

№ 5307

XXXXXXXXXXXX  
50 ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНОЕ ЦЕНТРАЛЬНОЕ  
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

ВСЕСОЮЗНЫЙ  
Орден Трудового Красного Знамени  
Научно-исследовательский институт  
синтеза минерального сырья / ВНИИСИМС /  
ЛАБОРАТОРИЯ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

О Т Ч Е Т

по теме 60001 185 - 3/10 "Изучение  
структуры и дефектного строения син-  
тетических и природных минералов".

ТОМ I

Александров - П.

XXXX XXXX XXXX

Министерство геологии СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СИНТЕЗА  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ  
/ ВНИИСИМС /

"УТВЕРЖДАЮ"

регистр. №71019014

Директор ВНИИСИМС  
доктор физ.-мат. наук  
профессор

 /В.П. Бутузов/

"27" декабря 1971г.

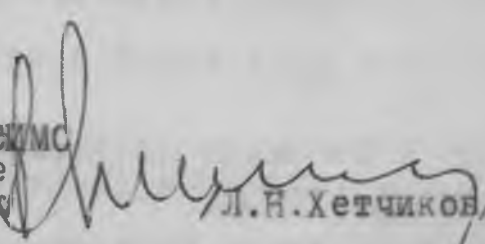


О Т Ч Е Т

по т е м е <sup>КП</sup> ~~800Ж~~ 185 - 3/19 "Изучение структуры и де-  
фектного строения синтетических и природных минералов"

Инв. №

Зам. директора ВНИИСИМС  
по научной работе  
канд. геол.-мин. наук

 Л.Н. Хетчиков

Руководитель темы и  
заведующий лабораторией  
структурных исследований  
канд. геол.-мин. наук

 Л.И. Пинобер

Ответственный исполнитель  
канд. физ.-мат. наук

 М.И. Самойлович

---

г. Александров - 1971г.

## О г л а в л е н и е

	Стр.
Предисловие . . . . .	1
Глава I . Исследование дефектов различного типа в синтетическом и природном кварце ме- тодами ЭПР и оптической спектроскопии и рентгенопографии . . . . .	9
§ 1 О некоторых особенностях термохимичес- кой обработки кварца . . . . .	9
§ 2 Некоторые особенности электролиза крис- таллов кварца на воздухе и в вакууме . . . . .	19
§ 3 Прецизионные определения параметров эле- ментарной ячейки электролизированных квар- цев . . . . .	30
§ 4 К вопросу о механизме роста кристаллов синтетического кварца . . . . .	36
§ 5 Спектр ЭПР дырочного центра $O^-$ в природ- ном кварце . . . . .	42
§ 6 ЭПР и оптические характеристики точечных дефектов в кристаллическом кварце . . . . .	49
§ 7 О третьем типе цитриновой окраски при- родного кварца . . . . .	65
§ 8 Исследование природы дефектности синте- тических кристаллов аметиста . . . . .	79
V § 9 Рентгенографическое изучение кварца. Дислокаций в синтетическом кварце . . . . .	85
Литература к главе I . . . . .	110
Глава II. Исследование структурных примесей в син- тетических и природных алмазах . . . . .	115
§ 1 Электронный парамагнитный резонанс нике- ля в синтетическом алмазе . . . . .	115
§ 2 О влиянии добавок к шихте различных сое- динений азота на некоторые физические характеристики синтетических алмазов . . . . .	119
§ 3 Исследование оптических спектров и пара- метров решетки синтетических алмазов, выращенных с различными примесями в ших- те . . . . .	130

	Стр.	
§ 4	Определение параметров диффузионного распада В - N - центров - энергии активации W и частотного множителя $\mathcal{D}_0$ . . . . .	130 135
§ 5	ЭПР и оптические характеристики азотосодержащих комплексов в природных алмазах.	138
§ 6	ЭПР и оптические характеристики монокристалльных разновидностей / Т-У по классификации Ю.М.Срлова / природных алмазов . . . . .	152
	Литература к главе II. . . . .	179
Глава III.	Исследования особенностей строения волокнистых и слоистых силикатов амфиболового и хризотилового составов . . . . .	184
§ 1	Дифрактометрические исследования продуктов синтеза в системе $NaF-MgO-MgF_2-SiO_2$	184
§ 2	Электронномикроскопическое исследование продуктов минераллообразования в системе $NaF-MgO-MgF_2-SiO_2$ . . . . .	206
§ 3	Некоторые данные о реальной структуре фторамфиболов, полученные методом дифракционного контраста . . . . .	212
§ 4	О фторзамещенном хризотиле . . . . .	220
§ 5	Оптические исследования синтетических амфиболов . . . . .	222
	Литература к главе III.	
Глава IV.	Электронно-микроскопические исследования синтетических и природных минеральных объектов . . . . .	235
§ 1	Электронно-микроскопическое исследование монокристалльных кварцевых волокон . . . . .	235
§ 2	Электронно-микроскопическое исследование поверхности сколов кристаллов кварца . . . . .	246
§ 3	Электронно-микроскопическое исследование кварца, подвергнутого гидротермальному травлению . . . . .	261

	Стр.	
§ 4	Исследование синтетических и природных алмазов методом суспензии и методом реплик . . . . .	268
§ 5	Электронно-микроскопическое и рентгеновское изучение природных опалов . . . . .	273
§ 6	Электронная микроскопия некоторых синтетических и природных минеральных объектов . . . . .	292
	Литература к главе <u>IV</u> . . . . .	299
Глава <u>У</u> .	Исследование некоторых физических характеристик синтетических кристаллов /ганит, фторфлогопит, кальцит и д.р. / . . . . .	301
§ 1	Оптические спектры поглощения ганитовой шпинели ( $Zn Al_2 O_4$ ) с примесью никеля, кобальта, марганца, меди и хрома . . . . .	301
§ 2	Особенности спектров ЭПР и оптического поглощения в титан-содержащем фторфлогопите, выращенном в окислительной среде . . . . .	313
§ 3	Некоторые особенности спектра ЭПР и оптического поглощения в синтетическом кальците с примесью ванадия . . . . .	319
§ 4	Исследование ростовых дислокаций в кристаллах синтетического кальцита методом рентгеновской топографии . . . . .	320
§ 5	Рентгенографическое исследование некоторых синтетических кристаллов . . . . .	325
§	Литература к главе <u>У</u> . . . . .	335
Глава <u>УТ</u> .	Исследование центров окраски в минералах методами ЭПР и оптической спектроскопии . . . . .	337
§ 1	О некоторых особенностях образования центров окраски в кристаллах-диэлектриках . . . . .	337
§ 2	О природе синей окраски лазурита . . . . .	343
§ 3	ЭПР в облученном берилле . . . . .	359
§ 4	Парамагнитные центры в бразилионите и цирконе . . . . .	367

	Стр.
§ 5 Особенности спектра ЭПР в кристаллах природного кальцита с примесью железа после радиационного воздействия . . . . .	371
Литература к главе <u>УТ</u> . . . . .	374
<u>П р и л о ж е н и е</u> : / II том /	
Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца	379
О радиационной стимулированной диффузии щелочных ионов и протонов в кварце . . . . .	405
Точечные дефекты и внутреннее трение в синтетическом и природном кварце . . . . .	416
О влиянии точечных дефектов в кварце на уходы частоты пьезоэлементов . . . . .	434
Неорганические радикалы и окраска минералов .	447
О влиянии размеров образцов на параметры кривых термовысвечивания кварца . . . . .	464
Литература к приложению . . . . .	476

## П р е д и с л о в и е

Работы по теме "Изучение структуры и дефектного строения синтетических и природных минералов", которые выполнялись в течение 1970-1971 годов представляют собой продолжение и развитие исследований синтетических и природных минералов различными физическими методами, проводившихся в лаборатории структурных исследований в течение ряда лет. Полученные результаты излагаются в шести главах, которые группируются либо по общей методике исследования, либо по разновидности исследуемого материала. Так в I, II и III главах излагаются результаты исследований кристаллов кварца, алмаза и амфиболов соответственно. В главе IV приводятся данные по электронно-микроскопическим исследованиям синтетических и природных объектов. В главах V и VI собраны материалы по исследованию различными физическими методами соответственно синтетических и природных минералов. В приложении собраны работы обзорного характера и методическая работа по методу термолюминесценции.

Основные результаты проведенных исследований и соответствующие рекомендации могут быть суммированы в следующих положениях:

1. Процесс гидротермальной обработки кварца при высоких температурах /  $T \sim 500^\circ \text{C}$  / водным раствором соляной кислоты заключается в замещении щелочных ионов протонами волизи  $\text{Al}$ -центров дымчатой окраски без выноса первых, что приво-

дит к оптической радиационной устойчивости таких обработанных кристаллов. Зарядовая скомпенсированность, повидимому, обеспечивается выносом структурной примеси железа.

2. Электролиз кварца на воздухе приводит к замещению щелочных ионов протонами волизи А1-центров дымчатой окраски с выносом первых, приводит к появлению радиационной устойчивости таких кристаллов. Электролиз в вакууме приводит к образованию термоустойчивых А1-центров дымчатой окраски без образования электронных центров, возникающих при радиационном окрашивании. Это связано с одновременным выносом щелочей и электронов из кристалла. Указанные особенности позволяют использовать электролизованный на воздухе кварц в качестве термостойкого оптического фильтра с работой в диапазоне  $< 4000 \text{ \AA}$ .

3. Оптическая радиационная устойчивость кварца в УФ области существенно зависит от степени оптической однородности кристаллов кварца, увеличиваясь с возрастанием совершенства кварца.

4. Цитрины, обладающие большой устойчивостью к УФ и тепловым воздействиям, получаются при отжиге морионов и темно-дымчатых кварцев, характеризующихся повышенной концентрацией дефектов непримесного характера типа вакансий и дивакансий кислорода и кремния.

5. Рентгеновские, ЭПР и оптические исследования позволили установить несколько причин образования трещин в синтети-

ческих аметистах и предложить ряд технологических приемов, способствующих их устранению;

а/ трещиноватость, приуроченная к двойникам и твердым включениям; устраняется при повышении температуры синтеза, благодаря частичному выравниванию скоростей роста граней  $R$  и  $\tau$ .

б/ трещиноватость, связанная с гетерометрией; устраняется путем подбора затравочных пластин с параметрами решетки, близкими к параметрам нарастающего материала, а также введением окислителей /например, солей лития:  $ZiNO_3$ ,  $ZiNO_2$  /, препятствующих образованию двухвалентного железа; введение этих солей позволяет резко понизить захват структурной примеси  $Al$  а, следовательно, препятствует появлению дымчатого оттенка.

б. Методом рентгеновской топографии показано, что дислокации смешанного типа обязательно присутствуют в ядре аксессуарий с активной вершиной на поверхности базиса кристаллов синтетического кварца. Образование же ячеистого рельефа /типа "бульжной мостовой" / происходит без участия дислокаций. Дислокации отсутствуют и в ядре аксессуарий, имеющих макроспиральное строение.

При наличии дофнейских двойников в пирамидах роста основных ромбоэдров ростовые дислокации пересекают двойниковые границы, не изменяя своего направления. Методом топографии исследованы дислокации деформационного типа в

кристаллах природного кварца. Можно полагать, что образование их происходит в условиях высоких сдвиговых напряжений при достаточно высокой температуре.

7. Примесь никеля в синтетических алмазах, как показали исследования ЭПР спектров кристаллов, полученных в системе, содержащей изотоп  $Ni^{61}$ , относится к структурному типу.

8. Введение в шихту цианамид кальция позволяет синтезировать алмазы, содержащие примесь азота в виде "атмосфер", т.е. относящиеся к "промежуточному" /по характеру вхождения примеси азота / типу.

9. Природные алмазы II разновидности /по классификации Ю.Л. Орлова/ относятся к типу I в физической классификации и содержат донорно-акцепторные пары азот-вакансия углерода.

10. Природные алмазы /монокристаллы/ разделяются на 5 разновидностей /по классификации Ю.Л. Орлова/ по температурам и стабильности условий роста, а также содержанию и формам вхождения примеси азота.

11. В системе  $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$  при малых концентрациях фтора образуется тонковолокнистый силикат со слюдоподобной структурой, а при больших концентрациях фтора пластинчатый силикат  $F$ -гекторит. Обе фазы с повышением температуры синтеза переходят во фтормагниево-рихтерит состава:  $Na_2Mg_6 [Si_8O_{22}] F_2$ .

12. Особенности строения фторамфиболов различного состава

могут контролироваться электронно-микроскопическим методом и использованием методов оптической спектроскопии в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой /спектры отражения / областях спектра.

13. Характер окрашивания кристаллов гранитовой шпинели с примесями никеля, кобальта, марганца, меди и хрома, который определяется вводимым хромофором, может контролироваться использованием спектров оптического поглощения.

14. Синтез фторфлогопита с примесью титана в окислительной среде приводит к замещению части ионов  $Mg^{2+}$  ионами  $Ti^{4+}$  с одновременным замещением части ионов  $F^-$  ионами  $O_2^-$ . Такие слюды обладают повышенной термоустойчивостью.

15. Количество ростовых дислокаций в синтетических кристаллах кальцита зависит, главным образом, от степени пересыщения.

16. Характер и плотность окраски лазурита определяется количеством серусодержащих радикалов ( $S^{3-}$ ,  $SO_4^-$ ) и относительным количеством серы в окисленных и восстановленных формах.

17. Особенности микроизоморфизма в природных кристаллах кальцита, берилла, циркона, бразилионита могут идентифицироваться методом ЭПР по характерным радиационным центрам окраски.

18. Электронно-микроскопические исследования показали, что отделение монокристалльных волокон при раскалывании кварца является проявлением в нем несовершенной спайности по не-

скольким кристаллографическим плоскостям. Данные полученные применением методов "царапания" и автодекорирования позволили предположить, что свежий спол кварца характеризуется наличием тонкого  $\sim 100 \text{ \AA}$  / слоя с разупорядоченной структурой.

19. Гидротермальное травление кварца с последующим электронно-микроскопическим исследованием позволяет выявлять особенности строения поверхности кристаллов, обусловленные наличием в кварце включений посторонних фаз и аморфизированных участков.

20. Основные особенности строения благородных опалов обусловлены тем, что они состоят из деформированных шаровидных частиц аморфного кремнезема размерами 2000-3000  $\text{ \AA}$ , располагающихся преимущественно по закону плотнейшей кубической упаковки. Качество опала возрастает с увеличением степени деформированности составных частиц при условии сохранения их закономерного расположения и однородности.

Наряду с проведением работ научно-исследовательского характера, в лаборатории выполнялись также измерения образцов в порядке обслуживания синтетических и геологических подразделений института /1970-1971г./: рентгеновский фазовый анализ - 580 обр., снятие спектров оптического поглощения - 300 обр., определение методом ЭПР относительных количества структурных примесей в кварце - 220 обр.

снятие рентгенограмм методом Лауэ - 18 обр., определение параметров решетки кварца - 16 обр., электронно-микроскопические снимки - 22 обр., снятие дериватограмм - 80 обр. В 1971 году совместно с геологическим отделом /И.Л.Комов, А.А.Мальшев /начато составление каталога физических свойств кристаллов кварца отечественных месторождений, для чего измерено большое число оптических и ЭПР спектров природного кварца. Полученные результаты предполагается в последующем изложить в отдельном отчете.

Непосредственные авторы соответствующих разделов настоящего отчета указаны во введении к каждой главе, а соавторы, не являющиеся сотрудниками лаборатории, в подстрочных примечаниях. Все разделы приложения, за исключением последнего, написаны М.И.Самойловичем и Л.И.Цинобером. Последний методический раздел написан А.В.Никитиным. Кроме авторов отчета, в работе по теме принимали участие Ю.С.Комаров, Л.В.Медведева, Л.М.Комарова, Г.А.Маслова, Ю.С.Капранов, В.А.Минеева и А.В.Балаяев, все фотоработы выполнены В.П.Семеновым. Работы по исследованию кристаллов, естественно, проводились в содружестве и при участии сотрудников синтетических и геологических отделов института. Авторы отчета выражают благодарность за предоставление образцов и участие в работе А.А.Фотченкову, В.Е.Хаджи, С.В.Колодиевой, Л.А.Гордиенко, Е.М.Цыганову, Г.Н.Безрукову, И.Н.Аникину, Ю.Г.Гончарову, С.И.Матвееву, А.А.Мальшеву, В.С.Балицкому, Л.А.Самойлович, Б.Г.Лушникову, А.Г.Да-

выдченко, Н.В.Погодину, С.А.Смирновой. Ряд работ было проведено при участии и содействии сотрудников ИК АН СССР - В.Ф.Миускова и В.Ф.Корягина, ВИМСа - Г.А.Сидоренко, З Спецотдела МФ СССР - В.М.Кулакова, Ю.П.Солодовой, А.Г.Коток, НИИПТ - Крейскоп В.Н. Всем им авторы приносят благодарность. Работы по изучению природных алмазов выполнялись в соответствии с договором о содружестве с З Спецотделом МФ СССР под общим руководством профессора В.П.Бутузова.

# ГЛАВА 1. ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В СИНТЕТИЧЕСКОМ И ПРИРОДНОМ КВАРЦЕ МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНТОПОГРАФИИ.

В данной главе рассматриваются точечные и дислокационные дефекты в синтетическом и природном кварце. Исследования, выполненные различными методами, как-то ЭПР и оптическая спектроскопия, рентгеновская топография объединяются материалом исследования — кварцем. Непосредственные параграфы этой главы написаны Самойловичем М.И., Цинобером Л.И. /§ 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8/, Коваленко В.С. /§ 3/, Цинобером Л.И. и Литвин Л.Т. /§ 9/.

## § 1. О некоторых особенностях термохимической обработки кварца<sup>х/</sup>.

Ранее сообщалось [1], что в процессе гидротермальной обработки кристаллов при высоких температурах  $T > 500^{\circ}\text{C}$  водными растворами соляной кислоты /так называемой термохимической /т.х./ обработки /наблюдается своеобразная "нейтрализация" центров дымчатой окраски. Поскольку, в и.к. спектрах, т.х. обработанных кристаллов одновременно происходит увеличение интенсивности  $OH(Al)$  полос, впервые идентифицированных Кетсом [5], можно полагать, что указанная

х/

Работа проведена совместно с Л.А.Гордиенко и А.А.Штернбергом.

"нейтрализация" связана с заменой щелочных ионов-компенсаторов ( $Li^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ) у "алюминиевых" дефектов на протоны ( $H^{1+}$ ).

Пропорциональность т.х. наведенных  $OH(\mathcal{M})$  полос исходной концентрации центров дымчатой окраски.

Уже в работе [1] было отмечено, что интенсивность  $OH(\mathcal{M})$  полос формирующихся при т.х. обработке пропорциональна интенсивности исходной дымчатой окраски, т.е. концентрации алюминиево-щелочных дефектов. Эти данные были получены для образца природного кварца с двумя зонами дымчатой окраски различной плотности.

Еще более отчетливо эту закономерность можно проследить на т.х. обработанных образцах синтетического кварца. Известно [6], что при гидротермальном выращивании кварца грани основных ромбоэдров  $R$  и  $\gamma$  активно захватывают структурную примесь алюминия и, поэтому, формируют пирамиды роста  $\langle R \rangle$  и  $\langle \gamma \rangle$ , интенсивно окрашивающиеся в дымчатый цвет при облучении. Напротив, поверхность базиса очень слабо поглощает эту примесь и образует оптически радиационно устойчивую пирамиду  $\langle c \rangle$ .

Для исследования были приготовлены две пластины  $\mathcal{X}$  - среза из пирамид  $\langle \gamma \rangle$  и  $\langle c \rangle$  кристаллов синтетического кварца, полученных в одном и том же цикле выращивания. Эти пластины были подвергнуты т.х. обработке при  $50^\circ C$  в течении 96 часов. Последующее  $\gamma$ -облучение обработанных образцов показало, что глубина неокрашивающейся зоны в  $\langle c \rangle$ -образце

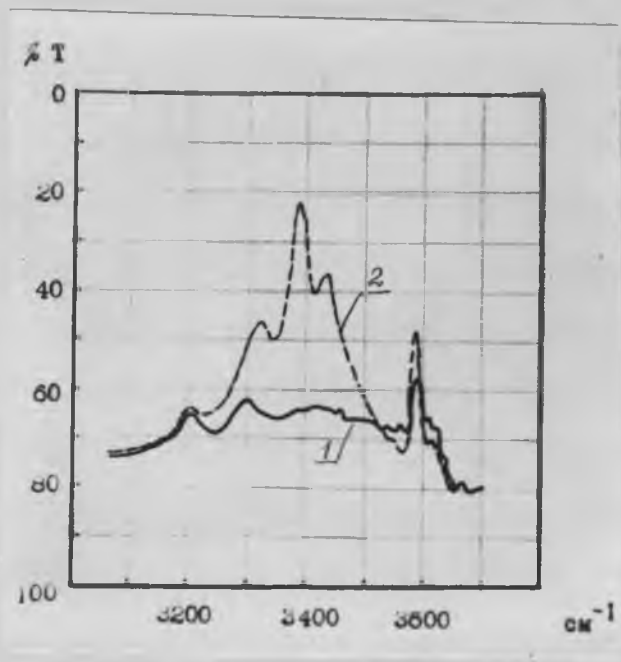
почти в два раза больше, чем в  $\langle \gamma \rangle$ -образце.

И.К. спектры исходных и т.х. обработанных образцов, а также спектры поглощения в видимой области исходных образцов представлены на рис. 1а,б,2. Из этих спектров отчетливо видно, что интенсивность т.х. наведенных  $OH(Al)$  полос в и.к. спектре пропорциональна исходной дымчатой окраске.

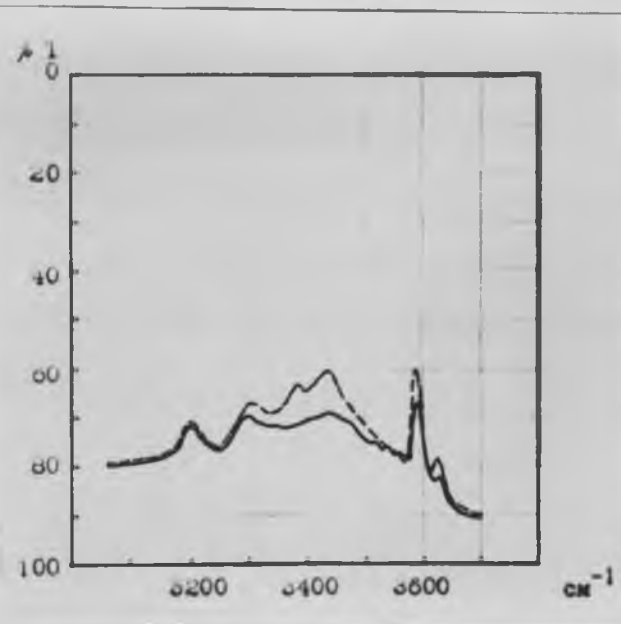
#### Т.х. обработка радиационных центров.

Помимо кристаллов с дымчатой окраской т.х. обработке подвергались кристаллы кварца с радиационной цитриновой окраской.

И в этом случае имеет место "нейтрализация" центров окраски; однако в отличие от дымчатых кристаллов в цитринах не образуются полностью обесцвеченные зоны; наблюдается лишь равномерное ослабление окраски /до слабо-цитриновой / по всему образцу, причем степень ослабления окраски зависит от времени и температуры т.х. обработки. На рис.3 приведены и.к. спектры исходного и обработанного образцов радиационного цитрина. После обработки возрастают интенсивности  $OH(Al)$  полос<sup>и</sup>, в меньшей степени, одной из  $OH(Li)$  полос, тогда как интенсивность высоко-частотной части спектра заметно уменьшается. Небольшое относительное увеличение концентрации водорода при т.х. обработке в цитринах / по сравнению с дымчатым кварцем / лишний раз свидетельствует о высокой исходной "наводороженности" этих образцов. Этот вопрос уже частично рассматривался нами в работе [7] при обсуждении природы центров окраски в радиационных цитринах. Можно полагать, что разрушение цитриновых центров окраски



а



б

Рис. 1. И.к. спектры пропускания исходных /1/ и т.х. обработанных /2/ образцов приготовленных из  $\langle \gamma \rangle$  (а) и  $\langle \epsilon \rangle$  (б) пирамид роста кристалла синтетического кварца.

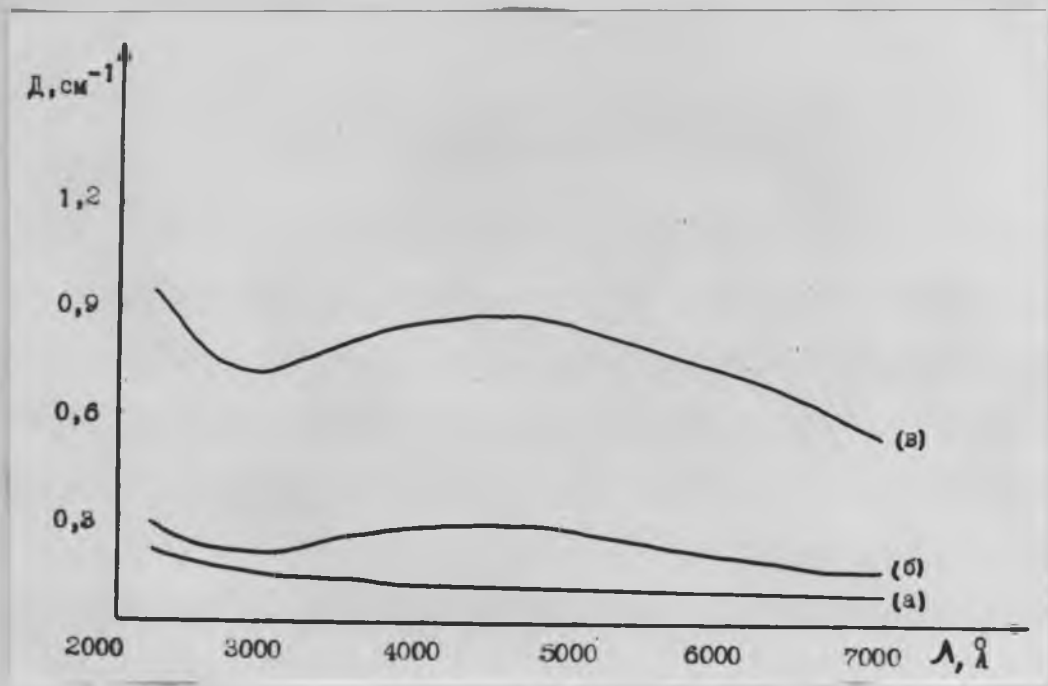


Рис. 2. Спектр поглощения исходных (а) и  $\gamma$ -облученных (б), (в) образцов, и.к. спектры которых представлены на рис. 1.

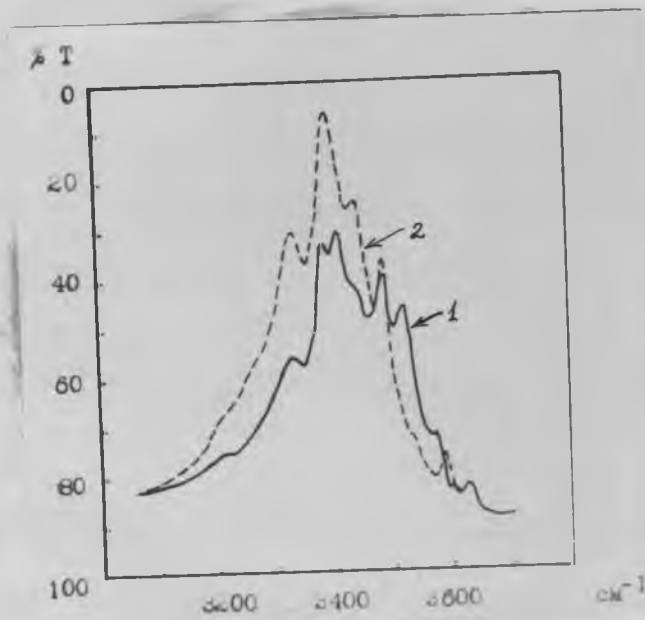


Рис. 3. И.к. спектры исходного (1) и т.х. обработанного (2) природного радиационного цитрина.

при т.х. обработке идет следующим образом: в начале происходит распад литиево-водородных комплексов<sup>х/</sup>, а *Al*-центры "нейтрализуются", как за счет имеющегося в цитрине так и за счет диффундирующего извне водорода. Именно этим можно объяснить наблюдающиеся изменения и.к. спектров цитринов т.х. обработке и равномерность ослабления окраски по всему образцу.

#### Т.х. обработка кварца с примесью железа.

Несколько неожиданный результат был получен при т.х. обработке синтетического аметиста, для которого в противоположность кварцу с дымчатой и цитриновой окраской наблюдалось уменьшение интенсивности *OH* спектра /рис.4 /. Проведенные ЭПР измерения показали, что в таких кристаллах содержание структурного железа после т.х. обработки уменьшается примерно вдвое. По данным же спектрального анализа для обычных дымчатых кварцев концентрация примеси железа уменьшается т.х. обработкой почти на порядок /см. таб. из [1] /.

Такое различие представляется естественным, так как в первом случае выносится структурное железо, тогда как во втором, главным образом, железо интерстиционного характера. Что касается уменьшения концентрации *OH* групп

---

<sup>х/</sup> Поскольку т.х. обработка проводится при  $T \gg 550$  С, то как нами было показано [7], в этом случае идет необратимое преобразование *Al*-центров цитринового типа в обычные *Al*-центры дымчатой окраски с соответствующим изменением и.к. спектра по типу характерному для дымчатых кварцев [7].

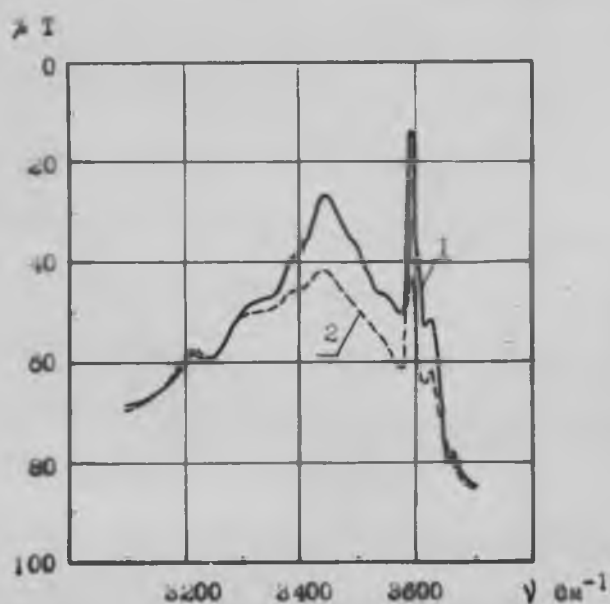


Рис. 4. И.к.спектры исходного (1) и т.х.обработанного (2) синтетического аметиста.

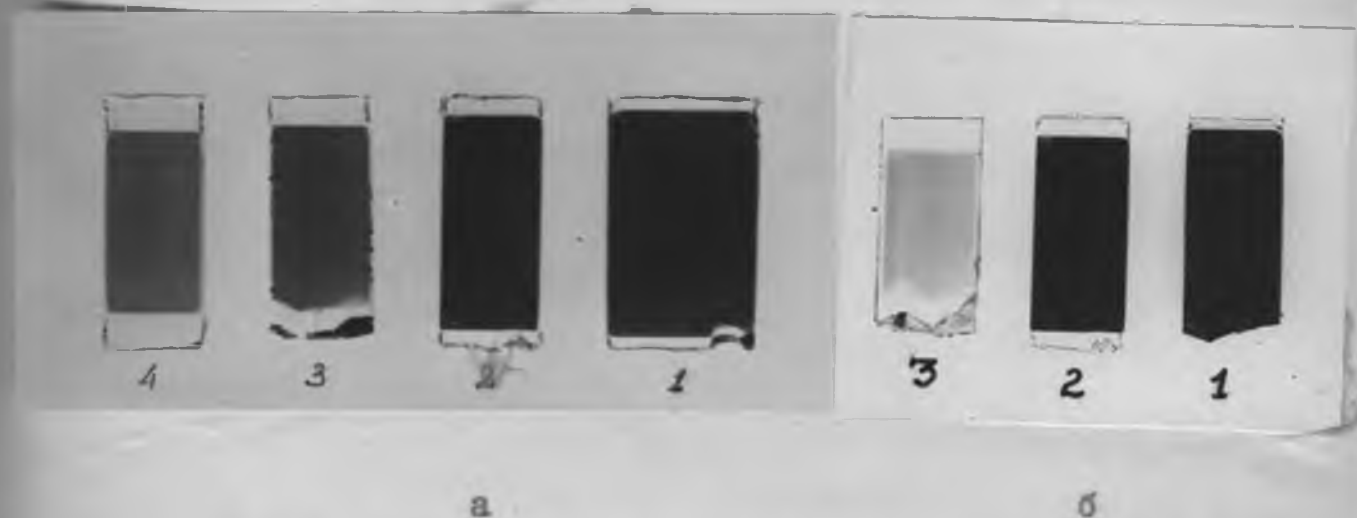


Рис. 5. а/образцы природного темно-дымчатого кварца т. х.обработанные при  $550^{\circ}\text{C}$  в течении 12 ч. (1) , 24 ч. (2) , 48ч. (3) и 96ч. (4) .

б/образцы природного темно-дымчатого кварца т. х.обработанные в течении 24 часов при  $475^{\circ}\text{C}$  (1)  $550^{\circ}\text{C}$  (2) и  $625^{\circ}\text{C}$  (3) .

при т.х. обработке аметиста, то оно объясняется тем, что протоны выполняют роль щелочных зарядовых компенсаторов при изоморфных замещениях  $[Fe]^{3+} \rightarrow [Si]^{4+}$  имеющих место в аметистах [8]. Уменьшение же числа ионов железа в кристалле влечет за собой и уменьшение числа протонов — компенсаторов.

#### Некоторые особенности кинетики т.х. обработки.

Поскольку т.х. обработка имеет диффузионный характер, представляло интерес исследование температурной и временной зависимости этого процесса. Для этого четыре одинаковых образца размером 2x2x10 мм. /по осям x, y, z /, приготовленных из кристалла природного кварца, с интенсивной однородной дымчатой окраской были подвергнуты т.х. обработке при температуре 475°C, 550°C, 625°C, 700°C, в течении 24 часов и три аналогичных образца при 550°C в течении 12, 48, 96 часов. После обработки и облучении образцов /  $\gamma$  — излучение, доза  $\sim 10^7$  рентг. / замерялись размеры полностью обесцвеченной зоны /по оси z / и плотности окраски  $D$  4500 Å во внутренней окрашенной зоне. Последнее оказалось необходимым, поскольку было установлено, что процесс т.х. обработки имеет сложный характер. Наряду с образованием внешней полностью неокрашивающейся зоны, имеет место ослабление дымчатой окраски во внутренней зоне, которое также существенно зависит от температуры /рис. 5а/ и времени /рис. 5б/ обработки. На рис. 6 показана зависимость глубины очищенной зоны от времени обработки при температуре 550°C.

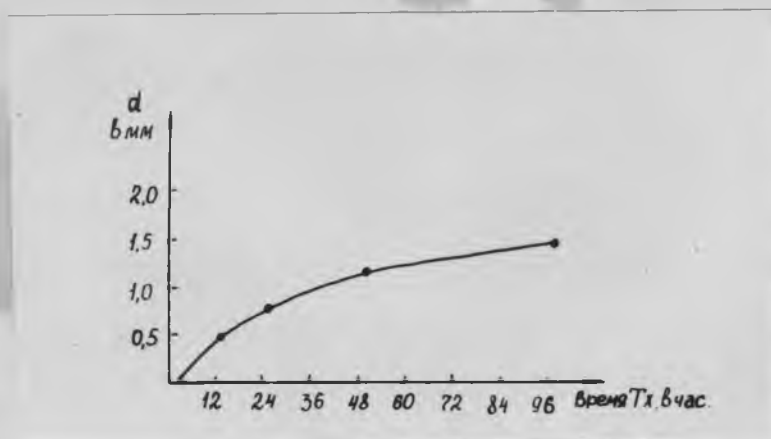


Рис. 6. Зависимость глубины неокрашивающейся зоны от времени т.х.обработки при температуре  $550^{\circ}\text{C}$ .

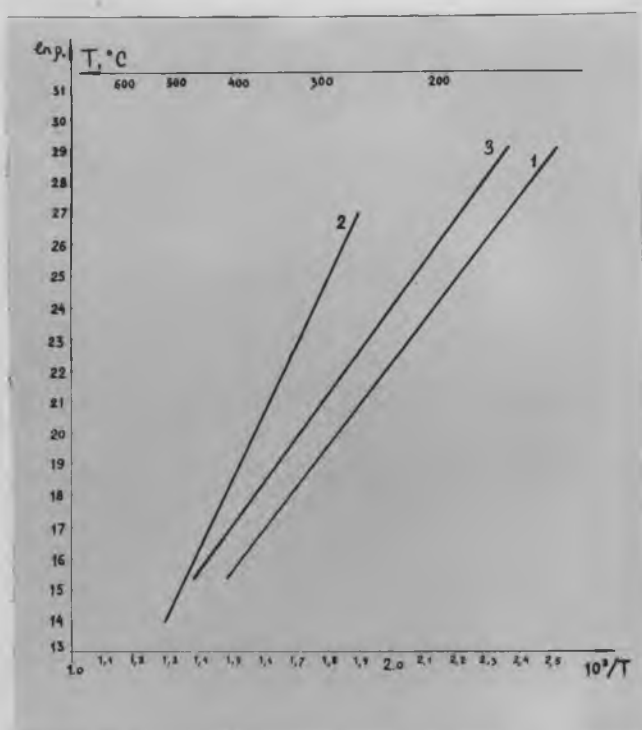


Рис. 7. Зависимость удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  синтетического кварца от температуры:  
1-исходный образец;  
2-после электролиза на воздухе;  
3-после отжига электролизованного образца при  $T \approx 450^{\circ}\text{C}$ .

На основании температурной зависимости глубины очистки и ослабления окраски были рассчитаны энергии активации этих обоих процессов, которые равны 0,7 э.в. и 0,2 э.в. соответственно.

Уже в первом исследовании [ 1 ] , было замечено что в процессе т.х. обработки наряду с входением протонов в кварц и "нейтрализацией" центров окраски практически не наблюдается выноса щелочных ионов из кристалла. Этот факт в отношении *Na* был подтвержден Вахидовым и др. с помощью радиографии и нейтрон-активационного анализа /частное сообщение /. Поскольку диффузия протонов в кристалл /атомарный водород при таких условиях не может существовать / означает приток соответствующего количества положительных зарядов, а зарядовая нейтральность системы не должна нарушаться, должен обязательно иметь место вынос положительных зарядов из кристалла <sup>x/</sup> . Приведенные экспериментальные факты позволяют предположить, что баланс заряда, в основном, осуществляется за счет выноса катионов железа.

Можно полагать, что полностью обесцвеченная, зона соответствует участкам кристалла, в которых ионный обмен полностью завершился /необходимо иметь ввиду, что для компенсации трех вошедших протонов достаточно выноса одного иона железа -  $\widehat{Fe}^{3+}$  /тогда как ослабление окраски во

---

<sup>x/</sup> Можно было предполагать, что при этом имеет место входение отрицательных зарядов. Однако спектро-химический анализ и ИК-спектры показали отсутствие хлора и гидроксила /единственно возможные в данном случае анионы/.

внутренней зоне, повидимому, связано с частичным ионнообменным процессом  $Me^{++} (Na^{++}, Li^{++}) \leftrightarrow H^{++}$ , аналогичным тому, который имеет место при кислотной обработке цеолитов [9]. Тогда в рамках рассматриваемой модели энергия 0,7 э.в. описывает процесс выноса железа, тогда как 0,2 э.в. соответствует упомянутому частичному выщелачиванию кристалла.

§ 2. Некоторые особенности электролиза кристаллов кварца на воздухе и в вакууме.

Как было показано в работах [5,10], электролитическая обработка кварца на воздухе при температуре 450<sup>o</sup>-550<sup>o</sup> С приводит к образованию в прианодной части зоны неокрашивающейся под действием ионизирующей радиации. Поскольку по данным ИК - спектроскопии в таких кристаллах фиксируется повышенное содержание OH-дефектов, можно было полагать, что потеря способности окрашиваться связана с заменой щелочных ионов-компенсаторов вблизи "алюминиевых" центров дымчатой окраски на протоны. Как известно [2,3,18], такие "алюмо-водородные" дефекты, в противоположность "алюмо-щелочным", не образуют центров окраски при облучении.

Электролиз в вакууме [11-12] при температуре 600-900<sup>o</sup>С характеризуется, в известном смысле, прямо противоположным эффектом: по мере проведения электролиза от анода к катоду распространяется область дымчатой окраски. Очевидно, в этом случае процесс образования дырочных центров окраски на *М*

---

x/ Работа проведена совместно с Е.В.Колодиевой и Л.Г.Ченцово-вой.

тетраэдрах сопровождается выносом из кристалла соответствующего количества щелочных ионов у катода и электронов у анода, так что в целом по образцу сохраняется зарядовая нейтральность.

Поскольку характер электролитической обработки кварца зависит от его дефектной структуры, представляло интерес провести исследования процесса электролиза как на воздухе так и в вакууме на одних и тех же кристаллах.

Электролиз на воздухе проводился при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  и напряженности поля  $\sim 1,5$  кв/см. Электролиз в вакууме осуществляется в специально сконструированной установке системы СКБ Института Кристаллографии АН СССР при температуре  $650-850^{\circ}\text{C}$ , напряженности поля  $0,5-1$  кв/см и давлении  $10^{-5}$  тор. В обоих случаях использовались платиновые электроды, а контактные поверхности образцов предварительно платинировались.

Оптические характеристики кристаллов измерялись в интервале  $2200-11000$  Å в поляризованном свете /спектрофотометр СГ-4 А, призма Франка-Риттера/, а спектры ЭПР исследовались на радиоспектрометре РЭ-1301 с частотой квантона  $9,32$  Ггц при температурах  $300$  и  $77^{\circ}\text{K}$ . Относительное содержание ОН-дефектов различного типа /подробней о водороде в кварце см [5,13,14] / контролировались по интенсивности полос поглощения в области  $3000-3700$  см<sup>-1</sup> /инфракрасный спектрометр ИР-10 W, призма LiF, комнатная температура /.

Для характеристики поведения щелочных ионов в кварце был использован метод измерения проводимости на постоянном

токе. Измерения выполнялись в интервале температур 30-500<sup>0</sup>С, а затем рассчитывалась энергия активации, которая, как известно [15-16], характеризует химическую природу и подвижность электрически активных ионов.

Для исследования было выбрано два типа кристаллов,  
 1. Природный кварц Волынского месторождения с высокой плотностью радиационной дымчатой окраски.  
 2. Синтетический кварц из базисной пирамиды роста, выращенный при малых пересыщениях, незначительно окрашивающийся под действием  $\gamma$ -излучения.

Содержание основных примесей в этих образцах по данным спектрохимического анализа представлено в таблице 1.

Таблица 1

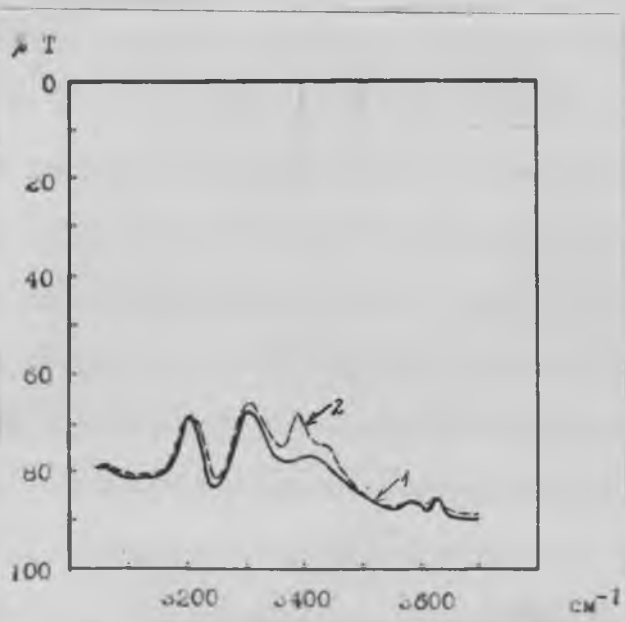
Образцы	Содержание примеси в вес %				
	Na	Li	K	Fe	Al
Природный кварц	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Синтетический кварц	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Электролиз проводился на образцах, приготовленных в виде кубиков с ребрами, длиной 1 см, параллельными осями  $x, y, z$  электроды наносились на плоскости  $\{0001\}$ . Измерение инфракрасных спектров проводилось на тех же образцах при прохождении света вдоль оси  $z$ . Спектры в видимой и ультрафиолетовой областях измерялись на пластинах толщиной  $\sim 1$  мм, ориентированных  $\parallel z$ .

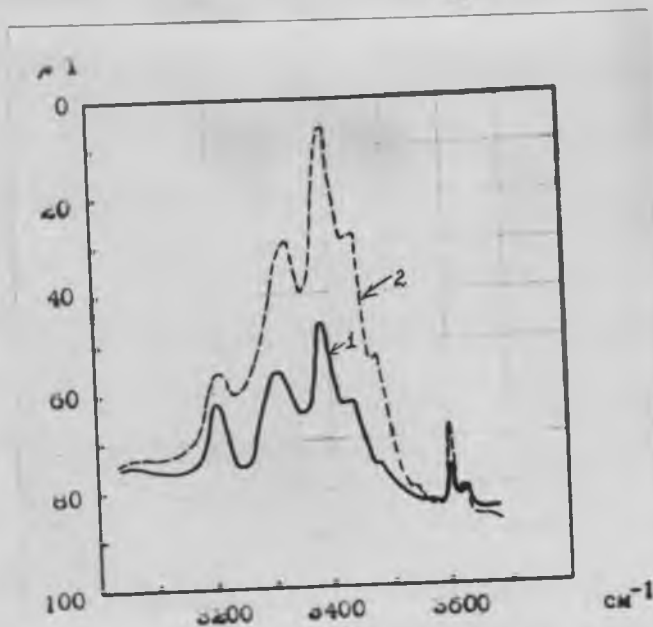
В таблице 2 приведены энергии активации проводимости

для образцов кварца, подвергшихся различным видам воздействия. Электролиз на воздухе приводит /как для природного, так и для синтетического кварца/ к увеличению энергии активации, причем последующий отжиг восстанавливает её прежнее значение. Это, по-видимому, связано с образованием при электролизе объемного заряда, обусловленного неравномерным распределением щелочных ионов по кристаллу вследствие диффузии их в электрическом поле. Отжиг, естественно, восстанавливает статически однородное распределение этих ионов [17] по объему и, следовательно, первоначальное значение энергии активации.

Частичный вынос щелочных ионов из кристалла и замена их протонами [5], при электролизе на воздухе подтверждается как зависимостью удельной проводимости /  $\rho_v$  / от температуры /рис.7/ так и данными ИК-спектров. На рис.8а и 8б приведены ИК-спектры пропускания образцов природного и синтетического кварца до и после электролитической обработки на воздухе в течение 2-х часов. Эти образцы /как было отмечено выше /характеризуются резко различной концентрацией алюминия /см. табл.1/. Коэффициент поглощения в максимуме поглощения  $D_{4500 \text{ \AA}}^0$  - для окраски насыщения составляет  $15 \text{ см}^{-1}$  и  $0,3 \text{ см}^{-1}$  соответственно для природного и синтетического образцов. Сопоставление этих данных показывает: а/ концентрация вошедших в кварц при электролизе протонов пропорциональна концентрации структурной примеси алюминия; б/ вошедший водород замещает щелочные ионы-компенсато-



а



б

Рис. 8. ИК-спектры пропускания синтетического /а/ и природного /б/ кварца до /1/ и после /2/ электролиза на воздухе.

ры у  $Al$ -центров, повышая интенсивность  $OH(Al)$  полос в ИК-спектре [5]<sup>х/</sup>. Следует отметить, что глубина неокрашивающейся при облучении зоны также зависит от исходной плотности центров дымчатой окраски /обратно пропорционально ей / /рис. 2(б), (в) /.

Приведенные в таблице 2 данные показывают, что эффект увеличения энергии активации аналогичен тому, который наблюдается при электролизе на воздухе, достигается  $\gamma$ -облучением образцов; отжиг и в этом случае возвращает энергию активации к исходному значению.

Причина увеличения энергии активации может быть объяснена тем, что образование дырочных центров при облучении [14] сопровождается радиационно-стимулированной диффузией целочных ионов-компенсаторов к центрам захвата выбитых облучением электронов 18-20. Причем энергия связи ионов  $Na^{1+}$ , с комплексами  $[AlO_4]$ , очевидно, меньше, чем с электрон-захватывающими центрами. Отжиг ведет к рекомбинации электронов со стационарными дырками /  $Al$ -центрами/ и обратной диффузии компенсаторов.

Как и электролиз на воздухе, электролиз в вакууме изменяет энергию активации, что также свидетельствует об образовании в этом случае объемного заряда и неравномерном

<sup>х/</sup> Основная  $OH(Al)$  полоса расположена при  $3380\text{ см}^{-1}$ ; две другие при  $3310\text{ см}^{-1}$  и  $3440\text{ см}^{-1}$ , причем первая из них почти совпадает с обертоном самого кварца  $3300\text{ см}^{-1}$ , поэтому плохо видна /особенно при комнатной температуре/, второй обертон расположен в этой области при  $3200\text{ см}^{-1}$  [5].

распределении оставшихся щелочных ионов по кристаллу.

Электролитическая обработка в вакууме образцов природного и синтетического кварца при  $T=730^{\circ}\text{C}$ ,  $P=10^{-5}$  тор. и  $t=10$  часов / отчетливо показала, что плотность образующейся окраски пропорциональна исходной концентрации радиационных центров дымчатой окраски /  $\lambda = 4500 \text{ \AA}$  - после электролиза составляет  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$  для природного кварца и  $\sim 0,2 \text{ см}^{-1}$  - для синтетического/. Интенсивность образующейся при электролизе окраски для природного образца в пределах  $650-850^{\circ}\text{C}$  почти не зависит от температуры. В то же время скорость продвижения фронта окраски возрастает с увеличением температуры. Как показывают исследования ИК-спектров, концентрация водорода в вакуумно-электролизированных образцах с практически равна исходной /незначительно возрастает/. Проведенные ЭПР измерения показывают, что  $\text{Al}$ -центры дымчатой окраски, образующиеся при электролизе в вакууме, практически ничем не отличаются от обычных  $\text{Al}$ -центров, генерируемых облучением. Небольшие отличия в главных значениях  $g$ -тензора и тензора сверхтонкой структуры /о чем ранее сообщалось [21] /, связаны со слабым эффектом поляризации обусловленным присутствием щелочных ионов в образцах, окрашенных  $\gamma$ -радиацией.

Ряд характерных особенностей имеют оптические спектры поглощения вакуумно-обработанных кристаллов в ультрафиолетовом и видимом диапазонах /рис.9 /. Обращает на себя внимание отсутствие поглощения в ультрафиолетовой области в электролизированных в вакууме образцах по

сравнению с облученным исходным кварцем. Ранее отмечалось [22], что поглощение в ультрафиолете  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$  / связано с электронными центрами, которые, естественно, отсутствуют в кварце, окрашенном вакуумным электролизом. Вынос щелочных ионов в данном случае не сопровождается вхождением протонов, а зарядовая нейтральность обеспечивается удалением соответствующего числа электронов, чему способствует высокая температура процесса. Окрашивание облучением / т.е. формирование дырочных центров / сопровождается образованием эквивалентного количества электронных центров, полосы поглощения которых лежат в ультрафиолете. Указанные факты не подтверждают высказанное в [23] предположение о том, что сильное поглощение в области  $39000 \text{ см}^{-1}$  /  $2560 \text{ \AA}$  / обязано переходу  $2p^2 2p^1 \text{ --- } 2p^1 2p^2 2p^2$  между электронными уровнями центра окраски.

Наличие в спектрах вакуумно-электролизированных образцов полос поглощения  $4500 \text{ \AA}$  и  $6200 \text{ \AA}$ , типичных и для радиационной дымчатой окраски, лишним раз свидетельствует о том что эта последняя обязана своим происхождением чисто дырочным  $Al$ -центрам "невозмущенным" щелочными ионами-компенсаторами. Как известно [7], такое "возмущение" имеет место в радиационных цитринах / сдвиг полосы от  $4500 \text{ \AA}$  к  $4000 \text{ \AA} - 3900 \text{ \AA}$  /. Электролиз в вакууме таких цитринов приводит к их окрашиванию в дымчатый цвет, что, по-видимому, связано с распадом литиево-водородных комплексов при высокой температуре обработки /  $T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$  / [7] и образованием обычных  $Al$ -центров дымчатой окраски.

Другой особенностью образцов окрашенных электролизом в вакууме является то, что интенсивность дымчатой окраски в них может быть повышена путем  $\gamma$ -облучения, хотя и не может таким образом быть доведена до уровня насыщения, характерного для радиационных центров в исходных образцах /рис. 9/. Наблюдаемый эффект возрастания плотности окраски при  $\gamma$ -облучении можно объяснить особенностями окрашивания при электролизе в вакууме. Поскольку процесс окрашивания при этом сводится, в сущности, к выносу эквивалентного количества электронов и катионов-компенсаторов, то он лимитируется количеством и подвижностью ионов-носителей заряда. В тех случаях; когда зарядовая компенсация осуществляется не щелочными ионами, а малоподвижными интерстиционными ионами типа  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т.д., соответствующее количество центров не будет преобразовываться в центры дымчатой окраски при электролизе. В то же время при  $\gamma$ -облучении природа компенсатора гораздо меньше влияет на процесс окрашивания /исключая случай когда компенсатором является протон / и указанные центры вносят дополнительный вклад в окраску.

То, что при этом не достигается уровень насыщения исходных образцов, можно объяснить частичной "нейтрализацией"  $M$ -центров водородом, а в основном-выносом щелочных ионов из кристалла, вследствие чего существенно изменяются значения сечений захвата электронов в ловушках и рекомбинации стационарных дырок с электронами.

ТАБЛИЦА 2

Вид воздействия на кристалл:	Энергия активации в ккал/моль:	Параметры воздействия
<u>СИНТЕТИЧЕСКИЙ КВАРЦ</u>		
1. Исходный образец	28	
2. Электролиз на воздухе	65	при $T=500^{\circ}\text{C}$ , $E=1,5\text{см}^2$
3. Отжиг электролизованного образца	28	при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 час.
4. $\gamma$ -облучение исходного образца	52	источник $^{60}\text{Co}$ , доза - $10^7$ р.
5. Отжиг $\gamma$ -облученных образцов	28	при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 час.
<u>ПРИРОДНЫЙ КВАРЦ</u>		
1. Исходный образец	33	имеет дымчатую окраску
2. Отжиг исходного образца	25	при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 час.
3. $\gamma$ -облучение отожженного исходного образца	33	источник $^{60}\text{Co}$ , доза - $10^6$ р.
4. Отжиг облученных образцов	25	при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 час.
5. Электролиз на воздухе	33	при $T=500^{\circ}\text{C}$ , $E=1,5\text{см}^2$
6. Отжиг электролизованного образца	25	при $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 час.
7. Электролиз в вакууме	39	при $T=755^{\circ}\text{C}$ , $E=500\text{см}^2$ в течение 4 час.

В заключение отметим, что частичное обесцвечивание электролитически окрашенной прианодной зоны может быть осуществлено путем обратного электролиза /т.е. смены полярности подаваемого на кристалл напряжения /, при условии, что в образце осталась достаточно большая неокрашенная зона. В этом случае происходит перераспределение окраски по образцу: ранее окрашенная теперь прикатодная зона обесцвечивается, а ранее бесцветная теперь прианодная окрашивается /рис.10 /.

### § 3. Прецизионные определения параметров элементарной ячейки электролизированных кварцев.

В последние годы появился ряд работ, посвященных изменению параметров элементарной ячейки кварца в зависимости от состава и концентрации элементов-примесей. Установлено [24-26], что с увеличением количества примесей параметры и объем элементарной ячейки кварца возрастают. При этом на величину параметра  $a_0$  влияет в основном замещение кремния алюминием, а присутствие катионов одно и двух валентных металлов больше отражается на параметре  $a_0$ . Предложенная авторами названных работ методика прецизионного определения параметров элементарной ячейки поликристаллов в камере РКЭ, значительно проще асимметричного метода Страуманиса и может быть использована при

---

х/

Работа проведена совместно с Э.Н.Ташкером.

работе на дифрактометре ДРОН-1, точность гониометра которого  $\pm 0,0005^\circ$  по шкале  $2\theta$  / позволяет получить устойчиво-воспроизводимые результаты.

Угол  $\theta_{hkl}$ , соответствующий максимуму дифракционной линии, определялся нами по записи на диаграммной ленте /80 мм ленты на один градус поворота счетчика /, так и путем построения профиля линии по точкам при ступенчатом перемещении счетчика и образца /  $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$  /.

В обоих случаях для точной фиксации  $\theta_{hkl}$  профиль дифракционной линии аппроксимировался треугольником /рис. 11 /. Для исключения случайных и ряда инструментальных ошибок при определении положения линий кварца /234/,  $\theta \approx 76,8^\circ$ , и /126/,  $\theta \approx 78,6^\circ$  использовался метод монократной съемки с внутренним эталоном /средняя проба флюорита из пегматитового тела Центрального Казахстана, линия /444/,  $\theta \approx 77,7^\circ$  /. Из каждого исследуемого образца кварца готовилось три пробы /80%  $SiO_2$  + 20%  $CaF_2$  по весу/, каждая из которых, в свою очередь, снималась на малой скорости по три раза. /скорость съемки 1/16 град/мин по шкале  $2\theta$  /.  $\theta_{hkl}$ , взятое как среднее арифметическое девяти измерений, определялось с точностью  $\pm 0,009^\circ$ , положение линии эталона устанавливалось промером по точкам с точностью  $\pm 0,002^\circ$ , что позволяет рассчитывать значения  $a_0$  и  $c_0$  с точностью  $\pm 0,0001$  А.

В нашем распоряжении не было образцов кварца с точно известными абсолютными значениями параметров элемен-

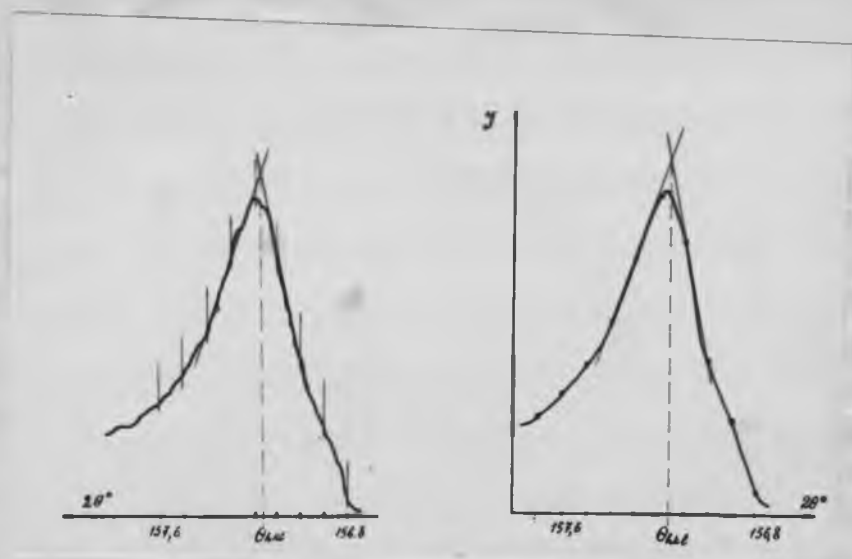


Рис. 11. Аппроксимация профиля дифракционной линии /126/ для точной фиксации дифракционного максимума; слева при записи линии на диаграммную ленту, справа при построении профиля по точкам.

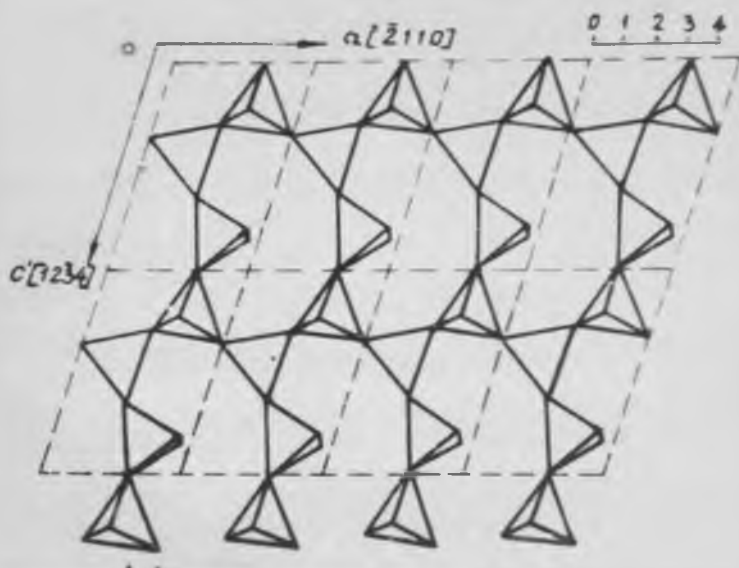


Рис. 12. Проекция структуры кварца на плоскость ромбоэдра -  $\gamma$ .

тарной ячейки,/"второго эталона" в методике Каменцева /, что ограничило наши исследования лишь относительными значениями параметров. Однако систематическую ошибку определений можно считать постоянной, поскольку условие рентгеновской съемки образцов одной серии были одинаковыми. Такое положение позволяет проводить прецизионные определения параметров элементарной ячейки: а/ образцов кварца до и после некоторой физико-химической обработки; б/ различных участков или пирамид роста одного и того же кристалла кварца.

В первом случае нами исследовались изменения примесного состава и параметров элементарной ячейки природных кристаллов кварца под воздействием электрического поля и температуры /электролиза/, во втором — гетерометрия затравки и выросшего слоя в синтетических аметистах.

Рассчитанные параметры образцов кварца до и после высокотемпературного /при  $500^{\circ}\text{C}$  / и низкотемпературного /при  $300^{\circ}\text{C}$  / электролизом приведены в таблице 1 вместе с данными химико-спектральных анализов и анализов фотометрии пламени соответствующих образцов. Из таблицы видно, что параметры элементарной ячейки кварцев и её объем под воздействием электролиза заметно уменьшились. При этом наименьшие значения образцов, обусловленные высокотемпературным электролизом, согласуются с произошедшим снижением содержания как двухвалентных так и одновалентных элементов-примесей. Соответственно значения  $a_0$  и  $c_0$  кварцев после низкотемпературного электролиза являются промежуточ-

ными между параметрами исходных образцов и образцов подвергнутых электролизу при 300° С. То есть, определения параметров элементарной ячейки в целом коррелируют с данными химико-спектральных анализов и анализов фотометрии пламени.

Для контроля полученных результатов часть образцов была передана в кристаллохимическую лабораторию ВИМСа где параметры элементарной ячейки определялись в камере РКЭ. Данные этих определений полностью согласуются с полученными нами. Так, для кристалла горного хрусталя из Южной Якутии  $a_0$  исходное 4,9125 Å,  $a_0$  после низкотемпературного электролиза 4,9123 Å, после высокотемпературного — 4,912 Å соответственно изменяется и второй параметр элементарной ячейки  $\Delta C_0 = 0,0002$  Å и  $\Delta C_0 = 0,0006$  Å.

Интересно отметить, что после электролиза происходит уменьшение не только  $a_0$ , но и  $C_0$ , хотя содержание алюминия остается неизменным. На первый взгляд это противоречит существующим представлениям [27]. Однако данные таблицы II показывают, что  $C_0$  изменяется значительно меньше, нежели параметр  $a_0$ , о чем свидетельствует возрастание отношения  $C_0/a_0$  в соответствующих образцах. Таким образом, преобладающее влияние алюминия на величину параметра  $C_0$  подтверждается.

Полученные результаты позволяют предположить, что перенос тока через кристаллы кварца при электролизе до 300° С, сопровождающийся уменьшением параметров элементарной ячейки, осуществляется, по видимому, слабо закрепленными при-

ТАБЛИЦА Ш.

СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Краткая характеристика кристаллов		Содержание	
		Al	Ca
Кварц с желтоватым оттенком. Приполярный Урал	исходный	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $500^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $500^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Горный хрусталь; Южная Якутия	исходный	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $500^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $300^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Дымчатый кварц; Южная Якутия	исходный	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $500^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	после электролиза при $300^{\circ}\text{C}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

ЭНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ДО И ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Содержание элементов-примесей в вес %					Параметры ячейки	
Mg	Mn	Fe	Na	Li	α <sub>0</sub> , Å	С <sub>0</sub> , Å
4.10 <sup>-4</sup>	3.10 <sup>-6</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-4</sup>	4.9125	5.4036
4.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>-6</sup>	3,5.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>	1,8.10 <sup>-4</sup>	4.9121	5.4034
4.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-5</sup>	-	-	4.9123	5.4034
9.10 <sup>-4</sup>	4.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-4</sup>	5,9.10 <sup>-4</sup>	5,3.10 <sup>-4</sup>	4.9125	5.4036
1.10 <sup>-4</sup>	8.10 <sup>-7</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	-	-	4.9121	5.4033
2,7.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-6</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	5,9.10 <sup>-4</sup>	4,7.10 <sup>-4</sup>	4.9122	5.4034
3.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-6</sup>	6.10 <sup>-4</sup>	-	-	4.9125	5.4037
1;5.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-6</sup>	3,3.10 <sup>-5</sup>	-	-	4.9119	5.4035
2,9.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-6</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	-	-	4.9122	5.4035

месными катионами  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ . При высокотемпературном /до  $500^{\circ}C$  / электролизе в кристаллах кварца до 10 и более раз снижается количество таких элементов-примесей как  $Na$ ,  $Li$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ . При низкотемпературном электролизе уменьшения содержания  $Na$  и  $Li$  практически не происходит, что согласуется с определениями параметров элементарной ячейки исследованных образцов кварца.

#### § 4. К вопросу о механизме роста кристаллов синтетического кварца.

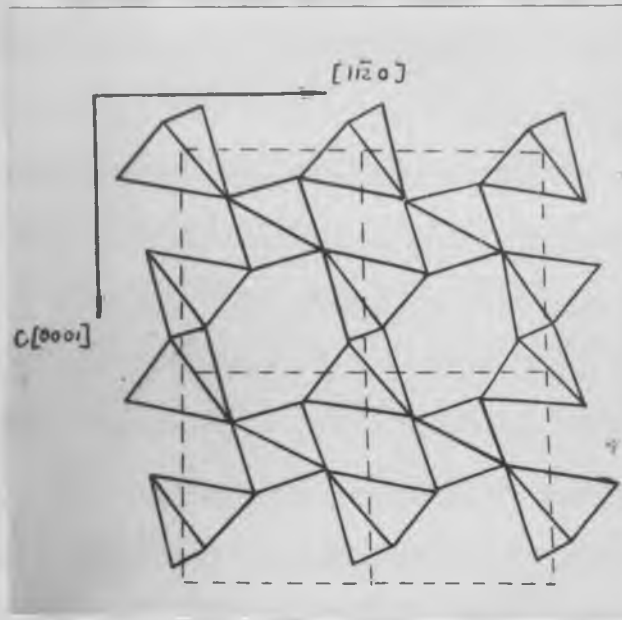
Ранее было дано объяснение причин аномального характера плеохроизма дымчатой окраски облученных пирамид  $\langle R \rangle$ ,  $\langle \gamma \rangle$ ,  $\langle +x \rangle$  синтетического кварца [28]. Сущность явления аномального плеохроизма заключается в понижении симметрии поглощения света для указанных пирамид роста, по сравнению с симметрией присущей кварцу и обычно наблюдаемой в дымчатых кристаллах. Это явление обусловлено диссимметризацией кристалла при захвате структурной примеси /в данном случае  $Al$  / нарастающей гранью, плоская группа симметрии которой является подгруппой группы симметрии кристалла [29]. В таких образцах спектр ЭПР  $Al$ -центров дымчатой окраски [14] состоит из трех пар групп линий различной интенсивности. Обычно, т.е. в нормально дихроичном дымчатом кварце, спектр ЭПР состоит из шести / $3 \times 2$ / групп линий равной интенсивности. В свою очередь каждая группа состоит из 6 линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного спина

дырочного центра с ядром изотопа  $Al^{27}$  /  $J = 5/2$ , содержание 100% /. Различие интенсивностей линий в кристаллах кварца с аномально плеохроичной дымчатой окраской свидетельствует о различии заселенности трех эквивалентных положений кремния в элементарной ячейке ионами алюминия.

Степень аномальности, которая может быть оценена по отношению интенсивностей указанных трех групп линий в спектре ЭПР, существенно зависит от условий синтеза кристалла  $30^\circ$ , а именно уменьшается с увеличением температуры и падением скорости роста.

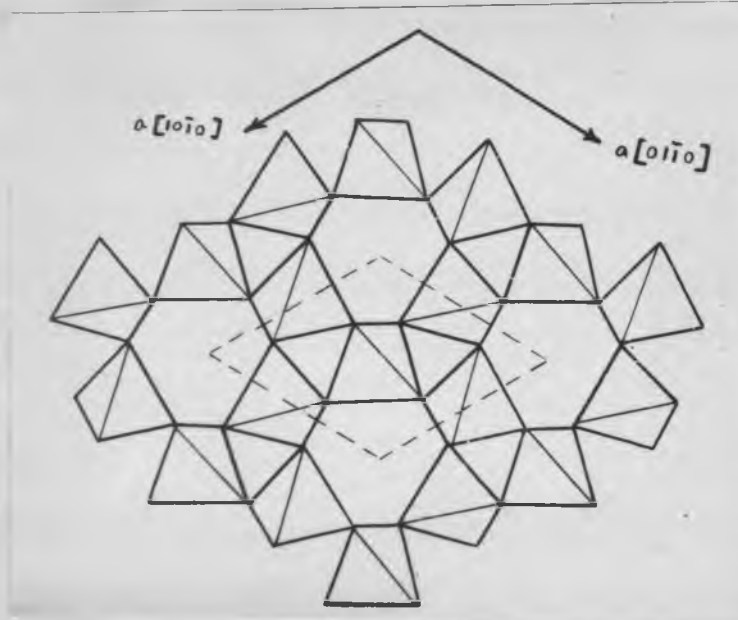
На рис. 12-14 показаны проекции структуры кварца на плоскости ромбоэдра ( $\gamma$ ), тригональной призмы (+X) и пинакоида (C), из которых видно, что кремне-кислородные тетраэдры расположены по отношению к плоскости проекции в трех различных ориентациях в случае грани  $\gamma$ , в двух различных ориентациях в случае грани +X и в одинаковых ориентациях в случаях грани C. Следствием этого является неравномерное "заселение" различно ориентированных тетраэдров примесными ионами алюминия.

Проведенные нами измерения показали следующее. Для пирамиды <C>, независимо от условий роста характерна равномерная заселенность трех кристаллографически эквивалентных положений кремния — отношение интенсивностей линий ЭПР 1:1:1 /рис. 15/. Для пирамид < $\gamma$ > и <R> характерно различие заселенностей всех трех тетраэдров. При T роста  $<400^\circ\text{C}$  отношение интенсивностей соответствующих линий ЭПР составляет 1:0,5:0,1 /рис. 16/. Для пирамиды <+X> наблюда-



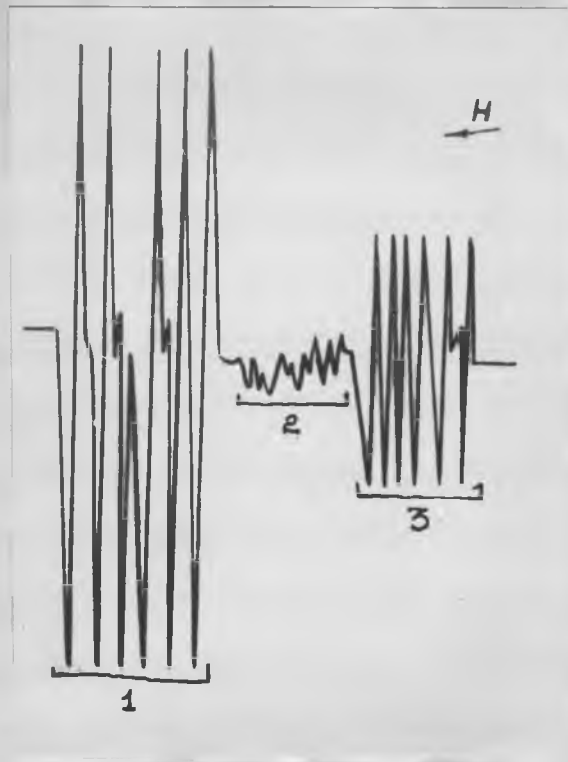
5a

Рис. 13. Проекция структуры кварца на плоскость тригональной призмы - + X.

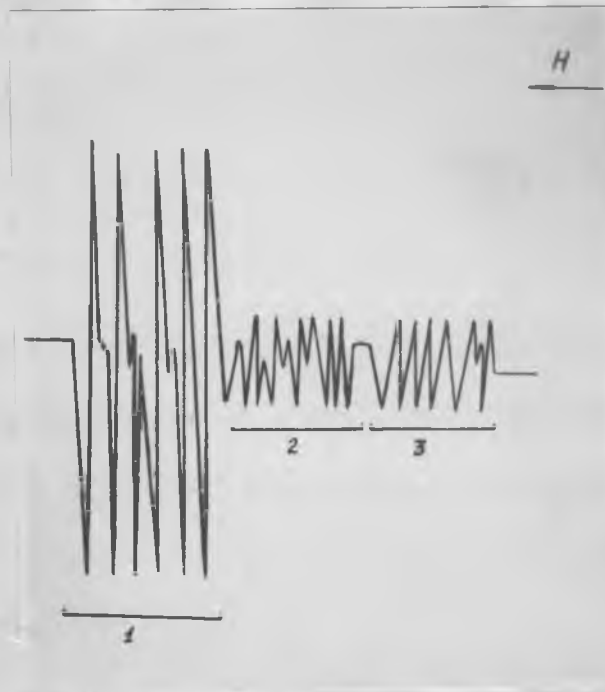


6a

Рис. 14. Проекция структуры кварца на плоскость пинакоида - С.



40  
Рис.15. Вид спектра ЭПР  $Al^{3+}$ -центров дымчатой окраски в образце синтетического кварца, вырезанного из пирамиды  $\langle \gamma \rangle$ .



41  
Рис.16. Вид спектра ЭПР для образца, вырезанного из пирамиды  $\langle +x \rangle$ .

ется, обычно отношение интенсивностей линий ЭПР 1:0,2:0,2 /рис.17/, что свидетельствует о наличии лишь двух различных ориентаций кремне-кислородных тетраэдров по отношению к грани роста. Наблюдаемый характер распределения структурной примеси  $Al$  показывает, что пирамиды роста  $\langle C \rangle$ ,  $\langle +X \rangle$ ,  $\langle Z \rangle$ ,  $\langle R \rangle$  формируются собственными гранями, т.е. при кристаллизации имеет место либо нормальное отложение вещества, либо рост по элементарным слоям.

Приведенные данные противоречат высказанным предположениям о росте кварца только пирамидой  $\langle +X \rangle$  /Ушаковский [31] / или о формировании пирамиды  $\langle C \rangle$  гранями тригональной дипирамиды /Брызгалов и др. [32] /. В первом случае в пирамидах  $\langle C \rangle$ ,  $\langle Z \rangle$  и т.д. должно было наблюдаться распределение примеси алюминия, характерное для пирамиды  $\langle +X \rangle$  /т.е. заселенности соответствующие двум различным ориентациям тетраэдров/, а во втором случае пирамида  $\langle C \rangle$  должна была бы обладать аномальным плеохроизмом дымчатой окраски сходным с тем, который имеет место в пирамидах  $\langle Z \rangle$  и  $\langle R \rangle$ . Ничего подобного в действительности не наблюдается.

Полученный результат показывает, что применение метода ЭПР открывает новые возможности исследования механизмов роста через изучение особенностей распределения примесей по эквивалентным положениям в структуре кристалла.

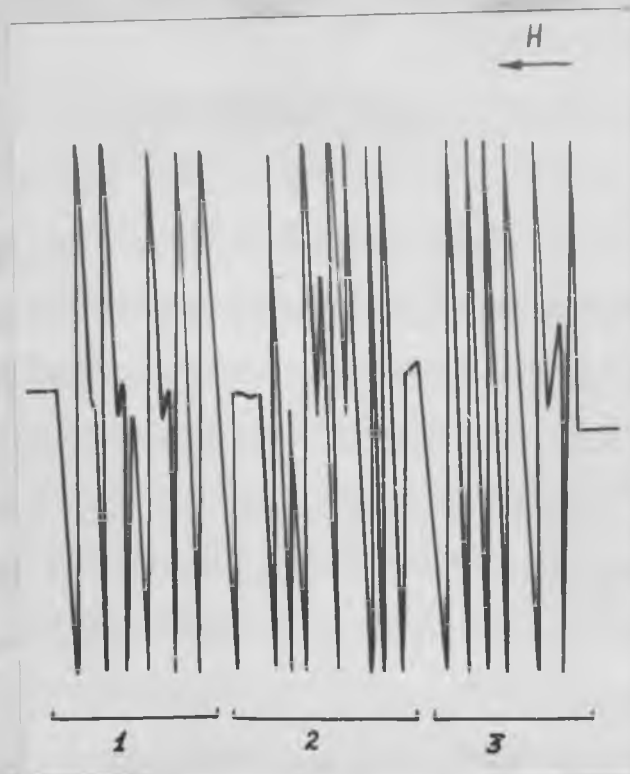


Рис. 17. Вид спектра ЭПР для образца, вырезанного из пирамиды < с > .

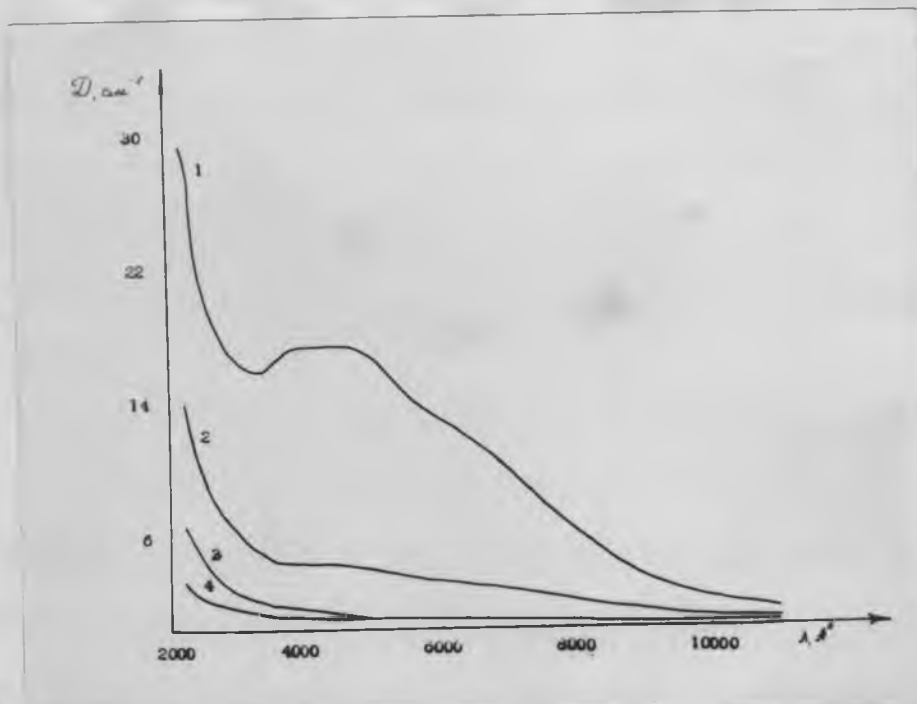


Рис. 18. Спектры оптического поглощения облученного образца /1/ и после отжига в течение 1 часа при  $T=300^{\circ}\text{C}$  /2/,  $350^{\circ}\text{C}$  /3/,  $450^{\circ}\text{C}$  /4/.

### § 5. Спектр ЭПР дырочного центра $O^-$ в природном кварце<sup>x/</sup>

В одном из кристаллов природного кварца /Украинское месторождение/ наблюдается спектр электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/ дырочного центра ранее неопisanного типа. Кристалл, имевший исходную дымчатую окраску небольшой плотности, приобрел после  $\gamma$ -облучения /источник  $Co^{60}$ , доза  $5 \cdot 10^7$  р./ темнодымчатую окраску, близкую по интенсивности к морионовой [33]. Однако наблюдаемый при комнатных температурах спектр ЭПР был отличен от спектра характерного для морионов [33] и не совпадал ни с одним из ранее описанных [34-38].

Спектры оптического поглощения облученного и отожженного при различных температурах образца показаны на рис. 18. Было установлено, что хотя отжиг при  $T \sim 300^\circ C$  в течении 30 минут полностью обеспечивает дымчатую окраску/ соответственно исчезает спектр ЭПР  $Al$ -центров дымчатой окраски [4, 33] /, интенсивность линий ЭПР описываемого центра практически оставалась неизменной. Лишь отжиг при  $T > 350^\circ C$  приводит к исчезновению рассматриваемых парамагнитных центров.

Данные спектрального анализа показывают, что в исследуемой кварце содержания примесей по концентрациям и соста-

<sup>x/</sup> Работа проведена совместно с А.И.Малышевым.

ву довольно обычное для природного дымчатого кварца /  $Al$  -  $8 \cdot 10^{-3}$  вес %,  $Li$  -  $3 \cdot 10^{-3}$  вес %,  $Ti$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  вес %,  $Na$  -  $5 \cdot 10^{-4}$  вес % /, за исключением несколько повышенного содержания примесей  $Mg$  и  $Ca$  которые составляют  $5 \cdot 10^{-4}$  вес % и  $1 \cdot 10^{-3}$  вес % соответственно.

Спектр ЭПР исследовался на радиоспектрометре РЭ-13-01 с частотой квантона  $\sim 9,3$  Гц при комнатной температуре и температуре жидкого азота / $78^{\circ}K$ /. Поскольку  $Al$ -центры дымчатой окраски наблюдаются лишь при низких температурах, то описываемый спектр ЭПР можно наблюдать либо при комнатной температуре в облученном образце, либо при  $78^{\circ}K$  в отожженном до  $300^{\circ}C$  образце.

Судя по главным значениям  $g$ -тензора, которые приводятся ниже, наблюдаемый спектр ЭПР принадлежит дырочному центру, который характеризуется наличием 6 эквивалентных парамагнитных центров в элементарной ячейке, различающихся лишь ориентацией осей  $g$ -тензора. Спектр описывается спиновым гамильтонионом ромбической симметрии вида:

$$\mathcal{H} = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z \quad S = 1/2$$

со следующими константами:

$$g_z = 2,003 \pm 0,001$$

$$g_y = 2,029 \pm 0,001$$

$$g_x = 2,007 \pm 0,001$$

Направление осей следующее: направление оси  $g_y$  совпадает с направлением оси  $y$ , угол  $\tau$  между осью  $g_x$  и осью  $x$  приблизительно равен  $10^{\circ}$ , ось  $g_z$  перпендикулярно  $g_x$  и  $g_y$  соответственно. Направление осей  $g$ -тензора для всех 6 центров нетрудно получить зная элементы симметрии кварца.

Наблюдается также сверхтонкая структура /СТС от изотопа с малой природной распространенностью и ядерным спином  $\gamma = 1/2$  с отношением интенсивностей боковых компонентов и центральной линии равным 1:0,025 /рис.19/.

Судя по количеству центров данного типа в элементарной ячейке и главным значениям  $g$ -тензора, данный спектр может быть приписан парамагнитному центру  $O^{\cdot -}$  в тетраэдре, в котором ион кремния замещен другим ионом с меньшим зарядом. Таким ионом может быть ион  $Mg^{2+}$ . Хотя вхождение в тетраэдрические позиции и представляется необычным, но такая координация магния известна для ряда минералов. Хорошим примером тетраэдрической координации  $Mg$  является структура шпинели. Учитывая характер неизоэлектронного микроизоморфизма, представляется естественным образование дырочных центров  $O^{\cdot -}$  в результате потери электрона одним из кислородов под действием ионизирующей радиации.

Основное состояние центра  $O^{\cdot -}$  характеризуется  $L = 1$ ,  $S = 1/2$  / $2p^{\cdot -}$ /, причем внутрикристаллическое поле расщепляет трехкратно вырожденный уровень  $3p$  на три синглета. Схема уровней такого центра показана на рис.20. Волновая функция центра может быть записана в виде линейной комбинации  $2s$  и  $2p$  кислородных орбит, так что в случае кварца с симметрией положения кислорода можно записать для соответствующих уровней [23]:

$$B_1 : |2p_z\rangle$$

$$A_1^{(1)} : \sqrt{1-d^2} |2p_x\rangle + d |2s\rangle$$



Рис. 19. Вид отдельной линии спектра ЭПР в облученном образце.

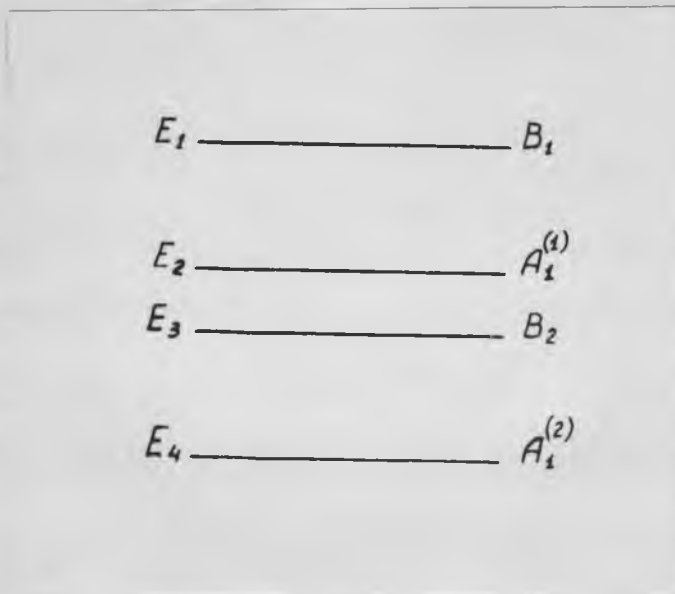


Рис. 20. Схема уровней  $O^-$  - центра.

$$B_2 : |2p_y\rangle$$

$$A_2^{(2)} : \sqrt{1-d^2} |2s\rangle - d |2p_x\rangle$$

Здесь  $d$  - параметров смешивания [23] :

$$d = \left\{ \left( \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - \left( 1 + \frac{4A^2}{(\Delta_0 - B)^2} \right)^{-1/2} \right] \right\}^{1/2}$$

где  $A = 2e \left( \frac{e_2}{R_2} \right) \cos \theta \langle 2s | x | 2p_x \rangle$

$$B = e \left( \frac{e_2}{R_2} \right) (1 + 3 \cos 2\theta) \left( \frac{1}{5} \right) \langle r^2 \rangle 2p; \quad \Delta_0 = E_{2p} - E_{2s} = 150 \text{ e.v.}$$

Обозначения ясны из схемы на рис.20, а  $e$  и  $e_2$  электронные заряды кремния и заместившего его магния. Используя найденные из радиальных волновых функций для  $O^-$  иона [40] следующие значения  $\langle 2s | x | 2p_x \rangle = 0,687$  а.и. и  $\langle r^2 \rangle 2p = 1,70$  а.и. и известные для кварца величины: угол  $Si-O-Si$   $2\theta = 144^\circ$ ,  $R_2 = 1,61 \text{ \AA}$  и полагая  $e_1 = 4e$  получим, следуя [25] для  $d$  значение 0,296. Это соответствует  $d^2 = 0,088$  и свидетельствует о малом примешивании  $2s$  -состояния. Как показали Шнайт и Шнайдер, [23] этим величинам соответствуют следующие расстояния между уровнями:  $E_1 - E_4 = 48600 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$  и  $E_1 - E_2 = 6800 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$ .

Положение уровней следует сравнивать с теми, которые получаются при расчете расстояний между уровнями, исходя из отклонения главных значений  $g$ -тензора от  $g$ -фактора свободного электрона  $g_e = 2,0023$ , которые, как было показано, [23] могут быть определены в первом порядке теории возмещения из следующих формул:

$$g_z = g_e \qquad g_y = g_e - \frac{2\lambda}{E_1 - E_4}$$

$$g_x = g_e - \frac{2\lambda}{E_1 - E_2}$$

Используя выше приведенные главные значения  $g$ -тензора, получим:  $E_1 - E_4 = 52800 \text{ см}^{-1}$  и  $E_1 - E_2 = 10000 \text{ см}^{-1}$

/для  $\lambda = 132 \text{ см}^{-1}$  [40] /. Следуя [23], имеем  $\frac{g_x - g_c}{g_y - g_c} =$   
 $= \frac{E_4 - E_1}{E_2 - E_1} = \text{tg}(\theta + \tau) \cdot \text{tg}(\theta - \tau)$  . Здесь  $\tau$  угол между  
 осью  $g_x$  и осью  $x$  кварца /см.рис.20 /. Используя выше  
 приведенное значение  $\tau$  , получим для  $2\theta$  значение рав-  
 ное  $130^\circ$  по сравнению с  $144^\circ$  для нормального угла  $Si-O-$   
 $Si$  , что довольно естественно, учитывая очевидную большую  
 искаженность тетраэдров при вхождении такого иона как  $Mg$   
 со значительным ионным радиусом. Из приведенного на рис.  
 18 спектра оптического поглощения видно, что исследован-  
 ный кварц /после отжига при  $T=300^\circ \text{ C}$  / имеет полосу погло-  
 щения в области  $\lambda \leq 2000 \text{ \AA} / 50000 \text{ см}^{-1}$  /, /мы не имели  
 возможность измерять оптическое поглощение при длинах  
 волн  $\lambda < 2200 \text{ \AA}$  /. Также присутствует запрещенный пере-  
 ход небольшой интенсивности в области  $9800 \text{ \AA} - 10200 \text{ см}^{-1}$  .

Аналогично тому, как это наблюдается [4,39] в случа-  
 ях  $Al$  - центров, зарядовая компенсация дефекта может  
 осуществляться не только щелочным ионом, но и протоном,  
 расположенным в структурном канале. Поэтому в ИК-спектре  
 должны присутствовать валентные ОН-колебания "чувствитель-  
 ные" к облучению, поскольку изменения распределения заря-  
 да при образовании  $O^-$  центра должно приводить к изменению  
 положения полос колебания ОН-групп, приуроченных к таким  
 дефектным тетраэдрам.

ИК-спектр облученного и отожженного образца показан  
 на рис.21. Отличительной особенностью спектра является  
 присутствие в отожженном образце /наряду с полосами 3320,  
 3380, 3435  $\text{см}^{-1}$  /, принадлежащим ОН-группам, расположенным в

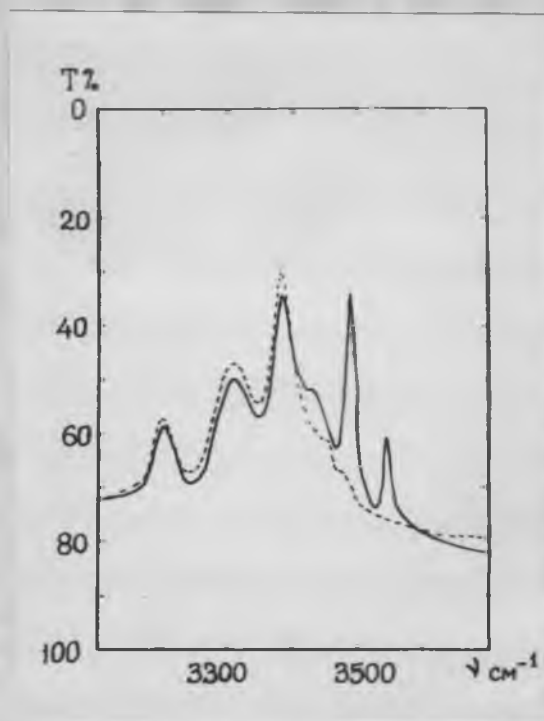


Рис. 21. ИК-спектр облученного /1/ и отожженного /2/ образцов.

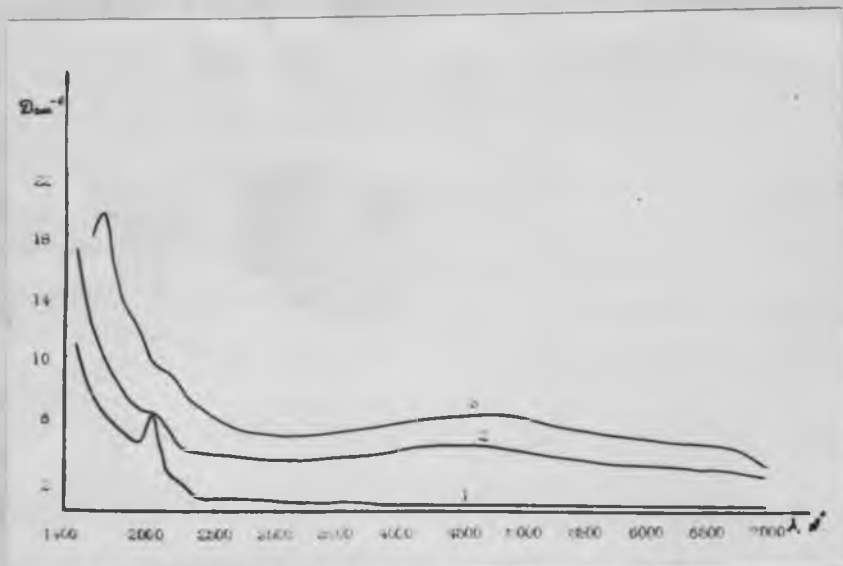


Рис. 22. Спектр оптического поглощения природного кварца. Реакторное облучение дозой  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup> /2/,  $10^{16}$  н/см<sup>2</sup> /3/, исходный отожженный при  $T=400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.

$Al$  -тетраэдрах [2,41] и интенсивной полосы  $3485\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей аналогичным  $OH$ -группам, но с близко расположенным междуузельным ионом  $Li^{+}$  [2] / ранее не описанной полосы  $3545\text{ см}^{-1}$ .  $\gamma$ -облучение приводит к возрастанию  $OH$  ( $Al$ ) полосы и уменьшению практически до полного исчезновения / интенсивности  $OH$ - ( $Al - Li$ ) полосы и полосы  $3545\text{ см}^{-1}$ . Уменьшение  $OH$  ( $Al - Li$ ) полосы связано с явлением радиационно стимулированной диффузии щелочных ионов  $Li$  в кварце [42]. Можно полагать, что исчезновение  $OH$  /  $Mg$  /-полосы обусловлено выше упомянутым перераспределением зарядов. Отсутствие в спектре ЭПР СТС от  $H$  и  $Mg^{2+}$  обычно для такого рода центров [43].

Центры типа  $O^-$  описаны для морионов [33]; их появление свидетельствует о высоких температурах роста, что естественно для кварца пегматитового происхождения. В данном случае, присутствие в образце структурного магния свидетельствует о несколько необычной геохимической истории кварца.

#### § 6. ЭПР и оптические характеристики точечных дефектов в кристаллическом кварце

8 § 7.5 Исследовалось влияние реакторного,  $\gamma$  и электронного воздействия на ЭПР и оптические характеристики синтетического и природного кварца. Кристаллы синтетического

---

Работа проведена совместно с В.Н.Крейскоп.

кварца относятся к типу, так называемого, блокового и вращены с небольшой скоростью. Кристаллы природного кварца /Украинское месторождение/ имели исходную темно-дымчатую окраску. Данные по химическому составу обоих типов кварцев приведены в таблице IV. Отдельные измерения были проделаны на кристаллах синтетического кварца различающегося как примесным составом, так и степенью однородности.

Оптические измерения проводились в ультрафиолетовом, видимом /спектрофотометр СП-149: 1400-2200 Å; спектрофотометр СФ-4А: 2200-11000 Å; спектрофотометр СФ-8 :2200-25000 Å / и инфракрасном /спектрофотометр ИК-10 :3000-3700 см<sup>-1</sup> / диапазонах. Оптические спектры поглощения снимались, как правило, при комнатной температуре. В некоторых случаях ИК-спектры снимались при  $T \sim 100$  К. Для отдельных образцов были также сняты спектры термолюминесценции по стандартной методике.

ЭПР измерения проводились на радиоспектрометре РЭ-1501 с частотой клистрона  $\sim 9,3$  Гц при комнатной температуре и температуре жидкого азота / 77 К /.

Для измерений в ближнем УФ и видимой области были изготовлены плоскопараллельные полированные пластинки размером 10x10x3 по осям  $z, x, y$  соответственно. Для ИК-измерений использовались полированные образцы размерами 17x17x10 мм по осям  $x, y, z$ . ЭПР измерения выполнялись на образцах двух ориентировок: размерами 3x3x10 мм по осям  $x, y, z$  и  $z, x, y$  соответственно. При изготов-

Тип кварца	Примесный состав в вес %						
	Al	Fe	Ti	Na	Li	K	Ca
Синтетический кварц	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$
Природный кварц	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$

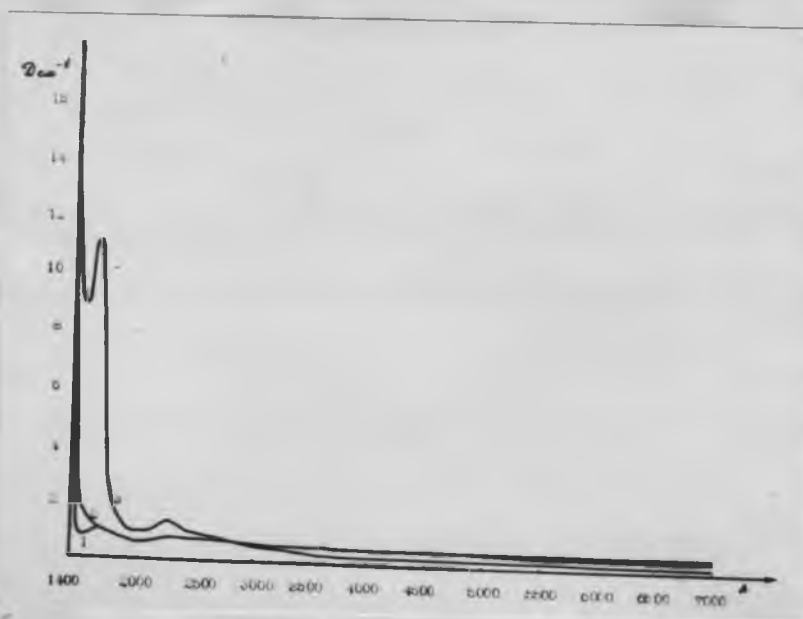


Рис. 23. Спектр оптического поглощения синтетического кварца. Реакторное облучение дозой  $10^{14}$  н/см<sup>2</sup> /2/,  $10^{16}$  н/см<sup>2</sup> /3/ и исходный образец /1/.

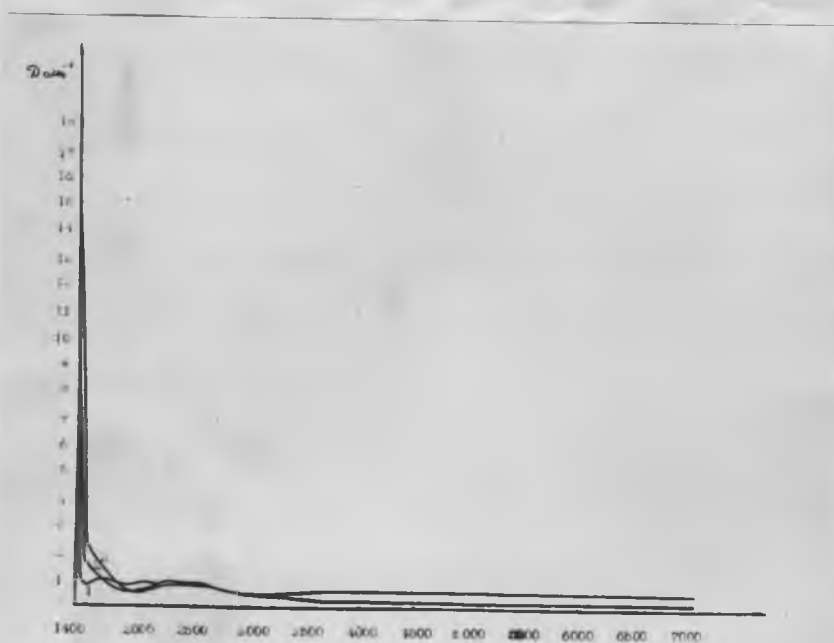


Рис. 24. Спектры оптического поглощения синтетического кварца после электронного облучения: 1 - доза  $1 \cdot 10^{15}$  е/см<sup>2</sup>, энергия 3 мев; 2 - доза  $1 \cdot 10^{15}$  е/см<sup>2</sup>, энергия 3 мев.

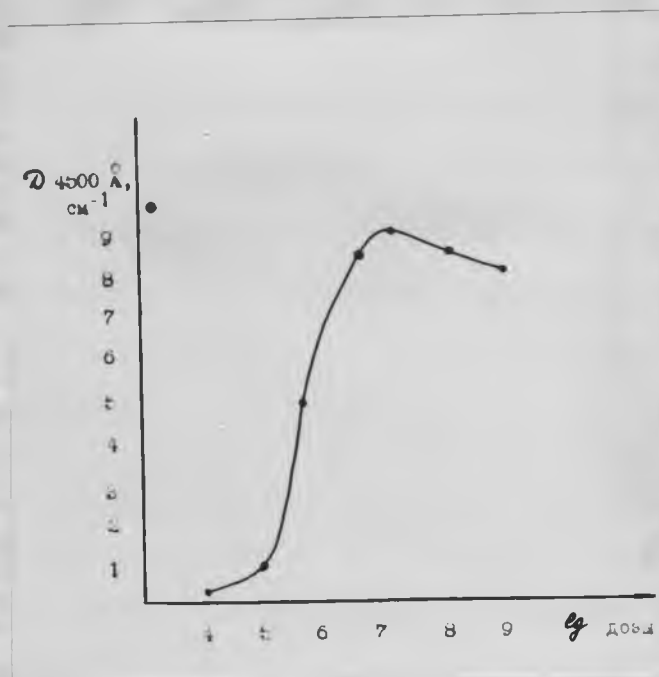


Рис.25. Зависимость поглощения в области 4500 Å от дозы  $\gamma$ -облучения для природного кварца.

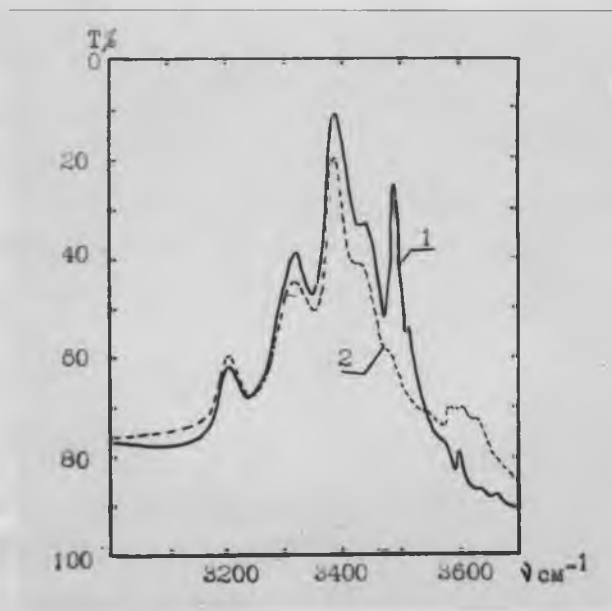


Рис.26. ИК-спектр оптического поглощения природного кварца до /1/ и после /2/  $\gamma$ -облучения.

кратко остановимся на результатах наших измерений. Воздействие ионизирующей радиации сводится, в основном, к следующему: а/ образованию полос поглощения в области 4500 и 6200 Å, связанных, как известно, с *Al*-центрами дымчатой окраски [3,6,33].

б/ увеличению поглощения в ультрафиолетовой области, начиная с  $\lambda < 2900 \text{ Å}$ .

По имеющимся представлениям [22,37,38,44] полосы поглощения в области коротковолнового ультрафиолета/ от края поглощения  $\lambda = 1500 \text{ Å}$  до  $\lambda < 2500 \text{ Å}$ / связаны с различными электронно-дырочными центрами, локализованными на дефектах непримесного характера, типа вакансий и дивакансий кислорода и кремния, а также междуузельного кислорода. Ранее подробные исследования влияния реакторного воздействия электронного облучения малыми энергиями  $/E < 2 \text{ мэВ} /$  проводились Митчелом, Пеиджем, Нельсоном и Виксом, а также Арнольдом [22,37,44], которые показали, что электронное облучение генерирует полосу поглощения в области 2250 Å, тогда как  $\gamma$ -облучение вызывает повышенное оптическое поглощение в области 2000 Å. По предположению [22] полоса 2200 Å связана с электронами, захваченными на вакансиях кислорода, хотя по данным [38] эта полоса связана с электронами на несвязывающей гибридизированной орбите кремния, расположенного вблизи тетраэдра с вакансией кислорода /полоса же 2000 Å по Виксу [34] связана с электронами, захваченными дивакансиями O-O/. Арнольдом [44] было также показано, что пороговая энергия смещения кислорода суще-

ственно зависит <sup>от</sup> совершенства кварца.

ЭПР - измерения, проведенные на облученных образцах показали, что в кварце наблюдается четыре типа парамагнитных центров непримесного характера, причем два из них, имеющие электронную природу, были ранее описаны Виксом [35-36] а два других типа дырочных наблюдались в природных морионах [7]. Если придерживаться обозначений, введенных Виксом для такого рода центров [35-36], то можно записать следующие основные спектроскопические константы, а именно, главные значения  $g$ -тензоров этих центров:

$$E_1 - \text{центр:} \quad \begin{aligned} g_1 &= 2,003 \pm 0,001 \\ g_2 &= 2,001 \pm 0,001 \\ g_3 &= 2,000 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Данный центр классифицируется [35] как электрон захваченный кислородной вакансией или [34] как электрон на несвязывающей орбите кремния вблизи тетраэдра с вакансией кислорода. Не смотря на некоторое различие в описании модели центра, несомненно наличие в составе дефекта вакансии кислорода. Виксом и Силсби описана сверхтонкая структура /СТС/ для этого центра, обусловленная воздействием с ближайшими / $A_{sp} = 400\text{э.}$ / и последующими / $A_2 = 9,8\text{э.}$ ,  $A_3 = 0,4\text{э.}$ / ядрами ионов кремния /изотоп  $Si^{29}$   $\mathcal{I} = 1/2$ , содержание 4,7 %/. С этим центром коррелирует оптическое поглощение в области 2200 Å. Можно полагать [14], что для данного центра возможно двухэлектронное парамагнитное состояние  $E_1''$  - центра.

$$E_2 \text{ -центр: } \begin{aligned} g_{\parallel} &= 1,999 \pm 0,001 \\ g_{\perp} &= 2,003 \pm 0,001 \end{aligned}$$

По предположению Вика данный центр связан с электроном, захваченным на несвязывающей гибридизированной орбите кремния, расположенного вблизи дивакансии  $Si - O$ , при чем на месте вакансии кремния располагается протон и в междуузельном положении находится щелочно-земельный ион-компенсатор. Наблюдались СТС от  $H^1 / \mathcal{J} = 1/2$ , содержания 100% / равная  $A_{11} = 1,35$  э.,  $A = 0,2$  э. и от  $Si^{29}$  равная  $A_{ср} = 400$  э.. Согласно Викасу [36] с этим центром коррелирует оптическое поглощение в области 2300 Å.

$$E_3 \text{ -центр: } \begin{aligned} g_1 &= 2,004 \pm 0,001 \\ g_2 &= 2,007 \pm 0,001 \\ g_3 &= 2,052 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Данный центр, по нашему предположению [7], связан с дефектом типа  $O^-$ , локализованным в тетраэдре с дивакансией  $Si - O$  т.е., в сущности, представляет собой смещенный или междуузельный кислород. Полуширина линий ЭПР /по точкам перегиба / до всех центров невелика и не превышает 2-3 эрстед. Согласно данным Митчела и Пейджа [22] с таким кислородом коррелирует оптическое поглощение в области 1650 Å.

$$E_4 \text{ -центр: } \begin{aligned} g_1 &= 2,005 \pm 0,001 \\ g_2 &= 2,011 \pm 0,001 \\ g_3 &= 2,033 \pm 0,005 \end{aligned}$$

Данный дырочный центр связан с дефектом типа  $O^-$ , но локализованы в тетраэдре волизи дефектного тетраэдра, а именно с вакансией  $Si$ . В сущности центр представляет собой

несвязывающий кислород. С этим парамагнитным центром коррелирует оптическое поглощение в области 2000 Å.

Кроме описанных выше парамагнитных центров непримесного характера в синтетическом и природном кварце, наблюдаются ЭПР - линии связанные с неоднократно описанными [3,6,33]  $Al$  -центрами дымчатой окраски, а в природном кварце, также ранее описанные  $Fe$  -центры /оптическое поглощение в области 2800 Å / и  $Ti$  -центры [4,18,47] . Следует отметить, что наличие такого большого числа парамагнитных центров в области  $g=2$  создает большие трудности в их изучении, но ситуация облегчена тем, что  $Ti$  и  $Fe$  центры /в отличие от алюминиевых/ наблюдаются при комнатной температуре. Причем процесс радиационности обесцвечивания, начинается именно с этих электронных центров и поэтому описанные выше  $E$ -центры можно также наблюдать при комнатной температуре, поскольку интенсивность соответствующих линий растет с дозой облучения для этих центров. В то же время  $Al$  -центры, имеющие линии ЭПР большой интенсивности, особенно в природном кварце, наблюдаются лишь при температуре жидкого азота, так что изменение интенсивностей линий ЭПР различных центров можно проследить путем измерений при различных температурах.

Для синтетического кварца и для большинства природных образцов  $\gamma$ -облучения не дает  $E$ -центров наблюдаемых методом ЭПР /как известно, исключение составляют природные морионы, а так же кварцы подвергшиеся  $\gamma$ -облучению дозой  $> 5 \cdot 10^9$  р./ . Облучение электронами синтетичес-

кого кварца выбранного типа также не приводит к образованию какого-нибудь заметного числа центров E-типа. Между тем, как облучение электронами природного кварца дает все выше перечисленные типы. E-центров.

Следует отметить, что относительные интенсивности линий ЭПР различных E-центров меняются в зависимости от дозы и энергии электронного облучения. Так, центры типа E наиболее интенсивны при больших дозах, дефекты типа E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub><sup>4</sup> имеют большую концентрацию в кристаллах подвергшихся облучению электронами с меньшей энергией, чем в образцах облученных электронами с большей энергией /при одних и тех же дозах, естественно /. Центры типа E<sub>3</sub> имеют незначительную концентрацию /по сравнению с другими E-центром / при всех энергиях и дозах облучения. Также, как и для других электронных центров, для E<sub>1</sub> и E<sub>2</sub> центров имеет место процесс радиационного обесцвечивания при больших дозах электронного облучения.

Коротко остановимся на особенностях ИК-спектров поглощения кварца в области 3000 - 3700 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в этой области характеризуют присутствие в кварце OH-дефектов различного типа. Украинский кварц, который интенсивно окрашивается в дымчатую окраску, имеет относительно небольшую концентрацию OH-дефектов, при чем в спектре присутствуют так называемые OH (Al) и OH(Al-Li) полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями OH-групп, расположенных в тетраэдрах, в которых ион кремния замещен ионом алюминия с близкорасположенным щелочным ионом

$[OH(Al-Li)]$  или без него  $[OH(Al)]$ , подробнее об OH-дефектах в кварце в [5, 41]. В синтетическом же кварце концентрация OH-дефектов очень небольшая /на 1-2 порядка меньше, чем в природном/. Влияние облучения на OH-спектры природного кварца, в основном, сводится к перераспределению интенсивностей  $OH(Al)$  и  $OH(Al-Li)$  полос. При достаточно длительном воздействии облучения интенсивность  $OH(Al-Li)$  полос уменьшается, а интенсивность  $OH(Al)$  полос возрастает /рис. 26/. Такое перераспределение свидетельствует о радиационно стимулированной диффузии щелочных ионов, которые играют роль зарядовых компенсаторов алюминия центров. При потере электрона комплексом  $[AlO_4]^{5-}$  при облучении, зарядовый компенсатор становится, как бы, лишним и щелочной ион диффундирует к электрозахватывающим центрам. Подробнее об этом процессе в нашей работе [42].

Следует напомнить, что различного рода непримесные /тепловые/ дефекты типа кислородных вакансий и междузельных ионов всегда присутствуют в некотором количестве /это определяется историей образца, т.е. условиями его роста, главным образом / в кристалле. Это очевидно, как из самых общих термодинамических соображений так, например, из того факта, что электроны возникающие при образовании дырочных  $Al$ -центров захватываются ловушками определенного типа /см. например данные по термолюминесценции [45]/. Однако такого рода центры, как показывает опыт, приурочены, как правило, к неупорядоченным местам кристаллической

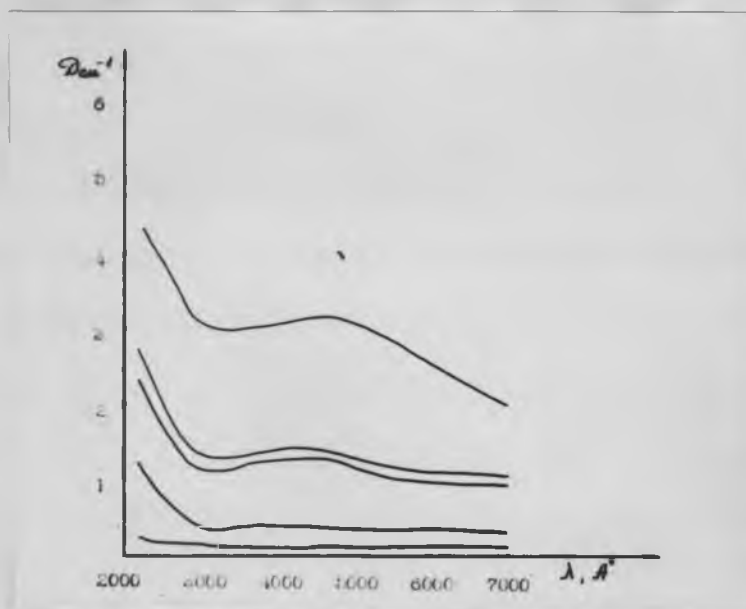


Рис. 27. Особенности спектров оптического поглощения синтетических кварцев с различным примесным составом и различной однородностью.

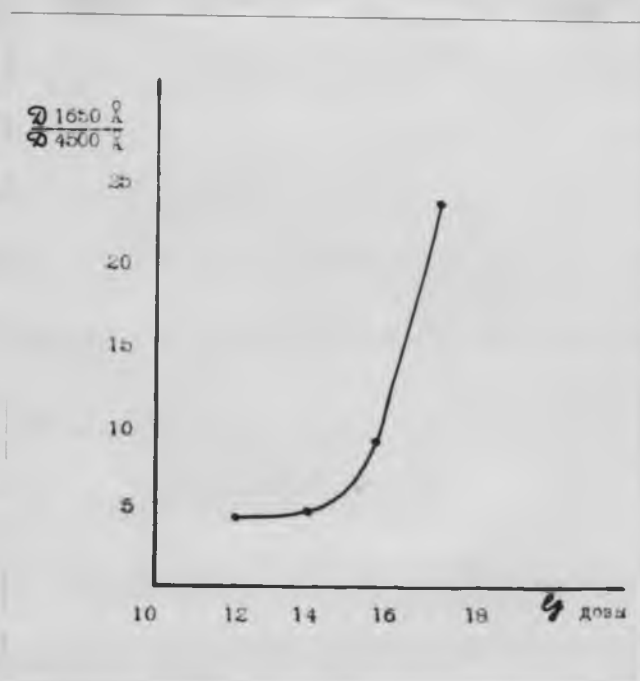


Рис. 28. Относительное изменение поглощения в области 1650 Å и 4500 Å от дозы реакторного облучения.

же дозы реакторного облучения. Если величина оптического поглощения в области 4500 Å определяется количеством структурной примеси  $Al$ , то поглощение в УФ при дозе  $/10^{14}$  н/см<sup>2</sup>/, которое определяется количеством E-центров различного типа существенно зависит от степени совершенства кристалла.

Особенности поведения центров при больших дозах  $\gamma$ -облучения /как "чистого", так и в случае реакторного облучения /проявляются в эффекте радиационного обесцвечивания, когда происходит перераспределение захваченных зарядов между центрами различного типа. Процесс радиационного обесцвечивания дырочных /электронных/ центров окраски может <sup>быть</sup> обусловлен либо перераспределением дырок /электронов/ между центрами с различными характеристиками /сечениями захвата и ионизации/, либо распадом этих центров с преобразованием их в дефекты другого типа. Второй процесс может быть проиллюстрирован поведением короткоживущих/ нестабильных/  $Ge$ -центров, которые преобразуются в стабильные, т.е. /скомпенсированные щелочными ионами/  $Ge$ -центры. Соответственно происходит изменение интенсивностей линий ЭПР короткоживущих и щелочных  $Ge$ -центров [18]. Формально, уравнение, описывающее процесс образования центров окраски данного типа /например дырочных  $Al$ -центров/ при наличии центров другого типа /но того же по знаку захватываемого заряда/ может быть записано [20]:

$$N_2 = \frac{\sigma_3 N_3^0}{\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2} [ e^{-(\sigma_1 + \sigma_2)t} - e^{-\sigma_3 t} ]$$

где  $N_2$  - число дырочных  $Al$  -центров в момент  $t/t$  - время облучения, т.е. величина пропорциональная дозе ( $N_3^0$  - к-во структурной примеси  $Al$  /т.е. изоморфно замещившей  $Si$ , предполагается, что ион-компенсатор для всех центров один и тот же /  $\sigma_3$  - скорость ионизации/ т.е. захвата  $Al$  -дефектом,  $\sigma_2$  - скорость образования /захвата дырки/ центром другого типа,  $\sigma_1$  - скорость захвата /т.е. рекомбинации/ электронов дырочными  $Al$  -центрами. Данное уравнение дает кривую вида, приведенного на рис.25 и при соответствующем выборе констант  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  довольно хорошо описывают экспериментальную кривую.

Следует отметить, что процесс полного радиационного обесцвечивания для  $Al$  -центров не наблюдается, т.к. для этого повидимому требуются очень большие дозы радиации /  $> 10^{10}$  р./ . Однако для  $Ge$  и  $Ti$  центров в природных кристаллах этот эффект наблюдается и при дозах  $\geq 5 \cdot 10^8$  р. как правило, эти центры не наблюдаются. Можно полагать, что для  $Al$  -центров, конкурирующими дефектами являются дырочные  $E_3$  и  $E_4$  центры, тогда как для  $Ge$  и  $Ti$  -центров электронные  $E_1$  и  $E_2$  - дефекты. Этот процесс проявляется как в перераспределении интенсивностей соответствующих ионов в термолюминесценции /со сдвигом большей светосуммы для высокотемпературных максимумов/, так и в сдвиге оптического поглощения в коротковолновую область спектра. Динамика этого процесса показана на рис.28 из которого видно как меняется отношение  $\sigma \approx 1650 \text{ \AA} / \sigma \approx 4500 \text{ \AA}$  в зави-

симости от дозы  $\gamma$ -облучения /синтетический кварц/. Из приведенной зависимости хорошо виден процесс перераспределения дырок в зависимости от дозы облучения.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в кварце при облучении происходят сложные процессы образования электронно-дырочных центров и включающие в себя как электронную, так и ионную миграцию /щелочные ионы/. Начиная с определенных доз для каждого вида облучения радиационное воздействие приводит к образованию значительного числа ионов кислорода, смещенных из их нормальных положений в междузлия и соответствующего количества вакансий кислорода.

#### § 7. О третьем типе цитриновой окраски природного кварца<sup>х/</sup>.

Ранее уже рассматривались [ 7,14,48 ] две разновидности цитриновой окраски кварца с различной природой красящих центров. Первый тип цитринов это, так называемые, железистые цитрины [ 48 ], желто-бурая окраска которых обусловлена присутствием интерстиционных /междузельных / ионов трех и двухвалентного железа. Для таких цитринов, как в случае природных [ 49 ], так и в случае синтетических образцов [ 50 ], описан спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических междузельных положениях. В кристаллах бурого синтетического кварца обнаружена мелкодисперсная кол-

---

<sup>х/</sup> Работа проведена совместно с Р.Л.дуниным-Барковским, Лисициной Е.Е., В.Е.Хаджи.

лоидная фаза силикатов железа [48]. Оптический спектр поглощения железистых цитринов характеризуется интенсивной полосой переноса железа при длинах волн  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ . Длинноволновый край этой полосы и накладывающиеся на него полосы поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  небольшой интенсивности простираются в фиолетовую, голубую и, частично, в желтую области спектра. Поэтому окраска железистых цитринов изменяется от светло-желтой до бурой /рис.29/, в зависимости от относительной интенсивности полос поглощения, связанных с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и железом в коллоидной фазе.

В отличие от вышеописанных цитринов, окраска которых имеет хромофорный характер, встречаются кварцы с радиационной цитриновой окраской [7]. Эта окраска /второй тип цитринов/ является разновидностью дымчатой и связана с дырочными центрами, возникающими при радиационном воздействии, на кислородах тетраэдров, в которых ионы кремния замещены ионами алюминия [2-3]. В отличие от обычного дымчатого кварца [2-3], где зарядовыми компенсаторами являются ионы  $\text{Na}^{++}$  и  $\text{Li}^{++}$ , которые, после образования дырочного центра  $[\text{AlO}_4]^{4-}$ , смещаются к электронным ловушкам [42]; в радиационном цитрине роль зарядового компенсатора выполняют одновременно литий и протон. При облучении ион лития, связанный с протоном, не отходит от  $\text{Al}$ -центра [7]; локализация щелочного иона, вблизи центра, приводит к сдвигу полосы поглощения, от  $4500 \text{ \AA}$  в дымчатом кварце к  $4000 \text{ \AA}$  в радиационном цитрине.

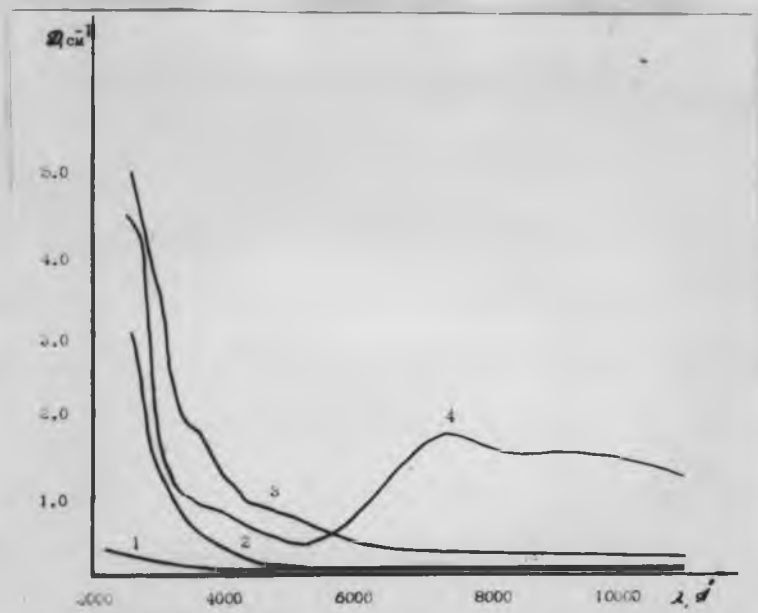
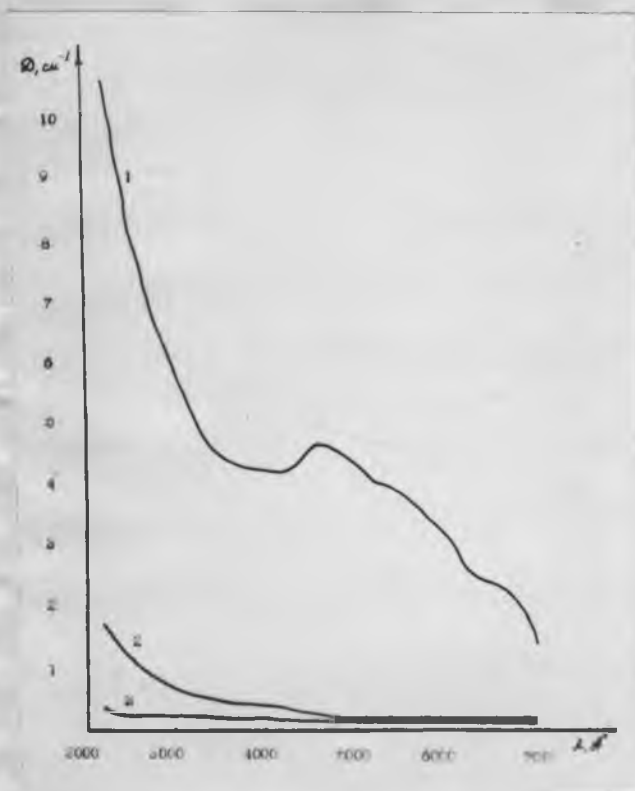


Рис.29. Спектры оптического поглощения неокрашенного /1/, светложелтого /2/, бурого /3/ и зеленого /4/ кварца с примесью железа.



18  
Рис.30. Спектры оптического поглощения исходного мориона /1/ и того же образца /1/ после отжига в течение 1 часа при температурах : 300°С /2/, 400°С /3/.

Поскольку длинноволновый край этой полосы также простирается в фиолетовую и голубую области спектра /вторая полоса поглощения, характерная для этих центров, в области 6200 Å частично "срезает" красную компоненту спектра/, результирующая окраска кристаллов — желтая, а при наличии примеси дымчатых центров, желто-дымчатая [ 7 ] . Окраска радиационных цитринов <sup>чувствительна</sup> к тепловым воздействиям и полностью обесцвечивается при  $T \sim 200^{\circ}\text{C}$ . Поэтому для природных кристаллов она наблюдается редко, хотя достаточно часто образуется при радиационном воздействии на бесцветный природный кварц<sup>x/</sup>.

Настоящее сообщение посвящено исследованию особенностей цитриновой окраски, возникающей при термической обработке морионов. В литературе описаны случаи получения цитринов из раухтопаза при отжиге, однако природа центров окраски оставалась невыясненной.

На рис. 30-33 представлены спектры оптического поглощения цитринов, полученных отжигом морионов при  $T \sim 300-320^{\circ}\text{C}$ . Кривая поглощения исходных морионов, типичная для кварца с темнодымчатой окраской [ 3, 33 ] приведена на рис. 30. На рисунках 30-33 приведены также кривые поглощения после отжига образцов цитринов при различных температурах. Установлено, что все такие цитрины, в зависимости от характера

---

<sup>x/</sup> Еще одной причиной редкой встречаемости радиационных цитринов в природе является пологий характер кривой насыщения: окраска проявляется достаточно заметно лишь при дозах  $\geq 10^7$  р., что на порядок превосходит дозы насыщения для дымчатой окраски.

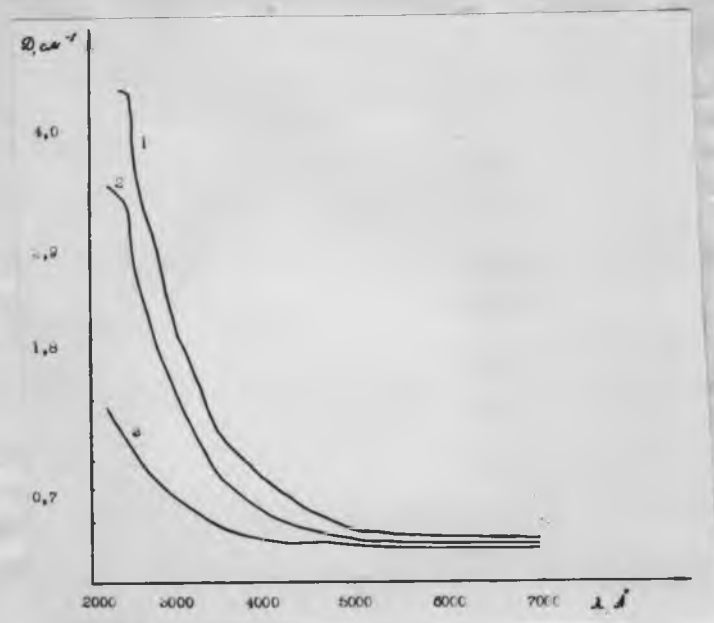


Рис. 31. Спектры оптического поглощения образца /#3/ с цитриновой окраской /1/ и того же образца после отжига в течение 1 часа при температурах:  $450^{\circ}\text{C}$  /2/,  $500^{\circ}\text{C}$  /3/.

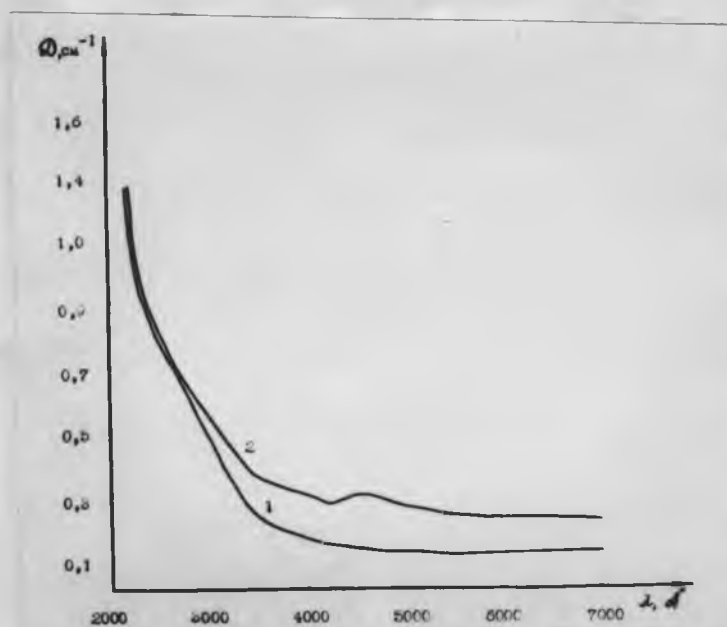
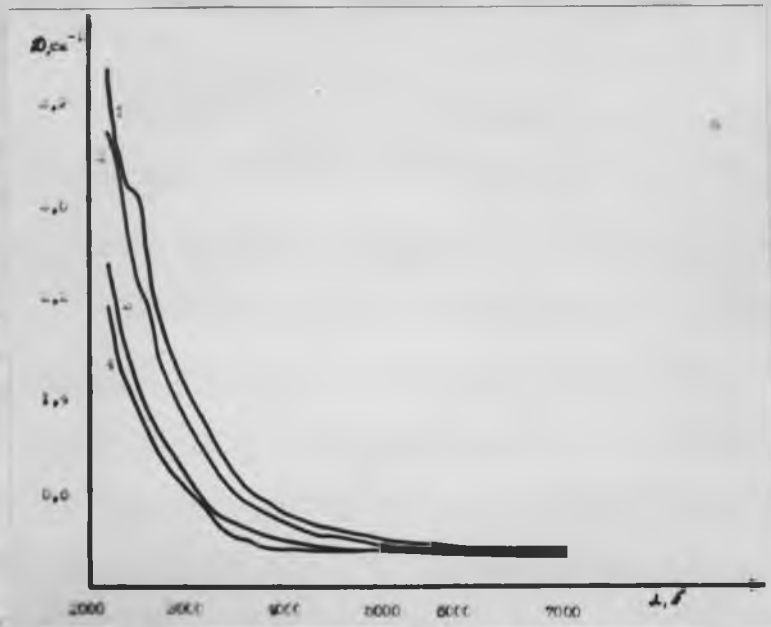
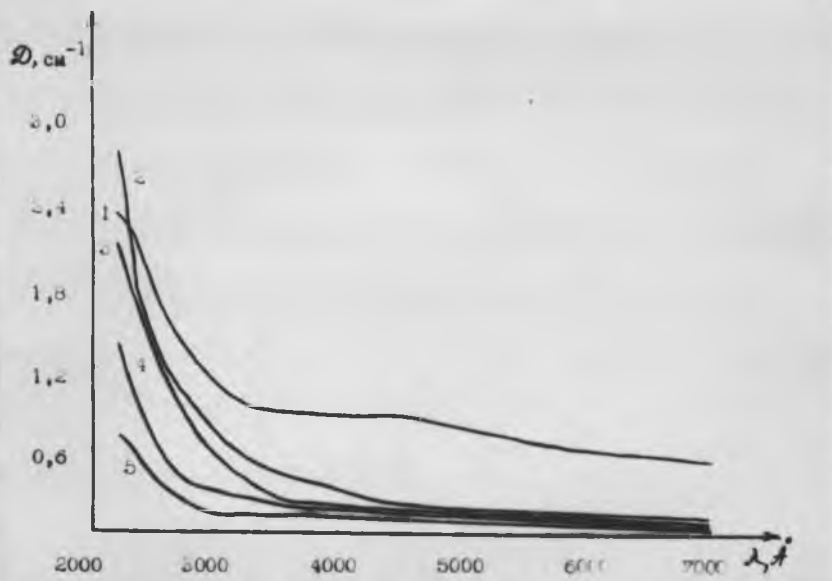


Рис. 32. Спектры оптического поглощения образца /#2/ с цитриновой окраской /1/ и того же образца после отжига в течение 1 часа при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  /2/. Отжиг при  $400^{\circ}\text{C}$  практически не изменил оптического поглощения.



17  
Рис. 33. Спектры оптического поглощения образца /F4/ с цитриновой окраской /1/ и того же образца после отжига в течение 1 часа при температурах: 400°C /2/, 450°C /3/, 500°C /4/.



19  
Рис. 34. Спектры оптического поглощения образца природного кварца, подвергнувшегося воздействию реакторного облучения /1/ и того же образца после отжига в течение 1 часа при температурах: 300°C /2/, 400°C /3/, 500°C /4/, 600°C /5/.

исходной окраски, обесцвечиваются в интервале температур 400-500°C. Следует обратить внимание на то, что цитрины, полученные отжигом морионов, имеют различные оттенки желтой окраски. В одних случаях (рис.31) это обусловлено применением устойчивой аметистовой окраски /температура обесцвечивания для природных аметистов  $\geq 400^\circ\text{C}$  [8] . в других - наличием полос поглощения, присущих железистым цитринам (рис.32) . Кроме того, при некоторых режимах отжига дымчатая окраска снимается не полностью и может частично накладываться на желтую, изменяя оттенок цитриновой окраски (рис.33) .

Ранее [33] , при описании морионов, мы обращали внимание на то, что они имеют больший, по сравнению с обычным темнодымчатым кварцем, коэффициент поглощения в области длин волн 2000-3000 Å. По современным представлениям [14, 22, 35, 36, 37] полосы поглощения в ультрафиолетовой области /УФ/ связаны с различными электроннодырочными центрами, локализованными на дефектах непримесного характера, типа вакансий и дивакансий кислорода и кремния, а также междуузельного кислорода. Так, поглощение в области 2200 Å связано с электронами, захваченными вакансиями кислорода [36] , поглощение в области 2000 Å с электронами, захваченными дивакансиями O-O / [35] , а поглощение в области 2300 Å с электронами, захваченными дивакансией Si-O [37] . Дырочные центры типа O<sup>-</sup> вблизи "дефектных" тетраэдров дают поглощения в области 2500 Å, а междуузельный кислород (O<sup>-</sup>) - в

области 1650 Å [22]. Как было установлено при изучении морионов [23], в них наблюдаются спектры ЭПР дефектов описанного типа. Большая часть непримесных дефектов в таких кристаллах приурочена к участкам с неупорядоченной структурой. Сильные вариации потенциала внутрикристаллического поля в таких областях приводит к тому, что локализованные там центры не дают вклада в наблюдаемый спектр ЭПР, хотя и проявляются в оптических спектрах. Непримесный характер оптического поглощения в УФ следует также из того, что соответствующие полосы могут генерироваться радиационным /реакторным/ воздействием на чистый кварц.

Таким образом, в исследуемых исходных кристаллах морионов наряду со значительной концентрацией дефектов непримесного типа имеется большое число центров дымчатой окраски. Как известно, отжиг при температуре 300°C приводит к полному обесцвечиванию дымчатых центров. Однако, поглощение в ультрафиолетовой и голубой части спектра при этом частично сохраняется. Это обуславливает результирующую цитриновую окраску /III тип/, таких не полностью отожженных, образцов. Радиационный характер подобной цитриновой окраски несомненен и подтверждается поведением окраски при отжиге (рис.30-33).

То, что в кварце существуют дефекты непримесного характера, которые отжигаются при высоких / $T > 400^\circ\text{C}$ / температурах, нами было проверено на образцах природного кварца с дымчатой окраской. На рис.34 показано изменение оптического спектра поглощения при нагреве образца, подвергнувшегося воз-

действию реакторного излучения /доза  $5,7 \cdot 10^{15}$  н/см<sup>2</sup> по нейтронам и  $2 \cdot 10^8$  р. по  $\gamma$ -излучению/. Видно, что отжиг при температурах 300–400°С полностью "уничтожает" центры дымчатой окраски /полосы поглощения в области 4500 и 6200 Å/, оставляя практически без изменения интенсивность поглощения в УФ. Лишь высокотемпературный отжиг приводит к выцветанию этих полос.

Были также исследованы кристаллы синтетического кварца с радиационной светложелтой окраской /обр. № 5/, близкой по характеру к окраске рассмотренных цитринов /рис. 35/. Эта окраска возникает при облучении кристаллов, содержащих значительное количество неструктурной примеси [14] и, следовательно, характеризующихся наличием деструктурированных областей с высокой концентрацией дефектов непримесного характера, типа разорванных связей и т.п.. Возникающие при облучении электронно-дырочные центры обуславливают повышенное поглощение в УФ /рис. 35/, что приводит, так же как и во всех случаях кварцев-цитринов, к появлению желтой окраски.

Цитрины третьего типа, которые были обесцвечены высокотемпературным отжигом, при  $\gamma$ -облучении /доза  $1 \cdot 10^8$  р./ окрашиваются в темнодымчатый цвет. Кинетика обесцвечивания таких "вторичных" морионов показана на рис. 36 /обр. № 2/. Как и следовало ожидать, до таких /сравнительно небольших/ доз идет образование в основном центров дымчатой окраски. Для образования значительного числа центров непримесного характера требуются либо большие дозы  $\gamma$ -облучения

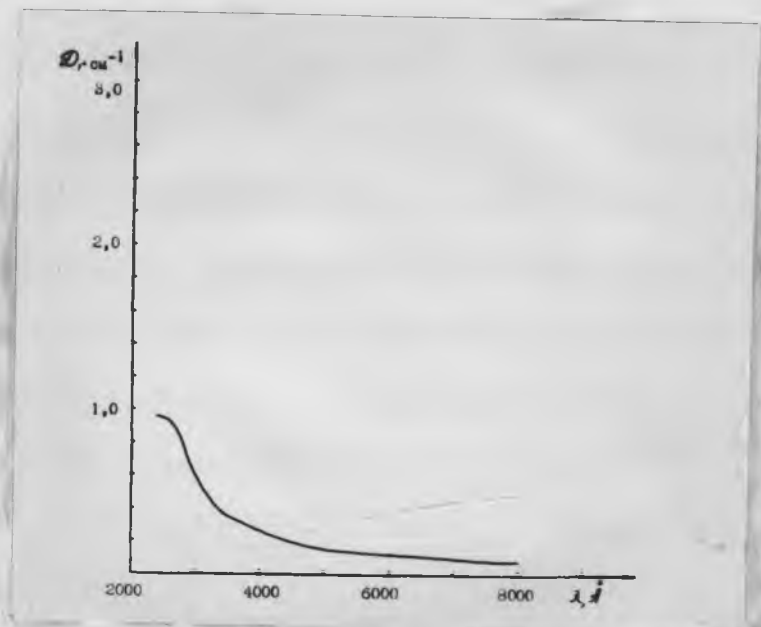
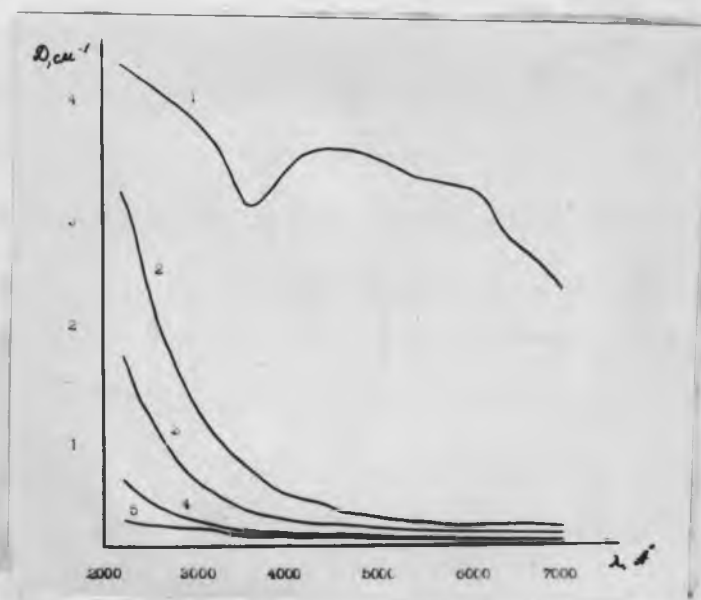


Рис. 35. Спектр оптического поглощения синтетического кварца образца /№5/ с большим количеством неструктурной примеси после  $\gamma$ -облучения /доза  $1 \cdot 10^7$  р./.



20

Рис. 36. Спектры оптического поглощения образца №2/1/, отожженного при  $T=500^{\circ}\text{C}$ , после дополнительного  $\gamma$ -облучения /доза  $1 \cdot 10^8$  р./ и отжига в течение 1 часа при температурах:  $270^{\circ}\text{C}$  /2/,  $310^{\circ}\text{C}$  /3/,  $400^{\circ}\text{C}$  /4/,  $500^{\circ}\text{C}$  /5/.

/  $\geq 5 \cdot 10^8$  р./, либо реакторное /см. рис. 34/ воздействие.

Выше уже отмечалось, что рассматриваемые цитрины отличаются различными оттенками желтой окраски, что, очевидно, связано с наложением окрасок других /в основном примесных/ типов. Эти различия хорошо проявляются в особенностях инфракрасных /ИК/ спектров в области  $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ , где, как известно [5,14], лежат полосы поглощения ОН-дефектов. Имеются в виду ОН-группы в тетраэдрах, в которых ионы кремния замещены ионами алюминия, как с расположенными вблизи ионами компенсаторами /полосы  $3396, 3440, 3478 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Li}^{++}$ , / так и без них /полосы  $3311, 3371, 3435 \text{ см}^{-1}$ /.

Обычно морионы, как и все кварцы с интенсивной дымчатой окраской, характеризуются небольшой интенсивностью ОН-полос поглощения<sup>x/</sup>. Типичный для морионов ИК-спектр с небольшой концентрацией водородных дефектов показан на рис. 37 /обр. № 1/. Другой тип ИК-спектров с интенсивными ОН-полосами, более характерный для радиационных цитринов [7] имели образцы № 2 и № 3 /рис. 38/. Обр. № 4 занимает промежуточное /по концентрации ОН-центров/ положение между этими двумя группами /рис. 39/. Как видно из рис. 30-33, указанные две группы цитринов несколько различаются по кинетике отжига. Так, если для обр. № 1 поглощение в УФ отжигается при  $T > 500^\circ \text{C}$ , то для обр. № 2, № 3 оно, практически

---

<sup>x/</sup> Эта особенность ИК-спектров морионов свидетельствует о щелочном характере среды, в которой они формировались.

полностью, снимается отжигом при  $T \approx 400^{\circ} \text{C}$ . В этом отношении обр. №4 также занимает промежуточное /между обр. №1 и №2 /3/ / положение. Следует отметить наличие широкой диффузной полосы в области  $3000-3600 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектра /рис. 40/ для синтетического цитрина /обр. №5 /, характерной для кристаллов кварца с большой концентрацией неструктурной примеси. Поведение ОН-полос при отжиге и радиационном воздействии неоднократно нами описывалось [8,14] и поэтому здесь не рассматривается.

В заключение остановимся кратко на устойчивости различных типов цитриновой окраски кварца. Естественно, что наиболее устойчивой к различного рода воздействиям является хромофорная окраска железистых цитринов. Следует напомнить, что в случае синтетических железистых цитринов отжиг при  $T \geq 550^{\circ} \text{C}$  приводит к переходу желто-бурой окраски в зеленую [48] /рис. 2/ /. Такие же зеленые кварцы образуются при отжиге некоторых разновидностей интенсивно окрашенных природных аметистов [51] . Наименее устойчивой окраской является радиационная цитриновая окраска /тип II /, которая отжигается при  $T \sim 300^{\circ} \text{C}$ . Цитриновая окраска типа III, которая по происхождению является также радиационной, обладает сравнительно высокой термической устойчивостью и обесцвечивается при  $T \approx 400-500^{\circ} \text{C}$ .

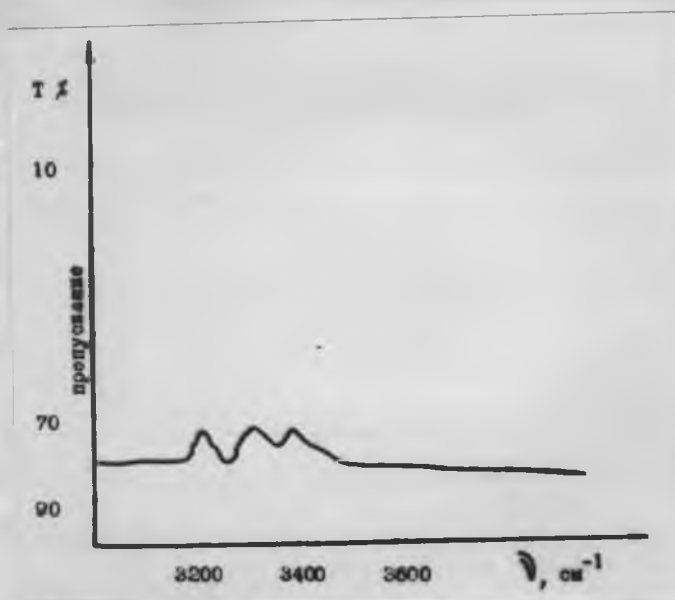


Рис.37. ИК-спектр образца № 1.

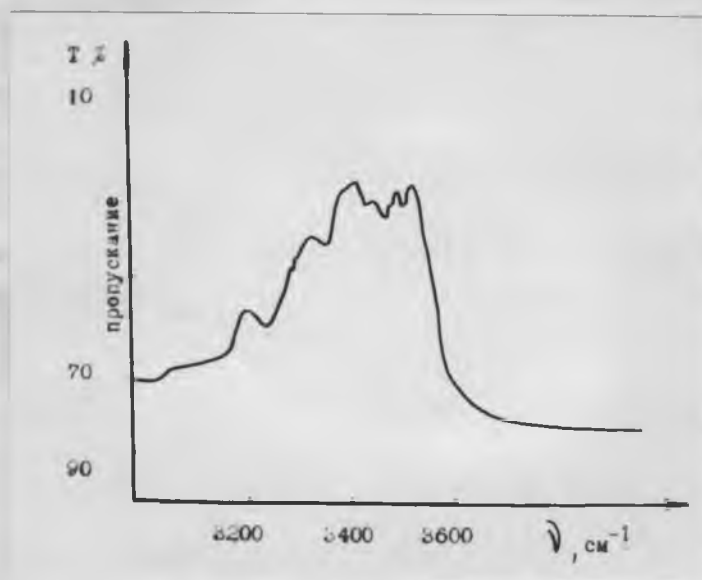


Рис.38. ИК-спектр образца № 2.

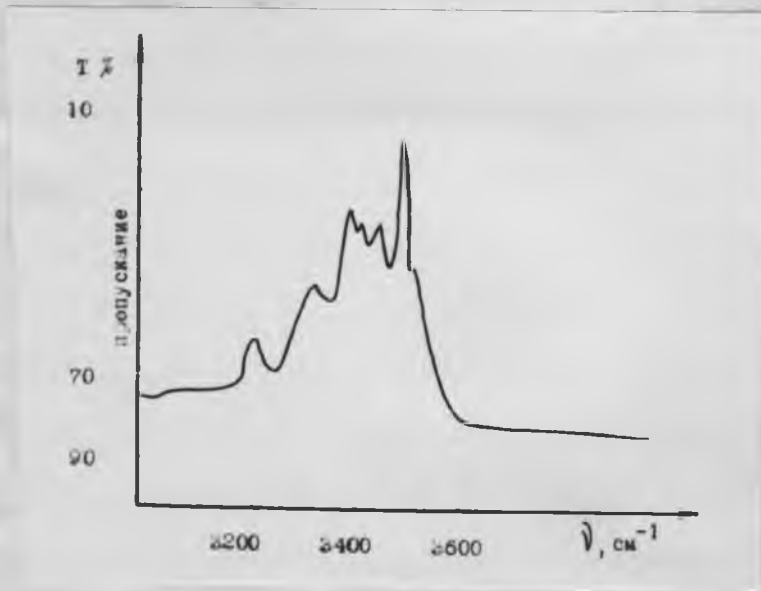


Рис.39. ИК-спектр образца № 4.

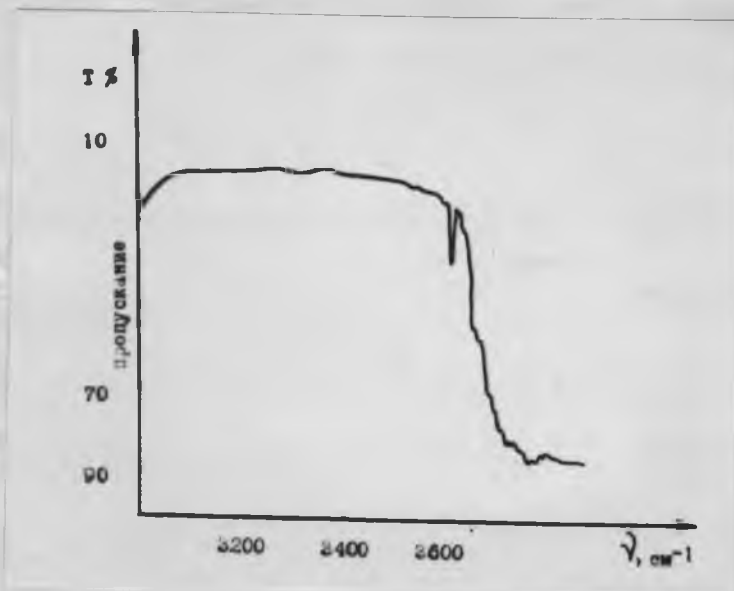


Рис.40. ИК-спектр образца № 5.

§ 8. Исследование природы дефектности  
синтетических кристаллов аметиста.<sup>x/</sup>

Несмотря на то, что природа центров аметистовой окраски окончательно не установлена, центры-предшественники /т.е. имеющиеся в необлученном кристалле/ хорошо изучены. Аметистовая окраска, которая носит радиационный характер, возникает лишь в случае изоморфного замещения ионов кремния /  $Si^{4+}$  / ионами железа /  $Fe^{2+}$  /. Необходимость ведения синтеза кварца в  $Fe$ -содержащих системах приводит к появлению ряда факторов, влияющих на однородность получаемых кристаллов. Морфологические изучения синтетических кристаллов аметиста показали, что появление трещин различного типа приурочено к местам выпадения на растущую поверхность силиката калия /данные В.Г.Лушникова/ и к бразильским двойникам характерным для аметистов. Кроме того, можно было предполагать, что в синтетических аметистах имеет место гетерометрия вследствие различия параметров решетки затравок и нарастающих пирамид. Возникновение трещин, приуроченных к твердым включениям в кристалл, является следствием возникающих деформаций. Появление же трещин вблизи двойников может быть объяснено различием коэффициентов захвата структурной примеси железа гранями большого и малого ромбоэдра, которые всегда имеют различные плотности аметистовой окраски. Это различие в

<sup>x/</sup>

Работа проведена совместно с В.Е.Хаджи, Е.М.Цыгановым и Л.А.Самойлович.

значительной мере <sup>обязано</sup> различию скоростей роста граней  $\gamma$  и  $R$ . Как было установлено ранее, в случае бразильских двойников, широко проявленных в синтетических аметистах, наблюдается различие коэффициента захвата примеси железа в участках /двойник/ принадлежащих пирамидам  $\langle R \rangle$  правого и левого компонента двойника. Причина этого явления пока не выяснена, однако оно также должно вносить свой вклад в напряженное состояние кристалла.

Перед лабораторией структурных исследований были поставлены задачи совместно с отделами цветных камней и гидротермального синтеза выяснить все возможные причины трещиноватости аметистов и найти пути их устранения или максимального уменьшения числа трещин. Для этого были проведены <sup>x/</sup> прецизионные измерения параметров решетки аметистов, полученных в различных условиях. Когда было установлено, что гетерометрия может иметь место, вследствие наблюдающихся различий в параметрах решетки затравочного и выросшего материалов, были измерены параметры решетки ряда образцов кварца с целью подбора затравок с параметрами решеток близким к параметрам синтетических аметистов. Результаты этой работы, которая была проделана совместно с отделом цветных камней, отражена в таблице У.

В ранних опытах по гидротермальному синтезу кварца,

---

<sup>x/</sup> Методика измерений приведена в § 3 настоящей главы.

проведенных В.П.Бутузовым было установлено, что при высоких температурах роста  $/T \approx 400^{\circ}C /$  скорости роста граней большого ромбоэдра значительно возрастают, и приближаются к скоростям роста малого ромбоэдра; в этих условиях трещиноватость в  $R$ -кристаллах проявляется значительно слабей несмотря на массовое развитие в них двойников. Поскольку, при высоких температурах, как было показано работами отдела гидротермального синтеза, также значительно уменьшается количество нежелательных фаз, типа калиевых силикатов, то было ясно, что синтез аметиста должен вестись при более высоких температурах, чем это делалось раньше. Опыты, проведенные в отделах цветных камней и гидротермального синтеза, подтвердили это предположение. Наряду с этими, ранее известными причинами трещиноватости синтетических аметистов, была найдена еще одна возможная причина дефектности кристаллов. Оптические спектры поглощения синтетических аметистов показывают, что в них наряду с полосами поглощения в области 3500 и 5000 Å, характерными для аметистовой окраски, имеется полоса поглощения в области 8000 Å, которая не наблюдается в природных аметистах /рис. 41-42/. Данная полоса поглощения связана с ионами  $Fe^{2+}$ . Поскольку трудно предполагать вхождение ионов  $Fe^{2+}$  вместо ионов  $Si^{4+}$  то наиболее вероятным местом вхождения ионов  $Fe^{2+}$  следует считать междуузельные положения. Именно в таких искаженных тетраэдрических междуузельных позициях /как было установлено методом ЭПР / находятся ионы  $Fe^{3+}$  в буром кварце.

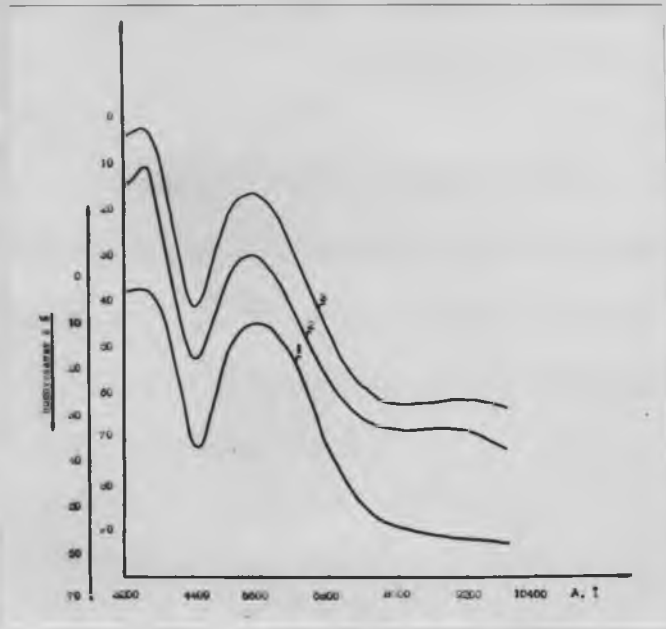


Рис.41. Спектры оптического поглощения природного аметиста /1/ и синтетического выращенного в системе с добавкой  $LiNO_3$  : 2 —  $\langle R \rangle$  и 3 —  $\langle \gamma \rangle$  .

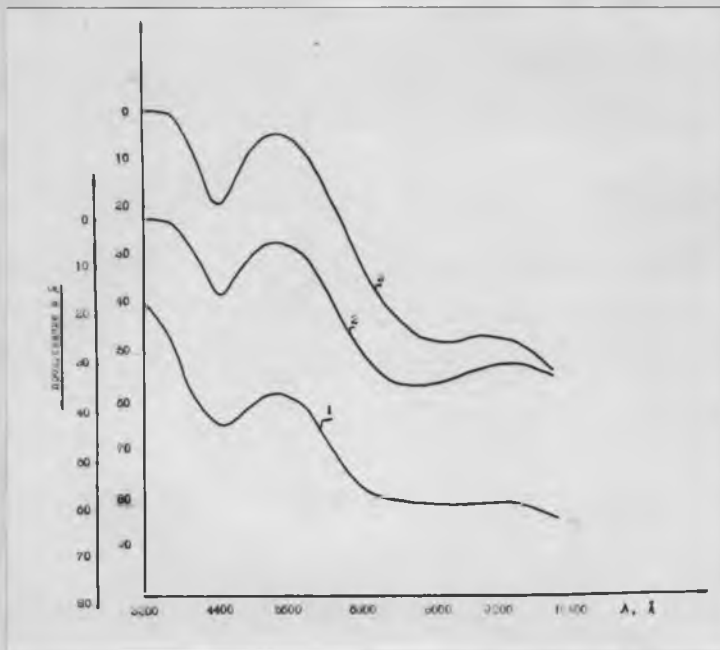


Рис.42. Спектры оптического поглощения синтетических аметистов выращенных в обычной системе /1/, в системе с добавкой  $H_2O_2$  /2/, в системе  $NH_4F$  /3/.

Очевидно, входение ионов  $Fe^{2+}$  в междуузлия /также как и ионов  $Fe^{3+}$  вместо ионов  $Si^{4+}$  / будет приводить к возрастанию параметров решетки и дополнительной трещиноватости. Анализ природных аметистов показывает, что концентрации структурно примеси железа в них невелики и составляют тысячные доли вес%. Поэтому входение железа в виде "бесполезной" /для окрашивания /формы ионов  $Fe^{2+}$  нежелательна, т.к. это ограничивает возможности получения густоокрашенных нетрещиноватых кристаллов. Уменьшение концентрации железа в форме ионов  $Fe^{2+}$  может достигаться введением в систему различных окислителей. Такими окислителями, как было показано работами отдела гидротермального синтеза и цветных камней, являются соли  $LiNO_3$  и перекись водорода. Соль лития более подходящий окислитель поскольку, как было ранее показано, введение лития связывает примесь алюминия в соединениях типа  $Li Al Si O_4$  (экрипитта) и тем самым препятствует входению структурной примеси алюминия. Это, в свою очередь, приводит к улучшению чистоты аметистовой окраски / на нее не накладывается дымчатая / и к повышению фото и температурной устойчивости окраски. Отдельные опыты с введениями в систему роста перекиси водорода были проделаны в отделе экспериментальной минералогии. Сравнение спектров поглощения /приведенных на рис. 41-42 / аметистов, полученных в различных условиях показывают, что введение окислителей, особенно в форме соли  $LiNO_3$  благоприятно сказывается на качестве окраски. Проведенные опыты по УВ и тепловой обработке аметистов, полученных в такой

Гетерометрия затравок и выросшего слоя синтетических аметистов.

№ об-разца	Краткая характеристика образцов	$a_0, \text{Å}$	$\Delta a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$\Delta c_0, \text{Å}$
1.	Аметист, выращенный в кислой среде	4.9136	-	5.4048	-
2.	Природный аметист	4.9126	-	5.4038	-
3.	Затравка из кварца С-870 < R >	4.9124		5.4036	
4.	Аметист, выросший на этой затравке	4.9127	-0.0003	5.4040	-0,0004
5.	Затравка из кварца В-870 < R >	4.9126		5.4038	
6.	Аметист, выросший на этой затравке	4.9129	-0,0003	5.4042	-0,0004
7.	Затравка из кварца С-4 / высокая температура роста, мало примеси А1 /	4.9126		5.4038	
8.	Аметист, выросший на этой затравке	4.9128	-0,0002	5.4037	+0,0001
9.	Затравка из кварца С-118 < R > / низкая температура роста, есть примесь А1 /	4.9126		5.4038	
10.	Аметист на этой затравке	4.9131	-0,0005	5.4041	-0,0003

системе, показали, что устойчивость окраски существенно возрастает по сравнению с аметистами, полученными в обычных условиях, хотя еще и не может сравниться с устойчивостью окраски хороших природных аметистов.

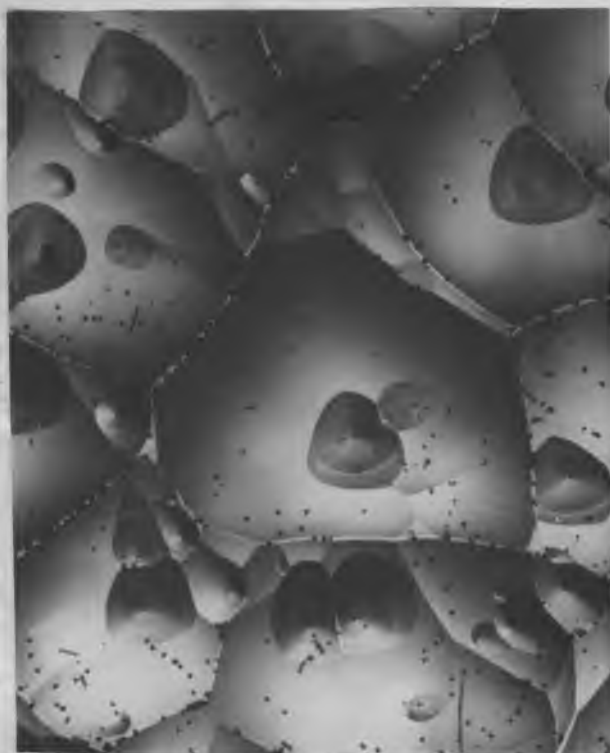
### § 9. Рентгенографическое изучение кварца.

#### Дислокации в синтетическом кварце<sup>х/</sup>.

Для изучения дислокаций в синтетических кристаллах кварца применялась рентгено-дифракционная топография. Использовалась камера Ланга с  $M\alpha - K\alpha_1$ -излучением. Наблюдения проводились на трех кристаллах /С-Т, С-П, С-Ш/, выросших по пинакоидальной затравке, объем каждого кристалла состоял из С-пирамиды, рост в которой происходил преимущественно параллельно (0001). Поверхность роста состоит из характерных "булыжников" или аксессуарий и она примерно параллельно (0001). Кристалл С-П содержал единичные дислокации, и на его поверхности присутствовали крупные редкие аксессуарии /рис. 43а/. Плотность дислокаций кристаллов С-Т и С-Ш примерно одинаково /  $\sim 10^4$  1/см<sup>2</sup> /, но они имеют разный рельеф пинакоидальной поверхности: поверхность кристалла С-Т покрыта мелкими аксессуариями с четкими вершинками, на фоне рельефа типа булыжной "мостовой" /рис. 43б/, а у кристалла С-Ш многие аксессуарии имеют характерный <sup>макроспиральный</sup> рельеф; четкие вершинки на макроспиральных отсутствуют /рис. 43в/. Для каждого кристалла все аксессуарии имеют один и тот же внешний вид.

х/

Работа проведена совместно с В.Е. Хаджи, Л.А. Гордиенко.

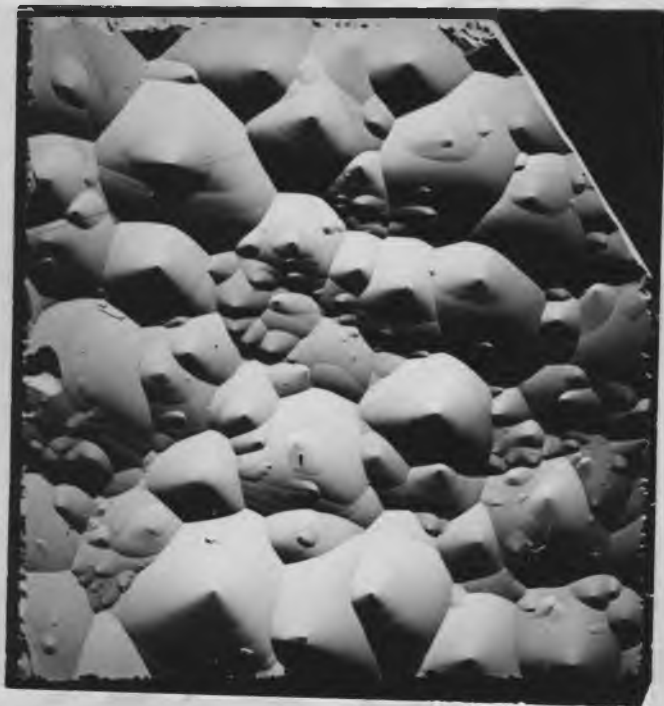


а



б

Рис. 43. а/пинакоидальная поверхность с-I кристалла  
б/пинакоидальная поверхность с-II кристалла



в

в/пинакоидальная поверхность с-III кристалла

Кристаллические пластинки /  $\sim 0,6$  мм. толщиной/ вырезались параллельно  $\{11\bar{2}0\}$  и  $(0001)$ . Кристаллографические ориентации и используемые рефлексы показаны на стереографической проекции /рис.44/.

На рис. 45 /а,б/ представлены топограммы пластинки X -среза С-Т кристалла, полученные с отражений  $\{10\bar{1}1\}$  и  $(0003)$ . Видно, что основная масса дислокаций находится в стенках ячеек, а в вершины акцессорий входят дислокации, формирующиеся в глубине кристалла. На рис.45б не наблюдается полного погасания дислокационного контраста, следовательно, эти дислокации имеют вектор Бюргерса  $\vec{b}$  с компонентой С- $[0001]$ . На топограммах видна также резко выраженная слоистость роста обусловленная тем, что слои сильно напряжены. По мере роста кристалла слои становятся волнистыми из-за развития ячеек, внешним проявлением которых является "бульжниковая" поверхность.

На рис.46-47 представлены топограммы пластинок Z -среза кристаллов С-Т и С-П, снятых в рефлексах  $2m$  и  $R$ . Несмотря на различную плотность дислокаций в них в обоих кристаллах в центр акцессорий входят вершинные дислокации. Для определения вектора  $\vec{b}$  дислокаций, связанных с вершинами, были получены топограммы от всех шести ромбоэдрических рефлексов и шести отражений типа  $2m$ . Эти топограммы показывают, что все дислокации в кристаллах параллельны  $[0001]$  с точностью до нескольких градусов. Поскольку дислокационный контраст присутствует в ряде отражений типа  $2m$ , следовательно дислокации не чисто винтовые. Дислокации дают контраст для отражений  $(\bar{1}011)$ ,  $(0\bar{1}11)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}01)$  и  $(10\bar{1}1)$  и

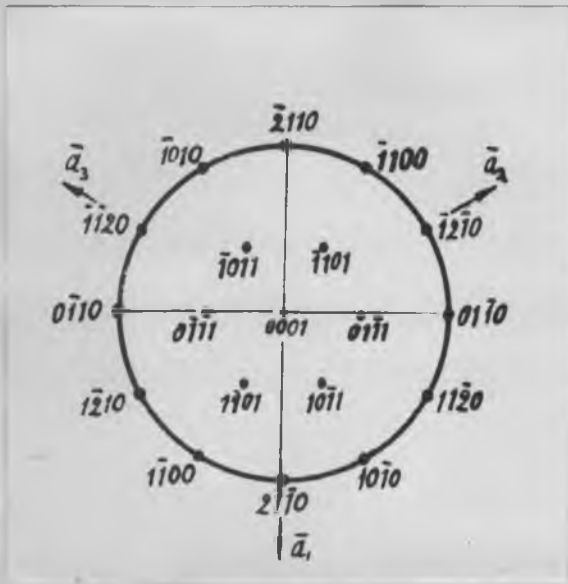


Рис.44. Стереографическая проекция, показывающая ориентацию кристаллических пластинок и действующие рефлексы.



а

б

Рис.45. а/топограмма х-среза с-Т кристалла, отражение  $(10\bar{1}1)$   
б/топограмма х-среза с-Т кристалла, отражение  $(0003)$



Рис.46. Топограмма  $\chi$ -среза с-I кристалла, отражение  $2m$ .



Рис.47. Топограмма  $\chi$ -среза с-II кристалла, отражение  $\{10\bar{1}1\}$ .

очень резко его ослабляют для отражений  $(01\bar{1}1)$  и  $(\bar{1}101)$ , т.е. дислокации, связанные с вершинками акцессорий является смешанными в  $\vec{b} = (a+c) \langle 11\bar{2}3 \rangle$ , лежащими в плоскости пересечения ромбоэдров  $(01\bar{1}1)$  и  $(\bar{1}001)$ . Ранее отмечали [52], что хотя правило погасания  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  острого применимо лишь для чисто винтовых дислокаций в упруго изотропной среде, тем не менее этот критерий успешно используется довольно широко [53]. Применение его к дислокациям, связанным с вершинами акцессорий объясняется тем, что дислокации имеют заметный винтовой характер. Из дислокаций, находящихся в непосредственной близости от вершинной, были рассмотрены следующие: 1, 2, 3, 4, 5, на рис. 46. Дислокация 1 погасала в отражениях  $(\bar{1}100)$  и  $(01\bar{1}0)$  и является смешанной; 3-была невидима в отражениях  $(\bar{1}100)$  и  $(\bar{1}100)$ , это краевая дислокация с  $\vec{b} = [11\bar{2}0]$  или  $[\bar{1}120]$ . У дислокаций 2, 4, 5 систематических погасаний не наблюдалось.

На рис. 48 представлена топограмма X-среза С-Ш кристалла, снятая в отражении  $\{10\bar{1}1\}$ . Была произведена также съемка и в отражении трех ромбоэдров  $10\bar{1}1$  для X-среза. Как уже отмечалось выше, акцессории с макроспиралями не имеют четко выраженной вершины. Не наблюдаются в них и вершинные дислокации. Чтоб дополнительно проверить эту связь, был отобран кристалл синтетического кварца с пинакоидальной поверхностью, содержащей крупные акцессории без четких вершин. На рис. 49 показана топограмма X-среза такого кристалла, снятая в отражении  $\{10\bar{1}1\}$ . Действительно, отсутствие четкой вершин у акцессорий может говорить об отсутствии в ней вершинной дислокации.

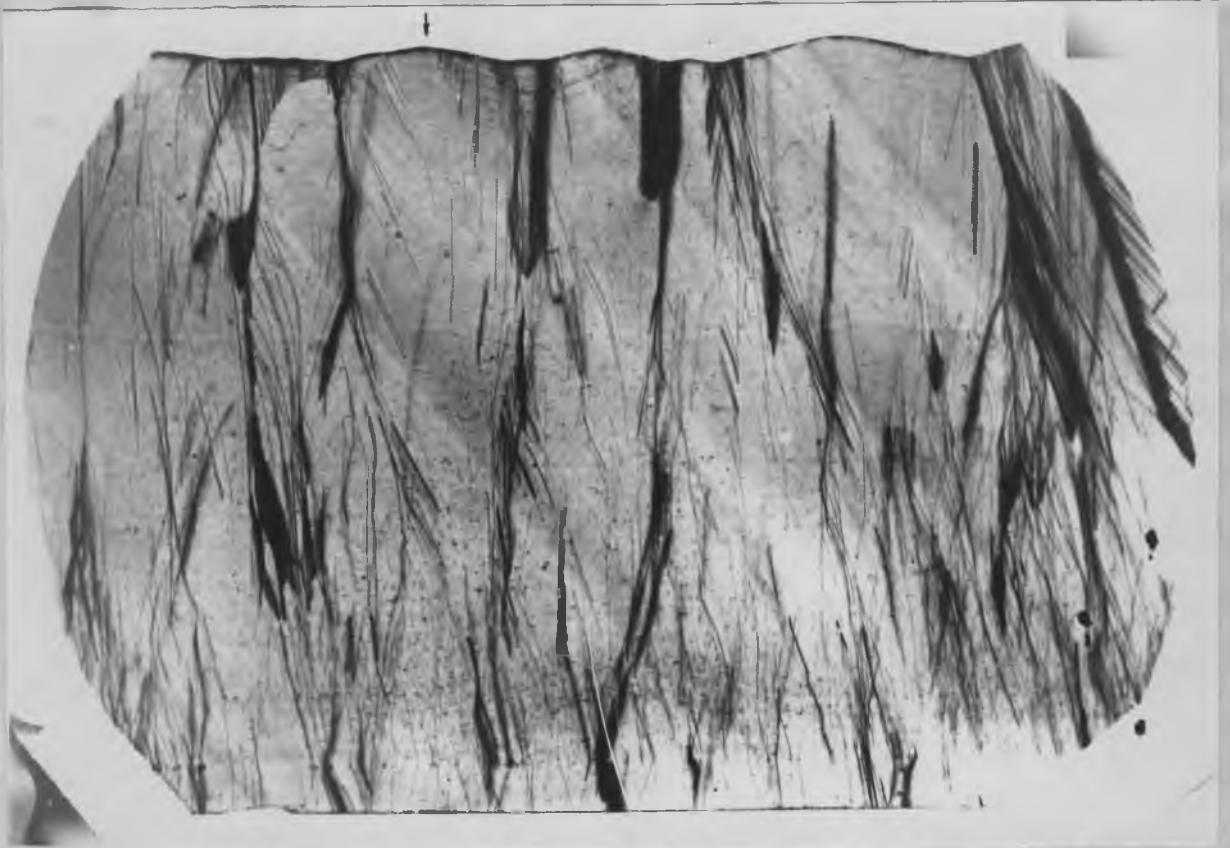


Рис. 48. Топограмма х-среза с-ш кристалла, отражение  $\{10\bar{1}\}$



Рис. 49. Топограмма х-среза без-дислокационного кристалла кварца с аксессуориями, отражение  $\{10\bar{1}\}$  .

Как отмечалось [54], подавляющее большинство дислокаций в кварце относится к краевому типу с вектором Бюргера  $\vec{b} = a\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Исследование связи рельефа пинакоидальной поверхности синтетического кварца с дислокационной структурой соответствующей пирамиды роста, имеющей разную плотность дислокации, показало, что при наличии четкой вершины в аксессуориях в центре всегда имеется дислокация с  $\vec{b} = (a+c)\langle 11\bar{2}3 \rangle$ . Дислокации смешанного типа могут присутствовать в пирамиде роста в местах помимо вершины аксессуории. Но хотя дислокации этого рода и могут способствовать росту по механизму Франка, их отсутствие там показывает, что они не являются прямо ответственными за ячеистый рост. В работе [52] высказано предположение о том, что "бульжниковая" поверхность возникает вследствие того, что скорость роста у стенок ячеек меньше вследствие высокой локальной концентрации примеси вместе с наличием в стенках краевых дислокаций. В бездислокационном кварце /рис. 49/ с крупными аксессуориями на пинакоидальной поверхности, пирамида роста которого имеет крупно-ячеистое строение, рост происходит вообще без участия дислокаций. Природа ячеистого роста в кварце, по видимому, не связана с дислокациями.

Двойники в синтетическом кварце. <sup>x/</sup>

Известно [55], что в природном кварце широким рас

x/

Работа выполнена совместно с В.Е. Хаджи.

пространением пользуются дофинейские двойники, возникшие в период роста, а также при термическом и механическом воздействии на монокристалл. Для механического образования бразильских двойников необходимо высокое сдвиговое напряжение [56], в результате которого /по схеме предложенной Мак-Лареном [57] / происходит разрыв двух  $Si-O$  связей, перемещение атома  $Si$  с  $x = 0,33$  на  $1/2 a$  и одновременный переворот тетраэдра, центрированного этим атомом, параллельно тому направлению  $[a]$ , в котором действует сдвиг. Он вызывает перенос структурного центра /винтовой оси/ на  $1/2 a$  вдоль  $[a]$  и в результате кристаллографические оси кристалла "хозяина" и его двойника оказываются смещенными /оставаясь параллельными/ на вектор  $\vec{R}$ . В результате наличия вектора смещения возникает дифракционный контраст от граничной зоны двойника.

Образование дофинейского двойника не сопровождается разрывом  $Si-O$  связей. Структура одного компонента двойника может быть выведена из структуры другой путем поворота решетки на  $180^\circ$  вокруг  $C$ -оси. Реальное образование двойника может происходить за счет очень слабого смещения  $Si'$  и  $O$ -атомов в сдвойникованной части относительно положения тех же атомов в основном кристалле на величину того же порядка, что и амплитуда термических колебаний при комнатной температуре. Считается [58], что в результате такого поворота положение атомов  $Si$ , центрирующих тетраэдры, почти не меняется. Но плоскость  $(hkl)$  при повороте на  $180^\circ$



Рис. 50. х-срез, отражение  $\{10\bar{1}1\}$



Рис. 51. х-срез, отражение  $\{0\bar{1}11\}$

ные части. Пример, когда в контрасте находится граница двойника, показан на рис. 52. Это топограмма с пластинки  $\chi$  - среза, снятая в отражении  $\{11\bar{2}0\}$ . Для этого рефлекса  $|F \text{ кр. } \{11\bar{2}0\}| = |F \text{ дв. } \{11\bar{2}0\}|$ , но на границе происходит изменение фазового угла волны, из-за которого возникает дифракционный контраст. Сдвойникованные части дают одинаковую отраженную интенсивность как участки совершенного кристалла с равными структурными факторами. Хорошо проявляется лишь двойниковая граница. Одни её участки видны в большем контрасте, чем другие; это говорит о том, что подобно границе бразильского двойника [57] контрастность изображения зависит от кристаллографической ориентации двойниковой границы.

Зарождение дофинеиных двойников в выросшем слое синтетического кварца происходит в зависимости от того, какой гранью растет кристалл. Установлено, что в пирамиде роста  $\langle C \rangle$  никогда не возникают дофинеиные ростовые двойники. Это объясняется тем, что оседающие на быстрорастущую поверхность  $(0001)$  двойниковые зародыши не успевают развиться и зарастают. По этой же причине двойники не встречаются в пирамидах относительно быстрорастущих граней  $(\bar{1}120)$  и  $(11\bar{2}2)$ . Иная картина наблюдается при росте кристаллов на ромбоэдрических затравках. В случае перекристаллизации на  $\gamma$  и  $R$  затравки при пониженных ( $< 350^\circ\text{C}$ ) температурах и умеренных ( $\Delta T \sim 5-10^\circ\text{C}$ ) пересыщениях в  $\langle R \rangle$  пирамиде иногда возникают бразильские и дофинеиные двойники, а  $\langle \gamma \rangle$  пирамида формируется, как правило, однородной /здесь не рас-



Рис. 52.  $\lambda$ -срез, отражение  $\{11\bar{2}0\}$



Рис. 53.  $\chi$ -срез, отражение  $\{30\bar{3}1\}$

смаатриваются двойники, связанные с механической примесью, оседающей на обращенные вверх грани/. С ростом пересыщения интенсивность двойникования  $\langle R \rangle$  пирамиды существенно увеличивается, так что она вся прорастает /"вытесняется"/ двойниковыми субиндивидами  $\langle \gamma \rangle$  пирамиды./о двойниках в пирамидах  $\langle \gamma \rangle$  и  $\langle R \rangle$  см. также [59-60] /. В случае выращивания на ромбоэдрах при высоких  $\geq 400^\circ\text{C}$ / температурах дофнейские двойники прорастают и  $\langle \gamma \rangle$  пирамиду, возникая преимущественно во внутренних при-затравочных областях кристалла и следуя поверхности в виде конусовидных субиндивидов. Центры зарождения двойников сравнительно равномерно распределены в объеме кристалла /  $\sim 0,5 \text{ см.}^{-2}$  /. Проявление эффекта двойникования  $\gamma$ - грани для кристаллов, выращенных при высоких температурах объясняется, повидимому, тем, что вблизи точки полиморфного превращения кварца грани  $R$  и  $\gamma$ , отличаясь все еще структурно, приобретают почти одинаковые скорости роста, что позволяет им сосуществовать вместе. На рис. 53-54 представлены топограммы  $X$ -среза ромбоэдрического кристалла кварца, полученные в отражении  $\{30\bar{3}1\}$ , для которого отношение  $\frac{F \text{ кр. } \{30\bar{3}1\}}{F \text{ дв. } \{30\bar{3}1\}} = 9$  и интенсивность волны, отраженной двойником, мала по сравнению с интенсивностью, отраженной матричным кристаллом. Поэтому участки двойников не дают изображения. Характерно, при такой высокой плотности дислокаций в данной пирамиде роста при отражении от  $\{10\bar{1}1\}$  или  $\{01\bar{1}1\}$  почти не удается выявить сдвойникованные участки/рис. 55/. В месте начала роста двойника всегда наблюдается участок повышенной интенсивности. Повидимому, когда

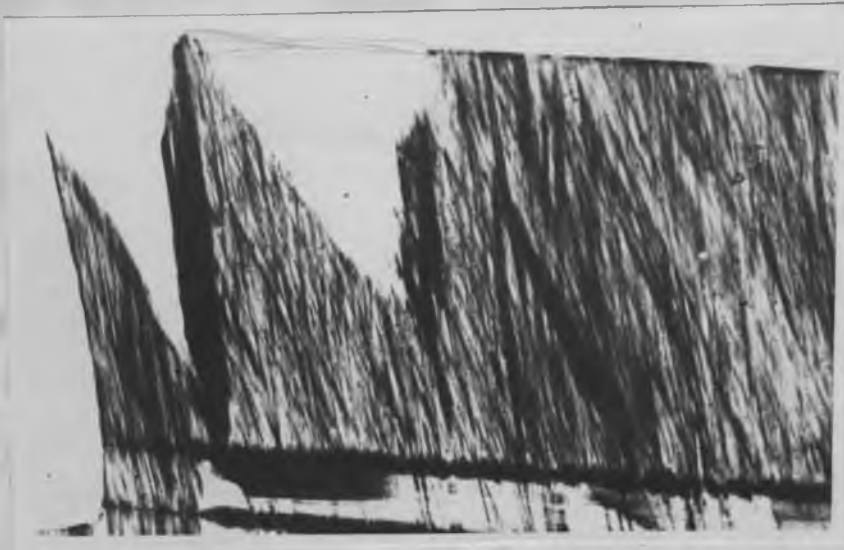


Рис. 54. х-срез, отражение  $\{30\bar{3}1\}$



Рис. 55. х-срез, отражение  $\{10\bar{1}1\}$

происходит "прирастание" двойникового зародыша к кристаллу, в этом месте возникает локальное напряжение решетки. При наличии двойников не наблюдается "стока" дислокаций в зону двойниковой границы, который имеет место при ячеистом росте кристаллов кварца. Дислокации проходят сквозь границу двойника не меняя своего направления. Разрастание двойников происходит по конусу, при этом угол его раствора такой же, что и у дислокационных пучков в данной пирамиде роста.

Деформационные дислокации в кристаллах  
природного кварца<sup>х/</sup>.

Высокая хрупкость кристаллического кварца при обычных температурах свидетельствует о невозможности движения а, следовательно, и образования в нем деформационных дислокаций. Действительно, исследования проведенные методом рентгеновской топографии [62] и декорирования [65] показали, что монокристаллы кварца характеризуются малой плотностью дислокаций или вовсе их не содержат [66]. Было также установлено, что обнаруженные в кварце дислокации относятся к особой разновидности, так называемых ростовых дислокаций, происхождение которых никак, очевидно, не связано с процессами деформации. Механизм образования ростовых дислокаций /обнаруженных помимо кварца во многих других кристал-

---

<sup>х/</sup> Работа выполнена совместно с В.Ф.Миусковым /ИКАН СССР/ и Л.А.Гордиенко.

лах/ равно как и функция, которую они выполняют в реальной структуре кристалла, остаются пока не выясненными.

В то же время высокую плотность дислокаций  $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$  в кварце удалось получить искусственным путем с помощью деформации кристаллов при высоких давлениях  $> 15 \text{ кбар}$  и температурах  $> 500^\circ \text{C}$ .

Все отмеченное выше оставляло, казалось бы, мало надежд на обнаружение деформационных дислокаций в качественных кристаллах кварца, формирующихся, как известно, при относительно низких температурах. Однако, вопреки сказанному, дислокации явно деформационной природы были недавно обнаружены методом декорирования в монокристалльном образце природного кварца [65]. Образец этот представлял собой часть крупного природного монокристалла оптической кондиции. Участок с деформационными дислокациями был вырезан из краевой части кристалла, содержащей дефекты типа открытых и "залеченых" трещин и "в-уалей".

Относительно невысокая плотность дислокаций в этом кристалле позволила применить для их изучения метод рентгеновской топографии, который как известно, дает наиболее полную информацию о геометрии и основных характеристиках дислокаций в малодислокационных кристаллах. Основные результаты этого исследования приводятся в настоящем сообщении.

Съемка топограмм производилась по методу Ланга на  $\text{AgK}_\alpha$  излучении. Изучался кристалл, описанный ранее в работе [65], причем образцы приготавливались из участков, содержащих по

данном декорирования деформационные дислокации. Для сканированияготавливались пластины, толщиной  $\sim 1$  мм, ориентированные вдоль плоскостей  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$  и  $(10\bar{1}1)$ . Топограммы снимались во всех возможных рефлексах типа  $10\bar{1}1/1\kappa/$ ,  $01\bar{1}1/1/$ ,  $0\bar{2}0/2/$  и  $0003/3с/$ . Некоторые наиболее характерные топограммы, необходимые для иллюстрации и обсуждения полученных результатов приведены на рис. 56-60

Из этих топограмм видно, что подавляющее большинство дислокаций, представленных на них имеют деформационное происхождение. Эти дислокации резко отличаются от ростовых [61] тем, что они или криволинейные или состоят из прямолинейных отрезков произвольно ориентированных, тогда как прямолинейные ростовые дислокации ориентированы вблизи направлений роста [61-62]. На топограммах видны целые петли или фрагменты Франк-Ридовских источников [63] /см, особенно рис. 57/. Поле топограмм /рис. 56-57 / и 58 пересекает /почти горизонтально / широкая лента, структура которой - серия параллельных дислокаций - разрешена только на рис. 58 в рефлексе  $(1\bar{1}01)$ . Морфологически эта лента напоминает полосу скольжения, образованную при пластической деформации. Если это действительно полоса скольжения /а не ряд сильно декорированных ростовых дислокаций/, то наличие этой полосы также является, одним из многих приведенных доказательств пластической деформации образца. Для сопоставления с деформационными дислокациями обратим внимание на ростовые дислокации, представленные на топограммах. Они хорошо видны в нижних участках топограмм /рис. 56-



Рис. 56

Рис. 57

Рис. 58

Топограммы  $\chi$  - среза в рефлексах  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{01\bar{1}0\}$ ,  $\{\bar{1}101\}$  соответственно.



58 / в виде коротких прямолинейных штрихов, интенсивность которых /на рис. 56-57 / модулирована вследствие явления маятниковой интерференции. Эти дислокации пересекают плоскость  $\chi$ -среза, и образуют с ней угол близкий к  $40^\circ$ , указывая, очевидно, на то, что кристалл рос по плоскости отрицательного ромбоэдра.

Судя по резко локализованным областям повышенной плотности дислокаций можно заключить, что деформация имела место в отдельных участках - очагах. Очаговый характер распределения деформации особенно хорошо виден /на рис. 56-58, 60 /. В этих очагах наблюдается значительная плотность дислокаций, иногда превышающая  $10^5 - 10^6$  дислокаций /см<sup>2</sup>. Области с большой плотностью дислокаций разделены промежутками с малой плотностью дислокаций или совершенно бездислокационными участками. Размеры бездислокационных областей столь велики, что иногда целые срезы размером в  $30 \times 10 \times 2$  мм оказались совершенно бездислокационными.

Из топограмм можно сделать заключение о плоскостях, в которых имело место скольжение - движение дислокаций. Расположение дислокаций в плоскости базиса представлено на топограммах /рис. 56-58 / снятых с  $\chi$ -среза. Из этих топограмм хорошо видно, что криволинейные дислокации или прямолинейные фрагменты петель Франк-Ридовских источников в основном расположены параллельно плоскости среза. Иногда две или несколько петель соединены дислокациями, расположенными почти перпендикулярно плоскости базиса. Расположение деформационных дислокаций в плоскости ромбо-

эдра представлено на топограмме /рис.59 / Очаговый характер распределения деформационных дислокаций здесь тот же, что и на /рис.56-58 / ; отличительной особенностью является еще большая плотность дислокационных петель.

Несколько иной вид имеет дислокационная структура на срезе по плоскости призмы  $(1100)$  /рис.60 /. Здесь плотность дислокаций значительно меньше, а сами дислокации представлены своеобразными петлями. Отрезки этих петель хорошо заметны на  $\chi$ -срезе /см.рис.57/ в тех местах, где исчезли изображения дислокаций видимые на топограмме /рис.56 / /см.очаг 1 и 5 /. В каждом деформационном очаге обычно имеется несколько систем скольжения. Так например, в очаге №1 /рис.56 / кроме дислокаций базисного скольжения с вектором Бюргерса  $\vec{a} <1120>$  присутствуют дислокации других систем скольжения, которые обнаруживаются в рефлексе  $0110$  /очаг 1 рис.57 /. В этом последнем рефлексе изображения базисных дислокаций исчезли, одна о хорошо стало видно большое количество фрагментов Франк-Ридовских источников. Интересно, что в очаге 1 на рефлексе  $1101$  /см.рис.58 / появляется большое количество дислокаций систем скольжения по плоскости ромбоэдра. Эти дислокации имеют большое сходство с дислокациями /рис.59/ /  $\chi$ -среза/

Таким образом, можно утверждать, что все три указанных системы деформационного скольжения работали одновременно и были вызваны, по-видимому, одной и той же причиной: объемным напряженным состоянием или неоднородным фазовым переходом.



Рис. 59.  $\gamma$  -срез (Рефлекс  $\{1\bar{1}01\}$ ).

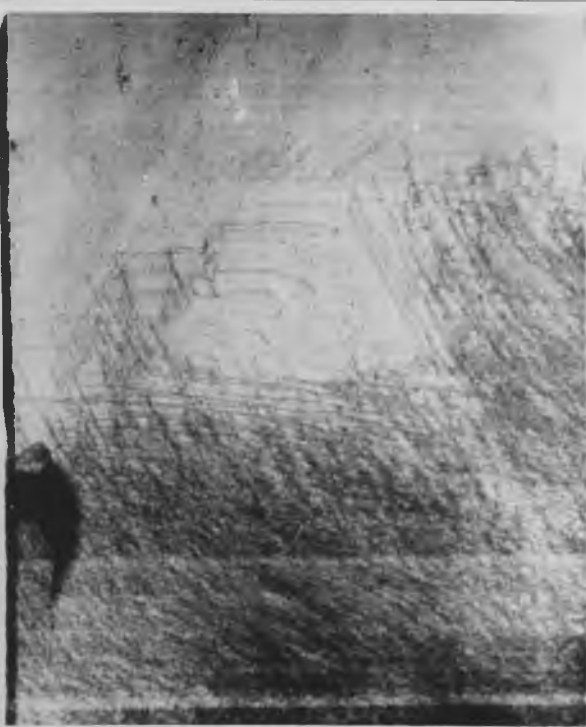


Рис. 60.  $m$  -срез (Рефлекс  $11\bar{2}0$ ).

дом при достаточно высокой температуре.

Наличие в исследуемом образце призматических и ромбоэдрических скользящих, характерных [63] для высокотемпературных процессов в гексагональных кристаллах /З/ является дополнительным указанием на то, что деформация в исследуемом образце природного кварца имела место при высоких температурах. Высокотемпературный характер деформации подтверждается также и наличием геликоидальных дислокаций, представленных на рис. 58 /очаг №1/. Образование геликоидальных дислокаций носит как известно, диффузионный характер и появляется обычно при медленных деформациях и повышенных температурах, когда концентрация вакансий или внедренных атомов достаточно велика. Очаговое неравномерное распределение деформаций также свидетельствует о высокотемпературном характере деформации и ее небольшой скорости.

Определение векторов Бюргера дислокаций проводилось на основе анализа погасаний изображений на шести рефлексах полученных от каждой плоскости призмы  $\{10\bar{1}0\}$  и ромбоэдров  $\{10\bar{1}1\}$  для  $\chi$ -среза; три из снятых двенадцати топограмм представлены на рис. 56-58. Обычно наблюдалось или полное погасание какого-либо очага деформации или его частичное погасание.

При анализе погасаний упомянутых рефлексов для  $\chi$ -среза рассмотрим три случая:

1. Изображения дислокаций с векторами Бюргера  $\vec{b} = \vec{a}$  должны гаснуть на двух из шести рефлексов от параллель-

ных /противоположных/ плоскостей  $\{10\bar{1}0\}$  эти же дислокации должны погасать на рефлексах от тех двух плоскостей  $\{10\bar{1}1\}$ , с которыми упомянутые плоскости  $\{10\bar{1}0\}$  пересекаются по направлению вектора  $\vec{a}$ .

2. Изображения дислокаций с векторами Бюргера  $\vec{b} = \vec{c}$  не должны гаснуть ни в одном из шести рефлексов  $\{10\bar{1}1\}$ , но погаснут во всех шести рефлексах  $\{10\bar{1}0\}$ .
3. Изображения дислокаций гаснут только в двух рефлексах от смежных плоскостей  $\{10\bar{1}1\}$ ; в этом случае вектор Бюргера  $\vec{b} = \vec{a} + \vec{c}$ .

Анализ топограмм показал, что в очагах наиболее часто встречаются дислокации с векторами Бюргера  $\vec{a}$  /базисное скольжение / и  $\vec{a} + \vec{c}$  /ромбоэдрическое скольжение/: очень редко встречаются дислокации с векторами  $\vec{c}$ .

Дислокации в срезе при призме первого рода  $\{10\bar{1}0\}$ , изображенные на топограмме /рис.57 / имеют вектор Бюргера  $\vec{b} = \vec{a}$ , так как они все гаснут в рефлексе  $00\bar{1}$ .

Основные выводы можно сформулировать следующим образом:

1. В образце природного кварца обнаружена своеобразная дислокационная структура, которая создана пластинеской деформацией образца по окончании его роста.
2. Имеется несколько признаков того, что деформация в образце кварца протекала при высоких температурах.
3. Обнаружены три системы скольжения: базисное, призматическое и скольжение по плоскости ромбоэдра.
4. Возможные вектора Бюргера дислокации  $\vec{a} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\vec{c} \langle 0001 \rangle$  и  $(\vec{a} + \vec{c}) \langle 11\bar{2}3 \rangle$ .

Наиболее часто встречались системы скольжения с  $\vec{a} \langle 11\bar{2}0 \rangle$

и  $(\vec{a}+\vec{c})\langle 11\bar{2}8\rangle$  Система с вектором Бюргера  $\vec{c}\langle 0001\rangle$  встречались относительно редко.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Штернберг, Л.А.Гордиенко, Л.И.Цинобер, Кристаллография, 14, 845, 1969.
2. J.H.E. Criffiths, J.Owen, J. Ward, Nature, 173, 439, 1954.
3. M.C.M. O'Brien, Proc.Phys.Soc., A239, 404, 1955.
4. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, Л.А.Гордиенко, Кристаллография, 10, 879, 1965.
5. A.Katz, Philips Res.Repts., 17, 133, 1962.
6. Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, Л.А.Гордиенко, М.И.Самойлович, Сб. Рост кристаллов, т. VI, стр. 21, изд-во АН СССР, 1965.
7. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, В.Н.Крейсноп, Кристаллография, 13, 727, 1968.
8. Л.Г.Ченцова, Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, Кристаллография, II, 236, 1966.
9. С.П.Жданов, Е.Н.Егоров, Химия цеолитов, Изд-во "Наука", М., 1968.
10. Л.Г.Ченцова, Н.Е.Веденеева, Труды Института кристаллографии, АН СССР, 7, 191, 1952.
11. J. Lietz, M.R. Hänish, Naturwissenschaften, 46, 67, 1957.

12. J. Felche, Dissertation, Hamburg, 1966.
13. G.B. Kreft, Dissertations, Hamburg, 1967.
14. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, об. Итоги науки, серия Геологии (геохимия, минералогия, петрография, 1968) стр. 118, Изд-во ВИНТИ, М., 1969.
15. R.C. Vogel, G. Gibson, J. Chem. Phys., 18, 490, 1950.
16. G. Gibson, R.C. Vogel, J. Chem. Phys., 18, 1094, 1950.
17. С.В.Колодиева, М.М.Фирсова, Кристаллография, 13, 636, 1968.
18. J.H.E. Mackey, J. Chem. Phys., 33, 63, 1963.
19. М.И.Самойлович, Л.А.Гордиенко, Л.И.Цинобер, Радиохимия, 12, 124, 1970.
20. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, Л.А.Гордиенко, В.Е.Хаджи, Кристаллография, 13, 1971.
21. H.B. Weaver, P. Schidler, Naturwissenschaften, 51, 81, 1964
22. E.W. Mitchell, E.C. Paige, Phil. Mag., 46, 1383, 1955.
23. R. Schadt, J. Schneider, Phys. Kondens. Materie, 11, 19, 1970.
24. И.Е.Каменцев, Вестник ЛГУ № 18, 1962.
25. И.Е.Каменцев, Геохимия № 6, 1963.
26. Н.Ф.Карпенко, Г.А.Сидоренко, С.Т.Соломкина, А.С.Дудыкина, Минералогический сборник Львовск.Гос.Ун-та 21, вып. 2, 1967.

27. И.Е.Каменцев, ЗВМО ч. 94 вып. 6, 1965.
28. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, Л.А.Гордиенко, Л.Г.Чанцова, Кристаллография, 12, 1, 65, 1967.
29. А.В.Шубников, Кристаллография, 6, 3, 319, 1961.
30. Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, В.Е.Хаджи, М.Ф.Лелекова, Докл. АН СССР, 176, 3, 670, 1967.
31. В.Г.Ушаковский, Записки Всесоюзн. Мин.об-ва, 100, 1, 105, 1971.
32. А.Н.Брызгалов, Л.Н.Черный, Д.Ф.Кузнецов, Г.В.Клещов, Записки Всесоюзн. Мин.об-ва, II, серия, 100, 1, 100, 1971.
33. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, В.Н.Крейскоп, Кристаллография, 15, 519, 1970.
34. R. A. Weeks, J. Appl. Phys., 35, 1933, 1964.
35. R.A. Weeks, J. Appl. Phys., 27, 1376, 1956.
36. R.A. Weeks, Phys. Rev., 130, 570, 1963.

37. R.A. Weeks, C.M. Nelson, J. Amer. Ceram. Soc., 43, 424, 1960.
38. A. Silsbee, J. Appl. Phys., 32, 1933, 1964.
39. J.H.E. Griffiths, J. Owen, J.M. Ward, Nature, 123, 439, 1954.
40. J.H.E. Griffiths, The theory of transition - metal ions. Cambridge, University Press, 1961.
41. G.O. Brunner, A. Wondratschek, F. Loves, Z. Electrochem., 65, 735, 1960.
42. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, В.Б.Хаджи, Л.А.Гордиенко, Кристаллография, 16, 1971.
43. П.Этинск, М.Сэймонс, "Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов", Изд-во "Мир", М., 1970.
44. G.W. Arnold, Phys. Rev., 139, 1234, 1965.
45. Отчет лаборатории структурных исследований по теме 2-42 за 1968-69 г.г.
46. M.J. Vrabel, H.A. Atwater, J. Chem. Phys., 48, 946, 1968.
47. P.M. Wright, J.A. Weil, J. Anderson, G. Bush, Nature, 197, 304, 1963.
48. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, И.П.Хаджи, Докл. АН СССР, 184, 91, 1969.
49. G. Lemman, W.I. Moore, Optical and paramagnetic properties of iron centres in quartz, J. Chem. Phys., 44, 1741, 1966.

50. ~~Д.М. Матарресе~~, J.S. Wells, K.L. Peterson, E.S.R. Fe<sup>2+</sup> in green quartz, Bull. Amer. Phys. Soc., 4, 502, 1964.
51. M. Schlesenger, A.V. Cohen, J. Chem. Phys., 44, 3146, 1966.
- 52.+ A.C. McLaren, C.F. Osborne and L.A. Saunders, Phys. Stat. Sol. /a/, 4, 235, 1971.
53. С.Амелинко "Методы прямого наблюдения дислокации" М., 1968.
54. A.R. Lang and V.F. Miuscov, G. Appl. Phys., 38, 2477, 1967.
55. Д.Дэна "Система минералогии" т. III. М., 1966.
56. A.C. McLaren, G.A. Retchford, D.T. Griqqa and Christie, Phys. Stat. Sol. 19, 631, 1967.
57. P.P. Phakey, Phys. Stat. Sol. 34, 105, 1969.
58. A.C. McLaren and P.P. Phakey, Phys. Stat. Sol. 31, 723, 1969.
59. Л.А.Гордиенко, Е.В.Цинзерлинг, Л.И.Цинобер, Труды ВНИИПа, т. УІ, 47-54, 1962.
60. Л.А.Гордиенко, В.Е.Хаджи, Л.И.Цинобер, Минералог.Сб. Львовского Гос.Университета, 20, 452-4544, 1966.

ГЛАВА П. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ  
ПРИМЕСЕЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ  
АЛМАЗАХ.

Первые четыре параграфа данной главы посвящены исследованиям синтетических алмазов, полученных при введении в шихту различных добавок. Присутствие в полученных кристаллах структурных примесей и формы их вхождения изучались методами ЭПР и оптической спектроскопии, термолюминесценции и прецизионным измерением параметра решетки. Последующие два параграфа посвящены природным алмазам. Эти работы проводились в рамках договора о содружестве с 3-м Спецотделом МФ СССР под общим руководством профессора В.П.Бутузова. Непосредственно материалы данной главы подготовлены и написаны: Самойловичем М.И. /§ 1, 5, 6/, Никитиным А.В., Новожиловым А.И., Самойловичем М.И. /§ 2, 4/, Клиентовой Г.П., Капановой Г.П., Самойловичем М.И. /§ 3/.

§ 1. Электронный парамагнитный резонанс  
никеля в синтетическом алмазе<sup>x/</sup>.

В синтетических алмазах полученных в никель-содержащих системах, наблюдается при  $T < 150^{\circ}\text{K}$  изотропный / $g_{\text{iso}} = 2,032 \pm 0,001$ / спектр электронного парамагнитного резонанса из одной линии наряду с триплетом, обязанным дисперсному парамагнитному азоту [1]. Ранее было высказано два пред-

<sup>x/</sup> Работа проведена совместно с Г.Н.Безруковым.

положения [2-4] о природе этой линии. Лоубсером и Рейн-вельдом [2], а также нами [3-4] было предположено, что наблюдаемый спектр обязан никелю  $Ni^{++}$  с конфигурацией  $3d^9$  и эффективным спином  $S = 1/2$  или  $Ni^{1-}$  с конфигурацией  $3d^8$  и связанной дыркой в валентной оболочке, подобно никелю в германии [5] с эффективным спином также  $S = 1/2$ . Братошевским и др. [6] данная линия связывалась с междуузельным атомом углерода /система с  $S=1$ ,  $L = 1$  и  $J$  не <sup>является</sup> "хорошим" квантовым числом из-за слабой спин-орбитальной связи/.

Мы уже писали [4], что изотропность спектра свидетельствует о проявлении эффекта Яна-Теллера, подобно тому, как это имеет место для спектра ЭПР никеля в германии [5]. Однако в алмазе, в отличие от германия, где уже при  $T \leq 20^\circ$ ,  $4^\circ K$  наблюдается анизотропия  $g$ -тензора, вплоть до  $T=2,2^\circ K$  спектр остается почти изотропным. Введение донорных примесей в алмаз /фосфор, азот/ при прочих равных условиях, приводит к уменьшению интенсивности линий ЭПР никеля. Это связано с тем, что последний образует два акцепторных уровня, так что интенсивность сигнала ЭПР будет прямо пропорциональна заполнению нижнего и обратно пропорциональна заполнению верхнего уровня [4,5].

Однако все приведенные до сих пор данные о природе изотропной линии в алмазе с  $g = 2,032$  г. являлись косвенными [3,4,6], поскольку содержание изотопа  $Ni^{61}$  в природных соединениях составляет 1,2%. Поэтому нами были выращены,

по обычному методу, кристалл алмаза в системе содержащей изотоп  $^{61}\text{Ni}$  /обогащение в 86% /. Спектр ЭПР/ $T=77^\circ\text{K}$ / полученных кристаллов /все измерения проводились на порошкообразных образцах/ показан на рис.1а, для сравнения на том же рисунке приведен спектр ЭПР обычных алмазов. Как известно, ядерный спин изотопа  $^{61}\text{Ni}$  равен  $J=3/2$ , поэтому появление изотропной сверхтонкой структуры /СТС/ из четырех линий /слабая центральная линия обязана изотопу  $^{60}\text{Ni}$ , а четвертая линия СТС/ накладывается на боковую компоненту спектра ЭПР донорного азота [1] .

Величина СТС составляет  $6,5 \pm 0,5$  эрстеда, а  $g$ -фактор равен  $2,032 \pm 0,001$ . Можно предполагать, что появление очень слабой дополнительной дублетной структуры  $A=2,7$  э., о которой сообщалось в [6] обязано взаимодействию неспаренного спина с ядром изотопа  $^{13}\text{C}$  /  $J=1/2$ , содержание 1,1%/. Наличие только одной пары линий обусловлено смещением никеля к одному /или двум/ из четырех окружающих атомов углерода вследствие наличия эффекта Яна-Теллера.

То, что наблюдаемые линии спектра ЭПР имеют небольшую полуширину /  $\approx 2$  э. по точкам перегиба/ и с ростом температуры сильно уширяются /при  $T > 150^\circ\text{K}$ , спектр фактически не наблюдаем/, свидетельствует о сильной температурной зависимости частоты переориентации Яна-Теллера, при чем возможны два типа переориентации: инверсия и смещения вдоль любого из шести направлений, соответствующих трем ребрам куба /зеркально-поворотные оси четвертого порядка в правильном тет-

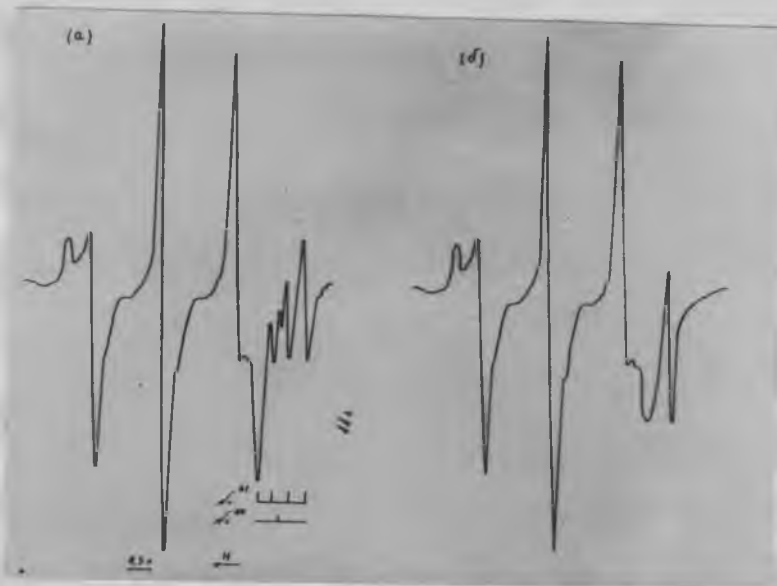


Рис. 1. Спектр ЭПР никеля в синтетическом алмазе.

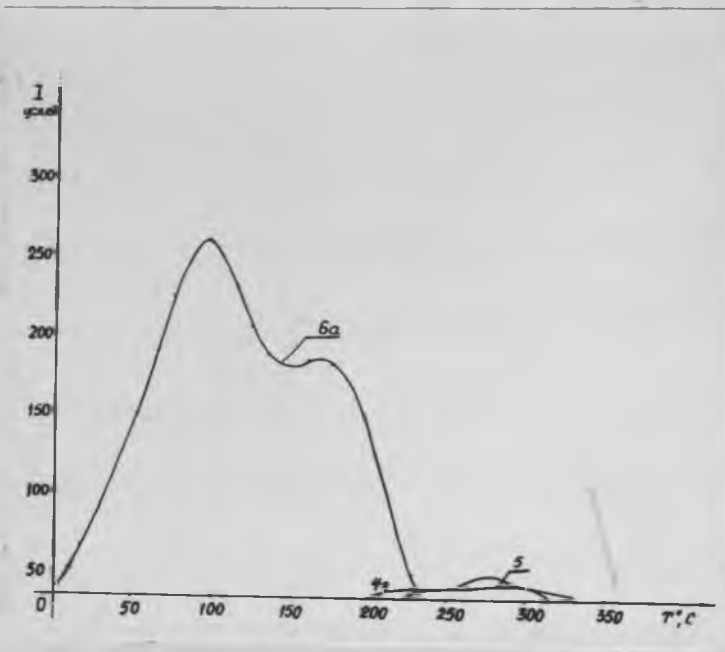


Рис. 2. Кривые ТЛ синтетических алмазов.

раздре/. Следует обратить внимание на различные интенсивности и полуширины линий ЭПР квартетной структуры, что связано с тем, что некоторые виды переориентации не изменяют

$g$ -фактор и линии будут уширяться с различными скоростями при переходе от низких температур к более высоким. Можно предположить, что тетраэдр окружающий атом никеля несколько искажен, вследствие <sup>смещения</sup> одного или двух атомов углерода, а динамический эффект Яна-Теллера, который также несомненно имеет место, ведет к дополнительным [7] искажениям.

Отсутствие крупных монокристалльных образцов, обогащенных изотопом  $Ni^{61}$ , не позволяет исследовать свойства анизотропного спектра ЭПР при низких температурах, когда должно происходить "замораживание" спектра. Это не дает возможности окончательно определить электронную конфигурацию никеля в алмазе.

Таким образом, никель является экспериментально идентифицированной /второй наряду с азотом/ структурной примесью в алмазах.

## § 2. О влиянии добавок к шихте различных соединений азота на некоторые физические характеристики синтетических алмазов<sup>x/</sup>.

С целью изучения влияния различных соединений азота на структуру его примеси в алмазах были исследованы кристал-

---

<sup>x/</sup> Работа проводилась совместно с Р.П. Мореховой.

лы, синтезированные в системе  $Ni-Mn-C$  с добавкой к основной шихте  $CaCN_2 + C$  /технический цианамид кальция в различных пропорциях/  $CaCN_2 + Mg$ ,  $MnN$  дифениламина  $C_{12}H_{11}N$  и др.

В работе Г.Б.Бокия и др. [8] обсуждались возможная роль так называемых "промежуточных соединений" типа  $Me_mC_nX_p$  в синтезе алмазов по методу высоких температур и давлений. Авторами указанной работы было отмечено, что компонентам  $X$  может, в частности, являться азот /  $Me$ -металл,  $C$  -углерод,  $m, n, p$  -целочисленные индексы/. При этом образование алмаза связано с поставлением углерода для роста кристалла за счет разложения промежуточного соединения по реакциям типа:



Таким образом, промежуточное соединение может выполнять двойную функцию: транспортирующего углерод элемента и каталитическую. Последнее связано с различием химического потенциала углерода, входящего в состав промежуточного соединения и адсорбированного металлом-растворителем.

Следует обратить внимание еще на другую сторону рассматриваемого процесса. А именно, в процессе реакции [8] образуются соединения  $Me_mC_{n-q}N_p$  /или, при  $q=n$ ,  $Me_mC$ /. Таким образом, азот может присутствовать в маточном расплаве в формах, отличных от дисперсной, которая ранее считалась единственной [9]. Вместе с тем, можно ожидать, что особенности захвата примеси азота растущим кристаллом, в свою очередь

также зависят от форм нахождения  $N$  в исходной среде. Следовательно, наличие конденсированных азотных образований в природных алмазах может быть обусловлено присутствием промежуточных соединений углерода, в которые входил азот. В I таблице даётся краткая морфологическая характеристика имевшихся в нашем распоряжении кристаллов.

Приведенные данные об особенностях кристаллов, полученных с введением в шихту соединений  $N$ , позволяют сделать ряд заключений о влиянии азота на кристаллизацию алмазов. Это касается, в частности, соединений цианамидного типа /технический кальцитцианамид  $CaCN_2 + C$  /. Наблюдаемые изменения сводятся в основном к следующему:

1. Комплексные соединения азота приводят к преобладанию октаэдрических форм алмазов, которые присущи также природным кристаллам.

2. Появляется тенденция к образованию уплощенных форм. С другой стороны, для природных алмазов /частности, из Якутских месторождений/ уплощенные октаэдры являются распространенной формой, значительно более редко наблюдаемый при обычном синтезе из системы  $Ni-Mn-C$  .

3. Введение сложных соединений азота повышает скорости кристаллизации. Отдельные алмазы разновидности За /см. табл. 1/ достигали в отдельных случаях / 3 кристалла/ размеров 2,1, 2,3 и 2,5 мм., будучи при этом монокристаллическими. Изменение скорости роста связано, по видимому, с тем, что образующие-

ся при синтезе промежуточные соединения [8] изменяют кинетическую кривую растворения углерода в системе.

Для вышеописанных кристаллов были проведены измерения по термолюминесценции и ЭПР полученных образцов. Образцы перед термовысвечиванием возбуждались рентгеновским излучением / Си-антикатод/. Наиболее характерные кривые ТВ представлены на рис.2. Данные по ЭПР исследованных кристаллов приведены в таблице I и на рис.3.

Кривые термовысвечивания исследованных кристаллов /рис.2/ свидетельствуют о том, что алмазы с добавками цианамидных соединений в шихту относятся к типу I по классификации Гальперина и Нахума [11]. Полученные в среде с  $CaCN_2$  и  $Mg$  образцы по ТЛ характеристикам /пики при 275 и 300 °С/ совершенно отличаются от обычных синтетических алмазов [12], приближаясь к природным. Наоборот, использование в качестве добавок углеводородных соединений азота дает кривые ТЛ /см рис.1/, характерные именно для синтетических кристаллов [5]. Таким образом, можно заключить, что по данным, проведенных ими измерений, наиболее вероятной формой присутствия азота в процессах природного алмазообразования были сложные соединения, не углеводородного характера. Не исключено, что подобными соединениями могли быть цианид цианамидные.

Как видно из рис. 3 /при сопоставлении с данными табл. 1 / имеется определенная тенденция влияния форм соединений добавок азота на ширину линий ЭПР азота.

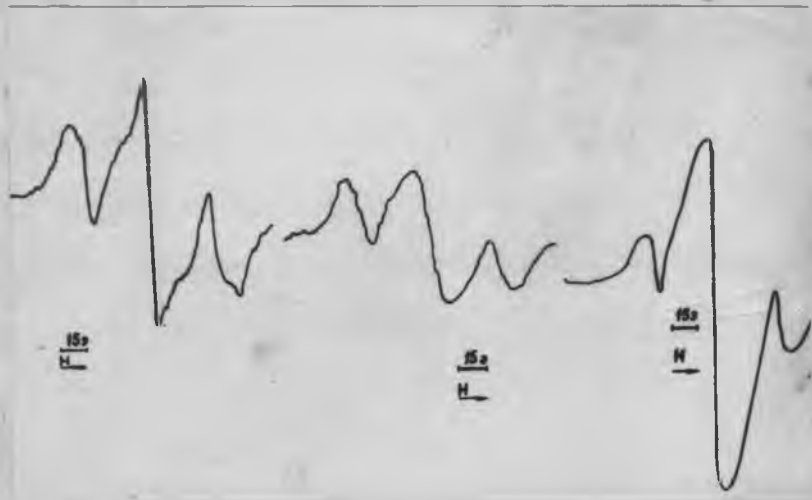


Рис. 3. Спектр ЭПР синтетических алмазов, выращенных с добавкой в шихту цианамида кальция.

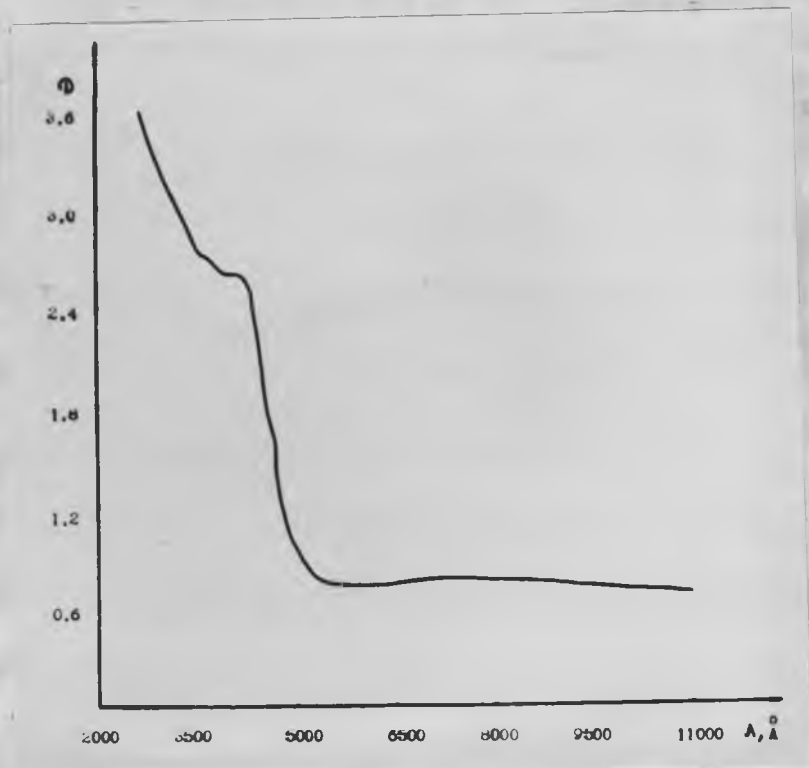


Рис. 4. Спектр оптического поглощения синтетического алмаза, содержащего алюмо-азотные пары.

ТАБЛИЦА I

Основные особенности синтетических алмазов со специально вводимшейся примесью азота.

№ п/п	Тип кристаллов	Тип добавок	Характеристика кристаллов				Интенсивность центрирования в линий в усл. ед.	Содержание N в усл. ед.	Ширина центрально-линейного Δ в вэ
			1	2	3	4			
1.	1a	1% CaCl <sub>2</sub>	Черные кубы размером 0,2-0,6 мм с острыми или лишь слегка притупленными по плоскости /111/ вершинами, кристаллы нередко сколоты. Встречаются беловатые включения, сконцентрированные в приповерхностных слоях кристаллов.	65	14,3	35-40			
2.	1б	"	Кубооктаэдр от зеленоватого до черного цветов, изометричные или удлиненные по L <sub>4</sub> . Нитевидные включения наблюдаются в направлениях L <sub>1</sub> /100/, они имеют вид расплывчатого креста, и в направлениях, перпендикулярных -111/ - в виде тонких черных нитей. В удлиненных по L <sub>4</sub> кубооктаэдрах кроме одной нити вдоль удлинения наблюдаются неправильной формы черные включения, хаотично заполняющие весь объем кристалла. Часто кристаллы сколоты и в местах скола загрязнены белыми хлопьевидными включениями. Нередко на гранях кубооктаэдра наблюдаются концентрические слои роста.	60	10,2	25			

1 2 3 4 5 6 7

3 1в 2% CaCN<sub>2</sub>

Октаэдры желтого и зеленого цветов размером 0,3-0,5 мм с черными нитевидными включениями металлов-ра-творителей, включения обычно утолщаются к вершинам. В октаэдрах наблюдается либо одна ~~шты~~ / когда кристалл рос вершиной в графит/ и тогда октаэдр изометричен, либо с нити-кристалл рос в графит граниью, противоположная сторона его при этом загрознена беглыми хлопьевидными включениями, вершины приупленны гранями /100/. Передки сколы на кристаллах.

В количественном отношении при добавлении к шихте 1% CaCN<sub>2</sub> + C кристаллы кубооктаэдрического и октаэдрического ра-битуса с колебанием от опыта к опыту от одного ра-битуса к другому.

увеличение концентрации цианамид кальция в шихте до 2% значительно ухудшает воспроизводимость синтеза, который наблюдается при этом лишь в 15-20% опы-тов.

4 2а 2% CaCN<sub>2</sub>

Темно-зеленые кубооктаэдры, прозрачные, размером 0,3-0,5 мм. кристаллы изометричны, слегка удлинены по L<sub>4</sub> или уплощены по L<sub>3</sub>, передки сколы.

82 20 30

5 2б 1%CaCN<sub>2</sub>+0,5% Mg

зеленые октаэдры, изометричные с острыми вершинами или уплощены по L<sub>4</sub>. Передка встречается двоянника по 111/. Передки сколы.

100 60 50

При синтезе алмазов легированных добавками CaCN<sub>2</sub> и Mg резко увеличивается скорость роста кристаллов,

размеры которых достигают при этом 2 мм. при времени синтеза всего 10 мин. Преобладающей формой является октаэдрическая, в отдельных опытах хорошо ограненные октаэдры количественно достигают 50%, но нередки также сколы сростки. Кубооктаэдры встречаются редко.

3а 1% CaCl<sub>2</sub> + 0,5% Mg

Октаэдры размерами 1-2 мм. почти все недоразвитые со стороны половины всех граней, часто наблюдаются признаки скелетного роста, что дополнительно свидетельствует о его больших скоростях.

10 2,2 40-45

3б " - "

3в " - "

Октаэдры размерами 0,6 - 1,0 мм.

18

3,1

25

Октаэдры размерами 0,5-0,6 мм. от желтого до темно-зеленого цветов, почти все с острыми вершинами, очень редко вершины пригнуты гранями /100/, нередки индивиды, уплощенные  $h_4$  и  $h_3$ ; среди уплощенных октаэдров встречаются двойники по шпинелевому закону. Нитевидные включения наблюдаются в направлениях, перпендикулярных /100/, число их - от 1 до 3. Нередки черные, неправильной формы, включения, рассеянные по всему объему кристал-

30

4,5

20

размеры которых достигают при этом 2 мм. при времени синтеза всего 10 мин. Преобладающей формой является октаэдрическая, в отдельных опытах хорошо ограненные октаэдры количественно достигают 50%, но нередки также сколы сростки. Кубооктаэдры встречаются редко.

1% CaCN<sub>2</sub> + 0,5% Mg

2,2 10 40-45  
3,1 18 25  
4,5 30 20

Октаэдры размерами 1-2 мм. почти все недоразвитые со стороны половины всех граней, часто наблюдаются признаки скелетного роста, что дополнительно свидетельствует о его больших скоростях.

Октаэдры размерами 0,6 - 1,0 мм.

Октаэдры размерами 0,3-0,6 мм. от желтого до темно-зеленого цветов, почти все с острыми вершинами, очень редко вершины пригнуты гранями /100/, нередки индивидуальные уплощенные  $h_4$  и  $h_3$ ; среди уплощенных октаэдров встречается двойники по шпинелевому закону. Нитевидные включения наблюдаются в направлениях, перпендикулярных /100/, число их - от 1 до 8. Нередки черные, неправильной формы включения, рассеянные по всему объему кристал-

3а  
3б  
3в  
" - "  
" - "

7.  
8.

1 2 3 4 5 6 7

ла. Чем последний крупнее, тем он более загрязнен.

9. 3г 1% Ca.C.N<sub>2</sub> + 0,5% Mg 42 6,3 15

Черные кубы размерами 0,6-1 мм. встречаются в подчиненном количестве, они изометричны, иногда вершины притуплены по /111/; нередки сколы и загрязненность хлопьевидными белыми включениями.

1,5% Ca.C.N<sub>2</sub> + 1% Mg

Увеличение концентрации добавок до 1,5% Ca.C.N<sub>2</sub> + 1% Mg приводит к тому, что кубы почти не наблюдаются, кубооктаэдры находятя в подчиненном количестве - таким образом преобладающей формой становится октаэдрическая. По внешнему облику кристаллы очень похожи на вышеописанные /За-Зг/. Но более часто при этом наблюдаются уплощенные по L<sub>4</sub> и удлиненные по L<sub>2</sub> октаэдры, при чем обычно они сдвойничованы по шпинелевому закону.

10. 4а 1,5% Ca.C.N<sub>2</sub> + 1% Mg 43 6,3 13

Черные кубы размером 0,3-1,0 мм. Встречаются чрезвычайно редко.

11. 4б " - " 43 6,3 13

Кубооктаэдры от желто-зеленого до темно-зеленого цветов, изометричные, удлинены по L<sub>4</sub> или уплощены по L<sub>3</sub>, часто сколоты и загрязнены белыми включениями или

1 2 3 4 5 6 7

черными нитевидными.

12.	4в	1,5% CaCN <sub>2</sub> +1% Mg	зеленые октаэдр размер 0,2-0,5 мм	30	5,1	20
13.	4г	" "	Октаэдр размер 1-2 мм	12	2,0	20

14. 5а 0,1-1% CaCN<sub>2</sub> Уменьшение концентрации добавки цианмида кальция с 1% до 0,1% приводит к тому, что преобладающей формой кристаллов в этой серии опытов является кубооктаэдрическая / более 50% образцов /.

Алмазы желтого цвета, изометричные, реже удлиненные по *K<sub>11</sub>*, причем часто удлинение асимметричное. В кубооктаэдрах нередки черные нитевидные включения металла-растворителя / *Mn*, *Mg* / количество их от 1 до 2. Размер кристаллов 0,3-0,5 мм

15.	6а	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N /0,46% /	При синтезе кристаллов с добавкой дифенилами- на получают образцы алмазов только октаэ- дрического габитуса, но большой процент в опы- тах / 70-85% / составляют неправильные ос- колки. Нередко наблюдаются скелетные формы, что повидимому, обусловлено интенсивным образова- нием ступеней роста. Октаэдр желтые или белесые, чаще сильно загрязнены белыми хлопье- видными и черными нитевидными включениями. Нередки октаэдр, уплощенные по <i>K<sub>3</sub></i> . Необходи- мо отметить, что все октаэдрические кристаллы имеют острые вершины, т.е. Грани /100/ отсут- ствуют. В данных кристаллах обнаруживаются включения алмаза в алмазе.	17	2,6	14
-----	----	---	--	----	-----	----

16.	7а	Mn <sub>4</sub> N	Кубы зеленые и черные размером 0,3-0,6 мм, с	47	7,1	15
-----	----	-------------------	--	----	-----	----

1 2 3 4 5 6 7

острами вершинами изредка притупленными очень слабо развитыми гранями  $\{111\}$ . В зеленых кубах много хлопьевидных включений.

17. 76 Мнч<sup>№</sup>

желтые и зеленые кубооктаэдры изометричные, удлиненные или уплощенные по  $h_c$ , размер их 0,3-0,7 мм.

55 8,3 15

Введение цианамидов без примеси *Mg* /которая существенно уменьшает интегральную концентрацию азота /приводит к значительному возрастанию полуширины линий ЭПР при небольшом росте интенсивности линий. Это, может быть, вызвано образованием локальных скоплений /"атмосфер" [10] / примеси парамагнитного азота, что приводит к непропорциональному, /общей концентрации / росту диполь-дипольного взаимодействия. Таким образом, обнаруживается реальная возможность варьировать формами вхождения азота в кристаллы за счет использования различных его соединений, служащих в данном случае "промежуточным" с точки зрения перехода графит-алмаз.

### § 3. Исследование оптических спектров и параметров решетки синтетических алмазов, выращенных с различными примесями в шихте<sup>x/</sup>.

Были сняты спектры оптического отражения порошкообразных образцов синтетических алмазов, которые выращивались с добавками различных примесей в шихту. Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4 А, оборудованном приставкой ЦДО-1 в интервале длин волн 200-11000 Å. Для некоторых образцов были выполнены промеры параметра решетки на камере РКУ-114 методом асимметричной съемки /подробное изложение методики съемки имеется в нашем предыдущем отчете /.

---

<sup>x/</sup> Работа проведена совместно с Безруковым Г.Н.

Результаты измерений даны в таблице 2, где также приведены данные по содержанию дисперсного парамагнитного азота /ЭПР/. Из таблицы видно, что изменение параметров связано с захватом примеси азота, т.к. известно, что вхождение в алмаз азота сопровождается образованием определенного количества вакансий углерода. Эти два фактора и оказывают основное влияние на изменение параметра решетки.

Для одного образца /монокристалльного/ синтетического алмаза был снят спектр оптического поглощения /рис. 4 / на спектрофотометре СФ-4 А, оборудованном приставкой для малых образцов ПМО-1. Следует обратить внимание на отчетливо выраженную сложную систему полос поглощения в области 3200-4500 Å /наряду с сильным поглощением в УФ при  $\lambda < 3000$  Å, обусловленным присутствием структурной примеси азота/. Система полос в этой области, которая обозначается как №3 /точнее №3 + №2, т.к. обе эти системы, обычно, присутствуют одновременно / и связана с донорно-акцепторными парами азот-алюминий. Спектры отражения /рис. 5-7 / алмазов, в которых отсутствует дисперсный парамагнитный азот характерны отсутствием /сравнить с рис. 4 / поглощения в УФ /при  $\lambda < 3000$  Å/. Как видно из рис. 4, 5 комплексы алюминий-азот и бор-азот дают полосы поглощения, лежащие приблизительно в одной области, а именно, в области 3000-4500 Å. Введение Р приводит к появлению дополнительных полос поглощения /рис. 7 /, природа которых еще не установлена. Как выше отмечалось, все спектры отражения сняты для образцов синтетического алмаза, в которых парамагнитный дисперсный азот практически отсутствует. Это достигалось введением в шихту примеси бора или

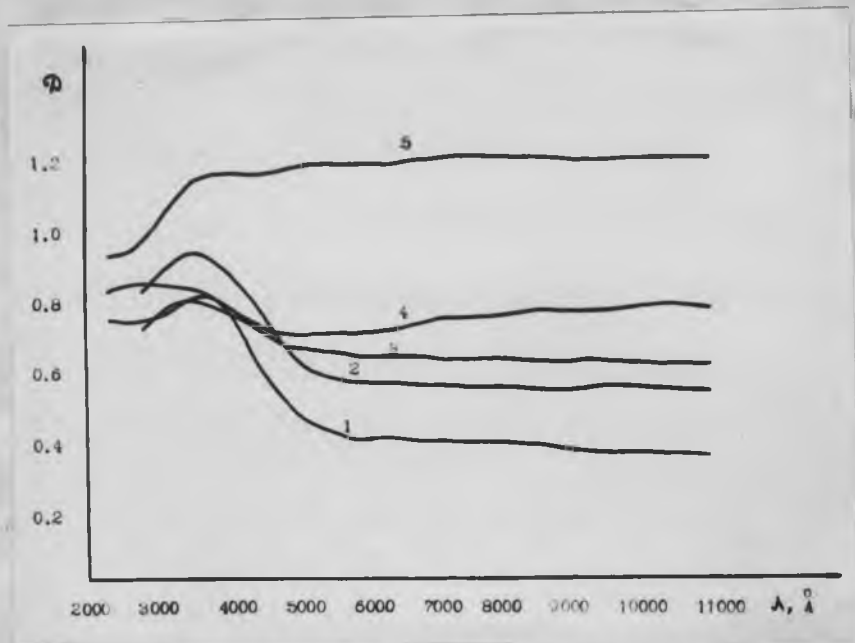


Рис. 5. Спектры оптического отражения синтетических алмазов, полученных при введении в шихту примеси бора: -2/0,001 вес %/, 3/0,014 вес %/, 4/0,75 вес %/ 5/ 4 вес %/, кривая 1 относится к алмазам, характерный спектр которых приведен на рис.3.

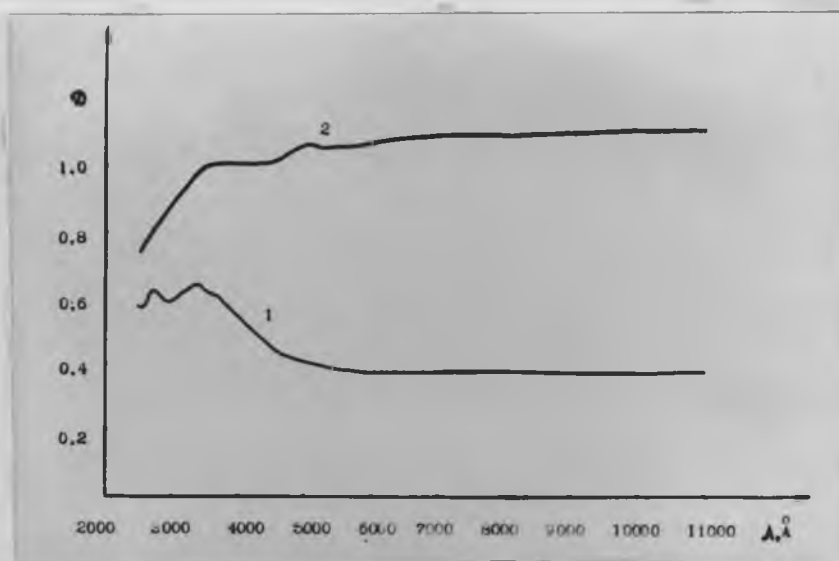


Рис. 6. Спектры оптического отражения синтетических алмазов, полученных при введении в шихту примеси P/1 вес %/+Al/1 вес %/ - 1 и B/5 вес %/+Al/2 вес %/ - 2.

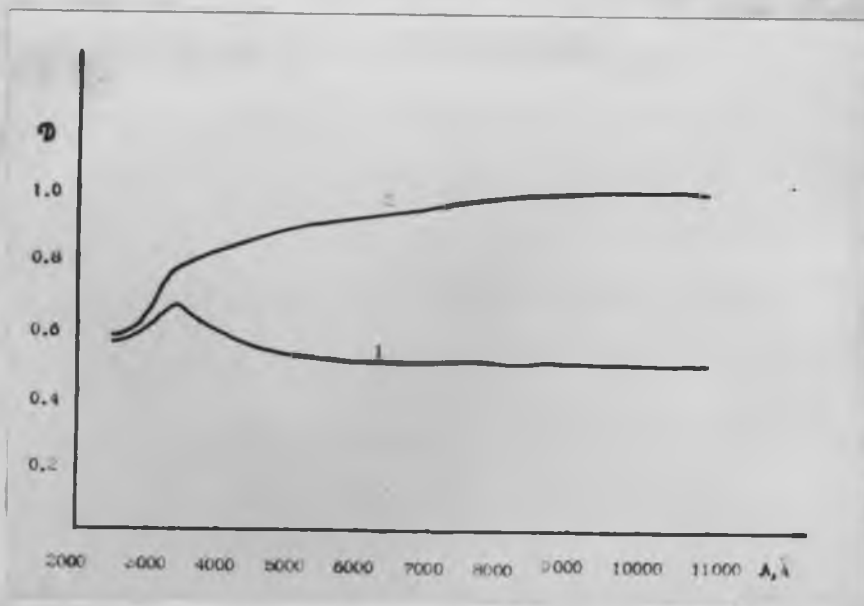


Рис. 7. Спектры оптического отражения синтетических алмазов, полученных при введении в шихту примеси  $Ti$  /2 вес %/ - 1 и  $Ti$  /1 вес %/+B/1 вес %/ -2.

ТАБЛИЦА II

№ п/п	Вводимая в ших- ту примесь	а <sub>о</sub>	Содержание примеси в шихте	Содержание дисперсного азота по данным ЭПР в усл.ед.
1	Al	3.5669	0,1%	15
2	Al	3.5670	0,5%	10
3	Al	3.5670	1%	1
4	Al	3.5671	7%	0
5	AlN	3.5673	2%	80
6	ZrN	3.5671	2%	40
7	TiN	3.5672	2%	30
8	NbN	3.5671	1%	90
9	MnN	3.5671	1%	60
10	Ti	3.5670	0,1%	5
11	Ti	3.5669	10%	0

алюминия, а также титана и фосфора. В этом случае азот связывался в комплексы, как захватываемые растущими кристаллами /  $BN$ ,  $AlN$  /, так и не захватываемые /нитриды титана и фосфора/. Приведенные данные показывают, что поглощение в УО возникает не только в случае присутствия в кристаллах азота в пластинчатой форме /плеителитсы/, что характерно для природных алмазов, но и в случае присутствия в кристаллах дисперсного парамагнитного азота.

§ 4. Определение параметров диффузионного распада В-  $N$ -центров - энергии активации  $W$  и частотного множителя  $D_0$ .

Для более полного количественного описания обнаруженных нами ранее в синтетических алмазах В-  $N$ -комплексов были проведены опыты по их диффузионному разложению под действием нагрева при давлениях 50-70 кбар. При этом мы исходили из обычных представлений о диффузии замещающих атомов примесей в кристаллах. Необходимость распада комплексов должна следовать из различия скоростей диффузии доноров и акцепторов в полупроводниках [13].

С точки зрения формальной кинетики происходящих процессов вообще имеется много общего между диффузией и реакциями распада соединений отдельных атомов - вне зависимости от того, входят ли эти соединения в состав кристалла в качестве комплексов или образуют индивидуальные вещества. Процесс диссоциации молекулы  $AB$  на составляющие атомы  $A$  и  $B$  происхо

дит за счет преодоления частицами энергетического барьера, как и в случае диффузии. Напомним, что основой теории диффузии является уравнение Фика:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (1)$$

где  $n$  - концентрация диффундирующих атомов, а  $D$  - коэффициент диффузии, предполагаемый независимым от  $n$ .

Обычно для твердых тел  $D$  зависит от  $T$  по закону [13]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $W$  - энергия активации в эв,

$k$  - постоянная Больцмана,

$D_0$  - коэффициент, называемый частотным множителем.

Экспериментальной характеристикой диффузии в нашем случае являлась концентрация парамагнитной примеси азота, возрастающая при уменьшении концентрации В- $\mathcal{N}$ -комплексов. Так как при этом мы не интересовались распределением центров по кристаллу, то можно было условно считать, что все  $\mathcal{N}_g$ -центры расположены в плоском бесконечно-тонком плоском слое. Для подобного случая решение уравнения /1/ имеет вид [13]:

$$n_N(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{kDt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

где  $Q$  - количество комплексов, приходящееся на 1 см<sup>2</sup>, а  $n_N(x,t)$  - концентрация парамагнитной примеси азота, точнее - её приращение по отношению к первоначальному значению. Очевидно, что  $Q_0$  для нашего случая можно численно принять равной первоначальной объемной концентрации В- $\mathcal{N}$ -центров, а /3/ при  $x=0$  принимает вид:

$$n_N(t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{kDt}} \quad (4)$$

Практически эксперименты сводились к выдерживанию алмазов при различных температурах и измерению приращения концентрации парамагнитного азота  $n_N$  в зависимости от длительности выдержки. Результаты представлены на рис. 1. Тангенс угла наклона прямых рис. 28а с точностью до множителя  $\frac{Q_0}{2\sqrt{\pi}}$  дает нам значение  $\frac{1}{\sqrt{D}}$ , т.е. фактически  $D$ , соответствующие разным  $T$ . Величину  $Q_0$  оказалось возможным оценить экстраполяцией зависимости /рис. 1 /  $n_N$  1773 K =  $f(t)$  выражением:

$$n_N \approx 6 \cdot 10^{18} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{4,5 \text{ год.}}\right) \right] \quad (3)$$

Таким образом, для выбранного сорта алмазов  $Q_0$  равнялось  $6 \cdot 10^{18} \text{ ат. см}^{-2}$ .

На основании данных рис. 28а и 28б был построен график зависимости  $D$  от  $\frac{1}{T}$  /рис. 29./, из которого получаем, что  $W \approx 1,71 \text{ эв}$ ,  $D_0 \approx 2,3 \text{ см}^2 \cdot \text{сек.}^{-1}$ . Для большей наглядности численные значения  $D$  для различных температур приведены также в табл. 1

Таблица 1.

Полученные значения коэффициента диффузии  $D$ .

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	$D, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$
1573	$5,1 \cdot 10^{-6}$
1623	$9,2 \cdot 10^{-6}$
1673	$1,3 \cdot 10^{-5}$
1723	$1,9 \cdot 10^{-5}$
1773	$2,7 \cdot 10^{-5}$

Применительно к рассмотренной задаче  $W$  по физическому смыслу представляет собой, по видимому, энергию ковалентной связи между бором и азотом, а  $D_0$  характеризует вероятность диффузионного распада комплексов. Напомним для сравнения, что по данным работы [14], полученным расчетным путем с использованием упругих постоянных алмаза, энергия связи атомов углерода в расчете на одну связь равна 3,7 эв / 84,9 ккал/моль /, а для борагона энергия В- $N$ -связи составляет 1,5 эв / 35 ккал /. Найденная нами величина  $W$  заведомо несколько занижена, т.к. получена без учета влияния давления на диффузию, которое должно быть значительным. Для неупорядоченных сплавов металлов, например, справедливо следующее выражение для диффузии, учитывающее роль  $P$  [15] :

$$D = D_0' \cdot \exp \left[ - \frac{W}{kT} + M_1 P + M_2 P^2 \right] \quad (6)$$

В более общем случае (6) можно придать вид:

$$D = D_0 \cdot \exp \left( \frac{\Delta S}{k} \right) \cdot \exp \left( - \frac{W}{kT} \right) \quad (7)$$

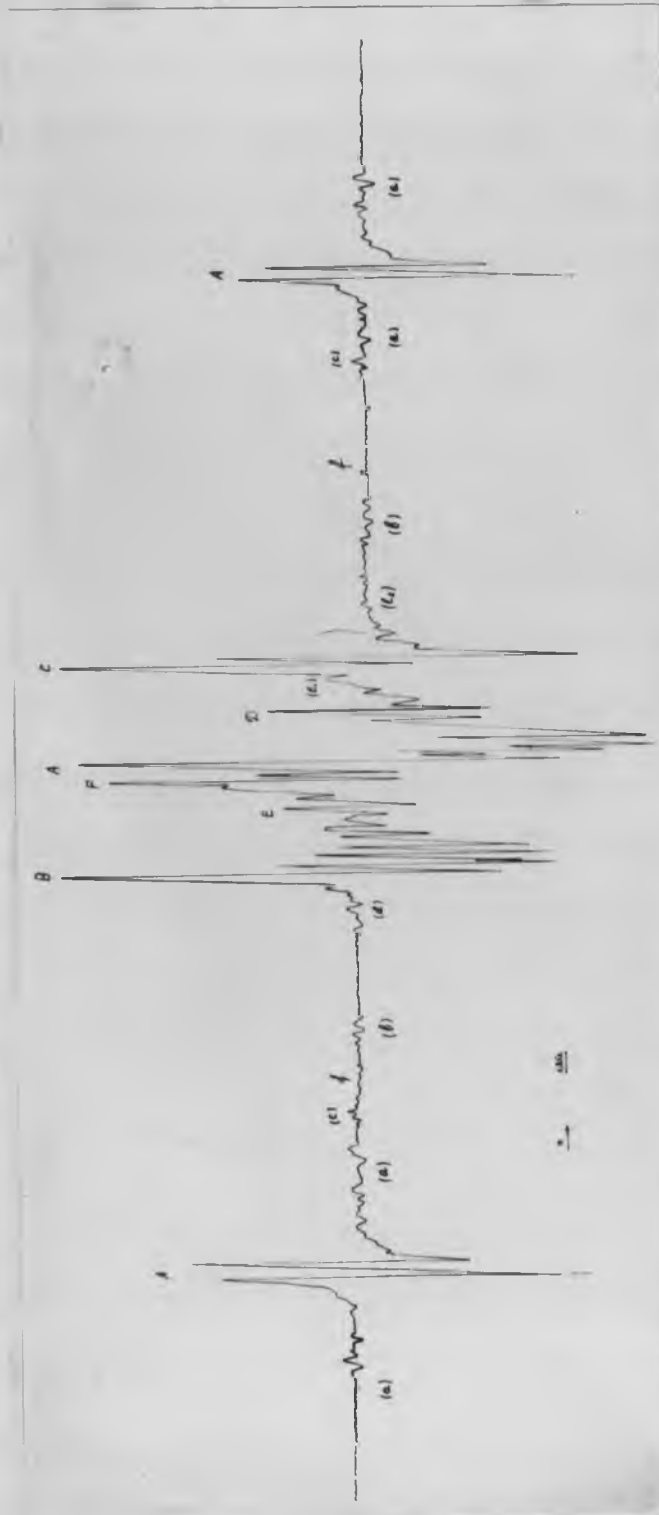
где  $\Delta S$  -приращение энтропии, связанное как с давлением, так и с другими возможными воздействиями. При отсутствии последних и при  $P=0$  (7) приобретает обычный вид (2) .

### § 5. ЭПР и оптические характеристики азото-содержащих комплексов в природных алмазах.

Исследовались спектры электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/, оптического поглощения в инфракрасном, ультрафиолете

товом и видимом диапазоне, а также фотолюминесценции монокристаллов природного алмаза отечественных месторождений /Якутия, Урал /. Все исследованные алмазы относятся по классификации Ю.А. Орлова [24] ко II разновидности, т.е. природные кристаллы желтого цвета и с характерной желтой люминесценцией кубической или ромбической формы. Сохранившиеся на кристаллах грани неравны и носят следы растворения. Рисунок двупреломления довольно своеобразен, а именно, помимо крупных основных фигур, наблюдаются петельные мелкие фигуры. По известной физической классификации [17-18] данные алмазы относятся к типу 1з, т.е. характеризуются небольшим количеством дисперсного парамагнитного азота. ЭПР-измерения проводились на радиоспектрофотометре РЭ-1301 с частотой клистрона 9,3 ГГц при комнатной температуре. Оптические измерения проводились в диапазонах 2000-25000 Å /спектрофотометр СФ-8 / и 400-2000 см<sup>-1</sup> /спектрофотометр ИР-10W на специально приготовленных полированных пластинках толщиной 1-1,5 мм., вырезанных параллельно граням /111/ или /100/. Спектры фотолюминесценции записывались на спектрографе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1 в интервале длин волн 4000-10000 Å при температуре жидкого азота /77 К/.

Все кристаллы указанной разновидности характеризуются необычным спектром ЭПР, а именно, наряду с обычным парамагнитным азотом [1], в них присутствует спектр ЭПР какого-то центра, также связанного с азотом и подробно описанного в работе [19]. На рис. 8 показан вид спектра ЭПР одного из таких кристаллов. Группа линий обозначенная А относится к



79

Рис. 8. Спектр ЭПР в алмазах II разновидности.

обычному парамагнитному азоту. Группы линии В и С относятся к боковым компонентам центральной группы линии между (F) и (D). Линия (E) не идентифицирована. Такой спектр ЭПР обнаружен у алмазов II разновидности для всех отечественных месторождений. Из нескольких десятков кристаллов указанного типа в настоящей работе описываются три, наиболее интересных образца. Спиновый гамильтониан, который описывает данный спектр ЭПР следует записать в виде [19] :

$$\mathcal{H} = \beta \bar{S} \bar{g} \bar{H} + \bar{A} \bar{I} \bar{S} \quad S = 1/2, \quad \mathcal{Y} = 1$$

со следующими главными значениями  $g$ -тензора и тензора СТС [19] :

$$g_1 = 2,0031 ; \quad g_2 = 2,0019 ; \quad g_3 = 2,0025$$

$$и \quad A_1 = A = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} ; \quad A_2 = 7,16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

Направление осей следующее:  $g_1$  и  $A_1$  параллельны направлению  $110$ , оси  $g_2$  и  $A_2$  составляют с осью  $110$  углы в  $45,2^\circ$  и  $22,4^\circ$  соответственно. В элементарной ячейке имеется 12 парамагнитных центров данного типа, различающихся лишь ориентацией осей  $g$ -тензора. Расчет положений линии СТС, при выше приведенных значениях констант и углов, дал очень хорошее совпадение с экспериментальными значениями [18]. Поскольку лишь примесь азота /из примесей имеющихся в алмазах /имеет изотоп с ядерным спином  $\mathcal{Y} = 1$  и 100% природным содержанием, то естественно было высказать предположение, что состав данного центра входит азот и не зная конкретной модели центра [19].

В настоящей работе мы обсуждаем предполагаемую модель парамагнитного центра и оптические характеристики алмазов, содержащих такие центры. Ориентация осей  $g$  и  $A$ -тензоров,

величина СТС от азота позволяет высказать предположение, что центр представляет собой донорно-акцепторную пару, причем, донор и акцептор расположены в соседних тетраэдрах, но не в соседних узлах. Об этом свидетельствует тот факт, что направление осей  $g$ , и  $A_1$  параллельно направлению  $\langle 110 \rangle$  т.е. углерод - углерод из следующий за ближайшей координационной сферы. Направление других осей  $g$ -тензора близко к направлениям осей  $\langle 111 \rangle$  /т.е. углерод -углерод из ближайшей координационной сферы /и составляет с ними угол около  $90^\circ$ . Как известно, [20], в случае наличия положительно заряженных доноров и отрицательно заряженных акцепторов возникают сильные кулоновские поля. Флуктуации потенциала внутрикристаллического поля могут оказаться значительно больше обменного взаимодействия электронов и, в результате, идет заполнение низколежащих акцепторных уровней. Отсутствие дополнительной СТС от таких возможных в алмазах акцепторов, как  $A_1$  и  $B$ , заставляет высказать предположение, что роль акцепторов играют вакансии углерода. Центры такого типа наблюдались, например, в кремнии, обогащенном фосфором и подвергнутом электронному облучению [21]. Было показано, что начиная с определенной дозы, происходит изменение зарядового состояния дефекта, представляющего собой вакансию локализованную вблизи атома фосфора, который стабилизирует её, т.к. вакансии обладают высокой подвижностью. Интересно сравнить изменения главных значений  $g$ -тензора и констант СТС от азота в алмазе и фосфора в кремнии для обычных доноров и пар донор-вакансия /акцептор / -таблица 4.

Приведенным выше значениям констант СТС соответствуют следующие изотропные и анизотропные части СТС :  $a = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $b = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{3} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . В стандартных обозначениях [22] взаимодействие электрона с ядром во внешнем магнитном поле описывается следующими выражениями для констант  $a$  и  $b$ :

$$a = \frac{16\pi h^2}{3} \frac{M\gamma}{J} Me |\Psi(2N)|^2; \quad b = g\mu_0 h^2 \frac{M\gamma}{J} \frac{1}{\langle (\bar{z} - \bar{z}_N)^2 \rangle}$$

где  $M$  — магнетон Бора,  $z$  и  $z_N$  соответственно координаты электрона и ядра. Если обозначить за  $\rho$  — расстояние между дефектом, на котором локализован электрон и ядром, с которым он взаимодействует, то выражение для  $b$  можно записать в следующем виде [23]:

$$b = Me\mu_0 h^2 \left\langle \frac{1}{\rho^3} + \frac{3}{\rho^5} (3z^2 - \rho^2) \right\rangle \dots$$

где  $\rho$  — расстояние между электроном и ядром, с которым он взаимодействует, и может быть найдено из Хартри-Фоковских функций для азота [24]. Проведенный расчет дает расстояние  $\approx 2,9 \text{ \AA}$ , что близко к расстоянию углерод-углерод из соседней координационной сферы /т.е. азот/вакансия/, которое равно  $2,5 \text{ \AA}$ .

Зная константы СТС можно также оценить [22] параметр гибридизации, т.е. вклад  $S$  и  $P$  орбит, азота / $C_p$  и  $C_s$  — соответственно/, который обычно определяется как  $\lambda = \left( \frac{C_p^2}{C_s^2} \right)^{1/2}$ . В этом случае угол между  $i$  и  $j$  связью может быть определен из выражения [22]:  $\lambda_i \lambda_j \cos \varphi_{ij} + 1 = 0$ . Для наблюдаемого парамагнитного центра угол между направлением гибридной связи  $C - C$  и направлением максимальной концентрации гибридной орбиты составляет угол в  $119^\circ$  т.е. отклоняется на

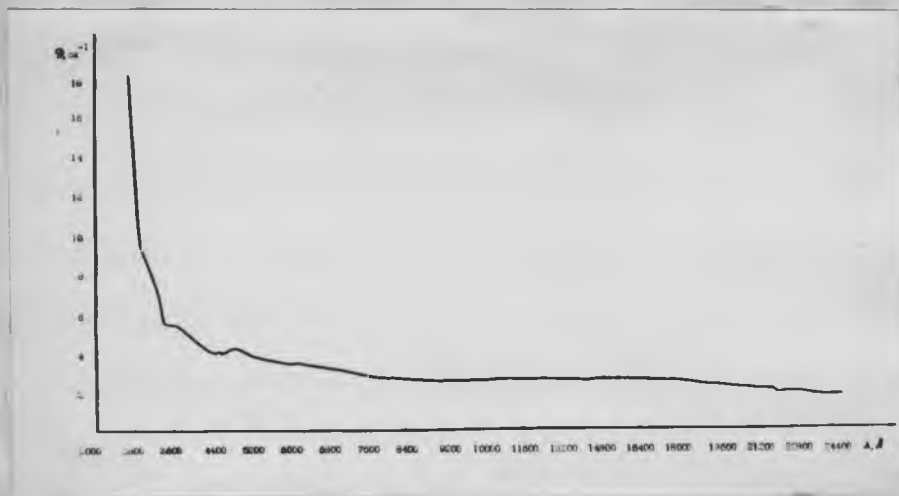


Рис. 9. Спектр оптического поглощения в алмазе П разновидности.

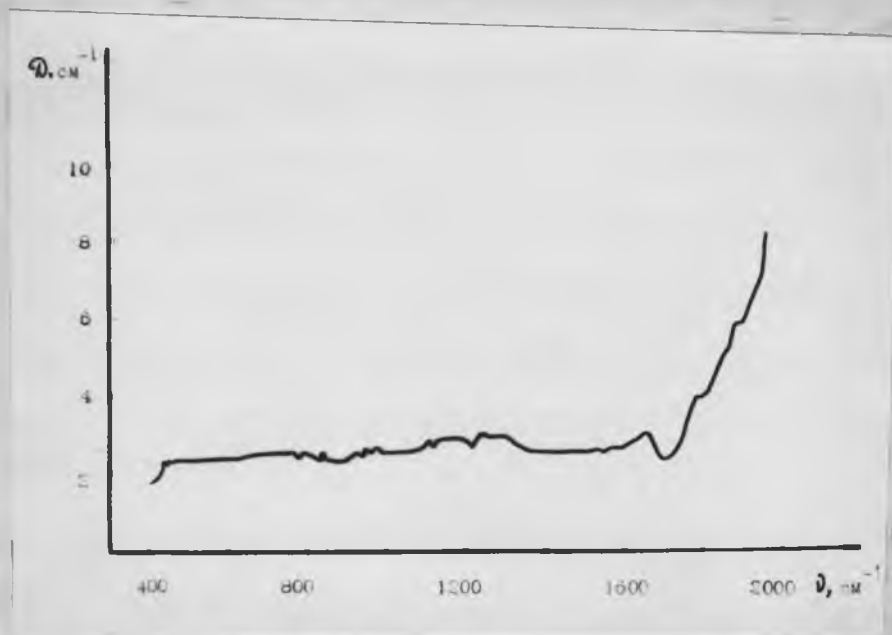


Рис. 10. ИК-спектр в алмазе П разновидности / кристалл №3 /.



Рис.11. Спектр фотолуминесценции в алмазе П разновидности / кристалл №1/.

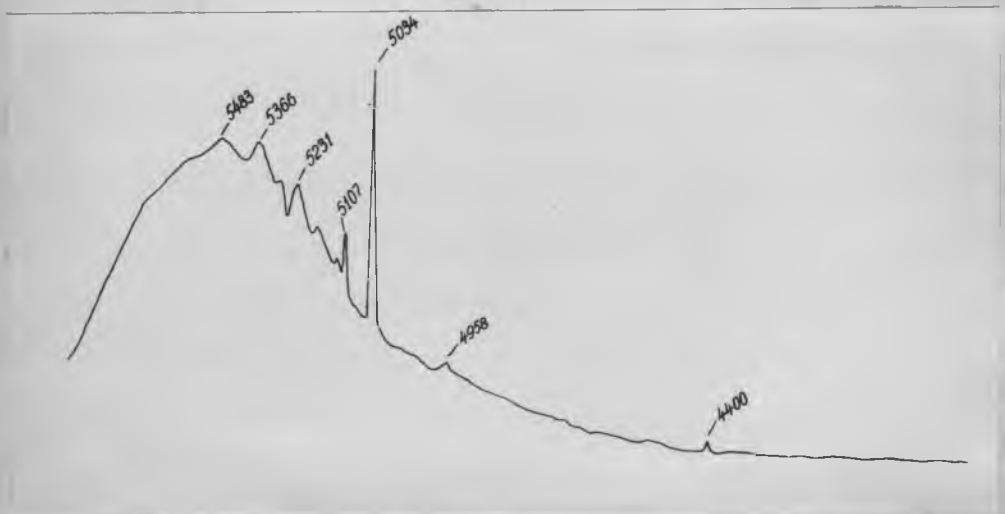


Рис.12. Спектр фотолуминесценции в алмазе П разновидности / кристалл № 2/.



Рис.13. Спектр фотолуминесценции в алмазе П разновидности /кристалл № 3/.

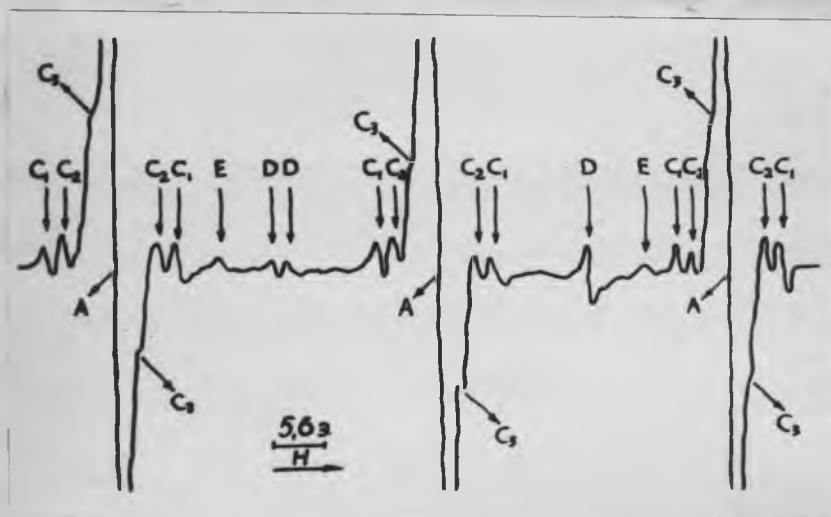


Рис.14. Спектр ЭПР донорного азота в алмазах. Группы линий  $C_1, C_2, C_3$  связаны со сверхтонким взаимодействием с изотопом  $C^{13}$  / $\gamma = 1/2$ / окружающих углеродов, группы линий  $D$  и  $E$  обусловлены изотопом и квадрупольными переходами.

из приведенных ИК-спектров алмазов, состояния азота в изученных кристаллах и его общая концентрация довольно различны от почти безазотного кристалла № 1 до кристалла № 3, где уже смесь азота появляется и в непарамагнитных формах [18].

Интересным является и тот факт, что для рассматриваемых алмазов отсутствует корреляция между поглощением в области  $1100-1400 \text{ см}^{-1}$  и поглощением в УФ /т.е. при  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ , что характерно для большинства природных алмазов [16-17]. Все исследованные алмазы наряду с поглощением в УФ характеризуются широкими полосами поглощения в области  $3300-4200 \text{ \AA}$  и в области  $4800 \text{ \AA}$ . Отдельные образцы характеризуются развитыми неразрешенными полосами в области  $6000-8000 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что полосы поглощения в исследованных алмазах лежат в области полос  $GR - 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  и  $R 9, 10, 11$ , которые характерны для алмазов типа 1, подвергнутых электронному облучению [28]. В этой же области лежат полосы  $H-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18$ , которые возникают в таких облученных алмазах после отжига при  $T=700-900^\circ\text{C}$ . Кларк и Дайер [28-29] связывали поглощение в этой области с комбинациями азотных дефектов с вакансиями и междуузельными атомами углерода, которые генерируются ионизирующей радиацией с последующей диффузией при отжиге, с другой стороны, ряд данных свидетельствует о том, что с междуузельным углеродом связана полоса  $GR - 1$  [29], так что наиболее вероятная модель для серии полос  $GR - 2-8$  и  $H3-18$  это вакансии углерода в сочетании с различного рода дефектами, включая всевоз-

возможные формы примесного азота.

Следует также обратить внимание на наличие в спектрах поглощения кристаллов №2-3 полосы-ступеньки в области 700-2800 Å, которая связывается [30] с азотом в плейтелитной форме. Поскольку в алмазе №2 присутствует практически лишь парамагнитные формы примеси азота, то следует поставить под сомнение связь полосы-ступеньки в области 700-2800 Å с пластинчатыми формами азота.

Известно, что алмазы типа I характеризуются не только присутствием примеси азота в различных формах, но и дискообразными скоплениями вакансий [31]. Само по себе присутствие вакансий не является чем-то необычным. Однако в алмазе типа Ia концентрация вакансий по данным Эванса и Фала [31] составляет  $1-4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , т.е. намного превышает равновесную концентрацию для соответствующих P,T - параметров роста. Уже для Ge и других п/п кристаллов было установлено [32-33], что вакансии могут играть роль акцепторов, причем введение доноров способствует к появлению такого рода акцепторов /если положение уровня Ферми и уровня акцепторов благоприятствует этому/. Повидимому, для алмазов наблюдается аналогичное явление, когда вхождение донорной примеси азота сопровождается образованием вакансий углерода. Следует отметить, что количество вакансий в алмазах типа Ia, на порядок меньше количества атомов азота концентрация  $1-3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  / хотя число плейтелита и вакансионных петель /дисков/ примерно одинаково [31]. Это может быть лишь в том случае, когда вхождение азота в пластинчатой форме не сопровождается образ-

ванием соответствующего количества вакансий. Можно предполагать, что вакансии /ацепторы/ возникают лишь при вхождении азота в дисперсной форме /и при определенных условиях роста /. Высокая подвижность вакансий не вызывает сомнений и, следовательно, должна идти их конденсация, естественно, что местами таких скоплений будут узлы кристаллической решетки достаточно близкие к пленителитсам, что и наблюдается при электронно-микроскопических исследованиях таких алмазов на просвет [31]. Алмазы типа 1в, в которых наблюдается лишь парамагнитный азот, относятся к кристаллам, в которых этот процесс завершен. Алмазы, в которых наряду с парамагнитным азотом наблюдается спектр ЭПР необычного азота, относятся к кристаллам, в которых процесс конденсации не начался, а точнее не завершился т.е. часть вакансий локализована вблизи атомов азота и ими стабилизируются. Можно полагать, что отличие в истории обоих типов алмазов заключается в скорости охлаждения, а именно, алмазы типа 1в медленнее охлаждались, чем алмазы типа 1а, содержащие необычный азот. Не следует исключать также возможность влияния пластической деформации, характерной для кристаллов алмазов [16] на образование и конденсацию вакансий. То, что алмазы данной разновидности претерпевали пластическую деформацию следует, в частности, из аномального двупреломления у таких кристаллов. Понимается, необходимо учитывать, что условия роста были таковы, что азот попадал в кристаллы в сравнительно небольших концентрациях  $\leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  / и, главным образом, в дисперсной парамагнитной форме. Справедливость высказанных предпо-

Вставка 1

Алмаз

КОНСТАНТЫ СПИН-РАМИЛЬТО-

НАННЯ

$N$

$N+C$

$P$

$P+S_i$

$g_1$

$g_2$

$g_3$

$A_{11}, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$

$A_{12}, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$

2,0031

2,0019

2,0025

7,16

5,3

$g_{iso} = 2,002$

40,8

29,2

$g_{iso} = 2,000$

$A_{cp} = 59,1$

2,0076

2,0112

2,0005

10,7

8,6

ложений можно проверить, очевидно, при электронных микроскопических исследованиях, когда должно наблюдаться различие в концентрациях скоплений вакансий в алмазах типа I различного типа.

Ю.Л. Орлов отмечал [16], что алмазы II разновидности первоначально имели форму кубов, комбинационность форм является следствием процесса растворения. Как известно, из опытов по получению искусственных алмазов кубические формы при прочих равных условиях, характерны для более низких температур роста по сравнению с температурами, при которых формируются кристаллы октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов. Так или иначе, алмазы с одним парамагнитным азотом или вместе с необычным азотом росли при более низких температурах роста чем, например, алмазы I и внутренней зоны алмазов III, IV, V разновидностей. Различия спектров ЭПР двух близких по генезису подгрупп алмазов II разновидности, по видимому, отражает скорее различия в послекристаллизационном периоде, чем в физико-химических условиях роста.

§ 6. ЭПР и оптические характеристики  
монокристалльных разновидностей /I-V по  
классификации Ю.Л. Орлова/ природных  
алмазов.

### Введение

В морфологической классификации Ю.Л. Орлова [16] природных алмазов выделяется пять монокристалльных равно-

видностей. Успехи в применении различных физических методов /ЭПР и оптическая спектроскопия/ к исследованию алмазов позволили накопить обширный материал по различным физическим характеристикам кристаллов. Это позволяет сопоставить морфологические <sup>признаки</sup> природных алмазов с их ЭПР и оптическими свойствами в рамках указанной классификации.

Отметим, что проведенные нами измерения ЭПР и оптических характеристик /в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях спектра/ большого количества алмазов различных отечественных месторождений /Урал, Якутия-трубки "Мир", Айхал, "Удачная"/ показали, что практически все кристаллы в пределах любой из разновидностей по классификации Орлова имеют идентичные ЭПР и оптические характеристики. Об отдельных редких исключениях будет сказано ниже. В соответствии с описанием Ю.Л. Орлова [16], природные алмазы, по разновидностям, имеют следующие характеристики.

#### I разновидность .

Прозрачные бесцветные или с золотисто-желтым оттенком кристаллы различного габитуса. Исходный габитус - октаэдрический, а комбинационность форм обусловлена травлением и растворением кристаллов. В ряде случаев графитизация придает алмазам этой разновидности дымчатую или лиловую окраску; в результате пятнистой пигментации кристаллы могут быть зелеными и бурными. Алмазы этой разновидности имеют голубую /синюю/ люминесценцию на которую накладывается желтая или желто-зеленая люминесценция различной интенсивности. От -

дельные кристаллы люминесцируют слабо.

### II разновидность

Прозрачные, окрашенные в яркий оранжево-желтый или оранжевый цвет кристаллы различного габитуса. Исходный габитус-кубический, а комбинационность форм является результатом последующего растворения. В случае графитизации или пигментации, окраска кристаллов принимает дымчато-зеленый или бурый оттенки. Для кристаллов данной разновидности характерна желтая или желто-зеленая люминесценция.

### III разновидность

Полупрозрачные /бесцветные/, полупрозрачные /серые, темно-серые/ или совершенно непрозрачные /в связи с большим количеством пылевидных включений графита особенно во внешней зоне/ кристаллы. Судя по внутренней зоне, которая как правило бесцветная или с темным оттенком начальные формы кристаллов имели кубический габитус. Для алмазов данной разновидности характерна ~~сильная~~ люминесценция центральных зон кристалла и ~~слабая желто-зеленая люминесценция~~ ~~слабая~~.

### IV разновидность

Полупрозрачные /мутные, опаловидные/ или непрозрачные /беловато-серые, желтые, желто-зеленые, темнозеленые почти черные/ кристаллы. Судя по внутренней прозрачной зоне, начальный габитус кристаллов октаэдрический, внешняя мутная зона, серого или желтого цветов, содержит большое количество графитовых включений. Кристаллы этой разновидности не лю-

минесцируют или имеют слабую желтую люминесценцию.

### У разновидность

Прозрачные /бесцветные/ кристаллы, но в связи в большим количеством крупных хлопьевидных включений графита приобретшие серовато-черный или совершенно черный цвет. Начальная форма роста — октаэдр. Алмазы этой разновидности имеют ярко синюю люминесценцию, которая видоизменяется имеющимися включениями.

#### 1. Физическая классификация алмазов .

Как известно, [34,35,18], в основе физической классификации алмазов на четыре типа /Ia, Ib, Ia, Ib/ лежит факт наличия /I/ и или отсутствия /II/ примеси азота. Кристаллы, в которых большая часть примеси азота содержится в непарамагнитной форме, а именно в виде пластинчатых образований /плейтелитс/ относятся к типу Ia. Такие алмазы обладают характерным поглощением в УФ-области спектра и двумя группами полос поглощения в инфракрасной области: Группа А-480, 1100, 1215, 1282  $\text{см}^{-1}$  и группа В-1010, 1175, 1331, 1430, 1330, 1365, 1430  $\text{см}^{-1}$ . С группой полос А коррелирует поглощение в УФ-области 2900-3100 Å, а с группой полос В-поглощение в области 4150 Å и голубая флюоресценция [34,35]. Наличие азотных ассоциаций типа плейтелитс в кристаллах типа, Ia было установлено непосредственными наблюдениями таких скоплений азота методом трансмиссионной электронной микроскопии [36,37]. Эванс и Фал показали, [37], что поперечные размеры плейтелитс колеблются от 200 до 1000 Å, а толщина от 2

до 9 атомных плоскостей /при этом азотные плоскости чередуются с углеродными/. Концентрация азота в таких скоплениях достигает  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а плотность плейтелитс составляет  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ . Для алмазов этого типа также характерны дискообразные скопления вакансий с общей концентрацией на порядок меньше, чем концентрация примеси азота.

Е.В. Соболевым с сотрудниками [38] было высказано предположение, что группа полос ИК-поглощения - А обусловлена ассоциациями двух замещающих атомов азота  $N_2$  тогда как полосы  $1010, 1100, 1175, 13331 \text{ см}^{-1}$  -  $B_1$  и  $330, 1365, 1430 \text{ см}^{-1}$  -  $B_2$  коррелируют с петлями дислокаций /ориентированными параллельно плоскости /111/ / и пластинчатыми сегрегатами /плейтелитсами/ азотных атомов в плоскости (100) соответственно. Несмотря на привлекательность предположения, что большая часть азота в кристаллах типа Ia содержится в форме  $N_2$ , имеются некоторые данные, которые не согласуются с этим предположением /например, как отметил Прайс [39] энергетическая выгодность образования плейтелитс/. *Соболев*

Гораздо меньшая часть азотсодержащих природных алмазов / ~ 0,5% от общего количества/ относится к типу Iv, который характеризуется наличием азота в дисперсной парамагнитной форме [1,26]. Следует отметить, что в большинстве алмазов типа Ia наблюдается слабый спектр ЭПР азота, следовательно какая-то часть азота в них находится в

парамагнитной дисперсной форме [40] .

Спектр ЭПР донорного азота в алмазе описывается спинновым гамильтонианом вида [7] :

$$\mathcal{H} = \beta \bar{g} \bar{H} \bar{S} + A \mathcal{I}_z S_z + B (\mathcal{I}_x S_x + \mathcal{I}_y S_y); \quad S = 1/2 \quad \mathcal{I} = 1$$

со следующими константами:  $g = 2,0024 \pm 0,0002$ ,  $A = 40,8$  э. и  $B = 29,2$  э. /СТС от изотопа  $N^{14}$  с  $\mathcal{I} = 1$ , распространенность 100% /. Наблюдалась также СТС от изотопа  $C^{13}$  как от ближайшего атома углерода, со следующими константами:  $A = 60,8$  э.  $B = 25,3$  э., так и от углеродов из 2 и 3 координационных сфер [41] - рис.14. Вхождение азота, как примеси замещения вместо углерода, приводит к искажению /эффект Ян-Теллера/ тетраэдра окружающих углеродов, в результате длина одной из связей  $C-N$  возрастает /  $\sim$  на 10% по данным СТС/ по сравнению с другими, а донорный электрон большую часть времени проводит на одном из 4-х ближайших углеродов. Этот избыточный электрон размещается на антисвязывающей орбите, преобразующейся по представлению  $A_1$  /остальные три орбиты образуют невырожденный уровень  $B_1$  и дважды вырожденный уровень  $B_2$  [26] .

Кристаллы алмаза типа  $T_v$  по своим инфракрасным спектрам поглощения довольно близки к алмазам типа  $T_a$ , т.к. полосы поглощения связанные с различными типами колебаний,  $C-N$  присутствуют в обоих типах азотсодержащих алмазов. Предполагается [30] , что непосредственно с дисперсным азотом коррелирует полосы поглощения в области 3050 Å.

*Берлин 2*

Другим распространенным в природных алмазах структурных дефектов являются донорноакцепторные пары алюминия с азотом, которые ответственны за систему полос № 3 и № 9 в спектрах оптического поглощения [42-43], а также за голубую люминесценцию [44-45].

Наблюдавшиеся как в природных, так и в синтетических алмазах, комплексы  $Al-N$  могут рассматриваться как модифицированные доноры. Действительно, энергия связи  $A_1$ -акцептора составляет  $\sim 0,37$  е. в. ., а энергия связи донорного азотного центра  $\sim 4$  е. в. [43]. Согласно Дину [42-43], система полос № 3 /3840, 3940, 4030, 4150 Å/ и система полос № 9 /в области 2250-2400 Å/ связана с нейтральными и отрицательно ионизированными комплексами  $Al-N$  соответственно. Некоторые из этих полос поглощения очень узкие /ширина определяется временем жизни возбужденного состояния/ и относится к так называемым нуль-фонным переходам, т.е. к переходам, при которых поглощение фотонов происходит без передачи энергии фонным колебанием решетки [46]. По данным поляризованной люминесценции [44] центр ответственный за систему полос № 3, имеет тригональную симметрию /ось симметрии  $\parallel (111)$  /и основная полоса поглощения /4150 Å/ представляет собой переход из основного невырожденного состояния типа  $A_1$  в возбужденное вырожденное состояние типа  $E$ . Следует отметить, что группа полос В в ИК-области спектра при больших концентрациях азота /в плейтелитах/ хорошо коррелирует по интенсивности с системой полос № 3 [45].

Беспримесные природные алмазы, а также алмазы с полупроводниковыми свойствами /проводимость р-типа и характерная голубая окраска/ относятся к типам Па и Пв соответственно. В таких кристаллах отсутствуют характерные для азотсодержащих алмазов полосы поглощения в ИК и УФ - областях спектра. В полупроводниковых алмазах наблюдался спектр ЭПР центра вблизи акцептора р-типа со следующими значениями спин-гамильтониана:

$$S = 1/2, \quad g_{iso} = 2,0030 \pm 0,00003, \quad \Delta H \sim 0,3 \text{ э.}$$

никакой СТС не наблюдалось [47]. Смит, Геллес и Сорокин [48] сообщали о наблюдении спектра ЭПР центра представляющего собой дырку на связи  $Al-C$  /наблюдалась СТС от изотопа  $A1^{27}$ /. Вентроузу и Бовенкерку удалось [49] получить синтетические алмазы с проводимостью р-типа, причем некоторые из них имели голубую окраску. Такие кристаллы образовывались при синтезе из системы углерод-никель с добавкой бора при высоких температурах и давлениях или выдерживанием неокрашенных кристаллов в боре /карбиде бора/, также при высоких температурах и давлениях.

Было также высказано предположение, что за дырочную проводимость, также как и за систему полос  $F_3$  и  $F_9$  несут ответственность не примесь алюминия и  $Al-N$  комплекс, а примесь  $B$  и  $B-N$  комплекс. Однако проведенные исследования синтетических алмазов с различными примесями показали [48], что система  $F_3$  наблюдается лишь при введении в кристаллы алюминия, но не бора.

2. О влиянии примеси азота и температуры роста на некоторые морфологические особенности синтетических и природных алмазов.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по зависимости особенностей морфологического строения синтетических алмазов от физико-химических условий роста. Это позволяет, в ряде случаев, переносить различного рода зависимости, полученные для искусственных кристаллов на природные. Поскольку удалось синтезировать все типы кристаллов, за исключением  $\text{Ia}$ , т.е. содержащие азот в плейтлитной форме, стали известны возможные физико-химические особенности условий роста их в природе [3, 51].

Наличие сильного поглощения в ультрафиолете в алмазах типа  $\text{Ia}$  обусловлено переходами из валентной зоны кристалла <sup>на</sup> не занятые уровни азотной полосы и переходами с заполненных уровней азотной полосы в зону проводимости алмаза [3]. Эти особенности электронного строения алмазов с примесью азота в различных формах, как известно, и обуславливают различия алмазов типа  $\text{I}$  и  $\text{II}$  по таким физическим свойствам, как фотопроводимость, флуоресценция, двупреломление и т.д. [2-53].

Как впервые рассмотрел Эллиот [54], ассоциации азота /плейтлитсы / имеют сэндвичевую структуру, в которой слои атомов азота чередуются со слоями атомов углерода. Наличие избыточных электронов от атомов азота на антизвездных орбиталях /два электрона на каждые четыре орбитали / приводит к понижению суммарной энергии всей системы в целом

по сравнению со случаем, когда все атомы азота находились бы в виде изолированных атомов [46]. В такой структуре энергетические уровни избыточных уровней избыточных электронов образуют дополнительные полосы энергии.

Как было показано Л.М. Шайовским на щелочных галогенидах [5] вхождение примесей в виде плоских ассоциаций /встроек / имеет место лишь при малых скоростях роста. Было показано, что скорости роста синтетических алмазов слишком велики, для того, чтобы имело место вхождение примеси азота в плейтлитной форме [4].

Трудно дать законченное объяснение различию в морфологических особенностях алмазов типа I и II. По ряду данных [37] алмазы типа II росли при более высоких температурах, чем алмазы типа I. К этому следует добавить, то, что алмазы типа I росли в системах, содержащих большое количество азота в дисперсной форме, тогда как алмазы типа II росли в системах, в которых примесь азота была связана в различных комплексах, типа нитридов или вообще отсутствовала.

Естественно, что объяснение связи габитуса и морфологического строения кристаллов с физико-химическими условиями роста следует искать в зависимости растворимости углерода в расплаве от температуры и химического состава, т.е. от величины пересыщения / это определяет относительные скорости роста различных граней /.

Например известно, что при более высоких температурах степень пересыщения в системе / данные по синтетическим алмазам [56] / уменьшается и создаются условия для более

медленного роста, причем в этих условиях соотношение скоростей роста граней октаэдра и куба таково, что в основном, формируются кристаллы октаэдрического габитуса. В условиях более низких температур степень пересыщения увеличивается, возрастают скорости роста, в особенности для октаэдрических граней и растут, главным образом, кубические кристаллы. Примесь азота также сильно влияет на скорость роста. Мозаичное строение природных алмазов типа II, вероятно, объясняется быстрыми скоростями роста в специфических условиях отсутствия дисперсного азота. Отметим, что синтетические алмазы типа II имеют, как правило, октаэдрический габитус с характерным двойникованием.

Степень пересыщения раствора оказывает влияние на образование различных дефектов и, в особенности примесного характера. Изучение количества примеси азота в синтетических алмазах, полученных при различных температурах, показало, что коэффициент захвата, примеси азота в структурной форме прямо пропорционален температуре роста кристалла [3]. С другой стороны исследование кристаллов алмаза, выращенных при различной длительности процесса кристаллизации / также как и характер распределения примеси азота в алмазе в зависимости от размеров кристаллов / показывают, что коэффициент захвата дисперсной примеси азота обратно пропорционален скорости роста [3]. Ранее уже нами отмечалось [3], что имеются существенные различия в коэффициентах захвата структурной примеси  $\mathcal{N}$  и неструктурных примесей для кубических и октаэдрических граней. Можно предполагать, что кубические

границ более "охотно" захватывают азот в структурной форме, чем октаэдрические. Для неструктурных примесей ситуация, как это видно на примере кристаллов с примесью бора, содержащих много неструктурной примеси, обратная.

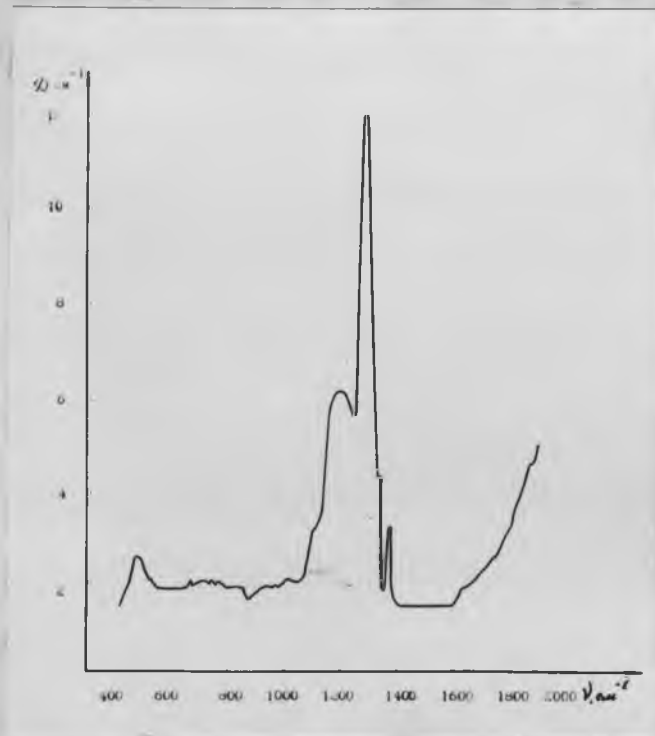
Наличие или отсутствие примеси азота в кристалле определяет не только его морфологическое строение, но и особенности окраски. Известно, что беспримесные алмазы или содержащие азот в небольшом количестве /  $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$  / являются бесцветными, безазотные алмазы с примесью В или А1 имеют голубую окраску / полупроводниковые алмазы типа П в /, а азотсодержащие алмазы могут иметь желто-зеленую окраску с преобладанием в той или иной степени желтого или зеленого цветов.

Само по себе присутствие азота еще не определяет характер окраски, а лишь ее наличие. Характер окраски определяется наличием как примеси азота, так и различного рода дефектов, типа вакансий углерода и междуузельного углерода, а также отношением концентрации азотных и тепловых дефектов. Это следует из того, что не изменяя концентрации азота в кристалле, но генерируя тепловые дефекты, можно изменять окраску кристаллов [57].

### 3. ЭПР и оптические характеристики природных алмазов

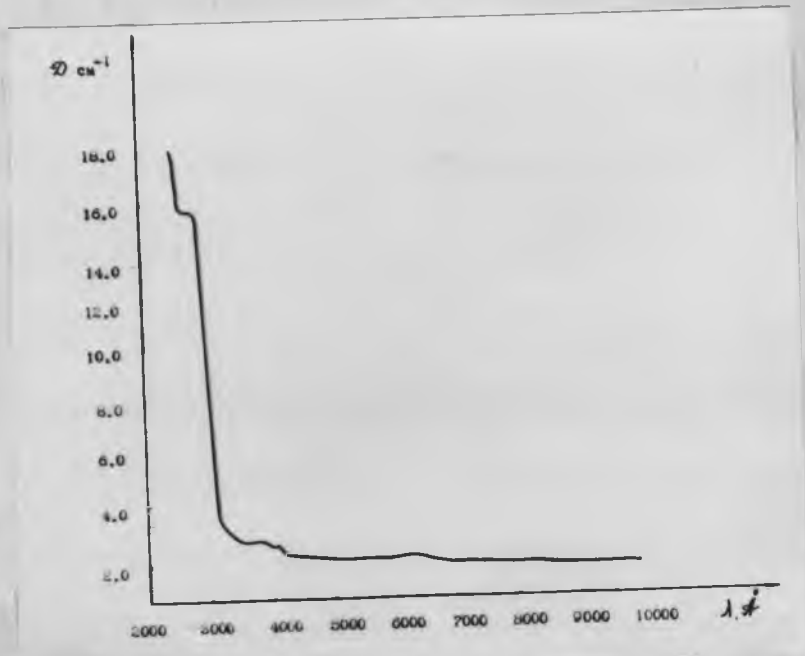
#### I, II, III, IV, V разновидностей.

На рис. 15, 17, 19, 21, 23, 5 приведены характерные спектры оптического поглощения в ИК-области /  $400-2000 \text{ см}^{-1}$  /, а на рис. 16, 18, 20, 22, 24, 26 характерные спектры оптического поглощения в УВ и видимой областях спектра. Для IV раз-



39

Рис. 15. Спектр оптического поглощения алмаза I разновидности в ИК-области.



50

Рис. 16. Спектр оптического поглощения алмаза I разновидности в УФ и видимой области.

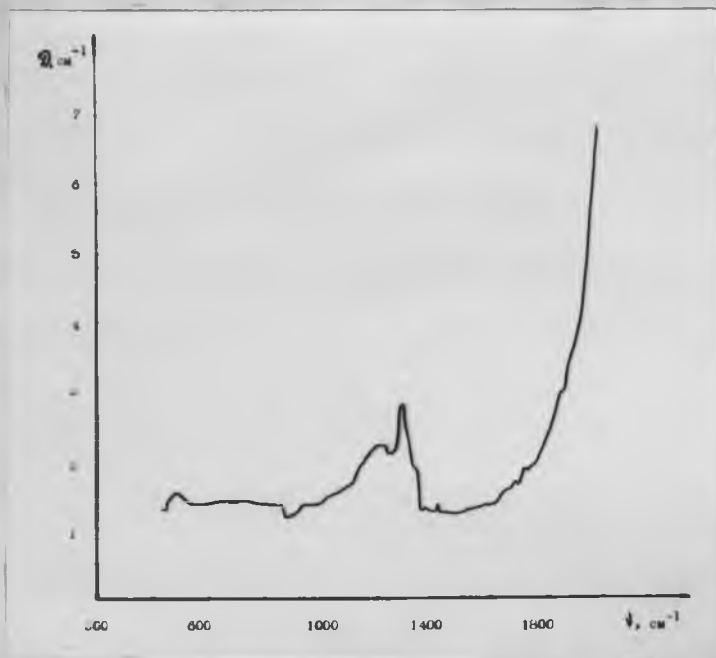


Рис. 17. Спектр оптического поглощения алмаза II разновидности в ИК-области.

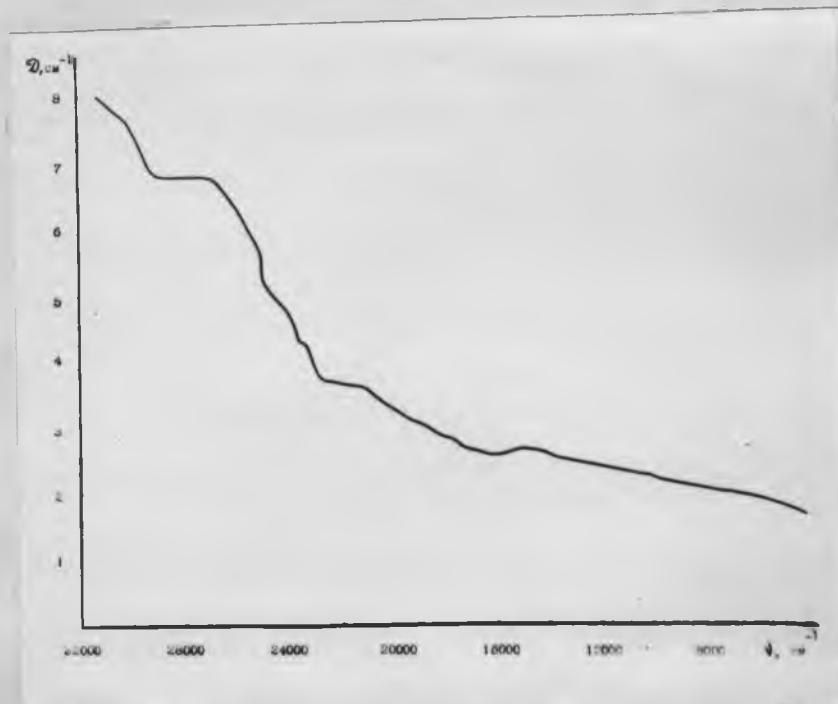
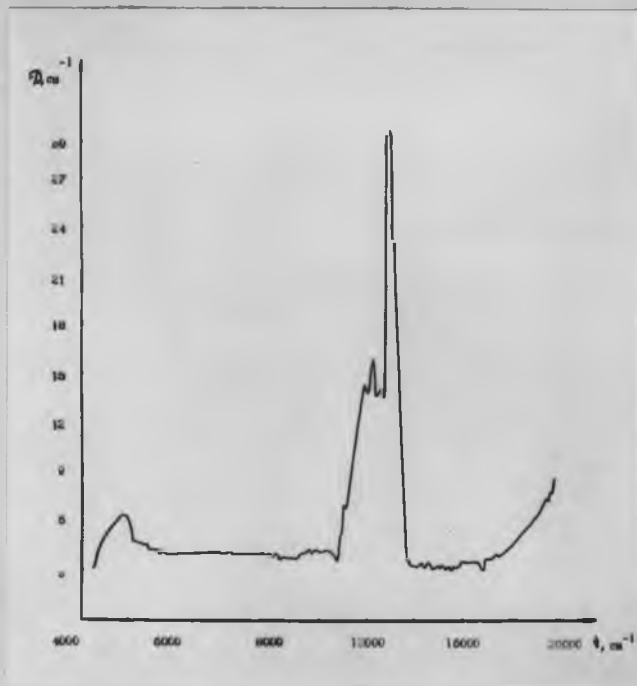
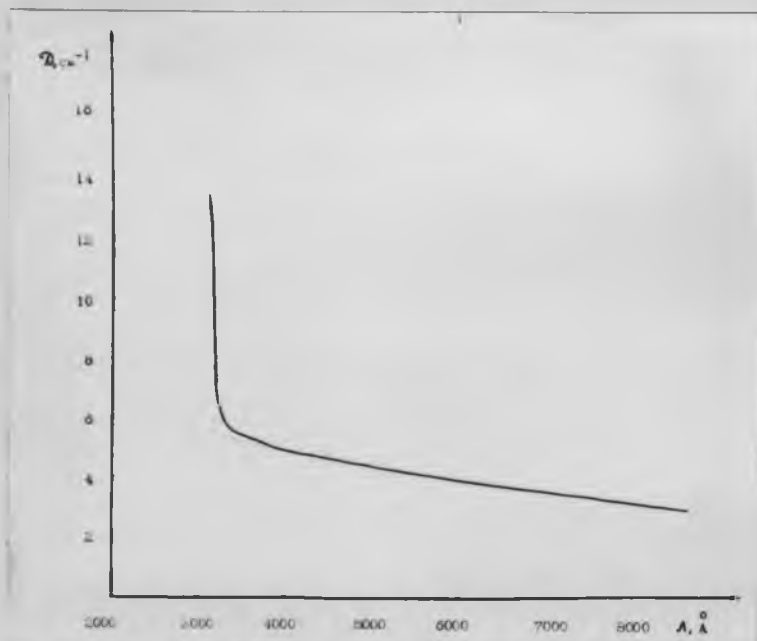


Рис. 18. Спектр оптического поглощения алмаза <sup>II разновидности</sup> в УФ и видимой области.



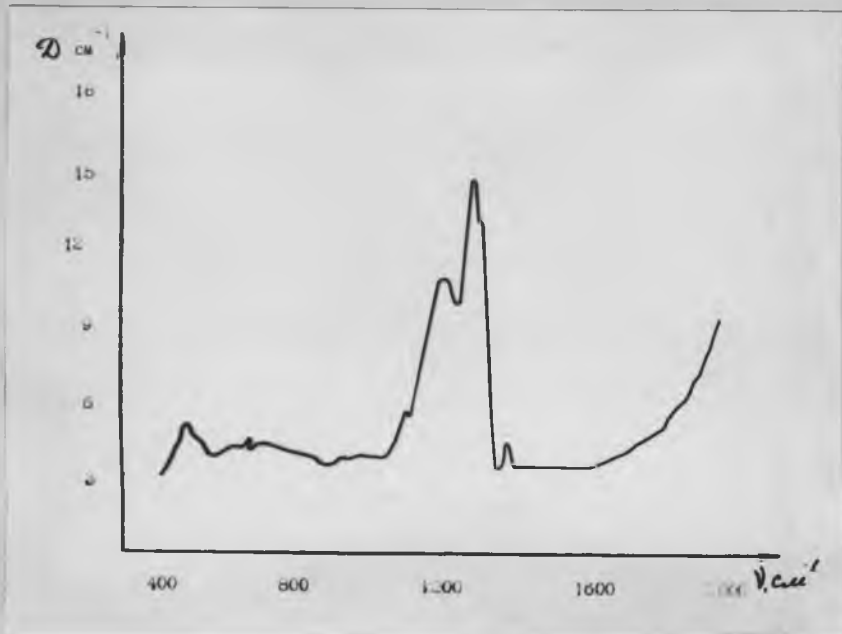
св

Рис. 19. Спектр оптического поглощения алмаза III разновидности /центральная зона/ в ИК-области.

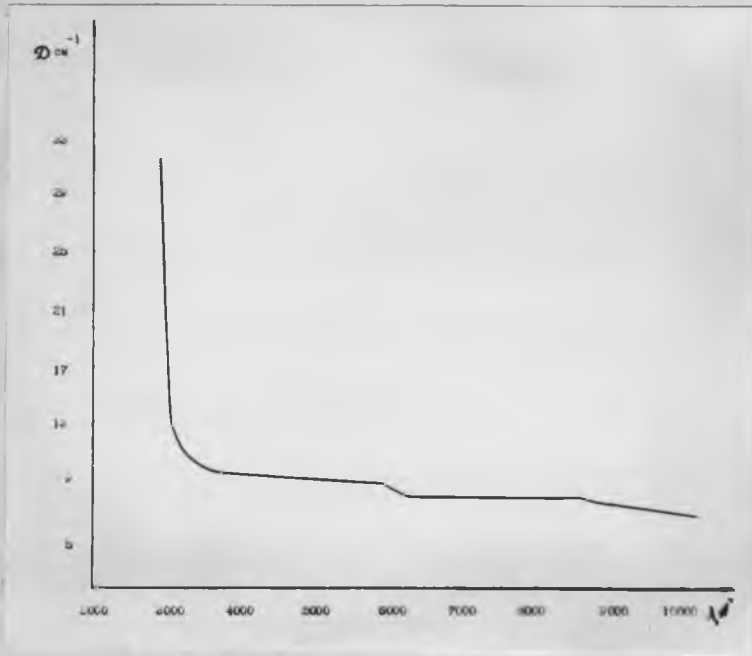


св

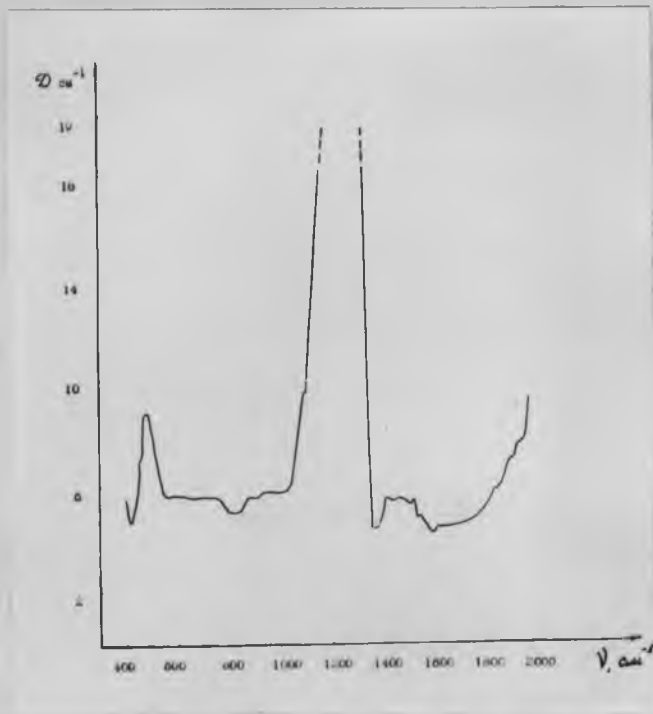
Рис. 20. Спектр оптического поглощения алмаза III разновидности /центральная зона/ в УФ и видимой области.



45  
Рис.21. Спектр оптического поглощения алмаза  $1\bar{V}$  разновидности /внутренняя зона/ в ИК-области.

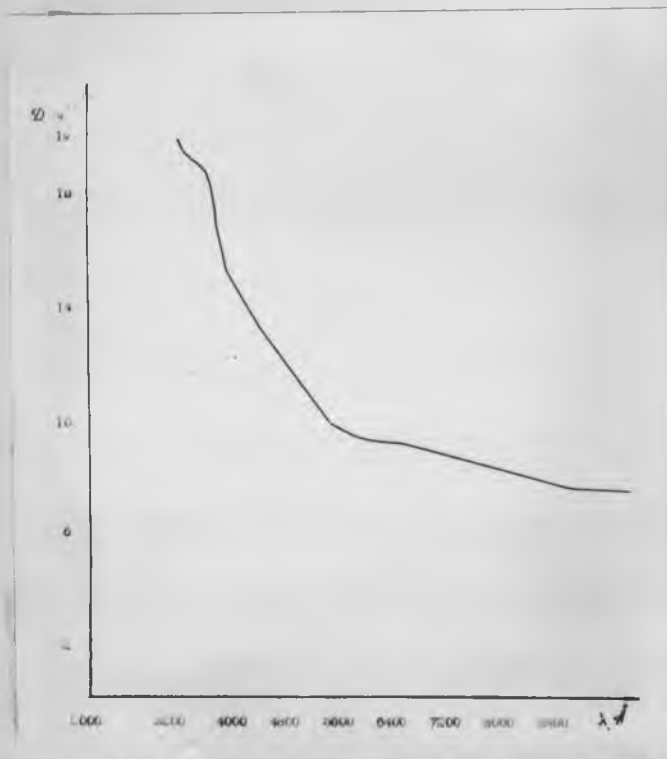


46  
Рис.22. Спектр оптического поглощения алмаза  $1\bar{V}$  разновидности в УФ и видимой области.



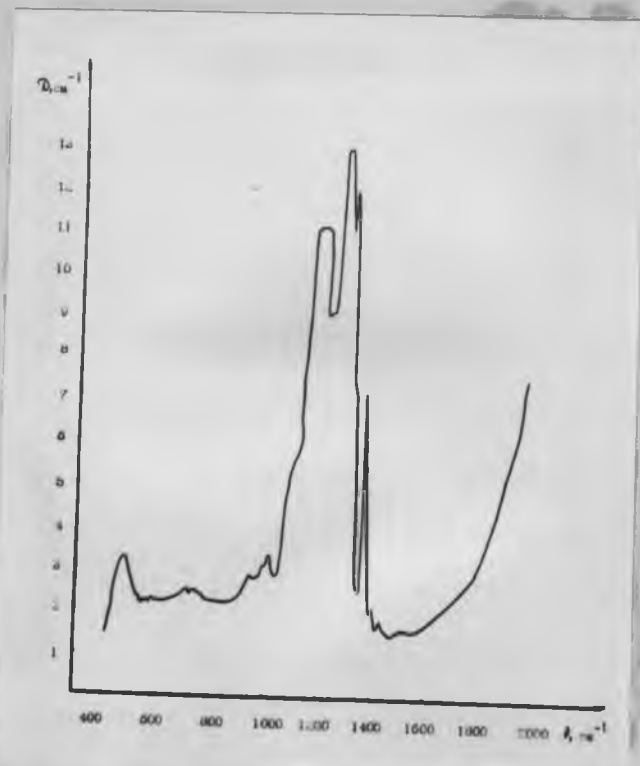
47

Рис. 23. Спектр оптического поглощения алмаза 1U разновидности /наружная зона/ в ИК-области.



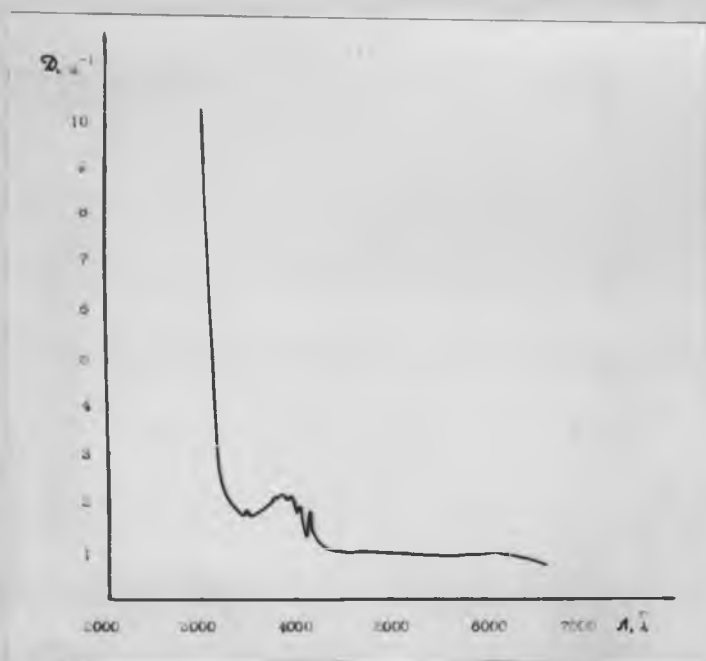
48

Рис. 24. Спектр оптического поглощения алмаза 1U разновидности /наружная зона/ в УФ и видимой области.



49

Рис.25. Спектр оптического поглощения алмаза У разновидности /внутренняя зона/ в ИК-области.



40

Рис.26. Спектр оптического поглощения алмаза У разновидности /внутренняя зона/ в УФ и видимой области.

новидности приведены оптические спектры для внутренней /рис. 20, 21/ и наружное /рис. 2, 25/ зон кристалла. Спектры поглощения наружных зон кристаллов Ш и У разновидностей не снимались из-за большого количества включений в них.

Все приведенные спектры довольно типичны для большинства кристаллов в пределах каждой разновидности. Наличие тех или иных отклонений связано с тем, что многие алмазы не относятся строго к определенной разновидности, а являются как бы промежуточными [40, 10].

Рассмотрим особенности спектров ЭПР в алмазах указанных разновидностей. Обработки результатов измерений большого количества образцов /~ 500 / показало следующее. В алмазах Г разновидности независимо от цвета кристаллов примесь парамагнитного азота не превышает  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , несколько повышенная концентрация парамагнитного азота /до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  / характерна для некоторых коричневых алмазов. В большинстве алмазов спектр ЭПР дисперсного азота обычно на уровне шумов. В кристаллах Т и У разновидностей также либо совсем не фиксируется парамагнитный азот, либо присутствует в небольшом количестве /  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  /.

Для алмазов Г разновидности было получено следующее. Интенсивность линий спектра ЭПР азота была тем больше, чем толще оболочка кристалла и чем желтее она была по цвету. Непосредственно измерения центральных зон и оболочек ряда кристаллов показали, что парамагнитный азот содержится лишь во внешних зонах кристаллов /оболочках /.

Наиболее оригинальный спектр ЭПР наблюдается в кристаллах Д разновидности. В них наряду с обычным парамагнитным

азотом наблюдаются линии, обуславливаемые донорно-акцепторным парам азот-вакансия углерода. Спектр ЭПР подробно описан в [58], а модель, такого парамагнитного центра в [59].

Следует отметить, что относительные интенсивности линий ЭПР обычного и необычного азота сильно варьируется от кристалла к кристаллу. Имеются образцы, содержащие практически один парамагнитный азот, также как и образцы, в которых наряду с обоими парамагнитными азотными центрами присутствуют и непарамагнитные формы /судя по ИК-спектрам/.

Таким образом, алмазы всех разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова относятся к I типу, /физической классификации/, а именно к типу Ta относятся: алмазы I, III, V разновидностей, центральные зоны кристаллов TU разновидности; к типу Tb относятся: алмазы II разновидности и внешние зоны /с желтой окраской кристаллов TU разновидности/, оболочка этих алмазов в ряде случаев содержит наряду с парамагнитным азотом и плейтелитский азот, т.е. относится к промежуточному типу /. Спектры люминесценции характерны для алмазов этих разновидностей неоднократно проводились [11, 62] и поэтому здесь не рассматриваются.

Следует обратить внимание на то, что система  $\text{F}_3$  в спектрах поглощения для алмазов I разновидности может сильно варьировать по интенсивности от кристалла к кристаллу. Меняется соответственно и интенсивность голубой люминесценции. Как уже отмечалось, в этой разновидности в небольших концентрациях присутствует парамагнитный азот. С ним, а также с различного рода комплексами типа азот-вакансия, азот-междуузельный углерод, вакансия - междуузельный углерод и т.д.,

также, как и с различного рода комбинациями таких тепловых дефектов, с междузельным углеродом связана люминесценция кристаллов в желто-зеленой области [61-62].

Система  $\text{P}_3$  также наблюдается в спектрах поглощения алмазов  $\text{II}$  и  $\text{U}$  разновидностей /центральные зоны/, но чаще всего отсутствует в центральных зонах алмазов  $\text{IV}$  разновидности. Соответствующие особенности имеют и спектры фотолюминесценции алмазов этих разновидностей, а именно, характерные отсутствием синей компоненты люминесценции у большинства алмазов  $\text{IV}$  и  $\text{II}$  разновидностей.

### 3.0 некоторых особенностях генезиса природных алмазов $\text{I}$ - $\text{U}$ разновидностей.

Выше мы отмечали, что образование кристаллов октаэдрического габитуса характерно для сравнительно более высоких температур роста алмазов, чем кристаллов кубического габитуса. Следовательно, к наиболее высокотемпературным алмазам относятся кристаллы  $\text{I}$  разновидности и внутренние зоны кристаллов  $\text{IV}$  и  $\text{U}$  разновидности. Отличие этих разновидностей между собой состоит в том, что алмазы  $\text{I}$  разновидности росли при сравнительно стабильных условиях, в отличие алмазов  $\text{IV}$ ,  $\text{U}$  разновидностей, где присутствует оболочка с графитовыми включениями, появление которых связано с существенными изменениями физико-химических условий роста [16]. Наиболее важным различием алмазов  $\text{IV}$  и  $\text{U}$  разновидностей является отсутствие или малые концентрации алюмо-азотных комплексов в большинстве кристаллов  $\text{IV}$  разновидности. Именно этим, вероятно, может объяснить, что оболочка алмазов  $\text{IV}$  разновидности

содержит значительное количество парамагнитного азота.

Алмазы II разновидности, в сущности идентичны алмазам U разновидности, за исключением того, что они образовались при сравнительно более низких температурах, чем кристаллы I и U разновидностей. Условия роста алмазов II разновидности также были, судя по появлению обочочки, нестабильны.

Следует отметить, что и для этих алмазов II разновидности / характерны сильные изменения интенсивности <sup>местах</sup> ~~поверхности~~ люминесценции от кристалла к кристаллу, хотя и <sup>несколько</sup> ~~была~~ меньше, чем для кристаллов I и U разновидностей.

Повидимому, к наиболее низкотемпературным кристаллам относятся алмазы II разновидности [16] . / Таблица V /

Ранее мы уже отмечали [3] , что грани куба более активно захватывают парамагнитный азот по сравнению с октаэдрическими. Опыт с синтетическими алмазами показывает, что если применять специальные меры к связыванию азота в различные комплексы /не входящие в кристалл /, то кубические пирамиды роста содержат примесь дисперсного азота, даже тогда, когда в октаэдрических пирамидах его уже не наблюдается. Поэтому можно высказать предположение, что комбинационность форм кристаллов IU группы обусловлено не только процессами растворения, но и появлением кубических граней непосредственно при росте.

Ряд предположений можно высказать об особенностях образования алмазов II разновидности /см. <sup>следующий</sup> предыдущий параграф /. Не совсем ясно, какие соотношения скоростей роста внутренних и внешних зон имели место для алмазов II, IU и U разновидностей

Не следует забывать, что рассматриваемая классификация Ю.Л. Орлова относится к большинству природных алмазов, но это не значит, что не могут встречаться отдельные кристаллы с совершенно необычными условиями роста или последующей историей /после кристаллизации/. Такие исключения, в сущности, лишь подтверждающие общие закономерности, имеются практически во всех разновидностях. Так, в отдельных кристаллах, особенно это относится к Уральским алмазам, наблюдались спектры ЭПР, совершенно не характерны для данной разновидности. Ряд из них уже описан в литературе, например, спектры ЭПР, приписанный <sup>это же явление</sup> ионизированным алюминий-азотным парам [63] или акцепторному боровому центру [40], другие же остаются совершенно не идентифицированными /рис. 27 /.

В заключении мы хотели бы еще раз подчеркнуть, что морфологическая классификация Ю.Л. Орлова, как видно из выше приведенных данных, имеет глубокое физическое обоснование.



Рис. 27. Спектр ЭПР в одном из образцов уральских алмазов /кристалл № 4/.

Примечание

Разновид- ность : Габитус : Внутрен- ных зон : Исход- ный : Наличие оболоч- ки и её особен- ности : Наличие азот- ных пар / центров во внут- ренних зонах : Наличие не- парного азота : Условные температуры роста : Стабиль- ность : Условий роста : Внутренних зон

I	Окт.	отсутствует	имеются в различ- ной концентрации	имеется высокая	стабильные	Иногда присутству- ет парамагнитный азот в небольших концентрациях
II	Куб.	отсутствует	нет или очень мало	нет или низкие	стабильные	Имеются дононо- акценторные пары азот-вакансия углерода и пара- магнитный азот
III	К/б.	имеется с боль- шим количеством графитовых вклю- чений	обычно мало	имеется низкие	не стабиль- ные	Внутренние зоны имеют темный от- тенек / графитизи- рованы
IV	Окт.	имеется с боль- шим количеством парамагнитного азота	обычно мало	имеется высокие	не стабиль- ные	Нестабильность условий роста та- кова, что оболоч- ка содержит пара- магнитный азот, а не графитовые вклю- чения
V	Окт.	имеется с боль- шим количеством включений	имеются	имеется высокие	не стабиль- ные	Внутренние зоны близки к раз- новидности.

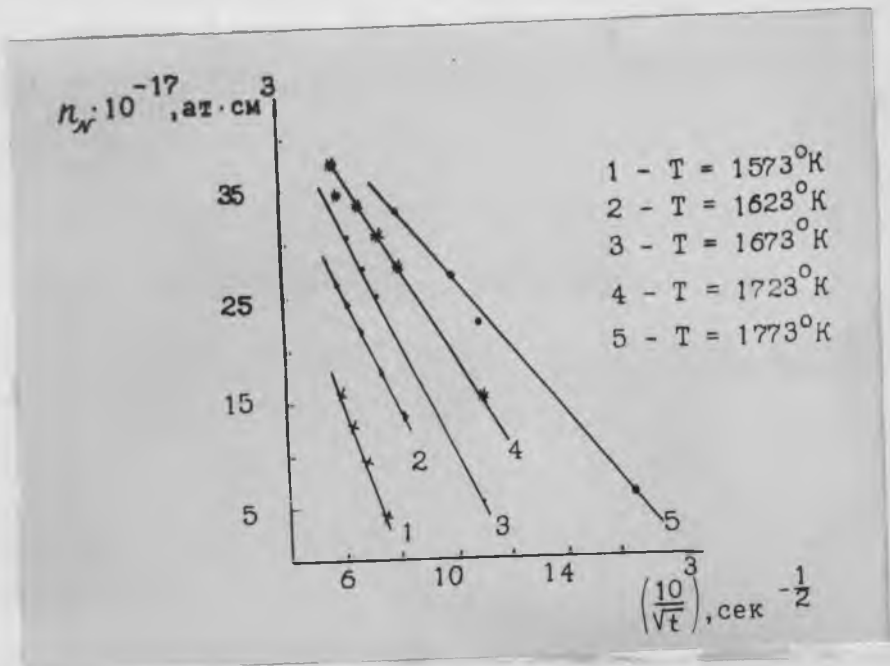


Рис.28а. Зависимость  $n_N$  от времени выдержки их под давлением при различных температурах.

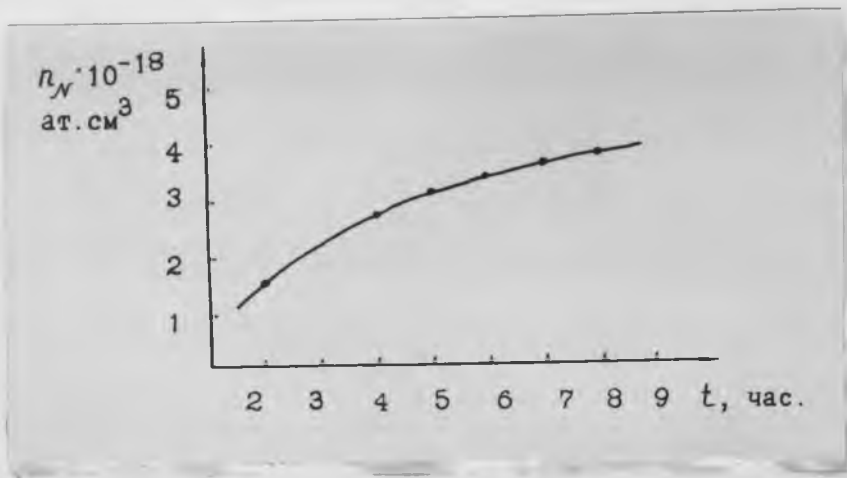


Рис.28б. Зависимость  $n_N$  от времени выдержки кристаллов под давлением при температуре 1773°K.

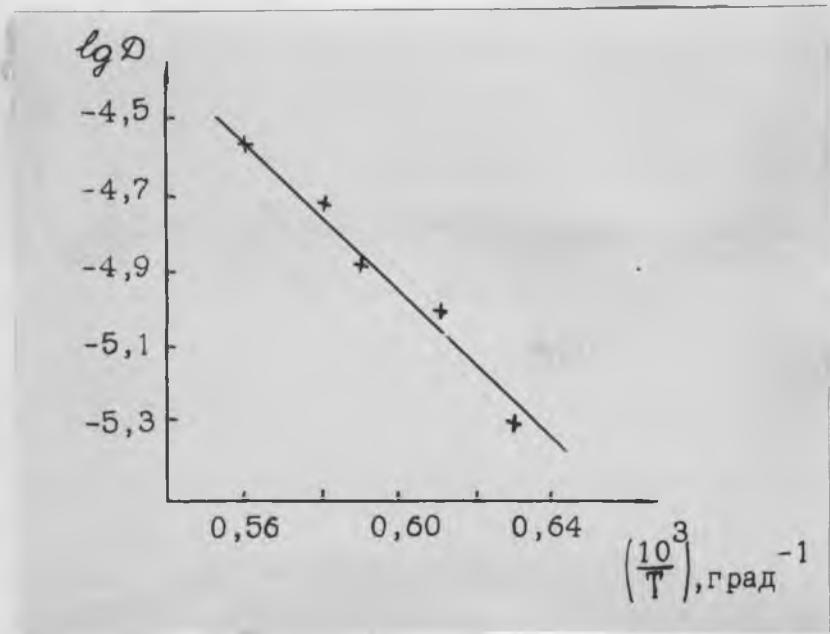


Рис. 29. Диффузия, характеризующая распад В-комплексов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W.V. Smith, P.P. Sorokin, T.L. Gelles, G.T. Lasher, "E.S.R. of N donor in diamonds". Phys.Rev., 115, 1546, 1959. 211
2. I.H.N. Loubser, van Ryneveld W.P. " E.S.R. of nickel in synthetic diamonds". Nature, 211, 517, 1966. 252
3. В.П.Бутузов, М.И.Самойлович, Г.Н.Безруков, А.И.Новожилов, Н.Ф.Кирова, сб.Алмазы, 3, 5, 1968. 213
4. М.И.Самойлович, В.П.Бутузов, Г.Н.Безруков, Сб.Синтетические алмазы, 2/8/, 34, 1970.. 254
5. G.W. Ludwig, H.H. Woodbury, " E.S.R. in germany with nickel". Phys.Rev., 113, 1014, 1959. 215
6. Ю.А.Браташевский, Ю.А.Литвин, Н.Д.Самсоненко, Е.В.Соболев, Известия АН СССР, Неорганические материалы, 6, 368, 1970.. 256
7. W. Low, I.T. Suss. " Vahn - Teller effects of Ni<sup>1+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in single crystals of calcium oxide". Phys. Letters, 7, 310, 1963. 252
8. Г.Б.Бокий, А.И.Волков, В.М.Зубков, В сб. "Алмазы", вып.2, стр. I, НИИИМ, М., 1969.
9. H.G. Rodewald. Chemia, 14(5), 162, 1960.
10. Ю.А.Клюев, А.Н.Рыков, Л.Д.Хозак, В сб. "Алмазы", стр. 8, НИИИМ, М., 1969. 249
11. J.Nahum, A. Halperin. J Phys.Chem., Sol., 24, 823, 1963.
12. А.В.Никитин, Г.Н.Безруков, В.С.Варагин, В.П.Бутузов, Г.В.Хателишвили, ФТТ, 10, I, 243, 1968.
13. Б.И.Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, М., 1961.

14. F.C. Champion. Electronic Properties of Diamonds, Ch.15, London, 1963
15. А.А.Смирнов, Е.И.Этингоф, В об. "Диффузионные процессы в металлах", стр. 74, изд. АН УССР, Киев, 1968.
16. Ю.А.Орлов "Разновидности кристаллов и полукристалльных сростков алмазов", Труды минерал. музея АН СССР, вып.16, 141, 1965. 102
17. W.Kaiser, W.L. Bond, Phys.Rev., 115, 4, 857, 1959. 203
18. H.B. Dyer, F.A. Raal, L. du Preez, J.H.N. Loubser., Phil. Mag., 11, 763, 1965. 204
19. P.E. Klingsporn, H.D. Bell, W.J. Leivo, J.Appl.Phys., 41, 7, 2977, 1970.
20. Л.В.Келдыш, Г.Г.Гратас, ФТТ, 8, I, 83, 1966. 244
21. G.D. Watkins, J.W. Corbett, R.M. Walker, J.Appl.Phys., 30, 8, 1198, 1959. 245
22. П.Эткин, М.Саймонс, Изд.-во "Мир", М., 1970.
23. W.Marschall, Paramagnetic resonance, Proc. I international conference, Jerusalem, 1962, Academic Press, New York, 1963. 246
24. R.E. Watson, A.J. Freeman, Hyperfine interaction. Academic Press., New York, 1967. 242

25. J. A. Baldwin, Phys. Rev. Letters 10, 6, 220, 1963. 248
26. J. Owen, Paramagnetic resonance in diamond. Physical properties of diamond. Clarendon Press, Oxford, 1965. 213
27. J. N. Loubser, L. du Preez, Brit. J. Appl. Phys. 16, 457, 1965.
28. C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer, Proc. Roy. Soc., A234, 363, 1956. 249
29. H. B. Dyer, L. du Preez, J. Chem. Phys., 42, 6, 1898, 1965. 250
30. Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, Э. И. Гильберт, С. В. Ленская, ФТТ, 11, 1, 1247, 1969. 246
31. T. Evans, C. Phaal, Proc. Roy. Soc., A270, 538, 1962.
32. А. И. Ансельм, Г. И. Ф. М. Л., 1962.
33. В. А. Пантелеев, Н. Е. Рудой, ФТТ, 13, 2802, 1971.
34. W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev. 115, 857, 1959.
35. J. J. Charette, Physika 27, 1061, 1961. 205
36. T. Evans, "Physical properties of diamond" P. 116, Clarendon Press, Oxford, 1965. 206
37. T. Evans, C. Phaal, Phil. Mag. 7, 843, 1962. 207
38. Е. В. Соболев, В. И. Лисовайн, С. В. Ленская, ДАН СССР, 175, 582, 1967. 208
39. 223 М. Н. Л. Pryce, Physical properties of diamond, P. 251, Clarendon Press, Oxford, 1965.
40. Г. О. Гомон, Из-во Машиностроение, 1966. 232

41. J.H.N. Loubser, du Preez L., J. Appl. Phys. 16, 457, 1965. 212
42. D.R. Wright, P.Y. Dean, Phys. Rev. 154, 3, 689, 1967. 215
43. E.C. Lightowers, A.T. Collins, P. Dendrom, P.S. Walch, 216  
Diamond Resesrh, 112, 1967.
44. A. Halperin, J. Nahum. J. Phys. Chem. Solids., 18, 297, 1961. 217
45. M. Lan doo, J. Phys. Chem. Sol., 29, 11, 1967, 1968. 218
46. 127 Growther P.A., P.Y. Dean, J. Phys., Chem. Sol., 28, 1115, 1967.
47. M.D. Bell, U.J. Lieve, J. Appl. Phys., 38, 337, 1966. 219
48. 210 W.V. Smith, J.L. Gelles, P.P. Sorokin, Diamond Review, 1961.
49. 121 R.H. Wentroze, H.P. Bovenkerk, J. Chem. Phys., 36, 1987, 1962.
50. Отчет лаборатории структурных исследований по теме  
2-42 за 1968-69 г.г.
51. Г.Н. Безруков, В.П. Бутузов и др., "Труды совещания 222  
по экспериментальной минералогии," Новосибирск, 1967.
52. R. Robertson, V.V. Fox, A.E. Martin, Phil. Trans. Roy. Soc.  
A 232, 463, 1934. 214
53. Ю.А. Орлов, Е.А. Афанасьева, "Наука", стр. 105, М., 1966.  
225
54. R.G. Elliott, Proc. Phys. Soc. Lond. 76, 787, 1960. 226
55. Л.М. Шамовский. Автореферат диссертации, Из. АН СССР, 1965.

56. Г.Н.Безруков, В.П.Бутузов, С.С.Горохов, Докл.АН СССР, 193, 679, 1970.
57. А.В.Никитин, М.И.Самойлович, Г.Н.Безруков, К.Ф.Ворожейкин, Докл. АН СССР, 182, 573, 1968. 229
58. 210 Р.Е. Klingsporn, M.D. Bell, W.J. Leivo, J. Appl. Phys. 41, 977, 1970.
59. М.И.Самойлович, В.П.Бутузов и др., В сб. "Алмазы" ( в печати).
60. Н.В. Dyer, L. du Preez, J. Chem. Phys. 42, 1998, 1965. 258
61. Т. Jamaguchi, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1959, 1963. 264
62. Н.В. Dyer, I.G. Matthews, Proc. Roy. Soc. 243, 320, 1958,
63. М.Я.Щербаков, Е.В.Соболев Н.Д.Самсоненко, А.Т.Семенов, П.В.Счастнев, Ф.Т.Т., 15, 224, 1971.

### ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ АМФИБОЛОВОГО И ХРИЗОТИЛОВОГО СОСТАВОВ.

Настоящая глава посвящена изучению продуктов синтеза в системе  $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$  дифрактометрическими и электронномикроскопическими методами. В последних трех разделах главы обсуждаются особенности строения хризотилов и фторафтиболов, а также спектры оптического поглощения амфиболов различного примесного состава. Непосредственно параграфы данной главы написаны: В.С.Коваленко /§ 1/, И.П.Хаджи и Л.Д.Подольских /§ 2-4/, М.И.Самойловичем и Л.И.Цинобером /§ 5/.

#### § 1. Дифрактометрические исследования продуктов синтеза в системе $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$

Известно, [1] что во фторидных системах стабильные  $Li$  и  $Na$ -содержащие слоистые силикаты, способные к гидратации при комнатной температуре, образуются в паразитизме со фторафтиболом. Аналогичные данные получены Шеллом [2], исследовавшим твердофазовые реакции в системе  $MgO - MgF_2 - SiO_2$  с соответствующими добавками  $Li_2O$  и  $Na_2O$  при  $1200^\circ C$ . Однако в работах сообщены лишь самые общие свойства слоистого силиката - гекторита, без приведения данных, на основе кото-

---

Работа выполнена совместно с Ю.И.Гончаровым.

рых осуществлена диагностика полученных фаз. Получению и исследованию гекторитов с общей формулой  $(nXF)X_{1-2}Y_{4-6}[Si_8O_{22}]F_4$  /где  $X - Na$  или  $Li$ ,  $Y - Li$ ,  $Mg$ , или только  $Mg$ ,  $n = 0-14$ ; - количество молей фторидов щелочных металлов/ посвящена также работа Баррера и Джонеса [3]. Этими же авторами впервые отмечена возможность перехода гекторита во фторамфибол.

Таким образом, приступая к исследованию продуктов синтеза в системе  $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$ , мы вправе ожидать наличие в образцах слоистых / как глинистых, так и слюдоподобных / силикатов в парагенезисе со фторамфиболом. Поэтому прежде чем перейти к обзору дифрактометрических исследований полученных фаз, остановимся на общих закономерностях дифракции рентгеновских лучей на решетках слоистых силикатов.

Эти силикаты посредством порошкограмм легко распознаются [4] среди прочих минеральных фаз по непрямоугольному присутствию весьма интенсивного отражения  $d_{000} = 1,480 - 1,530 \text{ \AA}$ . На рис. 1 изображена проекция основного элемента структуры - слоя кремнекислородных тетраэдров - на плоскость /001/. Такие слои в прямом и перевернутом положении накладываются друг на друга, чередуясь со слоями других катионов и гидроксильных групп, и образуют пакеты слоистой структуры. Слои в пакетах параллельны, но лежат не всегда точно один над другим. Чаще всего сдвиг слоев происходит в направлении оси  $a$  и структура приобретает моноклинную симметрию. Посколь-

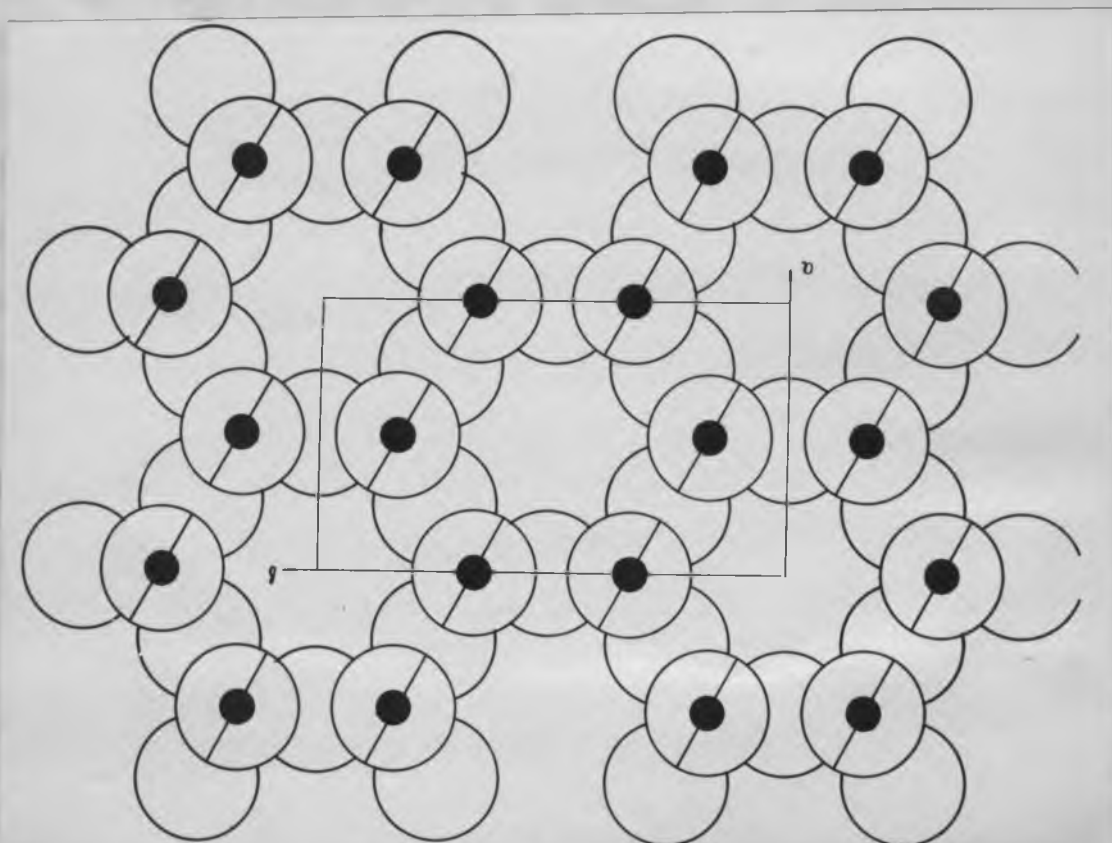


Рис. 1. Проекция слоя кремнекислородных тетраэдров на плоскость /001/. Маленькие черные круги-атомы Si, лежащие в плоскости рисунка. Большие круги-атомы O, лежащие ниже плоскости рисунка /пустые/ и выше /с диаметральной прямой/.

ку слои чередуются вдоль оси  $C$ , наиболее постоянными для слоистых силикатов должны быть отражения типа  $hko$ , а благодаря сдвигу слоев по оси  $a$  сохраняются лишь отражения типа  $oko$ . Из рис. 1 видно, что элементарный параллелограмм слоистой структуры в плоскости  $ab$  центрирован, и следовательно, нечетные порядки отражений  $oko$  погаснут. С другой стороны, длина оси  $b$  равна утроенной стороне шестиугольника, образованного кремнекислородными тетраэдрами, откуда из четных порядков отражений  $oko$  наиболее сильным будет кратное трем, т.е.  $060$ .

Вторая особенность порошкограмм слоистых силикатов также связана с их строением. В пределах ребра  $C$  обычно заключено несколько кремнекислородных слоев, что обуславливает появление серии интенсивных отражений с кратными величинами межплоскостных расстояний. Эти отражения, соответствующие различным порядкам  $00l$ , обычно называют базальными.

Величина оси  $b$  служит в слоистых структурах показателем содержания двух или трех валентных катионов. Для чисто триоктаэдрических структур  $b = 9,180 \text{ \AA}$ , для диоктаэдрических —  $b = 8,880 \text{ \AA}$ .

Исходным пунктом определения параметров элементарной ячейки слоистых силикатов является величина межплоскостного расстояния отражения  $060$ , поскольку  $b = 6d_{060}$ ;

$$a = \frac{b}{\sqrt{3}}; \quad \sin \beta = \frac{hd_{h00}}{d}; \quad c = \frac{l d_{00l}}{\sin \beta};$$

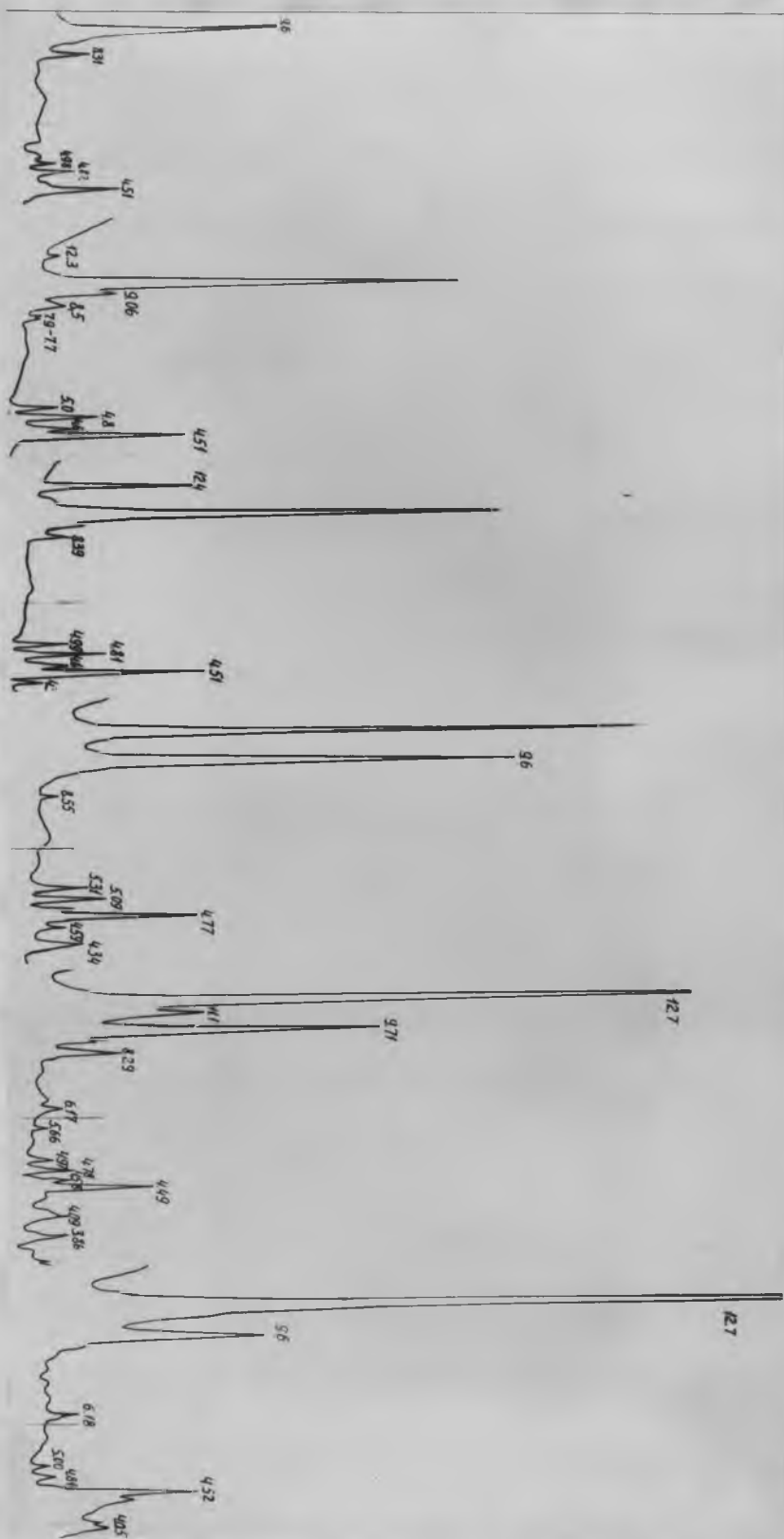
В отличие от вышесказанного, порошкограммы амфиболов характеризуются очень интенсивными отражениями с межплоскостными расстояниями немногим более 3 Å и ~ 1,42 Å, а также максимально интенсивным отражением в области  $d/n = 3,0-3,1$  Å. Параметры элементарной ячейки рассчитываются для них по общим формулам структурной кристаллографии для моноклинной сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta};$$

выбирая частные отражения в области дальних углов дифракции.

Данные дифрактометрических исследований /ДРОН-1,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр/ показали, что реакция между исходными компонентами шихты состава  $\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{Fn}$ , где  $n = 2+6$  атомных единиц, уже при 600°C и длительности опыта 5-10 суток проходит практически полностью. Повышение температуры опыта приводит к соответствующему сокращению времени выдержки; например, при 800°C длительность выдержки сокращается до 48 часов.

На рис. 2 представлены начало дифрактограмм образцов выдержанных по 2 суток при одной и той же температуре опыта 800°C, но с разным содержанием фтора в исходной шихте /слева на право от минимального содержания в 2 атомн.ед. до максимального в 6 атомн.ед./ . Визуально образцы практически не отличаются друг от друга, одинаково белые и достаточно неплотные. Данные электронномикроскопических исследований /см. соответствующие параграфы этой главы отчета/ однако показали, что в образцах в основном присутствуют



три фазы: тонковолокнистая, пластинчатая и игольчато-призматическая. При этом в образцах бедных фтором преобладает тонковолокнистая фаза, в образцах богатых фтором /на рис.2 справа/ - пластинчатая. Таким образом, определяющим фактором равновесия тонковолокнистой и пластинчатой фаз является концентрация фтора в исходной шихте. Это же видно из перераспределения интенсивностей отражений с  $d/n = 12,7 \text{ \AA}$  и  $d/n = 9,7 \text{ \AA}$ . На левой дифрактограмме рис.2 отражение с  $d/n = 12,7 \text{ \AA}$  отсутствует вовсе, на правой - оно во много раз сильнее отражения с  $d/n = 9,7 \text{ \AA}$ .

Тонковолокнистая фаза /волокна шириной от 300-500  $\text{\AA}$  до 3-4  $\mu$  и длиной порядка 10-20  $\mu$  / образуется при небольшой концентрации фтора в исследуемой системе в интервале 500-800 $^{\circ}$ C. Химический состав фазы приведен в таблице I

Таблица I

Химический состав тонковолокнистого силиката

Компоненты	вес %	Компоненты	вес %
$\text{SiO}_2$	58,60	$\text{Na}_2\text{O}$	7,70
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,10	$\text{H}_2\text{O}$	0,04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,51	$\text{F}_2$	6,06
$\text{MgO}$	29,86	$\text{F}_2 = \text{O}_2$	2,54

$$\Sigma = 100,50$$

Дифрактограмма тонковолокнистой фазы представлена на рис.3. Исследуемый образец содержал небольшое количество пластинчатой фазы /  $d/n = 12,3 \text{ \AA}$  / и возможно фторталька

/  $d/n = 9,06 \text{ \AA}$  /.

Хотя набор межплоскостных расстояний несколько отличается от набора  $d/n$  природных и синтезированных ранее слюд, общая картина рентгеновской дифракции все же вполне характерна для слоистых силикатов с межпакетным расстоянием примерно  $10 \text{ \AA}$ . Четко выделяется ряд базальных отражений 001-005 /см. таблицу II/, а также весьма интенсивное отражение 060 с  $d = 1,493 \text{ \AA}$ .

Таблица II.

Межплоскостные расстояния  
/А/ базальных отражений тонковолокнистой  
фазы и фторфлогопита.

Индекс отражения	Тонковолокнистая фаза:	Фторфлогопит (5)
001	9,67	9,97
002	4,81	4,99
003	3,31	3,34
004	~ 2,50	2,50
005	1,993	1,998

По данным рентгеновской дифракции нами были рассчитаны параметры элементарной ячейки тонковолокнистого силиката со слюдopodobной структурой:  $a_0 = 5,18$ ;  $b_0 = 8,96$ ;  $c_0 = 9,82 \text{ \AA}$   $\beta = 100^\circ 03'$ . Привлекает внимание низкое значение  $b_0$ , не отвечающее триоктаэдрическому характеру магниезиального слоистого силиката. Это обстоятельство, вероятнее всего, связано с вхождением в структуру тонковолокнистой фазы натрия вместо калия в природных триоктаэдрических

ких слюдах. В природных диактаэдрических слюдах, мусковите -  $KAl_2[Si_4O_{10}](OH)_2$  и парагоните -  $NaAl_2[Si_4O_{10}](OH)_2$  влияние натрия на уменьшение параметров элементарной ячейке [6] выражено достаточно четко:  $\Delta a_0 = 0,04$ ;  $\Delta b_0 = 0,16$ ;  $\Delta c_0 = 0,80 \text{ \AA}$  разность  $d_{060} = 0,03 \text{ \AA}$ .

Однако отнести тонковолокнистую фазу к группе слюд долгое время мешало нам не столько морфологические особенности /известны [7] и природные волокнистые разновидности слюд/, сколько химический состав синтезированного силиката, характеризующийся отсутствием алюминия и явной нехваткой фтора для заполнения всех позиций гидроксильных групп. Пересчет данных таблицы I приводит к кристаллохимической формуле минеральной фазы, типичной для щелочности амфиболов рибекитовой группы:



Чтобы окончательно решить вопросы диагностики исследуемой фазы, образцы были переданы нами на анализ в кристаллохимическую лабораторию ВИМСа. Данные, полученные в этой лаборатории практически полностью совпадают с результатами наших исследований /см. рис. 3/ и приведены в таблице III.

Таким образом, данные дифрактометрических исследований, тонковолокнистой фазы однозначно показали, что мы имеем дело с безалюминиевым силикатом со слюдоподобной структурой. Избыточный отрицательный заряд пакета этой

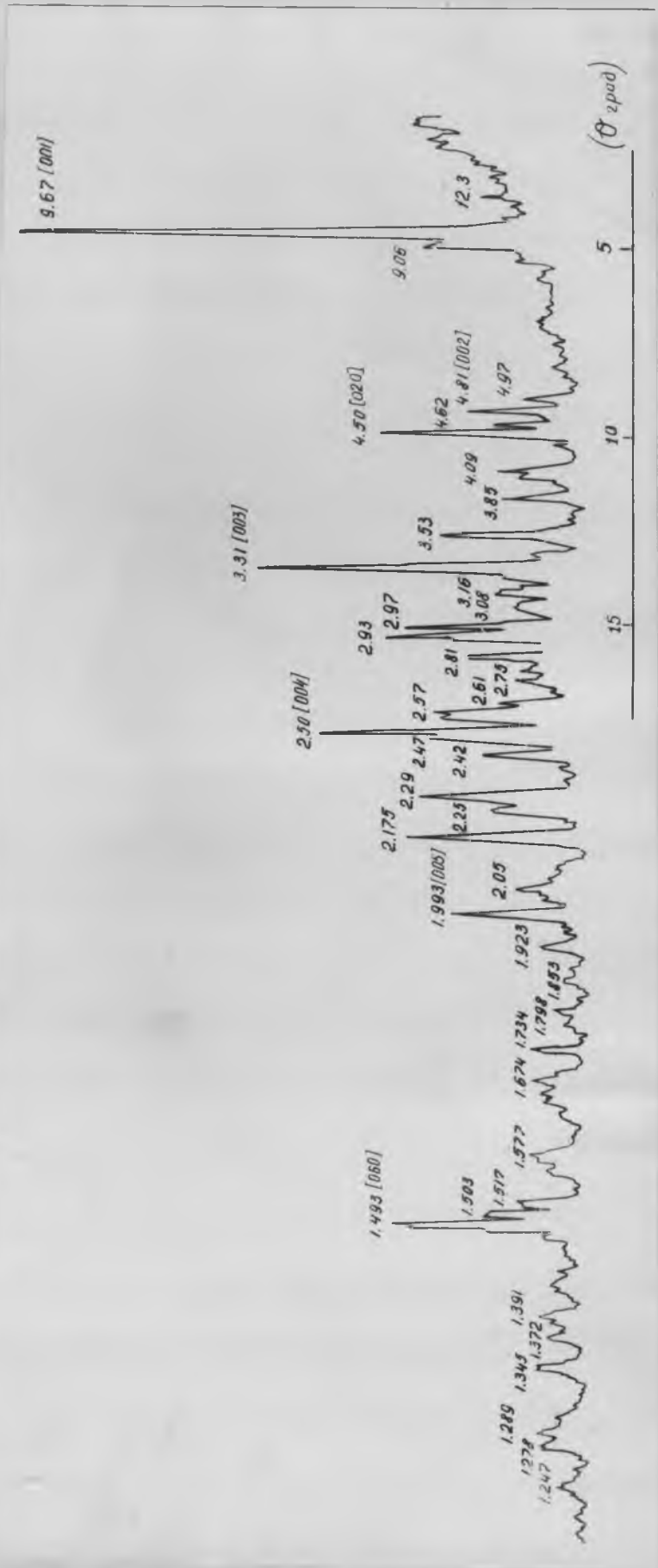
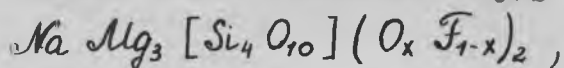


Рис. 3. Дифрактограмма тонковолокнистой фазы с незначительной примесью фторталька.

структуры, необходимый для компенсации заряда межпакетного катиона образуется не за счет замещения кремния алюминием или октаэдрического магния натрием, как это имеет место в природных слоистых силикатах и алюмосиликатах, а в результате заполнения кислородом части позиций гидроксильных групп, как например, в лепидолите [6]. Это предположение хорошо согласуется с низким содержанием фтора в исследуемой фазе и приближенная кристаллохимическая формула тонковолокнистого силиката со слюдоподобной структурой может быть записана следующим образом:



где  $x \approx 0,5$ .

Как уже сообщалось [8], при увеличении концентрации фтора в исходной шихте преобладающей фазой продуктов синтеза в интервале 600–800°С становится пластинчатая, с первым базальным отражением  $d_{001} \approx 12,7 \text{ \AA}$ . Полная дифрактограмма пластинчатой фазы с небольшой примесью тонковолокнистой /амф./ представлена на рис.4 сверху, на которой хорошо выявляются базальные отражения 001, 002, 004, 005, 008, а также отражения 060 и 200. Однако по имеющемуся набору межплоскостных расстояний по пластинчатая фаза однозначно не индицируется, поскольку аналогичные наборы  $d/n$  имеет целый ряд минеральных фаз: иллит, сениолит, вермикулит, гидрослюда, монтмориллоноиды, парасениолит и т.д. Неизбежные трудности диагностики связаны с тем, что в природе отсутствуют аналоги исследуемой фазы по

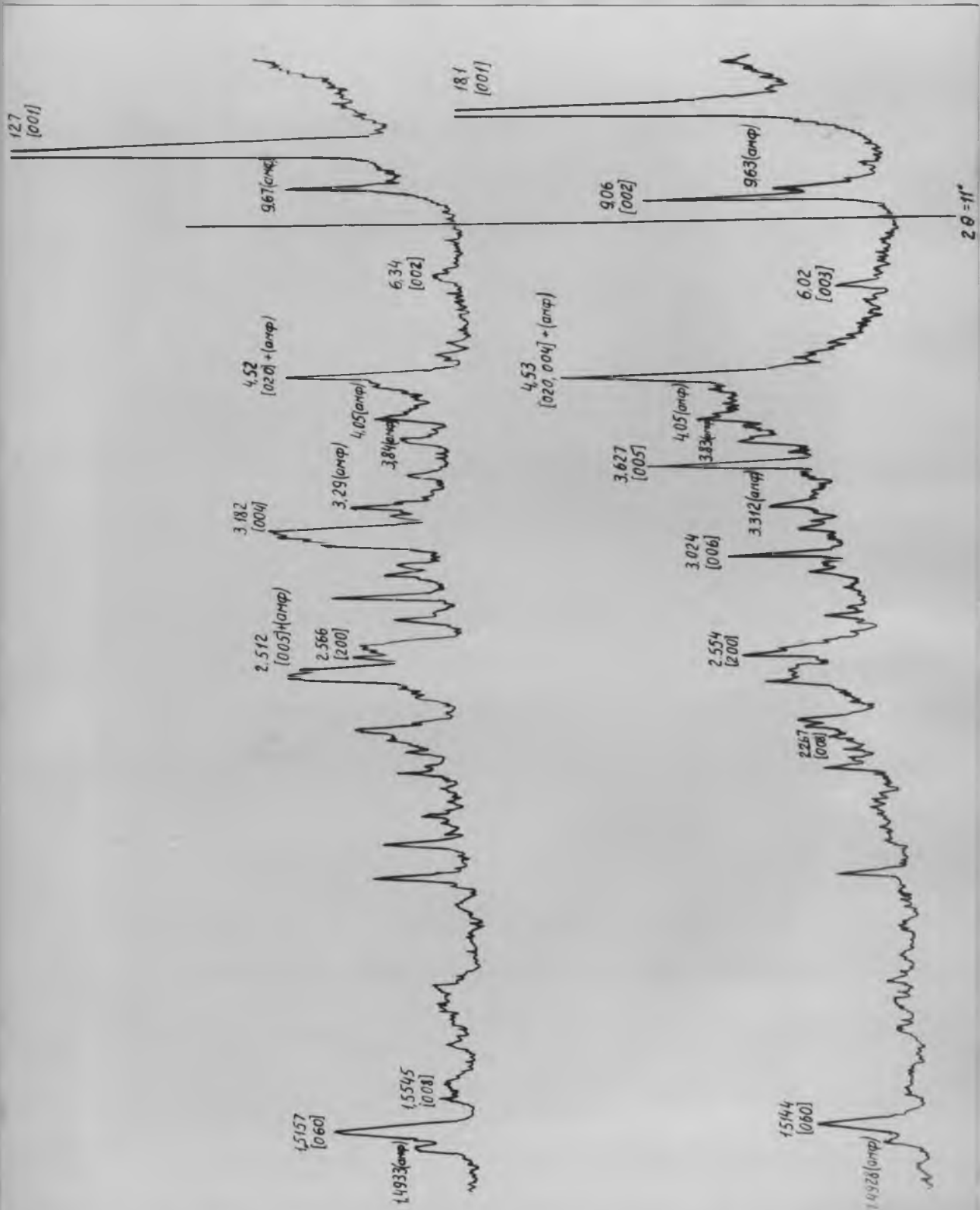


Рис. 4. Дифрактограммы пластинчатой фазы с небольшой примесью тонковолокнистой фазы в воздушно сухой среде /сверху/ и после насыщение образца глицерином /снизу/.

химическому составу.

Однако известно [9], что вермикулит и минералы группы монтмориллонита /бейделит, гекторит, монтмориллонит, нонтронит/ способны к гидратации водой и органическими соединениями /глицерин, этилен-гликоль/ при комнатной температуре. Такая гидратация в зависимости от степени насыщения образца, приводит к увеличению межпакетного расстояния в их слоистых структурах, а на дифрактограммах разбухание структуры приводит к увеличению межплоскостных расстояний базальных отражений. На рис. 4 снизу-дифрактограмма пластинчатой фазы после насыщения образца глицерином, откуда видно, что  $d_{001}$  с 12,7 увеличилось до 18,1 Å. Аналогичная картина получается при насыщении образца водой, что несомненно относит исследуемую фазу к вермикулит-монтмориллонитовому ряду. Согласно Уокеру [10], замена натрия на магний в этих минералах приводит к увеличению  $d_{001}$  до 14,7 Å, причем вермикулиты, гидратированные ионами магния, теряют способность к разбуханию при насыщении их водой или глицерином. Образец пластинчатой фазы гидратировался в 20% растворе  $MgCl_2$ . Обработка образца велась в статистических условиях при комнатной температуре в нейтральной среде в течении 14 часов. Дифрактометрический анализ гидратированного магнием образца, высушенного при 60-70 С, показал, что межплоскостное расстояние первого базального отражения увеличилось с 12,7 Å до 14,4 Å, причем пластинчатая фаза не потеряла способности к разбуханию при насыщении глицерином /см. таблицу IV /.

Таблица IJ  
 Межплоскостные расстояния /Å/ первого базального  
 отражения пластинчатой фазы.

Среда	Межпакетные катионы	
	Na	Mg
Воздушно-сухая	12,7	14,4
При насыщении глицерином	18,1	17,5
При насыщении водой	17,9	-

По химическому составу исследуемый (торонтмориллонит<sup>x/</sup>, по видимому, близок к природному гекториту [9], в котором Li в октаэдрических позициях замещен Na. По данным дифрактометрических исследований нами были рассчитаны параметры элементарной ячейки синтезированного гекторита в воздушно-сухой среде:  $a_0 = 5.26$ ;  $b_0 = 9.10$ ;

$c = 18.0, 3 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 103^\circ 38$ ; и насыщенного глицерином:  $a = 5,25$ ,  $b = 9.0, 8$ ,  $c = 18.60 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100^\circ 23$ ,

Известно [10], что при нагревании вермикулита, в результате его дегидратации и постепенного упорядочения расположения молекул воды в межпакетном пространстве, возникает серия фаз с  $d_{001}$  равным 13.8, 11.6 и 9.02 Å. С подобным явлением мы столкнулись при изучении температур-

x/ Принадлежность пластинчатой фазы к группе монтмориллонита подтвердилась также данными электроннографических исследований, проведенными на высоковольтном /400 кВ/ электронографе в лаборатории ИГЕМА.

ной устойчивости гекторита. Ряд навесок одного образца был выдержан последовательно при 600, 700, 800, 850 и 900 °С в течение 4 часов и при 900 °С в течение 8 часов. Дифрактограммы этих навесок /см.рис.5 / показывают, что структура гекторита вдоль оси "с" испытывает постепенное сжатие, приобретая значения  $d_{001}$  в 12.7, 12.3-12.1 Å и 9.6-9.3 Å.

При 850 °С начинается заметное разложение гекторита с образованием фторамфибола /  $d/n = 3.3, 3.08, 2.70, 2.49$  Å / и форстерита /  $d/n = 2.29, 2.443, 1.741, 1.490$  Å / Полное разложение гекторита происходит при 900 °С и 8-часовой выдержке, при этом в продуктах разложения, кроме фторамфибола и форстерита, в подчиненном количестве присутствует ортосиликат натрия и магния:  $Na_2MgSiO_4$ .

В относительно замкнутой системе /условия приближаются к равновесным / полное разложение гекторита при 900 °С наблюдалось лишь после 48-часовой выдержки. При этом происходило образование смеси следующих минеральных фаз: селлаита, тридимита, фторамфибола и фторида натрия и магния. При повышении температуры вместо селлаита возникал порбергит /  $MgF_2 \cdot Mg_2SiO_4$  /.

На рис.6 представлены результаты дифрактометрических исследований механизма образования фторамфибола в системе  $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$  при содержании фтора 2-2,5 атомных единиц. В самом низу рисунка дифрактограмма исходной шихты, представляющей смесь химических реактивов,

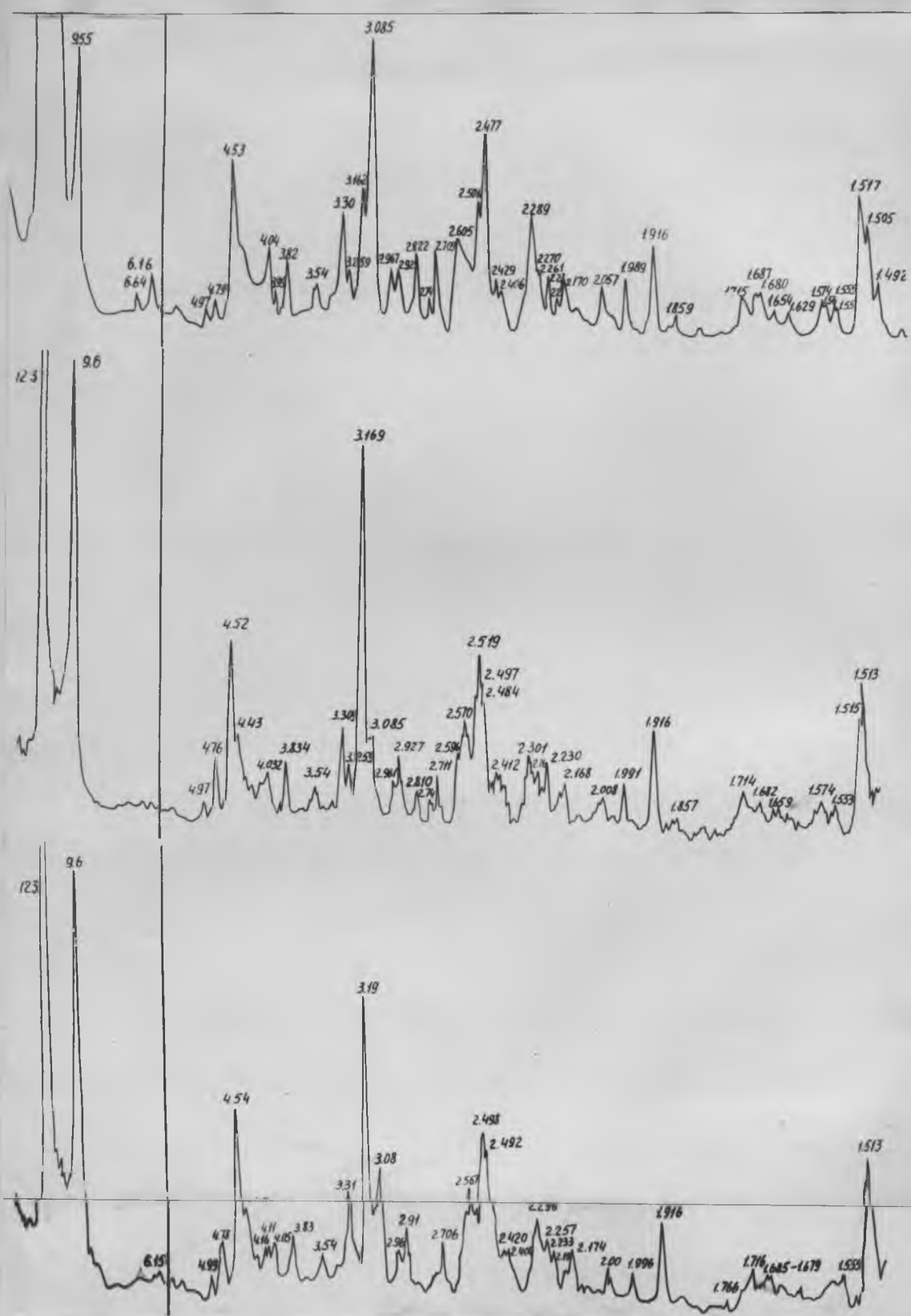


Рис. 5а. Дифрактограммы образцов фтормонтмориллонита /ректораита/, выдержанных по 4 часа при 20, 600, 700 $^\circ$ C /сверху вниз/.

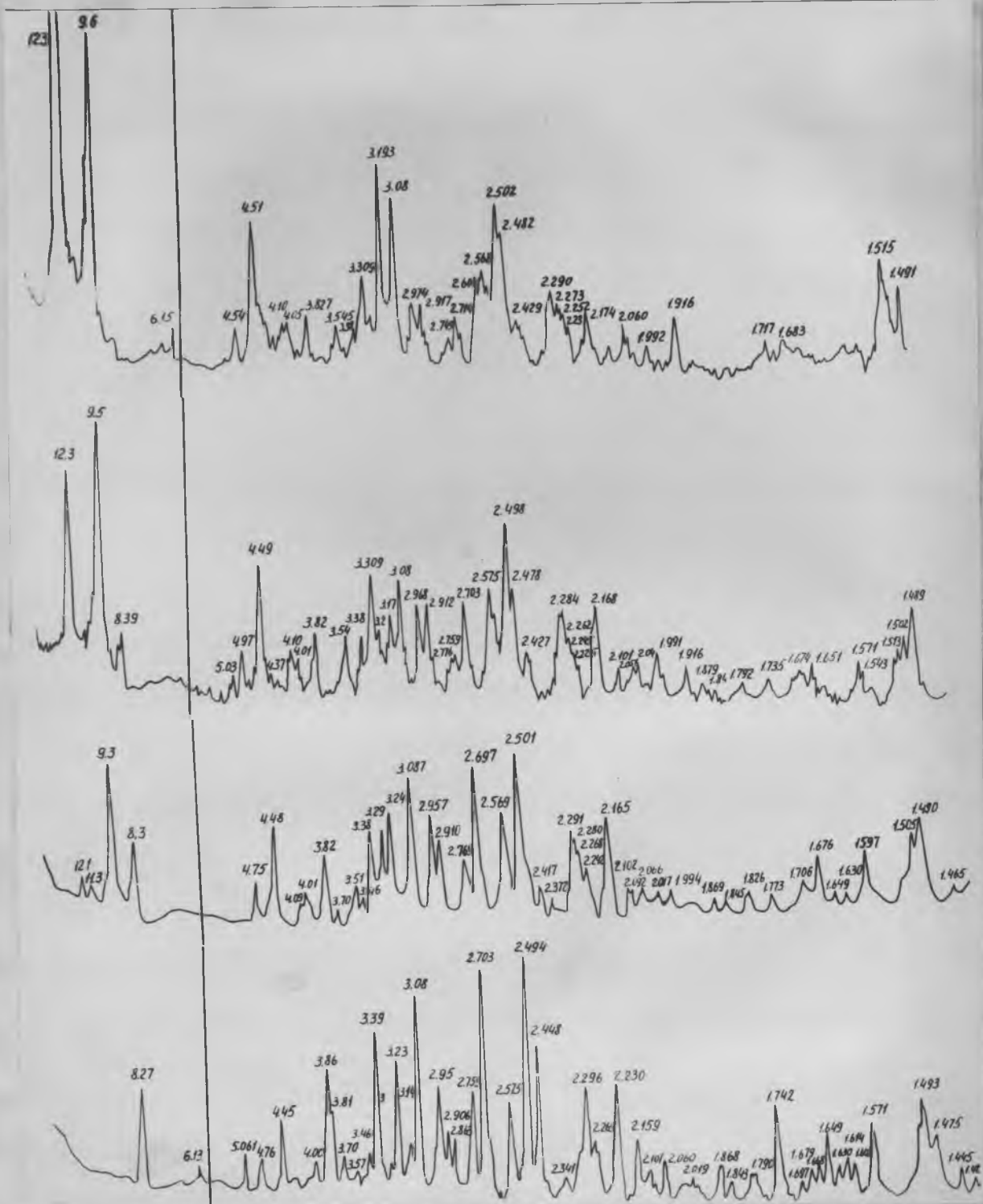


Рис. 56. Дифрактограммы образцов гекторита, выдержанных по 4 часа при 800, 850 и 900°C. В самом низу дифрактограмма образца выдержанного при 900°C в течение 8 часов.

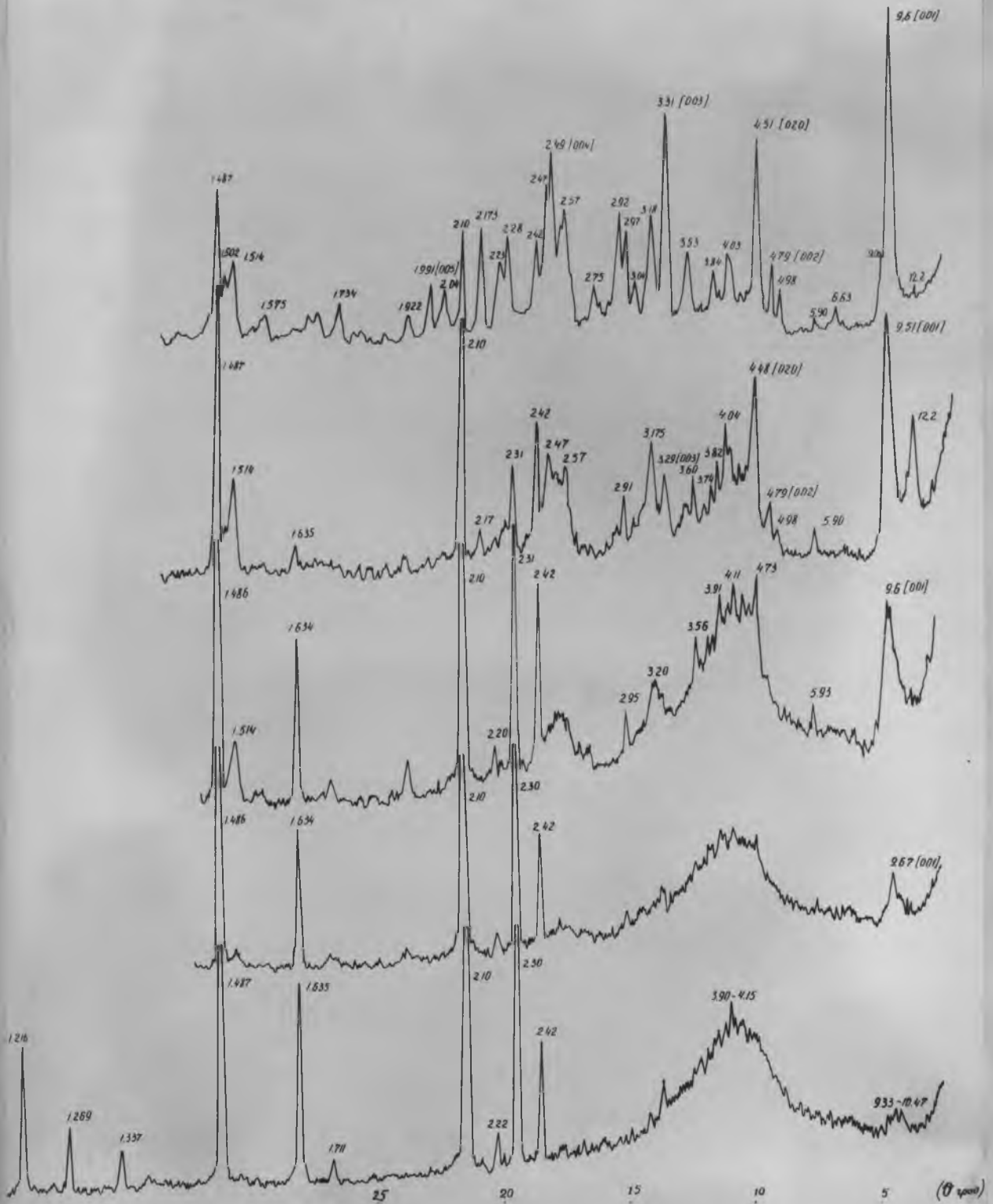


Рис. 6а. Диффрактограммы продуктов синтеза в системе  $\text{NaF}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ . Снизу вверх — исходная шихта с концентрацией фтора 2-2,5 атомн. ед., шихта выдержанная 48 часов при 400, 500, 600, 700°С.

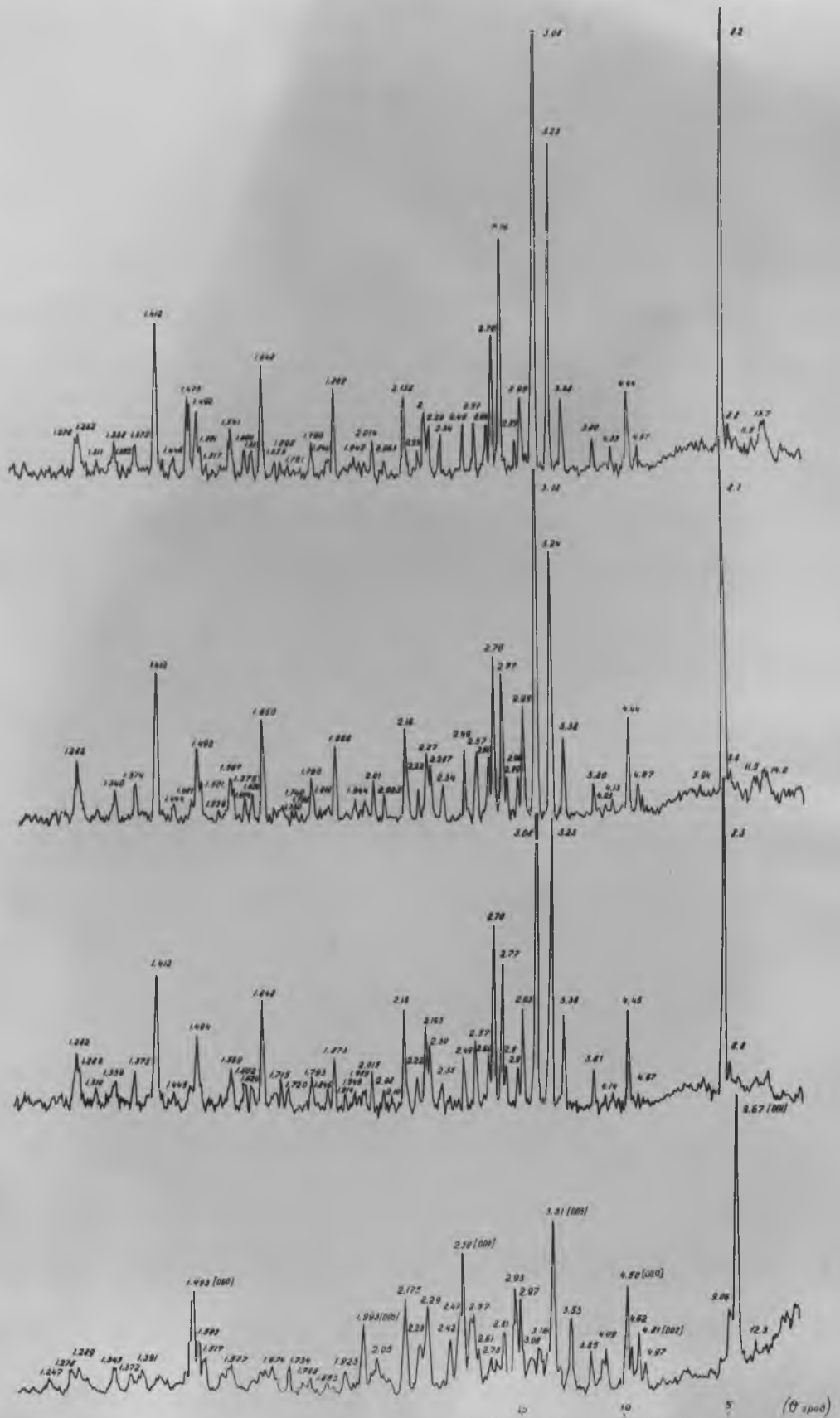


Рис. 6б. Дифрактограммы продуктов синтеза в системе  $\text{NaF} - \text{MgO} - \text{MgF}_2 - \text{SiO}_2$ . Снизу вверх исходная шихта выдержанная 48 часов при 300, 850, 900 и  $1000^\circ\text{C}$ .

затем следует дифрактограммы продуктов синтеза при 400, 500, 600, 700, 800, 850, 900 и 1000°C, время выдержки во всех случаях 48 часов.

Уже при 400°C образуется небольшое количество тонковолокнистого силиката со слюдоподобной структурой, дающего первое базальное отражение  $d_{001} = 9,67 \text{ \AA}$ . При 500°C количество этого силиката и степень его раскристаллизации увеличиваются, и появляются небольшие отражения общего типа с  $d/n = 4,7, 4,11, 3,56 \text{ \AA}$  и т.д. При 600°C появляются и другие базальные отражения  $d_{002} = 4,8 \text{ \AA}$ ,  $d_{003} = 3,29 \text{ \AA}$ , а также возникает некоторое количество гекторита с  $d_{001} = 12,2 \text{ \AA}$ . Дифрактограмма продуктов синтеза при 700°C представляет собой смесь тонковолокнистого силиката с остатками  $MgO$ . И, наконец, при 800°C практически проходит до конца и мы имеем тонковолокнистый силикат со слоистой структурой с незначительной примесью фторталяка.

При 800°C эта фаза переходит в игольчатые и призматические кристаллы фторамфибола, с характерными отражениями с  $d/n = 8,3; 3,08; 2,70; 1,650$  и  $1,412 \text{ \AA}$ . Дальнейшее повышение температуры синтеза до 900 и 1000°C приводит к большей степени раскристаллизованности фторамфибола и совершенства морфологических форм его кристаллов.

Набор межплоскостных расстояний на дифрактограмме фторамфибола /рис.6 сверху/ очень близок к таковому для протоамфибола описанного Гиббсом [11]. Однако индцированные порошкограммы в ортогональной ячейке, показало, что

дальние отражения фторамфибола ближе к моноклинным амфиболам рихтерит-рибекитового ряда. Нами были рассчитаны параметры элементарной ячейки исследуемого фторамфибола - фторрихтерита, которые приведены в таблице У.

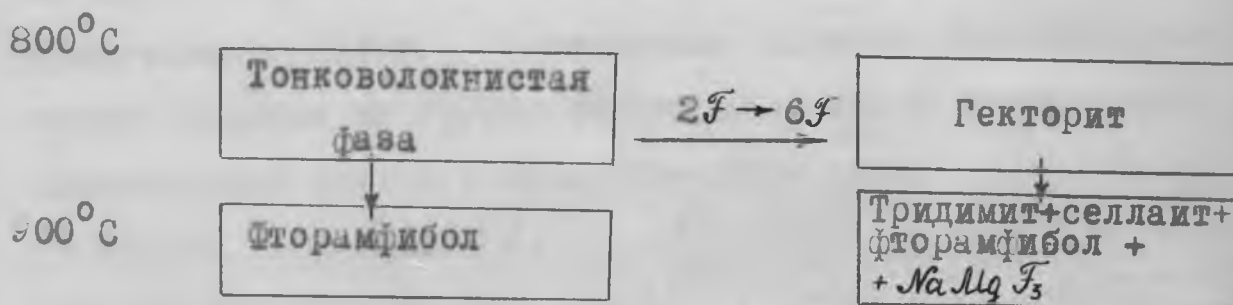
Таблица У.

Параметры элементарной ячейки фтормагнезиевого рихтерита и других амфиболов этого ряда.

Параметры	-рихтерит: 12	Фтормагне- зый рихтерит:	-рих- терит 12
$a_0$ Å	9,66	9,62	9,66
$b_0$ Å	17,95	17,76	18,05
$c_0$ Å	5,21	5,21	5,27
$\beta$	$102^{\circ}33$	$102^{\circ}33$	$102^{\circ}59$

Несколько меньшие параметры элементарной ячейки нашего фторамфибола хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [13] для Mg-амфиболов рибекитового ряда.

Учитывая полученные данные, можно следующим образом наметить схему взаимоотношения гекторит-фторамфибол в системе



Исследователи, изучавшие возможность получения фторамфибола в полученных условиях при 900-1100°С и давлении близком к нормальному, [5] отмечали, что при содержании фтора в исходном составе выше определенного предела количество фторамфибола в основной массе продукта синтеза резко сокращается. Из определенной схемы видно, что процесс превращения тоноволокнистой фазы во фторамфибол идет параллельно с разложением гекторита, что и приводит, в случае избытка фтора, к появлению значительного количества примесей в продуктах синтеза.

Таким образом, проведенные нами дифрактометрические исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Тонковолокнистая фаза преобладающая в системе  $NaF - MgO - MgF_2 - SiO_2$  при концентрации фтора 2-2,5 атомн.ед., в интервале температуры синтеза 400-800°С, представляет собой слоистый триоктаэдрический силикат со слюдо подобной структурой и параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 5.18$ ;  $b_0 = 8.96$ ;  $c_0 = 9.82 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 100^\circ 03$ ; и кристаллохимической формулой  $NaMg_3 [Si_4 O_{10}] (O_x F_{1-x})_2$  где  $x = 0,5$ ;

2. Пластинчатая фаза, преобладающая в продуктах синтеза при максимальной концентрации фтора в исходной шихте, представляет собой -гекторит- слоистый триоктаэдрический силикат из группы монтмориллонита с параметрами элементарной ячейки в воздушно-сухой среде  $a_0 = 5.26$ ;  $b_0 = 9.10$ ;  $c_0 = 13.05 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 103^\circ 38$  и при насыщении образца глицерином /или водой/  $a_0 = 5.25$ ;  $b_0 = 9.08$ ;

Исследователи, изучавшие возможность получения фторамфибола в полученных условиях при 900-1100°С и давлении близком к нормальному, [5] отмечали, что при содержании фтора в исходном составе выше определенного предела количество фторамфибола в основной массе продукта синтеза резко сокращается. Из определенной схемы видно, что процесс превращения тоноволокнистой фазы во фторамфибол идет параллельно с разложением гекторита, что и приводит, в случае избытка фтора, к появлению значительного количества примесей в продуктах синтеза.

Таким образом, проведенные нами дифрактометрические исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Тонковолокнистая фаза преобладающая в системе  $NaF-MgO-MgF_2-SiO_2$  при концентрации фтора 2-2,5 атомн.ед., в интервале температуры синтеза 400-800°С, представляет собой слоистый триоктаэдрический силикат со слюдо подобной структурой и параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 5.18$ ;  $b_0 = 8.96$ ;  $c_0 = 202 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 100^\circ 03$ ; и кристаллохимической формулой  $NaMg_3 [Si_4 O_{10}] (O_x F_{1-x})_2$  где  $x \approx 0,5$ ;

2. Пластинчатая фаза, преобладающая в продуктах синтеза при максимальной концентрации фтора в исходной шихте, представляет собой -гекторит- слоистый триоктаэдрический силикат из группы монтмориллонита с параметрами элементарной ячейки в воздушно-сухой среде  $a_0 = 5.26$ ;  $b_0 = 9.10$ ;  $c_0 = 13.05 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 103^\circ 38$  и при насыщении образца глицерином /или водой/  $a_0 = 5.25$ ;  $b_0 = 9.08$ ;

$$c_0 = 18.60 \text{ \AA}, \quad \beta = 100^\circ 23 \quad ;$$

3. При повышении температуры синтеза до  $850^\circ\text{C}$  и более, слоистый силикат со слюдоподобной структурой и гекторит, переходят во фтормагниевого рихтерит состава  $\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$  и параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 9.62$   $b_0 = 17.76$ ;  $c_0 = 5.25 \text{ \AA}$   $\beta = 102^\circ 33$ , при этом синтеримый фторамфибол более загрязнен примесями /форстерит и ортосиликат  $\text{Na}$  и  $\text{Mg}$  /, в том случае, когда содержание в исходной шихте превосходит 2-2,5 атомн.ед. и его образование идет главным образом за счет разложения гекторита.

4. Проведенные нами дифрактометрический анализ продуктов синтеза в системе  $\text{NaF}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$  позволили наметить основные этапы образования фторамфибола в этой системе, а также уточнить оптимальные параметры синтеза фтормагниевого рихтерита.

## § 2. Электронномикроскопическое исследование продуктов минералообразования в системе $\text{NaF}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$

Синтез волокнистых силикатов подобных амфиболам основан на реакциях взаимодействия некоторых окислов и фторидов в пирогенных или гидротермальных условиях [12], [8].

Нами проводилось электронномикроскопическое исследование механизма минералообразования в системе  $\text{NaF}-\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$ . Основная часть опытов по синтезу проведена в печах сопротивления с водородной защитной атмосферой с использованием в качестве реакционных объемов железных

<sup>x/</sup> Работа проведена совместно с Ю.И.Гончаровым.

сварных тиглей при температуре 600–1200°С и давлением близком к нормальному. Наибольшее количество опытов выполнено в автоклавах с медной фетеровкой.

В процессе опытов в шихту отвечающего стехиометрическому составу  $\text{Na}$  фторрихтерита  $\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$  вводилась переменное количество фтора /от 2 до 6 атомн.ед./

Продукты синтеза, полученные в этих условиях при температуре 750–800°С, представляют собой тонкодисперсный минеральный агрегат, сложенный на 75–95% слоистым силикатом-гекторитом. Принадлежность минеральной фазы к группе монтмориллонита подтвердилось рентгеновскими исследованиями, а также данными электронографии.

Исследование методом суспензий под электронным микроскопом показало, что морфология кристаллов гекторита зависит от температуры при которой происходит процесс синтеза. При температуре 600°С кристалл представляет собой чрезвычайно тонкие прозрачные пластинки, очень редко принимающие гексагональные очертания. С повышением температуры синтеза степень окристаллизованности и размер пластинок возрастает. На рис.7 представлены различные формы кристаллов, типичные для образцов, полученных при температурах 600–800°С, а также общий вид продуктов синтеза при температуре 800°С. В основном форма пластинок гекторита близка к гексагональной; тем не менее довольно часто встречаются пластинки неправильной формы, а также хорошо ограниченные призматические кристаллы. Последние, возможно, отвечают уже сло-



а



б



с

Рис. 7. Различные формы кри-  
сталлов геторита<sup>к</sup>

а/удлиненные гусиновидные кри-  
сталлы<sup>2</sup>

б/кристаллы гексоганальной  
формы

с/общий вид продукта

дяной фазе, образовавшейся в результате сжатия структуры гекторита /см. §1/.

Следует отметить, что относительно хорошая огранка кристаллов<sup>и</sup> многообразие их форм не характерны для природных образцов монтмориллонита, равновидностью которого является гекторит. Однако для исследуемого гекторита особенности морфологии кристаллов хорошо согласуются с довольно высокой степенью упорядоченности их структуры, подтвержденной результатами электронографических и рентгеновских исследований.

Изучение взаимоотношение гекторита с другими фазами и, в частности, с фторамфиболом в исследуемой системе показывает, что оно достаточно сложно и определяется температурой синтеза и количеством фтора в исходном составе. Уменьшение содержания фтора до 2-2,5 атомов на формульную единицу смещает равновесие при температуре 600-800°С /т.е. при температурах образования гекторита/ в сторону образования тонковолокнистой фазы. Эта своеобразная минеральная фаза является промежуточной и с повышением температуры или значительном увеличении времени выдержки переходит во фторамфибола.

Методом реплик /рис. 8, 9/ выявляется четкая огранка призматических волокон и кристаллов фторрихтерита. Поверхность грани /001/ гладкая, на боковых гранях выявляется штриховка или ребристость, отвечающая, вероятно, пачкам, расслаивающимся по спайности. Особенности развития конечных граней волокна четко не прослеживаются; повидимому, волокна



а

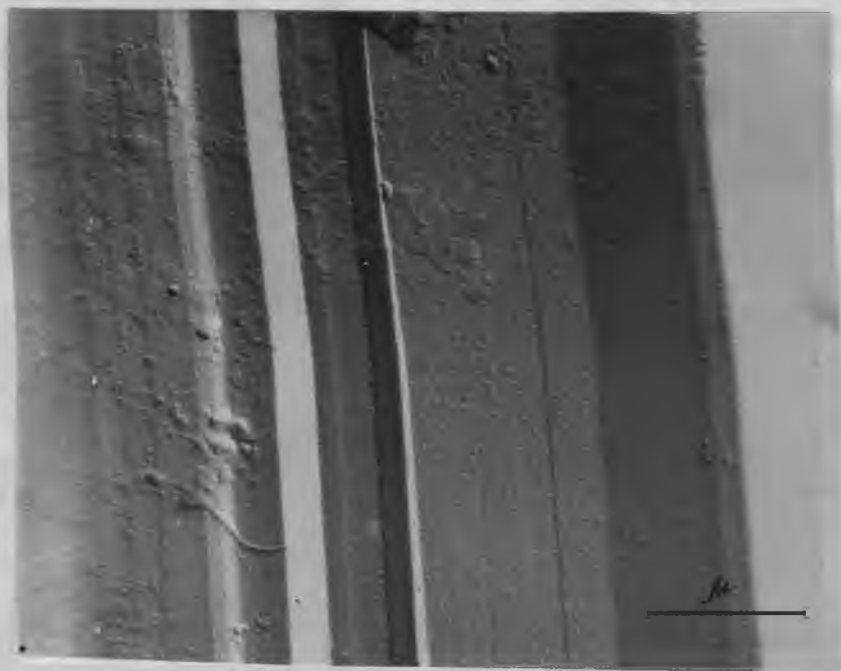


б

Рис. 8. Реплика с суспензии фторрихтерита.



а



б

Рис. 9. Особенности морфологии граней отдельного волокна фторрихтерита.

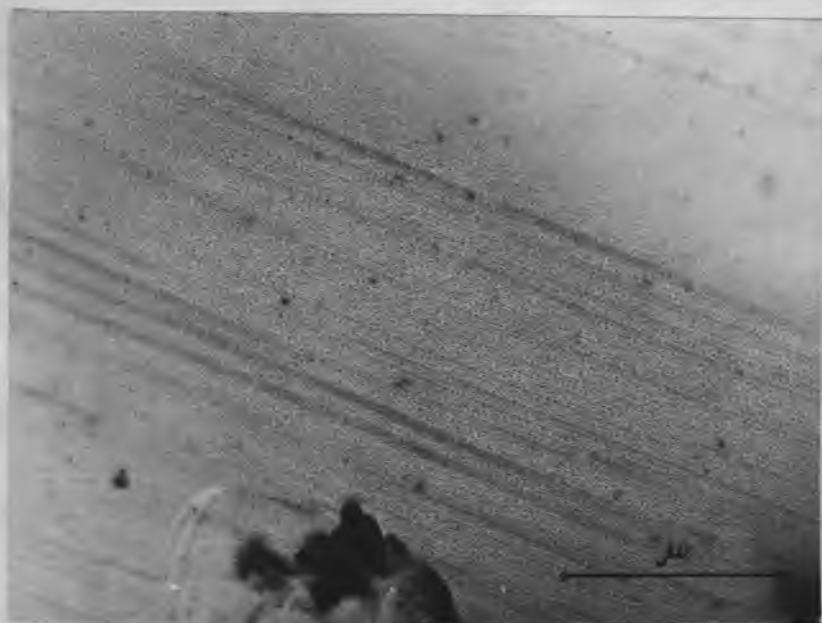
в процессе приготовления препарата обламываются.

Для выявления более тонких особенностей геометрии поверхности граней был применен метод вакуумного декорирования золотом. Изучение реальной поверхностной и объемной структуры важно не только для познания полезных свойств волокнистых силикатов но и для раскрытия механизма их роста [15]. На рис. 10, 11 можно видеть три рода участков поверхности: а/ гладкие участки, на которых декорирующие частицы золота распределяются разреженно и хаотично, б/ участки, на которых частички золота выстраиваются в виде линий, которые расположены строго параллельно и периодически, что указывает на ступенчатый размер граней. Можно полагать что эти ступени являются торцами слоев роста образующихся кристаллов амфибола, с/ участки поверхности, где геометрия линий декорирующихся частиц не подчиняется каким-либо четко выраженным закономерностям.

Таким образом, картины отдекорированных поверхностей граней фторамфиболов показывают, что их реальные плоскости не являются атомарно гладкими, а имеют сложное строение, выявляемое с помощью методики декорирования.

§ 3. Некоторые данные о реальной структуре фторамфиболов, полученные методом дифракционного контраста.

Электронномикроскопическое изучение на просвет — одиф

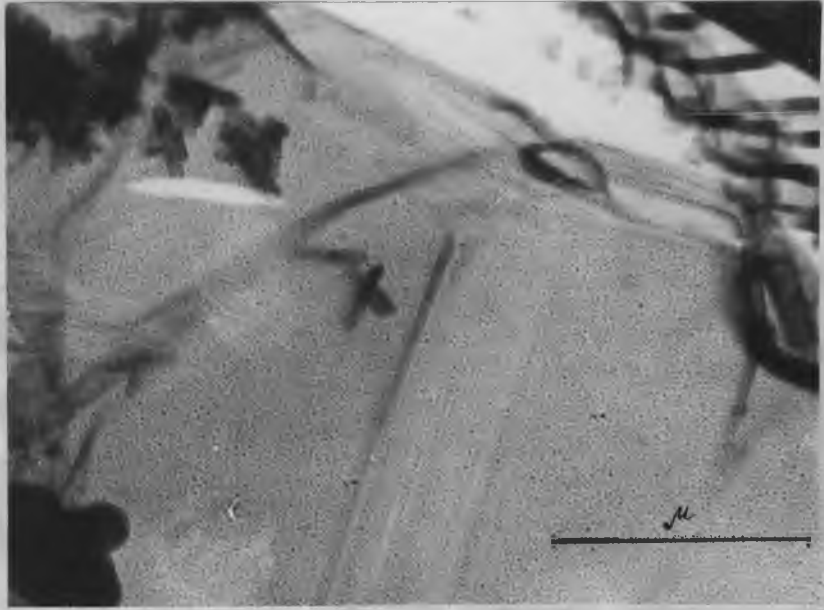


а

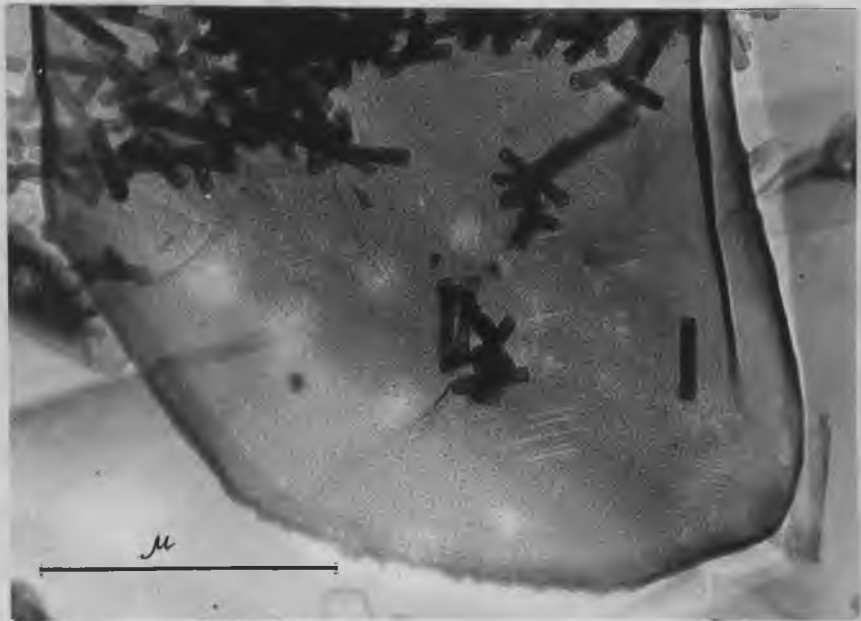


б

Рис. 10. Картины вакуумного декорирования золотом граней синтетического фторамфибола.



а



б

Рис. 11. Детали рельефа аномальных размеров на поверхности грани монокристалла фторрихтерита.

из наиболее тонких методов исследования реальной /в частности дислокационной/ структуры кристаллов. Преимущество этого метода заключается в том, что разрешающая способность прибора в этом случае не является ограничивающим фактором [ 16 ] .

В отчетный период нами начато освоение этого метода. Ниже приводятся предварительные данные, полученные при исследовании синтетического амфиболового асбеста методом дифракционного контраста.

Дифракционный контраст возникает на любых нарушениях правильности кристаллического строения, которые вызывают изменение условий дифракции /дефекты упаковки, скопления вакансии, дислокации и т.д./ [ 17 ] [ 18 ] .

В очень тонких кристаллах, когда дислокации не разрешаются по собственному контрасту, их присутствие проявляется в искажениях контуров экстинкции. Контур экстинкции наблюдается в виде темных линий и полос на светлопольном электронномикроскопическом изображении кристалла и не связана непосредственно с локальными нарушениями его решетки. Но хотя контур экстинкции не является непосредственным изображением дефектов структуры, изучение их формы позволяет составить объективные суждения о реальной структуре кристаллов.

На электронномикроскопическом изображении амфиболовых асбестов, полученных в гидротермальных условиях, наблюдаются многочисленные изгибные экстинкционные контуры, в виде

тонких темных линий, прямолинейной формы ориентированных поперек удлинения кристаллов /рис. 12/.

Изогнутые кристаллы более богаты контурами экстинкции, так как у них большое число кристаллографических плоскостей попадает в положение, отвечающее условию Брегга-Вульфа. При малейшем изменении угла падения пучка электронов или ориентировки объекта контуры экстинкции "разбегаются" вдоль изображения кристалла. Изгибные контуры, как правило, располагаются нормально к удлинению волокон, более редко они образуют различные углы с осью кристаллов, пересекаются, иногда появляются парами, состоящими из одинаковых по форме и интенсивности полос. Толщина экстинкционных контуров может быть как постоянной на всем их протяжении, так и переменной. Когда изгибные контуры прямолинейны - это означает, что невидные кристаллы бездислокационны. Если кристалл содержит осевую винтовую дислокацию, то контуры экстинкции изломаны, имеют V-образную форму или представляют собой ломаную линию / при наличии нескольких параллельных осевых винтовых дислокаций /. Подобные единичные винтовые дислокации обнаружены на образцах щелочного кобальтового амфибола /рис. 13 /. Образцы фторрихтерита характеризуются наличием нескольких винтовых дислокаций / рис.14 /.

Для кристалла с краевой дислокацией изгибные контуры разорваны и смещены. Когда краевая дислокация имеет винтовую компоненту, V-образный излом экстинкционного контура сопровождается разрывом и смещением /рис. 15 /.

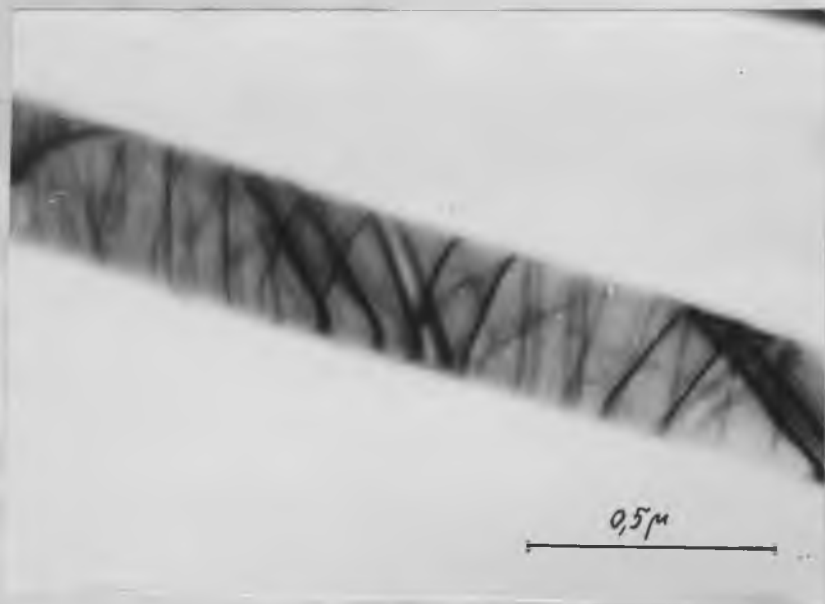


Рис. 12. Контуры экстинкции бездислокационного волокна щелочного кобальтового амфибола.



Рис. 13. V-образное искажение контура экстинкции, свидетельствующее о наличии винтовой дислокации.



Рис. 14. Параллельный сросток нитевидных кристаллов.

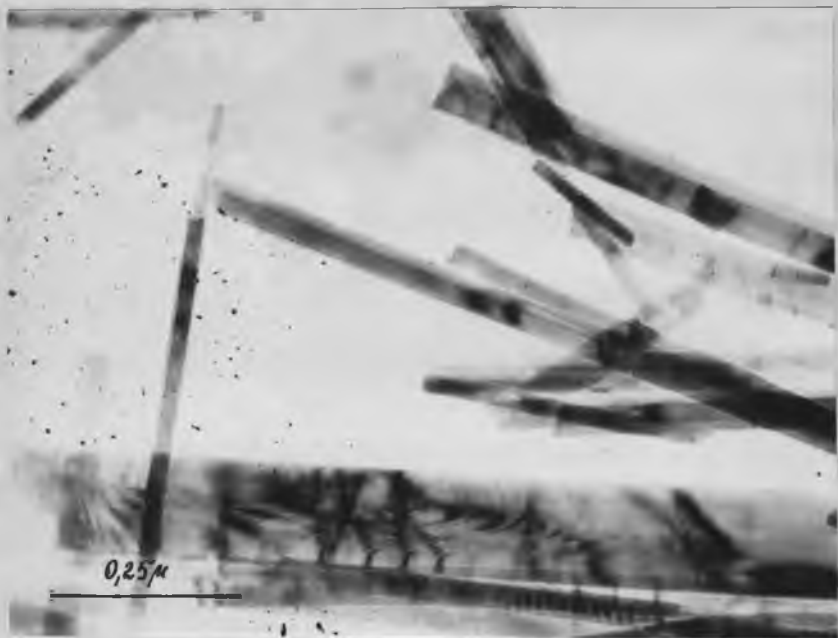
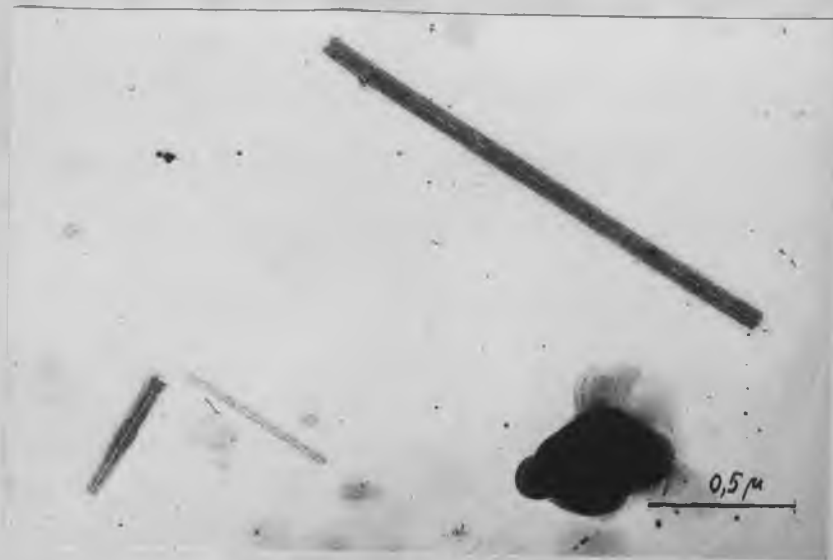


Рис. 15. Сложная реальная структура синтетических кристаллов фторамфиболов проявляется в изломах, разрывах и перевитости экстинкционных контуров.



а



б

Рис. 16. Фторхризотил

а/до облучения электронным пучком

б/после облучения электронным пучком.

Таким образом, наблюдаемые формы и виды экстинкционных контуров свидетельствуют о различной реальной структуре волокон, характерной не только для кристаллов, полученных различными методами, но и синтезированных в одних и тех же условиях. Совершенные по структуре бездислокационные кристаллы синтетических амфиболов наблюдаются редко и только среди наиболее тонких волокон. Более сложную реальную структуру обнаруживают крупные кристаллы и иглы фторамфиболов.

§ 4. О фторзамещенном хризотиле. <sup>x/</sup>

Вопросы синтеза хризотала /  $Mg_3 Si_2 O_5 (OH)_4$  /, морфология его кристаллов, особенности структуры достаточно широко освещены в литературе [1]. Сведения же о фторзамещенном хризотиле отсутствуют, хотя неоднократно и предпринимались попытки его синтезировать.

Волокна хризотила были обнаружены в продуктах синтеза, отвечающих составу фторрихтерита ( $Na_2 Mg_2 [Si_8 O_{22}] F_2$ ). Синтез осуществлялся методом твердофазовых реакций при температурах 750–1200°C. Столь высокая температура синтеза и указанный состав системы позволяет выдвинуть предположение, что наблюдаемые трубчатые образования являются фторхризотилом. Картина микродифракции от отдельных трубок

<sup>x/</sup>  
Работа проведена совместно с Ю.И.Гончаровым.

и их морфологические особенности /рис.15 / подтверждает принадлежность минеральной фазы к хризотилу. Длина волокон фторхризотила не превышает 3-4  $\mu$  . Величина внутреннего диаметра трубок  $100 \text{ \AA}$  . Внешний диаметр колеблется в пределах 200-500  $\text{\AA}$  . При выдержке хризотилowych трубок под электронным пучком более 0,5 минут, наблюдается их разрушение: при этом внутренние участки трубки как бы отслаиваются от стенки и слипаются так, что внутренний канал исчезает, одновременно наблюдается полное исчезновение дифракционной картины, характерной для хризотила.

Появление первых волокон фторхризотила отмечается при температуре 750-800 °С, когда образуется промежуточная фаза-слоистый силикат в составе  $\text{Na}_2 \text{Mg}_6 [\text{Si}_8 \text{O}_{22}] \text{F}_{2-4}$

В дальнейшем фторхризотил сопровождается амфиболом на всех стадиях процесса в виде примеси, фторхризотил также широко распространен в амфиболовой "щетка", возникающей на поверхности продуктов синтеза под влиянием газовой фазы.

Можно предположить, что фторхризотил в наших опытах мог образоваться, как "побочный продукт" при перестройке структуры слоистого силиката в структуру амфибола. Возможно, при этом существенную роль играла газовая фаза. Паулинг [19] впервые предположил, что структурные слои хризотила, ограниченные с одной стороны кремнекислородной сеткой, а с другой - слоем, отвечающим гидроксиду магния, должны обладать ярко выраженной тенденцией к сворачиванию, т.к. размеры кремнекислородной сетки меньше чем бруситовой. В ре-

записи спектров: щелевая программа-8, скорость регистрации  $150 \text{ см}^{-1} / \text{мин}$ , время записи полного отклонения -32 сек., масштаб регистрации-12 мм /  $100 \text{ см}^{-1}$ .

Частоты основных максимумов поглощения для наиболее интересных образцов представлены в таб. I. Некоторые типичные спектры приведены на рис. 17-18. Отнесение основных максимумов к различным видам колебаний и типам симметрии амфиболовой группы  $C_{2v}$ , в соответствии с предположением А.И. Лазарева [20], дано ниже.

Из рисунков и таблиц видно, что для спектров синтетических амфиболов, также как и для силикатов вообще, характерно наличие двух групп полос в области  $1000$  и  $500 \text{ см}^{-1}$ . Первая группа относится к валентным колебаниям кремнекислородного радикала, тогда как вторая обычно приписывается валентным колебаниям  $Mg-O$  и деформационным колебаниям кремнекислородных лент.

В промежутке между этими группами в области  $850-800 \text{ см}^{-1}$  наблюдается ряд более слабых линий, относимых обычно также к валентным колебаниям кремнекислородного радикала. Следует заметить, однако, что положение некоторых из этих полос явно чувствительно к характеру изоморфного замещения  $Mg$  металлическим катионом. Так, положение полосы  $670 \text{ см}^{-1}$  отчетливо изменяется при замещении магния кобальтом или никелем. Корреляция между положением этой полосы и относительным содержанием  $Mg/Co (Ni)$  представлен на рис. 19.

Можно отметить еще ряд закономерностей изменения и.в.

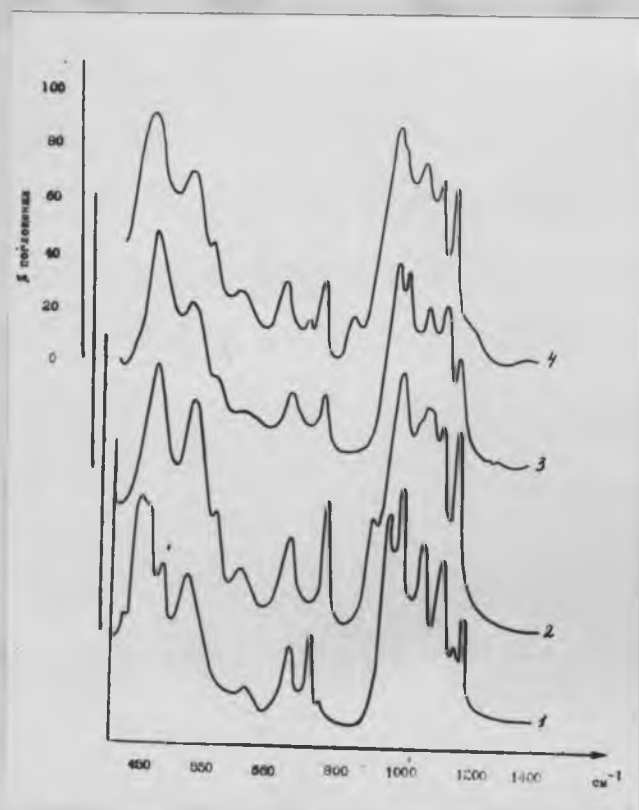


Рис. 17. ИК-спектры амфиболов отвечающих составу:  
 $Na_2 Mg_6 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (1),  $Na_2 Fe Mg_5 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (2),  
 $Na_2 Ca Mg_5 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (3),  $Na_2 Mn Mg_5 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (4)

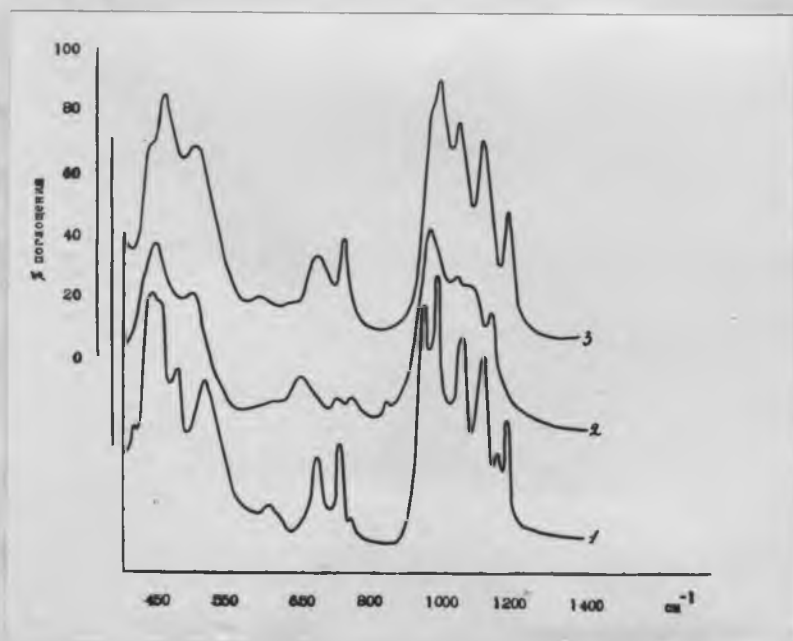


Рис. 18. ИК-спектры амфиболов отвечающих составу:  
 $Na_2 Mg_6 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (1),  $Na_2 Co_6 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (2),  
 $Na_2 Mg Ni_5 [Si_8 O_{22}] (OH)_2$  (3).

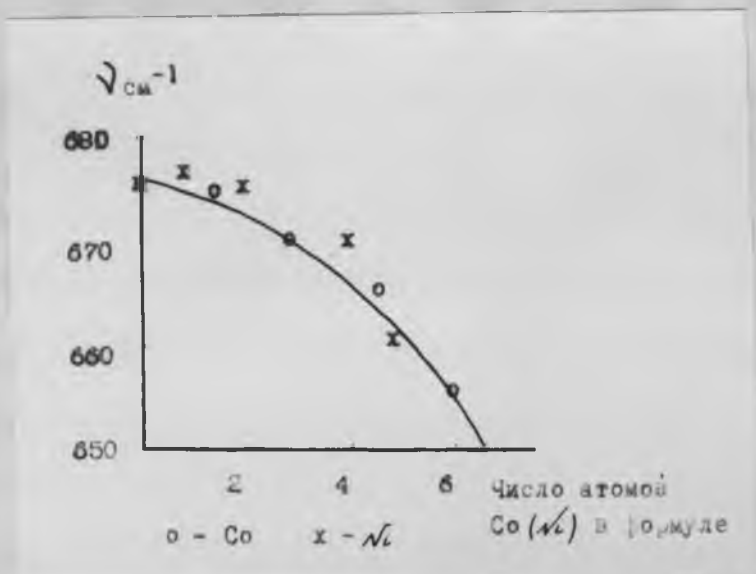


Рис. 19. Зависимость наложения полосы  $675 \text{ см}^{-1}$  от относительного содержания Co / Ni / и Ca в амфиболах.

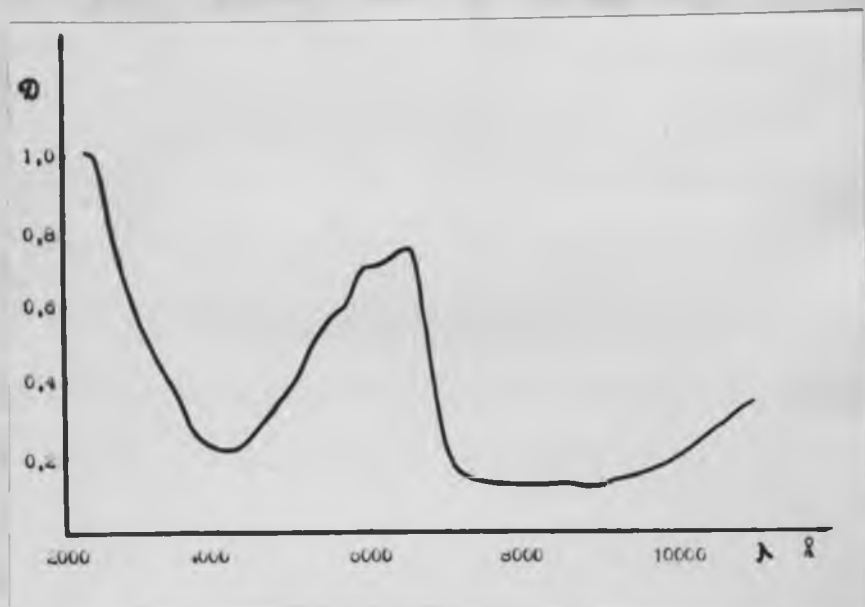


Рис. 20. Спектр оптического отражения в единицах плотности  $\phi$  / амфибола с примесью кобальта / Co/Ca : 1/4/.

спектров. При замещении магния кобальтом и никелем происходит постепенное исчезновение полосы  $470\text{ см}^{-1}$ . Создается впечатление, что по мере увеличения относительной концентрации  $\text{Co}(\text{Mg})$ , эта полоса смещается в область малых частот, постепенно все более перекрываясь с полосой  $450\text{ см}^{-1}$ . Это наблюдение позволяет предположить, что с валентными колебаниями  $\text{Mg}-\text{O}$  связана именно эта полоса  $470\text{ см}^{-1}$  /в чистом  $\text{NaMg}$ -амфиболе/. Остальные две полосы в этой области  $450\text{ см}^{-1}$  -  $500\text{ см}^{-1}$  /, можно отнести к деформационным колебаниям кремнекислородного радикала.

Обращает на себя внимание также резко различное положение полосы в области  $700-800\text{ см}^{-1}$  для амфиболов разного состава: в  $\text{Na}-\text{Mg}$ ,  $\text{NaMg}(\text{Co})$  и  $\text{NaMg}(\text{Ni})$  амфиболах - эта полоса располагается при  $715\text{ см}^{-1}$ , тогда как в  $\text{NaMg}(\text{Fe})$ ,  $\text{NaMg}(\text{Ca})$  и  $\text{NaMg}(\text{Mn})$  соединениях она смещается к  $750\text{ см}^{-1}$ .

#### Спектры отражения в ультрафиолетовой и видимой областях.

Спектры оптического поглощения снимались с использованием приставки ПДО-1 к спектрофотометру СФ-4А в интервале длин волн  $2200-11000\text{ \AA}$ . В качестве эталона использовался беспримесный амфибол. Как известно, соответствующие величины, описывающие поглощение и отражение, любого материала связаны соотношениями Кронига-Крамерса. Поэтому, измеряемые значения в процентах отраженной энергии не передают, вообще говоря, правильное положение полос поглощения,

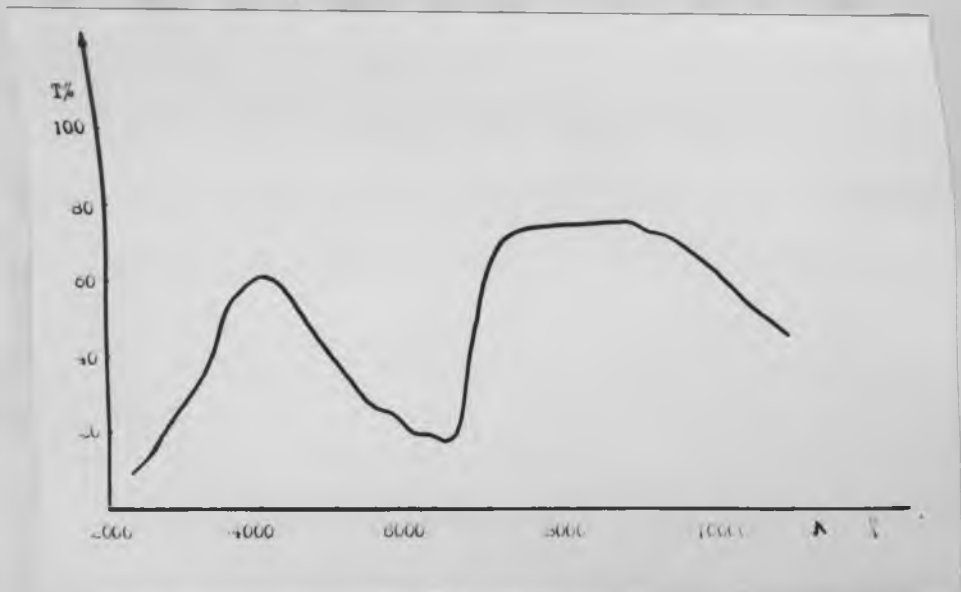


Рис.21. Спектр оптического отражения в процентах отраженной энергии для амфибола с примесью кобальта /Co/Ca : 1/4/.

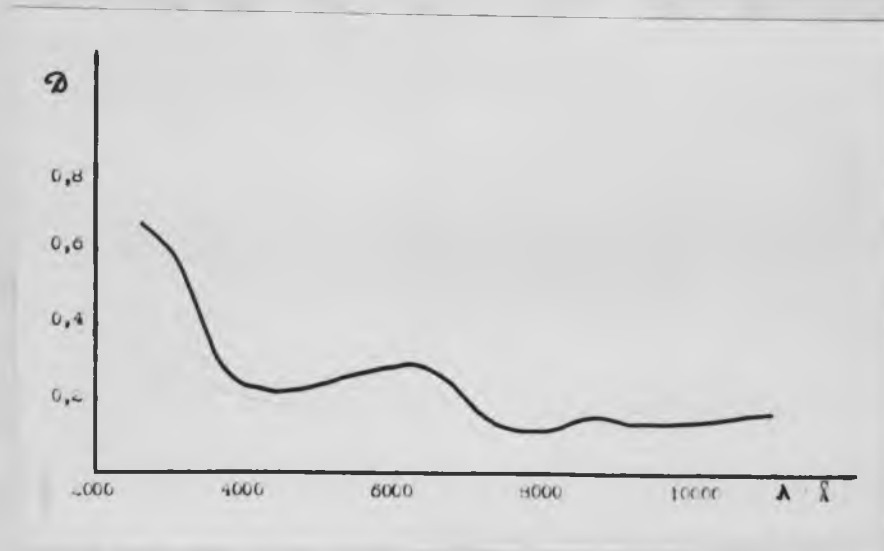


Рис.22. Спектр оптического отражения с примесью марганца /Mn/Ca : 1/15 /.

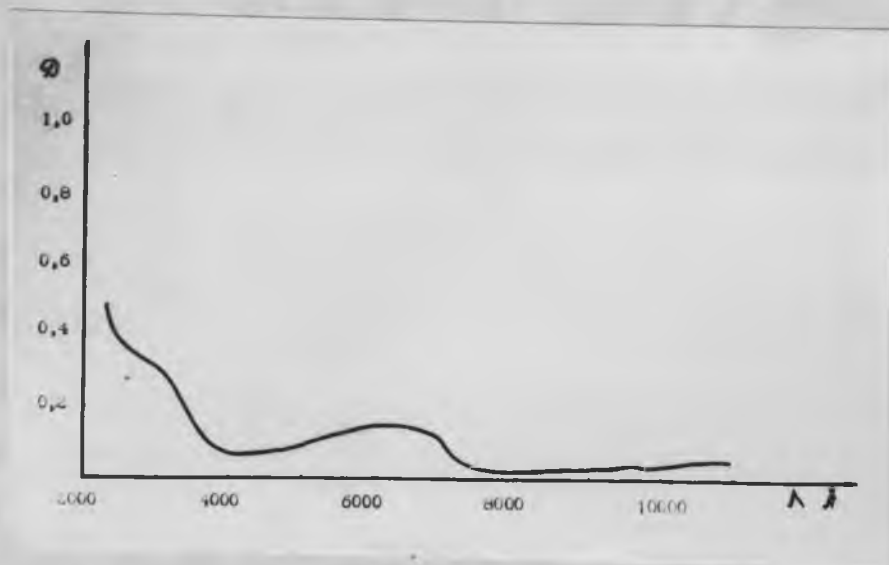


Рис.23. Спектр оптического отражения амфибола с примесью марганца /  $Mn/Ca : 1/8$  /.

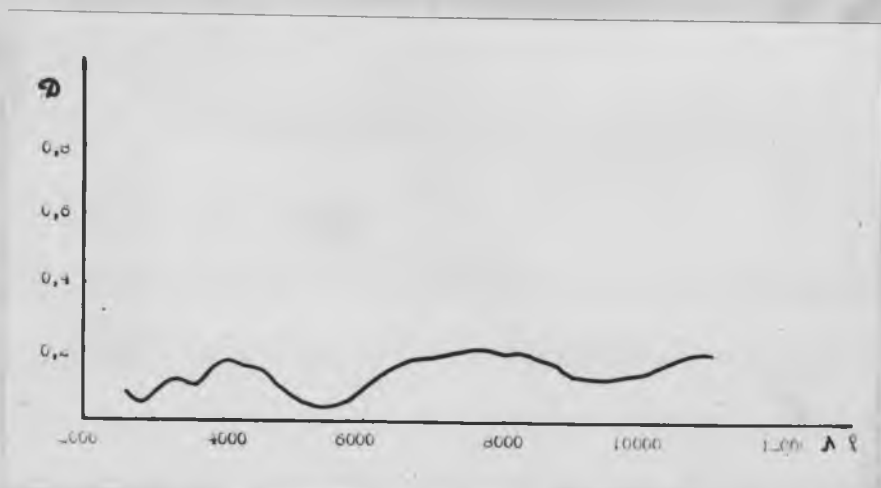


Рис.24. Спектр оптического отражения амфибола с примесью никеля /  $Ni/Ca : 1/2$  /.

уровней от  ${}^4G$  и  ${}^4D$  состояний соответственно для  $Mn^{2+}$ , заместившего  $Mg$  /октаэдрическая позиция/. Полоса  $11430\text{см}^{-1}$  обязана ионам  $Mn^{2+}$ , изоморфно заместившим ионы  $Na^{+}$ .

Интересный детальный спектр наблюдается для  $Mi$ -амфибола /рис. 24/, который может быть отнесен к ионам  $Mi^{2+}$  в октаэдрической позиции. Оптические спектры иона  $Mi^{2+}$  в октаэдрических позициях неоднократно описывались и наблюдаемые максимумы поглощения обязаны переходам с нижнего уровня  $\Gamma_5({}^3A_{2g})$  на следующие уровни [21] :  $30300\text{см}^{-1}$  / $3300\text{Å}$  / -  $\Gamma_5 / E_g$  /;  $24390\text{см}^{-1}$  / $4100\text{Å}$  / и  $23000\text{см}^{-1}$  / $4350\text{Å}$  / -  $\Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_1 / T_{1g}$  /;  $14920\text{см}^{-1}$  / $6700\text{Å}$  / -  $\Gamma_3, \Gamma_3 / T_{1g}$  /;  $12990\text{см}^{-1}$  / $7700\text{Å}$  / -  $\Gamma_1, \Gamma_4 / T_{1g}$  /;  $12120\text{см}^{-1}$  / $8250\text{Å}$  / -  $\Gamma_3 / E$  /;  $11360\text{см}^{-1}$  / $8300\text{Å}$  / и  $10100\text{см}^{-1}$  / $9900\text{Å}$  / -  $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_2 / T_{2g}$  /. Соответствующий параметр  $Dq$  может быть оценен по этим переходам величиной  $Dq \approx -900\text{см}^{-1}$ .

Для амфибола с примесью  $Fe$  /рис. 25 /, как и следовало ожидать [21], наряду с интенсивной полосой переноса / $\lambda < 3000\text{Å}$  / наблюдаются слабые максимумы, которые могут быть идентифицированы, как принадлежащие ионам  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в октаэдрическом окружении. А именно, для  $Fe^{3+}$ : переход  ${}^4A_1 \rightarrow {}^6A_1$  - полоса  $26500\text{см}^{-1}$  / $3800\text{Å}$  /;  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  -  $22000\text{см}^{-1}$  / $4500\text{Å}$  /;  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  -  $11350\text{см}^{-1}$  / $8900\text{Å}$  / и для  $Fe^{2+}$ :  ${}^5E_g \rightarrow {}^5E_g$  - двойной пик  $10810-10300\text{см}^{-1}$  / $9250-9500\text{Å}$  /. Группа максимумов  $17400\text{см}^{-1}$  / $5780\text{Å}$  /,  $15380\text{см}^{-1}$  / $6500\text{Å}$  /,  $14580\text{см}^{-1}$  / $7000\text{Å}$  /,  $13510\text{см}^{-1}$  / $7400\text{Å}$  /,  $13070\text{см}^{-1}$  / $7600\text{Å}$  / обязана переходам  $T_2$  на  ${}^3T_2, {}^3T_1$  и т.д. уровни [21].

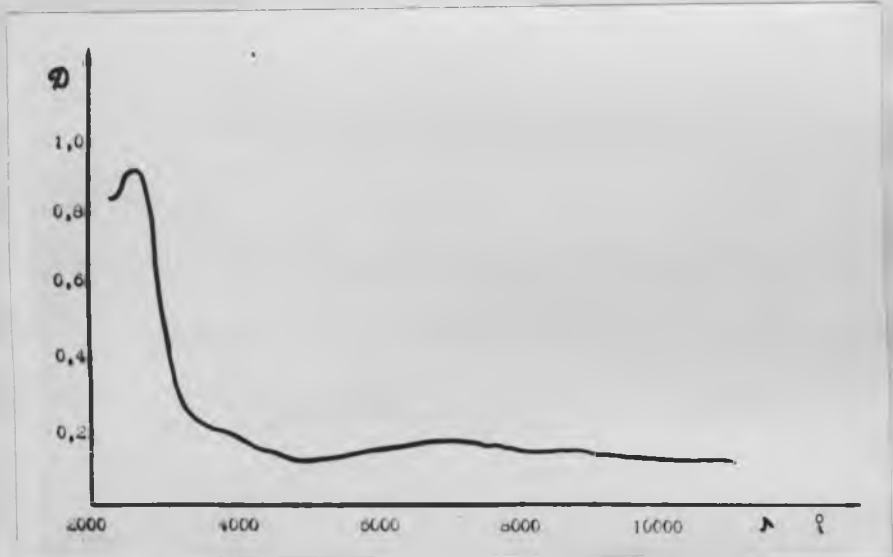


Рис. 25. Спектр оптического отражения амфибола с приместью железа / Fe/Ca : 1/5 /.

Т А Б Л И Ц А П

Характеристика хим. состава эмпириала	455 :-1 : см	475 :-1 : см	505 :-1 : см	610 :-1 : см	675 :-1 : см	715 :-1 : см	1055 :-1 : см	1180 :-1 : см	545 см <sup>-1</sup>
Co/Mg = 1,5:4,5	445	470	500	610	675	715	1050	1180	исчезает с
Co/Mg = 3:3	445	-	495	-	670	715	1050	1177	ростом
Co/Mg = 4,5:1,5	445	-	470	-	665		1040	1170	концентрации
Co/Mg = 6:0	450		500		655		1040	1140	
Ni/Mg = 1/4	450	475	505	612	677		1055	1185	
Ni/Mg = 2,5/2,5	450	470	500	-	675	715	1050	1180	550
Mo/Mg = 4/1	455	-	500	-	670		1050	1180	
Mo/Mg = 5/0	485	455	495	520	660		1040	1170	
Na-Mg (-Fe)	460	-	516	525	670	750	1060	1150	555
Na-Mg (-Mn)	470	-	515	600	665	755	1070	1150	550
Na-Mg (-Ca)	465	-	507	600	665	750	1055	1155	550

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Eitel, Proceedings of the International Symposium of Reactivity of Solids. Gothenburg, 1952.
2. H.R. Schell, "  $MgO-MgF_2-SiO_2$  at two Levels of  $Si_2O$  and  $Na_2O$  ". Bureau of Mines Report of Invest., 6076, 1962.
3. R.M. Barrer, Jones D.E., Chemistry of Soil Minerals, Part VIII. Synthesis and Properties of Fluorhectorites. J. of the Chemical Society, A. 9, 1970.
4. В.И. Мухомов, Рентгенометрический определитель минералов, М., 1957.
5. Г.В. Вингеил, "Оптические свойства искусственных минералов".
6. Х. Штрунц, "Минералогические таблицы", М., 1962.
7. Endel Aruj Ph.J., " Au X-ray study on the crystal-structure of qumbelite", Min., Mag., 27, 11, 1944.
8. Ю.И. Гончаров, И.П. Хаджи, В.С. Коваленко, ДАН СССР, 201, I, 1971.
9. Р.Е. Грим, Минералогия глин, М., 1959.
10. Г.Ф. Уокер, Сб. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, М., 1965.

11. G.V. Gibbs, F.D. Bloss, H.R. Schell, Amer. Mineralogist, Vol. 45, 9-10, 1960.
12. А.Д.Федосеев, Л.Ф.Григорьева, Т.А.Макарова, Волокнистые силикаты, М.-Л., 1966.
13. Г.Г.Афоница, В.И.Коваленко, В.А.Лисарская, ДАН СССР, 187, 6, 1969.
14. H.Евриq, Silikaty, 1, 10-28, 1960.
15. Г.С.Грицаенко, Н.Д.Самотоин, Ж.Физические методы исследования минералов осадочных пород, Изд. "Наука", М., 1966.
16. М.Н.Мзлеев, Изд. "Наука", М., 1971.
17. В.Н. Рожанский, Г.В.Березкова, ФТТ, 9, ЗI 27, 1967.
18. В.Н.Рожанский, Г.В. Березкова, Phys.Status.Solidi, 6, 1, 185, 1964.
19. Б.Б.Звягин, Изд. "Наука", М., 1964.
20. А.И.Лазарев, Изд. "Наука", Л., 1968.
21. К.Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, Изд-во "Мир", М, 1964.

## ГЛАВА ТУ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ.

В данной главе собраны результаты электронно-микроскопических исследований особенностей поверхности кварца, подвергшегося травлению или деформации, данные по включениям в кварце. В главу включены предварительные данные по стеклообразованию в слюдяных расплавах, морфологическим особенностям строения синтетических и природных алмазов, выявляемых методом травления и данные по строению природных опалов. Непосредственно параграфы настоящей главы написаны: Балакиревым В.Г., Цинобером Л.И., /§ 1-4/ Гусельниковым Ю.В., Балакиревым В.Г. и Цинобером Л.И. /§ 5,6/.

### § 1 Электронно-микроскопическое исследование монокристалльных кварцевых волокон<sup>х/</sup>.

Монокристалльные кварцевые нитевидные кристаллы были обнаружены В.И.Васильевым при электронно-микроскопическом изучении свежих сколов природных образцов горного хрусталя. Им совместно с А.И.Горшковым получены картины микродифракции, доказывающие монокристалльность и кварцевую природу этих образований и высказана гипотеза о том, что указанные волокна являются следствием проявления примесной микроотдельности в кристаллах кварца [ 1 ] .

х/

Работа проведена совместно с В.Е.Хаджи

Аналогичные кварцевые нитевидные кристаллы были обнаружены нами при исследовании сколов кристаллов синтетического кварца, что подтверждает общность этого явления для кварца вообще.

Целью настоящей работы было выяснение преимущественной ориентировки выкалывания кварцевых волокон и влияния условий раскола кварца на их образование. Для решения поставленных задач нами были применены специальная методика получения ориентированных сколов кварца с заданным направлением раскалывания и ориентированное отенение при изготовлении реплик.

подавляющее большинство образцов для скалывания изготавливалось из пирамид роста пинакоида  $\langle c \rangle$  кристаллов синтетического кварца, выращенных при сравнительно низких пересыщениях и, следовательно, свободных от неструктурной /коллоидной/ примеси [ 2 ] . Применялась следующая методика приготовления ориентированных сколов. Кристалл распиливался на  $X$ -пластины толщиной 8 мм. по оси  $x$  /рис. 1, а/. Затем из таких пластин нарезались бруски квадратного /8x8 мм/ сечения /рис. 1, б/, ориентированные так, чтобы это сечение совпадало с плоскостями /0001/, /10 $\bar{1}$ 0/, /10 $\bar{1}$ 1/, / $\bar{1}$ 011/ /рис. 1, б/. В дальнейшем такие бруски мы будем называть соответственно  $c$ -,  $m$ -,  $\gamma$ -,  $R$ -брусками.

Раскалывание брусков по направлению, перпендикулярному длине, производилось путем изгиба с усилием, превосходящим предел прочности. Практически раскалывание осуществлялось в

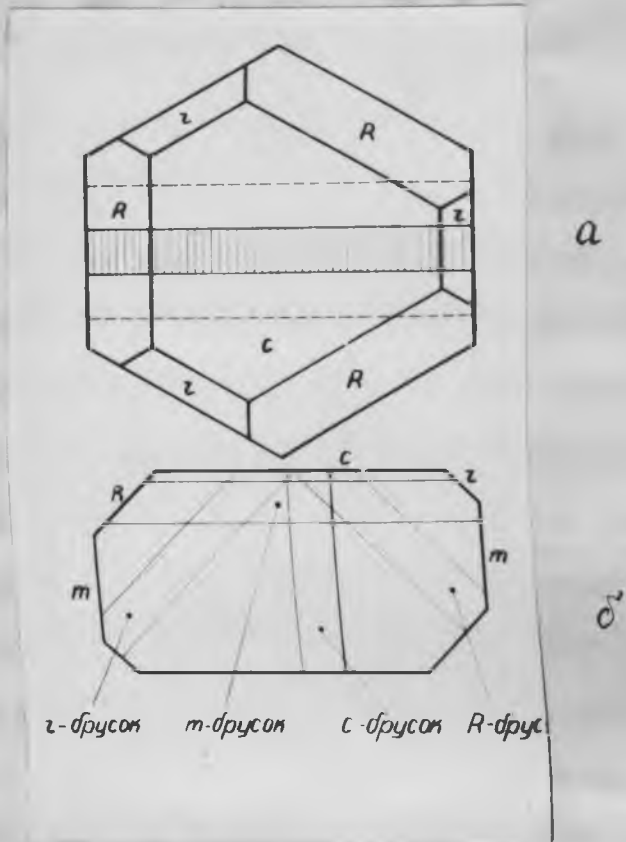


Рис. 1. Схема разделки кристалла синтетического кварца на бруски.

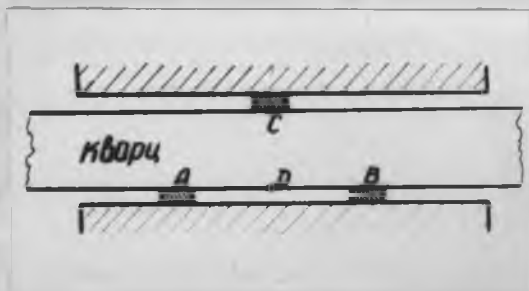


Рис. 2. Схема раскалывания кварцевого бруска.

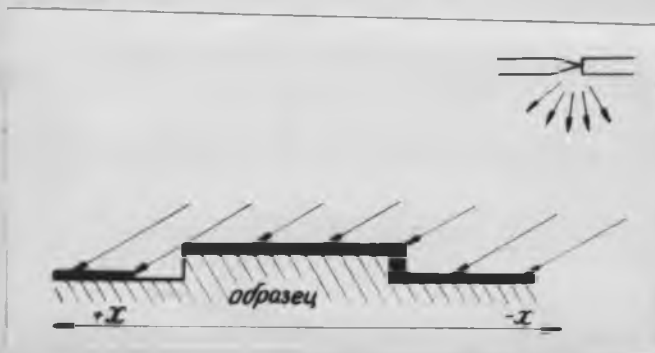


Рис. 3. Схема ориентированного нанесения реплики.

тисках по схеме, изображенной на рис.2. Для создания необходимой геометрии концентрации напряжений в качестве опор в точках А, В, С использовались пластиковые прокладки. Неупругая деформация таких прокладок позволяла убрать нежелательные концентрации напряжений на неоднородностях поверхности кварцевых брусков, что обеспечивало симметричность задаваемых напряжений. Для задания плоскости раскола на одной из сторон бруска в направлении, перпендикулярном его образующим, алмазом предварительно прочерчивалась царапина /проекция её на плоскость чертежа /рис.2/ обозначена буквой  $\mathcal{D}$  /. Применявшаяся методика позволяла для каждой плоскости раскола исследовать три направления раскалывания /распространения фронта трещины/:  $\pm x$  и  $y$  для  $c$ -плоскости,  $\pm x$  и  $z$  для  $m$ -плоскости,  $\pm x$  и  $z'$  для  $R$  и  $z$ -плоскостей. Вследствие условий симметрии направления  $\pm y$ ,  $\pm z$  и  $\pm z'$  в кварце идентичны, и поэтому испытывалось лишь одно из них.

Приготовленные указанным способом светлые сколы помещались в вакуумную установку для нанесения платиноугольной реплики. За счет строго ориентированного взаимного расположения препарата и источника распыляемого вещества реплики всегда наносились таким образом, чтобы траектории осаждаемых частиц располагались примерно в вер-

---

$\chi$ / Направление  $z'$  перпендикулярно оси  $x$  и лежит в плоскостях  $R$  и  $z$  соответственно.

тикальной плоскости, параллельной оси  $x$  образца, а направление напыления производилось от  $-x$  к  $+x$  /рис.3/. Вследствие этого на реплике по ориентировке тени всегда можно было определить направления в плоскости скола, в частности, направления  $-x$  и  $+x$ . Реплики отделялись обычно способом с помощью желатины / для целей микродифракции / и путем растворения образца в плавиковой кислоте / для изучения рельефа скола /. Просмотр и фотографирование препаратов производились на микроскопе ЛЕМ-6а.

Как и следовало ожидать из-за несовершенной спайности кристаллов кварца [3], при выбранной методике раскалывания зеркально гладкие сколы формировались по плоскостям  $R$  и  $\gamma$  и несколько хуже — по  $m$ . Поверхность скола по плоскости  $C$  имела, как правило, неровный зубчатый рельеф. Исследование реплик от сколов позволило установить следующее.

1. Монокристалльные кварцевые волокна /рис.4а/ лучше всего образуются на  $m$ -сколах, несколько хуже на  $R$  и  $\gamma$ -сколах и совсем не образуются на  $C$ -сколах.

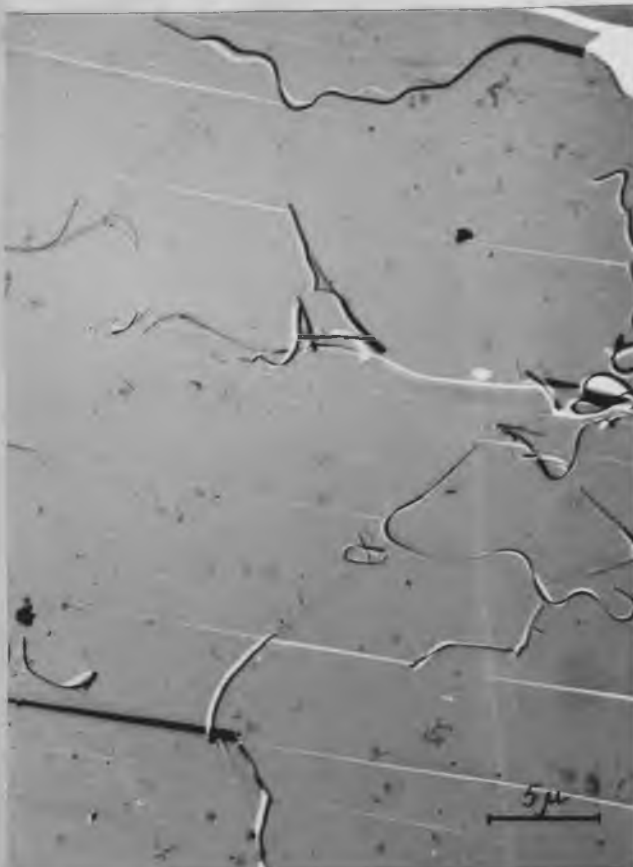
2. Важным условием для формирования волокон является также направление раскалывания. Наиболее детально это изучалось на  $m$ -брусках, для которых было установлено, что более длинные волокна /  $> 50\text{мк}$  / и в большем количестве образуют при распространении фронта трещины в направлении  $+x$  /рис.4а, б/. Значительно меньшее количество волокон образуется при раскалывании  $m$ -брусков вдоль направления  $z$



а



б



в

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии кварцевых волокон на  $m$ -сколах.

а, б - раскалывание в направлении от -х к +х

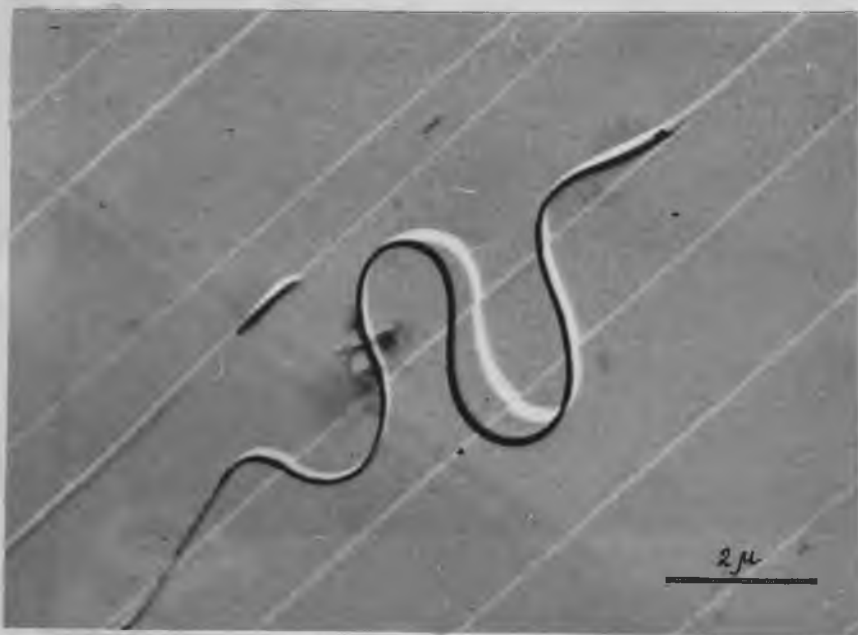
в - раскалывание в направлении от +х к -х.

3. Отщепление волокон на сколах  $m$ ,  $R$  и  $z$  происходит преимущественно в направлении оси  $x$ , приуроченной к плоскости раскола /рис. 5а/. Подавляющее большинство таких  $x$ -волокон ограничены поверхностями, близкими плоскостям  $m$  и  $R(z)$  /рис. 5а, б/. Кроме длинных эластичных волокон, на некоторых репликах наблюдаются волокнистые образования менее совершенной формы, ориентировка которых близка к направлению оси  $z$  /рис. 6а/. Еще реже встречаются "кристаллические щепки" неправильной формы, имеющие другую ориентацию /рис. 6б/.

4. Поскольку кварцевые волокна легко извлекаются на реплику, был получен ряд дифракционных картин от них. Эти картины легко индексируются, исходя из параметров решетки  $\alpha$ -кварца /рис. 5б/. Определение ориентации волокон по взаимному расположению /с учетом угла поворота/ картины микродифракции и изображения указывает также на вытянутость большинства волокон вдоль оси  $x$ .

5. Для воспроизводимого получения кварцевых волокон существенно следующее условие: при выбранном сечении брусков  $8 \times 8$  мм расстояние АВ /рис. 2/ не должно превышать 3 мм. При  $AB > 3$  мм массовое образование волокон не наблюдается; при значительном увеличении расстояния АВ волокна не образуются вовсе, а сколы визуальнo становятся все более гладкими. Очевидно, для формирования волокон важную роль играют сдвиговые напряжения, которые возрастают по мере уменьшения расстояния АВ.

6. В первых сообщениях, посвященных изучению кварцевых



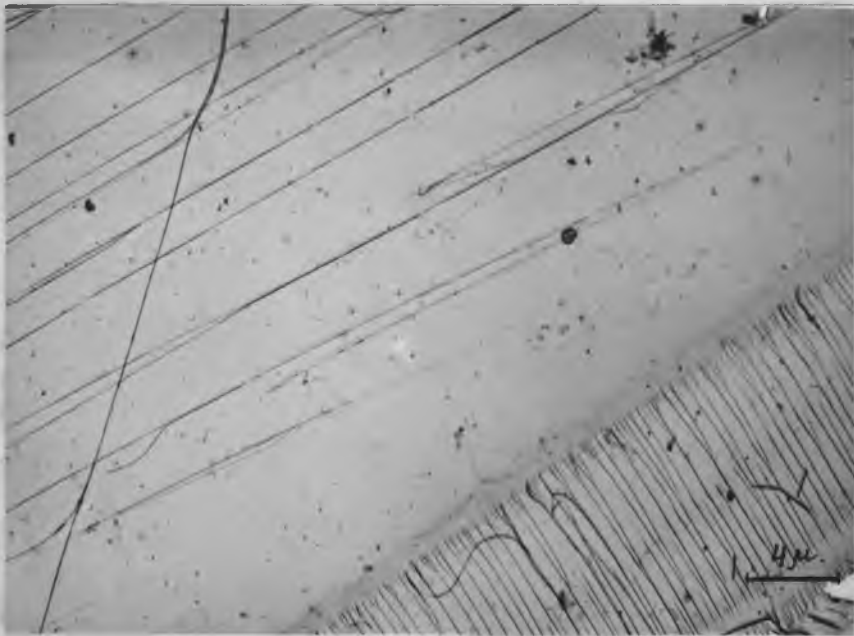
а



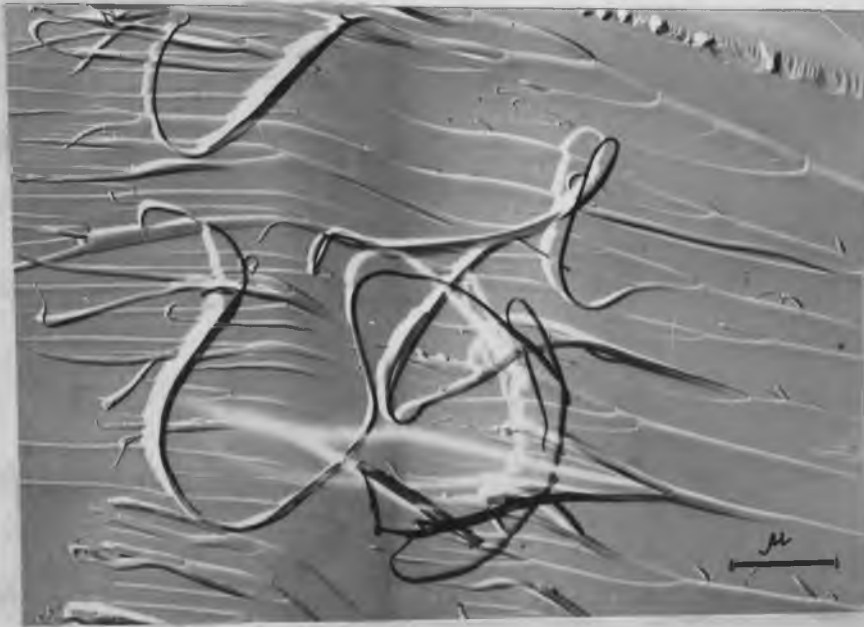
б

Рис. 5. Кварцевые волокна, отделяющиеся от заколов на *m*-сколе.

Снимки иллюстрируют огранку волокон /а-характер тени, б-экстинкционные контуры и микроди- фракция от отдельного волокна/, направление напыления различное по тени-вдоль заколов, от которых отделяются волокна.



а



б

Рис. 6. Кварцевые волокна двух ориентаций на *m*-сколе /а/ и кристаллические щепки /б/.

волокон, высказывалась гипотеза о том, что они образуются за счет примесных микроотдельностей в реальных кристаллах кварца [ 1 ] . Другими словами, предполагалось, что зонарное а также пересекающееся по двум и более системам плоскостей расположение микропримесей в кварце приводит к появлению ослабленных зон, по которым преимущественно и расщепляется кристалл с образованием волокон. Если вышеуказанное предположение верно, то волокна в соответствующих пирамидах роста должны располагаться преимущественно параллельно плоскостям тех граней, которыми сформированы эти пирамиды.

Нами была проведена серия экспериментов по раскалыванию брусков, вырезанных из пирамиды положительной тригональной призмы  $\langle +x \rangle$ . Для таких образцов /рис.7/ направления раскола вдоль оси  $x_2$  и образующая данную пирамиду роста поверхность  $(+x)$  ориентированы взаимно перпендикулярно, т.е. наименее выгодным для формирования волокон /по механизму, предложенному в [ 1 ] / образом. Несмотря на это, при расколе кристалла по плоскости  $m$  вдоль направления  $x_2$  наблюдалось образование волокон, вытянутых вдоль оси  $x_2$ , столь же массовое, как и при расколе  $m$  - брусков, приготовленных из пирамиды  $\langle c \rangle$ . Таким образом, проведенный эксперимент не подтвердил справедливости высказанной ранее гипотезы.

Вся сумма полученных экспериментальных фактов позволяет утверждать, что волокна образуются в результате проявления присущей кварцу несовершенной спайности по несколь-

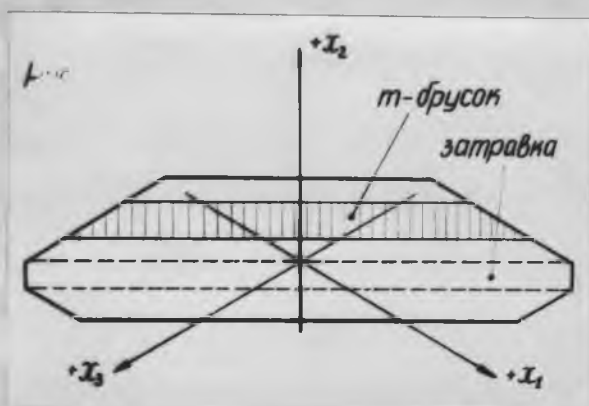


Рис. 7. Схема разделки пирамиды  $+x$  на  $m$ -бруски.

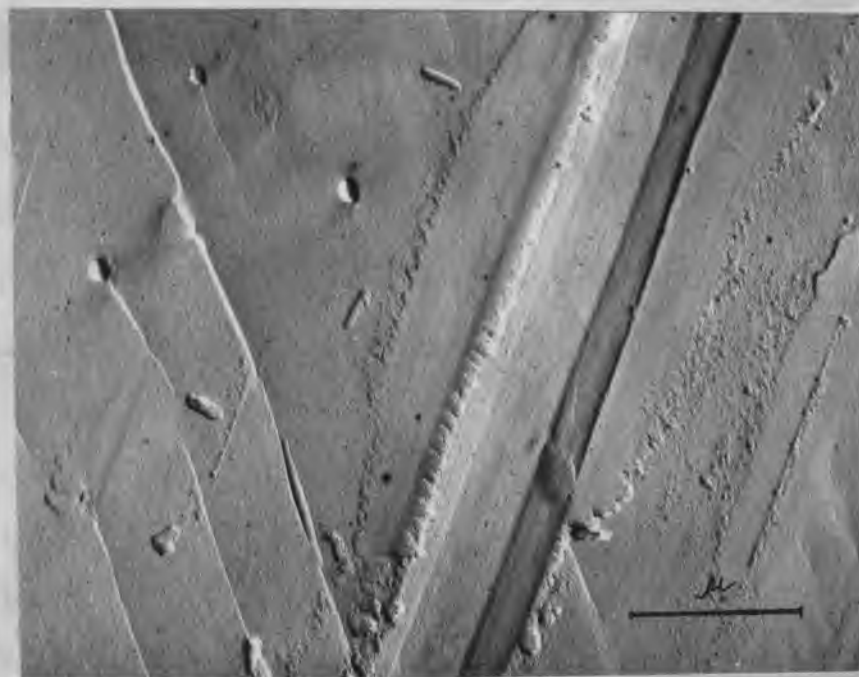


Рис. 8. След индентора на свежесколотой поверхности, характерной для отожженного до  $700^{\circ}\text{C}$  кварца, со - держащего неструктурную примесь.

ким кристаллографическим плоскостям. Для образования волокон чрезвычайно важны ориентировка и условия деформации образца.

## § 2. Электронно-микроскопические исследование поверхности сколов кристаллов кварца.\*

Исследование реальной структуры кварца на электронно-микроскопическом уровне неизбежно выдвигает задачу исследования состояния поверхности сколов этого минерала. Для решения этой задачи могут быть использованы две основные методики — травления и декорирования поверхности. Некоторые результаты, полученные при травлении кварца приведены в §3 настоящей главы. В данном разделе рассматриваются возможности использования методики декорирования.

Вначале была предпринята попытка получения [4-7] картины декорирования сколов кварца известным способом [4-7] распыления золота в вакууме. Результаты этой работы были, однако, полностью отрицательными. Независимо от ориентировки скола, температуры образца и режима напыления наблюдалось лишь статистически равномерное распределение частиц золота по поверхности скола, без каких-либо признаков эпитаксии.

Поэтому было решено использовать методику автодекорирования предположенную ранее В.И. Васильевым [1]. В 1969 году им был установлен факт декорирования сколов кристаллов кварца при воздействии на них либо водных рас-

\*) Работа проведена совместно с В.Е. Хаджи.

творов плавиковой кислоты, либо заранее приготовленного раствора кремнезема. Однако, в процессе проведения работы было обнаружено, что методика предложенная в 1 не всегда дает воспроизводимые результаты. Поэтому была отработана и предложена несколько иная методика автодекорирования, отличающихся практически 100% ой воспроизводимостью. Описание этой методики приводится ниже:

В порядке предварительного исследования до проведения автодекорирования была сделана попытка определения механических свойств поверхности свежих сколов кварца. Для этого применялась методика "царапания" сколов индентором из твердого сплава или алмаза с последующим исследованием морфологии участка, подвергшегося разрушению на электронном микроскопе.

#### Методика эксперимента.

В качестве объектов исследования использовались кристаллы синтетического кварца различного сорта и в некоторых случаях специально подобранные кристаллы природного кварца. Из этих кристаллов по методике, описанной в § 1 настоящей главы, готовились сколы, близкие по ориентировке в плоскостях с  $(0001)$ ,  $m(10\bar{1}0)$ ,  $R(10\bar{1}1)$  <sup>и  $r(10\bar{1}1)$</sup> , после чего применялась либо методика "царапания" поверхности, либо методика декорирования.

Методика "царапания" заключается в том, что индентором, армированным твердым сплавом или алмазом, рукой, без нажатия, на поверхность скола наносились штрихи в разных

направлениях. Затем с поверхности скола готовилась платино-угольная реплика. В некоторых случаях, до или после воздействия индентора, проводилось травление сколов в *HF* или гидротермальным способом [9]. В последнем случае использовался автоклав небольшого объема / ~ 290 см<sup>3</sup> /, футерованный тефлоном, травление производилось в чистой воде при температуре 200-280°С с экспозициями до 4-х часов.

Методика декорирования, применявшаяся в настоящей работе заключалась в выдержке образца кварца в парах концентрированной *HF* от 5 секунд до 10 минут. Воспроизводимость и качество получаемой картины существенно образом зависит от условий опыта, которые рассматриваются ниже при изложении основных результатов.

Поверхность некоторых образцов, особенно подвергнутых "царапанию", характеризовалась большой глубиной рельефа, и в этом случае реплики укреплялись дополнительным слоем углерода. Отделение реплик производилось или в плавиковой кислоте или с помощью желатина. Просмотр и фотографирование препаратов выполнялось на микроскопе *УЕМ-6А*.

### Основные результаты.

#### 1. Царапание поверхностей сколов.

На свежем сколе кварца индентор оставляет след /рис.8/. Так как острие индентора в микроскопическом масштабе является поверхностью сложного профиля, его след имеет некоторую ширину и состоит из нескольких канавок. Для "царапины" нанесенных на сколах, можно выделить следующие три наиболее типичные морфологические детали :

а/. Канавки с равноштрихованным дном, окаймленные по бокам валиками вещества, как бы "выдавленного" из поверхностного слоя кварца /рис. 9, участок А /. Подробный рельеф в макроскопическом случае возникает при механическом воздействии твердого предмета на пластичную среду типа глины. Микродифракционное исследование выдавленного вещества, произведенное на репликах с извлечением, указывает на его аморфный характер: наблюдается диффузный максимум, несколько смещенный по отношению к максимуму углерода /от реплики/;

б/. Канавки со слегка волнистым дном /рис. 9, участок В /. Такой рельеф может образоваться при прочерчивании индентором по жесткому, слегка волнистому основанию, покрытому тонким слоем пластичного материала.

в/. Канавки с серией поперечных, зачастую периодически повторяющихся полос /рис. 9, участок С /. Последующее гидротермальное травление обнаруживает, что полосы эти представляют собой нарушение сплошности кристалла - тонкие, простирающиеся иногда на расстояние до нескольких десятков микрон-углубления клиновидного профиля /рис. 10 /. Периодическое повторение таких своеобразных нарушений поверхности является, очевидно, следствием упругого поведения кристалла при воздействии на него индентора.

Если перед нанесением "царапин" скол подвергнут гидротермальному травлению, образующиеся канавки первого и второго типа обычно имеют меньшую глубину, и вместо формирования



Рис. 9. След индентора /с поперечным размером острия в несколько микрон/ на свежесколотой поверхности кварца.

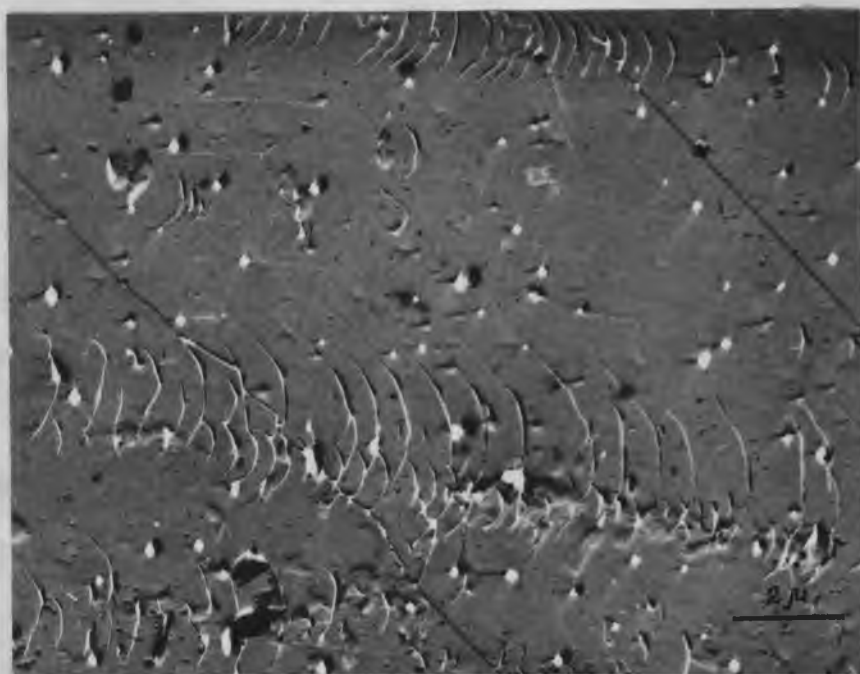


Рис. 10. Воздействие индентора на поверхность кварца с последующим гидротермальным травлением.

пластичного бокового вала наблюдается отделение стружки т.е. признаки более хрупкого поведения материала /рис. 11/.

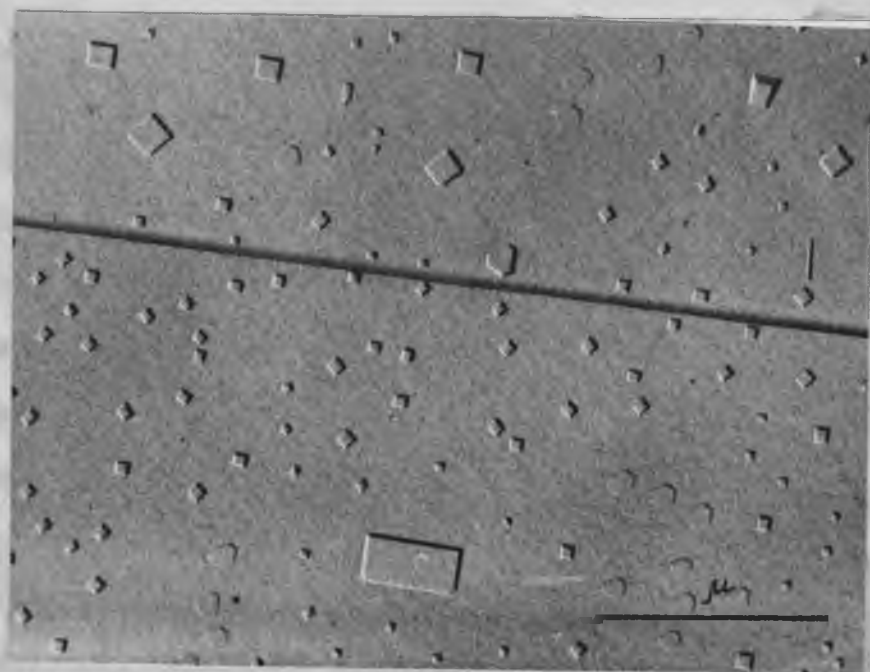
Анализ приведенных морфологических картин позволяет высказать предположение об образовании при раскалывании на воздухе на поверхности скола кристаллического кварца тонкого, более пластичного, чем основной кристалл/возможно аморфного/ слоя. Недавние опыты [10] по дифракции медленных электронов от полированной поверхности кристаллического кварца показали, что достаточно нагрева этих образцов до температуры  $500^{\circ}\text{C}$  для полного исчезновения дифракционной картины. Лишь удаление /стравливание в  $\text{HF}$  / слоя толщиной  $100 \text{ \AA}$  снова восстанавливает картину дифракции.

## 2. Декорирование.

При воздействии паров  $\text{HF}$  на поверхность свежих сколов кристаллов кварца наблюдается образование большого числа мелких закономерно ориентированных микрористаллов. Микрористаллы наиболее четкой геометрической формы образуются при соблюдении следующих условий: экспозиция свежего скола кварца в парах  $\text{HF}$  в течение 1-2 минут с последующей выдержкой образца до напыления реплика в вакууме в течение 1 часа при комнатной температуре /рис.12/. Наилучшая картина декорирования наблюдалась на сколах параллельных граням гексагональной призмы /  $m$  / наиболее совершенных /содержащих наименьшее количество примеси/ синтетических кристаллов кварца.



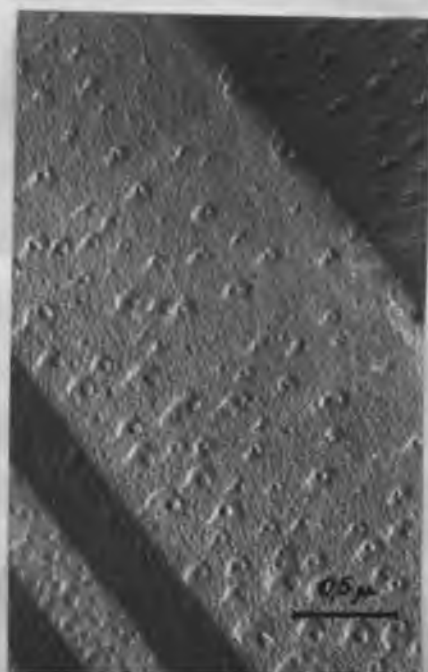
Рис. 11. Воздействие индентора на поверхность кварца, предварительно подвергнутого гидротермальному травлению.



а



б



в

Рис. 12. Автодекорирование. Кварц высокой чистоты. Выдержка в парах HF 1 мин.:

а/скол, соответствующий грани  $\{10\bar{1}0\}$  ;

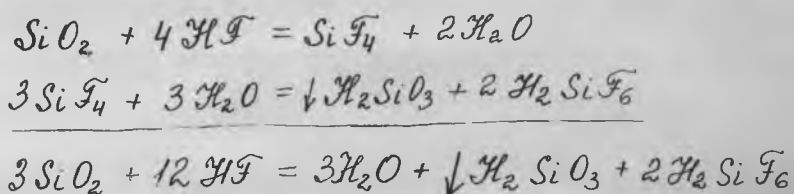
б/скол, близкий к грани  $\{10\bar{1}0\}$  ;

в/скол, близкий к грани  $\{0001\}$  .

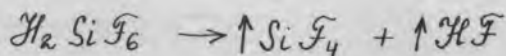
На сколах  $m$  преобладают микрокристаллы таблитчатой квадратной /или прямоугольной/, гексагональной и удлиненной формы т.е. аналогичные тем, которые наблюдались и описаны ранее В.И. Васильевым [7] /рис.12а, 17/.

На поверхностях слегка отклоняющихся по ориентировке от плоскостей  $m$ ,  $R$  или  $\chi$  образуются микрокристаллы несколько искаженной формы, указывающей на наличие весьма совершенной эпитаксии /рис.12/. На поверхности скола близко к грани  $C$  микрокристаллы образуют в ямках травления, имеющих плотность порядка  $10^9$  см<sup>-2</sup> /рис.1/. Известно, что примерно такая же плотность ямок травления образуется при травлении кварца содержащего так называемую неструктурную примесь [11]. Однако воздействию паров  $HF$  в данном случае декорирования подвергался кристалл высокой чистоты, на других гранях которого ямки травления не наблюдались.

Имеющиеся в литературе сведения [12] дают на то, что взаимодействие кварца с парами  $HF$  может протекать по следующей схеме:



Одним из продуктов реакции могут быть кристаллогидраты  $H_2SiF_6 \cdot n H_2O$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$ , плавящиеся при температуре  $19^\circ C$ , причем  $H_2SiF_6$  распадается при нагревании



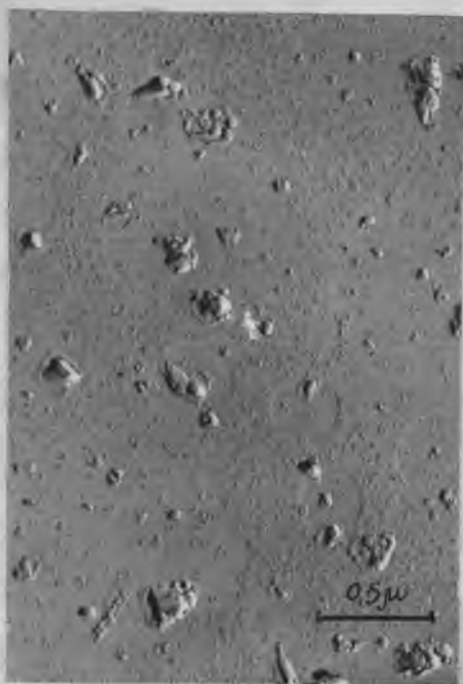
Мы предполагаем, что кристаллы квадратной вытянутой и гексагональной форм являются кристаллогидратами кремнефтористоводородной кислоты  $H_2SiF_6$ . Подтверждением предполагаемой природы выделяющихся микрокристаллов могут служить следующие факты.

1. Бадержки на воздухе отдекорированных образцов при комнатной температуре приводит к изменению формы кристаллов, хотя отчетливо видна первоначальная эпитаксия /рис. 13а/.
2. При нагревании в вакууме до  $200^{\circ}C$  кристаллы исчезают совсем.
3. Предварительно нагретые образцы кварца до температуры  $50^{\circ}C$  не поддаются автодекорированию в парах  $H_2F$ .
4. На контрольных образцах кварца, помещенных одновременно с отдекорированными образцами в вакуумную установку для напыления реплики, наблюдается вторичное автодекорирование, /рис. 13б/ <sup>те</sup> процесс переконденсации микрокристаллов  $H_2F$  на контрольные образцы. Вторичное автодекорирование наблюдалось также при раскалывании синтетического кварца, выращенного во фторидных растворах, причем оказалось, что это явление наблюдается тогда, когда вскрываются газом-жидкие включения.

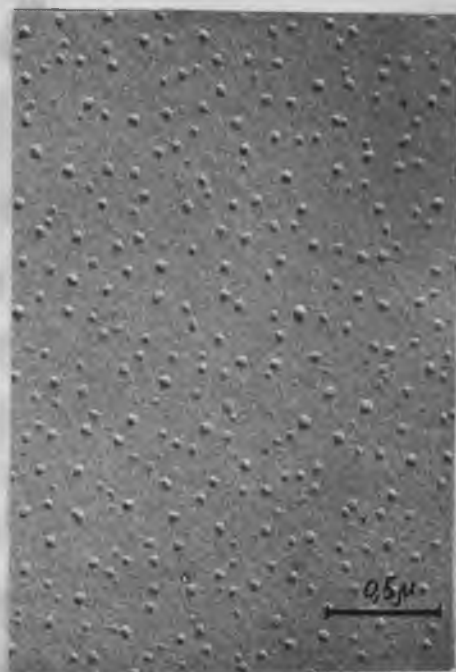
Опыты с природными кристаллами кварца с газом-жидкими включениями, содержащими фтор<sup>x/</sup> /месторождение Акжайлы, Кент/, подтвердили явление вторичного автодекорирования, причем картина декорирования оказалась такой, какая

---

<sup>x/</sup> В газом-жидких включениях присутствует микрокристаллы флюорита.



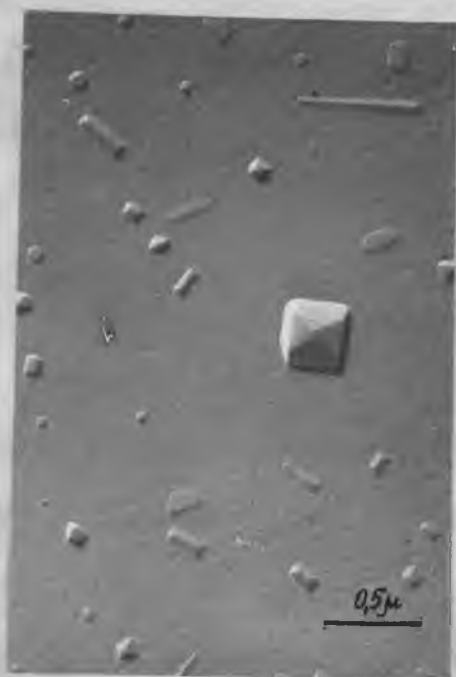
а



б

Рис. 13. Автодекорирование. Кварц чистый:

а/воздействие паров HF 1 мин. с последующей выдержкой на воздухе при комнатной температуре;  
б/"вторичное автодекорирование".



а



б

Рис. 14. Автодекорирование. Кварц, содержащий примесь:

а/выдержка в парах HF 2 мин.;

б/выдержка в парах HF 5 мин.

получается на кристаллах синтетического кварца, выдержанного в парах  $\text{HF}$  до 2-5 минут.

Выдержка в парах  $\text{HF}$  кристаллов кварца свыше 2-5 минут приводит к другому результату. Постепенно, по мере увеличения экспозиции, наряду с плоскими таблитчатыми кристаллами и вытянутыми палочками начинают возникать объемные кристаллы /рис.14 /. Эти кристаллы разрастаются до нескольких микрон, превращаясь в образования со скругленными очертаниями, что свидетельствует о их жидкоподобном состоянии /рис.14 /.

Можно предположить, что таблитчатые и вытянутые кристаллы отвечают составу  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1, 2$ ; объемные кристаллы  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 3, 4$ , а жидкоподобные образования  $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  где  $n > 4$ . Нагревание образцов, подвергнутых длительному воздействию паров  $\text{HF}$  /10-15 минут / в вакууме при 800 С в течение 1 часа приводит к разложению кристаллогидратов  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и удалению  $\text{H}_2\text{O}$ , и при этом на месте жидкоподобных образований остается аморфный кремнезем /рис.15 /.

На /рис.16 / изображена плоскость скола, совпадающая с гранью (с). Отчетливо видно, что отделяющиеся кристаллы образуются на дне впадин, имеющих одинаковую глубину. По мере увеличения времени деорирования диаметр впадины увеличивается, хотя глубина существенно не изменяется. Создается впечатление, что материал для постройки кристаллов со-

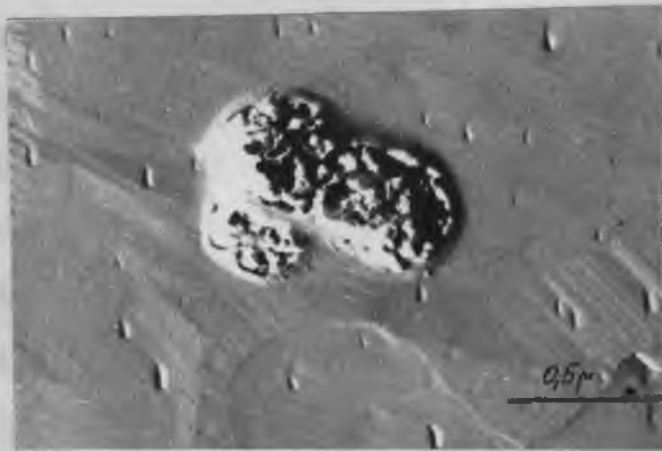


Рис. 15. Автодекорирование. Кварц, отожженный при  $700^{\circ}\text{C}$ , содержащий неструктурную примесь. Выдержка в парах HF 15 мин. Последующий нагрев в вакууме  $600^{\circ}\text{C}$  30 мин.

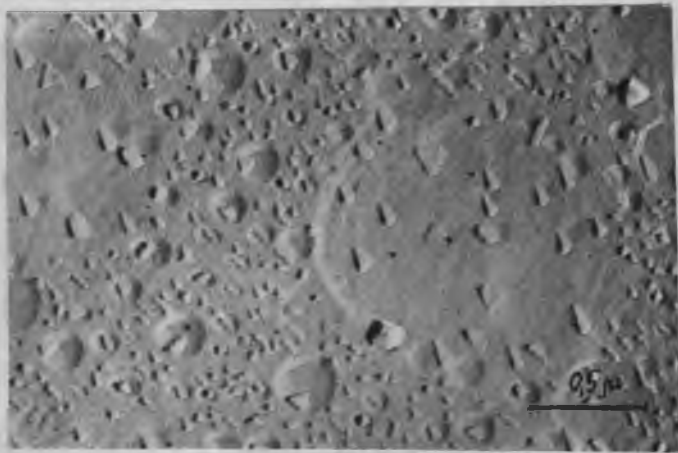


Рис. 16. Автодекорирование. Поверхность кварца высокой чистоты, соответствующей грани (0001). Выдержка в парах HF 1 мин.

бирается с прилегающих участков поверхностного слоя определенной толщины.

На /рис. 14 / видно, что при длительном воздействии паров  $\text{HF}$  на кристалл образование декорирующих мелких кристаллов не происходит, хотя растворение кварца и продолжается /образуются и развиваются фигуры травления/. Эти факты могут служить еще одним подтверждением справедливости высказанного предположения о поверхностной /аморфной? /пленке в качестве основного поставщика  $\text{SiO}_2$  при формировании декорирующих кристаллов .

На /рис. 17 / волокно кварца, приуроченное к заколу с направлением  $[1120]$  на грани  $(m)$  превратилось в цепочку кристаллов при выдержке кварца в парах  $\text{HF}$  в течение 30 сек. То обстоятельство, что из одного и того же волокна формируются кристаллы разной формы, указывает на принадлежность их к одному и тому же веществу, но лишь различно ориентированных на подложке. К этому следует добавить, что волокна кварца толщиной менее 200 Å не дают точечной картины микродифракции и зачастую имеют неэластичные изломы, свидетельствующие о том, что волокна такой толщины аморфны. Доказательством того, что  $\text{SiO}_2$  входит в состав декорирующих кристаллов является факт преобразования кварцевых волокон в эти кристаллы при воздействии на них паров  $\text{HF}$  .

В заключение приведем краткие выводы по этому разделу.  
1. На свежесколотой поверхности кварца существует тонкий разупорядоченный слой толщиной около 100 Å возникший, в

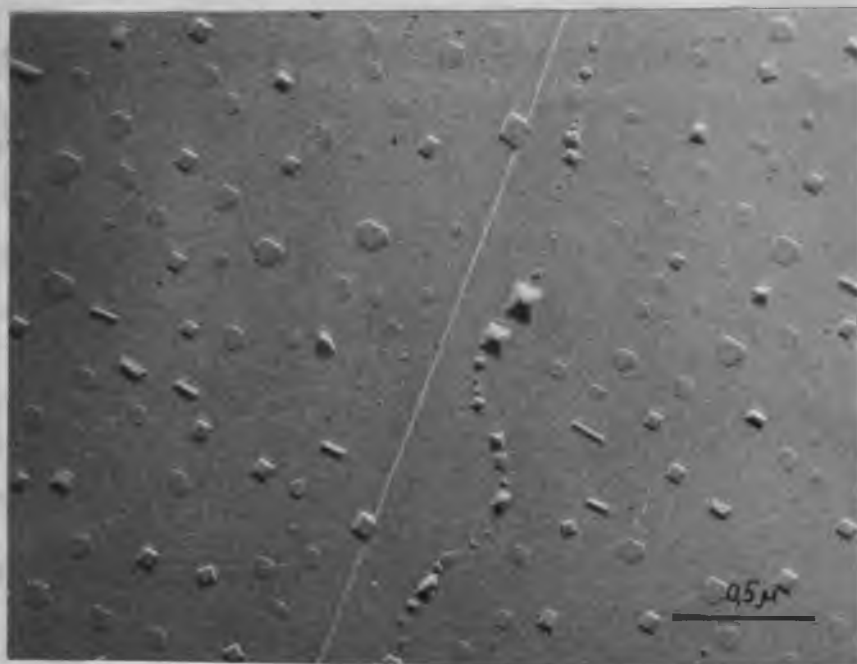


Рис. 17. Автодекорирование. Поверхность кварца высокой чистоты, соответствующий грани (10 $\bar{1}$ 0). Выдержка в парах HF 30 сек. Преобразование волокна кварца в цепочку кристаллов.

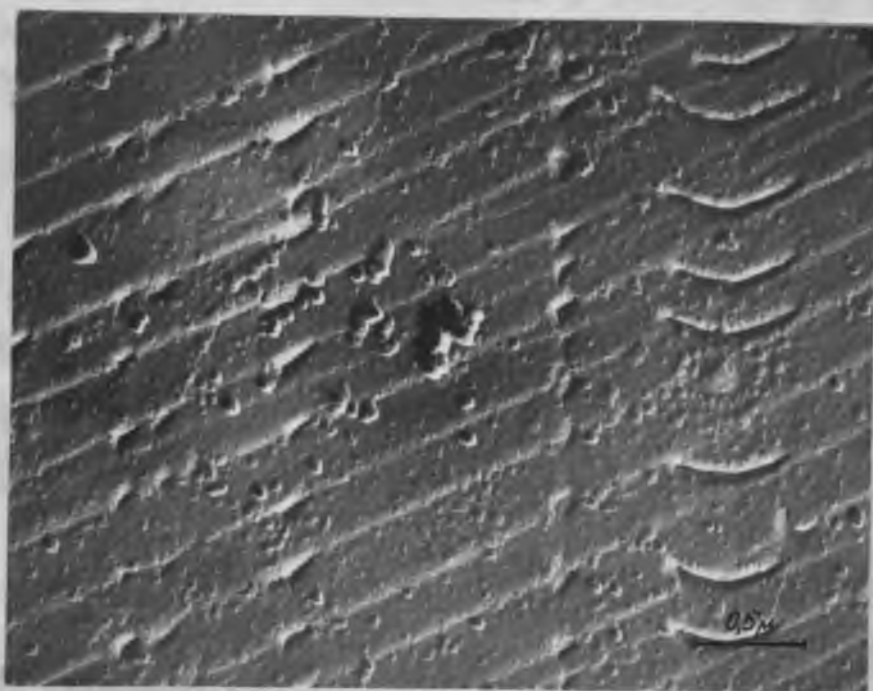


Рис. 18. Гелеподобные частицы, присутствующие на поверхности кварца при непродолжительном гидротермальном травлении до 2<sup>х</sup> часов и T=230<sup>о</sup>С.

процессе раскалывания кристалла и взаимодействия скола с атмосферой.

2. При выдержке кварца в парах *HF* до 2 минут на поверхности скола образуются эпитаксиально - расположенные микрокристаллы <sup>гидратов</sup> кремнефтористоводородной кислоты.

3. При раскалывании природных кварцев с газовой-жидкими включениями, содержащими фтористоводородные соединения, получается картина декорирования, аналогичная автодекорированию в парах *HF*.

### § 3. Электронно-микроскопические исследования кварца, подвергнутого гидротермальному травлению.\*)

В настоящее время существует несколько травителей кварца [13-14], при взаимодействии с которыми на поверхности граней или сколов образуются ямки травления. Эти ямки возникают в местах выхода дислокаций [15], по границам зерен [1, 16] или приурочены к неструктурной примеси 11. В работе Йоши и др. [17] был предложен метод избирательного травления кварца в гидротермальных условиях с использованием в качестве травителя чистой воды. Насколько нам известно, этот метод является наиболее тонким из всех до сих пор предложенных. Представлялось интересным посмотреть как проявляет себя этот метод травления на электронно-микроскопическом уровне, так как работа проводилась авторами [17] на уровне оптической микроскопии и не учитывала тонкие детали этого процесса.

Нами, с помощью электронного микроскопа изучались

\*) Работа проведена совместно с В.Е. Хаджи.

образцы синтетического кварца различной окраски /голубого, бурого - отожженного и неотожженного - оптически чистого, темнодымчатого /, представленные лабораторией ГСМ ВНИИСИМС.

Из кристаллов по методу [18] готовились ориентированные сколы, поверхность которых соответствовала граням с  $(0001)$ ,  $m(10\bar{1}0)$ ,  $R(10\bar{1}1)$ ,  $r(10\bar{1}1)$ ,  $a+11\bar{2}0$  и  $a-11\bar{2}0$ . Образцы травились в автоклаве, футерованном фторопластом с внутренним объемом 270 см<sup>3</sup> коэффициент заполнения водой подбирался так, чтобы при различных температурах давление составляло ~ 500 атм. При отработке оптимального режима с целью получения фигур травления, по размеру пригодных для электронно-микроскопического изучения образцы выдерживались в автоклаве различное время при различных температурах, не превышающих 270 С, выше которой ухудшается устойчивость фторопластовой футеровки. Использовались следующие режимы травления:  $T=85$  С, 30 суток;  $T=200$  С, 1-4 часа;  $T=250$  С, 1-4 часа;  $T=280$  С, 1-4 часа. Выявление морфологии протравленной поверхности проводилось с помощью метода реплик, вакуумного декорирования. Непродолжительная выдержка в автоклаве /до  $2^x$  часов при температуре до 250 С / показала, что травление кварца почти не происходит, но вся поверхность, как правило, покрыта частичками гелеподобного вещества /рис.18 /. Повышение температуры до 280 С и увеличение времени травления до 4 часов приводит к очистке поверхности, на которой отчетливо наблюдаются ямки травления и каньки /рис.20а /. Ранее /в §2



Рис. 19. Ступенчатая поверхность в области царапины, нанесенной до гидротермального травления.

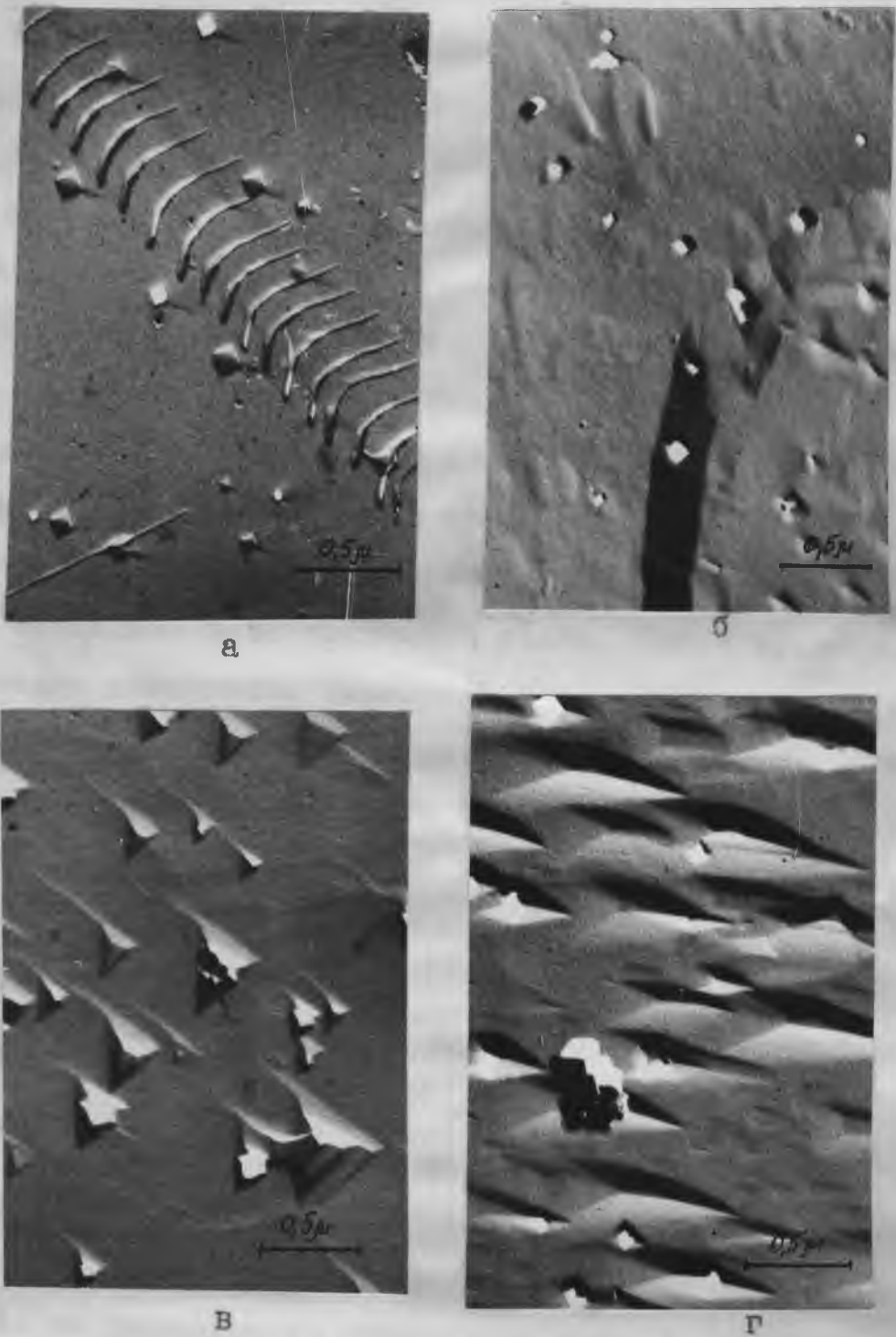


Рис. 20. Гидротермальное травление / $T=280^{\circ}$ , 4 часа /  
отожженного при  $700^{\circ}$  синтетического кварца, со-  
держащего неструктурную примесь.

- а/Скол, соответствующий грани /1120/ серия искривленных полос находится в области царапины, нанесенной до травления.  
б/Скол, соответствующий грани /1120/.  
в/Скол, соответствующий грани /1011/.  
г/Скол, соответствующий грани /1010/.

настоящей главы / было сделано предположение, что на поверхности свежего скола кварца существует аморфный слой толщиной около 100 Å. По видимому, при воздействии повышенной температуры и давления этот слой гидратируется, превращаясь в гель, который при относительно низких температурах скопляется на поверхности скола. При температуре 250 - 280 °С гель растворяется, обнажая монокристалл, после чего начинается травление кварца как такового в местах дефектов, выходящих на поверхность. В некоторых случаях до гидротермального травления производилось "царапание" сколов по методу, описанном в §2 настоящей главы. После травления предварительно нанесенная царапина представлена почти всегда рядом чередующихся поперечных прямых или слегка искривленных полос /рис. 19, 20а /. Эти полосы, являясь канавками треугольного профиля, начинаются у следа индентора и простираются иногда вдоль поверхности скола на несколько десятков микрон. Канавки могут располагаться так часто, что участок скола в области воздействия индентора представляет собой ступенчатую поверхность /рис. 20 /. Природа нарушений, выявляемых травлением в форме канавок пока не выяснена. Можно предполагать, что это либо двойники, либо микротрещины.

При гидротермальном травлении кварца с неструктурной примесью на поверхности образуются ямки в местах нахождения этой примеси в неотожженных образцах и "пустоток" в отожженных до 700 °С образцах. Число ямок в неотожженном и отожженном кварце совпадает с данными работы [18], в которой

травление производилось в *HF*. Морфология сколов поверхности отожженных кристаллов кварца, протравленного гидротермально имеет ряд характерных особенностей.

1. Гидротермальное травление помимо ямок травления вскрывает своеобразные "пустотки", имеющие квадратную форму на сколах  $(10\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$  /рис.20б, 0г / и более сложную форму на сколах  $(10\bar{1}1)$  /рис.20в /.

2. Ямки травления образуются в основном на указанных "пустотках", они имеют форму, аналогичную обычным макро-фигурам травления на соответствующих гранях.

3. На сколах  $(10\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}1)$  ямки травления по мере увеличения времени травления увеличиваются в размерах, тогда как на сколе  $(11\bar{2}0)$  размер ямок даже при длительном травлении не превышает 1000-1500 Å.

4. На сколе  $(11\bar{2}0)$  /рис.20б /, в отличие от /рис.20в, 20 г / скола  $(11\bar{2}0)$ , травление происходит постоянно с высотой слоя около 3000 Å /рис.20а /, причем если на поверхности этого слоя присутствуют ямки, то на дне впадины - бугорки.

5. Для плоскости  $(11\bar{2}0)$  вместо ямок при гидротермальном травлении образуются бугорки. На вершинах некоторых бугорков отчетливо видны спирали, происхождение которых пока не ясно /рис.21 /.

6. На поверхности почти всех протравленных сколов /особенно в больших количествах для кварца, выращенного в системе  $H_2CO_3$  / обнаружены скопления кристаллов квадратной и псевдогексаго-

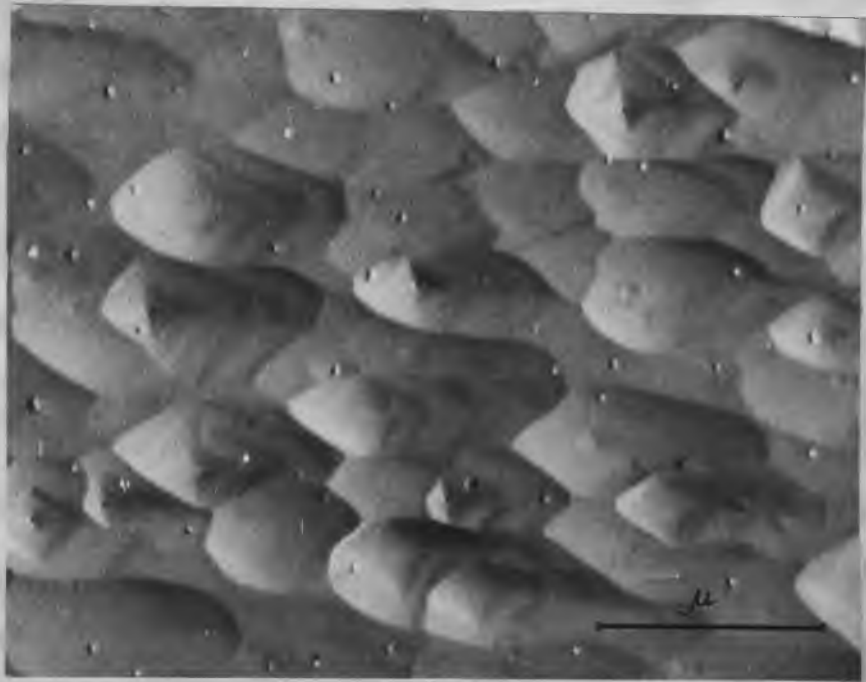


Рис. 21. Кварц неотожженный, содержащий неструктурную примесь. Скол, соответствующий грани /1120/. Травление гидротермальное  $T=280^{\circ}\text{C}$ , 4 часа.

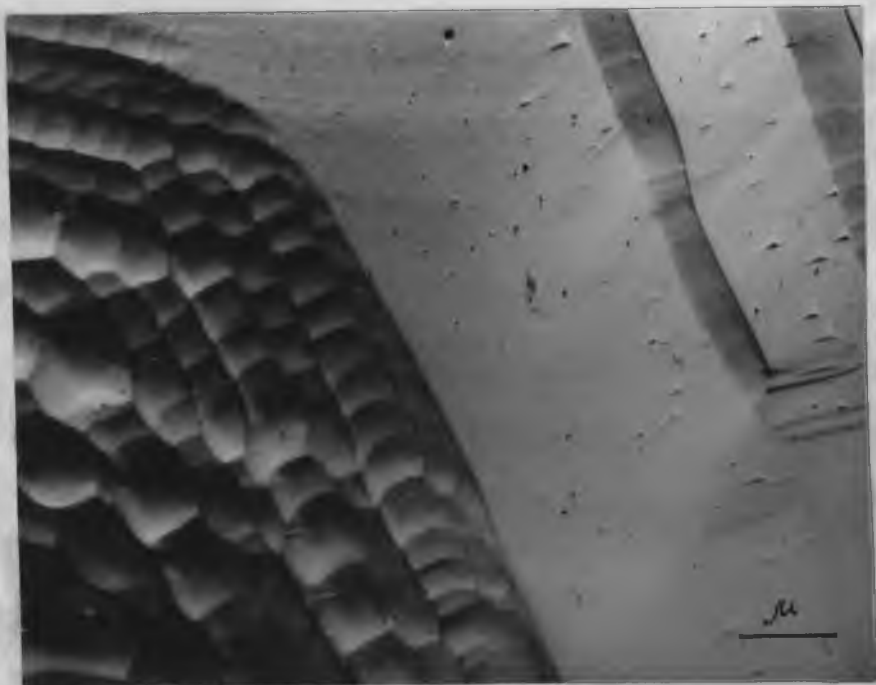


Рис. 22. Кварц, чистый /без неструктурной примеси/. Поверхность скола близка к грани /0001/. Травление гидротермальное  $T=280^{\circ}\text{C}$ , 4 часа.

нальной формы, природа которых пока также не установлена /рис. 20 а, б, в, г/.

7. На поверхностях сколов, близких к грани (0001) образуются ямки травления даже у кварца, свободного от неструктурной примеси /рис. 22/. Известно, что грань (0001) наиболее чувствительна к эффектам травления и можно предположить, что указанные мелкие ямки травления, возникающие на этой грани могут быть приурочены к структурным дефектам. Высокая плотность свидетельствует, что они приурочены заведомо не к дислокациям.

#### § 4. Исследования синтетических и природных алмазов методом суспензии и методом реплик.

А. Была предпринята попытка изучения ранней стадии кристаллизации алмаза. Для этого использовался метод суспензий. Отделом ВД<sup>х/</sup> в наше распоряжение были предоставлены образцы из кратковременных циклов синтеза алмаза /10, 15, 20, 30 сек/. Графитовый столбик растирался в ступке, а затем порошок подвергался диспергированию в различных жидкостях /вода, спирт, эфир/. Полученная суспензия наносилась на предметное стекло, которое помещалось в вакуумную установку для напыления угольной реплики. Реплика снималась в плавиковой кислоте, а затем переносилась в царскую водку и оставалась там в течение нескольких часов. Просмотр в электронном микроскопе показал, что на репликах присутствуют частицы двух типов: большое к-во прозрачных для электроно-

х/

Работа проведена совместно с Г.Н.Безруковым.

го пучка чешуек, которые по данным микродифракции являются графитом и темные непрозрачные частицы /рис.23-24/. Прямолинейность контуров этих частиц указывает на то, что они являются ограниченными кристаллами. Эти кристаллы не исчезают полностью даже при очень длительной выдержке в царской водке. Некоторые кристаллы находятся в обволакивающей угольной реплике, занимая лишь часть её объема. Последнее указывает на существование металлического слоя на их поверхности до травления образца в царской водке.

Согласно современным представлениям рост кристаллов алмаза при относительно низких параметрах синтеза происходит через жидкую металлическую пленку, обволакивающую растущий кристалл. Все перечисленные факты позволяют высказать предположение, что наблюдаемые непрозрачные частицы являются кристаллами алмаза на стадии зарождения.

Б. Морфология граней синтетических крупных /1-2мм/ алмазов исследовались методом угольно-платиновых реплик. Предварительно кристаллы протравливались в царской водке и обрабатывались растворителем /спирт/ для обезжиривания. На рис.25 показаны характерные ямки травления на грани куба. Интересно сопоставить наблюдаемые ямки травления с аналогичными ямками на гранях природных алмазов /рис.26 а, б, в/. Следует отметить наличие ступенек растворения различной высоты как для синтетических, так и для природных кристаллов. Крупные уступы высотой  $\sim 3000 \text{ \AA}$  чередуются с малыми уступами  $\sim 80 \text{ \AA}$ . Такая высота ступеней характерна как для природных, так и для синтетических ал-

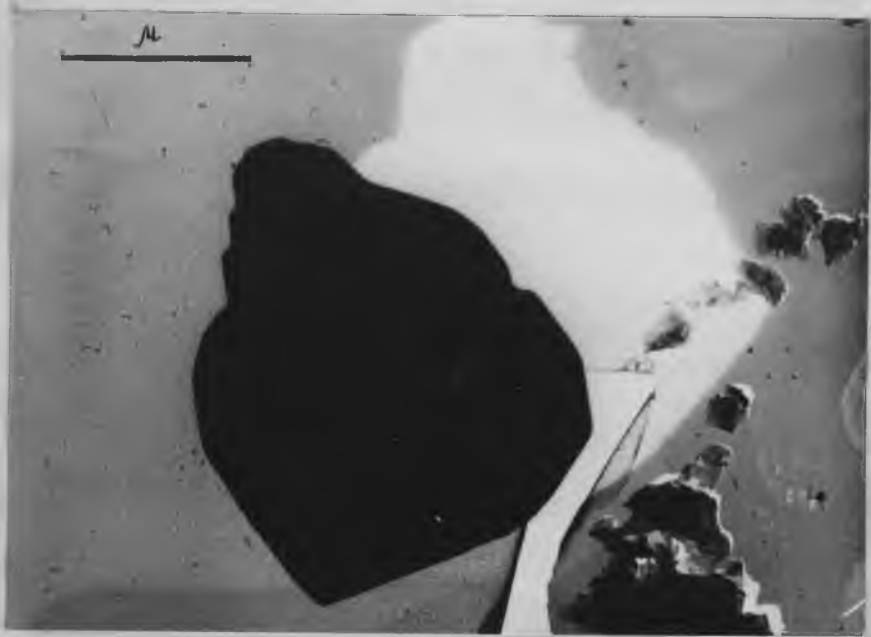


Рис.23. Частицы графита и алмаза /предполагаемого/ на реплике.



Рис.24. Предполагаемые зародыши алмаза, в обволакивающей угольной реплике.

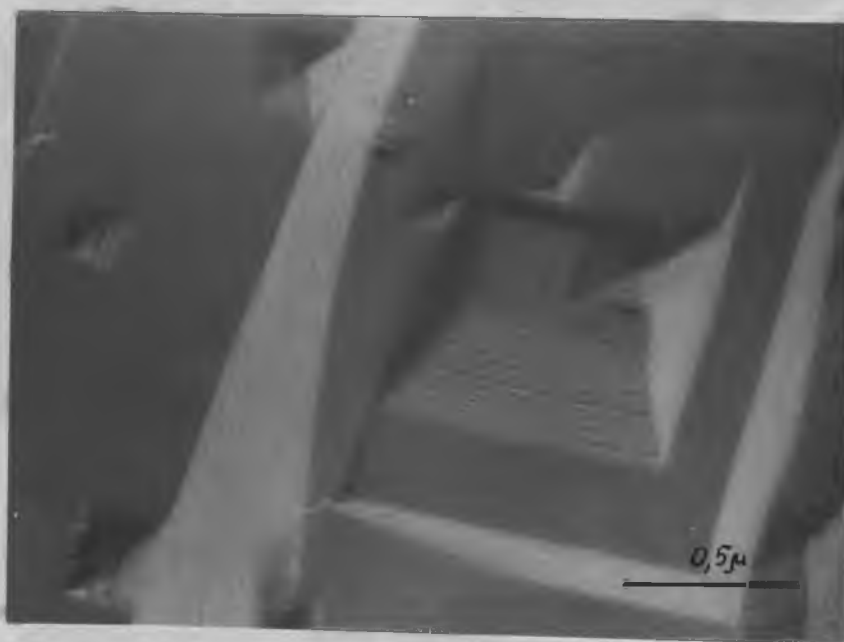
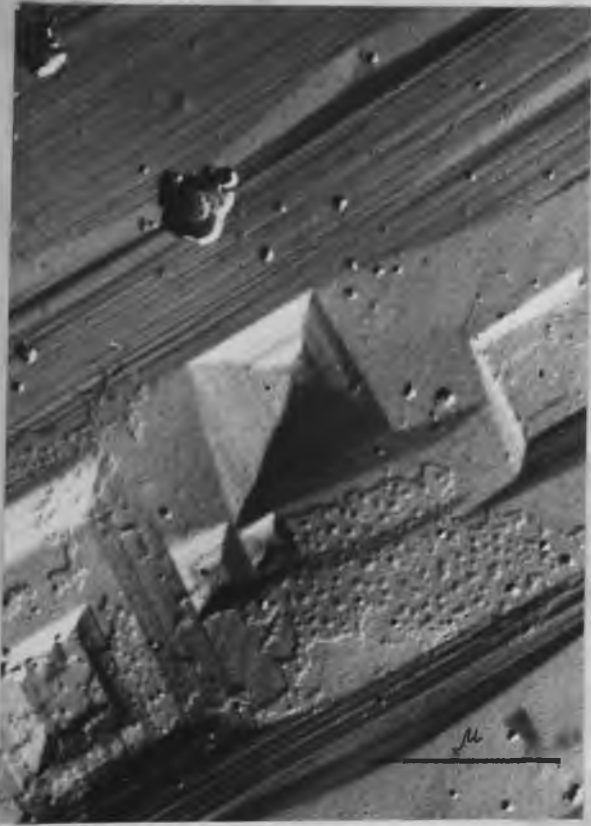
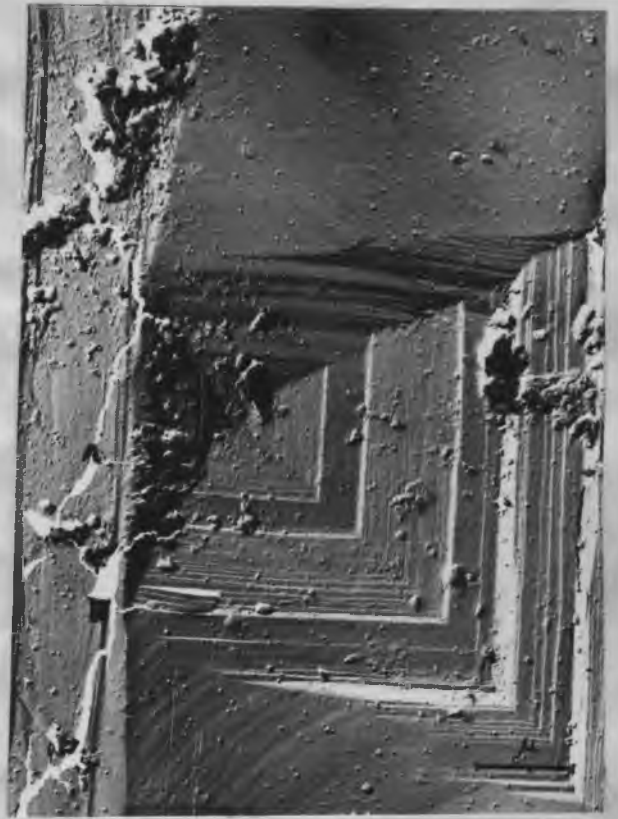


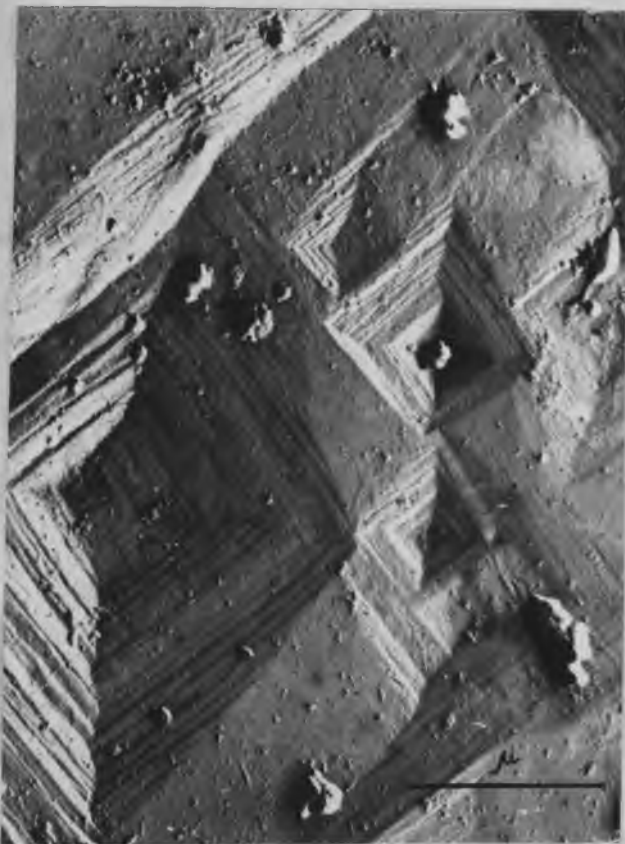
Рис. 25. Ямки травления на грани куба кристалла синтетического алмаза.



а



б



в

Рис. 26. а, б, в, Ямки травления на грани куба кристаллов природного алмаза.

мазов. Подобный характер рельефа, может свидетельствовать о наличие в кристаллах двух типов микроразнонажности с различными периодами, накладывающихся друг на друга. Для природных алмазов удалось обнаружить также ямки травления треугольной формы на гранях октаэдра /рис.27/. Обращает на себя внимание наличие двух типов ямок травления с плоским и точечным дном. По современным представлениям первые развиваются на неоднородностях примесного характера, а вторые соответствуют выходам дислокаций /рис.26 а, А и соответственно/.

#### § 5. Электронно-микроскопическое и рентгеновское изучение природных опалов.

Проведенное в последние годы детальное исследование природных опалов показало, что этим термином обозначается большая группа существенно "кремнеземистых" по составу образований имеющих, в сущности весьма разнообразную структуру [20]. В 1970-1971 г нами было проведено изучение коллекции опалов, представленной трестом "Цветные камни" ВШПО. Всего было изучено 14 образцов, список и морфологическое описание которых приведено в таблице № 1.

Для всех образцов были сняты рентгеновские дифрактограммы; для пяти из них выполнена электронная микроскопия. Рентгеновские данные показали, что подавляющее большинство опалов /12 из 14/ имеют кристобалитовую структуру с лучшей или худшей степенью раскристаллизации, и лишь два из них

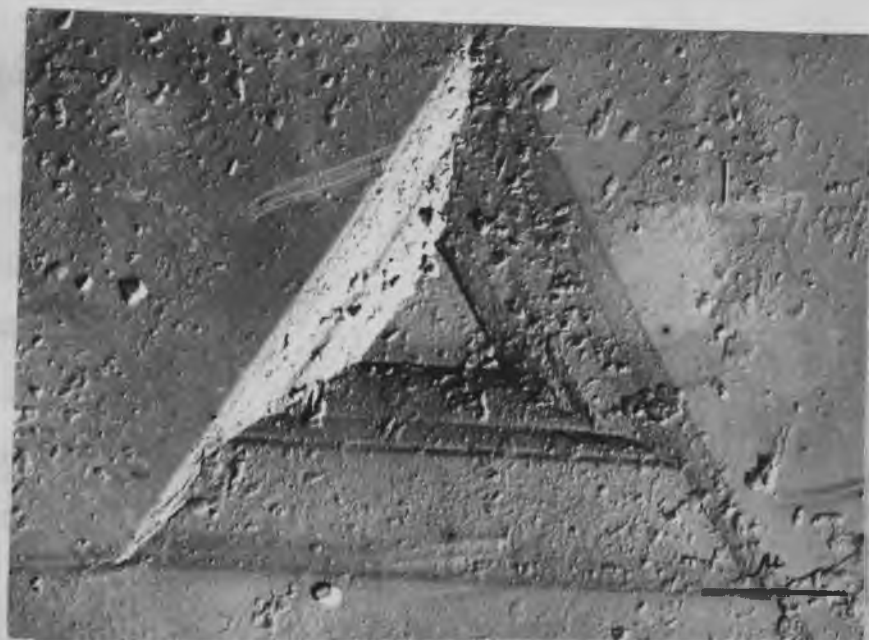


Рис. 27. Ямка травления на грани октаэдра кристалла природного алмаза.

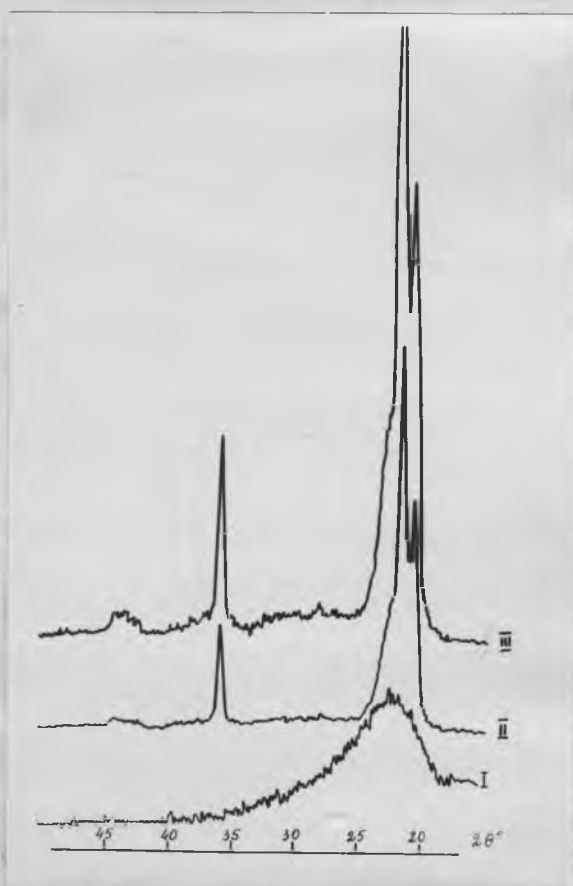


Рис. 28. Дифрактограммы опалов. I-аморфная разновидность. II и III-Кристобалитовая структура с различной степенью раскристаллизованности.

/в том числе благородный опал/ являются рентгеноаморфными /рис.28./. Тип рентгенограммы, характерный для каждого образца, также указан в таблице № 1.

Электронно-микроскопическое исследование проведенное методом платино-угольных, реплик показало, что большинство опалов отличаются мелкокристаллической текстурой, причем, с уменьшением размеров кристаллитов возрастает степень прозрачности опала. Так, например, из исследованных наиболее прозрачен образец огненного опала /№ 5/813/; для него характерен и наименьший размер кристаллитов /рис.29/. Наибольший размер кристаллитов типичен для совершенно не прозрачного образца № 8 /рис.30/.

Оба рентгеноаморфных образца /№ 14 и № 15/ обнаруживают глобулярную текстуру. Для образца № 14 типичны глобулы различного размера, часто неправильной формы, погруженные в тонкодисперсную матрицу /рис.31/.

Образец благородного опала сложен шаровидными частями почти одинакового размера. Нами было проведено более детальное исследование строения благородного опала. Основные результаты этого исследования излагаются ниже.

#### Электронно-микроскопическое исследование строения благородного опала.

Упорядоченное /по принципу плотнейшей упаковки/ расположение одинаковых по размеру и почти сферических по форме частиц аморфного кремнезема в ирризирующих опалах

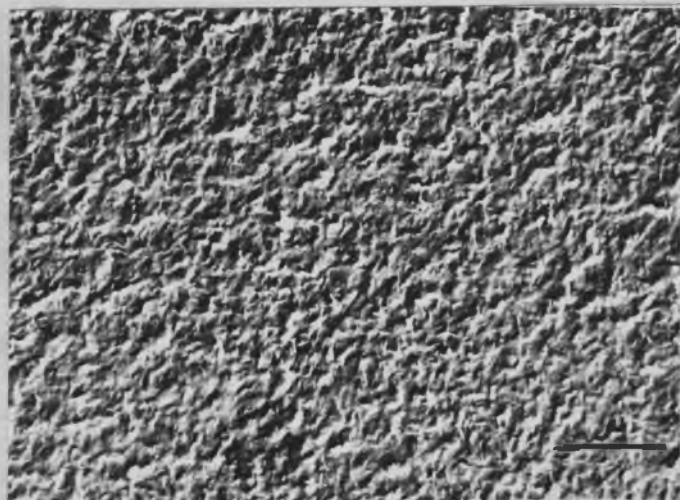


Рис. 29. Огненный опал /прозрачный/.



Рис. 30. Непрозрачный опал.



Рис. 31. Глобулярная текстура опала.

было установлено с помощью электронной микроскопии [19-21] Если размеры частиц близки к длинам световых волн видимого диапазона, правильное чередование частиц и пустот между ними образует множество естественных дифракционных решеток. Взаимодействие света с такими решетками порождает эффект дифракции, который и воспринимается, как игра цветов при повороте опала. Было установлено хорошее соответствие между размером частиц кремнезема /т.е. периодом решетки/ и максимальной длиной волны дифрагированного света /т.е. цветом/, наблюдаемого в различных образцах опала. Поскольку на случайных сколах опалов среди упорядоченных мотивов наиболее часто наблюдаются расположения частиц в виде правильных гексагональных и квадратных сеток, был сделан вывод о преобладающей распространенности в благородных опалах плотнейшей кубической упаковки /п.к.у./.

В настоящем параграфе приведены результаты электронно-микроскопического изучения благородного опала одного из венгерских месторождений.

Рассматривались следующие вопросы:

- а. особенности раскалывания плотноупакованных агрегатов частиц в опале;
- б. деформированность опаловых структур;
- в. упорядоченность и симметрия плотнейших упаковок частиц кремнезема в опале.

Объект изучения — полупрозрачный образец опала венгерского месторождения с ярко-зеленой и красноватой иризацией, исходящей от множество мелких /визуально поч-

ти точечных/ участков.

Исследовались как свежие сколы опала, так и сколы, протравленные по ранее описанному способу [19,20] в 10% растворе  $\text{HF}$  в течение 1,5,10,30,40,50,60,120, и 180 секунд. На свежие и протравленные сколы /после промывки в горячей воде и сушки/ наносилась платино-угольная реплика в установке ВУП-2К. Реплики, нанесенные на сколы, протравленные в течение 50 секунд и более /и поэтому обладающие большой глубиной рельефа/ укреплялись дополнительным слоем угольной пленки. Отдельные образцы после травления дополнительно просушивались в вакууме в течение 10-ти минут при  $200^{\circ}\text{C}$  и  $600^{\circ}\text{C}$ . Для некоторых образцов во время нанесения реплик изменялся угол напыления. Съемка производилась на электронном микроскопе УЕМ-6А.

1. Для правильной интерпретации наблюдаемых электронно-микроскопических картин необходимо более детально рассмотреть некоторые особенности раскалывания и травления опаловых агрегатов. Свежие сколы опала имеют относительно гладкий рельеф, на котором в ряде случаев достаточно отчетливо выделяются дисковидные образования, оконтуренные углублениями различного размера и формы /рис.39 а/. Травление в 10%  $\text{HF}$  в течение 1-10 сек. мало изменяет картину поверхности, тогда как травление в течение 30 сек. уже четко выявляет границы частиц кремнезема /средний размер частиц составляет  $2500 \text{ \AA}$  / и их внутренне строение /рис32/. Центральная часть /"ядро"/ и сфера с радиусом  $0,8 R$  /  $R$  -

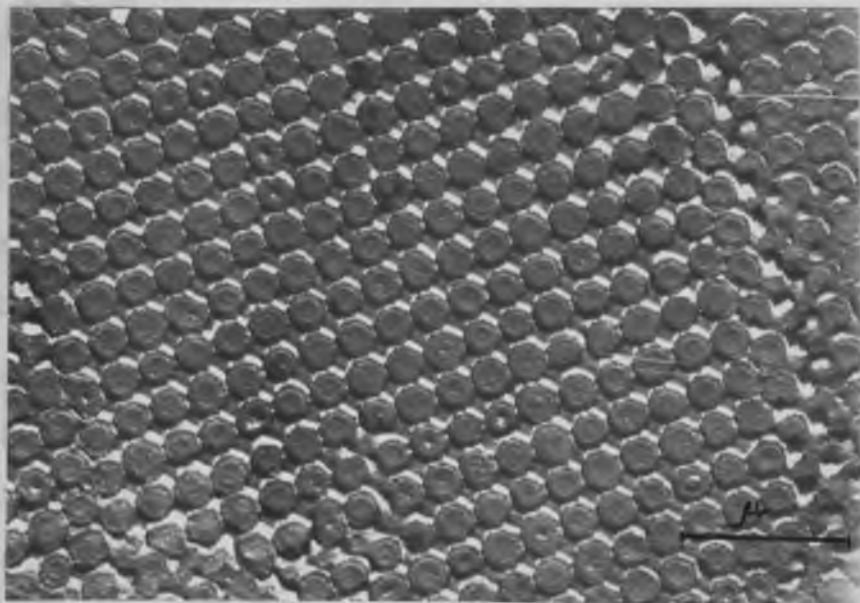


Рис. 32. Скол вдоль плоскости  $/100/$  в п.к.у.опаловой структуры. Гексагональные "сбои" вдоль направления  $[110]$  указаны стрелками. Видно внутреннее строение частиц кремнезема и их деформированность. Платино-угольная реплика, травление 30 секунд, предварительный нагрев в вакууме  $200^{\circ}\text{C}$ , 20 минут.

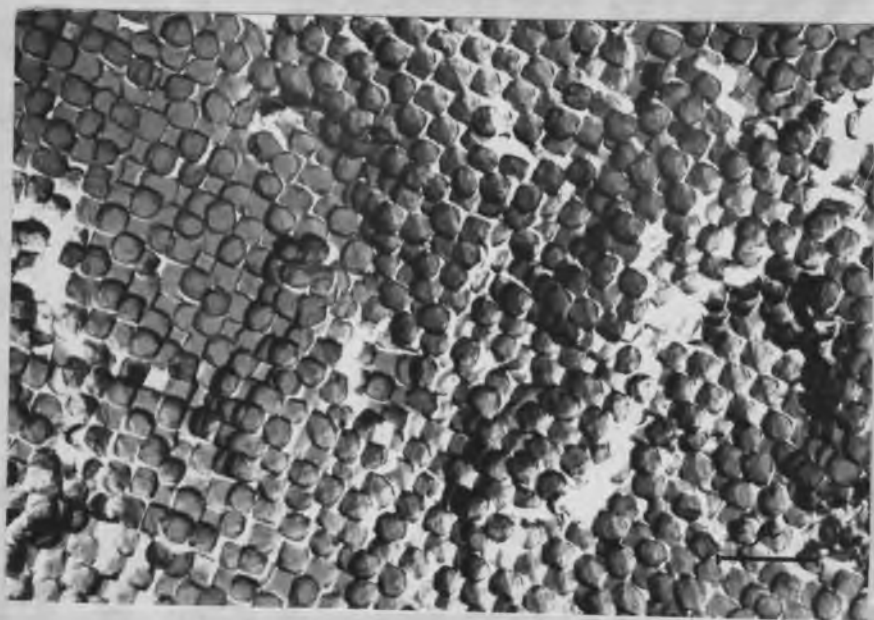


Рис. 33. Глубоко протравленный скол опала. В правой части снимка виден участок более плотно "спрессованных" частиц кремнезема. П.-у. реплика, травление 3 минуты.

-радиус частицы/ травятся несколько быстрее и в этих местах видны сферическое и кольцевое углубления. При более продолжительном травлении частицы кремнезема, обнаруживающие внутреннюю структуру, исчезают полностью и наблюдаются лишь частицы округлой формы /рис. 33/. Наблюдаемая закономерность свидетельствует о том, что при фрагментации опала сколы проходят преимущественно не между частицами, а непосредственно через них; вначале травятся расколотые половинки частиц и лишь после их полного растворения вскрывается поверхность следующего слоя. Указанная особенность раскалывания свидетельствует о высокой прочности цементации соприкасающихся частиц в опаловом агрегате и значительной хрупкости самих слагающих опал частиц.

На репликах часто можно наблюдать сколы, ориентированные под небольшими углами к различным рациональным плоскостям в решетке опала. В таких случаях видно как бы уменьшение /или увеличение/ размера частиц вдоль рационального ряда /рис. 38а /; в действительности имеет место изменение величин сегментов отделенных сколов /максимальный размер, когда скол проходит через экваториальную плоскость частицы и минимальный, когда скол проходит между частицами/. Если такой скол ориентирован под небольшим углом к плоскости плотнейшей упаковки, то к концу второй минуты травления малые фрагменты частиц растворяются полностью и под ними открываются нетронутые травлением частицы следующего слоя. Половинки же частиц растворяются до

того, что от них остаются лишь внешние оболочки в виде пустых "полусфер" /рис.34 /. Своеобразный случай раскола п.к.у. по плоскости (001) представлен на/рис.35 /. Видно, что плоскость раскола проходит в верхней и нижней части снимка через два параллельных слоя частиц связанных друг с другом трансляцией  $\left[ \frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2} \right]$ . В переходной зоне видны сечения через частицы из обоих слоев: более густая квадратная сетка повернута относительно основных сеток на  $45^\circ$ .

## 2. Деформированность частиц кремнезема и деформированность плотно упакованных слоев в опале.

То, что частицы деформированы и поэтому не являются сферическими по форме, хорошо видно уже на репликах свежих сколов /рис.39а /. Соседние частицы соприкасаются не в точке, а вдоль линии. В объеме контакт двух таких частиц проходит по плоским участкам дискообразной формы. Если раскол образца прошел точно по контакту между такими деформированными частицами, то на свежем сколе участок **контакта** выглядит как диск малого диаметра /меньшего, чем диаметр самой частицы /. С увеличением степени деформации площадь **контакта** возрастает. В пределе, когда пустоты исчезают, частицы из сфер превращаются в многогранники. При изотропности деформации форма многогранника должна соответствовать области Воронова [22] правильной системы точек /где точки-центры частиц плотнейшей упаковки/. Для п.к.у. таким многогранником является ромбододекаэдр  $\{110\}$ . Отклонение формы

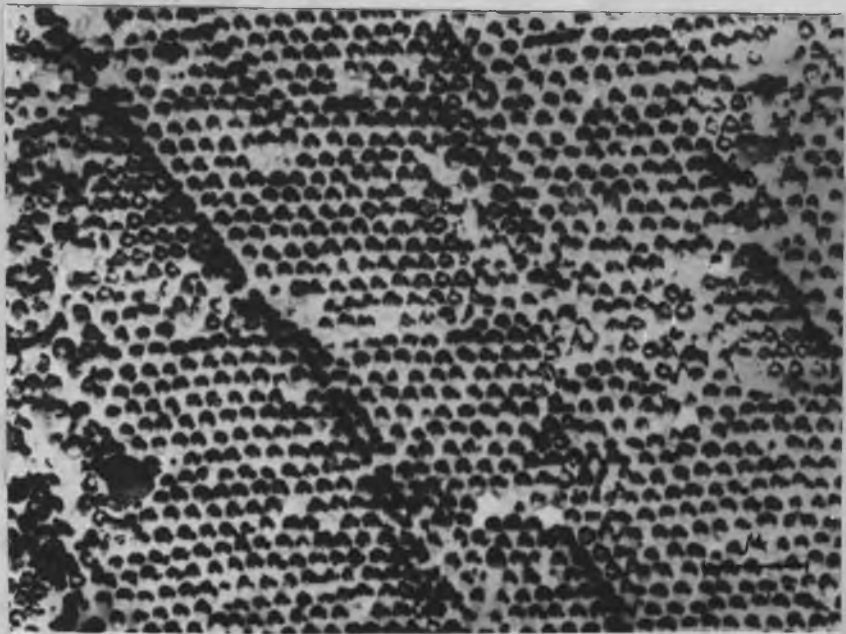


Рис. 34. Скол опала, ориентированный под небольшим углом к плоскости  $/111/$  п.к.у. Малый угол отклонения  $10^\circ$  при изготовлении реплики подчеркивает различие между интенсивно растравленными половинками частиц  $/\text{"кольца"}/$  и вскрытым травлением свежим слоем  $/\text{"пятна"}/$ . П.-у. реплика, травление 1 минута.

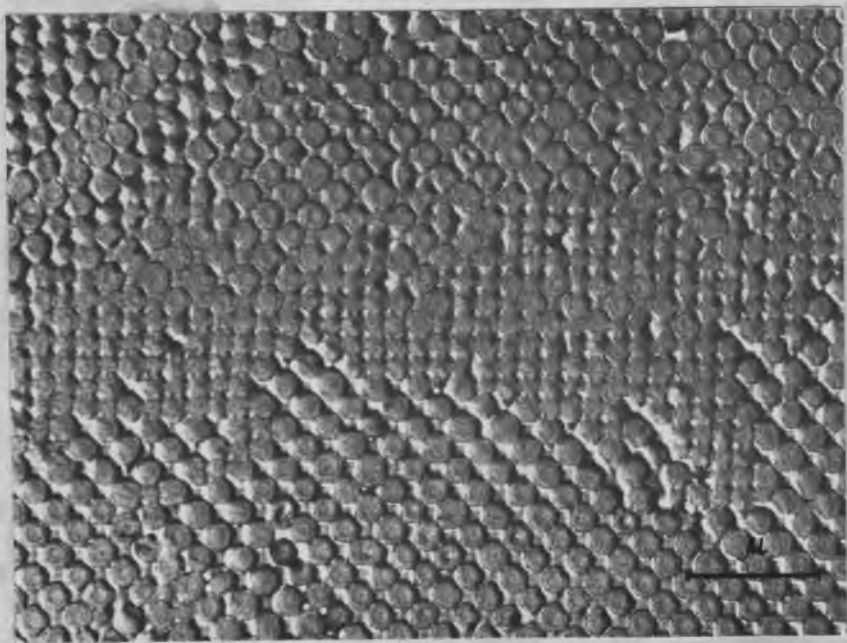


Рис. 35. Скол почти параллельный плоскости  $(100)$  в п.к.у. опаловой структуры; видно, как скол переходит из одной сетки  $/001/$  в соседнюю параллельную и связанную с ней трансляцией  $[1/2 \ 0 \ 1/2]$ . Центральная часть снимка соответствует переходной зоне, в которой видны фрагменты частиц из обеих сеток. П.-у. реплика, травление 30 секунд с предварительным нагревом в вакууме  $600^\circ\text{C}$ , 10 минут.

частиц от сферической, спресованность опаловых частиц и наличие в опале более плотных и более рыхлых участков хорошо выявляются при глубоком травлении образцов /рис. 33 и рис. 36а,б /.

На сколе опала, протравленном 30 секунд, при малом увеличении /порядках 2000 / видно, что рациональные плоскости прослеживаются на сравнительно небольших участках; сетки одних индексов сменяются сетками других индексов и вся картина в целом представляет собой характерный муаровый узор. Можно было бы предположить, что скол имеет волнистую поверхность. Однако это не так: поверхность приблизительно следует считать плоской, т.к. на данном участке реплики угол оттенения везде одинаков. Кроме того, при косом рассматривании фотографии видно, что ряды частиц изгибаются и имеют разную толщину. Из этого можно заключить, что в благородном опале деформированы не только частицы кремнезема, но и сами плотноупакованные слои .

Известно, что опалы различаются по своей способности поглощать и отдавать влагу . Можно предположить, что различная устойчивость опалов определяется степенью деформированности их структуры. Действительно, в плотнейшей упаковке правильных недеформированных сфер все пустоты сообщаются друг с другом , и поэтому заключенная в них среда через поверхность связана с окружающим пространством. При определенной же степени деформации пустоты изолируются друг от друга и находящаяся в них среда кап-

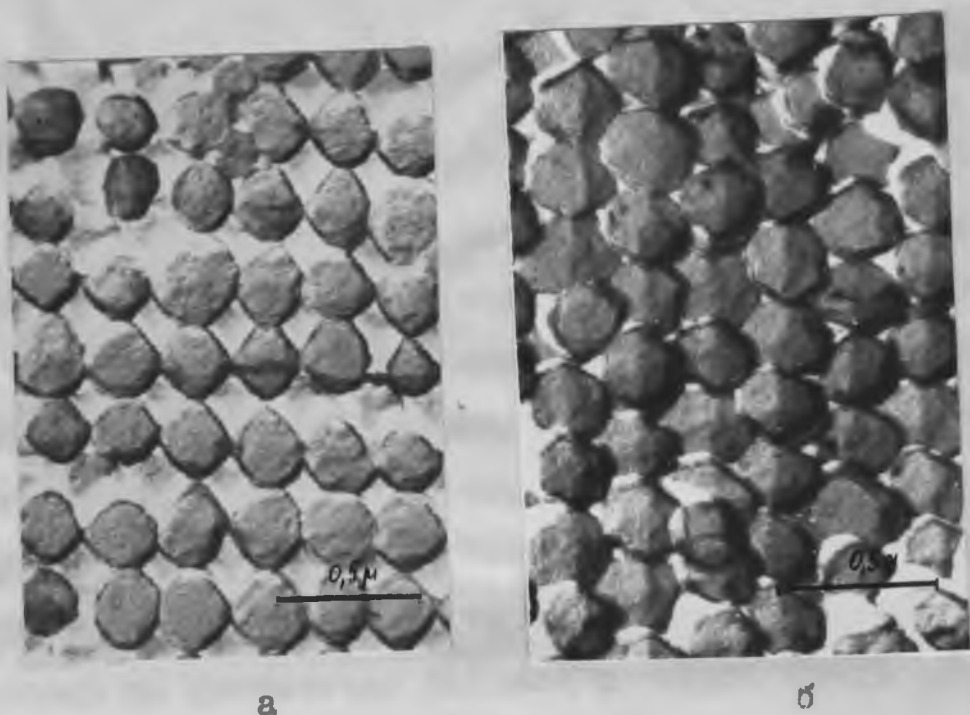


Рис. 36. Глубокое в течении 2-х минут травление скола опала.  
а/поверхность скола близка к плоскости  $\{100\}$ ;  
б/поверхность скола близка к плоскости  $\{111\}$  п.к.у.; образец во время напыления реплики поворачивался на угол  $20^\circ$ .

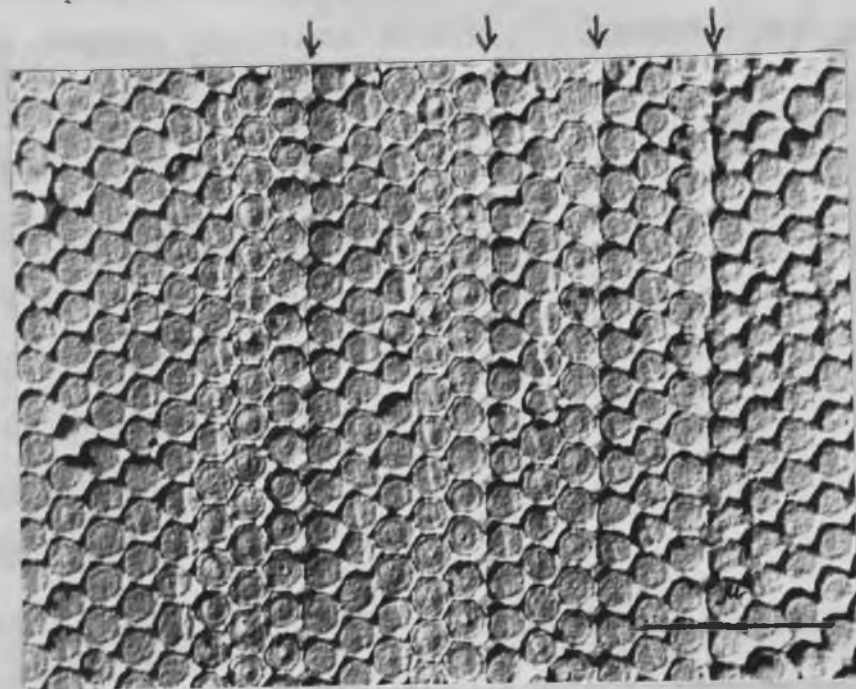


Рис. 37. Скол, ориентированный вдоль плоскости  $\{111\}$  п.к.у. опаловой структуры. Видны ошибки упаковки-квадратные "сбои" в гексагональной сетке /указаны стрелками/. П.-у. реплика, травление 30 секунд.

сулируется в образце.

3. Упорядоченность наложения слоев и симметрия плотнейших упаковок. Тот факт, что на случайных сколах опала наиболее часто встречаются сетки с правильной гексагональной и квадратной укладкой частиц свидетельствует о преобладании в опаловых структурах плотнейшей кубической упаковки /рис.32,37/. Наблюдение показывает, однако, что редко можно встретить сетки, сохраняющие идеальную симметрию на достаточно большой площади. Почти всегда в сетках обоих типов встречаются одиночные и групповые "сбои": гексагональные в квадратных сетках и квадратные гексагональных /рис.32,37/. Такие "сбои" правильно интерпретированы в работе Монроэ и др. [21], как различного рода ошибки упаковки в п.к.у. Однако проведенное в [21] рассмотрение дает лишь косвенные указания на последовательность наложения плотнейших слоев в опаловых структурах.

Между тем, при внимательном анализе реплик можно обнаружить /хотя статистически и не столь часто/ сечения плотноупакованных структур, нормальные к плотнейшим слоям. В тех случаях, когда такие сечения проходят вдоль длиной диагонали основного ромба плотнейшего слоя /т.е.вдоль плоскости  $(11\bar{2}0)$  в гексагональной упаковке или плоскости  $(110)$  - в кубической / они дают прямую информацию о порядке наложения слоев в плотноупакован-

ной структуре. На рис. 38а приведена реплика протравленного в течение 30-ти сек. скола проходящего почти точно вдоль плоскости  $(110)$  через центры шаров в положениях А, В, С, А, В, С, ... плотнейшей кубической упаковки. Хорошо выделяются параллельные ряды  $[110]$ , а также проекции двух плотнейших плоскостей  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  перпендикулярных плоскости скола /см. схему рис. 38б/. Угол наклона рядов  $(110)$  к этим плоскостям совпадает с теоретическим значением -  $54^{\circ}50'$ .

На рис. 39 а и б представлена реплика от свежего скола, проходящего вдоль аналогичной плоскости /  $(11\bar{2}0)$  для п.г.у. и  $(110)$  для п.к.у./, пересекающей упаковку частиц кремнезема с неупорядоченно чередующимися участками гексагональной и кубической плотнейших упаковок. Геометрия наблюдаемой картины ясна из приведенной схемы. Углы между различными рациональными направлениями и периоды повторяемости /особенно хорошо измеряемые по ямкам - пустотам между частицами/, с точностью до ошибки измерения совпадают с теоретическими значениями. На реплике, и особенно на увеличенном её фрагменте, помимо окружностей большого диаметра, представляющих собой экваториальные сечения сколом основных частиц упаковки, видны чередующиеся с ними окружности малого диаметра. Эти окружности соответствуют местам контакта деформированных частиц, располагавшихся под и над поверхностью скола, прошедшего, в данном случае, точно между ними/см.

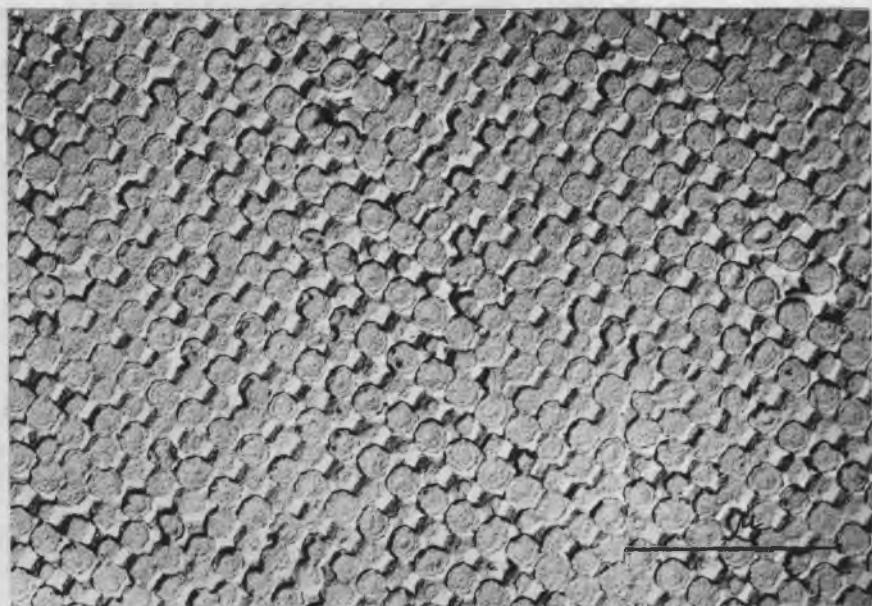
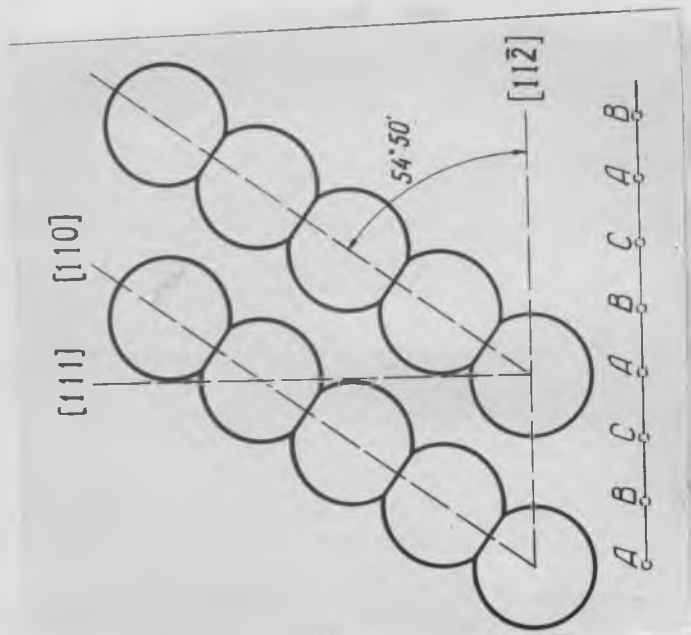
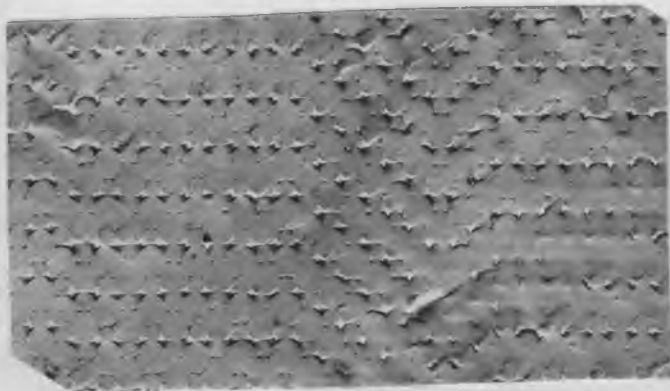


Рис. 38. Поверхность скла опала почти совпадающая с плоскостью  $/110/$  п, к, у. Вследствии не большого отклонения ориентировки скла от  $/110/$  наблюдается изменение размера частиц вдоль рядов  $/110/$ . П. у. реплика, травление 30 секунд с вредварительным нагреванием в вакууме 600 С, 10 минут. о/ пояснительная схема.

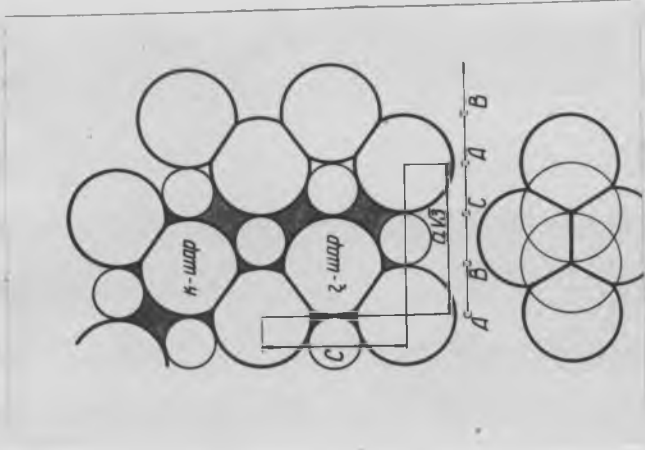
а



а



б



в

Рис. 39. а/Свежий скол опала, ориентированный вдоль плоскости /110/ п.к.у. и плоскости /1120/ п.г.у. На фотографии выделена последовательность слоев /цепочка/, соответствующая формуле  $5\gamma_2\kappa_1\gamma_6\kappa_10\gamma_1\kappa_2\gamma$  /см. текст/. П.-у. реплика.  
 б/Фрагмент реплики,  
 в/пояснительная схема.

п. 2 настоящего раздела и схему к рис.396/.

Последовательность расположения плотноупакованных слоев может быть с одинаковым успехом прослежена как по расположению самих частиц, так и по расположению пустот между ними. В нашем случае такое рассмотрение даже более, удобно, поскольку на свежем сколе частицы различаются слабо, тогда как пустоты видны весьма отчетливо. На рис. 396 хорошо различимы два типа ямок; большие-соответствуют октаэдрическим, а малые-тетраэдрическим пустотам. Хорошо видна различная симметрия окружения частиц упаковки пустотами для участков с гексагональной и кубической плотнейшими упаковками, т.е. для шаров типа "г" и "к" по терминологии, предложенной Н.В.Беловым [23]. Для шара типа "г" /а следовательно, и для сечения его плоскостью  $(11\bar{2}0)$ /, характерна плоскость симметрии параллельная  $(0001)$ , а для шара типа "к" /,а следовательно, и для сечения его плоскостью  $(110)$ / характерен центр симметрии/ см.схему рис.396<sup>х/</sup>.

---

х/ Обращает на себя внимание малый размер пустот /особенно тетраэдрических/, что лишним раз свидетельствует о значительной степени деформированности /сжатости/ апаловой структуры. Следует отметить, что малый размер пустот и отклонения формы частицы от сферической в опале можно объяснить не только деформацией /сжатостью/ образца. Можно полагать, что в начальный период формирования опала пространство между частицами было заполнено гелеобразным веществом по своему составу аналогичным самим частицам, но в более

Умещающаяся в поле фотографии /рис.39а/ последовательность наложения плотнейших слоев может быть записана в виде формулы  $5\gamma 2\kappa 1\Gamma 6\kappa 10\Gamma 1\kappa 2\Gamma$  /всего на негативе видно 38 слоев в последовательности  $3\kappa 7\Gamma 2\kappa 1\Gamma 6\kappa 10\Gamma 1\kappa 2\Gamma 3\kappa 3\Gamma$ /. Отсутствие периодической повторяемости в чередовании гексагональных и кубических слоев на значительном участке структуры /38 слоев/ не позволяет нам принять гипотезу Монреа и др. [ 21 ] . о наличии подтипии в опаловых упаковках и спирально слоистом механизме образования опаловых структур. Нами наблюдались последовательности из 100 и более слоев с неупорядоченным чередованием слоев гексагонального и кубического типа. Образование и стабильность винтовых дислокаций со столь большим вектором Бюргера представляются мало вероятными.

Как уже отмечалось, статистика, основанная на просмотре большого числа реплик, свидетельствует о значительном преобладании в благородных опалах п.к.у. С чем связано это обстоятельство пока остается неясным. Нам представляется, что объяснение этого факта может быть дано в предположении, что частицы кремнезема, образующие опал, несут на своей поверхности небольшой статически заряд. В этом случае при наличии готовых слоев А, В, ... "посадка" третьего слоя в положение С /т.е. образование п.к.у./ приводит к

X/

разбавленном состоянии. По мере старения образца происходило высаливание /отложение/ твердой фазы на стенках пустот, что привело к уменьшению их размеров и изменению формы частиц слагающих опал.

ТАБЛИЦА I

№ образца	Морфологическое описание образца	Характер текстуры по данным электронной микроскопии	Тип дифрактограммы.
3	Бесцветный, почти прозрачный, слегка опалесцирующий.	-	2
5/813	Литарепоподобный, полупрозрачный - огненный опал.	мелкокристаллитная текстура, без признаков глобулярности.	
6/813	Темнокрасный полупрозрачный типа огненного опала.	-	2
7	Непрозрачный желтовато-белый	-	1
8	Совершенно непрозрачный желтовато-белый	крупнокристаллическая текстура с признаками "сферолитности"	1
9	Полупрозрачный опалесцирующий	-	2
10/746	Полупрозрачный бесцветный	мелкокристаллическая текстура с вкраплениями отдельных глобул	2
11/1	Непрозрачный с полосчатой текстурой - чередование черных и серых прослоев.	-	2
11/2	Полупрозрачный светло-желтый	-	2
12	Полупрозрачный желтый	-	2
13	Молочно-белые вкрапления в охряножелтой породе.	-	2
14	Молочно-белые агрегаты в рыхлой выветренной породе.	частицы /глобулы/ погруженные в мелкодисперсную матрицу.	3
15	Ирризирующий благородный опал в виде кабашона.	плотнейшие упаковки аморфных частиц кремнезема размером 2500Å	3

более равномерному распределению заряда в пространстве, чем в случае посадки его в положение А /т.е. образования п.к.у./ . Как известно, именно такое максимально однородное распределение одноименных зарядов в заданном объеме является наиболее выгодным с энергетической точки зрения.

§ 6. Электронная микроскопия некоторых синтетических и природных минеральных объектов.

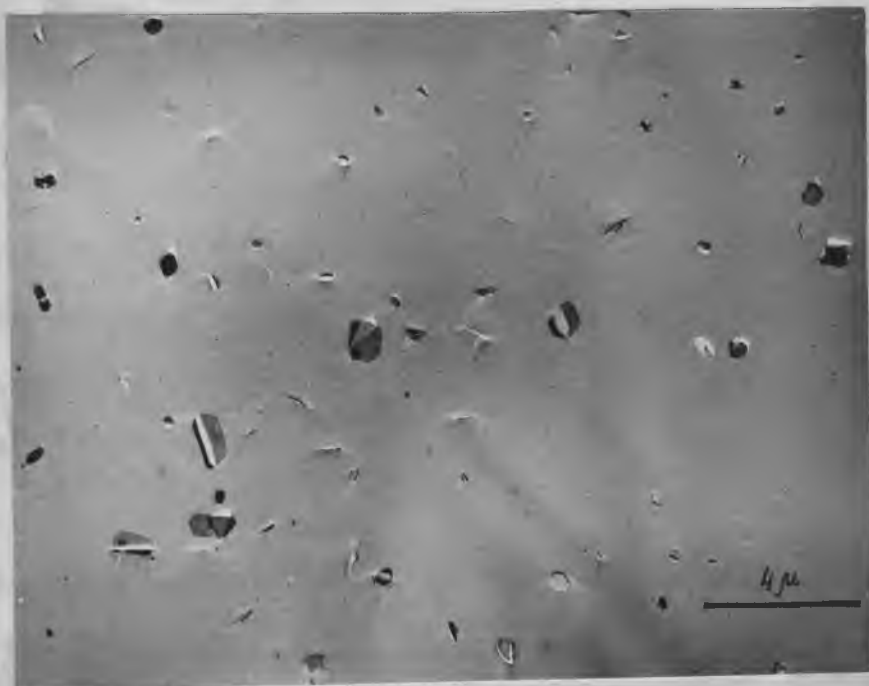
А. Микровключения мусковита в природном кварце<sup>х/</sup>.

В природном кварце Вольнского месторождения в массе полупрозрачного кристалла был обнаружен слой молочно-белого цвета, но с виду сходный с отоженным синтетическим кварцем, содержащем неструктурную примесь [11]. Было высказано предположение, что этот кварц во время своего роста захватил неструктурную примесь, а в дальнейшем подвергался высокотемпературному отжигу. Проверка этого предположения была проведена с помощью электронной микроскопии. При этом не было обнаружено каких-либо "пустоток" аналогичных тем, которые наблюдаются в отоженных синтетических кварцах с неструктурной примесью. Вместо них в массе кристалла было обнаружено скопление чешуек слюдоподобного вещества размером 0,5-3  $\mu$  и изометричные кристаллы размером около 1  $\mu$  /рис. 40 а, б/.

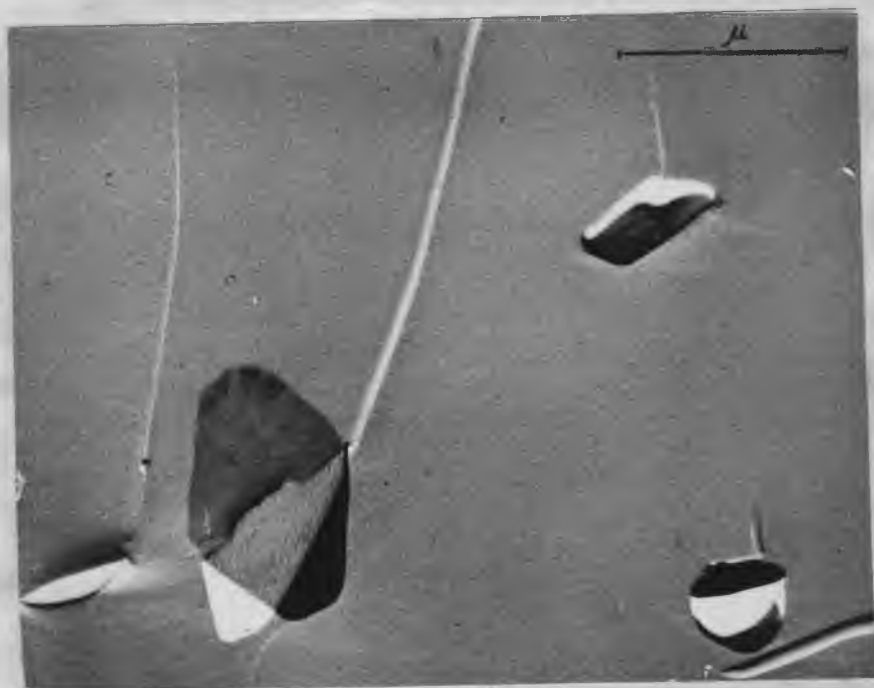
---

х/

Работа проведена совместно с В.С.Балицким.



а



б

Рис. 40. а, б Скол природного кварца Волинского месторождения. Кристалл псевдогексагональной формы -мусковит ЗН.

Чешуйки легко выделялись на репликах с извлечением и от них была получена серия микродифракционных картин. Полученный набор межплоскостных расстояний /поскольку чешуйки имели самые различные ориентировки, то был получен достаточно полный набор, а не только базальные отражения/однозначно показал, что слюдоподобные чешуйки являются мусковитом - ЗН.

Таким образом показано, что опалесценция одинакового характера может вызываться самыми различными причинами, в том числе и включениями мелкодисперсных посторонних фаз в кварце.

#### Б. Электронно-микроскопические исследования структуры стекол фторфлогопитового состава<sup>х/</sup>.

В отчетный период по заданию отдела ВТК было начато исследование структуры стекол, образующихся при закалке расплава фторфлогопитового состава. Установлено [24], что микрогетерогенное строение стекол, в известной степени, отражает аналогичное строение соответствующих расплавов.

Применялась следующая методика исследования. Свежий скол стекла подвергался травлению в концентрированной *HF* в течение /10220 сек./ . После чего производилось электронно-микроскопическое изучение скола методом платино-угольных реплик. Съёмки производились на микро-

х/

Работа проведена совместно с И.Н.Аникиным.

скопе УЕМ-6А при увеличениях 10.000-20.000. Предварительное исследование позволило установить микрогетерогенное строение стекол, с размерами неоднородностей, существенно зависящими от температуры и времени выдержки расплава. Поскольку работа не завершена, мы не приводим каких-либо температурно-временных зависимостей структуры полученных стекол. На рис. 41а, б, в/ в качестве иллюстрации помещено несколько электронно-микроскопических снимков, на которых видны наиболее характерные типы микрогетерогенного строения фторфлогопитовых стекол.

#### В. Электронная микроскопия лабродорита.

Эффективность использования электронной микроскопии при исследовании природы и ирризации благородных опалов подсказал необходимость применения этого метода для изучения других ирризирующих минералов.

Представляет интерес, в частности, исследование природы ирризации лабродорита. Было проведено предварительное изучение сколов этого минерала. Для этого из массивного куска лабродорита выкалывались образцы с ярко выраженной сине-голубой ирризацией. Под оптическим микроскопом /увеличение  $\times 100$ / эти участки характеризовались микропериодичностью, очевидно, связанной с наличием типичных для этого минерала полисинтетических двойников. Эти участки затем подвергли электронно-микроскопическому изучению с применением метода платино-угольных реплик, которые снимались непосредственно с поверхности свежего ско-

Чешуйки легко выделялись на репликах с извлечением и от них была получена серия микродифракционных картин. Полученный набор межплоскостных расстояний /поскольку чешуйки имели самые различные ориентировки, то был получен достаточно полный набор, а не только базальные отражения/однозначно показал, что слюдоподобные чешуйки являются мусковитом - 3Н.

Таким образом показано, что опалесценция одинакового характера может вызываться самыми различными причинами, в том числе и включениями мелкодисперсных посторонних фаз в кварце.

#### Б. Электронно-микроскопические исследования структуры стекол фторфлогопитового состава<sup>х/</sup>.

В отчетный период по заданию отдела ВТК было начато исследование структуры стекол, образующихся при закалке расплава фторфлогопитового состава. Установлено [24], что микрогетерогенное строение стекол, в известной степени, отражает аналогичное строение соответствующих расплавов.

Применялась следующая методика исследования. Свежий скол стекла подвергался травлению в концентрированной *УГ* в течение /10-20 сек./. После чего производилось электронно-микроскопическое изучение скола методом платино-угольных реплик. Съёмки производились на микро-

х/

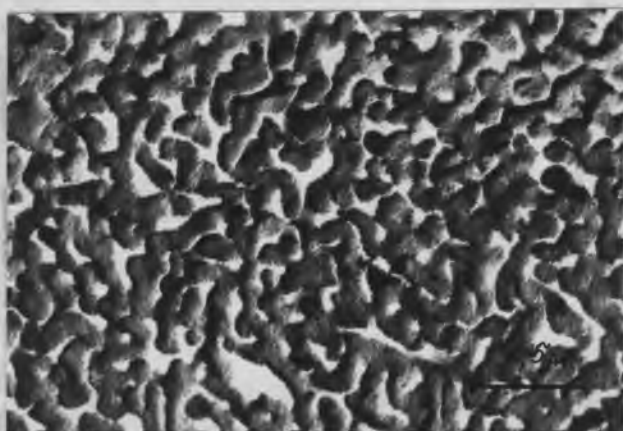
Работа проведена совместно с И.Н.Аникиным.



а



б



в

Рис.41. а,б,в.Стекла фторфлогопитового состава с различной степенью микрогетерогенности.

на /без предварительного травления/.

Просмотр этих реплик выявил несколько морфологических типов структур с явно выраженным периодическим строением.

Наиболее типичны следующие структуры.

1. Прямолинейные периодические структуры с периодом  $\sim 400 \text{ \AA}$  /рис. 42 /.

2. Периодические текстуры "волокнистого" строения и с периодом  $\sim 600 \text{ \AA}$  /рис. 43/.

3. Двухфазные периодические текстуры, представленные чередованием двух морфологических различных слоистых разностей, с общим средним периодом  $1000 \text{ \AA}$  /"толстые" прослойки  $\sim 800 \text{ \AA}$  и "тонкие"  $\sim 200 \text{ \AA}$ /. Для тонких прослоев характерна в свою очередь периодическое строение вдоль слоя с периодом  $300 \text{ \AA}$  /рис. 44/. В дальнейшем предполагается продолжить исследования подобных образцов, сочетая оптические и электронно-микроскопические методы.

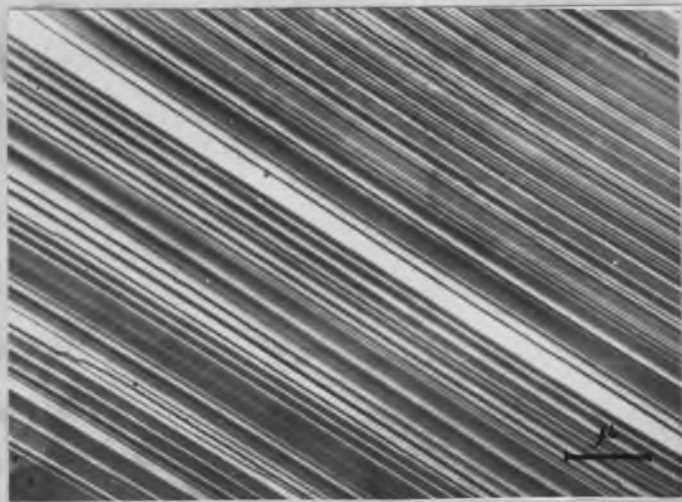


Рис. 42. Лабродорит. Прямолинейная периодическая текстура.

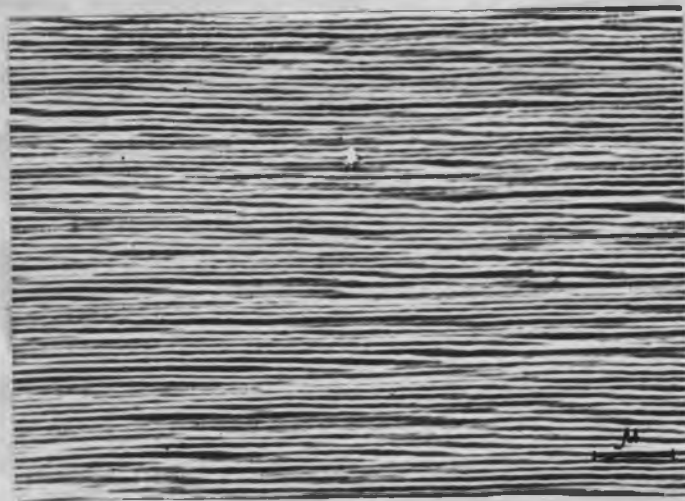


Рис. 43. Лабродорит. Периодическая текстура "волокнистого" типа.

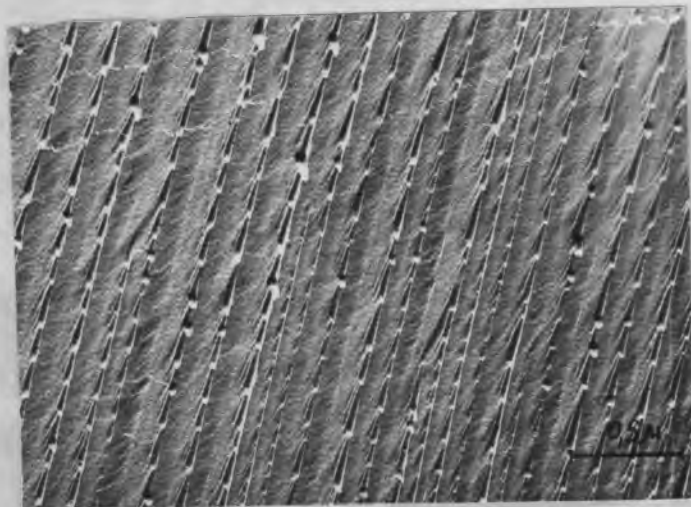


Рис. 44. Лабродорит. Двухфазные периодические текстуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.И.Васильев, Диссертация МГУ, 1969.
2. Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, Л.А.Гордиенко, М.И.Самойлович, Рост кристаллов 4, Из-во АН СССР, М., 1965.
3. Е.В.Цинзерлинг, Искусственное двойникование кварца, Изд-во АН СССР, М., 1961.
4. G.A.Bassett, *Phil.Mag.*/8/ 3, 1042, 1958.
5. Bethge, *Acta crystallogr.*, 13, 12, 1960.
6. Г.С.Грицаенко, Н.Д.Самотохин, Изд-во "Наука", Москва, 1966.
7. Г.И.Дистлер, С.А.Дарюсина, Кристаллография 9, вып. I, 1964.
8. В.Г.Балакирев, В.П.Бутузов, Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, Кристаллография т.ХVI, вып. 2, 1971.
9. М.С.Иоти, П.Н.Котру, М.А. Иттиахен, Кристаллография т.ХУ, вып. I, 1970.
10. J.Janovsky, M.Menyhard, "Surface Sci", 25, 3, 647-649, 1971.
11. И.П.Хаджи, В.Е.Хаджи, Доклады АН СССР, 172, 1321, 1967.
12. И.Г.Рысс, Химия фтора и его георганических соединений, Госхимиздат, М., 1956.
13. Д.Дэна, Э.С.Дэна, К.Фрондель, Система минералогии т.Ш, изд-во "Мир" , М., 1966.
14. О.Б.Вольская. Кристаллография т.ХШ, 4, 722-727, 1968.

15. Е.В.Цинзерлинг, З.А.Миронова, Кристаллография т.УШ, I, 117, 1963
16. В.И.Васильев, Изв. АН СССР, сер.геол. 10, 125-130, 1970.
17. М.С.Йоти, П.Н.Котру, М.А.Иттиахен, Кристаллография т.ХУ, вып. I, 1970.
18. В.Г.Балакирев, В.П.Бутузов, Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, Кристаллография т.ХVI, вып. 2, 1971.
19. J. B. Jones, J.V. Sanders, E.R. Segnit, Nature, Lond. 204, 990, 1964.
20. J.V. Sanders, Nature, Lond. 204, 1151, 1964.
21. E.A. Monroe, D.B. Sass, S.H. Cole, Acta Cryst., A25, 578, 1969.
22. Б.Н.Делоне и др. "Математические основы структурного анализа кристаллов", ОНТИ, ГГТИ, 1934.
23. Н.В. Белов, ДАН СССР, XXIII, 171-175, 1939.
24. И.С.Андреев, В.И.Аверьянов, Е.Н.Порай-Кошиц, Изд. "Наука", М.-Л., 1968.

ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ  
/ГАНИТ, ФТОРФЛОГОПИТ, КАЛЬЦИТ И ДР. /

В данной главе собраны материалы по исследованиям оптических спектров поглощения кристаллов ганитовой шпинели с различными хромофорами /Cr, Co, Ni, Cu, Mn / по изучению спектров ЭПР и оптического поглощения в кристаллах фторфлогопита с примесью Ti и кальцита с примесью V. Последние два раздела главы посвящены рентгенографическим исследованиям кальцита и рентгеноструктурным измерениям некоторых синтетических кристаллов, в том числе с неизвестными структурами. Непосредственно параграфы настоящей главы написаны: Самойловичем М.И., /§1, 2 /, Новожиловым А.И. и Самойловичем М.И. /§3 /, Литвин Л.Т. /§4/ и Клиентовой Г.П. /§5/.

§ 1. Оптические спектры поглощения ганитовой шпинели /  $ZnAl_2O_4$  / с примесью никеля, кобальта, марганца, меди и хрома,

Ганитовая шпинель  $ZnAl_2O_4$  в виде кристаллов октаэдрического габитуса выращена в ОЖ методом раствора в расплаве в температурном интервале 1200-1400° С. В качестве исходных

---

Х/ Работа проведена совместно с Дуниным-Барковским Р.Л.

компонентов бралась смесь химических реактивов в стехиометрическом или близком к нему соотношении и избыточное количество молибденового ангидрида. Необходимые примеси вводились в виде соответствующих окислов в количестве до 1% к весу шихты.

Для оптических исследований были изготовлены полированные пластинки размером 5x5мм. по плоскости грани куба и толщиной до 1,5мм. Оптические спектры пропускания измеряли на спектрофотометре СФ-8 в интервале 2000-25000 Å. На всех рисунках приведены спектры поглощения на толщину 1 см., полученные путем стандартного пересчета. Входение тех или иных примесей контролировалось проведением измерений электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/ соответствующих кристаллов. ЭПР измерения показали присутствие примесей *Cr, Mn, Co, Ni*; спектр ЭПР меди не наблюдался. Соответствующие результаты ЭПР-исследований будут опубликованы отдельно.

Спектр оптического поглощения темно-голубых кристаллов ганитовой шпинели с примесью никеля приведен на рис 1. Можно было ожидать, что ионы  $Ni^{2+}$  будут изоморфно замещать ионы  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях. В этом случае, основным состоянием иона  $Ni^{2+}$  является  ${}^3A_{2g} - (t_{2g})^6 (e_g)^2$  [1]. Спектры оптического поглощения в этом случае должен состоять из трех интенсивных полос поглощения с той или иной степенью разрешения, соответствующих переходам:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ;  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  [1]

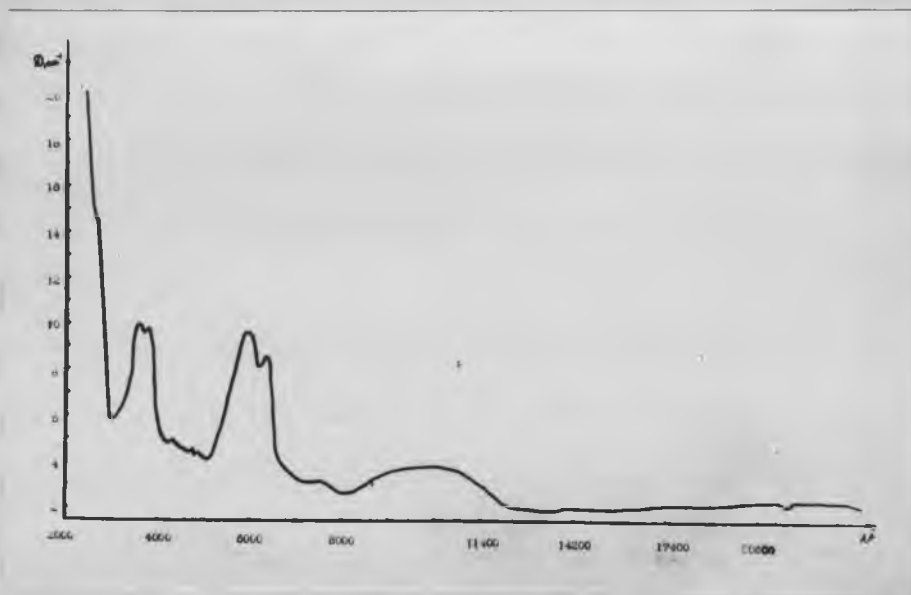


Рис. 1. Спектр оптического поглощения  $\text{Zn}$ -шпинели с примесью никеля.

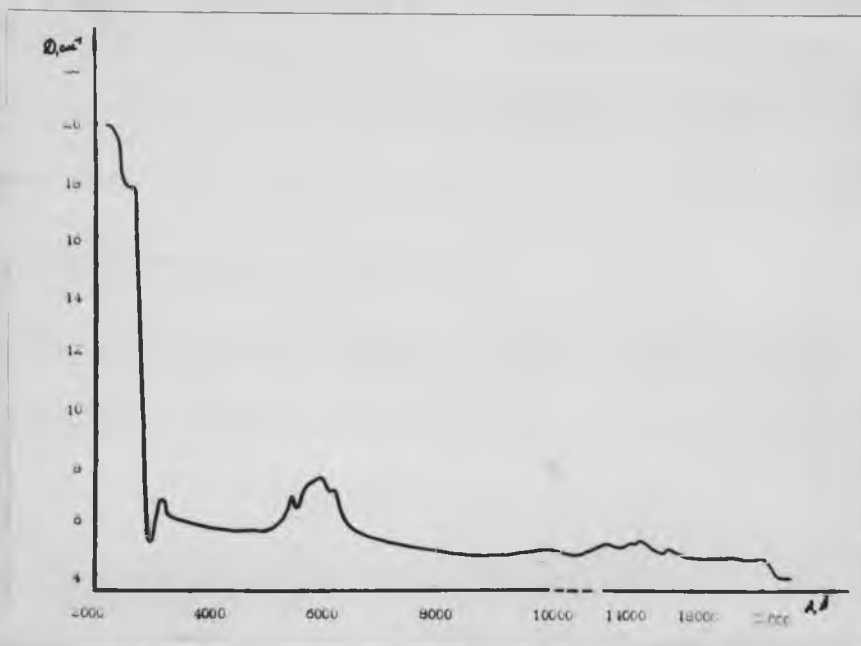


Рис. 2. Спектр оптического поглощения  $\text{Zn}$ -шпинели с примесью кобальта.

Наряду с интенсивными полосами должна наблюдаться группа слабых полос, обязанных запрещенным переходам триплет-синглет. Спектр ионов  $Ni^{2+}$  в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях для изоструктурной  $Mg$ -шпинели  $MgM_2O_4$  / подробно разобран Сакураи, Ишигаме и Араши [2]. Следуя их расчетам [2], можно полагать, что нижеперечисленные полосы поглощения обязаны переходом с нижнего  ${}^3A_{2g}$  уровня / в случае октаэдрического  $Ni^{2+}$  / на следующие уровни / обозначения стандартные [1-2] /:

$\Gamma_3 ({}^3T_{1g})$		$\Gamma_3 ({}^1E_g)$	$-34000 \text{ см}^{-1}$
$\Gamma_5 ({}^3T_{1g})$	$-27780 \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_5 ({}^1A_{1g})$	$-20490 \text{ см}^{-1}$
$\Gamma_4 ({}^3T_{1g})$	$-26600 \text{ см}^{-1}$	$\Gamma_5 ({}^2T_{2g})$	$-21190 \text{ см}^{-1}$
$\Gamma_1 ({}^3T_{1g})$		$\Gamma_1 ({}^3T_{1g})$	
$\Gamma_4 ({}^3T_{1g})$		$\Gamma_4 ({}^3T_{1g})$	$-15770 \text{ см}^{-1}$
$\Gamma_5 ({}^3T_{1g})$	$-16780 \text{ см}^{-1}$		
$\Gamma_1 ({}^1A_{1g})$			
$\Gamma_3 ({}^1E_g)$	$-12800 \text{ см}^{-1}$		
$\Gamma_3 ({}^2T_{2g})$			
$\Gamma_4 ({}^3T_{2g})$	$-9600 \text{ см}^{-1}$		
$\Gamma_5 ({}^3T_{2g})$	$-10200 \text{ см}^{-1}$		
$\Gamma_3 ({}^3T_{2g})$			

Полагая, что константа спин-орбитальной связи  $\lambda = -275 \text{ см}^{-1}$  и параметры  $F_2 = 1400 \text{ см}^{-1}$  и  $F_4 = 100 \text{ см}^{-1}$  сохраняют свое численное значение как для  $Mg$ , так и для

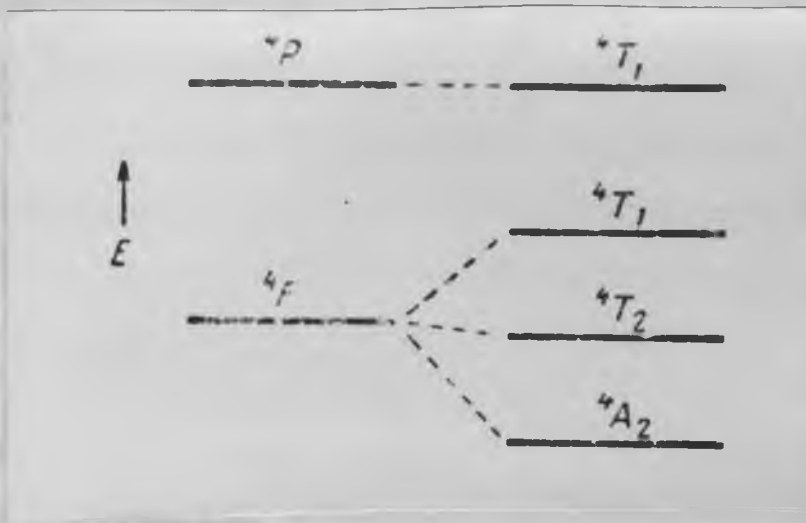


Рис. 3. Схема уровней для кватерных состояний тетраэдрических комплексов  $\text{Co}^{2+}$ .

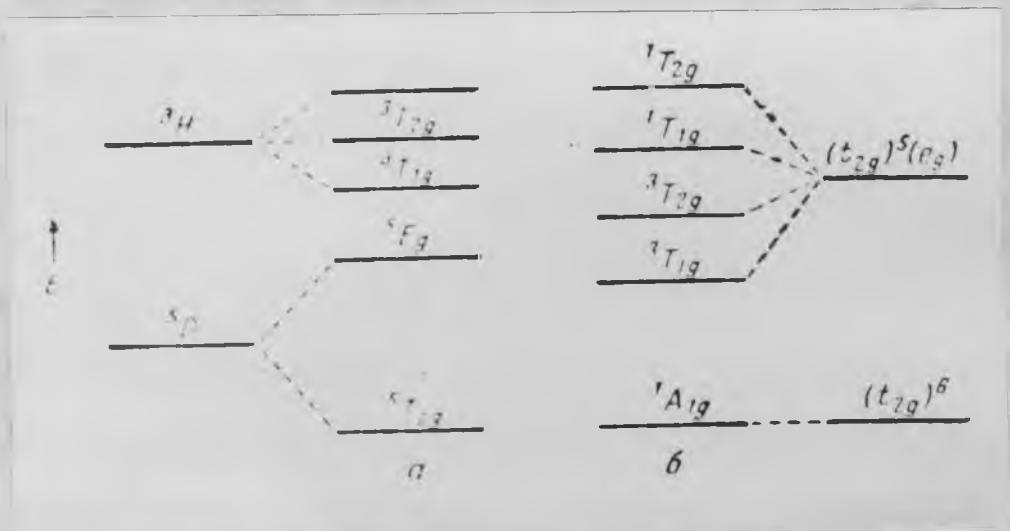


Рис. 4. Схема уровней для октаэдрических комплексов  $\text{Co}^{3+}$ .

Можно было предполагать, что значительная часть примеси кобальта находится в виде ионов  $Co^{3+}$ , изоморфно заместивших ионы  $Al^{3+}$ , т.е. в октаэдрических позициях/ схемы уровней приведены на рис. 4/. Поэтому наблюдаемые полосы поглощения и были идентифицированы как обязанные следующим переходам для иона  $Co^{3+}$  /координация 6/:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  /30300  $cm^{-1}$  /  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  /17540  $cm^{-1}$  /  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  /11100  $cm^{-1}$  /,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  /8000  $cm^{-1}$  /. Исходя из положений этих полос поглощения, были найдены параметры внутрикристаллического поля  $Dq$ ,  $F_2$  и  $F_4$  [ 1 ] по известной схеме расчета, а именно,  $\Delta E({}^1T_{1g} - {}^1A_{1g}) = -35 F_4 + 10 Dq$ ;  $\Delta E({}^1T_{2g} - {}^1A_{1g}) = 16 F_2 - 115 F_4 + 10 Dq$  для переходов синглет-синглет и  $\Delta E({}^3T_{1g} - {}^1A_{1g}) = -105 F_4 + 10 Dq$   $\Delta E({}^3T_{2g} - {}^1A_{1g}) = 8 F_2 - 245 F_4 + 10 Dq$  для синглет-триплет переходов. Были получены следующие значения параметров  $Dq = 2076 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_2 = 1257 \text{ см}^{-1}$  и  $F_4 = 92 \text{ см}^{-1}$ , которые близки к известным [ 1 ] случаям трехвалентного кобальта в октаэдрических позициях.

Сдвоенный пик в области 16025 и 16780  $cm^{-1}$ , несомненно, принадлежит переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  для ионов  $Co^{2+}$  в тетраэдрической позиции. Полагая, что полосы 6940 и 6620  $cm^{-1}$  обязаны переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ , а полоса 4660  $cm^{-1}$  переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(F)$ , получим значение  $Dq = 400 \text{ см}^{-1}$  при значении  $E({}^4P - {}^4F) = 11000 \text{ см}^{-1}$ . Параметры, характеризующие расщепление  ${}^4T_{1g}(P)$  и  ${}^4T_1(F)$  уровней, равны соответственно  $N = 730 \text{ см}^{-1}$  и  $Y = 320 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку имеется полоса средней интенсивности в области 18250  $cm^{-1}$  и полоса небольшой интенсивности в области 6100  $cm^{-1}$ , можно было предположить, что часть примеси кобальта находится в виде ионов  $Co^{2+}$  в

октаэдрических позициях. Тогда эти переходы могут быть идентифицированы как  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  и  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$  соответственно. Полагая  $E(4P-4F) = 11000 \text{ см}^{-1}$ , получим, что положение полос наилучшим образом описывается при значении  $Dq = 960 \text{ см}^{-1}$ , что достаточно хорошо связывает  $Dq$  для тетраэдрических и октаэдрических комплексов известным отношением:  $\frac{(Dq)_{\text{тетр.}}}{(Dq)_{\text{окт.}}} = -\frac{4}{9}$ . Полоса небольшой интенсивности перехода  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  должна при этих параметрах располагаться в области  $15800 \text{ см}^{-1}$  и вряд ли могла наблюдаться на фоне более интенсивных полос поглощения.

Спектр оптического поглощения зеленых кристаллов ганита с примесью  $Mn$  приведен на рис. 5. Как и следовало ожидать, наряду с полосой переноса в области  $\lambda < 2800 \text{ \AA}$  имеется ряд полос небольшой интенсивности обусловленных как ионами  $Mn^{2+}$  в тетраэдрических, так и ионами  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$  в октаэдрических позициях. Основным состоянием иона  $Mn^{2+}$  является  ${}^6S$  и других секстетных уровней нет. В рассматриваемом нами случае отнесение полос довольно затруднительно. Предположительно переходы и полосы имеют следующую идентификацию. В случае октаэдрического  $Mn^{2+}$ :  
 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g({}^4D)$   $-29940 \text{ см}^{-1}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$   $-27780 \text{ см}^{-1}$   
 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}({}^4G)$   $-26320 \text{ см}^{-1}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$   $-24510 \text{ см}^{-1}$   
 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$   $-21740 \text{ см}^{-1}$ . Ионам  $Mn^{2+}$  в тетраэдре и ионам  $Mn^{3+}$  в октаэдре можно, по-видимому, приписать следующие наблюдаемые полосы поглощения  $-18520 \text{ см}^{-1}$ ,

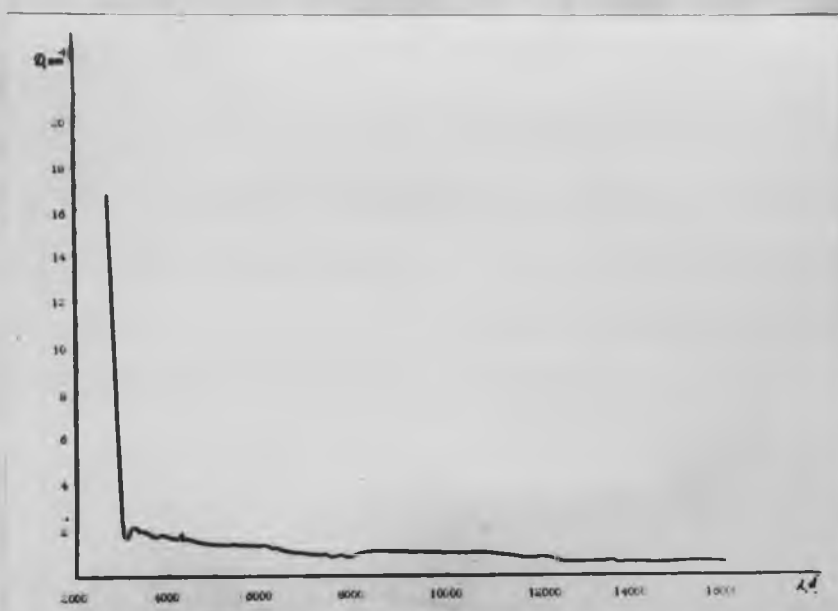


Рис. 5. Спектр оптического поглощения  $Zn$ -шпинели с приместью марганца.

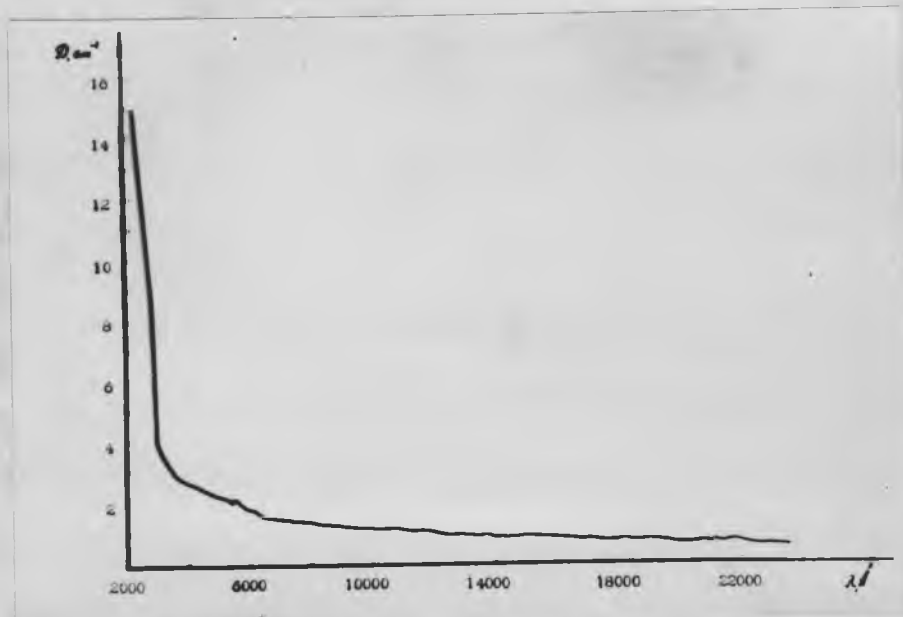


Рис. 6. Спектр оптического поглощения  $Zn$ -шпинели с приместью меди.

17610  $\text{см}^{-1}$ , 17360  $\text{см}^{-1}$ , 16380  $\text{см}^{-1}$ , 15720  $\text{см}^{-1}$ , 8100  $\text{см}^{-1}$ .  
 Отметим также наличие очень узкой полосы поглощения 23360  $\text{см}^{-1}$  с полушириной  $\ll 20 \text{ \AA}$ , по-видимому, обязанной переходу  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$  для  $\text{Mn}^{3+}$  с координационным числом шесть.

Так же, как и в случае  $\text{Mn}$ , затруднительна интерпретация спектра оптического поглощения /рис.6/ ганита с примесью  $\text{Cu}$  /бесцветные кристаллы/. Несомненно наличие полос переноса в области 17000  $\text{см}^{-1}$  и слабой полосы в области 6060  $\text{см}^{-1}$  /предположительно переход  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  для в тетраэдрической позиции, в этом случае  $Dq \approx 600 \text{ см}^{-1}$  /

Спектр оптического поглощения кристаллов ганита с примесью  $\text{Cr}$  приведен на рис.7. В зависимости от концентрации хрома кристаллы имели окраску от светло-розовой до темно-розовой. Как и следовало ожидать, спектр поглощения обусловлен ионами  $\text{Cr}^{3+}$  изоморфно заместившими ионы  $\text{Al}^{3+}$  /октаэдрическая позиция/. Основным электронным состоянием  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрическом поле является состояние  ${}^4A_{2g}$  /конфигурация  $(t_{2g})^3$  [1], другими состояниями этой конфигурации являются уровни  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$  /. Следующая конфигурация сильного поля, а именно  $(t_{2g})^2(e_g)$  дает квантетные уровни  ${}^4T_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}$ . Поскольку интенсивные полосы 25640  $\text{см}^{-1}$  и 18520  $\text{см}^{-1}$  несомненно относятся к переходам  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , находим [1]:

$$\Delta E ({}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}) = 10 Dq = 18520 \text{ см}^{-1}$$

$$\Delta E ({}^4T_{1g} - {}^4A_{2g}) = 10 Dq + 12 (F_2 - 5F_4) = 25640 \text{ см}^{-1}$$

откуда имеем для  $Dq = 1850 \text{ см}^{-1}$  и  $(F_2 - 5F_4) = 598 \text{ см}^{-1}$ .

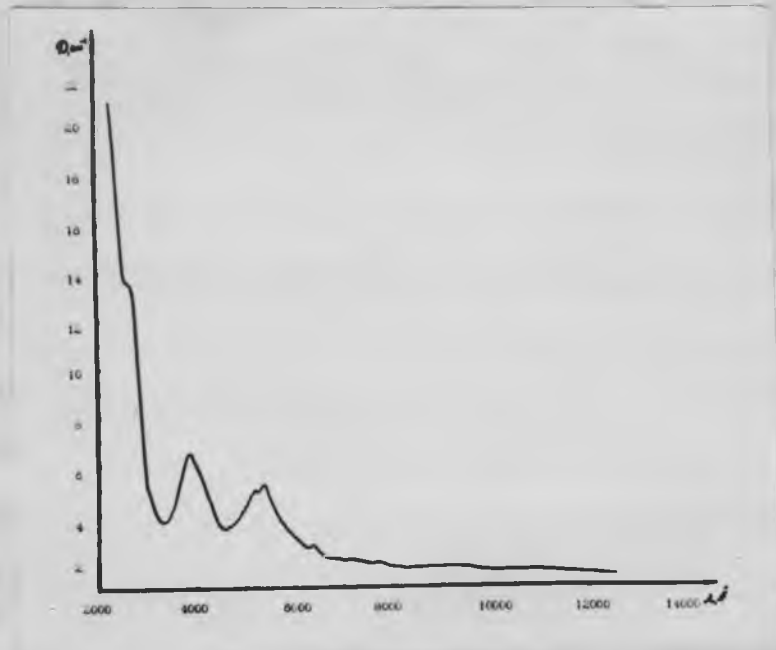


Рис. 7. Спектр оптического поглощения  $Zn$ -шпинели с примесью хрома.

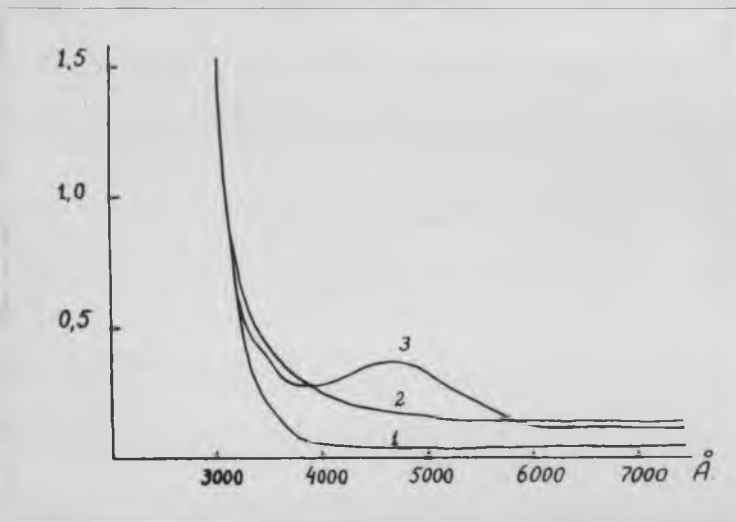


Рис. 8. Оптическое поглощение во фторфлогоните № 102  
1-исходный образец  
2 и 3-облученный  $\gamma$ -лучами образец в двух ориентациях.

Поскольку запрещенные по спину, переходы  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g, {}^2T_{1g}$  и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  также наблюдаются, то имеем [1]:

$$\Delta E({}^2E_g, {}^2T_{1g} - {}^4A_{2g}) = 3 F_2 + 20 F_4 = 15770 \text{ см}^{-1} \text{ и}$$

$$\Delta E({}^2T_{2g} - {}^4A_{2g}) = 5 F_2 + 20 F_4 = 23810 \text{ см}^{-1}$$

откуда  $(3 F_2 + 20 F_4) = 5257 \text{ см}^{-1}$  и  $(5 F_2 + 20 F_4) = 4862 \text{ см}^{-1}$

Взяв среднее значение  $(3 F_2 + 20 F_4) = 5009 \text{ см}^{-1}$ , находим  $F_2 = 1053 \text{ см}^{-1}$  и  $F_4 = 92 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие колебательной структуры и сдвоенность пика в области  $18520 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует как о расщеплении состояния  ${}^4T_{2g}$  на уровни  ${}^4E$  и  ${}^4A$  с расщеплением равным  $560 \text{ см}^{-1}$ , так и о наличии вырождения возбужденных состояний вследствие эффекта Яна-Таллера [1]. Об этом же свидетельствует наличие колебательной структуры у перехода  ${}^6A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  /полоса  $15770 \text{ см}^{-1}$  /.

Как известно [1], должен наблюдаться также разрешенный переход  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\rho)$ . На спектре поглощения имеется перегиб в области  $37000 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, обусловленный именно этим переходом.

Проведенное рассмотрение показывает, что в ряде случаев для ганитовой шпинели наблюдаются изоморфные замещения разнозарядными ионами /например  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  /. Можно предполагать, что зарядовая компенсация в этом случае осуществляется за счет присутствия некоторого количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях /т.е. вместо ионов  $\text{Zn}^{2+}$  /. Об этом свидетельствует наличие интенсивной полосы переноса в глубоком ультрафиолете во

всех кристаллах /рис. 1, 2, 5-7 /, также как и данные спектрального анализа /содержание железа колеблется от 0,00 п до 0,0 п вес % в разных кристаллах/.

В заключение отметим, что при введении в гранитовую шпинель одновременно нескольких примесей /например хром и никеля кобальта и никеля, марганца и хрома, и т.д./ в различных по концентрации соотношениях получаются самые различные окраски, так же как и оттенки вышеописанных окрасок.

## § 2. Особенности спектров ЭПР и оптического поглощения в титан содержащем фторфлогопите, выращенном в окислительной среде.<sup>х/</sup>

Изучались спектры ЭПР и оптическое поглощение во фторфлогопите, выращенном из расплава [ 4 ] с добавлением в шихту 2%  $TiO_2$ . Ранее исследованные титано-содержащие фторфлогопиты [ 5-6 ], выращенных в атмосфере водорода, имели обычно синюю или красную окраску, которая вызвана ионами  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$  соответственно, замещающими  $Mg^{2+}$  в октаэдрах. Изучались исходно бесцветные кристаллы фторфлогопита, выращенные в окислительных условиях /на воздухе/. Естественно было предположить, что примесный титан вошел в структуру этих кристаллов фторфлогопита в форме  $Ti^{4+}$ . С целью обнаружения возможного валентного перехода  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  образцы были подвергнуты  $\gamma$ -облучению и отжигу в атмосфере водорода. Отжиг проводился при температуре 600° С в пото-

---

<sup>х/</sup> Работа проведена совместно с И.Н.Аникиным и С.И. Матвеевым.

же водорода в течение нескольких суток,  $\gamma$ -облучение с дозой  $\sim 10^6$  рентг/см<sup>2</sup> на источнике  $\text{Co}^{60}$ .

### Эффект $\gamma$ -облучения

Облученные образцы фторфлогопита приобретали красную, бурю, плеохроичную окраску. Спектр оптического поглощения, снятый в поляризованном свете, показан на рис. 8. Отсутствие полос поглощения при 3000 и 4300 Å, характерных для  $\text{Ti}^{2+}$  и обуславливающих красную, бурю окраску фторфлогопита выращенного, в восстановительной атмосфере водорода [6], показывает, что в данном случае окраска не связана с  $\text{Ti}^{2+}$ .

В облученных образцах наблюдается спектр ЭПР  $\text{Ti}^{3+}$ , замещающего  $\text{Si}^{4+} - (\text{Ti}^{3+})^{\text{IV}}$ , представленный тремя линиями, описываемыми спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_z \beta H_z S_z + g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y \quad (1)$$

со следующими главными значениями  $g$ -тензора /T=295°K /:

$$g_x = 1,977 \pm 0,003; \quad g_x = 1,959 \pm 0,003; \quad g_y = 1,933 \pm 0,003.$$

Оси  $g_x$  для всех трех центров направлены приблизительно по кристаллографической оси [001], а оси  $g_x$  и  $g_z$  для разных центров образуют углы  $\sim 60^\circ$ . Оси  $g_x$  для трех центров  $[\text{Ti}^{3+}]^{\text{IV}}$  направлены не строго по оси [001] а, имеют отклонения от этого направления в пределах  $\sim 5^\circ$ , вследствие чего не наблюдается полного совпадения трех линий при  $\bar{A} \parallel 001$ . Это может быть объяснено небольшими наклонами /в указанных пределах/ плоскостей кремнекислородных тетраэдров к плоскости (001) в разные стороны. Такой разворот тетраэдров в структуре слюд возможен, как было установлено электронографическими исследованиями [4].

Кроме спектра ЭПР  $(Ti^{3+})^{IV}$  в облученном фторфлогопите появляется линия дырочного центра со следующими главными значениями  $g$ -тензора :

$$g_1 = 2,009 \pm 0,001; g_2 = 2,019 \pm 0,001; g_3 = 2,028 \pm 0,001.$$

Ось  $g_1$  направлена по кристаллографической оси  $b$ , а  $g_2$  и  $g_3$  образуют углы  $35^\circ$  и  $55^\circ$  с плоскостью (001). Такой парамагнитный центр наблюдался нами ранее в облученном фторфлогопите и был идентифицирован как дырка, локализованная на вакансии калия [8]. Как было установлено, с этим центром связана полоса оптического поглощения с максимумом  $4500 \text{ \AA} / 22000 \text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса с максимумом  $4500-4800 \text{ \AA}$  в исследуемом фторфлогопите представляет, видимо, результат наложения двух полос: вышеотмеченной с максимумом  $4500 \text{ \AA}$  и второй с максимумом в области  $4700-4800 \text{ \AA}$ . Полосы поглощения с максимумами  $4700 \text{ \AA}$  и  $3300 \text{ \AA}$  наблюдались нами в синих фторфлогопитях, в которых вместе с интенсивным спектром ЭПР октаэдрического  $Ti^{3+}$  наблюдался также слабый спектр тетраэдрического  $Ti^{3+}$  [6], но не были интерпретированы. На основании приведенных здесь данных можно утверждать, что максимумы поглощения  $3300$  и  $4700 \text{ \AA}$  обусловлены ионами  $Ti^{3+}$ , занимающими тетраэдры т.е.  $(Ti^{3+})^{IV}$ . Дырочный центр и связанный с ним максимум  $4500 \text{ \AA}$  в спектре поглощения исчезают после отжига кристаллов при  $300 \text{ C}$ , а образец обесцвечивается. Интенсивность спектра ЭПР титана тетраэдрического уменьшается при этом в два, три раза, но даже отжиг при  $400 \text{ C}$  не приводит к полному его исчезновению.

Эффект отжига в атмосфере водорода.

Образцы фторфлогопита, отожженные в атмосфере водорода при 600°С приобретали обычную для титановых слюд, выращенных в атмосфере водорода, синюю плеохроичную окраску. Наибольшую густоту окраски имели края пластинок, в то время как средняя их часть была ровно и слабо окрашена. Густоокрашенная кайма по краям пластинок глубиной 1-1,5 мм очевидно соответствует зоне наиболее интенсивной диффузии водорода по межпакетным слоям.

В отожженном фторфлогопите с синей окраской наблюдался спектр ЭПР  $Ti^{3+}$ , замещающего  $Mg^{2+} - (Ti^{3+})^{VI}$ . Спектр представлен двумя линиями ЭПР, связанными двум неэквивалентным центром  $(Ti^{3+})^{VI}$ , соответствующим двум типам  $Mg$ -октаэдров, построенным по типу цисс- и транс-комплексов

Б. Обе линии описываются спин-гамильтонином вида (1) со следующими главными значениями  $g$ -тензора /77 К / :

$$g_z = 1,988 \pm 0,001; g_x = 1,915 \pm 0,003; g_y = 1,874 \pm 0,001$$

/ 1 я линия /

$$g_z = 1,985 \pm 0,001; g_x = 1,903 \pm 0,003; g_y = 1,865 \pm 0,001$$

/ 2 я линия /

В спектре поглощения отожженного в водороде фторфлогопита /рис. 3 / появляется обычная для синих титановых фторфлогопитов широкая полоса поглощения с максимумом 7500 Å, обусловленная  $(Ti^{3+})^{VI}$ .

Обсуждение результатов.

Вышеизложенные экспериментальные данные показывают,

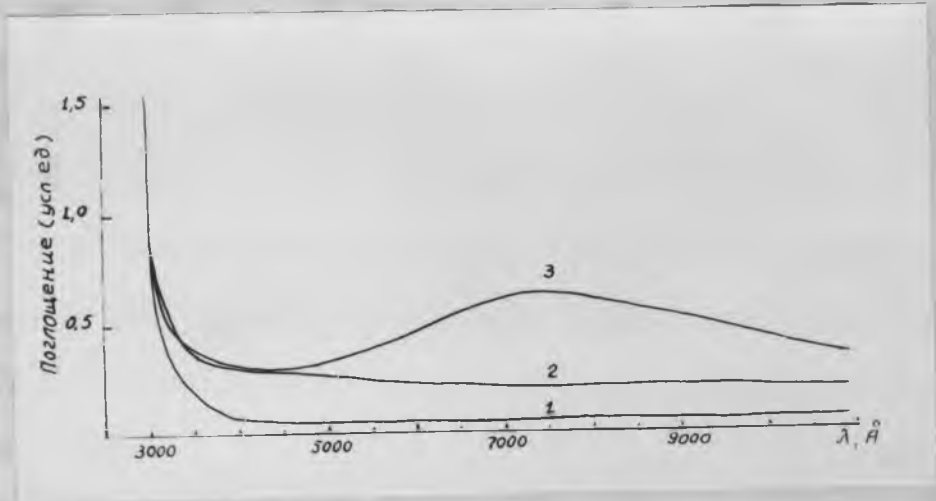


Рис. 9. Оптическое поглощение во фторфлогопите № 102.  
1-исходный образец  
2-отожженный в водороде образец в двух ориентациях.

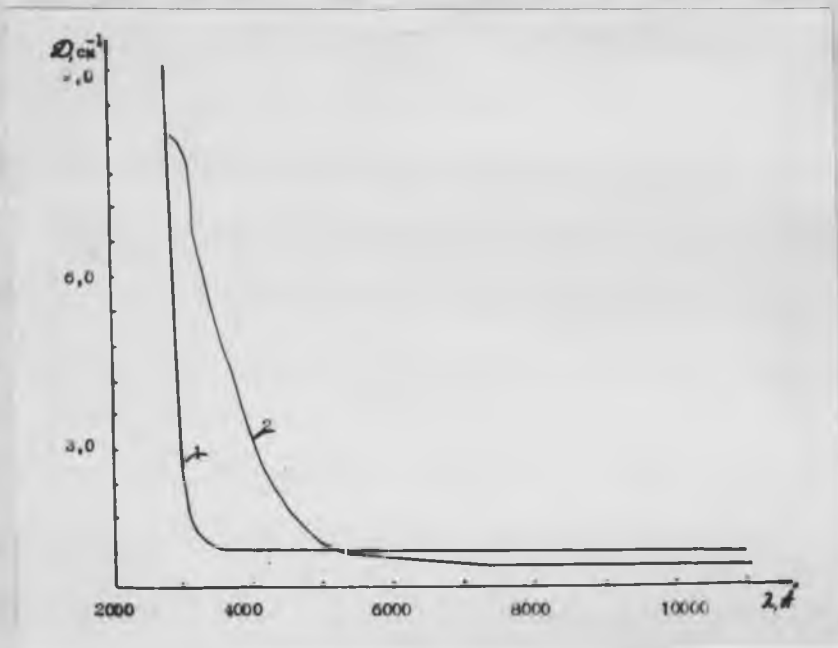
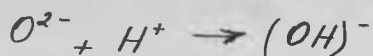


Рис. 10. Спектр оптического поглощения в кальците с примесью ванадия до /1/ и после /2/  $\gamma$ -облучения.

что примесный титан входит в структуру фторфлогопита, выраженного в окислительной среде, в форме  $Ti^{4+}$ , как в  $Al(Si)$  тетраэдры, так и в  $Mg$ -октаэдры. В последнем случае, замещение  $Mg^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ , видимо, сопровождается замещением в анионной части:  $2 F^- \rightarrow 2 O^{2-}$ , т.е. комплекс  $(MgO_4F_2)^{8-}$  замещается на  $(TiO_6)^{8-}$ . Компенсация избыточного положительного заряда при замещении  $Al^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  и  $Mg^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$  частично осуществляется в межпакетном слое в виде вакансий калия. При  $\gamma$ -облучении происходит перераспределение зарядов: образование дырок вблизи вакансий калия / удаление электронов из электронных оболочек окружающих вакансию ионов кислорода / и валентный переход  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  в тетраэдрах. В октаэдрах такой переход не наблюдается, что подтверждает предположение о локальной скомпенсированности избыточного положительного заряда ( $Ti^{4+} \rightarrow Mg^{2+}$ ) замещением  $2 F^- \rightarrow 2 O^{2-}$ .

Отжиг в атмосфере водорода приводит к валентному переходу  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  в октаэдрах, при этом ионы кислорода  $O^{2-}$ , замещающие  $F^-$ , превращаются в группы  $OH^-$ :



При этом образуются комплексы  $[TiO_4(OH)_2]^{7-}$  аналогичные комплексам  $[TiO_4F_2]^{7-}$  в обычном титановом фторфлогопите.

§ 3. Некоторые особенности спектра ЭПР и оптического поглощения в синтетическом кальците с примесью ванадия.<sup>x/</sup>

Кристаллы синтетического кальцита выращивались по стандартной гидротермальной методике, а примесь ванадия вводилась в шихту в виде окиси  $V_2O_3$ . Исходные кристаллы были прозрачные, но после  $\gamma$ -облучения /источник  $Co^{60}$ , доза  $10^7$  р./ окрашивались в желтый цвет. Спектр оптического поглощения исходного и облученного образцов приведен на рис. 10

/спектрофотометр СФ-4А/. В облученном образце методом ЭПР, наряду с ионами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , были обнаружены ионы  $V^{3+}$ , изоморфно заместившие ионы  $Ca^{2+}$  /повидимому, в исходном образце примесь ванадия находится в форме  $V^{2+}$ /. Наблюдаемый спектр ЭПР описывается спиновым гамильтонианом вида /для  $T=300^\circ K$ /:

$$\mathcal{H} = \beta \bar{H} \bar{g} \bar{S} + B_2^0 O_2^0 + \bar{J} \bar{A} \bar{S} \quad S = 1/2 \quad J = 7/2$$

со следующими константами:  $g_y = g_z = 1,81 \pm 0,001$

$g_{||} = g_z = 1,979$ ,  $B_2^0 = 4380 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , ось  $Z$  // оси  $c$  кристалла

$A_x = 91,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_y = 91,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_z = 90,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$

Наблюдаемая сверхтонкая структура из восьми линий типична для ванадия /изотоп  $V^{51}$ ,  $J = 7/2$ , содержание  $\approx 99,6\%$ , что и позволяет точно идентифицировать, наблюдаемый спектр ЭПР. Все измерения были проделаны в Каз.Гос.Университете в группе проф. Винокурова В.М. при различных температурах от комнатной /300 °К/ до жидкого гелия /4,2 К/. В связи с тем,

<sup>x/</sup>

Работа проведена совместно с В.Г.Лушниковым и В.М.Винокуровым /Каз.Гос.Университет/.

что были обнаружены значительные изменения, константы с понижением температуры, проводятся дополнительные измерения температурной зависимости расщепления уровней ионов ванадия ( $V^{3+}$ ) в кальците.

§ 4. Исследование ростовых дислокаций в кристаллах синтетического кальцита методом рентгеновской топографии  $x/$ .

Кристаллы синтетического кальцита, выращенные на ромбоэдрическую /по ромбоэдру спайности/ затравку, имеют плотность дислокаций менее  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , что позволяет производить рентгено-дифракционную съемку кальцита по методу Ланга. В работе исследовались кристаллические пластинки, выколотые по спайному ромбоэдру, содержащие кристалл-затравку и выросший слой. На рис. 11, 12, 13 представлены топограммы, полученные в отражении типа  $\{10\bar{1}\}$  от пластинок синтетического кальцита. Ростовые дислокации в кальците прямые, часто образуют  $\vee$ -образные пучки с углом раствора конуса  $10-15^\circ$ . Подобно природным и синтетическим кристаллам кварца, на оставшихся гранями ромбоэдров, и в кальците, выросшем на ромбоэдрической затравке, направление дислокационных линий в соответствующих пирамидах роста примерно перпендикулярно растущей грани ромбоэдра. Дислокация в кристалле должна стремиться к минимуму своей энергии, в

$x/$

Работа проведена совместно с Ю. В. Погодиными и В. В. Дроновым.



Рис. 11. Отражение  $\{10\bar{1}1\}$ .



Рис. 12. Отражение  $\{10\bar{1}1\}$ .

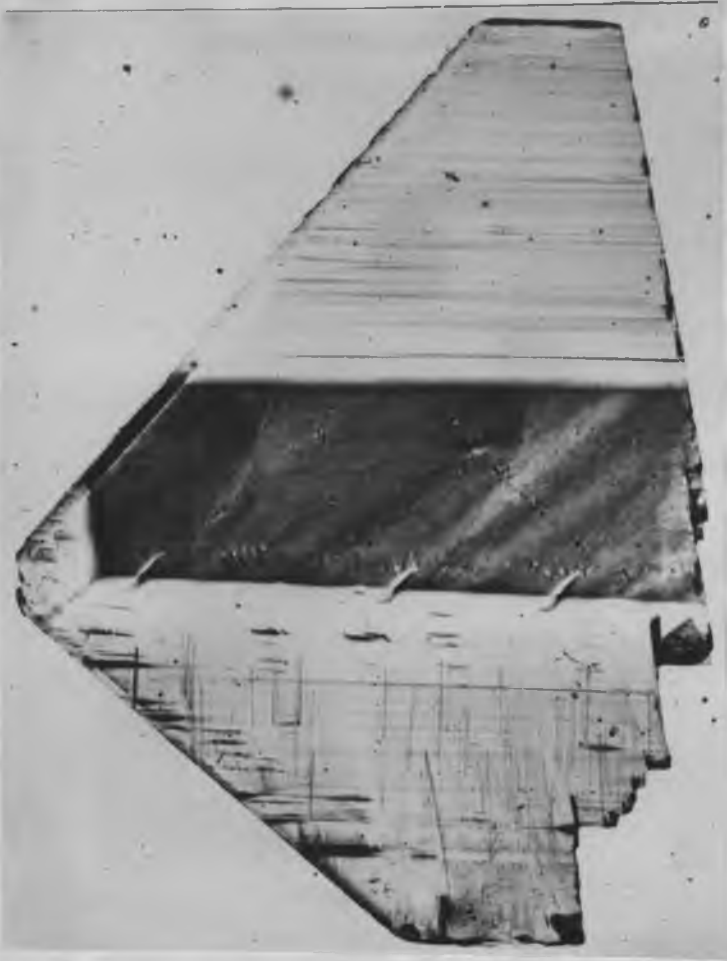


Рис. 13. Отражение  
 $\{10\bar{1}1\}$ .

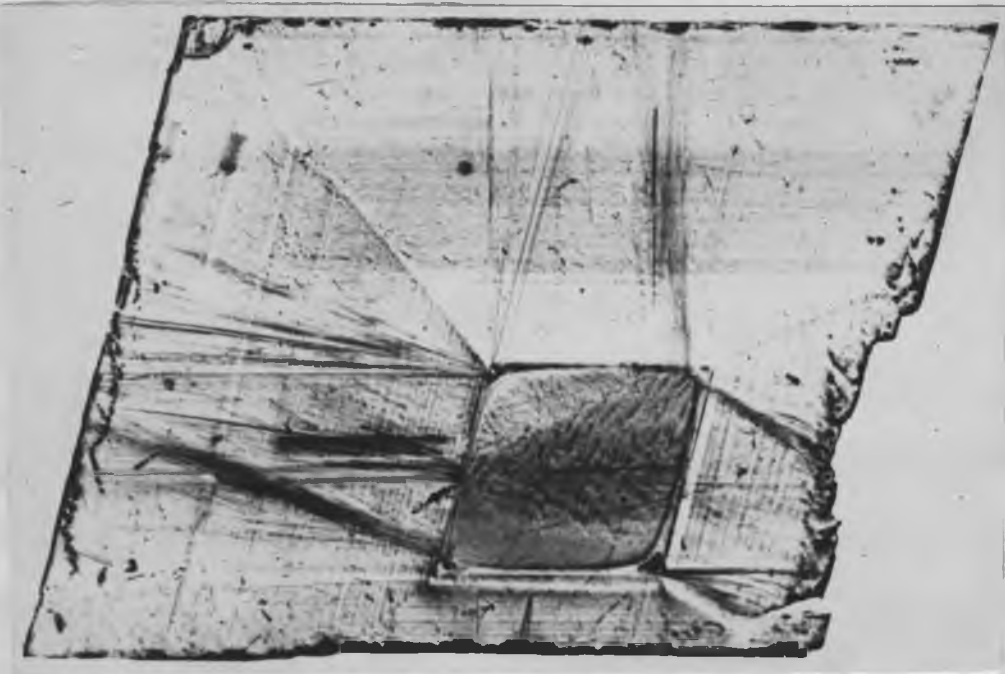


Рис. 14. Отражение  $\{10\bar{1}1\}$ .

результате она выбирает для себя выгодное кристаллографическое направление, наикратчайшим путем двигаясь почти нормально к растущей грани. В результате такого расположения дислокации, область, прилежащая к границе между пирамидами роста ромбоэдров, остается без-дислокационной. Из топограмм видно, что исследованные кристаллы кальцита имеют равную плотность дислокаций. Затравка на рис. 11 дислокационная, на рис. 12 — без дислокаций, а на рис. 13 — по видимому без дислокаций, но имеющая сильно напряженную решетку. Зоной основного зарождения дислокаций в данных кристаллах является граница затравка-кристалл и слоевые линии. Дислокации затравки или её напряженная решетка не оказывают существенного влияния на плотность дислокаций в растущем кристалле. Кристалл на рис. 13 рос со скоростями намного меньшими, чем предыдущие два кристалла. У него нет так называемой зоны регенерации, обычно окружающей затравку, и проявляющейся на топограммах в виде полосы повышенной интенсивности. Дислокации в нем возникают исключительно на слоевых линиях, являющихся местом концентрации примесей. На рис. 14 представлена топограмма пластинки кальцита, выращенного на затравку, содержащую полосу скольжения, образовавшуюся при механическом двойниковании кальцита. Видно, что в месте выхода этой полосы, поверхность затравки в процессе нарастания нового слоя возник пучок дислокаций, т. е., в данном случае, полоса скольжения явилась локальным центром зарождения ростовых дислокаций. Чтобы проверить, как изменится плотность дислокаций при изменении кристаллографической ориентации затравки, был вы-

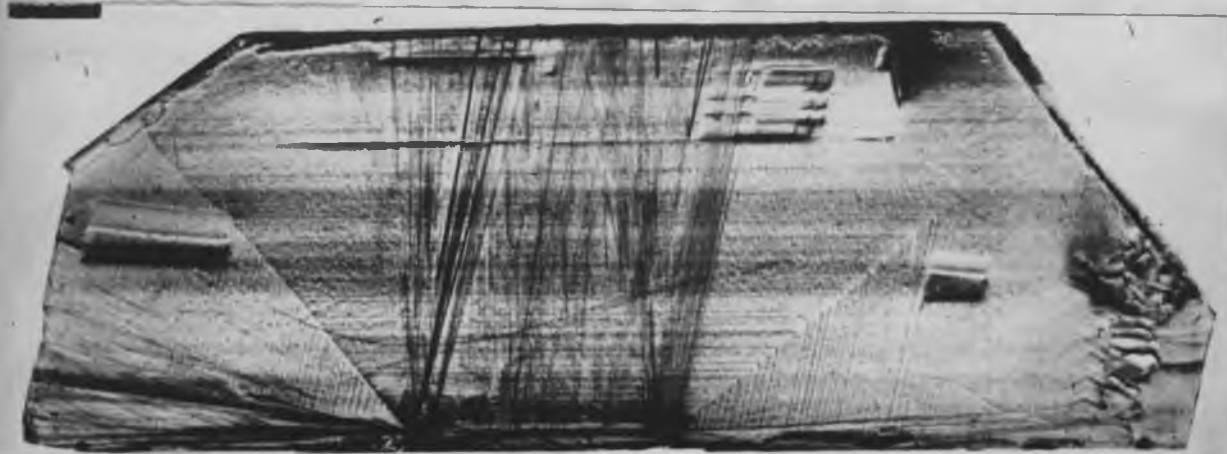


Рис. 15. Отражение  $\{10\bar{1}1\}$ .



Рис. 16. Отражение  $\{10\bar{1}1\}$  .

ращен кристалл кальцита на затравку, вырезанную параллельно грани тригональной призмы. На рис.15 представлена топограмма пластин и такого кристалла. Уменьшение плотности дислокаций в этом случае не наблюдается. Попрежнему основная масса дислокаций возникает в зоне регенерации. Аналогичный результат был получен и при использовании в качестве затравки пластинки отожженного кальцита, заколотой по ромбоэдру спайности (рис.16).

В результате проведенных опытов можно сказать, что такие факторы, как наличие небольшого количества дислокаций в затравке, ее ориентация и предварительный отжиг, не играют определяющей роли в процессе зарождения ростовых дислокаций, появляющихся главным образом в зоне регенерации. Значительное уменьшение плотности дислокаций наблюдается в кристалле, нараставшем при более низких пересыщениях.

#### § 5. Рентгенографическое исследование некоторых синтетических кристаллов<sup>х/</sup>.

##### 1. (Al, Cr) NbO<sub>4</sub>

Зеленые кристаллы (Al, Cr) NbO<sub>4</sub> были получены из раствора в расплаве с применением в качестве плавня-минерализатора молибденового ангидрида<sup>х/</sup>. Кристалл морфологически оформлен комбинацией двух ромбических призм и пинакоида. Проекция кристалла по данным оптической гониометрии приведена на рис. 17. Порошкограмма не идентифицирована ввиду отсутствия эта-

х/

Работа проведена совместно с Дуниным-Барковским Р.Л., Шапошниковым А.А. Лисицаной Е.Е.

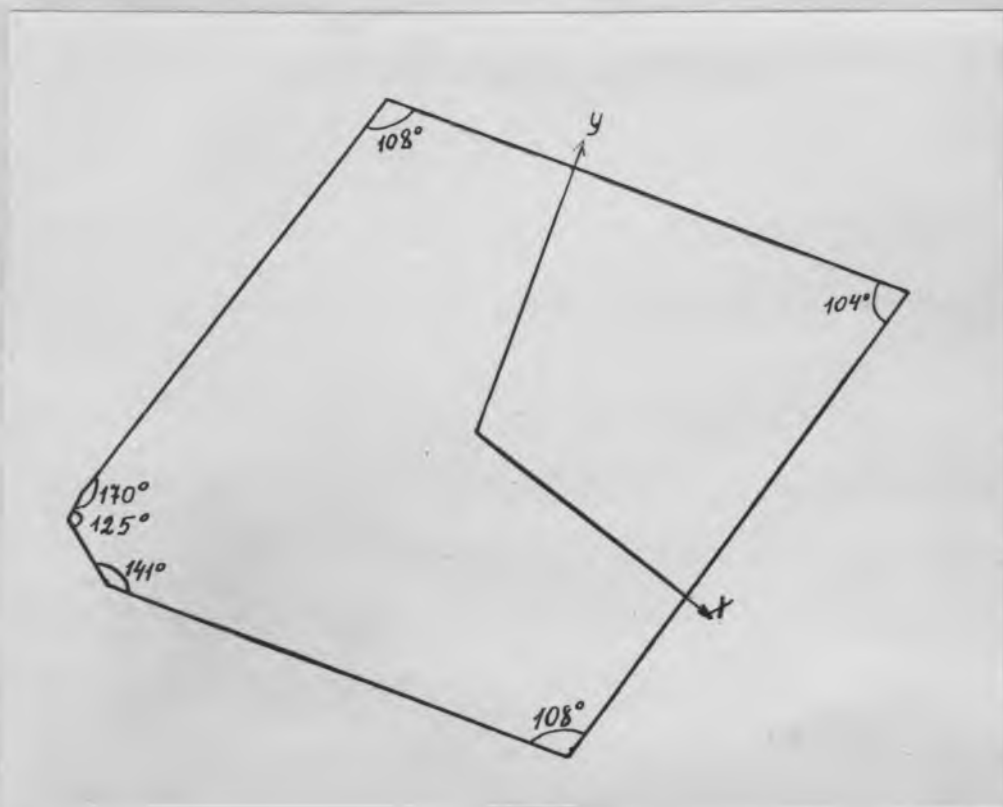


Рис. 17. Проекция кристалла  $/\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MgO}$  на плоскость  $xy$  по данным оптической гониометрии.

лона /таблица 1 /.

Методом Лауэ выявлены элементы симметрии в структуре кристалла - ось  $Z_2$  по удлинению и перпендикулярная ей ось симметрии /Лауэвский класс  $2/m$  / и подтверждена моноклиная сингония. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рентгенограммам качания /на камере РКОП, излучение  $Mo/\lambda$  в сравнении с данными [9] для  $Mn, NbO_4$  /вторая строка/ следующие:

Таблица I.

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$
12,18	3,76	6,49	$108^\circ$
12,13	3,72	6,46	$107,2^\circ$

Рентгенограмма  $h0l$ , которая представляет снимок обратной решетки /сечение по координатной плоскости  $x^*z^*$  подтверждает моноклиную сингонию решетки  $\beta^* = 72^\circ$

## 2. $ZnHPO_4$

Исследован кристалл фосфата цинка-бесцветный; прозрачный, гексагонального габитуса. Кристалл получен в гидротермальных условиях<sup>x/</sup>. По дебаеграмме не идентифицирован.

$ZnHPO_4$  - формула, полученная в результате пересчета хи-

x/

Работа проведена совместно с Ковалевским А.Н.

мического анализа ;  $\rho = 2,73-2,74$  - плотность, измеренная пикнометрическим методом. Методом Лауэ были определены элементы симметрии - ось шестого порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии / Лауэвский класс  $6/m$  / /рис. 4/. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рентгенограммам качания /  $M\alpha$  -излучения, камера РКП/:  $a = 10,52 \text{ \AA}$   $c = 6,49 \text{ \AA}$  /  $\Delta a, b = 0,01 \text{ \AA}$ /. При выбранной системе координат, объем элементарной ячейке  $V = c \cdot 3a \frac{a\sqrt{3}}{2} = 1866 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  и число формульных единиц на ячейку  $Z = \frac{P \cdot V}{M \cdot m} = 1,9 [10]$ , где  $M$  -молекулярный вес,  $m$  -масса атома водорода /  $m = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$ /. На гониометре Вайсенберга была снята развертка  $h k 0$ . Рентгенограмма была проиндцирована в ортогексагональных и в гексагональных осях. В гексагональных осях выявлено условие существования отражений для рефлексов:

$$h 0 l - h = 3n$$

$$0 k l - k = 3n$$

для рефлексов  $h k 0$   $h - k = 3n$

$$- h + k = 3n$$

В ортогексагональных осях: для  $h 0 0$  ;  $h = 2n$

$0 k 0$   $k = 2n$

для  $h k 0$   $h + k = 2n$

Эти условия существования отражений характерны для ромбоэдрической решетки при  $H$  -установке гексагональных осей [10] .

Пересчет на обычную (P) гексагональную установку осей дает параметр  $a_z = \frac{a_{11}}{\sqrt{3}} = \frac{10,52 \text{ \AA}}{1,732} = 6,07 \text{ \AA}$  Это же

значение параметра можно получить при пересчете измерений на вайсенбергограмме.

Следовательно, пространственная группа исследуемого кристалла не имеет центра инверсии и является одними из следующих:  $P6_2 = P6_4$ ;  $P6_1 = P6_5$ , а наиболее рациональной, вероятно, является ромбоэдрическая система.

### 3. Ва $[Al_2 Si_2 O_8]$

Кристаллы были получены при синтезе бариевых слюд /методом раствора из расплава/ и не идентифицированы ни оптически, ни методом Дебая<sup>х/</sup>, по формуле они аналогичны цельзиану и парацельзиану, также как и по оптическим и рентгенографическим характеристикам. Минералы отличаются друг от друга только элементарными ячейками — их сингонией и параметрами.

Методом Лауэ было установлено, что кристалл имеет моноклинную сингонию, ось "в" перпендикулярна плоскости спайности, в которой расположены оси "а" "с". По лауэграмме, снятой вдоль оси "в", ясно видна ось второго порядка и легко определяется угол между осями "а" и "с" /  $\beta = 113^\circ$  /. Лауэграмма, снятая в направлении, перпендикулярном к оси "в", показывает наличие плоскости симметрии / Лауэвский класс  $\frac{2}{m}$  /. Параметры, рассчитанные по рентгенограммам качания /на  $Mo$ -излучении в камере РКОП /, в сравнении с данными Штрунца [11], приведены <sup>ниже</sup>

Работа проведена совместно с Р.Т.Ишбулатовым, И.Ч.Аникиным, Н.П.Поповой.

в таблице II

Таблица II

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$	СИНГОНИЯ
исследуемый кристалл	8,90	15,3	7,06	$113^{\circ}$	МОНОКЛ.
Цельзиан	8,65	13,13	7,30	$115^{\circ}02'$	МОНОКЛ.
парацельзиан $\beta$	8,58	9,58	9,08	$90^{\circ}$	МОНОКЛ. /псевдоромбич./

Исследуемый образец близок к цельзиану.

#### 4. Германаты.

Исследовано несколько монокристаллов синтетических германатов - методом Лауэ и качания /кристаллы получены в гидротермальных условиях из растворов с содержанием  $Na, K, F, Nd, Ce, Pr$  /

Съемка производилась на камерах РКВ, РКСО, РКОП на  $Mo$ -излучении. Результаты расчета приведены в таблице II

Таблица III

Описание образцов	Сингония	Параметры			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$
1	2	3	4	5	6
1. Сириеневые призматич. кристаллы. Среда $K, F, Nd, Ce$ .	гексагон.	3,04	-	7,06	-

X/

Работа проведена совместно с сотрудниками ИКЛАН В.В.Илюхиным, Б.Максимовым.

	1	2	3	4	5	6
2. Бледно-сиреневые призматические кристаллы. Среда <i>Na, Nd, Ce.</i>	ромбич.	6,44	3,79	4,95	-	
3. Прозрачные призматические кристаллы. Среда <i>Na, Nd, Ce.</i>	монокл.	11,4	5,60	9,60	97°	
4. Прозрачные изометрич. кристаллы. Среда <i>Na, Nd, Ce.</i>	монокл.	10,0	5,60	4,95	99°	
5. Сиреневые кристаллы, изометрические. Среда <i>Na, Fe, Ce.</i>	ромбич.	6,9	7,35	9,4	-	
5. <i>HgS</i>						

Кристаллы киновари были получены из растворов различной кислотности-щелочности при различных термобарических параметрах. Кристаллы получились морфологически различными /см. табл. 4/. Кристаллы были исследованы прецизионным методом асимметричной съемки порошкового образца диаметром 0,3 мм. в камере РКД диаметром 57,3 мм. на установке УРС-70 с железным излучением.

При расчете параметров использовались расчетные формулы для гексагональной сингонии [12].

$$a^2 = \frac{4}{3} = \frac{A_1 B_1 - A B_1}{\frac{B}{d^2} - \frac{B_1}{d^2}} \quad c^2 = \frac{A_1 B_1 - A B_1}{\frac{A_1}{d^2} - \frac{A}{d^2}}$$

где  $A = h^2 + k^2 + l^2$        $B = \rho^2$

и учитывалась ошибка на поглощение  $\Delta \theta = -0,15 \cos^2 \theta$

Расчет производился по рефлексам 305 и 208 /область углов

---

Работа проведена совместно с Б.С. Балицким, В.В. Комовой.

$\theta$  для  $Fe$  -излучения  $73-78^\circ$ . Расчитанные значения параметров в сравнении с литературными данными приведены в таблице IV.

6.  $\beta$  -кварц.

Кристаллы кварца, хорошо ограненные, прозрачные, гексагонального габитуса, при рентгенографическом исследовании оказались  $\beta$  кварцем<sup>x/</sup>. Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов по порошкограмме, полученной на железном излучении в камере РКД. близки к таковым для эталонной рентгенограммы  $\beta$ -кварца № 7-346 из картотеки ASTM [13] .

$\beta$ -кварц, высокотемпературная модификация кварца, обычно<sup>не</sup> существует при комнатной температуре. Устойчивость исследованного кристалла связана, вероятно, с наличием в минерале примесей, захваченных при кристаллизации.

x/

Работа проведена совместно с Р.Л. Дунином-Барковским.

Таблица IV

№ обр.:	$(d/n)_d$ 805:	$(d/n)_d$ 208:	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Описание образца
1	1,01246	0,99110	4,142	9,513	Изометричные кристаллы искусственной киновари.
2	1,013305	0,99070	4,147	9,502	Столбчатые кристаллы искусственной киновари
3	1,01248	0,99104	4,145	9,511	Изометричные кристаллы искусственной киновари
4.	1,01330	0,99010	4,151	9,490	Табличатые кристаллы искусственной киновари
5	1,01008	0,9881	4,138	9,480	Природная киноварь из Хайдаркана
13			4,149	9,495	Синтетическая киноварь./Карточка № 60256/
14			4,160	9,540	Природная киноварь, из Альмадена
15			4,148	9,492	Природная киноварь, из Никитовки. Кристаллы темнокрасного цвета.

Точность в определении параметра

$$\Delta a = \pm 0,001$$

$$\Delta c = \pm 0,002$$

Таблица У

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов по порошкограммам, полученным на Fe-излучении, в камере РКД /Д = 57,5 мм /, с образцов диаметром 0,5 мм.

$(Al, Cr)NbO_4$			$ZnHPO_4$			$(Al, Cr)NbO_4$			$ZnHPO_4$			
№	γ	d/n	γ	d/n	№	γ	d/n	γ	d/n	№	γ	d/n
1	1	6,6	2	7,0	38	5	1,48	1	1,590			
2	5	6,0	6	6,4	39	5	1,47	1	1,580			
3	4	5,0	6	6,2	40	5	1,46	2	1,572			
4	1	4,1	5	5,6	41	6	1,42	6	1,540			
5	2	3,3	4	5,0	42	5	1,40	3	1,517			
6	4	2,7	4	4,75	43	5	1,38	6	1,490			
7	8	2,6	4	4,65	44	1	1,37	1	1,471			
8	4	2,4	4	4,45	45	1	1,35	6	1,448			
9	10	2,0	4	4,35	46	1	1,32	8	1,436			
10	6	1,6	1	4,20	47	3	1,28	1	1,398			
11	4	1,8	6	4,10	48	2	1,25	2	1,387			
12	7	1,67	3	3,60	49	4	1,23	4	1,340			
13	5	1,2	3	3,51	50	6	1,20	4	1,333			
14	6	1,44	3	3,25	51	3	1,18	3	1,318			
15	2	1,3	10	3,18	52	3	1,15	1	1,277			
16	2	1,2	1	3,1	53	5	1,14	6	1,270			
17	4	1,27	3	2,9	54	3	1,135	2	1,264			
18	4	1,23	1	2,77	55	6	1,118	2	1,241			
19	2	1,15	6	2,75	56	1	1,083	4	1,235			
20	6	1,05	1	2,70	57	4	1,077	5	1,196			
21	7	1,01	10	2,66	58	4	1,056	3	1,168			
22	2	1,3	4	2,55	59	4	1,041	1	1,152			
23	1	1,3	2	2,51	60	4	1,035	3	1,142			
24	2	1,8	8	2,45	61	3	1,02	2	1,126			
25	3	1,86	3	2,26	62	3	1,02	2	1,116			
26	3	1,82	8	2,22	63	3	1,0	3	1,072			
27	4	1,77	1	2,16	64	1	1,081	1	1,081			
28	6	1,73	2	2,11	65	1	1,071	1	1,071			
29	2	1,9	2	2,06	66	1	1,066	1	1,066			
30	1	1,88	7	1,91	67	2	1,05	2	1,05			
31	2	1,86	2	1,885	68	5	1,0	5	1,0			
32	6	1,8	3	1,800	69	2	1,038	2	1,038			
33	10	1,57	1	1,76	70	4	1,029	4	1,029			
34	4	1,54	1	1,74	71	4	1,011	4	1,011			
35	1	1,52	5	1,705	72	2	1,008	2	1,008			
36	2	1,51	4	1,650	73	6	1,006	6	1,006			
37	1	1,50	7	1,620	74	2	1,001	2	1,001			

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, Изд-во "Мир", М., 1964.
2. T. Sakurai, M. Tshigame, H. Arashi, J. Chem. Phys., 50, 3241, 1969.
3. L. C. W. Baker, V. E. Simmons, J. Amer. Chem. Soc., YI, 4744, 1959.
4. И. Н. Аникин, Изв. АН СССР, сер. неорг. мат.
5. М. М. Зарипов, А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, А. А. Сергеев-Бобр, В. Г. Степанов, Геохимия, 3, 376, 1967
6. Отчет лаборатории структурных исследований за 1969 г.
- 7.
8. А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, И. Н. Аникин, ЭПР во фтор-флогопите, связанный вакансиями калия, Неорг. матер. ( в печати ).
9. Acta Chem. Scand., 16, 321-30, 1962.
10. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Рентгеноструктурный анализ, изд-во Московского Университета, 1964.
11. Х. Штрунц, Минералогические таблицы, Гостеолтехиздат, 1962.
12. В. А. Франк-Каменецкий, В. В. Кондратьева, И. Е. Каменцев, Руководство для лабораторных занятий по рентгеновскому исследованию минералов, Ленинградский Университет, 1959.
13. Рентгенометрическая картотека Американского общества сопротивления материалов ( A S T M ), 1964.

14. Дж. Дэна, Э.С. Дэна, Фрондел, Система минералогии, 1951.
15. В.И. Мухомов, Рентгенометрический определитель минералов, Гостеолтехиздат, 1957.

22.

## ГЛАВА УТ. ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В МИНЕРАЛАХ МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРО- СКОПИИ.

Настоящая глава посвящена изучению центров окраски в следующих минералах: лазурит, берилл, циркон, бразилионит и кальцит. Рассматриваемые парамагнитные центры по своей природе относятся к радиационным. Как всегда, ЭПР и оптическая спектроскопия позволяют расшифровать природу центров окраски и, тем самым, получить дополнительную информацию о геохимических особенностях роста минералов в природе. В первом параграфе рассмотрены некоторые особенности образования центров окраски в кристаллах-диэлектриках, к которым относятся все рассматриваемые минералы. Непосредственно параграфы данной главы написаны Самойловичем М.И. /§1,5/ Самойловичем М.И. и Новожиловым А.И. /§2,3,4 /.

### § 1. О некоторых особенностях образования центров окраски в кристаллах-диэлектриках.

Формирование центров окраски в кристаллическом веществе при радиационном воздействии является сложным процессом, причем его характеристики существенно различны в зависимости от того, имеет ли место образование центров окраски локализованных на или вблизи примесей и или электронно-дырочных

центров тепловой природы, представляющие собой электроны и дырки, захваченные дефектами типа вакансий и междуузельных ионов основного вещества. Природа возникающих уровней захвата в последнем случае довольно очевидна, однако в случае центров окраски примесной природы это не столь ясно. Действительно, в ряде случаев, мы сталкиваемся с явлением образования электронно-дырочных центров при изовалентных замещениях примесями ионов основного вещества или при более сложных формах изоморфизма, когда, казалось-бы, имеет место локальная зарядовая скомпенсированность.

Следует отметить, что процессы рассеивания и захвата носителей заряда на заряженных и нейтральных примесях хорошо изучены для полупроводников и металлов [1-2]. Многие предложенные для такого рода кристаллов механизмы могут быть использованы при рассмотрении вопросов образования центров в кристаллах диэлектриках.

Конфигурация избыточных электронов около рассеивающего центра должна быть такова, чтобы имело место равновесие /зарядовое/ с остальным веществом. Полный экранирующий заряд /т.е. величина избыточного заряда локализованного около примеси/ должен быть равен заряду, который он экранирует, так чтобы на больших расстояниях от примеси не было ни отталкивания ни притяжения.

Образование уровней вблизи примеси связано с эффектами поляризации электронно-дырочной пары, локализованной вблизи центра. Поэтому образование локальных уровней возможно не только для заряженных примесей, но и для нейтральных, ес-

ли амплитуды рассеивания электронов и дырок на примесях различны. Это может быть, например, случай когда эффективные массы электронов и дырок не равны между собой.

В борновском приближении, т.е. когда кинетическая энергия носителей заряда больше потенциальной энергии в поле рассеивающего центра экранированный кулоновский потенциал берется в форме  $V(r) = \frac{1}{2} \exp(-r/R)$  где  $R$  - радиус экранирования [3]. Учет диэлектрических свойств среды проводится введением статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Заметим, что в том случае, когда ширина запрещенной зоны велика, так что радиус примесного состояния оказывается сравним с межатомным расстоянием, то описания потенциала примеси с помощью диэлектрической проницаемости невозможно [5]. Это случай так называемых глубоких уровней /т.е. случай когда расстояние до валентной и запрещенной зон примерно одинаково/, который подробно рассмотрен в работе Л.В.Келдыша [5]. Им было показано, что электрические уровни для такого центра определяются квантовыми числами  $n, j$  и могут быть записаны /случай кулоновского потенциала  $-V(r) = \frac{\alpha e^2}{r}$ ! в следующем виде:

$$\epsilon_{nr} = \frac{\Delta}{\sqrt{1+d^2(n+j)^2}}, \quad \text{где } d = \frac{\alpha e^2}{\hbar^2 S}, \quad j^2 = (j + \frac{1}{2})^2 - d^2$$

X/

Случай ионизированной примеси был рассмотрен Блэттом [4] который показал, что в борновском приближении полное поперечное сечение рассеивания будет  $A = \frac{\pi \alpha^2 e^4}{2\kappa^2 \epsilon^2} \left\{ \ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right\}$  где  $b = \frac{32\pi^2 m^* R^2 \epsilon}{\hbar^2}$ , здесь  $\alpha$  - заряд примеси центра,  $m^*$  - эффективная масса носителя,  $\epsilon$  - диэлектрическая константа,  $\kappa$  - волновой вектор электрона.

$j$  - полный момент,  $n=0,1$  ; константа  $S = \frac{\rho}{\sqrt{3m_0}}$   
 где  $\rho$  и  $m_0$  импульс и масса электрона, а эффективная масса определяется соотношением  $m = \frac{\Delta}{S^2} = m_0 \frac{3m_0 \Delta}{\rho^2}$  /  $\Delta$  - как обычно ширина запрещенной зоны/.

Для полупроводников подробно рассмотрены вопросы зависимости радиуса экранирования от плотности состояний на поверхности Ферми [6]. Эта зависимость имеет следующий вид [7]:  $\frac{1}{R^2} = 4\pi e^2 N(\epsilon_F)$ , где  $N(\epsilon_F)$  плотность состояний на поверхности Ферми -  $N(\epsilon_F) = n^3 \frac{m^*}{\hbar^2} \left( \frac{1}{3\pi^2 n} \right)^{2/3}$  где  $n$  - число свободных носителей. Для ионизированных примесей  $\frac{1}{R^2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon \kappa T} n \left( 2 - \frac{n}{N_D} \right)$ , где  $N_D$  - концентрация ионизированных доноров. В случае, когда примесь заряжена также как и ионы основного вещества, то рассеивание на такой примеси может происходить из-за различия величин атомных потенциалов. Если  $\mathcal{F}_1$  и  $\mathcal{F}_2$  - амплитуды рассеивания электронов и дырок соответственно, то как было показано Котаевым и Русиновым [8] фазы рассеивания электронов  $\delta_1$  и дырок  $\delta_2$  равны  $\text{tg } \delta_1 = \frac{\mathcal{F}_1}{1+d}$ ,  $\text{tg } \delta_2 = \frac{\mathcal{F}_2}{1+d}$  где  $d = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}$   $m_1, m_2$  - массы электрона и дырки. Тогда энергию возбуждения можно записать [8]:  $\epsilon_0 = \Delta \sqrt{1-d^2} \cos(\delta_1 - \delta_2)$ . Для заряженной примеси, а как это видно из предыдущей формулы, независимо от её знака всегда создается локальный уровень в запрещенной зоне.

Проведенное рассмотрение показывает следующее. Все структурные примеси образуют локальные уровни, расположенные в запрещенной зоне и на которых может происходить зах-

ват электронов или дырок.

В случае, радиационного воздействия обычно образуются стационарные дырки и подвижные, т.е. их эффективные массы существенно различны. Эффекты поляризации будут приводить к возникновению локальных уровней в запрещенной зоне и для нейтральных примесей. Положение уровней будет определяться как эффективным зарядом примеси, так и шириной запрещенной зоны, а также характеристиками носителя заряда. Образование центра окраски будет зависеть от относительных величин сечений захвата носителя заряда на данном уровне и рассеивания на рассматриваемой примеси. Это без учета процессов рекомбинации и перезахвата, которые также имеют место в кристаллах при радиационном воздействии. Учет последних позволяет, в большинстве случаев объяснить зависимость некоторых физических характеристик кристаллов, определяемых числом центров окраски, от интегральной дозы радиационного воздействия, также как и процессы радиационного отжига и обесцвечивания, которые в значительной мере обусловлены процессами перезахвата электронов и дырок ловушками разной глубины. Число уровней захвата электронов и дырок будет зависеть не только от физических характеристик центров, но и от структурных особенностей кристаллов.

Ниже мы рассмотрим довольно распространенный случай для центров окраски, когда нескомпенсированный спин локализуется на каком-либо анионе причем имеется несколько таких возможных анионов в данном полиэдре при небольших структурных различиях между ними /например расстояния до катионов/.

При этом, обычно образуется система уровней / для простоты мы рассмотрим случай двух уровней /, расположенных довольно близко / это могут быть десятки или сотни  $\text{см}^{-1}$  /. Возникает возможность релаксационных переходов между этими близлежащими уровнями без изменения направления спина. Данный случай аналогичен ранее рассматривавшемуся случаю спин-решеточной релаксации для  $\text{Si}^{2+}$  в растворах, когда "чистая" температурная зависимость ширины линии  $(\Delta\nu)$  будет выражаться формулой [9] :  $\Delta\nu = \sqrt{T} \exp - \Delta/2kT$  (1) где  $\Delta$  - расстояния между близко расположенными уровнями. Очевидно, сильное уширение линий начнется при  $T \sim \frac{\Delta}{2k}$ .

Поэтому, например, в случае А1-центров в кварце величина должна составлять при такой оценке  $\approx 0,01$  э.в., так что при  $T \gg 170^\circ\text{К}$  спектр ЭПР из-за уширения линий ненаблюдаем. Заметное уширение начинается с  $T \gg 120^\circ\text{К}$ . Заметим, что для рассматриваемого случая связь времени спин-решеточной релаксации с полушириной выглядит следующим образом

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\Delta\nu}{2} \frac{\exp \Delta/kT}{1 - \exp - \Delta/kT} \quad (2)$$

Здесь с ростом  $T$  /т.е. с увеличением  $\Delta\nu$  /,  $T_1$  - также растет /т.е.  $\frac{1}{T_1}$  - убывает/. Это обусловлено особенностями рассматриваемой спин-системы, когда для её характеристики необходимо, фактически вводить другое время  $T_1'$ , характеризующее переходы внутри спин-системы в смысле указанном выше.

Измерения времени  $T_1$ , проведенные [10] для А1-центров дымчатой окраски показали, что с ростом температуры

величина  $T_1$  растет по сложной функциональной зависимости, которую можно выразить экспонентой  $e^{Q/kt}$  с различными  $Q$  для различных температурных интервалов /  $Q = 87^\circ\text{K}$  для  $T > 16^\circ\text{K}$ ,  $Q' = 13^\circ\text{K}$  для  $4,2 < T \leq 16^\circ\text{K}$  и  $Q'' = 3,4^\circ\text{K}$  для  $T < 4,2^\circ\text{K}$  /. Величина  $87^\circ\text{K}$  соответствует разнице энергий между уровнями  $\approx 0,007$  э.в. Заметим, что экспериментальная величина  $Q$ , определенная по изменению с температурой относительных интенсивностей линий ЭПР соответствующих центров, т.е. по степени заполнения уровней составляет  $\approx 0,02-0,03$  э.в. [11]. Таким образом, различные оценки величины  $Q$  приводят к довольно близким значениям.

Приведенный пример показывает, что образование электронно-дырочных центров на или вблизи примесей имеет ряд характерных особенностей образующихся уровней захвата.

## § 2. О природе синей окраски лазурита<sup>x/</sup>

Методом электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/ и оптической спектроскопии изучалась природа синей окраски лазурита. Образцы лазурита были отобраны с двух месторождений: Мало-Быстринского /Забайкалье/ и Ладжвардаринского /Памир/. В отличие от темносиней окраски забайкальских лазуритов, образцы Памира имели окраску свет-

x/

Работа выполнена совместно с В.М.Радянским, А.Г.Давыдченко, С.А.Смирновой.

лосинью с голубым оттенком или синюю с фиолетовым оттенком /в последнем случае образцы содержали значительное количество включений пирита/.

Дебаеграммы для темносиних лазуритов были типичны для данного минерала [12], тогда как светлоокрашенный лазурит дал дебаеграмму, характерную [12] для синтетического ультрамарина /фиолетовой окраски/. Поэтому для сравнения был также исследован синтетический синий ультрамарин. Химический состав лазуритов, а также окружающей лазурит породы и ультрамарина приведены в таблицах Т и П.

Лазурит, имеющий химическую формулу  $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6$  относится к каркасным алюмосиликатам с добавочными анионами [13]. Структура представлена каркасом из *Al* и *Si* -тетраэдров /рис.1/, в крупных полостях которого расположены молекулярные ионы  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в тетраэдрическом окружении ионов  $\text{Na}^{+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Были сняты спектры оптического отражения для порошкообразных образцов лазуритов и ультрамарина /рис.13/. Все оптические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А в интервале длин волн 2200-11000 Å, использовалась приставка для снятия спектров отражения ПДО-1. Спектры отражения на рис.13 для удобства приведены в единицах оптической плотности  $\mathcal{D}$ . Следует отметить что в общем случае коэффициенты отражения и поглощения связаны соотношением типа соотношений Кронига-Крамерса [14]. Поэтому положения максимумов поглощения в спектрах отражения и спектрах поглощения для одного и того же вещества будут практически одинаковы-

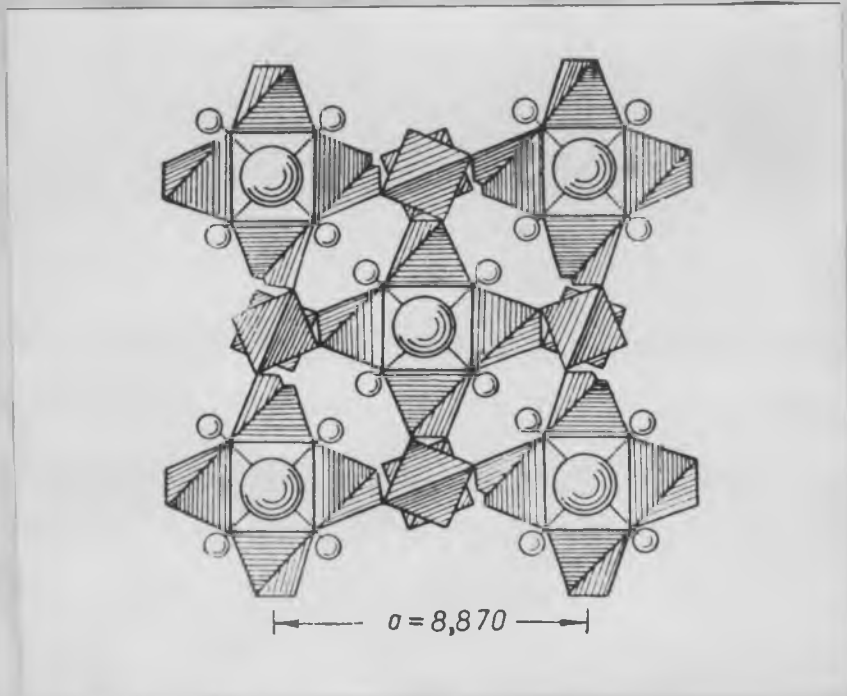


Рис. 1 . Структура лазурита. Анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Na^{1+}$  ( $Ca^{2+}$ ) в структурных пустотах обозначены большими и малыми окружностями соответственно.

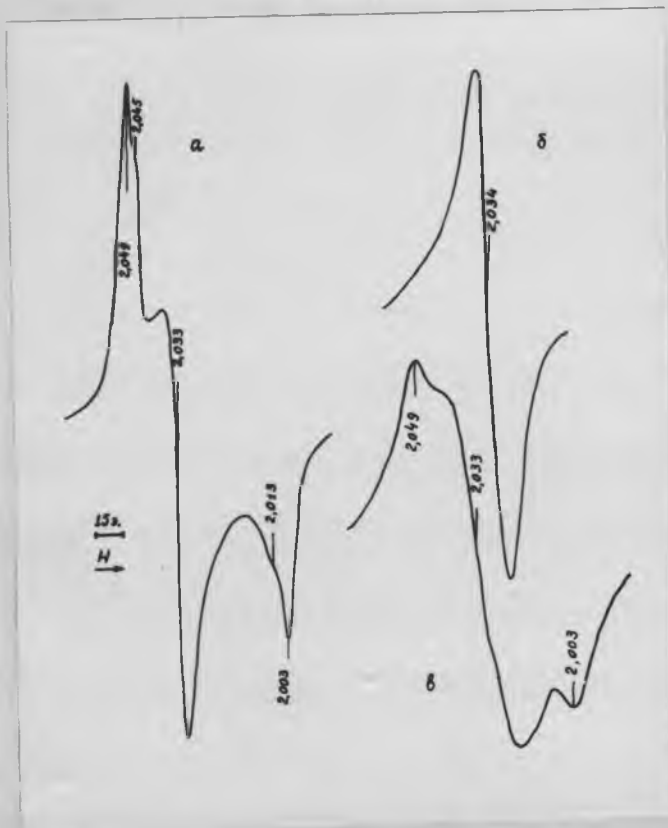
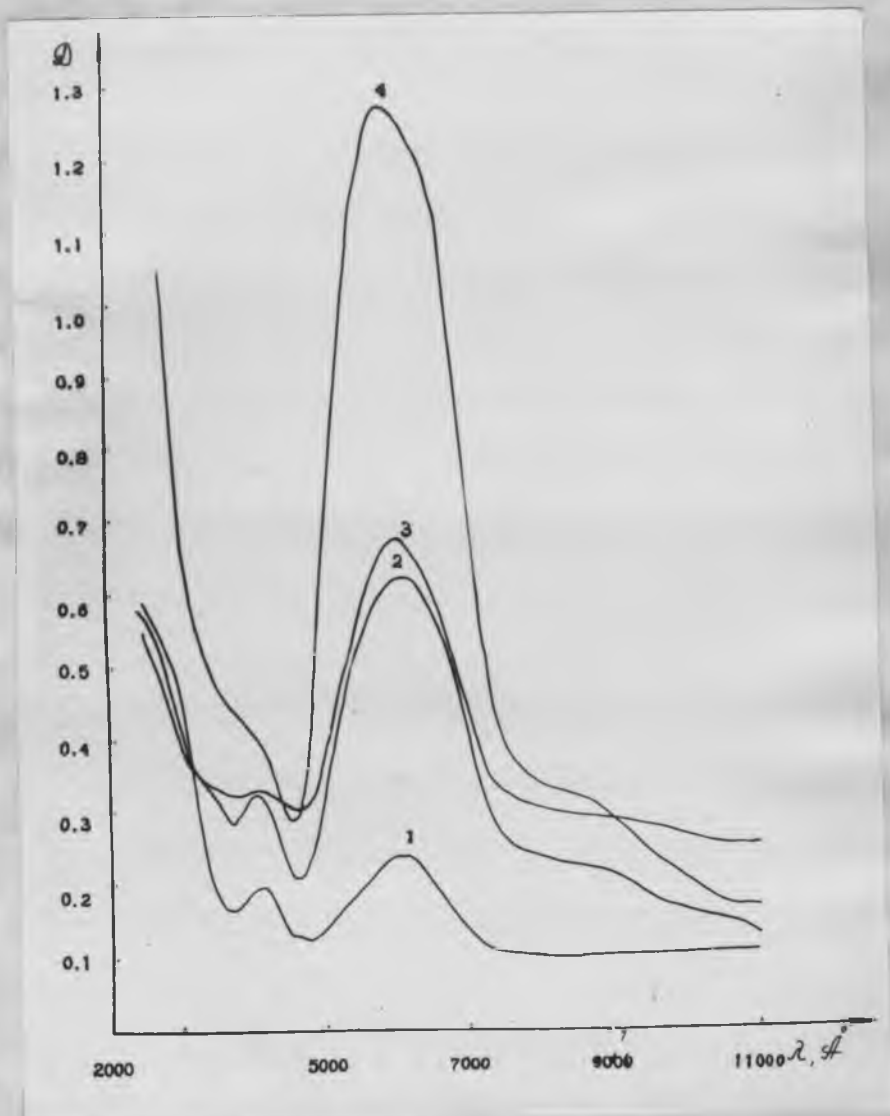


Рис. 2. Вид спектра ЭПР в лазурите /а/, ультрамарине /б/ и отожженного в водороде и затем на воздухе ультрамарине /в/.

72



71  
Рис. 3. Спектры оптического отражения лазурита со светлосиней окраской /Забайкалье/ - 1, лазурита с густосиней окраской /Забайкалье/ - 2, лазурита с синефиолетовой окраской /Памир/-3, ультрамарина-4.

ми /при большой ширине полос/, но крутизна нарастания поглощения и увеличения отражения в ультрафиолете может несколько различаться.

Наряду с оптическими измерениями параллельно для всех образцов исследовались спектры ЭПР поликристаллических лазуритов и ультрамарина, а также внешне монокристалльные зерна лазурита. Все измерения велись на радиоспектрометре РЭ-13-01 с частотой клистрона 9,3 ГГц при комнатной температуре и температуре жидкого азота /77°K/. Главные значения  $g$ -тензоров определялись по обычной методике для монокристалльных и немоноткристалльных образцов [15]. Спектры ЭПР лазурита и ультрамарина показаны на рис.3. Образцы подвергались следующим обработкам: отжигу на воздухе при различных температурах, отжигу в атмосфере водорода при  $T=600^{\circ}\text{C}$  и давлении 1,5 атм и  $\gamma$ -облучению.

### Результаты эксперимента

Спектры отражения всех исследованных образцов практически одинаковы и различаются лишь относительными интенсивностями максимумов полос в области 5900 Å, 4200 Å и в ультрафиолете / $\lambda < 3000 \text{ Å}$ /. Именно наличие двух максимумов, расположенных в красной и фиолетовой областях спектра, приводит к возникновению синей окраски. Очевидно, наличие оттенков синей окраски от сине-голубой до сине-фиолетовой связано с изменением относительной интенсивности этих двух полос поглощения и их ширины. Заметим, что для появления синей окраски наличие полосы в области 4200 Å не столь обя-

зательно, достаточно чтобы длиноволновый край любой полосы расположенной в ультрафиолетовой области "вырезал" фиолетовую часть спектра.

Спектр ЭПР исследованных образцов показывает наличие парамагнитных центров, которые характеризуются следующими главными значениями  $g$ -тензоров:

Лазурит

1. центр	$g_1 = 2,003 \pm 0,001$
	$g_2 = 2,033 \pm 0,001$
	$g_3 = 2,045 \pm 0,002$
II. центр	$g_1 = 2,003 \pm 0,001$
	$g_2 = 2,013 \pm 0,001$
	$g_3 = 2,049 \pm 0,001$

Кроме того в густоокрашенном лазурите, как и в окружающей породе /доломитизированный известняк/, наблюдался спектр ЭПР  $Mn^{2+}$ , тогда как в лазурите с ультрамариновой структурой, также как и в окружающей породе, спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  отсутствует.

Ультрамарин синтетический .

I. центр: широкая линия /  $\Delta H = 100$  э/с  $g_{cp} = 2,034 \pm 0,002$ .

Парамагнитный центр I типа в лазурите, который, повидимому, также присутствует в ультрамарине, судя по главным значениям  $g$ -тензора может быть идентифицирован как молекулярный ион-радикал  $S_3^-$ . Парамагнитный центр с близкими к приводимым для I центра в лазурите

главными значениями  $g$ -тензора наблюдался в кристаллах  $\text{УСС}$  [16] и при растворении серы в различных аминах [15] и был приписан радикалу  $S_3^-$  [15-16].

Особенностью спектров ЭПР в лазурите является большая ширина линий, даже в образцах внешне монокристаллических /для ультрамаринового порошка это естественно/. Повидимому это объясняется некоторой разориентировкой молекул в структурных пустотах. Кроме того также для таких молекул как  $S_3^-$  -оси  $g$ -тензора могут ориентированы тремя различными способами даже для одного кристаллографического положения в элементарной ячейке.

Угловые молекулы  $AB_2$  имеют следующую схему заполнения орбиталей:  $1s_1, 2s_2, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s_1, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 4s_1, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 5s_1, 5p_x, 5p_y, 5p_z, 6s_1, 6p_x, 6p_y, 6p_z, 7s_1, 7p_x, 7p_y, 7p_z, 8s_1, 8p_x, 8p_y, 8p_z, 9s_1, 9p_x, 9p_y, 9p_z, 10s_1, 10p_x, 10p_y, 10p_z$  - основное состояние  $2B_1$  15. Величина валентного угла, т.е. степень изогнутости молекулы зависит от относительной электроотрицательности атомов А и В, т.е. молекула  $SO_2$  самая изогнутая, а  $S_3$  наименее изогнутая, т.к. электроотрицательность кислорода существенно выше электроотрицательности серы [15].

Как было показано [15] для таких молекул:

$$g_z = g_e + \frac{f_1(c_i, c_i', \lambda_s \lambda_o)}{E(B_1) - E(B_2)}$$

$$g_y = g_e + \frac{f_2(c_i, c_i'', \lambda_s \lambda_o)}{E(B_1) - E(A_1)}$$

$$g_x = g_e + \frac{2d_i, d_i', \lambda_s}{E(B_1) - E(A_2)}$$

Здесь  $c_i, c'_i$  и  $d_i, d'_i$  - коэффициенты перекрытия  $p$  и  $d$  орбит,  $\lambda_s$  и  $\lambda_o$  - константы спин-орбитальной связи /  $\lambda_s = 332 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_o = 100 \text{ см}^{-1}$  /  ${}^2B_2$  - возбужденного состояния /  $1a_2/2$  /  $2b_2/1$  /  $3a_1/2$  /  $2b_1/2$ ;  ${}^2A_2$  - возбужденное состояние /  $1a_2/1$  /  $2b_2/2$  /  $3a_1/2$  /  $2b_1/2$ ;  ${}^2A_1$  - возбужденное состояние /  $2b_2/2$  /  $3a_1/1$  /  $2b_1/2$ . В знаменателях дробей стоят разности энергий основного уровня  ${}^2B_1$  и возбужденных.

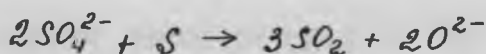
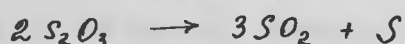
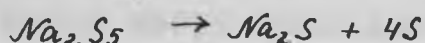
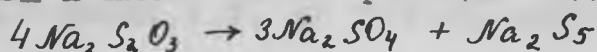
Из приведенных формул видно, что  $g_x, g_y > g_e$  и  $g_z \geq g_e$ , причем величина  $g_y = g_z$  существенно растет с увеличением угла  $\varphi$ , т.к. при этом изменяется относительное положение орбиталей  $3a$  и  $2b$ , [4]. Действительно, для известных случаев спектров ЭПР радикалов  $S_2O^-$  [17] и  $SO_2^-$  [18] величина  $g_y$  составляет 2,031 для  $S_2O^-$  и 2,011 для  $SO_2^-$ . Таким образом, радикал  $S_3^-$  должен иметь еще большее значение  $g_y$  /например  $g_y = 2,05$  для радикала  $S_3^-$  в  $KCl$  [5]//.

Образование радикалов типа  $S_3^-, SO_2^-, S_2O^-$ , повидимому, может иметь место и из непарамагнитных соединений, например по следующей схеме:  $S_2O_3^{2-} + S \rightarrow S_2O^- + SO_2^-$  /т.е. 38 электронная система  $S_2O_3^{2-} + S$  превращается в две 19 электронные, уже парамагнитные, системы  $SO_2^-$  и  $S_2O^-$  /. В свою очередь при наличии активной серы могут иметь место замещения атомов по схемам:  $SO_2^- + S^{2-} \rightarrow S_2O^- + O^{2-}$ ;  $S_2O^- + S^{2-} \rightarrow S_3^- + O^{2-}$

Соединения вида  $S_2O_3$  возникают при введении серы в систему, в которой присутствуют окислы серы, например:  $SO_3^{2-} + S \rightarrow S_2O_3^{2-}$ ;  $SO_3 + S \rightarrow S_2O_3$  и т.д. [19]. Известно также, что в растворе  $NaOH$  имеет место реакция:



Именно в результате такого рода реакций и возникают различные серусодержащие молекулярные ионы-радикалы в качестве промежуточных образований. Образующиеся в таких системах соединения типа  $Na_2S_2O_3$  и  $S_2O_3$  с ростом температуры неустойчивы и имеют место реакции вида [19] :



Таким образом в системе, содержащей четырех- и шестивалентные окислы серы и свободную серу, могут протекать реакции в образовании соединений типа  $SO_2^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_3^{2-}$  и, соответственно, различных серусодержащих молекулярных ионов-радикалов.

Второй парамагнитный центр в лазурите, судя по найденным главным значениям  $g$ -тензора и в соответствии с выше приведенными реакциями может быть идентифицирован как молекулярный ион-радикал  $SO_4^-$ . Подобный радикал наблюдался в целом ряде соединений [20-22] и для него были выполнены подробно расчеты молекулярных орбиталей полуэмпирическим методом Вульфсберга-Гельмгольца [20]. Заполнение орбиталей для данного радикала следующие /без  $S$  - электронов/:  $(2t_2)^6 (1e)^4 (1t_1)^6 (3t_2)^6 (2a_1)^1$  - основное состояние  $^2A_1$ . Ожидаемые основные оптические переходы лежат в ультрафиолете [22].

Не следует исключать из рассмотрения молекулярные

ионы-радикалы типа  $S_2O_3^-$ ,  $S_2O^-$ ,  $SO_2^+$ ,  $SO_2^-$  так как все они имеют  $g_{\text{ср}}$  в области 2,013 - 2,007 и в случае большой ширины линии /а она составляет для лазуритов  $\Delta k$  50 э. в области  $g_x$ ,  $g_y$  /, спектр ЭПР одного радикала может перекрывать спектр ЭПР другого радикала. Оптическая /с помощью спектров отражения/ идентификация этих радикалов вряд ли возможна, т.к. их полосы поглощения лежат в ультрафиолете и также могут накладываться друг на друга [22] .

Таким образом, необходимые для образования окраски молекулярные ионы-радикалы  $S_3^-$ ,  $SO_4^-$ , повидимому, могут возникать и быть устойчивыми при реакциях восстановления окислов серы за счет поступающей в систему элементарной или восстановленной серы. Судя по данным ЭПР для образования интенсивной синей окраски достаточна концентрация 0,3-0,7% таких серусодержащих радикалов.

Следует отметить то обстоятельство, что все наблюдаемые в лазуритах и ультрамарине парамагнитные центры имеют дырочную природу /т.е. образуются при потере электрона/. Именно с этим связана устойчивость синей окраски. Дырочные центры входят в лазурит и ультрамарин в процессе их образования т.е. окраска по своему происхождению относится к аддитивным. Отсутствие электронных центров связано с отсутствием свободных электронов при нагреве вплоть до температур отжига /  $T \geq 800^\circ \text{C}$  /, когда начинают возникать структурные нарушения, сопровождающиеся ионизацией анионов, составляющих решетку. Аналогичный эффект устойчивости окраски,

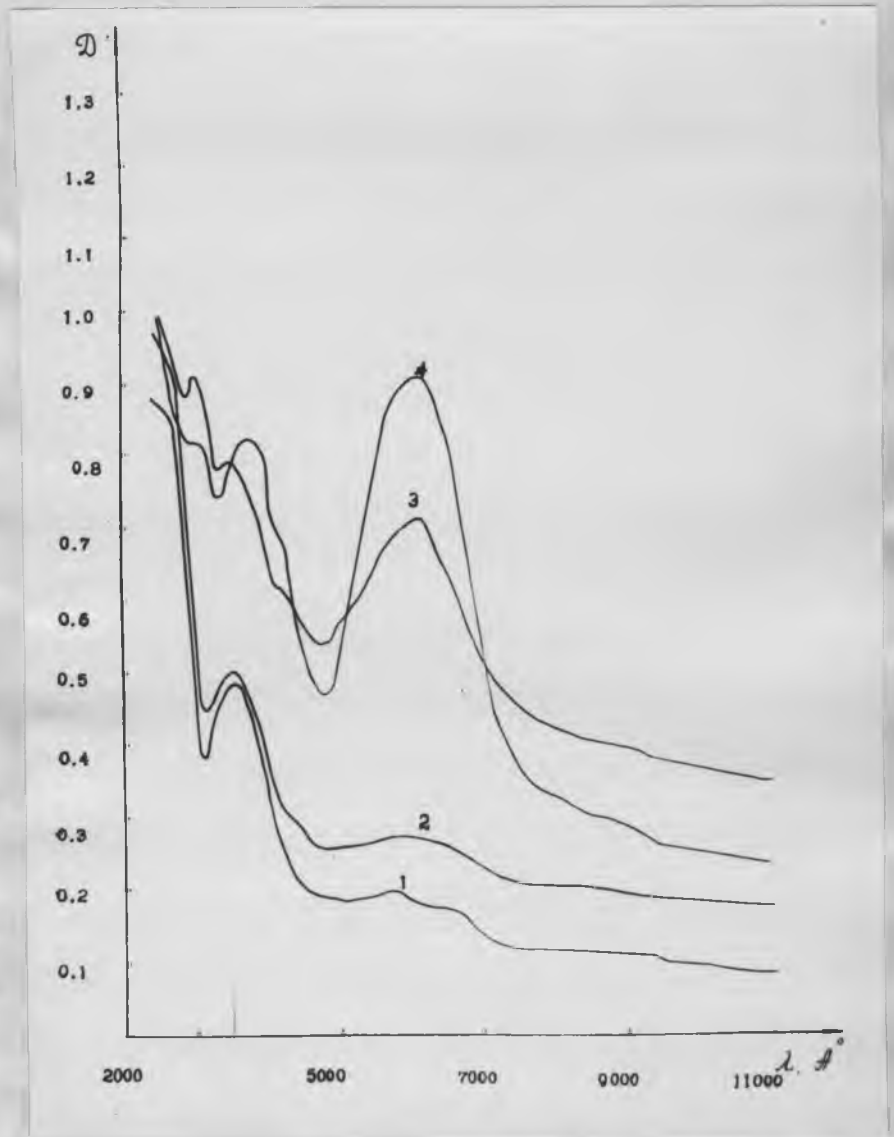
образуемой дырочными центрами в отсутствие электронов, описан для дымчатой окраски кварца, полученной электролизом в вакууме [23], а также в ряде случаев аддитивного окрашивания щелочных галогенидов [24]. В отличие от лазурита и ультрамарина синяя окраска, например, содалита имеет радиационное происхождение. В этом случае "выбитые" при облучении электроны захватываются на различного рода электронзахватывающих центрах, как наблюдаемых [25], так и ненаблюдаемых, в силу ряда причин [26], методом ЭПР. В содалите отжиг приводит к высвобождению электронов из ловушек, начиная с определенных температур и следовательно, к рекомбинации со стационарной дыркой ( $SO_4^- + e \rightarrow SO_4^{2-}$ ;  $S_3^- + e \rightarrow S_3^{2-}$ ), т.е. к обесцвечиванию окраски содалита.

Дырочная природа красящих центров подтверждается и тем, что отжиг в водороде при  $T=600^\circ C$  и давлении 1,5 атм в течение 3-х часов приводит к исчезновению окраски и соответствующего спектра ЭПР в лазуритах и ультрамарине. При такой обработке имеют место рекомбинации электронов с дырочными центрами, что сопровождается некоторым уменьшением содержания анионов  $SO_4^-$  /т.е. частичном восстановлении серы / и, возможно, диффузией протонов в вещество. Вторичный отжиг на воздухе в течение 6-10 часов при  $T=700^\circ C$  приводит к частичному восстановлению окраски / но с более голубоватым оттенком / в случае ультрамарина и лазурита с ультрамариновой структурой. В густоокрашенных лазуритах окраска разрушается необратимо. Спектры отражения обрабо-

танных образцов приведены на рис. 4. Спектр ЭПР отождествлен в водороде и затем на воздухе ультрамарина становится близким к наблюдаемому в исходных лазуритах /рис. 3в /.

Приведенные данные показывают, что несмотря на некоторое различие как в структуре, так и в химических составах лазуритов и ультрамарина, синяя окраска связана с одними и теми же молекулярными ионами-радикалами  $SO_4^-$ ,  $S_3^-$ , которые возникают в специфических условиях, требующих присутствия как окисленных, так и восстановленных форм серы.

Известно, что образование лазурита происходит в раннюю щелочную стадию регрессивного этапа магматизма /постмагматическую [27-28] / или ультраметаморфизма [29] . Эта стадия характеризуется щелочным характером процессов минералообразования, но в условиях постепенного и непрерывного понижения активности в растворе щелочных компонентов и повышения активности кислотных компонентов. Это проявляется в замещении  $K_2O$  на  $Na_2O$  /мирмекитизация в региональном масштабе, скаполитизация в карбонатных породах, а в условиях приконтактной десиликации- образование за счет калишпатовых пород лазуритовых, гаюиеновых, нефелиновых и пр. ненасыщенных кремнеземом щелочных пород/. Согласно [30] активность кислорода зависит от кислотности-щелочности системы. Возрастание кислотности и понижение щелочности сопровождается понижением активности кислорода. Следовательно, при высокой подвижности серы [27-28] на ранних стадиях должно происходить образование окисленных



73

Рис. 4. Спектры оптического отражения светлосинего лазурита /Забайкалье/ - 1 и ультрамарина - 2 после отжига в водороде и тех же образцов после дополнительного отжига на воздухе -3 и 4 соответственно.

форм серы с последующей сульфидизацией кислородных соединений, т.е. усилением процессов восстановления. Совместное нахождение в минерале радикалов, указывающих на различную степень окисления серы, свидетельствует об инертном поведении кислорода в процессе образования лазурита. Различное и меняющееся соотношение этих радикалов в различных образцах лазурита указывает, очевидно, на то, что процесс лазуритизации завершается в каждом случае при различных значениях окислительно-восстановительного потенциала, т.е. на различных ступенях ранней щелочной стадии регрессивного этапа магматизма или ультраметаморфизма. Часто встречаемой в ассоциации с лазуритом пирит кристаллизуется, по-видимому, на заключительных ступенях лазуритообразования при минимальной на данной стадии активности кислорода.

В результате протекающих в таких системах окислительно-восстановительных процессов возникали в качестве промежуточных соединений молекулярные ионы-радикалы  $SO_4^-$  и  $S_3^-$ , которые в виде своеобразной примеси размещаются в структурных пустотах решеток на месте обычных стехиометрических молекулярных ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ . В случае невыполнения последнего условия возникали либо неокрашенные минералы группы содалита типа нозеана ( $Na_8[AlSi_6O_{24}]_6SO_4$ ) либо, в случае преобладания хлоридных ионов, собственно содалит  $Na_8[AlSi_6O_{24}]_6Cl_2$ . В отсутствие серохлорсодержащих молекулярных ионов те же процессы щелочного метасоматоза ведут к образованию нефелинов.

Таблица 1.

№ п. п.	Наименование образцов	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	н.п.п.	SO <sub>3</sub>	S	S <sup>2-</sup>
1.	Темносиний лазурит /Прибайкалье/	31,1	25,92	0,08	0,22	10,66	0,002	15,76	0,88	3,05	11,2	-	1,2
2.	Светлоголубой лазурит /Памир/	48,01	11,82	0,28	12,45	15,40	0,05	4,85	1,55	2,50	3,43	-	0,3
3.	Синедюлетовый лазурит /Памир/	45,86	12,76	0,41	8,87	15,48	0,03	8,11	2,01	1,2	5,18	-	0,6
4.	Синтетический ультра- марин	39,5	23,34	0,75	-	1,73	-	20,1	0,32	-	3,52	3,89	14,52

№№ П. П.	Наименование образцов	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
1.	Диопсидовая порода из зоны контакта с темносиним лазуритом / Прибайкалье/	50,2	0,82	0,22	17,53	20,71	0,03	9,21	1,2	0,49
2.	Мрамор из зоны контакта со светлоголубым лазуритом / Памир/	2,60	н/об	0,02	6,69	47,09	0,02	43,27	0,8	-

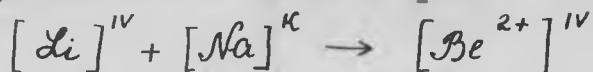
Можно предполагать, что сохранение зарядового баланса при такого рода микроизоморфных замещениях обеспечивается отклонением относительных и абсолютных содержаний ионов натрия и кальция от стехиометрии .

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что лазуриты в природных условиях образуются в условиях меняющегося окислительно-восстановительного потенциала в присутствии серы, так что протекающие реакции приводят к появлению молекулярных ионов-радикалов типа  $S_3^-$ ,  $SO_4^-$  и, возможно, некоторых других ( $S_2O^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ), которые располагаются в структурных пустотах вместо молекулярных ионов  $SO_4^{2-}$  и  $S^{2-}(S)$ .

### § 3. ЭПР в облученном берилле.

Исследовался спектр электронного парамагнитного резонанса /ЭПР/ в облученных кристаллах берилла /месторождение -остров Мадагаскар /. Бесцветные прозрачные кристаллы по своему генезису и химическому составу были отнесены к, так называемым, щелочным бериллам. Как известно, [31] такие бериллы характеризуются большим недостатком ионов бериллия / по отношению к стехиометрической формуле /, причем зарядовая компенсация таких вакансий осуществляется щелочными ионами  $Li^{++}$ ,  $Na^{++}$ ,  $K^{++}$ ,  $Cs^{++}$ ,  $Rb^{++}$  /. Как было показано работами Белова и Бакакина [32-33], роли щелочных ионов структурно различные. Ионы  $Li$ , как правило, находятся в

тетраэдрах замещая ионы  $Be^{2+}$ , а такие крупные ионы как  $Na$ ,  $K$ ,  $Cs$ ,  $Rb$ , находясь в структурных каналах [33] и как бы, являются компенсаторами второго заряда /т.е.

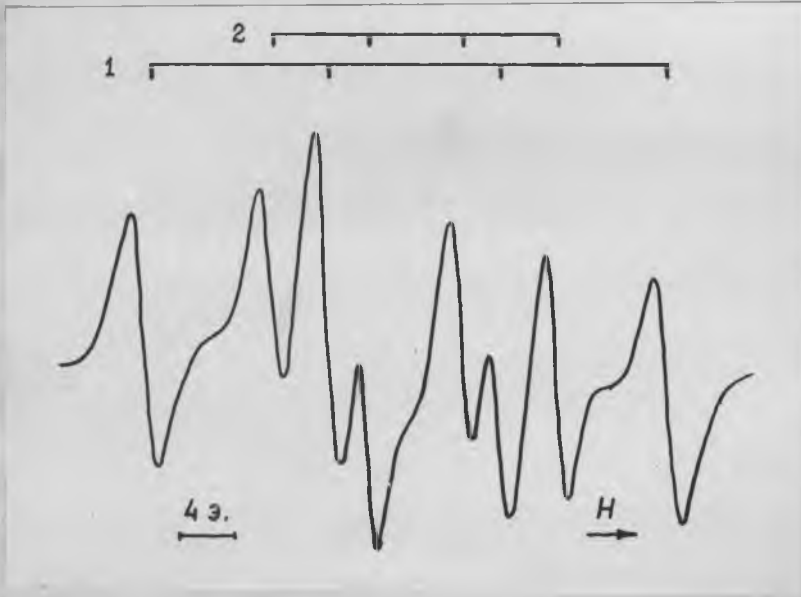


Роль молекул воды  $H_2O$ , которые всегда присутствуют в щелочных бериллах, двойкая [33]. С одной стороны эти молекулы играют роль "подпорок" для щелочных ионов в каналах, а с другой, они участвуют в зарядовой компенсации за счет ионизации молекул [33].

Особая роль водорода в щелочных бериллах неоднократно обсуждалась [34-35], в том числе и по данным ЭПР. Так было подтверждено предположение Н.В. Белова о том, что какая-то часть берилловых тетраэдров остается незанятой щелочными ионами [36]. Как было установлено ЭПР измерениями, некоторая часть таких тетраэдров содержит протоны, которые при облучении кристалла переходят в атомарный водород [34].

В исследованных нами образцах бериллов после  $\gamma$ -облучения /источник  $Co^{60}$ , доза  $10^6$  р. / наблюдается несколько типов парамагнитных центров. Характерным является резкое различие вида спектра ЭПР при комнатной температуре /рис. 5/ и температуре жидкого азота /  $77^{\circ}$  / /рис. 5/. Происходит изменение как в числе линий, так и в их относительных интенсивностях.

Наблюдаемый спектр ЭПР при комнатной температуре, как показало изучение угловой зависимости линий, обязан двум парамагнитным центрам характеризующимся аксиальной симметрией.



а



б

Рис. 5.

Вид спектра ЭПР в облученном берилле при комнатной /а/  
и азотной -  $77^{\circ}\text{K}$  /б/ температурах.

и квартетной сверхтонкой структурой. Спектр описывается спиновым гамильтонианом вида:  $\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_x S_z + A_{\perp} (S_x S_x + S_y S_y)$ , а соответствующие константы равны: для центра I  $S = 1/2$ ,  $\mathcal{Y} = 3/2$ ,  $g_{\parallel} = 2,001 \pm 0,001$ ,  $g_{\perp} = 2,003 \pm 0,001$ ,  $A_{\perp} = 13,6 \pm 0,5$  э.

для центра II  $S = 1/2$ ,  $\mathcal{Y} = 3/2$ ,  $g_{\parallel} = 2,001$ ,  $g_{\perp} = 2,003$ ,  $A_{\perp} = 7,0 \pm 0,5$  э. Значения  $A$  для обоих центров измерить не удалось из-за "перепутывания" линий /для каждого центра в элементарной ячейке имеется несколько эквивалентных центров, отличающихся лишь ориентацией осей  $g$ -тензора/. Спектр ЭПР при  $77^{\circ}\text{K}$  /рис.5/ отличается от спектра при комнатной температуре следующим:

1. Исчезает сверхтонкая квартетная структура у центра II /можно полагать, что  $A_{\perp} \leq 0,5$  э./ . Главные значения  $g$ -тензора при этой температуре следующие:  $g_{\parallel} = 2,000 \pm 0,001$  и  $g_{\perp} = 2,005 \pm 0,001$ . При этом полуширина линии ЭПР центра II при  $77^{\circ}\text{K}$  больше чем при  $295^{\circ}\text{K}$ .

2. Появляется линия ЭПР принадлежащая III типу центров со следующими главными значениями  $g$ -тензора:  $g_{\parallel} = 2,009 \pm 0,001$  и  $g_{\perp} = 2,018$ . Никакой сверхтонкой структуры для этого центра не фиксируется и при комнатной температуре он не наблюдается.

3. Интенсивность линий ЭПР для I центра уменьшается /при уширении линий/. При  $77^{\circ}\text{K}$  спектр ЭПР этого центра описывается следующими константами спин-гамильтониана:  $g_{\parallel} = 2,000 \pm 0,001$  и  $g_{\perp} = 2,004 \pm 0,001$ ,  $A_{\perp} \approx 14$  э.

Рассмотрим подробнее центры I и II. Поскольку они

имеют практически одинаковые главные значения  $g$ -тензора и квартетную сверхтонкую структуру, то можно полагать, что это центры одного типа, но в состав которых входят различные щелочные ионы  $Li$ ,  $Na$ . Действительно, из примесей присутствующих в щелочных бериллах, лишь  $Li$ ,  $Na$  имеют изотопы с ядерным спином  $\gamma = 3/2$ , ( $Li^7$  содержание - 92,48%,  $Na^{23}$  100% /. Кроме того бериллий имеет изотоп  $Be^9$  с ядерным спином  $\gamma = 3/2$  и содержанием 100%. Однако взаимодействием с изотопом  $Be^9$  невозможно объяснить исчезновение сверхтонкой структуры при понижении температуры у центра II, поскольку  $Be$  входит в состав берилла, как основной компонент и вряд ли возможны какие-либо перемещения ионов бериллия при изменении температуры кристалла. Однако, если предположить, что в состав центра первого типа входит  $Li$ , а в состав второго  $Na$  и учесть структурные различия положений  $Na$  и  $Li$  в берилле, то возможно объяснить различие в поведении центров I и II при изменении температуры.

Действительно, если ионы  $Li$  замещает ион  $Be$  то ионы  $Na$  находятся рядом с вакансиями ионов бериллия, но располагаются в структурных каналах. Образование при облучении соответствующих центров /это могут быть электроны, захваченные вакансиями кислорода или электроны на соседних кремнекислородных молекулах, т.е. радикал вида  $[SiO_4]^{5-}$  может привести к зависимости СТС от положения иона  $Na^{1+}$  по отношению к центру при различных температурах /что невозможно для иона  $Li^{1+}$  /. Диффузия ионов-компенсаторов

наблюдалась, например, в кварце где в состав А1-центров дымчатой окраски входят ионы-компенсаторы  $Na$ ,  $Li$ ,  $H$ . При облучении образуются дырочные центры ион-радикал а ион-компенсатор отходит [37,38]. Подвижность этих ионов существенно разная. Так, если протон вообще не отходит от А1-центра /такие водородсодержащие А1-центры при комнатной температуре вообще не образуют парамагнитных центров, т.к. в процессе облучения идет непрерывная рекомбинация выбитых электронов с образующимися стационарными дырками/, то ионы  $Na$  и  $Li$  при облучении при комнатной температуре отходят от образовавшегося дырочного центра. Как исходный комплекс  $[AlO_4]^{5-} + Na^{1+}$ , так и образовавшийся после облучения ион-радикал  $[AlO_4]^{4-}$  зарядово скомпенсированный, т.к. замещена молекулярная группа  $[SiO_4]^{4-}$  от. Поскольку никакой сверхтонкой структуры ионов-компенсаторов для А1-центров в отличие от например  $Ge$ -центров [37] в кварце не наблюдается, то это свидетельствует о его подвижности. Подробнее вопросы зарядовой компенсации и микроизоморфизм в связи с центрами окраски рассмотрены в [38].

Следовательно, кристаллохимические особенности изоморфизма  $Li$  и  $Na$  в бериллах позволяют предположить с том, что в состав центра I типа входит малоподвижный ион  $Li^{1+}$  а в состав II типа более подвижный ион  $Na^{1+}$ .

Рассмотрим центр III типа, который наблюдается лишь при низких температурах. Хорошо известно, что в кристаллах ионизирующая радиация образует центры двух типов: электронно-

го и дырочного, т.е. присутствуют дефекты являющиеся как акцепторами, так и донорами [38]. При облучении происходит перераспределение зарядов /электронов/. Поскольку центры I и II типа электронные, то центр II имеет дырочную природу о чем свидетельствуют главные значения  $g$ -тензора / $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp} > g_e$ -фактора свободного электрона/. Отсутствие СТС и приведенные главные значения  $g$ -тензора позволяют предположить, что данный спектр ЭПР может быть приписан иону-радикалу  $O_2^+$ . Центры такого типа наблюдались в ряде кристаллов [39]. Схема электронных уровней иона-радикала  $O_2^+$  приведена на рис.6. Расчеты проведенные Мартоном и др. [40] показали, что для центра  $O_2^+$  должно иметь место  $g_{\parallel} > g_e$ , тогда как для центра  $O^+$   $g_{\parallel} > g_e$ , но  $g_{\perp} < g_e$ , а для центра  $O^-$   $g_{\parallel} < g_e$ , а  $g_{\perp} > g_e$ . Именно по-этому мы предположили, что наблюдаемый дырочный спектр может быть приписан  $O_2^+$ -радикалу.

Согласно [40] имеем для главных значений  $g$ -тензора такого центра следующие приближенные формулы:

$$g_{\parallel} = g_e + \frac{2\lambda}{E}$$

$$g_{\perp} = g_e + \frac{2\lambda}{\Delta}$$

где обозначения  $\Delta$  и  $E$  ясны из рис.6 а  $\lambda$  -константа спин-орбитального взаимодействия /  $\lambda \approx 100 \text{ см}^{-1}$  -для кислорода/. Исходя из приведенных значений для  $g$ -тензора, получим:  $E = 28 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta = 12 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Можно полагать, что светлосерая окраска небольшой интенсивности, возникающая после облучения, обусловлена этими по-

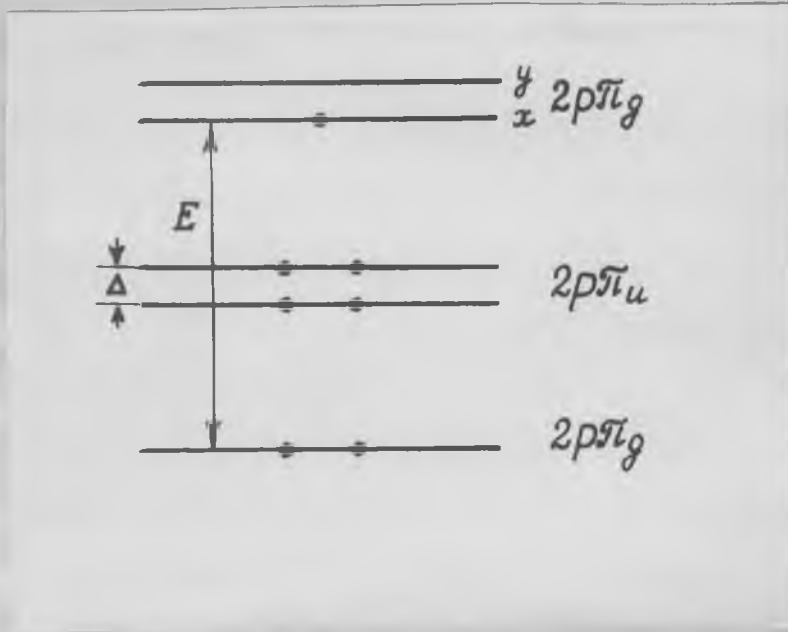


Рис. 6. Схема электронных уровней центра  $O_2^+$ .

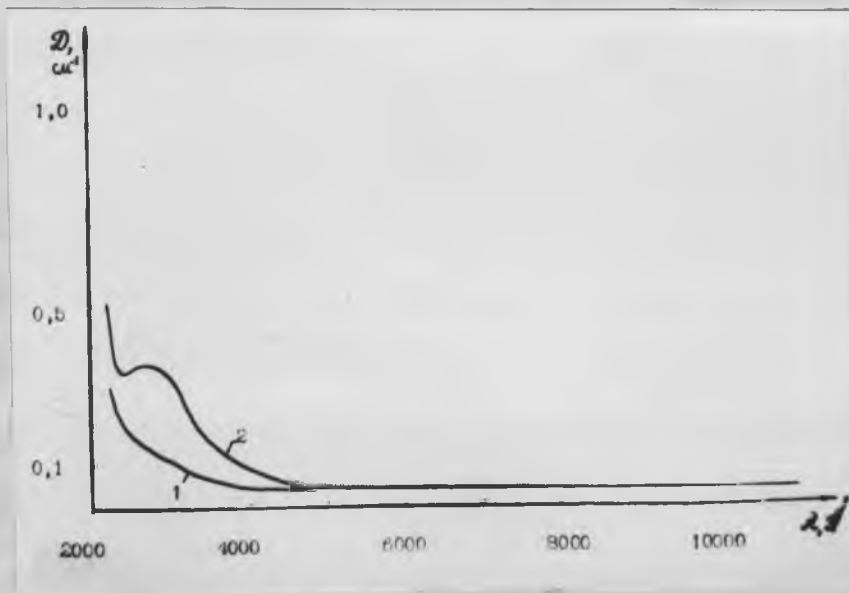


Рис. 7. Спектр оптического поглощения в исходном /1/ и облученном /2/ кальците с примесью железа.

лосами оптического поглощения, приближенное положение которых вычислено выше.

Таким образом, проведенное рассмотрение подтверждает предположение Н.В.Белова [36] о наличии вакансий бериллия в щелочных бериллах и об участии анионных комплексов, расположенных в структурных каналах в зарядовой компенсации.

#### § 4. Парамагнитные центры в бразилионите и цирконе.

А. Бразилионит, имеющий химическую формулу  $NaAl_3[PO_4]_2(OH)_4$ , относится к островным сложным фосфатам [41], структура не изучена. Симметрия моноклиная  $C_{2h}^5 - P2_{1/n}$ .

$Z=2$ , а параметры решетки имеют следующие численные значения  $a=11,19 \text{ \AA}$ ,  $b=10,08 \text{ \AA}$ ,  $c=7,06 \text{ \AA}$ ,  $\beta=97^\circ 22'$ .

В исходных /т.е. необлученных/ кристаллах наблюдается спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  с характерной для октаэдрических комплексов и больших начальных расщеплений [9, 42] интенсивных линий ЭПР в области  $g=4$ . Естественно предполагать, что имеет место микроизоморфизм  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ . Данный спектр сохраняется и в облученных кристаллах. В облученных кристаллах при температуре жидкого азота наблюдаются два парамагнитных центра. Первый описывается спиновым гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z$$

$S = 1/2$ ,  $I = 2$ , со следующими константами:

$$g_z = 2,00 \pm 0,01, \quad A_z = 8 \pm 0,05 \text{ э.}$$

$$g_x = 2,011 \pm 0,002,$$

$$A_x = 8,5 \pm 0,05 \text{ э.}$$

$$g_y = 2,050 \pm 0,002,$$

$$A_y = 10 \pm 0,5 \text{ э.}$$

и характерной сверхтонкой структурой /СТС/ из 5 линий с отношением интенсивностей 1:4:6:4:1. В элементарной ячейке центра данного типа различающихся лишь ориентацией осей  $g$ -тензора. Особенности состава бразилионита показывают, что наличие СТС из 5 линий можно объяснить взаимодействием неспаренного спина с ядрами 4-х протонов. В этом случае сверхтонкая структура, естественным образом, объясняется наличием четырех протонов с ядерными спинами  $\mathcal{Y} = 1/2$  каждый /содержания 100%/. Особенности наблюдаемой сверхтонкой структуры таковы, что было бы неправильным предполагать наличие в составе центра нескольких разных ядер со спином  $\mathcal{Y} = 1/2$  /например  $P^{31}$ ,  $F^{19}$  и т.д. /.

По-видимому, мы имеем дело либо с радикалом типа  $(O_4 H_4)^{\cdot}$  возникающим при  $\gamma$ -облучении, либо с дыркой, захваченной вакансией иона  $Na^{+}$  /центры такого типа наблюдались во фтор-флогопите [43] /.

Кроме того в бразилионите наблюдается спектр ЭПР атомарного водорода в двух структурных позициях со следующими константами:

$\bar{I} = 2,002 \pm 0,001$	$A = 520 \pm 2 \text{ э}$
$\bar{II} = 2,003 \pm 0,001$	$A = 514 \pm 2 \text{ э}$

Образование атомарного водорода возможно за счет захвата электронов протонами образовавшимися в процессе радиолиза по следующей схеме  $(OH)^{\cdot} \xrightarrow{\gamma} O^{2-} + H^+$ ,  $H^+ + e \xrightarrow{\gamma} H^0$

Отметим, что спектр ЭПР дырочных центров наблюдается /из-за уширения линий с повышением температуры/ лишь при низ-

ких температурах /77° К / тогда как ЭПР атомарного водорода наблюдается и при комнатной температуре.

Таким образом, процесс радиационного воздействия приводит к образованию дырочного центра-молекулярного иона - радикала  $(H_2O_2)^{3-}$  и электронных центров в виде атомарного водорода.

Можно полагать, что образование дырочного центра связано с недостатком положительного заряда в других координационных многогранниках. Это может возникать при микроизоморфных замещениях вида  $P^{5+} \rightarrow Si^{4+}$  в тетраэдрических позициях или  $Al^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$  в октаэдрических позициях или, как уже говорилось при наличии вакансий  $Na^{1+}$ .

Б. Структура циркона, которая имеет химическую формулу  $ZrSiO_4$  характеризуется группой симметрии  $A_{2h}^{19} - T_4 | am d$  в элементарной ячейке четыре молекулы. Атомы циркона находятся в восьмерной координации из атомов кислорода, принадлежащих шести разным тетраэдрам  $[SiO_4]$ . Как известно, химический состав данного минерала может очень существенно меняться. В частности, содержание примеси урана доходит до двух вес. % [41]. В данном случае имеет место изоморфизм  $Zr^{4+} \rightarrow U^{4+}, V^{3+}$  с соответствующей компенсацией в анионной части. Поскольку конечным продуктом уранового радиоактивного ряда является свинец, то можно было предполагать, что в уран-содержащих-цирконах часть ионов  $Pb^{2+}$  находится место ионов  $Zr^{4+}$  и в связи с большим дефицитом положительного заряда в таких местах будут организовываться дырочные

центры.

Проведенные нами исследования подтвердили это предположение. В урансодержащих цирконах наблюдался спектр ЭПР, который описывается спиновым гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z)$$

со следующими константами спинового гамильтониана:

$$g_z = 1,936 \pm 0,001, \quad g_y = 2,002, \quad g_x = 2,007 \quad / T = 300^\circ \text{ K} /.$$

Для линий ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура /СТС/ в виде с дуплета соотношением боковых компонент и центральной линии 1:6. Данный центр может быть идентифицирован как ион-радикал расположенный в полеэдре, в котором ион циркона замещен ионом свинца. Как известно, свинец имеет изотоп с природным содержанием 22,6% и спином ядра  $\gamma = 1/2 - \text{Pb}^{207}$ .

Именно взаимодействием с магнитным моментом ядра изотопа  $\text{Pb}^{207}$  можно и объяснить наблюдаемую СТС, которая характеризуется следующими главными значениями тензора СТС

$$A_x = A_y = 13 \pm 1, \quad A_z = 20 \pm 1 \text{ э.}$$

Отметим, что аналогичные центры  $O^-$  наблюдались и описаны [44] для  $U$ -содержащих цирконов.  $/U^{3+} \rightarrow Zr^{4+} /$  Следует также отметить, что поскольку свинец является конечным продуктом и ториевого ряда, то не следует исключать возможность наблюдения аналогичных центров и в  $Th$ -содержащих цирконах, тем более что уран и торий часто содержатся совместно как примеси в цирконах.

§ 5. Особенности спектра ЭПР в некоторых кристаллах природного кальцита с примесью железа после радиационного воздействия<sup>х/</sup>.

Исследовались кристаллы кальцита /Среднеазиатское месторождение/, прозрачные, неокрашенные и имеющие оптическую кондицию по однородности. В исходных кристаллах наблюдается спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ , изоморфно заместивших ионы  $Ca^{2+}$ . Этот спектр описан в ряде работ [45-46] и характеризуется спиновым гамильтонианом вида [46]:

$$H = \beta g \bar{H} \bar{S} + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 \quad S = 5/2,$$

ось  $Z'$  // оси  $C$ , со следующими константами:  $B_2^0 = (2,767 \pm 0,003)$  кМгц,  $B_4^0 = (-0,112 \pm 0,003)$  кМгц,  $B_4^3 = (3,0 \pm 0,7)$  кМгц

$$g_{||} = g_{\perp} = 2,003 \pm 0,001.$$

Никаких других парамагнитных центров, например, ионов  $Mn^{2+}$ , которые так характерны для большинства кальцитов, не наблюдалось. Обращала внимание также малая полуширина /  $\sim 0,5$  э./ линий ЭПР железа, что обусловлено как небольшой концентрацией парамагнитных ионов, так и высоким качеством исследованных образцов.

В этих же кристаллах после  $\gamma$  и рентгеновского облучения /дозы  $10^5$  р. и выше/ описанный выше спектр ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  исчезает, а наблюдается спектр из 4-х линий. Наблюдаемый спектр ЭПР отжигается, а спектр ионов  $Fe^{3+}$  восстанавливается после прогрева облученных кальцитов при  $T=350^\circ$  в течение получаса. Происходящие при этом изменения в опти-

х/

Работа проведена совместно с ИК АН СССР.

ческом спектре поглощения показаны на рис.7. Как видно из рисунка, облучение приводит к появлению полосы поглощения в области 2750 Å.

Спектр ЭПР в облученном образце описывается спиновым гамильтонианом вида:

$$\mathcal{H} = \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + \beta g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A_{\parallel} \mathcal{I}_z S_z + A_{\perp} (\mathcal{I}_x S_x + \mathcal{I}_y S_y)$$

$S = 1/2, \quad \mathcal{I} = 3/2$  со следующими константами /T=300°K/:

$$g_{\parallel} = 2,22 \pm 0,01, \quad g_{\perp} = 2,22 \pm 0,01, \quad A_{\parallel} = 930 \pm 10 \text{ э}, \quad A_{\perp} = 750 \pm 10 \text{ э}.$$

Проведенный расчет по стандартной методике [47] показал, что наблюдаемый спектр обязан парамагнитной примеси с почти 100% содержанием изотопа со спином ядра  $\mathcal{I} = 3/2$ . К элементам удовлетворяющим этому условию относится примеси  $Li$ ,  $Na$  и  $Au$ , однако,  $Na^{23}$  и  $Li^7$  дают сверхтонкую структуру с расстоянием между линиями порядка десятков эрстед. Кроме того, эти примеси не были обнаружены в исследуемом кальците. Поэтому можно предполагать, что данный спектр обязан  $Au^{2+}$  с электронной конфигурацией  $5d^9$ .

Таким образом в исходном необлученном кальците имеет место микроизоморфизм вида  $Fe^{3+} + Au^{1+} \rightarrow 2 Ca^{2+}$ . Облучение приводит к перераспределению электронов и к переходу примесей в другие валентные состояния, близкие по заряду к ионам кальция, которые они заместили:  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  и  $Au^{1+} \rightarrow Au^{2+}$ . Возникновение различных электронных центров типично для кальцитов [48].

Отсутствие спектра ЭПР  $Fe^{2+}$ , повидимому, связано с тем, что измерение велось при  $T \geq 77^{\circ}K$ , а спектр ЭПР  $Fe^{2+}$  обычно наблюдается при более низких температурах. Приведен

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Erginsoy, Phys.Rev., 72, 1613, 1950.
2. D.L. Dexter, Phys.Rev., 87, 768, 1952.
3. Д.Займан. Электроны и фононы, Изд-во ИЛ, М., 1962.
4. F.J. Blatt, J.Phys.Chem.Sol., 1, 262, 1957.
5. Л.В.Келдыш, ЖЭТФ, 45, 364, 1963.
6. W. Shockley, Electrons and holes in Semiconductors, D.van Nostrand Co, New York, 1950.
7. А.И.Аноэльм, Г.И.ФМЛ, 1962.
8. Ю.В.Кокаев, А.И.Русинов, ФТТ, II, 1306, 1969
9. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев, Физматгиз, М., 1961.
10. A.L. Taylor, G.W. Farnell, Canad. J. Phys., 42, 595, 1964.
11. R. Schnadt, J. Scheider, Phys. Kondens.materie, 11, 19, 1970.
12. В.И.Михеев, Госгеолтехиздат, М., 1957.
13. У.Брег, Г.Кларинбулл, Изд-во "Мир", М., 1967.
14. R.Kronig, J. Opt.Soc.Amer., 12, 547, 1926.
15. П.Эткинск, М.Саймонс, Изд-во "Мир", М., 1970.
16. J. Schneider, B.Distler, A. Räuber, Phys.Stat.,Sol., 13, 141, 1966.
17. J.R. Morton, J. Phys.Chem., 71, 89, 1966.

18. J.M. De Lisle, R.M. Golding, J. Chem. Phys., 43, 3298, 1965.
19. Б.В.Некрасов, Изд-во "Наука", М., 1965.
20. M.Wolsberg, L. Helmholtz, J.Chem., Phys., 20, 837, 1952.
21. V.V. Gromov, J.R. Morton, Can. J. Chem., 44, 527, 1966.
22. М.И.Самойлович, Геохимия, 4, 477, 1971.
23. Л.Г.Чвнцова, Л.И.Цинобер, М.И.Самойлович, С.В.Колодиева, Кристаллография, 17, 147, 1971.
24. J.H. Schulman, W.L. Compton, Color centers in solids, Pergamon Press, Oxford, 1962.
25. Л.В.Бершов, В.О.Мартыросян, А.А.Платонов, А.Н.Таращян, Изв. АН СССР, 5, 1780, 1970.
26. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, В.Е.Хаджи, Л.А.Гордиенко, Кристаллография, 17, 74, 1971.
27. Д.С.Коржинский, Труды геологического института АН СССР, 29, 164, 1947.
28. Д.С.Коржинский, Изд-во АН СССР, М., 1955.
29. А.Г.Давыдченко в кн. "Проблемы метаморфогенного рудообразования", изд-во "Наукова Думка", Киев, 1969.
30. Д.С.Коржинский, Известия АН СССР, сер. геол. 3, 54, 1963.

31. Н.В.Белов, *Геохимия*, 8, 734, 1959.
32. В.В.Бакакин, Н.В.Белов, *Геохимия*, 5, 420, 1962.
33. В.В.Бакакин, Г.М.Рылов, Н.В.Белов, *Докл.АН СССР*, 173, 1407, 1967.
34. Б.Н.Гречушников, В.Ф.Корягин, А.И.Новожилов, М.И.Самойлович, сб. "Радиоспектроскопия твердых тел", Атомиздат, 1967.
35. М.И.Самойлович, А.И.Новожилов. *Журнал неорганич.химия*, 15, 84, 1970.
36. Н.В.Белов, *Геохимия*, 8, 734, 1959.
37. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, сб. *Итоги науки, серия геохимия (минералогия, петрография)*, 1969.
38. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, *Кристаллография*, 14, 755, 1969.
39. C. Jaccard, *Phys.Rev.*, 124, 60, 1961.
40. L.E. Vannotti, J.R. Morton, *Phys.Rev.*, 174, 448, 1968.
41. А.С.Поваренных, "Наукова Думка", Киев, 1969.
42. М.И.Самойлович, Л.Мельман, А.И.Новожилов, *Труды ВНИИСИМС*, II, 121, 1970.

43. А.И.Новожилов, М.И.Самойлович, И.Н.Аникин, Изв. АН СССР, 7, 1282, 1971.
44. В.М.Винокуров, Л.А.Евграфова, А.И.Суслин и др., Кристаллография, 16, 318, 1971.
45. S.H. Marschall, A.R. Reinberg, Phys.Rev., 132, 134, 1963.
46. В.А.Ацеркин, В.Г.Лушников, Л.П.Сорокина, ФТТ, 3, 2367, 1965.
47. В.Лоу, Паромагнитный резонанс в твердых телах, изд-во ИЛ, М., 1962.
48. М.И.Самойлович, сб.Физика минералов, т. 2, изд-во Каз.Гос.Университет, 1970.