мурунскому лоренценииту, результаты исследования сравниваются с хибинским рамзаитом и гренландским лоренценитом.

Рентгенограммы мурунского и хибинского минералов приведены в табл. 1. Главные значения межплоскостных расстояний d, нм (J): 0.330 (100), 0.554 (36), 0.275 (33). Сингония минерала ромбическая. Параметры элементарной ячейки мурунского лоренценита $a_0 =$ 14.43, $b_0 = 8.67$, $c_0 = 5.20$ Å (табл. 2). Указанные величины близки к данным М. Д. Дорфмана [2] и Р. Ф. Шатца (1953 г.). Небольшие отличия от параметров, приведенных Н. В. Беловым [1] и Чинь–ханом [8], объясняются, по–видимому, особенностями химического состава. Количество SiO_2 почти в два раза меньше, чем в хибинском рамзаите, а содержание Nb_2O_5 в мурунском лоренцените — 12.3 мас. долей в % (табл. 3). Элементы–примеси представлены Cu, Zn, РЬ, Ni, Cr, V, Ag, As, Sc, Sn, Y. Инфракрасный спектр мурунского лоренценита (рисунок) практически идентичен спектру Хибинского рамзаита. Основными элементами структуры являются цепочки пироксенового типа $(Si_2O_6)\infty$ и колонки октаэдров TiO_6, сочлененных по ребру. ИК–спектр содержит ряд максимумов: 1100 $см^{-1}$ — валентные колебания Si–O–Si; 1040 $см^{-1}$ — O–Si–O; 980, 930, 900 $см^{-1}$ — валентные колебания в деформированных SiO_4. Октаэдры TiO_6 в лоренцените сочленены по ребру, частота колебаний связи Ti–O, по данным Е. С. Рудницкой [5], понижается и соответствующий максимум лежит у 540 $см^{-1}$, а по данным И. И. Плюсниной [4], к колебаниям этих групп относится полоса около 700 $см^{-1}$.

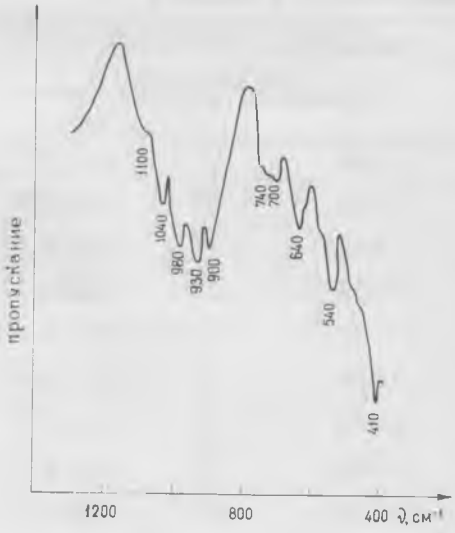


Рис. Инфракрасный спектр ниобий–содержащего лоренценита

На ИК–спектре изучаемого лоренценита есть оба этих максимума. Сопоставление ИКС мурунского лоренценита с ниобийсодержащими титанасиликатами изоморфного ряда лабунцовит—ненадкевичит показывает, что присутствие ниобия в них сказывается на уширении низкочастотного плеча и изменении относительной интенсивности полосы поглощения с максимумом ≈ 900 $см^{-1}$. Именно в эту область попадает полоса валентных колебаний Nb–O [5]. Поэтому наблюдаемое изменение относительной интенсивности указанной полосы ИК–поглощения может свидетельствовать о присутствии ниобия в структуре мурунского лоренценита, что согласуется с данными химического анализа минерала. В области поглощения H_2O или OH–групп инфракрасные полосы, зафиксированные И. И. Плюсниной [4], в изучаемом лоренцените не обнаружены.

Дефицит SiO_2 в лоренцените по сравнению с теоретическим составом, высокое содержание Nb_2O_5, а также отличия в параметрах элементарной ячейки могут свидетельствовать о новой разновидности этого минерала.

Лоренценит, являясь малораспространенным минералом и обладая высокодекоративными свойствами, может продолжить ряд уникальных коллекционных минералов месторождения Сиреневый Камень.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния лоренценита (аналитик Т. Ф. Горева)

Лоренценит–рамзаит Хибин			Мурунский ниобийсодержащий лоренценит	
d, нм	*J*	*hkl*	*d*, нм	*J*
0.553	50	210	0.554	36
0.445	10	011	0.446	1
0.432	30	020, 111	0.433	7
			0.427	3
0.384	8	211		
0.372	8	220	0.369	4
0.362	6	400	0.3604	3
0.334	100	121, 410, 311	0.333	100
			0.325	5
0.303	16	221	0.302	8
0.290	3ш	411	0.280	1.5
			0.277	4.5
0.275	60	230, 321, 420	0.275	33
0.260	5	002	0.260	1
0.256	6	102, 031	0.256	2
			0.253	2
0.249	12	131	0.2492	4
0.245	16	421,202	0.245	8
0.2419	10	511	0.2427	5
0.2405	12	600	0.2407	7
0.2384	4	231, 212	0.239	3
0.2319	4ш	421, 202	0.2316	2
0.2256	12	430	0.2259	4
			0.2241	3
0.2224	6	331, 022		
			0.2216	2
0.2193	4ш	122, 312		
			0.2182	1
0.2167	6	402, 040	0.2168	2
0.2132	4	220		
0.2110	6	240		
0.2077	12	412, 431, 322	0.2076	5
0.1985	6ш	141, 620	0.1985	3
0.1954	6	621	0.195	2
0.1938	10	502	0.1937	3

Таблица 1 (*продолжение*)

Лоренценит–рамзаит Хибин			Мурунский ниобийсодержащий лоренценит	
d, нм	*J*	*hkl*	*d*, нм	*J*
0.1905	8ш	422, 132	0.1904	3
0.1878	6	232, 531	0.1873	4
0.1854	6ш	440, 630	0.185	2
0.1808	20	800	0.1807	6
0.1772	8	810	0.177	6
0.1746	12	631	0.1746	7
0.1689	25	113, 013, 432	0.1689	8
0.1669	6ш	820	0.167	1.5
0.1654	4	142, 042, 213	0.1654	1
0.1614	30	242, 640	0.1614	13
0.1601	18	313	0.1602	12.5
0.1589	10	341	0.159	4
0.1568	16	223, 450	0.1566	4
0.1535	3	830	0.1532	1
0.1516	4	323		
0.1492	6	033	0.1492	1
0.1473	6ш	313, 423	0.147	2 Cu–излучение

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки лоренценита

a_0(Å)	b_0	c_0	$a_0:b_0:c_0$	Местонахождение	Автор, год
14.518	8.978	5.081	1.619:1:0.566	Хибины	Чинь–хан, 1969
14.54	8.75	5.23	1.662:1:0.598	Хибины	Краус, 1941
14.26	8.75	5.09	1.630:1:0.582	Хибины	Белов, 1949
14.41	8.65	5.21	1.666:1:0.602	Хибины	Дорфман, 1966
14.42	8.66	5.18	1.665:1:0.598	Гренландия	Шатц, 1955
14.43	8.67	5.20	1.664:1:0.599	Мурун	Авторы, 1995

Таблица 3

Химический состав лоренценита $Na_2Ti_2[Si_2O_6]O_3$

Оксиды	Теоретический состав, мас. доли в %	Местонахождение					
		Мурун	Гренландия	Хибины	Ловозеро		
SiO_2	35.13	18.80	35.40	35.72	30.90	33.94	34.07
Al_2O_3		0.22	не обн.	—	0.87	0.30	—
TiO_2	46.74	46.03	43.16	45.23	46.26	42.05	47.00
ZrO_2		не опр.	0.07	—	—	0.40	—

Таблица 3 (*продолжение*)

Оксиды	Теоретический состав, мас. доли в %	Местонахождение					
		Мурун	Гренландия	Хибины	Ловозеро		
Nb_2O_5		12.30	3.89	0.91	0.14	3.07	—
Ta_2O_5		не опр.	не обн.	0.27	—	—	—
Fe_2O_3		0.84*	не обн.	0.49	1.14	0.47	—
FeO		не опр.	0.34	—	0.32	1.19	1.71
MgO		не обн.	не обн.	0.42	0.10	0.09	—
MnO		не обн.	сл.	—	0.01	0.07	—
(Ca,Sr)O		не обн.	0.20	0.26	0.57	0.25	0.09
Na_2O	18.13	17.43	16.23	16.12	17.40	16.61	16.88
K_2O		0.62	не обн.	0.49	0.38	0.94	0.12
H_2O^+		не обн.	0.42	—	—	0.37	—
H_2O^-		не обн.	0.17	0.41**	0.50**	0.10	—
TR		не опр.	0.07	—	—	—	—
F		0.30	0.38	—	—	—	—
–O=F		0.13	0.16	—	—	—	—
Сумма	100.00	96.41	100.17	100.32	99.59	99.85	99.87
Аналитик		Овинникова В. Н.	Кноринг	Семенов Е. И.	Быкова Л. В.	Казаков М. Е.	Курбатов И.И.
Год		1995	1947	1961	1961	1959	1925

* — содержание железа общее; ** — п. п. п.

Список литературы

1. *Белов Н.В., Беляев Л. М.* Кристаллическая структура рамзаита $Na_2Ti_2Si_2O_9$ // Докл. АН СССР. 1949. Т. 69. № 6. С. 805—808.
2. *Дорфман М. Д., Белова Е. Н., Забавникова Н. И.* Новые данные о рамзаите // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1966. Вып. 17. С. 45—59.
3. *Костылева Е. Е.* Рамзаит // Докл. РАН. 1925. Сер. А. С. 55.
4. *Плюснина И. И., Зайцева Л. А.* Инфракрасные спектры титаносиликатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1971. № 9. С. 104—109.
5. *Рудницкая Е. С., Власова Е. В.* Влияние структуры и изоморфных замещений на ИК–спектры титаносиликатов // Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975. С. 208—221.
6. *Соболева Т. В., Смирнов А. А., Мамаева Е. И.* Уникальные минералы Маломурунского массива щелочных сиенитов — потенциальный источник коллекционного сырья // Труды II Межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров, 1995. С. 542—550.
7. *Воробьев Е. И., Конев А. А., Малышонок Ю. В. и др.* Таусонит. Новосибирск: Наука, 1987. 144 с.
8. *Чинь–хан, Симонов М. А., Белов Н. В.* Кристаллическая структура рамзаита $Na_2Ti_2Si_2O_9$–$Na_2Ti_2O_3[Si_2O_6]$ // Докл. АН СССР. 1969. Т.186. № 4. С. 820—823.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, Г. В. Семенкович

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖАДЕИТИТОВ

Мономинеральная жадеитовая порода (жадеитит) относится к разряду ювелирных и ювелирно–поделочных камней высокого класса. Крупные скопления этого самоцвета в природе чрезвычайно редки. Уникальными по масштабам и качеству минерализации являются месторождения Бирмы, служащие основным поставщиком камня на мировой рынок с конца XVIII века по сей день. На территории СНГ в настоящее время жадеититы известны в Казахстане, где располагается наиболее крупное месторождение Итмурунды, и в России: Борусское месторождение на Западном Саяне, Пусьёрка и Левый Кечпель — на Полярном Урале. Более мелкие объекты известны на Северном Кавказе и Дальнем Востоке.

Жадеитит представляет собой плотную породу, сложенную в основном пироксенами жадеитовой группы (жадеит, омфацит, хлормеланит). Уникальное сочетание свойств обусловливает высокую ценность этого самоцвета. Среди несомненных достоинств жадеитита можно назвать твердость, вязкость, способность принимать зеркальную полировку. Он отличается необыкновенным разнообразием окрасок: от белой и серой до почти черной; зеленовато–, голубовато– и розовато–серой; зеленой всевозможных оттенков и густоты (сине–, травяно–, изумрудно–, яблочно–зеленой) и т. д. При этом порода часто имеет замысловатый текстурный рисунок, усиливающий ее декоративные свойства. В основной массе жадеитовый камень непрозрачен, но тонко–скрытокристаллические разновидности обладают просвечиваемостью.

Многообразие вариаций окрасок и текстурных рисунков жадеитита приводит к тому, что реальная ценность камня меняется в широких пределах. Сравнение сырья разных жадеитоносных объектов России и Казахстана показало, что наибольшей вариацией свойств отличается камень месторождения Итмурунды. По совокупности признаков (цвет, текстурный рисунок, особенности состава и внутреннего строения) здесь выделяется девять природных типов и более сорока разновидностей [5]. К ним по тональности, широте цветового спектра и рисунчатости приближаются жадеититы Полярного Урала. Характерной же особенностью западносаянского жадеитового камня является наличие голубых и синих оттенков в зеленых разностях, в результате чего иногда окраска породы напоминает цвет морской волны, а также отсутствие жадеититов чистого серого и белого цветов.

По существующей систематике цветных камней [3] в зависимости от декоративных свойств жадеит попадает в класс ювелирных II порядка, ювелирно–поделочных I порядка и поделочных камней. На мировом рынке выделяют три сорта этого камня, разработанные на жадеитовом сырье Бирмы. Это империал — изумрудно–зеленый, прозрачный и полупрозрачный; коммершиал, содержащий прожилки и пятна изумрудно– и сочно–зеленого полупрозрачного на фоне непрозрачного зеленого и светло–серого; утилити — ярко–зеленый, непрозрачный. В СНГ этим сортам с некоторыми поправками соответствуют ювелирный, ювелирно–поделочный и поделочный [1]. Внутри ювелирного и ювелирно–поделочного сорта существует более дробное деление. Кроме указанных выше сортов известны и другие торговые сорта и марки, применяемые в разных странах Юго–Восточной Азии, Европы и Америки. В целом же в оценку качества сырья входят цвет и тон, прозрачность или просвечиваемость, текстурный ри-

сунок и размер однородных участков. Традиционно определение качества камня проводится визуально с применением воды и подсвета. Понятно, что цветовое многообразие окраски и неоднородности строения затрудняют, а порой делают невозможной визуальную характеристику и четкое определение сортности. Очевидно, что наряду с визуальной оценкой, совершенно необходимой на первом этапе исследований (полевая разбраковка и т. д.), целесообразно развивать и по возможности внедрять в практику количественные параметры оценки камня.

В настоящей работе рассматриваются возможности использования количественных методов оценки цвета и насыщенности тона, а также прозрачности жадеитового камня. В основу объективной инструментальной оценки положены колориметрические и спектроскопические исследования единообразно подготовленных разносортовых образцов (около ста штук) месторождений Борусское, Левый Кечпель, Пусьёрка и Итмурунды. Исследованный каменный материал был отобран авторами при проведении тематических работ по типизации жадеититов с использованием данных минералогического картирования. При колориметрическом изучении использовалась методика, разработанная в ИГФМ АН Украины на образцах казахстанских объектов, а также аналогичная методика, созданная в соответствующем подразделении ВНИИСИМС на сырье российских месторождений.

Оптические спектры и обусловленные ими особенности зеленой окраски жадеититов были рассмотрены ранее в работах Л. В. Никольской и др. [7], Г. П. Кизиярова и др. [4] и в данной работе не рассматриваются.

Колориметрические исследования жадеититов были проведены на серийном двухлучевом спектрофотометре "Specord M40", снабженном специальной кассетой для ЭВМ "COLOR MEASUREMENT", позволяющей при спектральных измерениях автоматически рассчитывать координаты цвета X, Y, Z и координаты цветности x, y, z ($x = X/(X + Y + Z)$, $y = Y/(X + Y + Z)$, $z = Z/(X + Y + Z)$). Для ювелирных образцов измерения были выполнены по методу пропускания на тонких полированных плоскопараллельных пластинках толщиной $d < 1$мм , для остальных образцов — по методу диффузного отражения с использованием приставки в виде фотометрического шара (измерительная геометрия 8°/d). В качестве эталона белого цвета использовался порошок окиси магния. Все измерения выполнены относительно стандартного источника С, соответствующего освещению искусственным дневным светом.

В международной колориметрической системе МКО цвет задается с помощью координат цветности x, y, z и поскольку $x + y + z = 1$, то для описания цветности достаточны две координаты, в рассматриваемой работе это y и z. В практике геммологических работ наряду с координатами цветности x, y, z используются колориметрические параметры: длина волны преобладающего цветового тона ($\lambda_к$), колориметрическая чистота или насыщенность света (p_c), светлота (Y) [2, 8]. При этом:

длина волны преобладающего тона показывает количественную меру различия в оттенках цвета;

насыщенность (колориметрическая чистота) цвета зависит от степени разбавления спектрального цвета белым и отражает концентрацию цветового тона. Насыщенность спектрально чистых цветов равна 1, ахроматических (белый, серый и т. д.) — нулю;

светлота является воспринимаемой глазом степенью интенсивности отражения света поверхностью образца относительно эталона (или интегральным коэффициентом пропускания в случае прозрачных минералов).

Вычисления параметров $\lambda_к$ и p_c осуществлялись с помощью программы, разработанной в соответствии с методом расчета [6] и реализованной на ЭВМ ЕС–1841.

Результаты колориметрических исследований отражены в табл. 1. Для наглядного изображения цветности исследуемого материала использовалась цветовая диаграмма в прямоугольных координатах ($\lambda_к$, p_c) (см. рисунок), из которой видно, что изученные образцы по значениям цветового тона занимают область в диапазоне 487—574.2 нм. При этом ювелирные сочно–зеленые и изумрудно–зеленые разности жадеитовых пород укладываются автономно в довольно узкой области значений цветового тона (от 547.2 до 574.2 нм). Это соответствует спектрально чистому зеленому тону (546 нм) с примесью желтоватых тонов. Эти же породы характеризуются высокими величинами насыщенности цвета, колеблющимися от 0.207 до 0.624 относительных единиц. Максимальная величина p_c наблюдается у изумрудно–зеленого образца жадеитита месторождения Итмурунды. Ювелирно–поделочные, поделочные и несортовые жадеититы по цветовому тону занимают относительно широкую область (487—563.5 нм), расчленяясь между собой по величине насыщенности тона. Так, ювелирно–поделочные разновидности жадеитовой породы ложатся в более высокую область p_c (0.085—0.478), поделочные располагаются на диаграмме между ювелирно–поделочными и сортовыми жадеититами в области значений p_c от 0.037 до 0.175, а несортовые — заполняют нижнюю часть диаграммы и характеризуются колебаниями p_c от 0.029 до 0.163 относительных единиц.

Сравнение жадеититов разных месторождений по цветовому тону показывает, что наибольший интервал значений $\lambda_к$ соответствует казахстанским и западносаянским образцам. Однако последние характеризуются довольно высокими величинами p_c, что отражает отсутствие на Борусском месторождении жадеититов светло–серого и чисто серого цвета. Так, насыщенность несортовых серых жадеититов месторождения Итмурунды колеблется от 0.019 до 0.035 относительных единиц, в то время как минимальные p_c у несортового зеленовато–серого борусского жадеитита равна 0.163 отн. ед. Указанная особенность иллюстрируется и величиной светлоты. Максимальная величина ее наблюдается у светло–серых образцов (45.74%) Итмурунды, а у зеленовато–светло–серого жадеитита Борусского месторождения она значительно меньше (18.53%).

Некоторые представления о возможности использования для количественной оценки цвета жадеититов координат цветности дает анализ величин *y* и *z* — соответственно зеленой и синей составляющей. Как видно из табл. 1, разносортовые жадеититы характеризуются определенными соотношениями величин *y* и *z*. В изученных ювелирных разновидностях этого камня величина *y* заметно превышает *z* и колеблется в пределах 0.3502—0.4773; пределы же колебаний *z* составляют 0.2152—0.3289. При этом максимальное значение *y* и минимальное *z* соответствует изумрудно–зеленому образцу (Рт–7) месторождения Итмурунды.

В ряду ювелирно–поделочные — поделочные — несортовые жадеититы наблюдается в целом снижение величины *y* от 0.4552 (обр. 295а) до 0.3136 (обр. Ит–176) и заметный вклад в цветность параметра *z*. При этом в ювелирно–поделочных жадеититах значения параметра *y* колеблются от 0.3134 до 0.4552, а *z* — в пределах 0.2661—0.3979; соотношения между *y* и *z* таковы: в 14 образцах из 28 преобладает величина параметра *y* от *z*, в остальных — *z* над *y*. Это вполне объяснимо с точки зрения неоднородности жадеитового камня по декоративным свойствам, в том числе и цветовому тону. В поделочных жадеититах из 11 изученных образцов только в двух *y* несколько превышает *z* (а скорее они близки по величине), в остальных *z* значительно

выше y. При этом y колеблется от 0.3190 до 0.3545, а z — 0.3479—0.3985. У несортовых жадеититов значения z варьируют от 0.3416 до 0.3839 и во всех случаях превалируют над параметром y. Следует заметить, что наиболее высокая величина z наблюдается у серых и голубовато–серых разностей, а максимального значения достигает у синевато–голубоватых жадеититов Борусского месторождения.

Таблица 1

Колориметрические параметры разносортовых жадеититов

Цветовая характеристика	Номер образца	$\lambda_к$, нм	p_c, отн. ед.	Светлота Y, %	Координаты цветности		
					x	y	z
Ювелирный							
Сочно–травяно–зеленый	Рт–7	574.2	0.315	18.40	0.3453	0.3614	0.2933
Сочно–травяно–зеленый	Б–34	563.7	0.207	24.28	0.3209	0.3502	0.3289
Сочно–травяно–зеленый	х–84	562.8	0.307	10.80	0.3256	0.3702	0.3042
Травяно–зеленый	Рт–34	564.9	0.255	30.22	0.3251	0.3584	0.3165
		563.8	0.331	20.72	0.3287	0.3745	0.2968
Яблочно–зеленый	Рт–4	565.8	0.307	4.96	0.3302	0.3678	0.3020
Изумрудно–зеленый	Рт–78	549.0	0.321	27.41	0.3131	0.3804	0.3065
		547.2	0.309	34.52	0.3053	0.3815	0.3132
Изумрудно–зеленый	Рт–5	559.3	0.624	13.58	0.3075	0.4773	0.2152
Ювелирно–поделочный							
Сочно–травяно–зеленый	Б–33	563.5	0.411	3.17	0.3337	0.3923	0.274
Сочно–травяно–зеленый	295а	532.8	0.448	12.88	0.2787	0.4552	0.2661
		548.8	0.478	10.03	0.3051	0.4283	0.2666
Сочно–травяно–зеленый	Б–51	522.8	0.236	10.52	0.2875	0.3703	0.3422
Густо–изумрудно–зеленый	К–51	527.2	0.196	12.28	0.2947	0.3592	0.3461
		531.0	0.258	10.02	0.2922	0.3746	0.3332
Изумрудно–зеленый	К–23	520.3	0.154	27.14	0.2949	0.3495	0.3556
Изумрудно–зеленый	Л–29	529.7	0.328	9.14	0.2847	0.3948	0.3205
Пестроокрашенный (рябчиковый)	Б–67	544.6	0.251	12.24	0.3040	0.3683	0.3277
Пестроокрашенный (яблочно–зеленый)	Б–50	515.2	0.166	17.99	0.2907	0.3516	0.3577
Нежно–травяно–зеленый	Л–8	553.8	0.154	23.18	0.3014	0.3482	0.3504
Нежно–травяно–зеленый	Л–27	513.0	0.138	16.94	0.2930	0.3446	0.3624
Яблочно–зеленый	К–30	525.1	0.301	17.44	0.2824	0.3882	0.3294
Яблочно–зеленый	К–13	529.3	0.214	25.73	0.2955	0.3647	0.3398
		529.1	0.218	25.27	0.2941	0.3644	0.3415
Яблочно–зеленый	Б–68	543.3	0.245	24.34	0.3031	0.3672	0.3297
		542.7	0.217	21.46	0.3035	0.3609	0.3356
		553.1	0.218	15.95	0.3115	0.3572	0.3313
Пестроокрашенный	Л–25	513.3	0.104	29.25	0.2976	0.3371	0.3653

Таблица 1 (*продолжение*)

Цветовая характеристика	Номер образца	$\lambda_к$, нм	p_c, отн. ед.	Светлота Y, %	Координаты цветности		
					x	y	z
Нежно–зеленый	Б–31	510.9	0.125	16.05	0.2921	0.3397	0.3682
Зеленый с темно–зеленым	Б–31а	510.0	0.170	12.84	0.2846	0.3489	0.3665
Сочно–зеленый	Л–11	510.0	0.184	12.30	0.2843	0.3537	0.3620
Сочно–зеленый	Л–10	494.9	0.119	41.68	0.2830	0.3249	0.3921
Темно–зеленый	Б–48	499.9	0.190	4.89	0.2777	0.3483	0.3740
Травяно–зеленый	Л–16	499.9	0.114	18.63	0.2905	0.3338	0.3757
Травяно–зеленый	К–92а	514.0	0.163	13.20	0.2903	0.3506	0.3591
Цвета морской волны	Б–27	495.3	0.136	14.61	0.2795	0.3270	0.3935
Зеленоватый с голубоватым оттенком	К2/5	490.7	0.085	14.89	0.2867	0.3154	0.3979
Поделочный							
Бледно–зеленый	Б–30	536.9	0.163	15.51	0.3024	0.3497	0.3479
Зеленый	К–11	519.9	0.175	8.17	0.2924	0.3545	0.3531
Зеленовато–серый	Б–28	524.9	0.120	19.29	0.3002	0.3414	0.3584
Тускло–зеленый	К–12	510.5	0.149	7.23	0.2869	0.3431	0.3700
Серо–зеленый	Л–18	509.1	0.090	20.35	0.2978	0.3331	0.3691
Зеленовато–серый	Л–22	510.0	0.081	38.19	0.2967	0.3296	0.3737
Сине–серый	Б–25	499.9	0.105	8.90	0.2929	0.3329	0.3742
Синевато–темно–зеленый	Б–34	499.0	0.115	7.04	0.2879	0.3306	0.3815
Сине–серый	Б–24	496.1	0.135	8.74	0.2807	0.3285	0.3908
Голубоватый	Б–54	492.6	0.114	9.63	0.2816	0.3199	0.3985
Голубоватый	Б–55	492.3	0.107	11.52	0.2828	0.3190	0.3982
Несортовой							
Темно–серый	Ит–176	487.0	0.023	14.45	0.3025	0.3136	0.3839
Темно–серый	Б–1	497.2	0.059	7.70	0.2981	0.3221	0.3798
Серый	К–15	488.0	0.025	23.35	0.3022	0.3141	0.3837
Светло–серый	Ит–188	500.0	0.035	45.37	0.3038	0.3206	0.3756
Светло–серый (белый)	К–3	515.3	0.019	45.74	0.3080	0.3197	0.3723
Светло–серый	Л–17	541.5	0.037	34.68	0.3089	0.3228	0.3683
Зеленовато–серый	Б–22	545.7	0.163	14.07	0.3069	0.3478	0.3453
Зеленовато–светло–серый	Б–66	553.6	0.169	18.53	0.3115	0.3469	0.3416

Анализ колориметрических параметров жадеититов разных месторождений показал сходство в соотношении y и z у разносортовых жадеититов. Однако абсолютные их значения существенно разнятся. Так, большие величины параметра z внутри каждого сорта характерны для Борусского месторождения, максимально высокие значения y отмечаются у жадеититов Итмурунды, что особенно наглядно для сорта империал и коммершиал. Жадеититы месторождения Левый Кечпель по окраске и наличию свет-

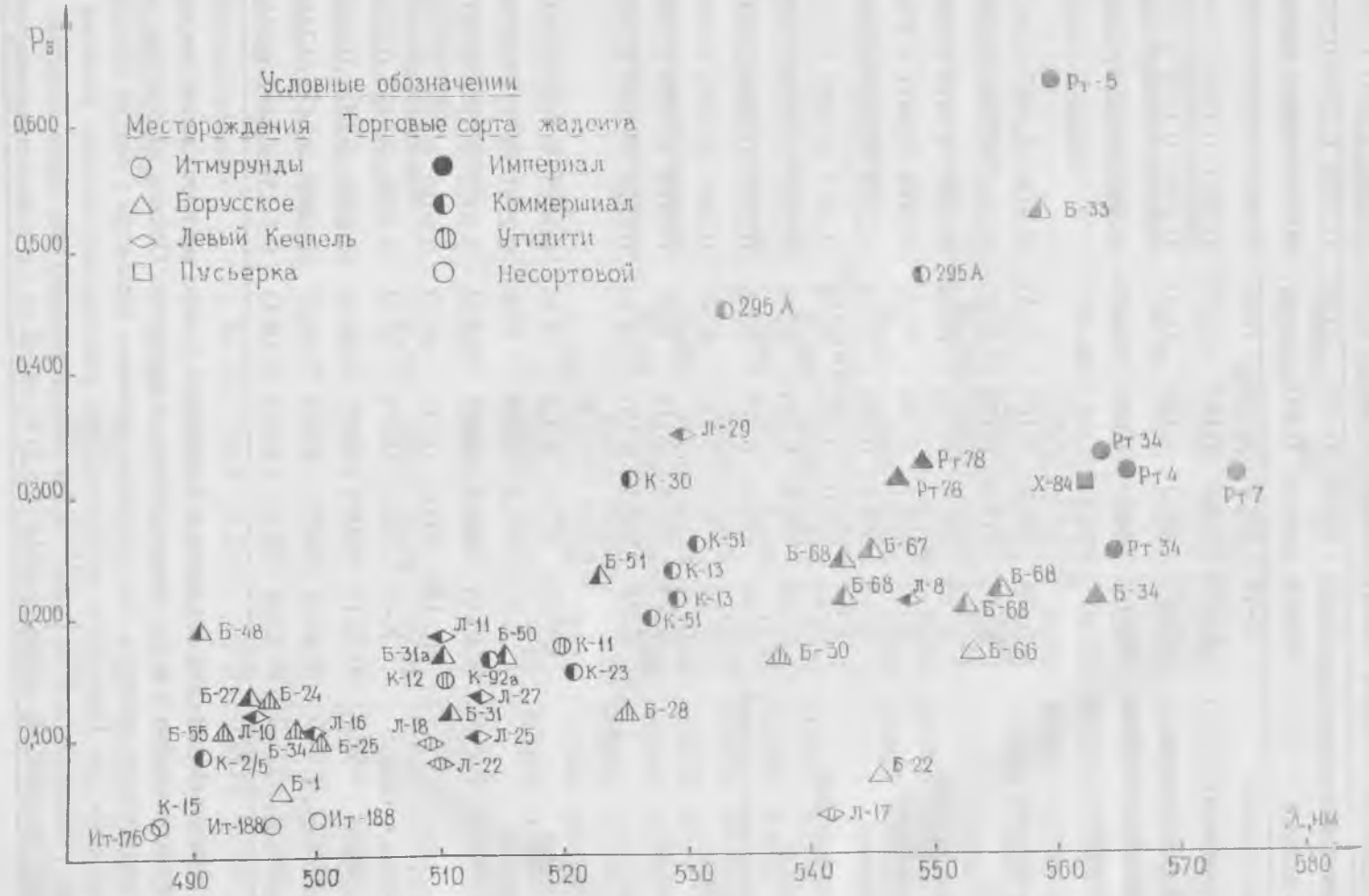


Рис. Колориметрические характеристики разносортовых жадеититов месторождений России и Казахстана.

ло–серых тонов близки к итмурундинским, что и проявляется в сходном соотношении параметров *y* и *z*.

Изучение прозрачности жадеитового камня проводилось с использованием оптических спектров поглощения. Измерения осуществлялись также на спектрофотометре "Specord M40" в видимом диапазоне. Образцы для исследований были представлены шлифами, для ювелирного материала — частично плоско–параллельными полированными пластинами.

В качестве характеристики прозрачности в общем случае может быть использован интегральный коэффициент пропускания в видимой области спектра. Однако анализ спектральных данных, полученных на большой партии шлифов, показал, что для сравнительной характеристики прозрачности жадеититов интегральный коэффициент пропускания, в хорошем приближении, может быть заменен коэффициентом пропускания T на волновом числе $\bar{\lambda}_к = 18\,000$ см$^{-1}$, которое отвечает среднему значению видимого диапазона (~ 25 000—11 000 см$^{-1}$). При этом нужно иметь в виду, что спектры пропускания шлифов требуют коррекции на поглощение канадского бальзама и стеклянной подложки. Пределы изменений величины T (с учетом этой коррекции) для разносортовых жадеититов приведены в табл. 2. Для части ювелирных образцов (пластины толщиной 0.13—0.74 мм) в качестве характеристики прозрачности в этой же таблице даны значения оптической плотности D ($D = \lg 1/T$), приведенные к единичной толщине. Нужно также отметить из опыта измерений этой величины, что оптимальная толщина пластин для определения оптической плотности составляет ~ 0.25 мм.

Таблица 2

Характеристики прозрачности разносортовых жадеититов

Сорт	T, %		
	пределы колебаний величины	среднее значение	количество замеров
Ювелирный	60.0—63.0	61.5	2
Ювелирно—поделочный	21.7—61.0	45.5	20
Поделочный	29.0—57.0	44.0	8
Несортовой	25.0—52.0	38.7	6
Ювелирный	D, мм$^{-1}$		
	0.75—5.4	2.49	9

Из анализа данных видно, что коэффициент пропускания варьирует в широких пределах. Достаточно четко по этой характеристике отличается только ювелирный материал (T > 60%). Это заключение будет более убедительным, если учесть, что изучению подвергался имеющийся в распоряжении авторов ювелирный жадеитит, отнюдь не представляющий лучшие разновидности ювелирного сорта.

Области изменения значений T ювелирно–поделочного, поделочного и несортового жадеититов перекрывают друг друга. Это вполне может найти свое объяснение, если вспомнить о том, что все эти разновидности пород в целом имеют довольно низкую прозрачность, а принадлежность к тому или иному сорту определяется, главным образом, их декоративными свойствами: красотой и насыщенностью цвета, богатством текстурного рисунка. Однако все же можно сказать, что существует некоторая тен-

денция к сужению интервала изменений величины коэффициента пропускания и к уменьшению среднего значения T по мере ухудшения сортности камня.

Проведенные исследования свидетельствуют о принципиальной возможности использования инструментальных (количественных) методов оценки таких свойств жадеитового камня как цвет, тон и просвечиваемость с целью последующей разбраковки его по сортам, что особенно актуально для ювелирных разностей.

Для количественной оценки цвета и тона самоцвета рекомендуется использование параметров $\lambda_к$, p_c, y и z, как наиболее полно характеризующих эти свойства.

Инструментальная оценка просвечиваемости камня еще требует доработки, но заметные вариации величины D (от 0.75 до 5.4 $мм^{-1}$) позволяют довольно четко расклассифицировать ювелирные разности по группам и сортам.

Список литературы

1. *Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В.* Жадеит. М.: Недра, 1992. 141 с.
2. *Индутный В. В., Таран М. Н., Игнатов С. И. и др.* Геммологическое изучение цветовых и текстурных характеристик чароита месторождения "Сиреневый камень". Киев, 1991. 43 с.
3. *Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней. М.: Недра, 1982. 278 с.
4. *Кизияров Г. П., Татаринов А. В., Платонов А. А. и др.* Первая находка ювелирно–поделочного жадеитита в Западном Саяне // Геология и геофизика. 1978. С. 89—101.
5. *Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Коваленко В. С.* Геммология жадеититов // Разведка и охрана недр. 1995. № 3, С. 6—8.
6. *Кривошеев М. И., Кустарев А. К.* Цветовые измерения. М.: Энергоатомиздат, 1990. 240 с.
7. *Никольская Л. В., Свириденко А. Ф., Смирнов А. А., Самойлович М. И.* О природе окраски и структурных особенностях прибалхашских жадеитов // Конституция и свойства минералов. Вып. 9. Киев. 1975. С. 64—70.
8. *Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

СОДЕРЖАНИЕ

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

И. Б. Евсеева, В. Е. Хаджи. Синтез стержневых кристаллов пьезокварца 5

В. Л. Бородин, В. И. Лютин, И. В. Нефедова. Выращивание монокристаллов оптического кальцита 11

В. И. Лютин, А. И. Мотчаный, П. П. Шванский. Получение монокристаллов берлинита 22

Е. В. Кортунова, В. И. Лютин. Гидротермальные кристаллы цинкита 31

Т. А. Степанова, С. Ю. Степанов, К. О. Колосов. Технологические и кинетические закономерности гидротермального синтеза мелкокристаллического фторида бария 35

В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий. Перспективы синтеза изумруда 46

Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин. Синтез и выращивание монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ в гидротермальных условиях 53

Е. В. Полянский, В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. Г. Балакирев, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, А. В. Моргунов, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков, А. М. Мельников, А. М. Зайцев. Получение и исследование алмазных структур монокристалл–эпитаксиальная пленка и приборных эффектов на их основе 64

В. А. Муханов, А. Ю. Литвиненко. Изучение влияния модифицированных углеродных материалов на получение алмазов 81

В. А. Муханов, В. С. Коваленко. Получение и исследование легированных порошков кубического нитрида бора 87

В. А. Муханов. Совершенствование технологии получения кубического нитрида бора 90

В. А. Муханов, Л. В. Горбунов, В. С. Коваленко, А. Б. Дубовский, С. Ф. Ахметов. О возможности получения ювелирного жадеита 93

В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский, К. В. Шестопалов. Выращивание и применение в широкополосных фильтрах пьезокристаллов тетрабората лития 100

П. А. Опенкин, Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, Н. Б. Царева, В. И. Терентьев, С. Ю. Степанов. Выращивание методом Чохральского крупногабаритных монокристаллов BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) для антикомптоновского гамма–спектрометра с HP Ge детектором 140

Л. И. Казакова, А. Б. Дубовский, О. А. Иванова, В. С. Коваленко, Г. В. Семенкович. Кристаллы редкоземельных танталатов: выращивание, свойства, применение 144

С. Ю. Степанов, В. К. Кулифеев. Кинетика твердофазного синтеза моноалюмината лития ($LiAlO_2$) 152

В. А. Муханов. О возможности получения кубического нитрида бора при низких P,T–параметрах 159

А. Л. Талис. Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур 161

К. П. Семенов. Механизмы и относительные скорости роста идеальных граней кристаллов 200

М. В. Коржик, С. А. Смирнова. Сцинтилляторы на основе монокристаллов $YAlO_3$:Ce и их применение 206

Н. М. Олехнович, Т. Е. Жабко, А. Н. Салак. А. Д. Шилин. Метастабильные перовскитные системы на основе $PbAl_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbGeO_3$ 225

В. Г. Балакирев. Электронномикроскопическое изучение германиевого эвлитина $Bi_4Ge_3O_{12}$ 232

В. Г. Балакирев. Электронномикроскопическое изучение призатравочных твердых включений в кристаллах синтетического кварца 235

Т. Н. Кожбахтеева, И. П. Хаджи, А. А. Марьин, Л. А. Шутова. Электронномикроскопическое изучение морфологии и структуры гидроксилапатита, полученного в гидротермальных условиях 241

В. А. Лаптев, А. В. Помчалов, С. А. Мартынов, М. Г. Бондаренко, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков. Электрофизические свойства легированных монокристаллов алмаза 250

О. Л. Журавлева. Влияние термообработки при 700°С на прочность алмазных зерен фракции 800/630 мкм 257

С. А. Перфилов, В. А. Муханов. Исследование электрофизических свойств спеков кубического нитрида бора с полупроводниковыми свойствами 264

С. А. Перфилов. Исследование электропроводности спеков легированного кубического нитрида бора при высоких напряжениях 266

В. А. Муханов, В. С. Коваленко. Фазовое превращение муллита в условиях высоких давлений и температур 272

В. А. Муханов, В. С. Коваленко. Фазовые превращения термообработанной часовъярской глины в условиях высоких давлений и температур 275

В. А. Муханов, А. О. Семенкович. ЭПР–исследование порошков легированного кубического нитрида бора 278

В. А. Муханов. О некоторых особенностях микроструктуры пиролитического графита 280

В. А. Муханов. Внедрение хлорида уранила, хлорида тория и бромида кобальта в графит 289

В. А. Муханов, Е. М. Чебыкин. Обнаружение высокотемпературной сверхпроводящей фазы в реактивном оксиде таллия 291

В. Д. Голышев, М. А. Гоник, В. Б. Цветовский. Исследование теплопереноса вблизи фронта кристаллизации при выращивании кристаллов из расплава методом осевого теплового потока 292

В. С. Коваленко. В. А. Муханов, А. А. Смирнов. Фазовые превращения берлинита при высоких давлениях и температурах 305

О. В. Репина, М. И. Самойлович. Кристаллические материалы технического назначения — принципы выбора и направления использования 308

МЕТОДИКА, ТЕХНИКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ю. А. Детчуев, В. А. Крячков, С. Е. Хряпенков. Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович. Некоторые аспекты проблемы получения омических контактов к алмазам 325

В. А. Муханов, С. А. Перфилов. Спекание порошков кубического нитрида бора 329

В. А. Муханов, Н. Г. Санжарлинский. Оценка качества монокристаллов алмаза по новому критерию 332

В. А. Муханов, А. И. Чесноков. Спекание муллита методом горячего прессования ... 344

О. В. Репина. Металлизация алмазных микропорошков титаном методом конденсации с ионной бомбардировкой ... 345

В. А. Муханов. Получение алмазных поликристаллов типа "карбонадо" с использованием композиционных электровводов ... 352

С. А. Перфилов, В. А. Муханов. Изготовление и исследование термочувствительных элементов на основе поликристаллов легированного кубического нитрида бора ... 353

В. А. Муханов. Переработка твердого сплава ВК6–ВК15 ... 356

В. А. Муханов. Усовершенствование процесса выделения алмаза из алмазосодержащих спеков ... 360

А. В. Плыкин, В. П. Пронин, М. В. Шаталина, В. И. Шевченко. Исследование электрических свойств и дефектоскопия диэлектриков электроемкостными системами ... 368

О. Л. Журавлева. Использование различий в адсорбционной способности кварца и полевого шпата для повышения контрастности их электрофизических свойств ... 376

Л. Г. Царева, В. А. Крячков. Уравнения движения двух сфер в несжимаемой маловязкой жидкости ... 379

Л. Г. Царева, В. А. Крячков. СВЧ твердотельные приборы на квантовых эффектах ... 382

Л. М. Штеренлихт, Д. В. Переверзев, М. С. Пыров. Высокотемпературная автоклавная установка ... 388

Д. Г. Малова, Л. М. Штеренлихт, Ю. А. Попов, Н. В. Переверзева. Промышленные сосуды гидротермального синтеза на повышенные температуры до 500°С ... 396

В. А. Муханов. Появление γ–излучений при деформациях под высоким давлением ... 410

Г. А. Лаптева, А. А. Цеглеев, В. И. Терентьев, Н. Б. Царева, С. Ю. Степанов. К вопросу использования вольфрама в качестве тигельного материала при выращивании лейкосапфира методом Чохральского ... 412

К. П. Семенов. Новая аксиоматическая концепция математики и физики ... 416

ПРИРОДНОЕ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОЕ И КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

В. А. Морохов. Структурная схема модели запасов рудного месторождения с позиций системного анализа ... 481

А. Я. Зюзин, Е. П. Мельников. Урал — главная минерально–сырьевая база кварца России ... 493

Е. П. Мельников, А. Я. Зюзин. Кварценосность приполярного Урала ... 501

Ю. А. Шатнов, М. Ф. Ярмак. Состояние и перспективы развития минерально–сырьевой базы горного хрусталя и жильного кварца России ... 506

И. В. Коваленко, Р. А. Киселева, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева. Минерально–сырьевые ресурсы цветных камней ультрамафитов России ... 512

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Т. Ф. Горева, Г. В. Семенкович, Г. П. Пацкевич. Ниобийсодержащий лоренценит из метасоматитов месторождения Сиреневый Камень ... 520

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, Г. В. Семенкович. Колориметрические и спектроскопические исследования жадеититов ... 525

Научное издание

Труды ВНИИСИМС, т. XIV

Синтез минералов и методы их исследования.
Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья

Компьютерный набор и верстка: А. Семенкович

Сдано в набор 04.06.96.
Подписано к печати 15.02.97.
Гарнитура Таймс.Тираж 200 экз.
Заказ №

ТОО "Александровская типография",
г. Александров Владимирской обл., Красный пер., 13.